DOCTORAATSPROEFSCHRIFT

2006 | Faculteit Wetenschappen

Watergebaseerde bereiding van nanogestructureerde metaaloxide elektrodematerialen (RuO₂, SrRuO₃, (La_{1-x}Sr_x)CoO₃)

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van Doctor in de Wetenschappen, richting scheikunde, te verdedigen door:

John PAGNAER

Promotor: Prof. dr. J. Mullens Copromotoren: Prof. dr. em. L. C. Van Poucke († 01.01.05) Dr. M. K. Van Bael Dr. H. Van den Rul





060275



1 0 FEB 2006

541.13 PAGN 2006

uhasselt



DOCTORAATSPROEFSCHRIFT

2006 | Faculteit Wetenschappen



060275

Watergebaseerde bereiding van nanogestructureerde metaaloxide elektrodematerialen (RuO₂, SrRuO₃, (La_{1-x}Sr_x)CoO₃)

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van Doctor in de Wetenschappen, richting scheikunde, te verdedigen door:

John PAGNAER

Promotor: Prof. dr. J. Mullens Copromotoren: Prof. dr. em. L. C. Van Poucke († 01.01.05) Dr. M. K. Van Bael Dr. H. Van den Rul

> universiteit hasselt

D/2006/2451/6



Voorzitster van de jury

Prof. dr. E. Nauwelaerts Decaan faculteit Wetenschappen, UHasselt

Promotor

Prof. dr. J. Mullens, UHasselt

Co-promotoren

Prof. dr. em. L. C. Van Poucke († 1.1.2005), UHasselt Dr. M. K. Van Bael, UHasselt Dr. H. Van den Rul, UHasselt/IMOMEC

Leden van de jury

Prof. dr. P. Wagner, UHasselt Dr. J. D'Haen, UHasselt/IMOMEC Prof. dr. C. Vinckier, KULeuven Prof. dr. S. De Gendt, KULeuven/IMEC Dr. ir. D. J. Wouters, IMEC Prof. Dr. I. Van Driessche, UGent



Dankwoord

Mocht ik met de deur in huis vallen en zeggen: "Jullie zijn allemaal bedankt voor bewezen diensten", dan zou het er op lijken dat ik jullie aan de deur zet. Dat zou dan waarschijnlijk de aanleiding zijn voor een misverstand, want ik meen oprecht dat ik gedurende dit doctoraat zeer goed ondersteund werd en daarvoor bij "de bazen" erg in het krijt sta.

Daarom zou ik in de eerste plaats u, Prof. dr. Jules Mullens, graag bedanken voor het geloof in mijn kunnen en het feit dat u me een kans gaf dit in uw onderzoeksgroep verder te ontwikkelen, nog voordat er sprake was van een GeBOUw-project. De manier waarop u, vers afgestudeerde, wetenschappelijk georiënteerde mensen met uw aanstekelijk enthousiasme weet te begeesteren is onnavolgbaar. Zonder enige twijfel vormt uw figuur een belangrijk aspect van de gezonde basis waaruit uw onderzoeksgroep is opengebloeid tot het team waarin ik heb mogen werken.

Bij deze zou ik graag ook nog een postuum woordje van dank richten aan Prof. dr. em. Lucien Van Poucke. Dat u één van de meest indrukwekkende persoonlijkheden bent geweest die ik in mijn leven zal ontmoeten staat als een paal boven water. Vooral de manier waarop u, dikwijls met stille hints en indirecte vragen, op een gefundeerde manier kritiek kon uiten zal me levenslang bijblijven.

Ook Marlies en Heidi, het vrouwelijke leidinggevende tegengewicht, moet ik extra in de verf zetten. Er is me verteld dat het schrijven van het GBOU-project een zenuwslopende opdracht geweest is maar de beloning was navenant. Ik moet zeggen dat ik jullie heel dankbaar ben dat ik mee heb kunnen genieten van de kip met de gouden eieren die jullie destijds hebben binnengehaald. Daarnaast wil ik nog meegeven dat ik nooit het gevoel heb gehad op een ongelegen moment te komen om bepaalde zaken te bespreken, iets wat toch niet altijd even evident geweest moet zijn wanneer de kindjes thuis op jullie wachtten.

Om mijn dank uit te drukken voor mijn collega's is deze rubriek in feite te beperkt. An, Daniël, Dirk M, en Kristof: ik ben ervan overtuigd dat jullie een zeer belangrijke bijdrage hebben in mijn vorming als wetenschapper. Zonder het voorbereidende werk dat jullie al gedaan hadden, de uitleg en tips die jullie me gegeven hebben zou ik nooit de resultaten behaald hebben die ik in dit werk kan voorstellen. Aan ieder van jullie heb ik heel specifieke goede herinneringen. An, de ritjes op en af naar IMEC waren veel korter met twee en als reisgids in Rome heb je nog een tweede toekomst. Ja, Daniël, neerslagen weerstaan en vervolgens doorspoelen met een frisse pint, of twee,... ik kan mij geen betere compagnon voorstellen, niet in het labo en niet aan den toog. De supergeïnteresseerde manier waarop ge kon komen kijken waarmee ik bezig was, Dirk. En gij Van Werde, hebt mij dikwijls verbaasd met de manier waarop ge alles kon laten vallen om een volledig didactisch verantwoorde uitleg te geven op één van mijn vele vragen. Maar bij deze voorbeelden houdt het voor geen van jullie op...

Geert, u moet ik heel uitdrukkelijk bedanken. Niet alleen voor het bijbrengen van de praktische kennis over XRD en al het werk dat ge voor me gedaan hebt, maar meer nog voor de aangename gesprekken en de manier waarop ge naar mij hebt kunnen luisteren. Die week, in het begin van mijn doctoraat, met twee naar Utrecht, daar wil ik u in het bijzonder voor bedanken!

Annick, Dirk V, Elke: de vierjarige samenwerking die we erop hebben zitten heeft duidelijk zijn sporen nagelaten. Ik moet zeggen dat jullie me veel over mezelf hebben geleerd. En dat is wellicht nog belangrijker dan al de wetenschappelijke kennis. Bedankt voor de compagnie, zowel op als buiten het werk! En Elke, ge ziet, de vele uren in het donker waren niet voor niets. Erg bedankt voor al de moeite aan de TEM.

Terwijl mijn werk al enige vorm begon te krijgen kwam er met llse, Ine, Jorge, Ken, Marjoleine en Nadia een nieuwe lichting binnen. Ook aan jullie heb ik niets dan goede herinneringen. Vooral met u, Jorge, heb ik het speciaal goed kunnen vinden. Misschien komt het omdat ik u graag eens in het dialect bezig hoor ;-). Ofwel omdat we allebei graag paars en wit zien.

Verder wil ik de organische crew nog bedanken voor (helpen) organiseren van de weekendjes onder doctorandi en het nodige vertier in de gang. Colladetti, gij hebt hier recht op een aparte attentie. Ik heb al sinds onze tijd in Dilsen veel plezier gehad aan onze avonturen en vind dan ook dat daar nog gerust wat episodes aan toegevoegd mogen worden.

Ook ben ik veel dank verschuldigd aan Jan D'Haen en zijn team. Hoeveel beelden jullie voor me hebben gemaakt durf ik niet na te tellen. Kris, jou zou ik speciaal willen in de bloemen zetten voor al de tijd die je aan mijn werk gespendeerd hebt en de vlotte dialoog die we daarbij steevast voerden.

Natuurlijk kan ik de mensen van FTO niet vergeten te bedanken. Elsy, Olga en Greet voor de hulp bij de ICP-AES bepalingen, en de vrolijke noot die daarbij hoorde. Guy, om de wijze waarop je me met de gevoelige TAtoestellen hebt leren omgaan. Martine, omdat je me altijd uit de nood wist te helpen als de IR-apparatuur vastliep. Ivo, naast je uitgebreide praktische kennis voor je ongedwongen babbel en aanstekelijke lach. Tom, omdat je altijd klaar was voor een beetje zever en een kwinkslag. Koen, Christel en Jos, en de dames van het secretariaat, ook jullie wil ik in de bloemetjes zetten voor alle hulp tijdens mijn doctoraat.

Voorts ben ik dr. Dirk Wouters en zijn ferro-electrics team van IMEC zeer dankbaar voor de mogelijkheden die gecreëerd werden voor de bereiding van de dunne films. Bovendien ben ik u zeer erkentelijk voor de inzet die u toonde om een bijdrage te hebben om het onderzoek in het GBOU-project te laten slagen. Hans, ook tegen jou zou ik duizend maal dank willen zeggen. Ik heb je ooit Superman van de cleanroom genoemd en ik blijf ervan overtuigd dat ik je niet beter kan omschrijven. In een handomdraai loste je alle praktische problemen op: geen wetbench beschikbaar, een platte batterij, geen klokje, spincoater verstopt, geen wafers, alarm bij de RTA,... niets was je te veel moeite. Ludovic, also for you some words of appreciation for the performed fatigue measurements, thanks a lot.

Peter Thune en Tiny Verhoeven ook jullie ben ik zeer dankbaar voor al het werk in verband met de XPS-experimenten en de interesse die jullie voor mijn werk vertoonden.

Dan zou ik ook graag mijn waardering uitdrukken voor Prof. dr. Patrick Wagner, Peter en Evy in verband met de resistiviteitsmetingen onder gekoelde atmosfeer. Ondanks de korte termijn waarop het werk diende te gebeuren is dit zonder problemen verlopen, waarvoor dank.

Furthermore, I would like to show my gratitude to Wim Bras, Sergei Nikitenko and Iztok Arčon for all the work related to the EXAFSexperiments.

Bovendien zou ik de leden van de GBOU-gebruikerscommissie willen bedanken voor de veelvuldige input tijdens de presentaties en hun industriële kijk op de zaak. Het Vlaams Gewest-IWT zou ik willen bedanken voor hun financiële steun.

Bart, ik vind dat gij in deze lijst zeker niet moogt ontbreken. Ge zijt al meer dan eens een goeie richtingaanwijzer geweest als ik om raad kwam vragen. Dankjewel!

Annick, u kan ik wel voor honderd zaken bedanken maar ik ga me beperken. Nu geen drie keer dezelfde uitleg waar ge geduldig naar moet luisteren ;-). Op de moeilijke momenten, wanneer de moraal wat diep gezakt was, wist ge me te motiveren om door te bijten. Bedankt daarvoor, en ook voor me van m'n werk te halen als ik echt te lang bezig bleef, nog meer bedankt daarvoor ;-).

Tot slot zou ik me willen richten tot u, pa en ma. De manier waarop ge altijd een voorbeeld voor me zijt geweest en de waarden die ge me hebt bijgebracht in mijn opvoeding maken me tot wat ik ben. Het feit dat ge me altijd vrij gelaten hebt om te doen wat ik verlangde, me daarin onvoorwaardelijk steunde en daarvoor veel hebt opgegeven maakt dat ik altijd woorden te kort zal komen om mijn dankbaarheid uit te drukken. Merci voor alles!

John

IV

Publicaties

- K. De Winne, E. Roseeuw, J. Pagnaer, E. Schacht, Succinoylated poly N-(2-hydroxyethyl)-L-glutamine derivatives for drug delivery Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 19, 2004, 439
- J. Pagnaer, D. Nelis, D. Mondelaers, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L. C. Van Poucke Synthesis of RuO₂ and SrRuO₃ powders by means of aqueous solution-gel chemistry Journal of the European Chemical Society, 24, 2004, 919
- J. Pagnaer, A. Hardy, D. Mondelaers, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L. C. Van Poucke Preparation of La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ powders and thin film from a new aqueous solution-gel precursor Materials Science and Engineering B, 118, 2005, 79
- G. Vanhoyland, J. Pagnaer, J. D'Haen, S. Mullens, J. Mullens Characterization and structural study of lanthanum citrate trihydrate [La(C₆H₅O₇)(H₂O)₂].H₂O Journal of Solid State Chemistry, 178, 2005, 166
- J. Pagnaer, P. Thune, G. Vanhoyland, J. D'Haen, I. Arčon, M. K. van Bael, H. Van den Rul, J. W. Niemantsverdriet, J. Mullens Phase formation and thermal stability study of RuO₂ prepared by an aqueous solution-gel route Ingediend
- J. Pagnaer, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, P. Wagner, D. J. Wouters, J. Mullens Aqueous chemical solution deposition of RuO₂ thin films and the influence of various deposition parameters on the resistivity Ingediend

VI

Voordrachten en presentaties

- J. Pagnaer, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L. C. Van Poucke Aqueous solution-gel synthesis of SrRuO₃ Electroceramics VIII, 25-28 augustus 2002, Rome, Italië
- D. Van Genechten, J. Pagnaer, D. J. Wouters, J. D'Haen, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L.C. Van Poucke Properties of Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ on various bottom electrodes deposited by aqueous chemical solution deposition 16th International Symposium on Integrated Ferroelectrics, 5-8 April 2004, Gyeongju, Korea
- J. Pagnaer, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L. C. Van Poucke Conductive oxides (RuO₂, SrRuO₃, La_{1-x}Sr_xCoO₃) thin films by means of aqueous CSD European Materials Resarch Symposium, 24-28 mei 2004, Straatsburg, Frankrijk
- J. Pagnaer, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L. C. Van Poucke Metallic conductive oxides by means of aqueous CSD COST 528 meeting, 30 mei 2004, Cherbourg, Frankrijk
- J. Pagnaer, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L. C. Van Poucke Aqueous CSD synthesis of metallic conductive oxides for use as bottom electrode for ferroelectric films Electroceramics IX, 31 mei-3 juni 2004, Cherbourg, Frankrijk

VIII

Inhoudsopgave

SA	MENSTELI	LING VAN DE JURY	
DA	NKWOORI	0	1
PU	BLICATIES		v
vo	ORDRACH	TEN EN POSTERPRESENTATIES	VII
INH	OUDSOP	BAVE	IX
TE			xv
HO	OFDSTUK	1 E EIGENSCHAPPEN VAN OXIDES	1
1.1	Elektrisch	e geleidbaarheid	1
	1.1.1 1.1.2	Algemene wetmatigheden Indeling van de vaste stoffen naar elektrisch geleidend karakter	1 3
1.2	Bandenstructuren voor oxides		
	1.2.1 1.2.2	De bandenstructuur van het kubisch perovskiet rooster De bandenstructuur van het rutiel rooster	7 9
1.3	Waarom z	ijn sommige oxides geleidend en andere niet?	11
	1.3.1 1.3.2 1.3.3 1.3.4	De Mott-Hubbard metaal-isolator transitie Het ZSA model Classificatie van metaaloxides De situatie voor RuO ₂ , SrRuO ₃ en (La _{1-x} Sr _x)CoO ₃	12 13 15 16
1.4	Elektrische	e geleidbaarheid in dunne films	18
	1.4.1 1.4.2	De vrije weglengte λ Elektronenverstrooiing in dunne films	18 18
	1.4.4.1 1.4.4.2	Verstrooiing aan het filmoppervlak Verstrooiing aan de kristallietgrenzen	18 19
	1.4.3	De residuele resistiviteitsratio (RRR)	20
1.5	Meten van	de weerstand van dunne geleidende films	20
1.6	Referentie	s bij hoofdstuk 1	23

BEL	EDINGS	NETHODES VOOR KERAMISCHE POEDERS EN DONNE FILM	10
2.1	Poedersyn	these	2
	2.1.1 2.1.2 2.1.3 2.1.4 2.1.5	De vaste-stofreactie De mechano-chemische methode De co-precipitatieroute Hydrothermale synthese Sol-gelsynthese	
	2.1.5.1 2.1.5.2	Organische polymerisatieroute Anorganische polymerisatieroutes	
2.2	Dunne film	bereidingen	
	2.2.1	Fysische depositiemethodes	-
	2.2.1.1 2.2.1.2 2.2.1.3	Moleculaire straal epitaxie (Molecular Beam Bpitaxy, MBE) Gepulseerde laser (ablatie) depositie (Pulsed Laser (Ablat Deposition, PL(A)D) Sputterdepositie	tio
	2.2.2	Chemische depositiemethodes	
	2.2.2.1 2.2.2.2	Chemische dampdepositie (Chemical Vapor Deposition, CVD) Oplossingdepositie (Chemical Solution Deposition, CSD)	
2.3	Referenties	s bij hoofdstuk 2	
HO	OFDSTUK WATERIGI	3 E Ru(III)-PRECURSOR	
3.1	Literatuur	betreffende het voorkomen van Ru in waterige oplossing	
	3.1.1 3.1.2 3.1.3	De gangbare synthese van [Ru(H ₂ O) ₆] ²⁺ De waterige Ru(IV)-oplossingen Wateroplosbare Ru-complexen met organische liganden	
3.2	Synthese	van de waterige Ru(III)-precursor	1
	3.2.1 3.2.2 3.2.3 3.2.4	De keuze van het uitgangsproduct De synthese van de waterige Ru(III)-precursor Modificaties aan de waterige Ru(III)-precursorbereiding Karakterisering van de Ru(III)-precursor	
	3.2.4.1 3.2.4.2	De bepaling van de Ru-oxidatietoestand met behulp XANES-metingen UV-Vis spectroscopie	V

3.4 Referenties bij hoofdstuk 3	68
HOOFDSTUK 4	
DE BEREIDING VAN POEDERS VAN RuO ₂ , SrRuO ₃ EN La _{1-x} Sr _x CoO ₃	71
4.1 De fasevorming van RuO ₂ poeders	72
4.1.1 De stabiliteit van de Ru(III)-precursor	72
4.1.2 De ontbinding van de Ru(III)-precursor bestudeerd met behulp	van
thermogravimetrische analyse	73
4.1.3 RuO ₂ -fasevorming bestudeerd met XRD	/8
4.1.4 De nomogeniteit van de Ru(iii)-precursor tijdens de tasevor	ming
415 Studie van de RuO-fasevorming met XPS en SEM	/9
4.1.5 Studie van de Huograsevolning met APS en SEM	02
4.2 De fasevorming van SrRuO ₃ poeders	87
4.2.1 De synthese en stabiliteit van de gebruikte monometalli	sche
precursoroplossingen	87
4.2.1.1 De bereiding van de Sr-citraat precursor	87
4.2.1.2 De bereiding van de Sr-EDTA precursor	88
4.2.2 De ontbinding van de Sr-Bu-citraat precursor bestudeerd	met
behulp van thermogravimetrische analyse	89
4.2.3 De ontbinding van de Sr-EDTA-Ru(III)-precursor bestudeerd	met
behulp van thermogravimetrische analyse	90
4.2.3 SrRuO ₃ -fasevorming bestudeerd met XRD	91
4.2.4 De homogeniteit van de Sr-Ru-citraat precursor tijdens	de
fasevorming bestudeerd met TEM	93
4.3 De fasevorming van (La1-xSrx)CoO3 poeders	95
4.3.1 Precursorsyntheses voor de (La _{1-x} Sr _x)CoO ₃ poeders	95
4.3.1.1 De bereiding van de La-citraat precursor	95
4.3.1.2 De bereiding van de Sr-EDTA precursor	97
4.3.1.3 De bereiding en stabiliteit van de Co-citratoperoxo-precursor	98
4.3.1.4 Synthese van de multimetallische LSCO-precursor	99
4.3.2 De ontbinding van de LSCO-precursor bestudeerd met behuld	van
thermogravimetrische analyse	100
4.3.3 Fasevorming van LSCO bestudeerd met XRD	100
4.3.4 De homogeniteit van de LSCO-precursor tijdens de fasevon	ning
bestudeerd met TEM	102
4.4 Samenvatting en conclusie	104

4.5	Referentie	s bij hoofdstuk 4	106
HOO	DFDSTUK	5 G VAN DUNNE FILMS VAN RuO₂, SrRuO₃, EN (La₀₅Sr(5)CoO3
			109
5.1	De spinco	ating van waterige oplossingen	109
	5.1.1	Wettingproblematiek	110
	5.1.2	Modificaties aan waterige precursoren	112
	5.1.3	Standaardprocedure voor de bereiding van dunne films	112
5.2	De viscosi	teit van de waterige oplossing-gel precursoren	113
5.3	De bereidi	ng van RuO ₂ dunne films	114
	5.3.1	De initiële keuze van de warmtebehandeling	114
	5.3.2	De invloed van de pyrolysetemperatuur	115
	5.3.3	De egaliteit van het oppervlak bestudeerd met XSEM	118
	5.3.4	De invloed van de precursorconcentratie	120
	5.3.5	De invloed van de kristallisatietemperatuur en -atmosfee	er 123
	5.3.6	De invloed van de pyrolyse- en kristallisatietijd	126
	5.3.7	De invloed van de opwarm- en afkoelsnelheid	tijdens de
		kristallisatie voor twee pyrolysetijden	129
	5.3.8	Depositie van RuO ₂ films op alternatieve substraten	130
	5.3.8.1	Het gebruik van MgO (100) als substraat	130
	5.3.8.1	Het gebruik van SrTiO ₃ (100) als substraat	131
	5.3.8.2	Het gebruik van Pt/TiOx/SiO2/Si als substraat	132
	5.3.9	Temperatuursafhankelijkheid van de weerstand	133
	5.3.10	Conclusie en samenvatting betreffende de bereiding	van RuO ₂
		dunne films	136
5.4	De bereidi	ing van SrRuO₃ dunne films	137
	5.4.1	Spincoating van de Sr-Ru-citraat precursor	137
	5.4.2	De keuze van de warmtebehandeling	139
	5.4.3	De bereide SrRuO ₃ films	142
	5.4.4	Conclusie en samenvatting betreffende de bereiding v	an SrRuO3
		dunne films	145
5.5	De bereid	ing van (La _{0,5} Sr _{0,5})CoO ₃ dunne films	145
	5.5.1	De initiële keuze van de warmtebehandeling	145
	5.5.2	De invloed van de kristallisatieatmosfeer	147
	5.5.3	De invloed van de pyrolysetemperatuur	149
	5.5.4	De invloed van de kristallisatietemperatuur	152
	5.5.5	De invloed van de kristallisatietijd	155
	5.5.6	Toevoeging van een intermediaire kristallisatiestappen	156
	557	Depositie van LSCO op alternatieve substraten	157

	5.5.7.1 5.5.7.2	Het gebruik van SrTiO ₃ (100) als substraat Het gebruik van Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si als substraat	157 159	
	5.5.8	Conclusie en samenvatting betreffende de bereiding van de La dunne films	SCO 160	
5.6	Referentie	s bij hoofdstuk 5	161	
HO	OFDSTUK LEIDENDE	6 OXIDES ALS BODEMELEKTRODE VOOR FeRAM	165	
6.1	Inleiding		165	
	6.1.1 6.1.2 6.1.3	Ferro-elektrische polariseerbaarheid Het niet-vluchtige ferro-elektrisch RAM geheugen Betrouwbaarheid van een ferro-elektrisch RAM geheugen	165 167 169	
	6.1.3.1 6.1.3.2 6.1.3.3 6.1.3.4	Fatigue Retentie Imprint Problemen blj de integratie	169 170 171 171	
6.2	De invloed van oxide bodemelektrodes op het ferro-elektrische gedrag van PZT 172			
	6.2.1 6.2.2 6.2.3 6.2.4 6.2.5	PZT met Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si als bodemelektrode PZT met RuO ₂ /SiO ₂ /Si als bodemelektrode PZT met RuO ₂ /Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si als bodemelektrode PZT met LSCO/Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si als bodemelektrode Invloed van verschillende bodemelektrodes op de microstruct van PZT	172 174 175 176 ctuur 178	
6.3	De invloed BLT	I van oxide bodemelektrodes op het ferro-elektrische gedrag	van 180	
	6.3.1 6.3.2 6.3.3	BLT met Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si als bodemelektrode BLT met $RuO_2/SiO_2/Si$ als bodemelektrode BLT met $RuO_2/Pt/TiO_x/SiO_2/Si$ als bodemelektrode	180 182 183	
6.4	Conclusie	en samenvatting	185	
6.5	Referenties	s bij hoofdstuk 6	186	

XIV

Ten geleide

De aardkorst bestaat voor het overgrote deel uit oxides. De mensheid doet al vele jaren inspanningen om deze oxides te reduceren tot metalen, zoals aluminium, koper, ijzer,... Van metalen is het immers al lang gekend dat zij elektrische lading kunnen geleiden en smeedbaar zijn. Oxides daarentegen werden over het algemeen beschouwd als niet-geleidend en bros. In de loop der jaren heeft men echter ontdekt dat oxides niet alleen interessant zijn vanwege hun niet-geleidende en diëlektrische eigenschappen. Bepaalde oxides vertonen immers een goede elektrische geleidbaarheid en ondertussen is het duidelijk dat oxides het hele spectrum van niet-geleidende tot supergeleidende materialen beslaan. Een bijzonder voordeel van geleidende oxides ten opzichte van de meeste metalen is hun grotere chemische en thermische stabiliteit, zodat er een brede waaier van toepassingsgebieden bestaat voor deze oxides.

In dit werk staat de synthese van RuO2, SrRuO3 en La1-xSrxCoO3 centraal. Dit zijn drie keramische materialen waarvan gekend is dat ze metallisch geleidend gedrag vertonen. De synthese van deze materialen zal gebeuren via de waterige oplossing-gelroute. Deze nat-chemische synthesemethode, die in een recent verleden in onze onderzoeksgroep ontwikkeld werd voor meerdere elektronisch interessante oxides, biedt de ideale omstandigheden om (multi)metaalionoxides te bereiden. De mogelijkheden van deze syntheseweg worden onderzocht voor de preparatie van zowel poeders als dunne films, van RuO2, SrRuO3 en La1-SrxCoO3. Dit onderzoek kaderde in een Generisch Basisonderzoeksproject aan de Universiteit (GBOU), "Preparation of nanomodified multimetal oxides: aqueous solution synthesis and processing", in samenwerking met het Interuniversitair Micro-Elektronica Centrum (IMEC), te Leuven, de Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO) te Mol, en het departement Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde van de KULeuven. In de gebruikerscommissie zetelden ondermeer: Agfa-Gevaert, Bekaert, Electro-Nite, Philips, Sonitron, UCB en Umicore.

Deze thesis is ingedeeld in de volgende zes hoofdstukken:

De drie bestudeerde keramische materialen hebben gemeen dat ze in staat zijn metallische geleiding te vertonen. Vandaar dat in het *eerste hoofdstuk* de elektrische geleidbaarheid besproken wordt. Specifiek wordt er aandacht geschonken aan de elektrische geleidbaarheid van oxides en van dunne films.

In het *tweede hoofdstuk* worden de meest gangbare synthesemethodes voor het maken van keramische poeders en dunne films kort toegelicht. Dit maakt het mogelijk de in dit werk gehanteerde methode te vergelijken met andere gebruikelijke bereidingsroutes voor poeders en dunne films.

In hoofdstuk 3 wordt de bereiding van de waterige Ru(III)-precursor in detail behandeld. Na een beknopt overzicht van de literatuur betreffende Ru in waterig

midden wordt de synthese en de karakterisering van de voor dit werk ontwikkelde waterige Ru(III)-precursor beschreven. De karakterisering van de precursoroplossing is gebeurd door een combinatie van XANES-, UV-Vis- en EXAFS-experimenten.

Hoofdstuk 4 omvat de bereiding van de verschillende poeders uitgaande van de waterige oplossing-gel precursorroute. Per materiaal komt de bereiding van de precursoroplossingen (uitgezonderd voor RuO₂), de stabiliteit van die oplossingen, de ontbinding bestudeerd met thermogravimetrie, de studie van de fasevorming met XRD en de TEM-studie van de homogeniteit in de precursor tijdens de fasevorming aan bod.

Voorts wordt in het viifde hoofdstuk een uitvoerige beschrijving gegeven van de bereiding van de dunne films van RuO2, SrRuO3 en La05Sr05CoO3, dit opnieuw uitgaande van de waterige precursoren. Na behandeling van het substraatoppervlak met als doel de hydrofiliciteit van het substraat te vergroten, kan de afzetting van een dunne laag met de Ru(III)-precursor en de LSCOprecursor zonder problemen gebeuren. Uitgaande van deze waterige oplossingen kunnen dan ook, na thermische behandeling, fasezuivere RuO₂ en La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ dunne films bereid worden. De warmtebehandeling van de gespincoate dunne laag is gebaseerd op het ontbindingsprofiel van het precursorgel, de waarnemingen in HT-XRD op poeders en de TEM-studie op vrijstaande dunne films. Er is getracht de elektrische en morfologische eigenschappen van deze films aan te passen door veranderingen door te voeren in de duur en de temperatuur van verschillende stappen van de warmtebehandeling, de precursorconcentratie en het gebruikte substraat. Naast de elektrische karakterisering zijn deze films ook onderworpen aan een microstructurele analyse met XRD en SEM om een mogelijke verklaring te vinden voor de geleidbaarheidsverschillen.

Met de waterige Sr-Ru precursoren kon, in tegenstelling tot de Ru(III)- en de LSCO-precursor, geen reproduceerbare dunne laag bekomen worden. De problemen die hiervoor de oorzaak zijn worden ook in dit vijfde hoofdstuk behandeld.

Tenslotte wordt, in *hoofdstuk 6*, aangetoond dat een aantal van de films beschreven in hoofdstuk 5 aangewend kunnen worden als bodemelektrode in een ferro-elektrische capaciteit. Eerst wordt er een korte inleiding gegeven met betrekking tot ferro-elektriciteit en de problemen waaraan ferro-elektrische materialen onderhevig kunnen zijn. Vervolgens worden de ferro-elektrische eigenschappen (P_r en fatigue) van PZT en BLT dunne films, die afgezet zijn op de geleidende oxides, vergeleken met dergelijke ferro-elektrische films afgezet op een conventionele Pt bodemelektrode. Verder werden deze films ook microstructureel onderzocht (SEM en XRD).

Hoofdstuk 1

Elektrische eigenschappen van oxides

Reeds tientallen jaren zijn de elektrische eigenschappen van vaste stoffen een interessepunt in de wetenschap. Het hoe en waarom elektronen doorheen materie bewegen zijn onderwerp van menige studie. Het begrijpen ervan is een belangrijke kwestie, niet alleen omwille van het theoretische aspect maar ook om de bruikbaarheid ervan in tal van elektronische toepassingen. In dit eerste inleidende hoofdstuk zal dan ook op deze elektrische geleiding ingegaan worden aan de hand van een aantal algemene referentiewerken [1-3].

1.1 Elektrische geleidbaarheid

1.1.1 Algemene wetmatigheden

In Drude's theorie betreffende elektronengeleiding wordt een elektron behandeld als een klein deeltje met een bepaalde massa ($m_e = 9,1.10^{\cdot31}$ kg) en elektrische lading ($e = -1,6.10^{\cdot19}$ C) dat vrij door het kristalrooster van het metallisch geleidend materiaal beweegt. Gezien het deeltjeskarakter van de elektronen, gehoorzamen zij aan Newton's bewegingsleer. Indien een metallisch geleidend materiaal zich in een elektrisch veld E (V/m) bevindt, dan kan de kracht F (N), die een elektron hiervan ondervindt uitgedrukt worden door vergelijking 1.1.

F = eE

(1.1)

Volgens Newton's bewegingswetten geldt dus dat de versnelling a (m/s²) van dit elektron onder invloed van het heersende elektrische veld kan weergegeven worden als:

 $a = F/m_e = eE/m_e \tag{1.2}$

me (kg) = de massa van het elektron

Na een gegeven tijd t (s) zal het elektron een snelheid v (m/s) vertonen zoals weergegeven wordt in vergelijking 1.3. De mobiliteit van het elektron, μ (m²/V.s),

wordt in deze vergelijking gedefinieerd als de snelheid van het elektron in een elektrisch veld van 1 V/m.

$$v = at = eEt/m = \mu E$$
(1.3)

Indien een volume-eenheid van een geleider n vrije elektronen zou bevatten dan komt dit overeen met een totale lading ne. De hoeveelheid lading die in dat geval per tijdseenheid door een oppervlakte-eenheid van deze geleider kan stromen wordt gedefinieerd als de elektrische stroomdichtheid (A/m²) en wordt uitgedrukt door vergelijking 1.4.

Met n (#/m3) = concentratie aan vrije elektronen

Combinatie van vergelijking 1.3 en 1.4 leidt tot uitdrukking 1.5 waaruit blijkt dat de elektrische stroomdichtheid recht evenredig is met het aanwezige elektrische veld. De evenredigheidsconstante σ (S/m) is gekend als de elektrische conductiviteit. Deze elektrische conductiviteit is omgekeerd evenredig met de elektrische resistiviteit p (Ω .m) (Eng. "resistivity).

$$J = ne^2 Et/m = \sigma E$$
(1.5)

Uit de wetmatigheid 1.6 valt op te maken dat de elektrische conductiviteit dus afhankelijk is van de mobiliteit van dit deeltje en de concentratie aan vrije elektronen.

$$\sigma = 1/\rho = ne\mu \tag{1.6}$$

De elektrische weerstand, R (Eng. "resistance"), van een materiaal kan op zijn beurt gedefinieerd worden volgens vergelijking 1.7. Hieruit blijkt dat de elektrische weerstand recht evenredig is met de lengte I (m) en omgekeerd evenredig met het oppervlak A (m²) van de doorsnede van het geleidend materiaal.

 $R = pl/A \tag{1.7}$

De elektrische resistiviteit p is de evenredigheidsconstante in deze vergelijking.

Er kan veel begrepen worden over metallische geleiding aan de hand van Matthiessen's wet. De wetmatigheid 1.8 drukt uit dat er verschillende verstrooiingsmechanismen bijdragen tot de totale resistiviteit van een geleidend materiaal [1, 2]. De totale resistiviteit kan opgedeeld worden in een thermisch deel (ρ_{th}) en een resterend gedeelte (ρ_r). Deze "resterende resistiviteit" bestaat voor bulkmaterialen voornamelijk uit twee bijdragen: de onzuiverheids- en de deformatieresistiviteit, respectievelijk weergegeven door (ρ_o) en (ρ_d) in vergelijking 1.8.

$$\rho_{\rm T} = \rho_{\rm th} + \rho_{\rm r} = \rho_{\rm th} + \rho_{\rm o} + \rho_{\rm d} \tag{1.8}$$

De thermische, onzuiverheids- en deformatieresistiviteit hebben ieder hun eigen origine en zijn additief. Elke verstoring van het kristalrooster heeft zijn weerslag op de resistiviteit van de dunne film. Deformaties, zoals dislocaties of andere structurele defecten, en onzuiverheden, zoals een materiaalvreemd atoom, kunnen ervoor zorgen dat de beweging van elektronen bemoeilijkt wordt door de veranderingen in de kristalstructuur. Merk op dat deze bijdragen tot de resistiviteit temperatuursonafhankelijk zijn. Verder, zoals ook figuur 1.1 duidelijk maakt, heeft de thermische resistiviteit bij kamertemperatuur de grootste bijdrage tot de totale resistiviteit. Deze thermische resistiviteit vindt zijn oorsprong in het botsen van elektronen met kernen die vibreren onder invloed van de thermische energie. De weerstand van een metaal vertoont dan ook een minimum bij 0 K, zoals in figuur 1.1 weergegeven is. Aangezien de atoomkernen bij 0 K op hun evenwichtsposities vastgepind zitten, ondervinden vrije elektronen geen thermische resistiviteit bij deze temperatuur.





De thermische resistiviteit neemt dus toe in functie van de temperatuur, wat zorgt voor een positieve weerstandstemperatuurscoëfficiënt. Dit is een typisch kenmerk van het metallisch geleidend karakter van een materiaal. Voor een halfgeleidend materiaal zal de weerstand daarentegen afnemen bij stijgende temperatuur omdat hier het al dan niet geleiden afhankelijk is van het aantal elektronen dat thermisch de bandkloof van het materiaal kan passeren. Halfgeleiders zullen bijgevolg een negatieve weerstandstemperatuurscoëfficiënt hebben.

1.1.2 Indeling van de vaste stoffen naar elektrisch geleidend karakter

Op dit punt is het gepast om een kort schematisch overzicht te geven van de verschillende klassen waarin we de vaste stoffen kunnen indelen naargelang hun vermogen tot het geleiden van de elektrische stroom [2-5].

3

Uitgaande van een elektronische structuur waarbij banden, waarin elektronen kunnen voorkomen, afgewisseld worden door kloven, waarin geen elektronen kunnen voorkomen, kan er onderscheid gemaakt worden tussen verschillende types van geleidende en niet-geleidende materialen. Het geleidende karakter van de materialen is afhankelijk van de elektronenbezetting van die banden. De verschillende mogelijkheden worden voorgesteld in figuur 1.2.

Een *isolator (1.2A)* wordt gekarakteriseerd door een aantal lagerliggende volledig gevulde banden die door een bandkloof E_g gescheiden worden van een geheel van lege banden. De kloof E_g , is zodanig groot dat $E_g/kT >> 1$. Er zullen dus weinig tot geen elektronen thermisch geëxciteerd worden naar de hogerliggende ongevulde banden. Bijgevolg zal er geen stroom kunnen vloeien in een dergelijk materiaal aangezien ook in de valentieband geen lege plaatsen voorradig zijn waarnaar elektronen kunnen verplaatst worden.

Voor een *intrinsieke halfgeleider* (1.2B) geldt dat de bandkloof tussen de gevulde en ongevulde banden net klein genoeg is zodat $kT \ge E_g$. De elektronen aan de bovenzijde van de valentieband kunnen thermisch geëxciteerd worden naar de lege plaatsen aan de onderzijde van de conductieband. De concentratie aan elektronen in de conductieband is voor intrinsieke halfgeleiders in de orde van 10¹⁰ per cm³. Het aantal elektronen in de conductieband neemt toe in functie van stijgende temperatuur.





Naast de intrinsieke halfgeleiders bestaat er ook de klasse van extrinsieke halfgeleiders. Dit zijn materialen waaraan tijdens de productie bewust atomaire onzuiverheden toegevoegd worden zodanig dat er donor (1.2C) of acceptor (1.2D) energieniveau's gecreëerd worden nabij de respectievelijke conductie - of valentieband. Extrinsieke halfgeleiders worden gekarakteriseerd door een grote bandkloof E_a maar door de incorporatie van een onzuiverheid, die bijvoorbeeld een extra elektron meebrengt, kan een donor energieniveau in de nabilheid van de conductieband ontstaan met als energieverschil Ed (1.2C). Bij stijgende temperatuur kunnen deze elektronen geëxciteerd worden naar wat voorheen een lege conductieband was. Wanneer de concentratie aan dergelijke onzuiverheden hoog genoeg is kan dit ervoor zorgen dat materiaal dat zonder onzuiverheden een isolerend karakter heeft nu halfgeleidende eigenschappen gaat vertonen. Op een analoge manier kan de introductie van een elektrondeficiëntie in het rooster een acceptorenergieniveau creëren net boven de valentieband van een gastmateriaal (1.2D). Per elektrondeficient atoom dat in het gastmateriaal opgenomen wordt. wordt er een positief geladen holte gecreëerd. Bij lage temperatuur blijven deze holtes bij het elektrondeficiënte atoom gelocaliseerd, maar bij stijgende temperatuur kan de lacune opgevuld worden door een elektron van een naburig atoom. Op deze wijze kunnen ook de holtes mobiel worden en voor halfgeleidende eigenschappen zorgen bij het materiaal.

Figuur 1.2E geeft een schema van de situatie bij *metallische geleiding*. In dit geval is de bandenstructuuropvulling zodanig dat er veel ladingsdragers aanwezig zijn naast veel ongevulde niveau's. Materialen met een dergelijk bandenstructuur zijn goede elektrische geleiders. De concentratie vrije elektronen kan bij deze materialen oplopen tot 10²² per cm³.

Een ietwat aparte situatie waarbij metallische geleiding waargenomen wordt is weergegeven in figuur 1.3. Een volledig gevulde band overlapt gedeeltelijk met een ongevulde band. Hierdoor kunnen de elektronen uit de gevulde band overstromen in de ongevulde band. Materialen die op deze manier een goede elektrische geleiding bekomen worden *semimetalen* genoemd.





In vergelijking met andere fysische materiaaleigenschappen kan gesteld worden dat de elektrische resistiviteit kan variëren over een veel groter bereik. Zo is de conductiviteit van sterk isolerende materialen tot een factor 10²⁴ kleiner dan deze van zeer goed geleidende materialen.

1.2 Bandenstructuren voor oxides

In deze sectie worden de kwalitatieve energieschema's voor de bepaling van de bandenstructuur voor enkele oxides weergegeven volgens de procedures ontwikkeld door Goodenough [3, 6, 7]. Dit is een bevattelijke methode om de elektrische en aanverwante eigenschappen van metaaloxides te begrijpen. De aanpak van Goodenough is gebaseerd op zeven principes die hier beneden zeer bondig worden samengevat.

• Atomaire energietoestanden splitsen op in bepaalde groepen onder invloed van het kristalveld waarin ze zich bevinden.

• Naburige atomen moeten elkaar dicht genoeg naderen om voldoende overlap toe te staan tussen de orbitalen van de buitenste niet volledig gevulde valentietoestanden. Indien zulk een overlap niet continu is doorheen een volledig kristal kunnen elektronen in zulke toestanden niet vrij bewegen.

• Orbitalen moeten van compatibele symmetrie zijn ten opzichte van hun gezamenlijke oriëntatie om tot een constructieve overlap te komen. Deze constructieve overlap geeft aanleiding tot een binding.

• De energieniveau's van twee interagerende atoomorbitalen ondergaan een repulsie-effect. Echter wanneer de energieën van de twee interagerende orbitalen niet van vergelijkbare grootte zijn zal de binding zwak zijn.

• Als gevolg van sterke atomaire interacties zullen de individuele atomaire niveau's verbreed worden in banden. Dit kan verklaard worden aan de hand van het Krönig-Penney model [3].

• De breedte van de banden neemt toe en de grootte van de kloven neemt af naarmate men van δ -type naar π -type tot σ -type orbitaal overlap met compatibele symmetrie gaat. Voor een bepaald type binding neemt de bandbreedte weer toe van lager gelegen naar hoger liggende energieën. De bandbreedte is gerelateerd aan de mate van overlap. Zo zullen banden die een gevolg zijn van σ overlap breder zijn dan banden van het δ -type. Het feit dat banden breder worden en gaten smaller voor hoger liggende energie niveau's kan ook uitgelegd worden aan de hand van het Krönig-Penney model [3].

• Het aantal toestanden komende van de atomaire toestanden tot die van het kristal blijft constant.

In de "tight-binding" methodologie, hier vertaald als *dichte bindingsaanpak* veronderstelt men dat de kristal-golffunctie geschreven kan worden als een lineaire combinatie van ongeperturbeerde atomaire golffuncties. De aanwezigheid van naburige atomen wordt hierin aangevoeld als een lichte perturbatie van de potentiaal gezien vanuit het atoom dat bestudeerd wordt. De uiteindelijke energie van de energietoestanden in het kristal kan dan weergegeven worden aan de hand van vergelijking 1.9 [3]. In dit geval wordt de invloed van m buuratomen in rekening gebracht bij de bepaling van de energie van de energietoestanden voor het beschouwde atoom. In deze vergelijking is r_m de afstand van buuratoom m tot het beschouwde atoom en k het golfgetal van de golffunctie.

$$\mathsf{E} = \mathsf{E}_{\mathsf{o}} - \alpha - \beta \Sigma \exp(\mathsf{i} \mathsf{k} \cdot \mathsf{r}_{\mathsf{m}})$$

6

(1.9)

 E_0 is hierin de ongeperturbeerde energie terwijl α de zogenoemde "zelfterm" is. Deze zelfterm geeft de energiesprong weer die het niveau ondergaat ten gevolge van het potentiaalveld rondom dit centrale atoom. De overlapintegraal, β , drukt de mate van overlap van het centrale atoom met de naburige atomen uit.

Voor een eenvoudig kubisch rooster kan aangetoond worden dat deze laatste term een waarde $\pm 6\beta$ kan aannemen. Dit kan geïnterpreteerd worden als een verbreding van het initiële niveau tot een band met een breedte van 12 β . Bij een toenemende overlap van de golffuncties van naburige atomenorbitalen neemt ook de bandbreedte van de resulterende band toe. Voorts geeft vergelijking 1.10 het invers evenredige gedrag weer dat tussen de bandbreedte en de zogenaamde *effectieve elektronenmassa, m*, vastgesteld wordt [3]. In vergelijking 1.10 is h de constante van Planck (6,626.10⁻³⁴ Js) en a de roosterconstante van het kubische rooster.

$$m = h^2 (2\beta a^2)^{-1}$$
(1.10)

Hoe smaller dus een energieband wordt hoe "zwaarder" de elektronen aanvoelen die hierin kunnen bewegen en hoe minder gemakkelijk deze beweging dus zal kunnen gebeuren.

Op basis van deze methodologie zijn in de volgende paragrafen de bandenstructuren voor het perovskiet en rutiel rooster voorgesteld.

1.2.1 De bandenstructuur van het kubisch perovskiet rooster

Bij wijze van voorbeeld zal voor het perovskiet rooster de opbouw van de bandenstructuur voor ReO₃ besproken worden. Zoals in figuur 1.4 voor ReO₃ kan waargenomen worden, worden naast het kation centraal in de eenheidscel van het perovskiet rooster ook de hoeken bezet door metaalionen.

Het overeenkomstige energiebandenschema is weergegeven in figuur 1.5.



Figuur 1.4: Het kubisch perovskiet rooster; • metaal, • zuurstof [3].

Al deze metaalionen bevinden zich in een octaëdrische omringing van zuurstofatomen, terwijl deze laatste op hun beurt lineair geflankeerd worden door twee metaalionen. Situaties A en E in figuur 1.5 geven respectievelijk de energieniveau's van de atomaire kationische Re 5d-, 6s- en 6p-orbitalen en de atomaire anionische O 2s-en 2p-orbitalen weer. Als gevolg van de octaëdrische omringing splitsen de atoomorbitalen van Re op zoals weergegeven in figuur 1.5B. Deze situatie ontstaat omdat de ea-orbitalen naar de elektronegatieve O atomen toe gericht staan terwijl de t2g-orbitalen naar de lege ruimte toe gericht staan wat hen een verlaging in energie oplevert. Eveneens splitsen de O-atoomorbitalen op in twee groepen zoals weergegeven in figuur 1.5D. Hier worden de $2p_{\sigma}$ -orbitalen verlaagd in energie doordat ze gericht zijn naar de kationen toe terwijl de in de vrije ruimte gerichte 2p,-orbitalen verhoogd worden in energie. De combinatie van deze atoomorbitalen volgens de eerder vermelde principes, in paragraaf 1.2, leidt tot de bandenstructuur weergegeven in 1.5C. Het aantal elektronen dat in een band geplaatst kan worden, wordt naast de betreffende band tussen haakies weergegeven.



Figuur 1.5: Het energiebandenschema voor het perovskiet rooster [3].

8

Per ReO₃ eenheid moeten er 25 elektronen in deze bandenstructuur geplaatst worden met als resultaat dat het laatste elektron als enige in de t_{2g} -band geplaatst moet worden. Hieruit kan afgeleid worden dat ReO₃ een *metallisch karakter* heeft zoals ook waargenomen wordt in realiteit.

Voor het geval dat A verschillend is van B in de algemene formule ABO₂ van een perovskiet is A dikwijls een alkali- of aardalkalimetaal. Het metallische karakter van een ABO3 perovskiet is afhankelijk van een aantal factoren. Wanneer het B-atoom een spinkwantumgetal heeft verschillend van 0 zijn de d-orbitalen jets meer samengetrokken rond dit metaal wat de overlap van deze orbitalen met de p-orbitalen van O niet ten goede komt. De vraag is dan of er nog voldoende overlap tussen naburige atoomorbitalen is om voor een continue overlap doorheen de volledige kristalstructuur te zorgen. Een te kleine overlap zorgt immers voor een te kleine bandverbreding wat de beweging van elektronen doorheen het materiaal hindert. Een andere voorwaarde om tot elektrische geleiding te komen is dat er in ieder geval één band slechts gedeeltelijk gevuld mag zijn. Het aantal te plaatsen elektronen is hierbij dus cruciaal. Een andere mogelijkheid om aan deze voorwaarde van elektrische geleiding te voldoen is de gedeeltelijke overlap van een volle en een lege band waardoor er een "spilling over" van elektronen zal plaatsvinden en de banden toch niet volledig gevuld zullen zijn. Zoals hogerop al vermeld, wordt op deze manier een semi-metaal bekomen.

Het is dus niet zo voor de hand liggend te voorspellen of een perovskiet metaaloxide metallisch geleidende eigenschappen zal hebben of niet. Verderop in paragraaf 1.3 wordt hier dieper op ingegaan.

1.2.2 De bandenstructuur van het rutiel rooster



Figuur 1.6: Het rutiel rooster; = metaalionen, zuurstof [3].

De geïdealiseerde rutiel eenheidscel is weergegeven in figuur 1.6. Elk metaalion is hierin bij benadering octaëdrisch omringd door zuurstofatomen. De zuurstofatomen worden ruwweg trigonaal omringd door kationen. Zoals figuur 1.7 duidelijk maakt, zorgt deze omringing voor een iets andere opsplitsing van de energieniveau's van de atoomorbitalen dan voor het perovskiet rooster. In figuur 1.7A en 1.7F worden, analoog aan de situatie voor het perovskiet rooster, de energieniveau's weergegeven voor atomaire kationische metaal en anionische zuurstof valentie-orbitalen.



Figuur 1.7: Het energiebandenschema voor het rutiel rooster [3].

In eerste instantie wordt de ontaarding van de verschillende energieniveau's gedeeltelijk opgeheven door het kristalveld zoals geïllustreerd in situatie 1.7B en 1.7E. De anionische p-orbitalen worden hierbij opgedeeld in de basale p-orbitalen

(p_b) en de p-orbitalen met hun lobben loodrecht op dit basale vlak (p_1) dat gevormd wordt door de drie omringende kationen. Het feit dat de tetragonale distortie een perfecte octaëdrische omringing van de kationische orbitalen. De verschillende lengte van twee van de zes kation-anion afstanden zorgt voor een opsplitsing van de t_{2g}-, e_g- en de kationische p-orbitalen zoals weergegeven in figuur 1.7C. De combinatie van deze atoomorbitalen leidt tot de bandenstructuur weergegeven in 1.7D. Hierbij is weer te werk gegaan volgens het principe beproken in paragraaf 1.2 en is het aantal elektronen dat in een band geplaatst kan worden opnieuw naast de betreffende band tussen haakjes weergegeven.

Wanneer er, zoals voor het rutiel gestructureerde TiO₂, 16 valentie-elektronen (12 van zuurstof en 4 van Ti) in deze bandenstructuur geplaatst worden, kan opgemerkt worden dat daarmee een geheel van volledig gevulde banden en een hoger gelegen geheel van ongevulde banden bekomen wordt. Voor TiO₂ kan het isolerend gedrag dus wel verklaard worden aan de hand van dit energiebandenschema.

Een kation-kation overlap samen met π -type kation-anion overlap kan in een rutiel kristalstructuur zorgen voor de vorming van een t_{||}-band. Of beide types overlap sterk genoeg zijn om tot bandvorming te komen hangt af van de c/a ratio waaruit de eenheidscel opgebouwd is. Wanneer de tetragonale distortie van de eenheidcel toeneemt wordt het verschil tussen c en a groter met als gevolg dat de overlap van de atoomorbitalen op zijn beurt afneemt. Dit heeft als gevolg dat de t_{||}-band nauwer wordt totdat hij ineenklapt tot atomaire toestanden.

Ook de periode waaruit het metaalion afkomstig is heeft een weerslag op deze voorstelling van de bandenstructuur. Het is zo dat orbitalen van elementen uit hogere periodes meer uitgestrekt zijn in de ruimte en bijgevolg ook voor een grotere overlap kunnen zorgen, wat de bandbreedtes doet toenemen.

Voor vele rutiel gestructureerde transitiemetaaloxides is het zo dat de opvulling van de hoger voorgestelde bandenstructuur gebeurt tot op het niveau van de t_{il}-band. Er kan dus gesteld worden dat de ligging en breedte van deze band een grote invloed heeft op de elektrische en magnetische eigenschappen van deze oxides. Het is daarenboven ook duidelijk dat enkel op basis van deze bandenstructuren geen ondubbelzinnige uitspraken betreffende de eigenschappen van de metaaloxides gedaan kunnen worden.

1.3 Waarom zijn sommige oxides geleidend en andere niet?

De oorsprong van gaten in de bandenstructuur en het kat- of anionische karakter van de valentie- en conductie-elektronen in transitiemetaalmaterialen zijn al vele jaren het onderwerp van onderzoek. De *Mott-Hubbard theorie* [8, 9] gaat ervan uit dat ladingsoverdracht tussen naburige metaalionen mogelijk moet zijn om tot geleidende eigenschappen te komen. Voor materialen opgebouwd met Ti of V kan aan de hand van deze theorie de experimenteel vastgestelde grootte van de bandkloof verklaard worden. Voor andere materialen, met Co, Ni of Cu als transitiemetaal, faalt deze theorie echter. *Zaanen, Sawatsky en Allen* [10-13] hebben theoretisch kunnen onderbouwen dat de elektronegativiteit van het anion, O of S bijvoorbeeld, een grote rol speelt in de waargenomen grootte van de bandkloof voor deze materialen. In het vervolg van deze doctoraatsthesis worden beide theorieën bondig besproken.

1.3.1 De Mott-Hubbard metaal-isolator transitie

De Mott-Hubbard theorie [8, 9] vertrekt vanuit een rij H-atomen in een ééndimensionaal rooster. Dit waterstofrooster zal een metaal zijn indien de interatomaire afstand klein genoeg is en de waarschijnlijkheid van de elektrontransfer van het ene waterstofatoom naar het andere waterstofatoom groot genoeg is. Op deze manier is het aantal elektronen per atoom gelijk aan 1 en omdat één orbitaal twee elektronen met tegengestelde spin kan herbergen zal het Fermi-niveau van dit rooster zich in het midden van de band bevinden. Bijgevolg zullen er altijd vrije elektronenniveau's net boven het Fermi-niveau met een excitatie-energie quasi gelijk aan 0. Het is voor het elektronensysteem mogelijk om een snelle respons te geven op een extern aangelegd elektrisch veld.

Wanneer de atomaire afstand gradueel vergroot wordt, zal de transfer van elektronen naar een naburig atoom bemoeilijkt worden en zal bijgevolg de transferintegraal verkleinen. Initieel zal dit leiden tot een vernauwing van de bandbreedte, een toename van de toestandsdichtheid bij een bepaalde energie en een toename van de effectieve massa van de elektronen. In dit hele verhaal is totnogtoe de Coulombische repulsie-energie tussen de atomen verwaarloosd. Indien deze in rekening gebracht wordt verwacht men vanaf een bepaalde interatomaire afstand een transitie van metaal naar isolator.

Wanneer de bandbreedte naar 0 nadert en elektronische toestanden met verschillend golfgetal k ontaard worden, wordt de Coulombische interactie tussen elektronen belangrijker. De toestand van laagste energie voor het H-rooster zou in dit geval er één zijn waarin elk atoom één elektron rond zich heeft. Indien een atoom zijn elektron zou verliezen, daarbij een gat zou achterlaten en bijgevolg twee elektronen zich bij één ander atoom vestigen dan wordt de grondtoestand met een energie U, de intra-atomaire Coulombische energie, verhoogd, op voorwaarde dat deze atomen ver genoeg van elkaar verwijderd zijn. Aangezien een eindige energie nodig is om dit systeem in een geëxciteerde toestand te brengen kan een klein extern elektrisch veld (in vergelijking met U) de toestand van het systeem niet veranderen. Op deze manier wordt een isolator bekomen op basis van de Coulombische interactie tussen de elektronen.

De Mott-Hubbard theorie stelt dus dat de bandkloof waargenomen in een materiaal gedomineerd wordt door de energie U die gepaard gaat met een $d_i^n d_j^n \rightarrow d_i^{n-1} d_j^{n+1}$ (waarin i en j indices zijn van transitiemetaalplaatsen in een rooster) metaal naar metaal elektronenoverdracht. Voor Ti- en V-houdende verbindingen bleek het met

deze theorie mogelijk om de experimenteel vastgestelde bandkloof correct te berekenen.

1.3.2 Het ZSA model

De theorie naar het idee van Mott en wiskundig uitgewerkt door Hubbard kon dan wel de bandkloof voor een aantal materialen correct bepalen, doch volledig was hij niet. Voor materialen opgebouwd met de transitiemetalen Ni en Cu bleek de bandkloof niet afhankelijk van de Coulombische interactie-energie U die de elektronen ondervonden. Bij deze materialen had namelijk de ladingsoverdracht van ligand naar metaal een sterke invloed op de grootte van de bandkloof [14]. Zaanen, Sawatsky en Allen waren de auteurs van een aantal artikels die de theorie van Mott als het ware vervolledigden [10-13].

Met hun onderzoek verklaren ze de grootte van het energiegat en de oorsprong van elektronen en gaten voor materialen die een transitiemetaal bevatten. Zowel voor oxides als voor halides en sulfiden, kan een opsplitsing gemaakt worden aan de hand van drie termen van relatieve energie van elektronische energietoestanden nabij het Fermi-niveau.



Figuur 1.8: Classificatie van materialen naargelang hun relatieve elektronische energieën volgens Zaanen et al. [11].

De parameters die in hun berekeningen betrokken werden zijn de Charge-Transfer energie (Δ), de d-d Coulombische interactie (U') en de breedte van de energiebanden (W). Al deze termen zijn nog functie van T, de hybridisatie-integraal maar deze komt niet terug in de schematische presentatie 1.8 van de resultaten.
De volledige bezette zuurstof 2p toestanden zijn telkens links van de verticale energie-as afgebeeld als een gearceerde volle band. Aan de rechterzijde van de energie-as zijn als ongearceerde band de laagste onbezette energietoestanden van het transitiemetaal voorgesteld. Deze liggen een energie Δ hoger dan de bezette 2p-toestanden van zuurstof. Δ neemt in figuur 1.7 toe van links naar rechts. Deze onbezette toestanden liggen een energie U' boven de hoogste bezette (gearceerd) metaalorbitalen. De manieren waarop deze energieën zich onderling kunnen verhouden kunnen weergegeven worden in een U'- Δ ruimte zoals in figuur 1.9.

Voor het geval dat W<U' en W< Δ overlappen de bezette orbitalen uit figuur 1.8 niet met de onbezette orbitalen en bijgevolg zullen deze materialen isolators zijn. Wanneer Δ <U' hebben we te maken met *Charge-Transfer isolators* en wordt de bandkloof die het materiaal kenmerkt gedomineerd door Δ . In het geval dat U'< Δ gaat het over een *Mott-Hubbard isolator* en domineert de Coulombische interactieenergie U' de bandkloof.



Figuur 1.9: Vereenvoudigd ZSA diagram, toont de verschillende regio's waarin materialen kunnen voorkomen al naargelang hun U' en Δ [15]

Een *metallisch karakter* komt naar boven wanneer één van deze bandkloven naar nul convergeert. Bijgevolg bestaan er twee soorten metalen waarbij de vrije elektronen een andere oorsprong hebben. Aan de ene kant zijn er de lage Δ metalen waar de laagst gelegen conductiebanden overlappen met de gevulde 2porbitalen van zuurstof. Op deze manier wordt in feite een semi-metaal gevormd door overvloei van de volle 2p-toestanden van zuurstof in de lege orbitalen van het transitiemetaal. Aan de andere kant zijn er de lage U' metalen. Hier wordt een gedeeltelijk gevulde band afkomstig van orbitalen van het transitiemetaal gevormd die instaat voor het metallische karakter van het materiaal.

1.3.3 Classificatie van metaaloxides

Voor meer dan zeventig transitiemetaaloxides heeft men kunnen aantonen dat dit model opgesteld door Zaanen et al. klopt. Torrance et al. [15] hebben voor zesenzeventig materialen een Δ en U' berekend en uitgezet in een ZSA diagramma. Om tot deze resultaten te komen hebben ze wel een aantal vereenvoudigingen doorgevoerd en randvoorwaarden gesteld.

Zo gaat men uit van ionaire vaste stoffen bestaande uit kationen $M^{Y_{+}}$ en $O^{2_{-}}$ anionen met verwaarloosbare overlap van hun golffuncties. De index 0 bij U' en Δ geeft dus aan dat de theoretisch berekende waarden gelden voor dit ionaire rooster. De waarden voor U'₀ en Δ_0 zijn in de voorgestelde berekeningen enkel functie van de ionaire interacties en de gasfase ionisatiepotentialen (I_v).



Figuur 1.10: Weergave van U' en ∆ van verschillende transitiernetaal oxides in een ZSA diagram voor enkelvoudige oxides [15].

▲) isolator, □) geleider, Φ) materiaal dat metaal-isolator transitie ondergaat.

In de bovenstaande figuur 1.10 zijn de berekende waarden voor U'₀ en Δ_0 van de enkelvoudige oxides van transitiemetalen uitgezet in een ZSA diagram. Figuur 1.11 geeft de situatie weer voor een groot aantal transitiemetalen in een perovskiet rooster. Materialen waarbij experimenteel metaalkarakter vastgesteld is, worden voorgesteld door een open symbool terwijl isolators een opgevuld symbool hebben. De half opgevulde symbolen stellen materialen voor waarvoor experimenteel een metaal-isolator transitie onder invloed van temperatuur wordt vastgesteld. Al de uitgezette punten zijn benoemd met het metaalion gevolgd door zijn ionaire lading.



Figuur 1.11: Weergave van U' en ∆ van verschillende transitiemetaal oxides in een ZSA diagram voor perovskiet gestructureerde oxides. [15]
▲) isolator, □) geleider, ●) materiaal dat metaal-isolator transitie ondergaat

Het valt duidelijk op dat de metallische oxides ofwel een lagere waarde hebben voor U'₀ ofwel voor Δ_0 . Tevens is het zo dat voor de stoffen die een metaal-isolator transitie ondergaan de waarden dicht bij één van de twee grenzen liggen. Het is zelfs zo dat uit de ligging van de punten informatie gehaald kan worden over de drijvende kracht achter deze transitie. Voor Ti₂O₃ (Ti3), V₂O₃ (V3), en LaTiO₃ (Ti3) kan gesteld worden dat de onderliggende instabiliteit van de overgang te maken heeft met een lage U'₀. De overgang van isolerende naar geleidende toestand heeft dus te maken met de energie die gepaard gaat met de ladingsoverdracht tussen kationen [16]. Anderzijds, omdat ze nabij de Δ_0 grens liggen, kan voor VO₂ (V4) en LaNiO₃ (Ni3) gesteld worden dat de instabiliteit te wijten is aan de ladingsoverdracht van zuurstof naar het metaalion [17].

1.3.4 De situatie voor RuO2, SrRuO3 en (La1-xSrx)CoO3

Wat betreft de materialen, RuO₂, SrRuO₃ en (La_{1-x}Sr_x)CoO₃, die bereid zijn in het kader van dit werk kan het volgende gesteld worden. RuO₂ en SrRuO₃ zijn beide intrinsiek geleidende oxides. Zowel het rutiel gestructureerde RuO₂ als SrRuO₃, dat opgebouwd is uit een perovskiet rooster, hebben als transitiemetaal Ru met als oxidatiegetal 4+. Experimenteel is vastgesteld dat de specifieke weerstand van RuO₂ ca. 35 $\mu\Omega$ cm bedraagt [18, 19]. Voor SrRuO₃ bedraagt deze waarde om en

16

bij de 280 $\mu\Omega$ cm [20, 21]. Dit betekent dat deze stoffen een goede geleidbaarheid vertonen. Ook is in de bovenstaande ZSA diagrammen te zien dat de Δ_0 -waarde voor een Ru⁴⁺-ion zich beneden de grenswaarde bevindt.

Voor (La1, Srx)CoO3 is de situatie anders [22-25]. In (La1, Srx)CoO3 komt Co voor met twee verschillende oxidatiegetallen, nl. 3+ en 4+, al naargelang de mate van Sr-vervanging in het LaCoO3 rooster. In LaCoO3 is de "low spin" configuratie t20 eg stableler voor Co dan de "high spin" configuratie $t_{2g}^4 e_g^2$. Dit zorgt voor een isolerend karakter van LaCoO₃ bij lage temperaturen (p ~10⁵ Ω cm). Tussen 125 °C en 375 °C komen beide configuraties quasi evenveel voor wat maakt dat deze Co B' en B" ionen zich ordenen in het subrooster A2B'B"O6. Echter pas bij een temperatuur van 937 °C komen er vrije elektronen voor bij LaCoO3. Naast deze temperatuursgedreven transitie van isolerende naar geleidende toestand kan er in LaCoO₃ een overgang plaatsvinden die gedreven wordt door de samenstelling van het perovskiet rooster. Per La-ion dat door een Sr-ion vervangen wordt, komt er een Co-ion voor dat als oxidatiegetal 4+ heeft. In het ZSA diagram voor perovskieten, figuur 1.11, kan afgelezen worden dat deze Co4+-ionen metallisch geleidend karakter vertonen. De Co4+-toestand wordt gekenmerkt door een t29 eg spin configuratie waardoor de waarde van Ao aanzienlijk afneemt. Voor een substitutie van 0,1<x<0,5 ondergaat La1-xSrxCoO3 een compositiegedreven isolator-metaal transitie. De elektronenniveau's die beschikbaar worden als gevolg van de aanwezigheid van Co^{4+} kunnen vanaf x = 0,1 een band genoemd worden. Deze band zal gesitueerd zijn tussen de hoogste gevulde en de laagste ongevulde elektronentoestanden. Een toenemende substitutiegraad resulteert in een verbreding van de band wat overlap met de volledig gevulde valentieband als gevolg heeft. Op deze wijze wordt het elektrische gedrag van La1, Sr, CoO3 metallisch. De beste geleidbaarheid van $10^4 \Omega$ cm wordt bekomen voor x = 0.5. Bij deze samenstelling komen La en Sr op alternerende plaatsen voor in het kristalrooster.

Tot slot wordt in tabel 1.1 de specifieke weerstand van een aantal goed geleidende oxides opgesomd.

Materiaal	Specifieke weerstand				
NaCl structuur					
TIO	3 10 ⁻⁶ Ωm	[6]			
Perovskiet Structuur					
ReO ₃ SrRuO ₃ LaNiO ₃ (La _{0.5} Sr _{0.5})CoO ₃ gesinterd	1 10 ⁻⁷ Ωm 2.8 10 ⁻⁶ Ωm 1 10 ⁻⁵ Ωm <1 10 ⁻⁵ Ωm	[26] [20, 21] [27] [28]			
Rutiel structuur					
MoO2 RuO2 IrO2	2 10 ⁻⁶ Ωm 2 10 ⁻⁷ Ωm 5 10 ⁻⁷ Ωm	[6,29] [18, 19] [29]			

Tabel 1.1

Specifieke weerstand bij 300 K van een aantal geleidende oxides in bulk.

1.4 Elektrische geleidbaarheid in dunne films

In de voorgaande paragrafen is de algemene theorie betreffende elektrisch geleidend gedrag in oxidematerialen bondig samengevat. In dit doctoraatswerk is het echter de intentie om dunne films te bereiden van geleidende oxidematerialen. Deze vormgeving beïnvloedt op haar beurt de beweging van de vrije elektronen doorheen het materiaal. De belangrijkste invloeden die deze vormgeving als dunne film heeft op de geleidbaarheid zullen in de volgende paragrafen aan bod komen.

1.4.1 De vrije weglengte λ

In paragraaf 1.1 is er reeds aangegeven dat veel van het elektrisch geleidend gedrag in materialen begrepen kan worden aan de hand van Matthiessen's wet. Het feit dat de wetmatigheid 1.8 (zie paragraaf 1.1) algemeen geldig is, wil zeggen dat ze ook toegepast kan worden op dunne films. Matthiessen's wet kan echter ook op een andere wijze geformuleerd worden: namelijk in termen van vrije weglengte zoals in vergelijking 1.11 [1, 2].

$$1/\lambda_{\rm T} = 1/\lambda_{\rm th} + 1/\lambda_{\rm r}$$
 (1.11)

Er is reeds aangegeven dat een elektron op zijn baan gehinderd kan worden en vervolgens verstrooid zal worden. Het is dus zo dat de vrije weglengte van de elektronen stijgt in een film wanneer de geleidbaarheid van die film toeneemt aangezien de elektronen minder gehinderd worden tijdens hun verplaatsing. De afstand die een elektron aflegt tussen twee botsingen is natuurlijk moeilijk te meten maar theoretisch is bepaald dat de lengte van dit pad oploopt tot enkele honderden nanometers. Voor dunne films houdt dit in dat deze vrije weglengte in de buurt kan komen van de laterale dimensies van de film, met als gevolg dat de filmoppervlakken een bijkomende bron van verstrooiing en dus weerstand vormen voor de bewegende elektronen. In een dunne film kunnen er dus additionele bijdragen tot de "resterende resistiviteit" voorkomen in vergelijking met een bulkmateriaal.

1.4.2 Elektronenverstrooiing in dunne films

Er is al even gewezen op de verstrooiing aan de randen van de film maar er gebeurt natuurlijk ook verstrooiing van elektronen aan de kristallietgrenzen binnen een film, de zogenaamde "grain boundary scattering". Voor een dunne film zijn dit de twee belangrijke bijkomende bijdragen tot de weerstand van een materiaal.

1.4.2.1 Verstrooiing aan het filmoppervlak

Wanneer de dimensies van een afgezette laag afnemen en in de buurt komen van de vrije weglengte van een materiaal in de bulktoestand dan zal er een bijkomende term nodig zijn voor het bepalen van de totale weerstand van een film. De weerstand van de film zal dus stijgen door verstrooiing aan zijn randen. Deze verstrooiing kan op twee manieren gebeuren. Ofwel wordt het elektron elastisch (speculair) verstrooid aan het filmoppervlak, ofwel gebeurt de verstrooiing diffuus of inelastisch. De elastische verstrooiing van een elektron kan in feite voorgesteld worden alsof het een verstrooiing aan een spiegel zou zijn. Als men de film zou spiegelen ten opzichte van zijn oppervlak dan zou het elektron zijn baan verder zetten in het gespiegelde deel. Bij het verstrooien verliest het elektron dus geen energie en ook blijft de horizontale component van zijn richting doorheen de dunne film bewaard. Deze verstrooling levert dus geen extra bijdrage tot de weerstand van de film [1].



Figuur 1.12: Schematische weergave van de verschillende mechanismen van elektronenverstrooiing aan het filmoppervlak. (A) speculaire of elastische verstrooiing, (B) diffuse of inelastische verstrooiing [1].

De andere mogelijkheid is dat het elektron aan het oppervlak diffuus verstrooid wordt. Op deze manier verliest het elektron energie en is de verstrooide richting onafhankelijk van de invallende richting. Het pad van het elektron wordt hier dus onderbroken en de vrije weglengte van het elektron is op deze manier beperkt door de dimensies van de film. Om deze weerstandsbijdrage wiskundig uit te drukken verschillende modellen gebruikt en ziin vergelijkingen opgesteld. De kwantummechanische benadering van de geleidbaarheid van dunne films waarbij rekening gehouden wordt met de diffuse verstrooiing is door Fuchs opgesteld en verder ontwikkeld door Sondheimer in het Fuchs-Sondheimer model. Voor meer details hieromtrent kunnen de volgende naslagwerken geraadpleegd worden [30, 31].

1.4.2.2 Verstrooiing aan de kristallietgrenzen

Een andere bron van weerstand voor de elektrische stroom in een film kan de verstrooiing aan kristallietgrenzen zijn. Wanneer we te maken hebben met kristallietgrootten in de buurt van de vrije weglengte van de elektronen dan is het zo dat deze kristallietgrenzen zullen optreden als zeer efficiënte verstrooiers voor elektronen. Zij zijn dan eigenlijk een soort muur waar het elektron elke keer door moet om verder te bewegen door de film. Vanaf dat moment wordt het fenomeen van *grain boundery scattering* (GBS) belangrijk [1, 32, 33]. Mayadas en Shatzkes hebben dit fenomeen in detail behandeld en kwamen onder hun randvoorwaarden tot de conclusie dat voor polykristallijne films deze verstrooiing altijd een belangrijke bijdrage tot de totale weerstand zal leveren [33]. Specifiek voor RuO₂ werd ook reeds vastgesteld dat de elektronenverstrooiing ten gevolge van GBS een dominante factor is in het weerstandsgedrag [32].

1.4.3 De residuele resistiviteitsratio (RRR)

De residuele resistiviteitsratio, of kortweg RRR, is gedefinieerd als het quotiënt van de totale weerstand bij 300 K en de totale weerstand bij 4.2 K (de temperatuur van vloeibaar He) en is een indicatie voor de zuiverheid van een metaal [1, 2].

RRR =
$$\rho_{\rm T}(300 \text{ K}) / \rho_{\rm T}(4,2 \text{ K})$$
 (1.12)

Aan de hand van Matthiessen's wet kan begrepen worden dat deze verhouding een maat is voor de kwaliteit van de geleider. Bij 4,2 K is de thermische resistiviteitsbijdrage immers nihil en bijgevolg wordt de totale resistiviteit ongeveer gelijk aan ρ_r , de "resterende resistiviteit". Bij kamertemperatuur echter, is de "resterende resistiviteitsbijdrage" te verwaarlozen in vergelijking met de thermische resistiviteit en daarom kan de totale resistiviteit bij 300 K vervangen worden door de thermische resistiviteit. RRR wordt dus benaderd door de verhouding van de thermische resistiviteitsbijdrage gedeeld door de "resterende resistiviteit".

RRR ~
$$\rho_{th}(300 \text{ K}) / \rho_r(4,2 \text{ K})$$
 (1.13)

Hieruit kan afgeleid worden dat RRR omgekeerd evenredig is met het aantal "defecten" in een materiaal. Deze defecten kunnen gevormd worden door het voorkomen van materiaalvreemde elementen, fouten in het kristalrooster van het materiaal of een verhoogd aantal kristallietgrenzen. Voor zeer zuivere metalen kan RRR oplopen tot honderdduizend maar metalen met een commerciële zuiverheid hebben een resistiviteitsratio kleiner dan honderd. Voor metallisch geleidende oxides is een waarde tussen één en tien meer realistisch. Deze RRR is een zeer praktische en betrouwbare maat om de kwaliteit van geleidende materialen te evalueren. Aangezien de meeste analysetechnieken een te gelimiteerde gevoeligheid hebben om dit te onderzoeken wordt de RRR veelvuldig gebruikt in de industrie. Het is ook al gebleken dat de RRR voor de karakterisering van dunne films van RuO₂ en SrRuO₃ een goede maat is voor de kwaliteit van de films [33-35].

1.5 Meten van de weerstand van dunne geleidende films

De weerstand van geleidende en halfgeleidende films wordt bepaald door de contacten aan dezelfde zijde van de film te plaatsen in tegenstelling tot wanneer de weerstand van een niet-geleidende film bepaald dient te worden. In dat laatste geval worden de contacten aan weerszijden van de film aangebracht. Om de weerstand van geleidende films accuraat te bepalen wordt er best gebruik gemaakt van vier contacten of een zogenaamde "four point probe" (FPP) opstelling. Twee contacten worden dan gebruikt om de stroom te laten passeren, de twee andere om de spanning te meten [1, 2].

Een zeer gebruikelijke manier om de weerstand van dunne films te karakteriseren is aan de hand van de oppervlakteweerstand uitgedrukt in Ohm per vierkant (verder ook Ω /vk). Deze oppervlakteweerstand is, zoals de vergelijking 1.14 hier

beneden weergeeft, via de dimensies van de film gerelateerd aan de resistiviteit (ρ) van de film. Voor een vierkante film zijn breedte (b) en lengte (l) van het oppervlak gelijk aan elkaar zodat in dit geval de oppervlakteweerstand enkel afhankelijk is van de filmdikte [1].

De meest universele manier om de oppervlakteweerstand van geleidende dunne films te bepalen is met een "Van der Pauw vierpuntsmethode" (Figuur 1.13A) [1, 36]. Met deze methode is het mogelijk de oppervlakteweerstand van films te bepalen onafhankelijk van de vorm van deze films. Hierbij worden vier contacten op de rand van een film aangebracht en wordt afwisselend stroom en spanning gemeten over deze contacten. Met twee sets metingen van spanning en stroom over alle elektrodes is het dus mogelijk een éénduidig bepaalde oppervlakteweerstand te bepalen voor de film aangezien dat aan de vergelijking 1.15 voldaan moet worden.





Fig 1.13: Schematische weergave van de verschillende FPP opstellingen voor de bepaling van de filmweerstand. (A) Van der Pauw opstelling, (B) vier in lijn opstelling

Hierbij dient wel opgemerkt worden dat de aangebrachte contacten niet uit het oog verloren mogen worden wanneer de weerstand van niet-geleidende of halfgeleidende films bepaald wordt. Indien er een contactpotentiaal aanwezig is tussen de film en elektrodes kan dit tot een foute interpretatie van de meetwaarden leiden.

De meest voorkomende commerciële opstelling is de "vier in lijn" methode (figuur 1.13B). Dit is ook de methode die in dit werk is toegepast om weerstanden te bepalen. Bij deze methode worden vier metalen contacten tegen het oppervlak van

de film gedrukt. Via de buitenste contacten wordt de stroom gemeten, via de binnenste de spanning. Dit is een zeer gebruiksvriendelijke manier om de oppervlakteweerstand te meten. Vervolgens kan de oppervlakteweerstand berekend worden uit de verhouding van de spanning over de stroomsterkte vermenigvuldigd met een constante K, zoals vergelijking 1.16 aangeeft. Deze constante is afhankelijk van de configuratie en de afstand tussen de elektrodes [1,37]. De index s in deze relatie duidt aan dat de oppervlakteweerstand geldig is voor vierkante films.

$$R_s = KV / I$$
 (1.16)

Wanneer de dimensies van de te meten film beduidend groter zijn dan de afstand tussen de vier contacten en de dikte van de film beduidend kleiner dan de afstand tussen de elektrodes is K gelijk aan 4,53 [1,37].

1.6 Referenties bij hoofdstuk 1

- M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, San Diego, 1991
- W. Gao, N. M. Sammes, An Introduction tot Electronic and Ionic Materials, World scientific Publishing Company, Singapore, 1999
- J. M. Honig, Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part 1, S. Trasatti (ed.), Elsevier Scientific publishing company, Amsterdam, 1980
- A. H. Wilson, *Theory of Metals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1954
- H. L. Tuller Ceramic Materials for Electronic Processing, Properties and Applications, R. C. Buchanon (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1986
- J. B. Goodenough, Progress in Solid State Chemistry, Vol. 5, H. Reiss (ed.), Pergamon, Oxford, 1971
- R. W. Vest and J. M. Honig, *Electrical Conductivity in Ceramics and Glass, part B*, N. M. Tallan (ed.) Marcel Dekker Inc., New York, 1974
- D. Adler, Solid State Physics, Vol 21, F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich (Eds.), Academic, New York 1968
- N. Tsuda, K. Nasu, A. Yanase, K. Siratori, Solid State Science, Vol 94, Electronic Conduction in Oxides, M. Cardona (ed.) Springer-Verlag, Heidelberg, 1990
- 10. G. A. Sawatsky en A. Lenselink, J. Chem. Phys., 72, 1980, 3748
- 11. J. Zaanen , G. A. Sawatsky, J. W. Allen, Phys. Rev. Lett., 4, 1985, 418
- 12. J. Zaanen, G. A. Sawatsky, J. Solid State Chem., 88, 1990, 8
- 13. G. A. Sawatsky and J. A. Allen, Phys. Rev. Lett., 53, 1984, 2339
- 14. S. Huefner, Solid State Commun., 49, 1984, 1177
- J. B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, R. M. Metzger, *Physica C*, 182, 1991, 351
- 16. R. Adler, Radiation Effects, 4, 1970, 123
- P. Lacorre, J. B. torrance, J. Pannetier, A. J. Nazzal, P. W. Wang, T. C. Huang, J. Solid State Chem., 91, 1991, 225
- 18. S. R. Butler, J. L. Gilson, Mater. Res. Bull., 6, 1970, 81
- 19. L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B, 13, 1976, 2433
- J. M. Longo, P. M. Raccah, J. B. Goodenough, J. Appl. Phys., 39, 1968, 1327
- 21. R. J. Bouchard, J. L. Gilson, Mater. Res. Bull., 7, 1972, 873
- H. Tamura, H. Yoneyama, Y. Matsumoto, *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part 1*, S. Trasatti (ed.), Elsevier Scientific publishing company, Amsterdam, 1980

- 23. A. K. Raychaudhuri, Advances in Physics, 44, 1995, 21
- 24. M. Raccah and J. B. Goodenough, Phys. Rev., 155, 1967, 932
- 25. D. D. Sarma, A. Chainani, R. Cimino, P. Ssen, C. Carbone, M. Mathew, W. Gudat, *Europhysics Lett.*, 19, 1992, 513
- 26. A. W. Sleight, J. L. Gilson, Solid State Commun., 4, 1966, 601
- 27. J. B. Goodenough, Phys. Rev., 164, 1967, 785
- 28. P. M. Raccah, J. B. Goodenough, J. Appl. Phys., 39, 1968, 1209
- 29. D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight, J. L. Gilson, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, 841
- 30. K. Fuchs, Proc. Cambridge Phil. Soc., 34, 1938, 100
- 31. E. H. Sondheimer, Advan. Phys., 1, 1951, 1
- 32. S. Y. Mar, J. S. Liang, C. Y. Sun, Y. S. Huang, *Thin Solid Films*, 238, 1994, 158
- 33. A. F. Mayadas en M. Shatzkes, Phys. Rev. B, 1, 1970, 1382
- 34. L. Krusin-Elbaum, Thin Solid Films, 169, 1989, 17
- 35. K. Watanabe, M. Ami, M. Tanaka, Materials research Bulletin, 32, 1997, 83
- 36. L. J. Van der Pauw, Philips Res. Reports, 13, 1958, 1
- 37. Handleiding Veeco FPP 5000 weerstandsmeter

Hoofdstuk 2

Bereidingsmethodes voor keramische poeders en dunne films

Alvorens over te kunnen gaan tot het meten van elektrische eigenschappen zullen de keramische materialen die onderwerp zijn van dit werk bereid moeten worden, enerzijds als poeder, anderzijds als dunne film. De gebruikte preparatiemethode zal ontegensprekelijk een grote invloed uitoefenen op het bekomen eindresultaat, zowel voor de poeders als voor de dunne films. Over het algemeen worden de uitgangsproducten voor een synthese eerst onderworpen aan een reeks behandelingen om tot een bepaalde precursorvorm te komen. Na een geschikte thermische behandeling van de precursorvorm zal dan het gewenste eindproduct bekomen worden. Aangezien de gevolgde weg bij de bereiding van een (multi)metaaloxide een zeer grote impact heeft op de uiteindelijke prestaties van dit oxide, is het zinvol deze syntheseroutes hier bondig samen te vatten. Daarbij wordt een opdeling gemaakt in twee grote categorieën: de poederbereidingen en de filmsyntheses.

2.1 Poedersynthese

De methodes om keramische poeders te bereiden kunnen op hun beurt nog eens onderverdeeld worden in twee groepen, namelijk de droge en de natte bereidingsroutes.





2.1.1 De vaste-stofreactie [1-3]

Om via een conventionele vaste-stofreactie een multimetaaloxide te bereiden worden monometallische startproducten, meestal oxides of carbonaten, in de juiste stoichiometrische hoeveelheden met elkaar gemengd. Vervolgens zullen deze poeders in een bal- of kogelmolen behandeld worden om een intiemere menging te bewerkstelligen en de korrelgrootte te verkleinen. Het aldus bekomen mengsel moet aan een temperatuursbehandeling onderworpen worden zodanig dat de kationen kunnen diffunderen tussen de korrels van de verschillende uitgangsproducten. Op deze manier is het dan mogelijk om een multimetaaloxide te bereiden. Aan de hand van figuur 2.2 kan ingezien worden dat de fasevorming slechts aan het oppervlak van de initiële uitgangsproducten kan gebeuren, wat als gevolg heeft dat lange behandelingen op zéér hoge temperaturen noodzakelijk zijn om tot één gewenst eindproduct te komen.



Figuur 2.2: Schematische voorstelling van een vaste stofreactie tussen twee metaaloxides. Na de thermische behandeling is er nog een fractie niet gereageerd startproduct aanwezig in het eindproduct [3].

Herhaaldelijk malen en thermisch behandelen van het poeder bevordert de reactiesnelheid, en zal dus ook het thermisch budget verkleinen, maar levert dikwijls nog niet het gewenste resultaat. Daarbij dient nog opgemerkt te worden dat de hoge temperaturen, over het algemeen hoger dan 1000 °C, de vrijstelling van vluchtige metaalhoudende stoffen in de hand werkt. Voor SrRuO₃ bijvoorbeeld moet er bij deze syntheseroute rekening gehouden worden met de vrijstelling van vluchtige Ru-oxides.

Naarmate het te bereiden multimetaaloxide uit meer metaalionen bestaat wordt het moeilijker om een optimale menging te bekomen tijdens het malen en zal het dus ook moeilijker worden om tot een fasezuiver eindproduct te komen. De inhomogene menging zal ook voor problemen zorgen bij het doperen van een gastmateriaal. Zulke substituties van metaalionen voor enkele procenten ten opzichte van de volledige samenstelling gebeuren vaak om specifieke eigenschappen van een materiaal op te veranderen. Daar het zeer moeilijk is om het dopant homogen te mengen via een vaste-fasereactie kunnen de waarschijnlijke samenstellingsvariaties in het eindproduct voor minder betrouwbare en minder goede eigenschappen zorgen.

Hoewel er dus belangrijke nadelen verbonden zijn aan deze vaste-stofreactie blijft het totnogtoe de meest toegepaste methode in de industrie voor de bereiding van multimetaaloxides. De uitgebreide beschikbaarheid van de startmaterialen en de lage fabricagekosten zullen hier niet vreemd aan zijn. Naarmate de trend naar meer geavanceerde materialen zich meer doorzet worden de andere, "natte" synthesemethodes belangrijker.

2.1.2 De mechano-chemische methode

De mechano-chemische synthese methode is een route voor de productie van multimetaaloxides die sinds kort opgang kent. Net als bij de vaste-stofreactie wordt meestal uitgegaan van oxides, hydroxides en carbonaten die in een kogelmolen intens gemengd worden. De vaste-stofreactie wordt geactiveerd vla mechanische energie in plaats van thermische energie. De botsingen die hierbij plaatsvinden, maken een zodanige hoeveelheid energie beschikbaar dat de gewenste fase gevormd kan worden. De fasevorming teweeggebracht door mechanische activering verloopt volgens een totaal andere route dan bij de conventionele vaste-stofreactie. In de korte geschiedenis dat de methode gehanteerd wordt is het principe dat instaat voor de fasevorming nog niet exact verklaard. Uit vakliteratuur blijkt dat de methode zeer geschikt is voor de aanmaak van nanodeeltjes [4, 5].

2.1.3 De co-precipitatieroute [1-3]

Bij de co-precipitatiemethode wordt initieel uitgegaan van een oplossing waarin de metaalionen voorkomen in de uiteindelijk gewenste stoichiometrie van het oxide. Vanuit deze oplossing wordt dan een neerslag gevormd, die een tussenproduct is, en waarin de verschillende metaalionen stoichiometrisch én homogeen verdeeld zijn. Die homogene verdeling dient tot op zeer kleine schaal verkregen te worden zodanig dat er slechts kleine diffusieafstanden nodig zijn om tot het gewenste eindproduct te komen. De neerslagvorming kan op verschillende manieren worden geïnduceerd. Een eerste mogelijkheid is door de concentratie op te drijven, met behulp van solventevaporatie. Ook kunnen de omstandigheden in de oplossing zodanig veranderd worden tot de oplosbaarheidgrens bereikt wordt, door bijvoorbeeld in te spelen op de pH. Nog een andere mogelijkheid is de toevoeging van een neerslagvormend reagens. Het resulterende neerslag kan vervolgens gefiltreerd, gewassen, gedroogd en thermisch behandeld worden om de gewenste kristalstructuur te bekomen. Tijdens deze thermische behandeling wordt ernaar gestreefd om de bekomen intieme menging niet verloren te laten gaan.

De co-precipitatieroutes kunnen onderverdeeld worden in drie verschillende categorieën [3]. In het ideale geval van co-precipitatie vindt een kwantitatieve en gelijktijdige neerslagvorming plaats van de verschillende kationen, waarbij géén van de metaalionen segregeert. Op deze manier kan een homogeniteit bereikt worden in de precursor tot op nanometerschaal. Bij een dergelijke *echte* coprecipitatie wordt dus slechts één deeltje gevormd waarin de metaalionen in dezelfde stoichiometrische verhouding voorkomen als in het gewenste eindproduct. Op deze manier wordt dan een optimale mix op atomaire schaal verkregen in de precursor. Wanneer echter een gedopeerd oxide bereid dient te worden is deze methode niet zo interessant. Er kan dan immers niet gegarandeerd worden dat de dopant homogeen verdeeld voorkomt in het gastmateriaal.

Bij segregatieve co-precipitatie echter is het gevormde neerslag meestal een heterogeen mengsel van fijne deeltjes, waarvan de compositie verschilt (precursorhomogeniteit tot op ± 100 nm) [1]. Bij de neerslagvorming zijn dan ook verschillende evenwichtsreacties betrokken waarvoor gelijktijdig aan de juiste voorwaarden voldaan moet worden om tot een goede verdeling van de metaalionen te komen. Om tot neerslagvorming te komen kunnen twee of meerdere precipiterende reagentia aangewend worden. Anderzijds kan gebruik worden gemaakt van multifunctionele (organische) verbindingen, zoals oxalaten, tartraten, citraten en EDTA (ethyleendiaminetetra-azijnzuur), aangezien ze in staat zijn te coördineren met meer dan één metaalion. De segregatieve co-precipitatieroute kan opgedeeld worden in de homogene en de heterogene co-precipitatie al naargelang de natuur van het gevormde neerslag. Bestaat dit vooral uit homo-aggregaten, dan is de menging van de samenstellende metaalionen eerder slecht. Wanneer er anderzijds aggregaten gevormd worden van de deeltjes met verschillende samenstelling die gezamenlijk neerslaan wordt er gesproken van heterogene co-precipitatie. In dit geval is de menging van de metaalionen beter dan in het eerste geval.

De adsorptie van tegenionen, aanwezig in de uitgangsproducten, aan het gevormde precursorneerslag kan echter een belangrijk nadeel van deze methode vormen. Mogelijk blijven sporen van deze anionen (bv. Cl⁻) aanwezig in het finale product, wat een nadelig effect kan hebben op de finale (elektrische) eigenschappen ervan.

De co-precipitatieroute wordt door R. van Doorn et al. gehanteerd voor de synthese van $La_{1-x}Sr_xCoO_3$. Hierbij maken zij gebruik van EDTA om segregatie van de metaalionen te beperken [6].

2.1.4 Hydrothermale synthese [2]

De hydrothermale synthese is in feite een speciaal geval van de precipitatiemethode. Bij de hydrothermale methode worden de uitgangsproducten, dikwijls oxides, hydroxides of zouten, in oplossing of als suspensie verwarmd (meestal >100 °C) in een gesloten reactievat zodanig dat ook de druk groter is dan 1 atmosfeer. Deze omstandigheden laten andere reacties toe dan mogelijk zijn bij conventionele synthesemethodes.

Controle van nucleatie, soms gestuurd door toevoeging van kiemen, en partikelgroei maakt het mogelijk met deze methode deeltjes te maken met een specifieke vorm en grootte. Een bijkomend voordeel van de speciale omstandigheden die inherent zijn aan hydrothermale synthese is dat er dikwijls geen calcinatiestap van het gevormde oxide meer nodig is. Op deze manier kunnen er dus rechtstreeks fijne en weinig geagglomereerde oxides bereid worden.

2.1.5 Sol-gelsynthese [3, 7]

Uit de term "sol-gel" valt direct af te leiden dat deze syntheseroute bestaat uit meerdere stappen waarbij uitgegaan wordt van een sol, een suspensie van discrete deeltjes in een vloeistof, dat vervolgens tot een gel getransformeerd wordt. Dit gel is een tweede precursorfase die voorafgaat aan het gewenste eindproduct. Een gel is een driedimensionaal netwerk waarin de metaalionen tot op een zeer kleine schaal homogeen verdeeld horen te zijn. De hoeveelheid oplosmiddel die aanwezig blijft tussen de starre 3D-structuur van het gel maakt dat deze geltoestand in meer of mindere mate op een werkelijke gelmassa lijkt of eerder glasachtig is. De term sol-gel wordt in de praktijk gebruikt voor een grote groep van natte synthesemethodes waarbij men telkens tracht de Initiële homogeniteit van de oplossing of het sol vast te houden in het gelstadium dat vervolgens getransformeerd wordt tot het gewenste eindproduct via een geschikte warmtebehandeling.

Waar bij de vaste-stofreactie veel moeilijkheden de kop opsteken indien verschillende metaalionen in één materiaal geïncorporeerd moeten worden, is dit net een van de grote troeven van de sol-gelchemie. De vloeibare precursorfase laat een homogene menging van verschillende metaalionen feilloos toe, zelfs indien er slechts een zeer kleine hoeveelheid van één metaalion aanwezig dient te zijn. Tevens biedt het gebruik van vloeibare precursoren de optie om op een eenvoudige wijze in te spelen op de stoichiometrie van een multimetallische oplossing of sol. Een bijkomend voordeel is de verlaging van de temperatuur die noodzakelijk is om het gewenste eindproduct te bekomen zonder nevenfases. Deze voordelen sluiten naadloos aan bij de vereisten voor materialen gebrukt in de micro-elektronica. In deze branche is een zeer hoge zuiverheid essentieel en dikwijls wordt er ook gewerkt met zeer lage percentages aan doperingen van een bepaald metaalion om tot uiterst fijngevoelig afgeregelde eigenschappen te komen. Daarnaast biedt de vloeibare voorloper van het eindproduct ook de mogelijkheid tot de vorming van dunne lagen via tal van processen die verderop nog besproken zullen worden. De aldus gevormde dunne lagen kunnen dan geïntegreerd worden in micro-elektronische schakelingen.

Al de voordelen en de complementariteit met de micro-elektronica maken dat deze syntheseweg geselecteerd is om de oxides die bestudeerd worden in dit werk te bereiden. Er is echter al aangehaald dat er een grote diversiteit aan sol-gel syntheseroutes bestaat. De verschillen tussen deze routes zullen in de volgende paragrafen rudimentair geschetst worden waarbij een onderscheid gemaakt wordt tussen de organische en de anorganische sol-gel routes. De eerste categorie wordt gekenmerkt door een 3D-netwerk opgebouwd door organische polymeren terwijl bij de anorganische sol-gel chemie een netwerk van metaalioncomplexen het startpunt vormen.

2.1.5.1 Organische polymerisatieroute

Figuur 2.3 geeft de algemene principes van de organische polymerisatieroutes weer.



Figuur 2.3: Schematische weergave van synthese van ABO₃ multimetaaloxide via de organische polymeerroute [3].

Stabiele metaalion-chelaat complexen worden omringd door een groeiend organisch polymeernetwerk om de homogeniteit van de oplossing te waarborgen in de gel-fase. De metaalionsegregatie wordt tegengegaan door de metaalionchelaten letterlijk te immobiliseren in het netwerk. Het organische netwerk kan bij relatief lage temperaturen (ca. 300°C) ontbonden worden waardoor een fijnverdeeld mengsel van metaaloxides samen met organische restproducten voorkomt. Verdere verwarming leidt dan tot een totale ontbinding van het netwerk en de vorming van het multimetaaloxide.

De opbouw van het organische polymeernetwerk kan echter op verschillende manieren gebeuren. Een veelvuldig gebruikte en gepatenteerde route is de Pechini-route [8, 9]. Hierin worden citrato-metaalioncomplexen die opgelost zijn in ethyleenglycol geïmmobiliseerd na polymerisatie van het oplosmiddel. Het is ook mogelijk andere dicarbonzuren en dialcoholen te gebruiken als solvent die na verwarming veresteringsreacties ondergaan zodanig dat een rigide structuur gevormd wordt. De metaalion-chelaten kunnen via eenzelfde verestering van een vrije carboxylaat-arm aan het polymere netwerk vastgeketend worden. Alzo kan de segregatie van metaalionen voorkomen worden in deze syntheseroutes. De synthese door Weidenkaff et al. van La_{1-x}Sr_xCoO₃ uitgaande van metaalnitraten in een waterig wijnsteenzuur midden is een voorbeeld van de organische polymerisatieroute [10].

2.1.5.2 Anorganische polymerisatieroutes

Al naargelang de aard van de chemische binding van het metaalion in het polymeer spreekt men van anorganische gelroute gebaseerd op de hydrolyse van metaal-alkoxiden of van de anorganische gelroute gebaseerd op waterig oplosbare metaal-chelaten.

2.1.5.2.1 Anorganische gelroute gebaseerd op hydrolyse en condensatie van metaal-alkoxiden [3, 11, 12]

Covalente oxo- en ol-bruggen tussen de metaalionen staan in voor de vorming van een anorganisch netwerk. De metaal-alkoxiden, die de startproducten zijn voor dit soort syntheses, worden opgelost in organische solventen. Het toevoegen van water aan deze reactieve alkoxiden zorgt voor hydrolyse volgens de reactievergelijking 2.1.

$$M(OR)_n$$
 + $x H_2O \longrightarrow M(OH)_x(OR)_{n-x}$ + $x ROH$ (2.1)

Na hydrolyse kan er op twee manieren condensatie optreden. Een eerste mogelijkheid, via dehydratatie, wordt weergegeven in reactievergelijking 2.2. Deze reactie wordt ook oxolatie genoemd. De andere mogelijkheid is de dealcoholatie, ook alcoxolatie genoemd, en wordt verduidelijkt aan de hand van reactievergelijking 2.3. Op deze manier wordt er dan een oxo-brug gevormd tussen de metaalionen via een nucleofiele substitutie.

-M-OH + -M-OH \rightarrow -M-O-M- + H₂O (2.2)

-M-OH + M-OR
$$\rightarrow$$
 -M-O-M- + ROH (2.3)

Indien de coördinatiesfeer van het metaalion niet verzadigd is door alkoxide groepen, zal het metaalion deels nog omgeven zijn door solventmoleculen (alcohol en water). In dit geval zullen de bovengenoemde reacties aanleiding geven tot de vorming van ol-bruggen. Reacties 2.4 en 2.5 geven respectievelijk de olatie en alcoholatie weer.

$$-M \leftarrow OH_2 + -M - OH \longrightarrow -M - O-M - + H_2O$$
 (2.4)

-M←OHR

-M-OH —> -M-O-M- + ROH (2.5) I Н

Dergelijke opeenvolgende reacties zullen uiteindelijk aanleiding geven tot een anorganisch polymeernetwerk. Door de gepaste keuze van de zuurtegraad, de temperatuur en de hoeveelheid water kan er ingespeeld worden op de condensatiemechanismen. Wanneer er verschillende metaalionen gebruikt worden om een multimetaalionoxide te bereiden zal hier dan ook zeer omzichtig mee omgegaan moeten worden opdat de metaalionen homogeen verdeeld zouden zijn in het gel.

Een nadeel van de organische solventen is echter wel dat veelvuldige blootstelling eraan meestal een schadelijke invloed heeft op de mens. De extreme vochtgevoeligheid van vele alkoxiden noopt de gebruiker tot het werken in een watervrije atmosfeer teneinde neerslagvorming te voorkomen. Naast het feit dat de kostprijs van dergelijke metaal-alkoxide startproducten relatief hoog is, is het werken in een handschoenkast dus een bijkomende kost. Ondanks deze praktische, budgettaire en gezondheidsgerelateerde problemen blijft deze methode toch een zeer geschikte manier om oxides te bereiden, die onder andere hun toepassing vinden in de micro-elektronica branche. Temeer omdat vanuit de oplossing op relatief eenvoudige manier dunne films van multimetaaloxides geprepareerd kunnen worden.

2.1.5.2.2 Anorganische gelroute gebaseerd op waterige metaal-chelaten [12, 13]

In deze route wordt uitgegaan van eenvoudige anorganische zouten die opgelost worden in waterig midden. Het toevoegen van liganden die de lading op de metaalionen stabiliseren maakt het mogelijk om stabiele waterige precursoren te bekomen, waarin de metaalionen in de juiste stoichiometrie gemengd kunnen worden. Door evaporatie van het water uit deze oplossingen kan een homogene, amorfe gel-toestand bekomen worden.

De voordelen van deze waterige route ten opzichte van de alcoholische sol-gel synthese zijn legio. Er is de lagere kostprijs van de metaalzouten en het water in vergelijking met de prijs van metaal-alkoxiden en organische solventen. Bovendien is de handelbaarheid van een waterige oplossing aanzienlijk beter dan die van de alcoholische oplossingen, die zeer hydrolysegevoelige alkoxiden bevatten. Zo is er bij het gebruik en de synthese van waterige oplossingen geen handschoenkast nodig. Daarbij komt dan ook nog dat er aan het gebruik van waterige oplossingen minder risico's voor de gezondheid vasthangen. Dit alles bij elkaar met de die sol-ael proces (goede homogeniteit, voordelen een lage fasevormingstemperaturen, eenvoudige afzetting van dunne films) in ieder geval biedt maakt dat deze route een uitermate geschikte syntheseweg is voor de bereiding van de geleidende oxides in dit doctoraatswerk. Aangezien in deze synthesemethode uitgegaan wordt van een oplossing van metaalioncomplexen in water, en niet van een echte sol, die vervolgens door solventevaporatie omgezet

wordt tot een amorf gel is "waterige oplossing-gel route" een geschikte benaming voor deze syntheseweg.

Een ietwat diepgaandere inleiding in de chemie die betrekking heeft op het maken van waterige precursoren van metaalionen wordt aangesneden in de volgende puntjes.

Hydrolysereacties

Na het oplossen van een metaalzout in water wordt het metaalion onmiddellijk gesolvateerd door watermoleculen volgens reactievergelijking 2.6. Hierbij vindt ladingsoverdracht van de waterliganden naar het metaalion plaats met als gevolg dat de O-H binding verzwakt.

$$M^{2+}$$
 + $n H_2 O \longrightarrow [M(H_2 O)_n]^{2+}$ (2.6)

De hydrolyse van metaalionen in water kan gebeuren volgens de onderstaande reactievergelijking 2.7. Afhankelijk van de hydrolysegraad kunnen er drie soorten liganden met het metaalion coördineren, namelijk aqua- (H₂O), hydroxo- (HO') en oxo- (O²) liganden.

$$[M-OH_2]^{2^+} \Leftrightarrow [M-OH]^{(2^-1)^+} + H^+ \Leftrightarrow [M-O]^{(2^-2)^+} + H^+$$
(2.7)

De ionstraal, de lading z en de elektronegatieviteit van het metaallon beïnvloeden de hydrolysegraad van een metaalion. Verder heeft ook nog de pH van de oplossing een invloed op de hydrolysegraad. Figuur 2.4 laat toe om op basis van de lading z van het metaalion en de pH van de oplossing het voorkomen van de verschillende liganden in te schatten.





Hogervalente metaalionen (z>4) zullen vooral voorkomen als oxo-hydroxo- of oxocomplexen terwijl lagervalente ionen (z<4) vooral aqua- en aqua-hydroxocomplexen vormen. Voor metaalionen met valentie 4+ zijn dikwijls vele soorten complexen mogelijk afhankelijk van de pH van de oplossing.

Condensatiereacties

Vaak zijn de gehydrolyseerde metaalionen in monomere vorm niet stabiel in oplossing. In dat geval treedt er condensatie op via olatie- en oxolatiereacies met een hydroxo-metaalioncomplex als nucleofiel reagens (zie paragraaf 2.5.1.1). Deze condensatie is in feite een anorganische polymerisatie die als resultaat een hydroxide of oxide neerslagvorming kan hebben. Dit hoeft echter niet zo te zijn. Afhankelijk van de pH is het mogelijk dat door de condensatiereacties oligomere deeltjes ontstaan die nog steeds een lading dragen en bijgevolg wel in oplossing blijven. Net als bij organische polymerisatiereacties kan men 3 stadia onderscheiden in de condensatie, namelijk de initiatie, propagatie en terminatie.

Initiatie

Een nodige voorwaarde om tot condensatie te komen is dat het metaalioncomplex hydroxo-liganden bezit. Indien deze niet aanwezig zijn, en we dus te maken hebben met een aqua- of oxocomplex, dan kunnen die hydroxo-liganden geïnduceerd worden door pH veranderingen of een oxidatie- of reductiereactie van het metaalion (zie figuur 2.4).

Propagatie

Indien het gaat om een oxo-hydroxocomplex, dat voorkomt bij metaalionen met een hoge lading ($z\geq4$) in neutraal of verdund alkalisch midden, gebeurt de condensatie via de oxolatiereactie (2.2) (zie paragraaf 2.5.1.1). Op deze manier ontstaan -O- bruggen tussen de metaalionen. De reactieproducten van deze condensatiereacties zijn polyanionen of vaste fasen. Indien het daarentegen gaat om aqua-hydroxocomplexen, die voorkomen als $z\leq4$ in zuur of neutraal midden, gebeurt condensatie volgens de olatiereactie (2.4) (zie paragraaf 2.5.1.1), wat leidt tot de vorming van polykationen en vaste fasen. Bij deze reacties ontstaan -OHbruggen tussen de kationen.

De hydroxoliganden vervullen de rol van nucleofiel, de elektrondonor die vereist is om de substitutiereactie te laten plaatsvinden. Daarnaast dient op het kation een goede uittredende groep aanwezig te zijn. In het geval van olatie zal een aqua ligand geëlimineerd worden uit de coördinatiesfeer van het metaalion. Indien de condensatie via oxolatiereacties verloopt zal het hydroxoligand als uittredende groep optreden. Hieruit blijkt dat de aanwezigheid van hydroxogroepen geen voldoende voorwaarde is opdat de condensatie plaats zou hebben. Het is ook vereist dat het kation een voldoende elektrofiel karakter heeft opdat de nucleofiele aanval zou doorgaan.

Terminatie

Condensatie kan gelimiteerd zijn tot de vorming van oligomeren (polykationen of polyanionen) of doorgaan totdat een gel ontstaat of een vaste stof neerslaat. Oligomeervorming komt voor indien er tijdens de condensatie elektrisch geladen deeltjes gevormd worden. Naarmate de condensatie vordert zal het hydroxoligand zijn nucleofiel karakter verliezen, terwijl de kationen hun elektrofiel karakter verliezen. Een gel of vaste fase wordt slechts gevormd indien de condenserende deeltjes elektrisch neutraal zijn. In dit geval blijft de hydroxogroep wel een goed

nucleofiel. Indien er van een aqua-hydroxocomplex uitgegaan wordt is de vaste fase die neerslaat steeds een hydroxide, M(OH)_z. Het is evenwel mogelijk dat dit niet stabiel is en door dehydratatie omzet tot een oxyhydroxide of een gehydrateerd oxide. Gelvorming in plaats van precipitatie is een gecompliceerd mechanisme waar een groot aantal parameters op inspelen. De stof die de gelvorming doet intreden (NaOH, NH₃, (NH₃)₂CO, NaHCO₃, ...) en de pHverandering die deze stof teweegbrengt, de manier waarop ze toegevoegd wordt, de roersnelheid en de temperatuur zijn er enkele. Gels worden bij voorkeur gevormd wanneer zowel de hydrolyse- als condensatiereacties relatief langzaam gebeuren. Om een stabiele waterige metaalionoplossing te bekomen, ook bij verhogen van pH, moet de hydrolysesnelheid van aqua- en aquahydroxocomplexen beperkt worden.

De gelvorming van metaalcomplexen in water is zeer divers wanneer men met meerdere metalen te maken heeft. Indien men een multimetaaloxide wenst te bereiden waarin enkele verschillende metaalionen voorkomen, dan zal het condensatiegedrag van deze kationen op elkaar afgestemd moeten worden. Dit is zonder verdere modificaties aan de oplossingen quasi onmogelijk en op deze manier zou dan ook de initiële homogeniteit van de oplossing verloren gaan. En samen daarmee zou men een heel aantal voordelen van de sol-gel chemie mislopen.

Invloed van toegevoegde liganden

Om homogene gelvorming in een multimetallisch systeem uit te lokken moet de hydrolyse en condensatie van de verschillende ionen beperkt worden. Dit kan gebeuren door geschikte liganden in de coördinatiesfeer van de metaalionen te brengen. Op deze manier kan de gelvorming wel homogeen gebeuren zodanig dat er een gecondenseerd netwerk gevormd wordt zonder dat er zich fasescheidingen voordoen.

Elektrondonerende liganden wedijveren met aqua-, hydroxo- en oxoliganden voor complexatie met metaalionen. Welke complexen er uiteindelijk in oplossing voorkomen is afhankelijk van de nucleofiele aard van de liganden, de zuurtegraad van de oplossing en de concentraties van de reagerende species in de oplossing.

De mogelijkheid bestaat dat een complex slechts kortstondig gevormd wordt met het metaalion tijdens bepaalde stadia van de hydrolyse en condensatie. Het toegevoegde ligand is in dit geval dus niet aanwezig in het uiteindelijk gevormde precipitaat maar speelt wel een rol in zijn vorming. Het ligand kan op die manier een invloed hebben op de deeltjesgroote en de agglomeratiegraad van de vaste stof.

Daarnaast is het ook mogelijk dat slechts een gedeelte van de coördinatiesfeer van het metaalion door de mono- of polydentate liganden wordt bezet. In dit geval wordt de hydrolyse en condensatie waarschijnlijk vertraagd, maar niet volledig voorkomen. Deze reacties resulteren in de vorming van basische zouten waarin de complexerende anionen deel uitmaken van de gevormde vaste fase. Een laatste mogelijkheid is dat polydentate anionen sterk gebonden zijn aan het metaalion door middel van meerdere coördinatiebindingen, wat dikwijls zeer stabiele chelaten oplevert. In een dergelijk geval is het zelfs mogelijk dat deze liganden alle coördinatiesites opeisen en zo het metaalion volledig afschermen van andere reactanten. Hierdoor wordt het kation vrijwel ongevoelig voor pH-variaties in een breed gebied en blijft oplosbaar als een monomeer deeltje. Hydrolyse en condensatie zijn op deze manier veel minder waarschijnlijk of uitgesloten. Aldus komen de metaalioncomplexen in oplossing voor als individuele entiteiten. Er zijn talloze voorbeelden gekend, waarvan de complexatie van Fe³⁺ met EDTA⁴⁻ er één is. Door toevoeging van EDTA⁴⁻ verlaagt de concentratie aan gehydrolyseerd Fe³⁺ met een factor 10²² in vergelijking met de hydrolyse van het ongecomplexeerde species. Citroenzuur is een ander veelgebruikt chelaterend ligand. Het zijn dan ook deze moleculen die in dit werk aan bod gekomen zijn om hydrolyse en condensatie in te dijken.

Gestabiliseerde precursoroplossingen kunnen getransformeerd worden tot gels door de evaporatie van water. Het is mogelijk dat tijdens evaporatie een anorganisch polymeer ontstaat als gevolg van condensatiereacties. De precieze reacties die op dat moment in de oplossing gebeuren kunnen haast niet achterhaald worden. Maar het is wel van het grootste belang dat de initiële homogeniteit van de oplossing in dit stadium behouden blijft. De precipitatie van gecondenseerde deeltjes moet aldus voorkomen worden. pM'-pH diagrammen kunnen een hulp zijn om de experimentele omstandigheden te bepalen waarbij neerslagvorming vermeden wordt.



Figuur 2.5: p[Fe³⁺]-pH diagrammen: a) precipitatie grenslijn in water b) in overmaat EDTA A) 10⁻⁴ M, B) 10⁻³ M, C) 10⁻² M, D) 10⁻¹ M, uit [3].

Dit soort diagrammen worden geconstrueerd op basis van stabiliteitsconstanten voor alle complexvormingsreacties die kunnen voorkomen (zowel met hydroxoliganden als met toegevoegde liganden) en het oplosbaarheidsproduct van de onoplosbare fractie. De pM'-pH diagrammen hier getoond in figuur 2.5 slaan op het voorbeeld van complexatie van Fe³⁺ met EDTA dat eerder al aangehaald werd. In het linkse diagram is te zien dat zonder complexvormer slechts in een zeer gering zuur pH-gebied stabiele oplossingen verkregen kunnen worden. Wanneer EDTA aan de oplossing toegevoegd wordt breidt dit gebied echter sterk uit, zoals rechts getoond. Hoe deze diagrammen gebruikt kunnen worden kan best met een eenvoudig voorbeeld aangetoond worden. Met de punten P_0 en Q_0 stellen we twee

precursoroplossingen voor met [Fe3+]=0.01M respectievelijk bij pH=6 en pH=8. Wanneer we nu veronderstellen dat bij indampen enkel water uit de oplossing verdwijnt dan veranderen [H⁺] en [Fe³⁺] evenredig. De punten Po en Qo verschuiven bijgevolg volgens de rechten weergegeven in figuur 2.5 naar respectievelijk P1 en Q1, die een tienvoudige concentratie voorstellen. Er kan ingezien worden dat vertrekkend van Po, in de oplossing bij pH=6, nooit neerslagvorming zal optreden terwijl in oplossing Qo een hydroxide gevormd zal worden indien er niet voldoende EDTA toegevoegd is. Wanneer de pH ingesteld is met een base die mee kan verdampen tijdens de solventevaporatie, zoals NHa. dan zal het proces niet voorgesteld kunnen worden door een rechte. In dat geval treedt er een afbuiging op naar lagere pH waarden zoals weergegeven door de krommen in figuur 2.5. Het moet wel opgemerkt worden dat dergelijke pM'-pH diagrammen slechts een benaderende waarde hebben. Er is hierin geen rekening gehouden met de vorming van neerslagen anders dan hydroxiden en met de snelheid van de vorming van het neerslag. Toch zijn deze diagrammen een goede leidraad bij het experimentele werk.

Samengevat kan gesteld worden dat door het toevoegen van elektrondonerende liganden een stabiele waterige oplossing van een metaalion bekomen kan worden. Het metaalioncomplex is door de afscherming van het ligand quasi ongevoelig voor hydrolyse- en condensatiereacties. Met een doortastend optreden kunnen op deze manier oplossingen voor diverse metaalionen bekomen worden. Het samenvoegen van meerdere van deze oplossingen resulteert dan in de multimetallische oplossing die de voorloper is van het gewenste oxide. Het is gemakkelijk in te zien dan deze methode een goede stoichiometrische controle biedt en dat variaties van deze stoichiometrie eenvoudig mogelijk zijn.

Indien de homogeniteit van de oplossing op atomair niveau behouden blijft in het gel biedt dit een goede uitgangspositie voor de gelthermolyse. Er zijn echter meerdere parameters die een invloed hebben op de homogeniteit van het gel. Tijdens de gelatie zullen onder andere de concentraties van liganden, metaalionen, de zuurtegraad, de structuur van het complex en de viscositeit van de oplossing nog drastisch veranderen. Deze spelen alle op elkaar in. Het is bijvoorbeeld wenselijk dat een chelaterend ligand nog een "vrije arm", een nlet gecomplexeerde functionele groep, heeft. Bij metaalion-citraat complexen is dit dikwijls het geval. Deze vrije carboxylaatgroep maakt crosslinks tussen verschillende metaalioncomplexen mogelijk. Op die manier kan snel een rigide structuur gevormd worden waarin de diffusie van metaalionen sterk vertraagd is. De vorming van zulk een amorf netwerk verhindert de fasesegregatie van het metaalioncomplex tijdens de gelering [14]. Op deze wijze kan een ideale uitgangssituatie verkregen worden voor de thermische behandeling. Optimalisatie hiervan leidt tot een product van hoge kwaliteit met een beperkt thermisch budget.

Gelthermolyse en oxidekristallisatie

Ook in deze fase van de synthese kan de bewerkstelligde homogeniteit nog verloren gaan. Tijdens de verbranding van de organische fractie van de gel wordt er een grote hoeveelheid gassen (H₂O, CO₂, NH₃, ...) gevormd. Een mogelijke oorzaak van fasesegregatie is dat de achterblijvende kationen reactiviteit vertonen ten opzichte van deze gassen. Zo gebeurt het dat bijvoorbeeld lanthaniden reageren met uitgestoten CO₂-gassen met oxycarbonaatvorming als gevolg [15]. Een tweede wijze van fasesegregatie kan optreden wanneer de aanwezige metaalioncomplexen in een multimetallisch gel een verschillende thermische stabiliteit hebben. Het is dan mogelijk dat het metaalion dat eerder van zijn matrix ontdaan is reeds kristalliseert als een monometallisch oxide tijdens de ontbinding van het gel.

Zelfs na de ontbinding van het gel, bij de uiteindelijke kristallisatie, is de homogeniteit niet altijd gewaarborgd. Het is geweten dat het bij de kristallisatie van loodhoudende perovskietverbindingen moeilijk is om een fasezuiver eindproduct te bekomen. Zeer dikwijls blijft er een gedeelte pyrochloorfase, die tijdelijk thermodynamisch stabieler is, aanwezig in het eindproduct.

Deze uiteenzetting maakt duidelijk dat in ieder stadium van de synthese nauwgezet tewerk gegaan dient te worden teneinde de initiële homogeniteit van de precursoroplossing te behouden tot in het eindproduct.

2.2 Dunne film bereidingen

In het voorgaande deel zijn verscheidene synthesemethodes aan bod gekomen die de bereiding van oxides in poedervorm samenvatten. Om de fysische eigenschappen van diezelfde oxides te bepalen moeten ze echter in die vorm bereid worden als waarin ze aangewend worden in micro-elektronische toepassingen. Zowel voor de geleidende materialen, die het onderwerp van deze studie vormen, als voor de ferro-elektrica die hierbovenop afgezet dienen te worden is deze vorm een dunne film. In het volgende deel volgt dan ook een bespreking van de meest gebruikte methodes om dunne filmen af te zetten.

Eerst worden echter de voorwaarden waaraan een depositietechniek voor dunne (multi)metaaloxide films moet voldoen opgesomd [16]:

- De bereide films moeten de juiste stoichiometrie hebben.
- De depositiesnelheid moet voldoende hoog zijn.
- Conformele bedekking moet mogelijk zijn. Het is met andere woorden essentieel dat de bekomen filmdikte overal gelijk is, ongeacht de topografie van het substraatoppervlak (zie figuur 2.6).
- Het moet mogelijk zijn substraten met een voldoende groot oppervlak met een uniforme dunne film te bedekken.
- De depositiemethode moet eenvoudig zijn en een lage kost hebben.





2.2.1 Fysische depositiemethodes

2.2.1.1 Moleculaire bundel epitaxie (Molecular Beam Epitaxy, MBE)

Dit is de uitgesproken methode om epitaxiële lagen af te zetten. De elementen of moleculen worden verdampt uit kroesjes in een oven onder vacuüm en worden vervolgens gecondenseerd op substraten. De substraten worden op een temperatuur gebracht die geschikt is voor de chemische reactie en herverdampen van overmaten van bepaalde reagentia zodanig dat er een epitaxiale laag gevormd kan worden. De techniek laat een grote controle toe wat betreft uniformiteit, filmdikte, roosterovereenkomst met het substraat, en samenstelling van de gegroeide films. Voor industriële toepassingen is deze techniek echter minder geschikt aangezien het zeer dure apparatuur betreft en de bediening ervan zeer gecompliceerd is [17, 18]. Door Orgiani et al. is wel reeds melding gemaakt van de bereiding van SrRuO₃ met deze techniek voor onderzoeksdoeleinden [19].

2.2.1.2 Gepulseerde laser (ablatie) depositie (Pulsed Laser (Ablation) Deposition, PL(A)D)

Figuur 2.7 geeft een schematische voorstelling van een PLAD toestel [20]. Een laserstraal wordt in een kamer, waarin een hoog vacuüm gecreëerd is, gericht op het doelwit, dat de nodige metaalionen bevat. Het gevolg van de interactie van de laser met het doelwit is het ontstaan van een dampfase die getransporteerd wordt naar een verwarmd substraat waarop het terug afgezet wordt.



Figuur 2.7: Schematische voorstelling van een PL(A)D systeem [20].

Het doelwit is meestal een geperste pellet van het (multi)metaaloxide dat men als dunne film wil bereiden. Over het algemeen is deze pellet het product van een vaste-stofreactie, de poedersynthese die eerder al besproken werd. De stoichiometrie van de pellet zal meestal behouden blijven in de film tenzij er elementen aanwezig zijn die vluchtig zijn bij de gebruikte substraattemperatuur. In dit laatste geval zal er in het targetmateriaal gecompenseerd moeten worden voor mogelijke verliezen. Een voordeel van PLAD is wel dat het een behoorlijk snelle manier is om films te bereiden. Daarenboven is het in meer geavanceerde PLAD toestellen mogelijk meerdere doelwitten tegelijk in te brengen zodanig dat in-situ heterostructuren geprepareerd kunnen worden. Zo kan men bijvoorbeeld een volledige capaciteit bereiden wanneer zowel een doelwit van een geleidend oxide als van een dielektricum in de kamer gebracht worden.

Het afzetten van uniforme lagen met een grote oppervlakte (> 6 inch) is echter een probleem voor PLAD, evenals de conformele deposities. Op de delen van het substraat die zich dichter bij het doelwit bevinden zal meer materiaal afgezet worden dan op de verder afgelegen stukken met als gevolg dat de afgezette laag geen uniforme dikte zal hebben [16]. Desalniettemin wordt deze techniek het meest aangewend voor de depositie van dunne SrRuO₃ lagen van een zeer hoge kwaliteit [21-25]. Daarnaast worden ook de depositie van RuO₂ [25] en La_{1-x}Sr_xCoO₃ [26] met PL(A)D vermeld in de literatuur.

2.2.1.3 Sputterdepositie

DC sputterdepositie is een methode waarbij men in een vacuüm Ar^+ deeltjes onder invloed van een potentiaalveld sterk versnelt en laat invallen op een doelwit waardoor moleculen of atomen uit het oppervlak losgerukt worden. Dit is de eigenlijke sputtering. De gesputterde atomen, die de kinetische energie van de Ar^+ deeltjes overgenomen hebben, bewegen in een bepaalde richting naar een substraat om aldaar een dunne film te vormen. De film wordt aldus atoom per atoom opgebouwd. Met afzetsnelheden van 0,1 nm/s is dit een behoorlijk trage manier om dunne films te vormen. Bij magnetron sputteren kan deze snelheid opgedreven worden tot enkele $\mu m/min$. Hierbij wordt de iondensiteit van het plasma verhoogd door interactie met een magnetisch veld [18, 20]. Ook deze sputtertechniek is reeds veelvuldig gebruikt om zowel RuO₂, SrRuO₃ als LSCO te bereiden [29-33]. Voor RuO₂ is het zelfs de meest frequent aangewende techniek [29-33].

2.2.2 Chemische depositiemethodes

2.2.2.1 Chemische dampdepositie (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Bij het afzetten van dunne lagen via een CVD-proces kan gebruik gemaakt worden van precursoren in alle aggregatietoestanden. Indien er geopteerd wordt voor vaste of vloeibare startproducten, dan moeten deze in een eerste stap vervluchtigd worden. In deze stap mag de precursor echter nog niet ontbinden. Deze eerste stap is overbodig wanneer voor een gasvormige precursor gekozen wordt. De gebruikte precursoren worden dus in de gasfase in de reactor gebracht. Het is de bedoeling dat in deze reactor, dicht bij het verhitte substraat, een chemische reactie gebeurt waarna de precursoren condenseren als een vast product [18, 20, 34-37]. Figuur 2.8 verduidelijkt de werkwijze van het CVD-proces [34]. Een CVD-toestel bestaat algemeen uit een gasmengeenheid, een reactorcel en een afvoerkanaal.

Indien er gebruik gemaakt wordt van metaalorganische verbindingen zoals in figuur 2.8 wordt er algemeen gesproken van *Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)*. Nog een andere mogelijkheid is dat organometaalverbindingen aangewend worden als precursor. Bij organometaalverbindingen is het ligand via een metaal-koolstof binding aan het metaal gebonden. Deze vorm van CVD is ook gekend als *OMCVD*, *Organometallic Chemical Vapor Deposition [35]*.



Figuur 2.8: Schematische weergave van een CVD-toestel gebruikt voor de bereiding van SrRuO₃ dunne films [34].

Op de voorstelling is de gasmengeenheid bovenaan weergegeven (het niet omkaderde deel). De precursorgassen worden verwarmd (50-250 °C) in de zogenaamde bubblers om tot de gewenste partieeldrukken te komen na menging. Een vroegtijdige decompositie of reactie van de precursorgassen is niet gewenst en daarom is het belangrijk dat ook in de toevoerleidingen een goede temperatuurscontrole gebeurt. Na meegevoerd te zijn met een dragergas worden de precursoren vermengd met O_2 in de *reactorcel*. Hier vindt dan thermische decompositie van de precursoren plaats nabij het verhitte substraat. Dit proces dient zo geoptimaliseerd te worden dat er geen koolstofresten of halogeenatomen, afkomstig van de precursoren, in de film geïncorporeerd worden. Niet-gereageerde gassen en restproducten worden *afgevoerd* via een pompsysteem opdat aan de condities voor afzetting van uniforme films voldaan blijft.

Het (MO)CVD proces heeft met zijn uitstekende conformele depositie, hoge afzetsnelheid en goede filmuniformiteit tal van voordelen. Ook is het mogelijk grote substraten te bedekken wat de methode interessant maakt voor industriële toepassingen. De beschikbaarheid van geschikte precursoren is echter beperkt en de optimalisatie van een nieuw proces is zeer arbeidsintensief aangezien er met veel parameters rekening dient gehouden te worden. Nadelig is ook dat het procédé aanpassen van een bestaand voor het maken van multicomponentverbindingen veel moeite kost.

Met Atomic Layer Deposition (ALD), een speciale variant van de MOCVD methode wordt al sterk tegemoet gekomen aan de toenemende trend van miniaturisering in de micro-elektronica [18]. Tegenwoordig worden de dimensies waarmee gewerkt wordt in deze wereld almaar kleiner om tot nog meer performante eigenschappen te komen. Met ALD is het mogelijk atomaire lagen af te zetten op een bepaald substraat met behulp van chemisorptie. Deze techniek is reeds gebruikt om afzettingen te realiseren van dunne elektrodematerialen van metallisch Ru [38] en Pt [39]. Ondanks het feit dat het veel gecompliceerder is om mono-atomaire lagen van een multicomponentverbinding te bereiden is dit ook al gerapporteerd voor $BaTiO_3$ [40].

2.2.2.2 Oplossingdepositie (Chemical Solution Deposition, CSD)

Zoals de naam duidelijk maakt start de afzetting van een dunne laag bij CSD vanuit een oplossing. Figuur 2.9 geeft een veralgemeend beeld van de verschillende stappen die gevolgd dienen te worden nadat een geschikte oplossing geselecteerd is [18].



Figuur 2.9: Stroomdiagram voor de afzetting van een dunne film via een CSD proces [18].

Eerder (zie 2.1.5) is al duidelijk geworden dat de chemische reacties die plaatsgrijpen tijdens de verschillende stappen sterk afhankelijk zijn van het type precursoroplossing dat gehanteerd wordt. Zo zal het aanbrengen van waterige precursoren, zoals die in dit werk aangewend worden, andere vereisten stellen aan de voorbereiding van het substraat dan het gebruik van een alcoholische oplossing. In hoofdstuk 5 zal dit nog nauwgezet behandeld worden. Met een gepaste thermische behandeling kan de "natte" gelfilm (as-deposited film) getransformeerd worden tot het gewenste oxide. Afhankelijk van het type precursor dat gebruikt wordt, zullen er tijdens het afzetten specifieke chemische reacties optreden [18, 41]. Bij gebruik van een "echte" alcoholische sol-gel precursor, op basis van alkoxides, treden hydrolyse en condensatiereacties op door reacties met water, die aanleiding geven tot de vorming van een gel. Dit proces wordt ook als chemische gelering omschreven. Bij MOD (Metal Organic Deposition) daarentegen worden metaalcarboxylaten opgelost in een organisch solvent. Deze verbindingen zijn ongevoelig voor water wat na afzetting van een dunne laag leidt tot een fysische vorm van gelering. Tijdens het afzetproces zal enkel solvent verdampen zodanig dat de viscositeit van de precursor sterk toeneemt. Er worden in dit geval geen chemische bindingen gevormd. Tussen deze twee uitersten bevindt zich een hele waaier aan precursorroutes. Deze hybride routes, waarvan de waterige solution-gel route er één is, houden het midden tussen echte sol-gel processen en de MOD afzettingen.

Over het algemeen is CSD een zeer snelle en kosteffectieve methode om de dunne film te bereiden voor screeningexperimenten van de elektrische eigenschappen van materialen. De goede controle en eenvoudige aanpassing van de precursorstoichiometrie dragen hier zeker toe bij. De kostprijs is niet alleen laag omwille van de relatief goedkope reagentia maar vooral de prijs van de apparatuur drukt het financiële budget, voornamelijk in vergelijking met de fysische afzettingstechnieken. De mogelijkheid om grote oppervlakten te bedekken is een bijkomende troef van de methode die er toe bij heeft gedragen dat CSD, vooral dipcoating, al meermaals op industriële schaal is toegepast. Daartegenover staat dat ultradunne afzettingen niet te realiseren zijn en dat met spin- of dipcoating conformele bedekking vrijwel onmogelijk is. Deze beperkingen vinden hun oorsprong in de depositietechniek zelf.

De CSD methodes kunnen nog onderverdeeld worden naar de manier waarop de oplossing aangebracht wordt op het substraat. Bij dipcoating wordt het te bedekken substraat ondergedompeld in een bad. Bij spincoating wordt de oplossing aangebracht boven op het substraat waarna de overtollige precursorvloeistof verwijderd wordt door het substraat te laten roteren. Een laatste mogelijkheid is de vloeistof als een nevel naar het substraat te voeren. In de volgende paragrafen worden deze methodes verder toegelicht.

2.2.2.2.1 Spincoating

Spincoating wordt gebruikt wanneer relatief vlakke substraten bedekt dienen te worden met een dunne laag van een materiaal. Over het algemeen kan het spincoating proces onderverdeeld worden in vier stadia, weergegeven in figuur 2.10 [11, 42-44].

Het eerste proces, *de depositie*, omvat het aanbrengen van een overmaat precursoroplossing op het substraat. Om stofdeeltjes die aanwezig kunnen zijn in de oplossing te verwijderen wordt hierbij dikwijls gebruik gemaakt van een submicronfilter. In een tweede fase wordt het substraat snel geroteerd. Tijdens *de spin-up* wordt het substraat versneld tot de gewenste rotatiesnelheid. Hierbij zal de Depositie Depositie Depositie Spin-up O Verdampen van solvent

vloeistof van het midden naar de buitenkant vloeien onder invloed van de centrifugale kracht. Na deze tweede fase roteert het substraat met een constante snelheid.

Figuur 2.10: De spincoating procedure onderverdeeld in vier stappen, depositie, spin-up, spin-off en solventevaporatie [42]

De spin-off fase wordt gekenmerkt door het dunner worden van de vloeistoffilm op het substraat doordat de overmaat precursor er aan de rand wordt afgeslingerd. Het laatste stadium, de *solventevaporatie*, kan in bepaalde mate overlappen met de spin-up. Door de verdamping van vluchtige stoffen uit de dunne film neemt de dikte van de laag nog verder af en zal de viscositeit van de oplossing sterk toenemen. Op deze manier wordt een film met een karakteristieke dikte bekomen. De filmdikte per laag is afhankelijk van de rotatiesnelheid, rotatietijd en viscositeit van de oplossing maar ook van de snelheid waarmee het solvent verdampt. Door meerdere afzettingen na elkaar kan de filmdikte vergroot worden (multipele afzetting). Na het spincoating proces kan het gewenste eindproduct dan gesynthetiseerd worden door een geschikte thermische behandeling uit te voeren.

Om een uniforme dunne film te bekomen moet het substraat voldoende bevochtigd worden door de precursor. Dit houdt in dat de contacthoek tussen substraat en oplossing voldoende klein moet zijn. Bij alcoholische precursoren stellen zich hier zelden of nooit problemen maar voor waterige precursoren wel. Om de bevochtiging te verbeteren moeten er oppervlakte-actieve stoffen, zoals polyvinylalcohol, toegevoegd worden aan de precursor [45]. Deze stoffen kunnen echter een chemische invloed op de precursor uitoefenen en dus de heersende complexatie-evenwichten verstoren. Een tweede optie is het substraatoppervlak te modificeren zodat het een grotere affiniteit voor water vertoont. Aangezien hierdoor de precursor zijn eigenheid behoudt is dit ook de aanpak waarvoor werd geopteerd (zie hoofdstuk 5).

Typische defecten die voorkomen bij gespincoate films zijn kometen en strepen [43]. De aanwezigheid van een relatief groot vast deeltje op het substraatoppervlak zal het vloeigedrag van de oplossing beïnvloeden. Figuur 2.11A is een kenmerkend voorbeeld van een *komeet* die hieruit gevormd kan worden. Indien er stofdeeltjes in de precursor voorkomen kunnen deze eenvoudig verwijderd worden door het gebruik van een filter. Het werken in een clean-room kan de hoeveelheid kometen in films nog verder onderdrukken. Men heeft dan immers geen last van stofdeeltjes in de omgevingslucht.





Een ander veel voorkomend defect is de vorming van *strepen* (figuur 2.11B). Strepen zijn radiaal georiënteerde lijnen en hun ontstaan is gerelateerd aan variaties in de oppervlaktespanning. De verdamping van vluchtige bestanddelen kan plaatselijk een verhoogde aanwezigheid van minder vluchtige bestanddelen teweegbrengen in de film. Er wordt meer materiaal aangetrokken naar de zones waar de oppervlaktespanning het hoogst is, wat leidt tot een lokale toename van de filmdikte. Tenslotte komt er bij dunne films na spincoating ook altijd een randeffect voor. De precursor vloeit uniform tot aan de rand tijdens de spin-up. Daar dienen dan druppels gevormd te worden vooraleer de vloeistof verwijderd kan worden. Dit zorgt voor een verdikking van de afgezette laag nabij de rand van het substraat. De breedte van dit randeffect is onder andere functie van viscositeit en oppervlaktespanning van de precursor en de rotatiesnelheid. Wanneer er bovendien geen ronde substraten gebruik worden, zullen er zich in de hoeken nog bijkomende dikteverschillen manifesteren.

2.2.2.2.2 Dipcoating

Bij dipcoating wordt het substraat ondergedompeld in een bad gevuld met precursorvloeistof. Vervolgens wordt het substraat relatief traag opgetrokken met een gecontroleerde snelheid. De afhankelijkheid van de filmdikte (d) van de optreksnelheid v wordt weergegeven door relatie 2.8. Evenredigheidsconstante k omvat de fysische eigenschappen van de precursor (viscositeit, oppervlaktespanning en dampdruk) en de optrekhoek, terwijl v staat voor de optreksnelheid [44].

d=k.v2/3

(2.8)

De techniek laat toe om naast allerhande substraatvormen ook grote oppervlakken te bedekken. Omwille van deze pluspunten heeft het dipcoaten dan ook zijn toepassingen in de industrie. Het spiegelende IROX glas (Schott) is hier een goed voorbeeld van. Over het algemeen worden voornamelijk alcoholisch gebaseerde oplossingen gebruikt voor het dipcoating proces. Om gebruik te kunnen maken van de waterige precursoren dient ook hier op de hydrofiliciteit van het substraat ingespeeld te worden.

2.2.2.2.3 Liquid Source Misted Chemical Deposition (LSMCD)

LSMCD combineert de voordelen van spincoating, zoals eenvoud, goede controle over de stoichiometrie en superieure elektrische eigenschappen met de voordelen van CVD, zoals conformele bedekking. Bij deze techniek kan gebruik gemaakt worden van dezelfde precursoroplossingen als voor spincoating. De precursor wordt verneveld tot een aërosol, dat door een dragergas naar de depositiekamer gevoerd wordt. Daar gebeurt de afzetting op een roterend substraat om uniformiteit van de film te waarborgen.

Gezien de relatief korte geschiedenis die de techniek kent, zijn er weinig voorbeelden bekend van toepassing in de dunne-filmdepositie gegeven in de literatuur [46-48]. Desalniettemin zou deze techniek erg belangrijk kunnen worden in de nabije toekomst.

2.3 Referenties bij hoofdstuk 2

- T. A. Ring, Fundamentals in Ceramic Powder Processing and Synthesis, Academic Press, San Diego, 1996
- D. Segal, Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials, University Press, Cambridge 1989
- 3. M. Kakihana, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 6, 1996, 7
- J. Wang, J. Xue, D. Wan, Solid State Ionics, 127, 2000, 169
- 5. L. B. Kong, J. Ma, W. Zhu, O. K. Tan, Materials Letters, 46, 2000, 274
- R. H. E. Van Doorn, H. Kruidhof, A. Nijmeijer, L. Winnubst, A. J. Burggraaf, Journal of Materials chemistry, 8, 1998, 2109
- R. Nouwen, Bijdrage tot de studie van de sol-gelchemie voor de bereiding van perovskieten: synthese en karakterisering van Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ en (La_{1-x}Sr_x)CoO₃, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum, 1999
- 8. M. P. Pechini, U.S. Patent No. 3 330: United States, 1967, pp 697
- M. Kakihana, T. Okubo, M. Arima, Y. Nakamura, M. Yashima, M. Yoshimura, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 12, 1998, 95
- A. Weidenkaff, S. G. Ebbinghaus, T. Lippert, Chemistry of Materials, 14, 2002, 1797
- C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, Academic press, 1990
- J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry, 18, 1988, 259
- J. P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, Metal oxide chemistry and synthesis-From solution to solid state, Wiley and Sons, Chichester, 2000
- 14. Y. Narendar, G. L. Messing, Catalysis Today, 35, 1997, 247
- 15. A. Hardy, Studie van de waterige oplossing-gel methode voor de bereiding van ferro-elektrisch lanthaan gesubstitueerd bismuttitanaat, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum, 2004
- 16. O. Auciello, R. Ramesh, MRS Bulletin, 21, 1996, 31
- K. K. Schuegraf, Handbook of thin film deposition processes and techniques – Principles, methods, equipment and applications, Noyes Publications: Park Ridge, New Jersey, 1988
- P. Ehrhart, Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials and Novel Devices. Editor R. Waser, Wiley, Weinheim, 2003
- 19. P. Orgiani, C. Aruta, G. Balestino, S. Lavanga, P. G. Medaglia, A. Tebano, The European Physical Journal B, 26, 2002, 23

20.	P. Ehrha	rt, R. W	aser, H	lan	dbook o	f A	Adva	nced Ce	ramics:	Volume 1	
	Materials	Science.	Editor	S.	Somiya	et	al.,	Elsevier	Academ	nic Press,	
	London, 2	003									

- 21. J. Choi, C. B. Eom, G. Rijnders, H. Rogalla, D. H. A. Blank, *Applied Physics Letters*, 79, 2001, 1447
- Y. Chen, J. koike, T. Higuchi, S. Iwashita, M. Ishida, T. Shimoda, Japanese Journal of Applied Physics Part 2, 12A, 2001, L1305
- Q. X. Jia, S. R. Foltyn, P. N. Arendt, T. holesinger, J. R. Groves, M. Hawley, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 13, 2003, 2655
- 24. P. Rundqvist, A. Vorobiev, S. Gevorgian, K. Khamchane, Z. Ivanov, Journal of Applied Physics, 93, 2003, 1291
- 25. X. Fang, T. Kobayashi, Applied Physics A, 69, 1999, S587
- 26. W. Wu, K. H. Wong, C. L. Choy, *Thin Solid Films*, 385, 2001, 298
- 27. S. H. Oh, C. G. Park, Journal of Materials Research, 16, 2001, 1998
- S. Aggarwal, T. K. Song, A. M. Dhote, A. S. Prakash, R. Ramesh, Journal of Applied Physics, 83, 1998, 1617
- 29. S. B. Desu, D. P. Vijay, S. Ramanathan, H. D. Bhatt, S. Tirumala, *Thin Solid Films*, 350, 1999, 21
- 30. H. Maiwa, N. Ichinose, K. Okazaki, Japanese Journal of Applied Physics Part 1, 33, 1994, 5223
- Y. Matsui, M. Hiratani, S. Kimura, Japanese Journal of Applied Physics, 39, 2000, 256
- 32. L. J. Meng, M. P. dos Santos, Thin Solid Films, 375, 2000, 29
- Y. Kaga, Y. Abe, H. Yanagisawa, K. Sasaki, Japanese journal of Applied Physics Part 1, 37, 1998, 3457
- 34. N. Okuda, K. Saito, H. Funakubo, Japanese Journal of Applied Physics Part 1, 39, 2000, 572
- 35. Y. K. Tseng, K. S. Liu, S. F. Huang, Y. Chi, I. N. Lin, Integrated Ferroelectrics, 30, 2000, 157
- D. Barreca, A. Buchberger, S. Daolio, L. E. Depero, M. Fabrizio, F. Morandini, G. A. Rizzi, L. Sangaletti, E. Tondello, *Langmuir*, 15, 1999, 4537
- W. C. Shin, S. G. Yoon, Journal of the Electrochemical Society, 144, 1997, 1055
- 38. T. Aaltonen, P. Alén, M. Ritala en M. Leskelä, *Chemical Vapour Deposition*, 9, 2003, 45
- T. Aaltonen, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen en M. Leskelä, Chemistry of Materials, 15,2003, 1924
- M. Vehkamäki, T. Hatanpaä, T. Hänninen, M. Ritala en M. Leskelä, Electrochemistry and Solid-State Letters, 2, 1999, 504

- 41. R. W. Schwartz, Chemistry of Materials, 9, 1997, 2325
- D. E. Bornside, C. W. Macosko en L. E. Scriven, Journal of Imaging Technology, 13, 1987, 122
- 43. B. Dunbar, http://www.mse.arizona.edu/faculty/birnie/coatings/
- 44. H. K. Pulker, Thin Films Science and Technology, Coatings on Glass, Elsevier, Amsterdam, 1984
- 45. S. Javoric, M. Kosec en B. Malic, Integrated Ferroelectrics, 30, 2000, 309
- N. Solayappan, V. Joshi, A. De Vilbiss, J. Bacon, J. Cuchiaro, L. McMillan en C. A Paz de Araujo, *Integrated Ferroelectrics*, 22, 1998, 1
- N. Solayappan, L. D. McMillan, C. A. Paz de Araujo en B. Grant, Integrated Ferroelectrics, 18, 1997, 127
- T. Sumi, Y. Judai, K. Hirano, T. Ito, T. Mikawa, M. Takeo, M. Azuma, S. I. Hayashi, Y. Uemoto, K. Arita, T. Nasu, Y. Nagano, A. Inoue, A. Matsuda, E. Fuji, Y. Shimada en T. Otsuki, *Japanese Journal of Applied Physics Part* 1, 35, 1996, 1516


Hoofdstuk 3

De waterige Ru(III)-precursor

De synthese van een waterige precursoroplossing die bruikbaar is voor de waterige oplossing-gel route is niet zo vanzelfsprekend. Daarom wordt in dit hoofdstuk de bereiding en analyse van de Ru-oplossing, gehanteerd in dit werk, diepgaander uitgewerkt. Deze Ru-precursoroplossing vormt een hoeksteen van deze doctoraatsthesis aangezien ze aangewend wordt voor de synthese van zowel RuO₂ als SrRuO₃. In de volgende paragraaf wordt ter inleiding een kort overzicht gegeven van de diversiteit aan waterige Ru-oplossingen die reeds beschreven werden in de vakliteratuur.

3.1 Literatuur betreffende het voorkomen van Ru in waterige oplossing

Het element ruthenium dankt zijn naam aan het land waar het voor het eerst aangetroffen werd, Rusland. Het komt daar voor in platinahoudende ertsen die ontgonnen worden in het Oeralgebergte [1]. Naast vanadium en molybdeen heeft ruthenium de rijkste verzameling aan kationische aqua-complexen. Ru kan als aquacomplex aanwezig zijn met zowel +2, +3 als +4 als oxidatietoestand. RuO₄ is als niet geladen deeltje ook beperkt oplosbaar en daarnaast is ook het voorkomen van 2 oxoanionen in water gekend, namelijk [RuO₄]^{1-,2-} [2-4]. Die grote diversiteit biedt heel wat mogelijkheden voor de synthese van een gepaste precursoroplossing voor RuO₂ en SrRuO₃. Het overgrote deel hiervan kan echter best verworpen worden op basis van reactieomstandigheden of het uitgangsproduct zoals verderop zal blijken.

3.1.1 De gangbare synthese van [Ru(H₂O)₆]²⁺

In de organo-metaal-chemie wordt ruthenium vaak geïntroduceerd via het gesolvateerde Ru2+-complex. Uitgaande van een Ru2+-verbinding kan men tal van elektrondonerende liganden Ru coördineren aan door middel van substitutiereacties. Dit kan aangetoond worden aan de hand van figuur 3.1 waarin het kristallijne product dat gevormd wordt na reactie van [Ru(H2O)6]2+ met paratolueensulfonzuur als startmateriaal gehanteerd wordt [2]. Het is echter niet de ideale precursorroute voor onze waterige oplossing-gel synthese van Ruhoudende oxides. Dit kan ingezien worden aan de hand van het gebruikelijke recept voor de bereiding van [Ru(H2O)6]2+ [5, 6].



Figuur 3.1: Syntheseroutes tot Ru-verbindingen uitgaande van $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ [2].

De gangbare syntheseweg (zie figuur 3.2) voor $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ vertrekt van Ru-halogeniden die in een 5,0 M NaOH-oplossing bij verhoogde temperatuur hydrolyse- en condensatiereacties zullen ondergaan. Op deze manier ontstaat RuO₂.H₂O, dat na zorgvuldig wassen met water vrij zou zijn van halogenide anionen. Dit gehydrateerd oxide kan, in kolf A, verder geoxideerd worden tot RuO₄ met behulp van NaIO₄ dat opgelost is in een niet-reactief zuur midden (H₂SiF₆), en geconcentreerd ijsgekoeld zwavelzuur in toevoegtrechter C. Hierbij is het van het grootste belang dat er niet het minste spoor vuil aanwezig is in het gebruikte glaswerk teneinde explosies te vermijden. Het Ru-tetraoxide kan met een stroom Ar-gas meegevoerd worden naar kolf B waarin zich een overmaat geactiveerd metallisch Pb bevindt, opnieuw in H₂SiF₆-midden. Het lood staat in voor de reductie van het tetraoxide naar de 2+ toestand. Wasfles D dient om ongereageerd RuO₄

dat uit kolf B ontsnapt toch nog te reduceren volgens dezelfde reactie. De vorming van $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ in kolf B kan waargenomen worden door het verschijnen van een dieppaarsrode kleur. De Pb-ionen gevormd als oxidatieproduct kunnen uit de oplossing verwijderd worden door de oplossing te decanteren in een met Ar-gas verzadigde H₂SO₄-oplossing. Het gevormde PbSO₄ kan afgefilterd worden. Een laatste stap omvat het verdunnen met O₂-vrij water en ionenuitwisseling over een kationische zuiveringskolom. Het $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ kan dan van de kolom geëlueerd worden met bijvoorbeeld para-tolueensulfonzuur als een rode oplossing.





Vanuit deze oplossing moet het mogelijk zijn om een wateroplosbaar Ru-complex te maken maar dit is een zeer omslachtige manier van werken die een groot aantal risico's met zich meedraagt. Naast de zeer geconcentreerde basische en zure middens is er het tussenproduct RuO₄ dat gekend staat als een sterk oxidans [7]. Ook de kostprijs van dit alles mag niet uit het oog verloren worden. Behoudens het prijskaartje dat aan het Ru-startproduct hangt, en niet vermeden kan worden, is er met deze methode de noodzaak om gebruik te maken van dure ionenuitwisselingskolommen. Daarbij komt dan nog dat deze synthese enkel maar de voorbereiding zou zijn op de synthese van de waterige oplossing. Daarom werd er geopteerd om een nieuwe, minder gecompliceerde, syntheseroute te ontwikkelen. Deze precursorroute zal verderop uitgebreid behandeld worden.

3.1.2 De waterige Ru(IV)-oplossingen

Wanneer een overzicht van de waterige Ru-oplossingen gegeven wordt, kunnen de Ru(IV)-oplossingen niet ontbreken. In de literatuur zijn een groot aantal referentiewerken voorhanden betreffende deze oplossingen, waarvan de eerste dateren van de jaren vijftig en zestig [8-10]. De manieren om een Ru(IV)-oplossing te bereiden kunnen onderverdeeld worden in drie groepen. Een eerste mogelijkheid is de reductie van RuO₄ in zuur midden, op een chemische of elektrochemische wijze [8, 11, 12]. Een tweede manier is de elektrochemische oxidatie van [Ru(H₂O)₆]²⁺ of van het afgeleide [Ru(H₂O)₆]³⁺ [13]. Een laatste methode is de reactie van [RuBr₆]²⁻ met BrO₃⁻ [14]. De eerste mogelijkheid is veruit de meest gekozen optie. In de vorige paragraaf werd reeds beschreven dat de reductie van RuO4 met Pb leidt tot de vorming van Ru²⁺. Wanneer men nu voor een milder reductans opteert, zoals H2O2, zal de reductie slechts doorgaan tot Ru⁴⁺, Ru(IV)-oplossingen kunnen bereid worden door het extraheren van een RuO₄-oplossing in CCl₄ met een waterige H₂O₂-oplossing in 2,0 M HClO₄ [13]. Het gebruik van HNO3 en H2SO4 als zuur midden werd ook beschreven [4]. Naarmate de reductie vordert gaat het ruthenium dan over in de waterige fractie. Het uitvoeren van deze reactie in minder zure omstandigheden resulteert in de precipitatie van RuO2.xH2O. De sterk zure oplossing zal nog gezuiverd moeten worden over een ionenuitwisselingskolom. Aangezien het Ru zeer sterk vastgehouden wordt op de kolom kan dit slechts doorgaan met een rendement van kunnen waterige zestig procent. Op deze manier Ru(IV)-oplossingen gesynthetiseerd worden in sterk zuur midden met een ruthenium concentratie van 0.2 M. Indien men in basisch midden werkt, gaat de reductie van RuO4 met H2O2 slechts door tot RuO42- [4].

Ondanks het feit dat het bestaan van deze oplossingen reeds lang gekend is, bestaat er nog steeds twijfel over de structuur van het deeltje in oplossing. Initieel veronderstelde men een monomeer, maar ondertussen wordt een tetramere kern aanvaard als zijnde thermodynamisch de meest stabiele [4]. Verschillende elektrochemische studies, die het bestaan van fractionele oxidatietoestanden gelijk aan 3.25+, 3.75+ en zelfs 4.25+ voor Ru aantonen, dragen hier zeker toe bij [13, 15]. Onder welke vorm het tetramere deeltje voorkomt is echter nog niet helemaal duidelijk, al zijn er sterke aanwijzingen dat de adamantanoide structuur (zie figuur 3.3) de juiste is [16]. De samenstelling van het tetrameer kan uitgedrukt worden als zijnde $[Ru_4O_6]^{4+}{}_{(aq)}$ of als $[Ru_4(OH)_{12}]^{4+}{}_{(aq)}$. Hoewel de oxo-gebrugde structuur het protonatiegedrag van het complex beter verklaart, verkiezen toch de meeste onderzoekers voor de schrijfwijze van het hydroxocomplex [2, 4]. Het ontbreken van Ru-Ru en de afwezigheid van een merkelijke Ru-O π-binding zorgt dat een aanzienlijke elektronendichtheid behouden blijft rond zowel de O- als de Ru-kernen. Dit maakt dat de brugvormende zuurstoffen van een dergelijk tetrameer vlot een proton opnemen, zelfs in het geval van Ru4+. Tot dusver zijn er nog geen kristallijne verbindingen gekend met deze tetramere kern of afgeleiden ervan.



Figuur 3.3: Mogelijke structuren van de $Ru_4O_6^{4+}$ -kern in een Ru(IV)-oplossing [2, 17]. A) rechthoekige di- μ -oxo gebrugde structuur, B) adamantanoide structuur

Dergelijke tetramere Ru(IV)-structuren vertonen in waterige oplossing typisch een roodbruine kleur. In het UV-Vis spectrum van een dergelijke oplossing is een

karakteristieke absorptieband bij 487 nm ($\epsilon \approx 710 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) en een schouder circa 300 nm ($\epsilon \approx 2200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) aanwezig [11].

Ondanks het feit dat de tetramere kern de thermodynamisch meest stabiele vorm is, is hij nogal labiel. Onder invloed van complexatie met diverse elektrondonerende liganden kan deze kern uit elkaar vallen in monomeren of dimeren. Dit kan gepaard gaan met een reductie van het rutheniumion [2]. Eén bepaalde complexatie met een trichelaterende Co-verbinding van het tetramere Ru leidt tot de depolymersatie tot een dimeer [17]. Over het algemeen verdwijnt de karakteristieke absorbantie nabij 480 nm bij depolymerisatie van het tetramere Rucomplex [2, 4, 17].

In de literatuur wordt er melding gemaakt van bruine en groene Ru-complexen in verdund zwavelzuur midden, uitgaande van een Ru(IV)-chloro species [18]. Het betreft $KH_2[Ru_2(O.H_2O)_2(SO_4)_3]$ dat opgelost is in 0,5 M zwavelzuur. De twee rutheniumatomen hebben in dit zout een verschillende oxidatietoestand, namelijk +3 en +4.

3.1.3 Wateroplosbare Ru-complexen met organische liganden

Het overzicht van de geschiedenis van de waterige Ru-oplossingen wordt afgesloten met het werk van enkele Franse onderzoekers. R. Bittel, C. Bremard, G. Nowogrocki en G. Tridot beschrijven eind jaren zestig het oplossen van Ru in oxaalzuur en citroenzuur midden [19, 20]. De oplossingen waarvan sprake in deze werken behoren echter niet tot de specifieke waterige Ru(IV)-oplossingen waarin Ru voorkomt in een tetrameer. Het ruthenium wordt altijd in de oplossing geïntroduceerd onder de vorm van een perchloraat- of sulfaatzout, dat vervolgens volledig hydrolyseert. De complexatie van Ru³⁺ en Ru⁴⁺ met oxaalzuur en citroenzuur wordt geanalyseerd met titrimetrische en spectroscopische technieken. Op deze manier komt men tot de bevinding dat er Ru(III)[Cit]₃ en Ru(IV)[Cit]₂ complexen gevormd worden. In oxaalzuur midden wordt Ru⁴⁺ gereduceerd tot Ru³⁺ volgens de onderstaande reactievergelijking 3.1.

$$2 \operatorname{Ru}^{4+}$$
 + $\operatorname{C}_2 \operatorname{O}_4^{2^*} \longrightarrow 2 \operatorname{Ru}^{3+}$ + $2 \operatorname{CO}_2$ (3.1)

Volgens de studie complexeert Ru³⁺ initieel met oxalaationen in een 1:1 ratio volgens reactievergelijking 3.2. Indien er voldoende oxalaationen in de oplossing aanwezig zijn wordt deze verbinding omgezet tot een complex met een 3:1 oxalaat:Ru verhouding, zoals voorgesteld in 3.3.

Ru ³⁺	+	C2042-	₹	RuC ₂ O ₄ *	(3.2)	
RuC.O.*	+	2 C-0.2	=>	Bu(CoO.).3-	(3.3)	

3.2 Synthese van de waterige Ru(III)-precursor

Uit de voorgaande situering kan afgeleid worden dat het in oplossing brengen van Ru in waterig midden reeds veelvuldig onderzocht is. Vele synthesemethodes maken gebruik van risicohoudende producten en hebben bijgevolg een negatieve invloed op het milieu. Bovendien is het met de hoger beschreven bereidingsroutes vaak mogelijk dat naast Ru nog andere metaalionen in de oplossing aanwezig zijn. De aanwezigheid van vreemde metaalionen is natuurlijk zeer ongewenst aangezien op die wijze geen fasezuivere RuO₂ en SrRuO₃ poeders en dunne films geprepareerd kunnen worden. Daarenboven is het meestal niet mogelijk om oplossingen met een hoge Ru-concentratie te bereiden. De mogelijkheid om stabiele oplossingen met een hoge metaalionconcentratie te bereiden is essentieel om dunne films te bereiden. Dit zal verderop in dit werk nog besproken worden. Geen van de hoger beschreven waterige Ru-oplossingen kan dus dienst doen als precursor voor de bereiding van RuO₂ en SrRuO₃ poeders en dunne films. Zodoende werd er in het kader van dit doctoraatsonderzoek een nieuwe waterige Ru(III)-precursor ontwikkeld.

3.2.1 De keuze van het uitgangsproduct

Zoals zojuist al aangegeven is, wordt vaak geopteerd voor RuO₄ als rutheniumbron. Van deze stof is echter geweten dat het een uiterst agressief oxidans is dat onder andere in de microbiologie voor de fixatie van weefsel gebruikt wordt. RuO₄ heeft een zeer lage smelttemperatuur van 25,5 °C [21], is matig oplosbaar in water [22] en gedraagt zich bij oplossen als een zwak zuur zoals weergegeven door de volgende reactievergelijkingen [4].

RuO ₄	+	H ₂ O	\rightarrow	RuO ₃ (OH) ₂	(3.4)
		and the second			

RuO₃(OH)₂

In basisch midden is reductie tot perruthenaat- en ruthenaationen mogelijk, afhankelijk van de temperatuur en de baseconcentratie. Met de juiste ligandkeuze en optimalisatie van de zuurtegraad van de oplossing moet het dus mogelijk zijn uitgaande van het tetraoxide een waterige oplossing te bereiden die geschikt zou zijn als precursor.

RuO4(OH)

H⁺

(3.5)

Aangezien het de doelstelling is van de waterige oplossing-gel methode om ecologisch verantwoord te werken is RuO₄ echter geen geschikt uitgangsmateriaal. Het is een uiterst giftig product en gebruik ervan brengt grote risico's met zich mee [7].

Ook de Ru-halogeniden, meestal gehydrateerd, zijn veelgebruikte "lead-ins" in de Ru-chemie [2]. Deze stoffen, met RuCl₃.xH₂O op kop, zijn rechtstreeks oplosbaar in water wat opties biedt naar de waterige oplossing-gel methode toe. In water komen echter vele anionen voor waarin CI covalent gebonden is aan Ru. Dit maakt dat de aanwezigheid van CI in de uiteindelijke precursoroplossing moeilijk te

vermijden zal zijn. De contaminatie met deze chlooratomen kan nefaste gevolgen hebben voor zowel de morfologische als de elektrische eigenschappen van het finale materiaal. Uitgangsproducten die halogeenatomen bevatten kunnen dus best vermeden worden.

Een andere voor de hand liggende keuze wanneer een waterige Ru-oplossing geprepareerd dient te worden zou het gebruik van een Ru-nitrosylverbinding zijn. Er is geen ander element dan Ru dat een rijkere verzameling nitrosylverbindingen heeft [4]. Het Ru(NO)(NO₃)₃ is zelfs commercieel verkrijgbaar in een waterige, zij het laag geconcentreerde, oplossing. Deze waterige Ru(NO)(NO₃)₃-oplossing wordt aangewend voor de chemische oplossingdepositie van RuO₂ en SrRuO₃ dunne films [23, 24]. Om de afzetting van een kwalitatief goede film te realiseren bleek het vereist om de waterige Ru-nitrosyloplossing te mengen met 2-methoxyethanol, een organisch solvent dat de kwalijke reputatie met zich meedraagt teratogeen te zijn.

Het gebruik van Ru(NO)(NO₃)₃ als uitgangsmateriaal impliceert de introductie van een grote hoeveelheid stikstof. Deze stikstof zal volledig verwijderd worden tijdens de thermische behandeling van het precursorgel. De vrijstelling van schadelijke nitreuse dampen is hierbij onvermijdelijk. De mogelijkheid bestaat dat dit gebeurt onder de vorm van NO dat schade kan toebrengen aan menselijk DNA, indien het in grote concentraties opgenomen wordt [25]. Dit alles maakt dat ook deze groep van Ru-verbindingen liever niet als startproduct gehanteerd wordt in deze waterige oplossing-gel syntheseroute.

Als alternatief is in dit doctoraatsonderzoek getracht om uitgaande van commercieel verkrijgbare stabiele oxides, zoals RuO₂ of het gehydrateerde RuO₂.xH₂O, een waterige precursor te bereiden. Deze oxides bleken echter te inert te zijn om te reageren, zelfs met sterke zuren als HNO₃ en HClO₄. Latere experimenten toonden aan dat vers geprecipiteerde gehydrateerde Ru-oxides wel oplosbaar zijn. De voorgeschiedenis die de commerciële poeders ondergaan hebben heeft blijkbaar een zodanige invloed dat ze kinetisch inert zijn. Bijgevolg zijn deze producten ook niet geschikt als startreagens.

"Welk product is dan wel geschikt als Ru-bron?" kan men zich afvragen. Best zou dit een verbinding zijn die oplosbaar is in water en die enkel koolstof-, zuurstofen/of waterstofatomen bevat naast het metaalion. Op deze manier zijn er enkel atomen aanwezig die bij de warmtebehandeling als gasvormige, niet polluerende moleculen uitgestoten kunnen worden. Een dergelijk product is echter niet op de markt. Daarom is uitgegaan van ruthenium(III)acetylacetonaat, Ru(acac)₃. Deze stof is echter niet wateroplosbaar maar voldoet wel aan alle andere criteria. Gezien het schaarse voorkomen van Ru, samen met de andere platinametalen, is de kostprijs van exotische Ru-complexen extreem hoog. Dit complex is echter één van de minst prijzige. Ru(acac)₃ is dus een relatief goedkope Ru-verbinding. Verder brengt deze stof geen andere metaalionen dan Ru in oplossing en de stoffen die naast Ru in oplossing gebracht worden kunnen bij aanvaardbare temperaturen verwijderd worden.

3.2.2 De synthese van de waterige Ru(III)-precursor [26, 27]

Onderstaande figuur 3.4 geeft de in dit onderzoeksproject ontwikkelde syntheseroute van de waterige Ru(III)-precursor weer. Als *eerste stap* wordt in een grote beker een suspensie van water, citroenzuur en ruthenium(III)acetylacetonaat bereid. Hiertoe voegt men ongeveer 2,0 g Ru(acac)₃ toe aan 20 ml water waarin reeds ongeveer 3,0 g citroenzuur is opgelost. Er wordt voor gezorgd dat de citroenzuur:Ru ratio 3:1 bedraagt. Aangezien het acetylacetonaat niet oplosbaar is in water, wordt er een zure suspensie bekomen in citroenzuur midden. Deze suspensie wordt al roerend bij 40 °C gebracht.

Vervolgens wordt, in een *tweede stap*, in kleine porties een 35 % waterstofperoxide-oplossing toegevoegd aan de verwarmde suspensie. Initieel heeft dit enkel een invloed op de vaste fase van de suspensie. Het Ru(acac)₃ poeder wordt als het ware een slurry die boven op de waterige citroenzuur-oplossing drijft. Kort nadat dit stadium bereikt is begint het Ru langzamerhand op te lossen. Dit gaat gepaard met een grote vrijstelling van warmte en hevig bruisen van de oplossing. In deze fase van de precursorsynthese wordt de hoeveelheid H₂O₂ beperkt tot 2 ml per toediening en wordt er slechts opnieuw waterstofperoxide toegevoegd als het bruisen stopt. Na toedienen van een zestigtal ml waterstofperoxide (\approx 120 eq t.o.v. Ru) wordt een heldere oplossing verkregen. Deze is roodbruin van kleur en heeft een pH van 1,9. Teneinde te verzekeren dat er geen ongereageerd Ru(acac)₃ meer in de precursoroplossing aanwezig is, wordt deze over een 0,1 µm filter gefiltreerd.



Figuur 3.4: Stroomdiagram voor de waterige Ru(III)-precursorsynthese.

Daarna, in de *derde en laatste stap* van de synthese, wordt de oplossing verwarmd in een rondbodemkolf tot een temperatuur van 90 °C. Na refluxeren gedurende vier uren wordt een kleuromslag van de oplossing van roodbruin naar donkergroen

waargenomen. De zuurtegraad van de oplossing bedraagt 1,5 na deze stap. De aldus bereide oplossingen zijn gedurende de hele periode van dit onderzoek stabiel gebleven.

Tengevolge van de zeer exotherme redoxreacties waarbij H_2O_2 betrokken is tijdens de tweede stap van de precursorsynthese, loopt de temperatuur van het reactiemengsel lokaal op tot circa 80 °C. De gasevolutie boven de precursorvloeistof werd bemonsterd met behulp van massaspectrometrie. Door de dampen boven de precursoroplossing naar het capillair van de spectrometer te leiden, kon nagegaan worden welke gassen vrijgesteld worden na toediening van H_2O_2 .



Figuur 3.5: MS-signaal van CO₂ opgenomen tijdens de tweede stap van de precursorbereiding.

Figuur 3.5 laat het verloop voor CO2 zien. Initieel wordt een stabiel signaal waargenomen. Na een achttal minuten komt de reactie echter op gang en merkt men een sterke stijging van het signaal. Dit gebeurt simultaan met de eerder besproken warmteontwikkeling. Het uitdoven van de reactie met H2O2 gaat gepaard met de waargenomen daling van het signaal. Elke volgende toediening van 2 ml H2O2 kan afgelezen worden in de figuur als een stijging van de ion m/z abundantie. Hieruit kan afgeleid worden dat er organisch materiaal door geoxideerd waterstofperoxide wordt. Op deze manier zullen de acetylacetonaatliganden rond het Ru verwijderd worden, zodanig dat het metaalion betrokken kan worden in een wateroplosbaar complex.

3.2.3 Modificaties aan de waterige Ru(III)-precursorbereiding

Een eerste feit is dat in de precursorsynthese, zoals ze initieel ontwikkeld werd, uitgegaan wordt van een suspensie, wat zijn weerslag heeft op de reproduceerbaarheid van dit proces. Een tweede punt is dat door het toedienen van het waterstofperoxide per twee ml met een pipet er telkens lokale overmaten van dit reagens in de suspensie ontstaan. Dit zorgt voor nog een extra oncontroleerbare parameter in de synthese zoals ze juist werd voorgesteld. Teneinde zoveel mogelijk parameters nauwkeurig te controleren werd de synthese aangepast [28]. Een eerste modificatie hield in dat rutheniumacetylacetonaat opgelost zou worden in een organisch solvent alvorens gemengd te worden met de waterige citroenzuuroplossing. Het geselecteerde solvent zal aan een aantal voorwaarden moeten voldoen. In eerste instantie moet het uitgangsproduct goed oplosbaar ziin in dit medium. Ten tweede moet het solvent goed mengbaar ziin met water teneinde een homogeen systeem te bekomen. Een laatste, maar zeker niet de minste, voorwaarde is dat het solvent na de precursorbereiding ook weer terug verwijderd kan worden uit de oplossing. Het betreft immers nog altijd de bereiding van een waterige precursoroplossing. Ethanol voldoet aan de eerste 2 gestelde voorwaarden maar vormt echter een azeotroop met water. Dit maakt dat dit alcohol eens geïntroduceerd nooit meer volledig uit de precursoroplossing verwiiderd kan worden. Aceton echter voldoet wel aan alle criteria. De acetylacetonaatliganden zijn in feite het product van een aldolcondensatie van twee acetonmoleculen. Dit maakt dat de Ru(acac)₃ goed oplosbaar is in dit medium. Verder is aceton perfect mengbaar met water, zodanig dat alle reagentia in één fase kunnen gebracht worden. Een ander feit is dat de kooktemperatuur van aceton, 56 °C, lager is dan die van water [29]. Aangezien het ook geen azeotroop met water vormt kan het dus volledig uit de oplossing verdampt worden nadat de precursor bereid is.

Om aan het tweede probleem tegemoet te komen werd het waterstofperoxide nu niet meer met een pipet toegevoegd, maar met een toevoegtrechter. Dit maakt een continu gelijkmatige toevoegsnelheid mogelijk. Er is gekozen om deze op één druppel per tien seconden in te stellen.

Sinds de aanpassingen ingevoerd zijn, werd er ook geopteerd om steeds een even grote hoeveelheid uitgangsproduct in oplossing te brengen. Bij al deze bereidingen is er uitgegaan van circa 10 g rutheniumacetylacetonaat opgelost in 80 ml aceton. Hieraan wordt 14,46 g citroenzuur, opgelost in 20 ml water, toegevoegd teneinde de 3:1 ratio citroenzuur:Ru te waarborgen (zie figuur 3.6A). Deze homogene oplossing wordt al roerend op 40 °C gebracht in een oliebad. De kraan van de toevoegtrechter wordt zodanig afgesteld dat er één druppel H_2O_2 per tien seconden met de precursoroplossing gemengd wordt.



Figuur 3.6: Schematische weergave van de gemodificeerde werkwijze voor de Ru(III)-precursorbereiding. A) het toevoegen van de oplossingen B) het afstellen van de toevoegtrechter met H₂O₂.

De werkopstelling wordt schematisch weergegeven in figuur 3.6B. De warmte die vrijkomt bij de optredende redoxreacties zorgt er voor dat het mengsel gaat koken en dus onafgebroken gerefluxeerd wordt. Merk op dat met deze nieuwe methode er veel minder equivalenten H_2O_2 verbruikt worden dan langs de originele syntheseweg. Nu zijn er slechts 70 equivalenten H_2O_2 nodig om al het Ru op te nemen in een wateroplosbaar complex. De meer homogene menging heeft als invloed dat de reactieomstandigheden veel minder heftig zijn dan voorheen. Nadat al het H_2O_2 is toegedruppeld, wordt de temperatuur van de oplossing verhoogd tot 90 °C. Een viertal uren durende refluxstap zorgt weer voor de kleuromslag naar donkergroen.

Een bijkomende stap in de syntheseroute is het verdampen van de toegevoegde hoeveelheid aceton. Dit gebeurt door de oplossing te verwarmen bij 95 °C onder continue afzulging tot er ongeveer 30 ml overblijft. Op deze manier wordt een stabiele waterige precursoroplossing bekomen met een Ru-concentratie van ongeveer 0,8 M. De concentratie kan desgewenst nog verhoogd worden zonder dat dit een invloed heeft op de stabiliteit van de oplossing. De pH van een dergelijke oplossing bedraagt 1,0.



Figuur 3.7: Stroomdiagram voor de gemodificeerde Ru(III)-precursorbereiding.

3.2.4 Karakterisering van de Ru(III)-precursor

Initieel waren er vermoedens dat de waterige Ru-precursor gesynthetiseerd in dit onderzoeksproject lid was van de Ru(IV)-oplossingen. Er manifesteerden zich in de bereiding enkele fenomenen die deze veronderstelling kracht bijzetten. Zoals in paragraaf 3.1.2 reeds aangegeven, hebben waterige Ru(IV)-oplossingen typisch een roodbruine kleur. De kleuromslag bij reflux zou een polymerisatie/depolymerisatie-evenwicht kunnen zijn. Om de aard van de gesynthetiseerde precursoroplossing te achterhalen zijn er daarom EXAFS ("extended X-ray absorption fine structure") metingen uitgevoerd. Met behulp van EXAFS is het mogelijk om structurele informatie in te winnen over de omringing van een metaalion, zelfs wanneer dit zich in een amorfe of in een vloeibare toestand bevindt. Voor een meer uitgebreide beschrijving van de techniek wordt verwezen naar gespecialiseerde literatuur [30, 31]. De uitgevoerde experimenten hadden als doel de structuur van het deeltje in oplossing te achterhalen en een antwoord te vinden op de vraag wat er gebeurt tijdens de refluxstap in de precursorbereiding. Tevens werd er getracht te achterhalen welke transformaties optreden bij de gelvorming van de oplossing. Hiertoe werden verschillende precursoroplossingen gesynthetiseerd.

3.2.4.1 De bepaling van de Ru-oxidatietoestand met behulp van XANES-metingen [32]

XANES is de afkorting voor "X-ray absorption near-edge structure" en is nauw verwant met EXAFS-metingen. Ieder element vertoont een aantal absorptieranden voor monochromatische X-stralen in functie van de energie van die straling. Figuur 3.8 toont het absorptiespectrum aan de K-absorptierand van een Ruprecursoroplossing. XANES kan uitgevoerd worden in het lager gelegen energiegebied van het absorptiespectrum terwijl EXAFS zich manifesteert in het gedeelte bij hogere energie.



Figuur 3.8: K-edge absorptiespectrum van Ru-precursoroplossing waarin de XANES- en EXAFS-delen zijn aangeduid.

Terwijl voor EXAFS lage resolutie spectra (~ 6eV) voldoen, is een hogere resolutie noodzakelijk voor XANES. Structurele informatie wordt hier immers ingewonnen aan de hand van de verschuiving van de absorptieplek ($\Delta E \ge 0.2 \text{ eV}$) of uit de opsplitsing van deze piek. XANES is, in tegenstelling tot X-stralen foto-elektron spectroscopie (XPS), geen directe methode voor de bepaling van de oxidatietoestand van een element. XPS geeft over het algemeen wel een directe maat voor de bindingsenergie van kernelektronen. XPS is echter een oppervlakteanalysetechniek, en geeft dus geen beeld van het volledige staal. Verder kan complexatie een dusdanige invloed op de elektronenwolk van een atoom hebben dat er ook voor XPS een verschuiving op de energie-as optreedt (zie paragraaf 4.1.5). Wat XANES betreft, hebben verschillende studies aangetoond dat de energieverschulving van de initiële stijging van de absorptierand (absorption threshold) lineair afhankelijk is van de bindingsenergie van de kernelektronen [32-34]. In K-edge XANES van transitiemetalen is de excitatie van kernelektronen dikwiils zeer zwak en is de absorption threshold bigevolg niet goed gedefinieerd. Bij de "rising edge", de energie op halve hoogte van de absorptierand, daarentegen is de afhankelijkheid niet lineair. Maar om de voorgenoemde reden wordt toch dikwijls voor deze waarde geopteerd om verschillen in oxidatietoestand van het absorberende atoom aan te tonen.

Alle absorptiemetingen zijn uitgevoerd in transmissiemode nabij de Ru K-edge, (22117 eV). De stapgrootte (~1 eV) van de metingen is te groot om XANES structuurbepalingen uit te voeren maar voldoet wel om een shift in oxidatietoestand waar te nemen.

Figuur 3.9 geeft de verschuiving van de rising-edge van een aantal gemeten stalen weer. Uitgezet in grafiek staan de afgeleiden naar de energie van de absorptiespectra van zowel Ru-precursoroplossingen, het precursorgel, als enkele referentieproducten.

Nauwkeurige analyse van de curven maakt duidelijk dat het maximum van de curve van de Ru-precursor samenvalt met dat van ruthenium(III)acetylacetonaat. Het overeenkomstige maximum van RuO₂ bevindt zich echter circa 2 eV hoger in energie. Aangezien bij al deze stoffen Ru quasi octaëdrisch is omringd door zuurstofatomen, mag hieruit worden afgeleid dat ruthenium zowel in het gel als in de oplossing oxidatietoestand +3 vertoont. Het uitgangsmateriaal wordt tijdens het in oplossing brengen dus niet geoxideerd.

63



Figuur 3.9: Afgeleiden naar de energie van de absorptiespectra van de Ru K-edge.

Voorts valt uit deze experimenten ontegensprekelijk af te leiden dat de kleurverandering, tijdens de refluxstap van de precursorbereiding, niet te wijten is aan een verandering van oxidatietoestand van het ruthenium in oplossing. De afgeleide van de niet-gerefluxeerde precursoroplossing is zeer gelijkvormig met die van de afgewerkte Ru-oplossing.

3.2.4.2 UV-Vis spectroscopie

De kleuromslag, van roodbruin naar donkergroen, die plaatsvindt tijdens de precursorbereiding is ook onderzocht met UV-Vis spectroscopie. Zo werden op verschillende tijdstippen tijdens de refluxstap bij 95 °C kleine stalen precursorvloeistof afgetapt. Deze werden dan onmiddellijk verdund tot een concentratie van 0,10 mM. Op deze manier worden de tijdens de refluxstap lopende processen stilgelegd. Dit is ook een geschikte concentratie om een aanvaardbaar elektronisch spectrum op te nemen.



Figuur 3.9: Weergave van de UV-Vis absorptiespectra van de waterige Ru(III)-precursor. De spectra van stalen genomen op verschillende tijdstippen tijdens de refluxstap zijn over elkaar weergegeven.

Bij de initiële roodbruine oplossing wordt een brede absorptieband waargenomen met een schlinbaar maximum bij 470 nm ($\varepsilon = 970 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Naar lagere golflengte toe stijgt de absorbantie om bij 304 nm opnieuw een plateau ($\epsilon \approx 3500$ Lmol⁻¹cm⁻¹) te hebben. Bij nog lagere golflengte is er tenslotte een sterke toename in absorbantie. Naarmate de oplossing een langere tijd gerefluxeerd is, daalt de molaire extinctiecoefficient bii 470 nm, tot hij gelijk wordt aan 250 Lmol⁻¹cm⁻¹. Simultaan ontstaat er een maximum bij 304 nm waarbij ε stijot tot ongeveer 4700 Lmol1cm1.

Ondanks het verschil in oxidatietoestand van Ru, is de overeenkomst tussen het absorptiespectrum van de initiële roodbruine precursoroplossing en de resultaten van Gortsema et al., in paragraaf 3.1.2, treffend [11]. Hierin worden veranderingen van de absorbantie nabij 300 nm toegeschreven aan protoneringsevenwichten van het Ru-deeltje in oplossing. De sterke absorbantietoename bij 304 nm is dan mogelijk toe te schrijven aan een deprotonering, gezien het feit dat tijdens de refluxstap van de Ru(III)-precursor een pH-daling plaatsvindt. Het verdwijnen van de absorptieband bij 470 nm bij de Ru(III)-precursor kan hieraan gerelateerd zijn. Het is echter ook mogelijk dat deze absorptieafname te wijten is aan het depolymeriseren van een tetramere structuur, zoals dat voor Ru(IV)-oplossingen al eerder werd verklaard [2, 4, 17]. Bovendien stelden D'Olieslager et al. soortgelijke spectrometrische veranderingen ook al vast bij de depolymerisatie tot een dimeer van een door elektrochemische reductie bekomen Ru(III)-tetrameer [35]. Een redoxreactie tijdens de refluxstap waarin Ru betrokken is kan in ieder geval

65

uitgesloten worden, zoals de XANES-resultaten aantonen. Het kan natuurlijk ook zijn dat de coördinatie van de Ru-ionen wijzigt, bijvoorbeeld door een deprotonatie zonder dat er sprake is van een polymerisatie/depolymerisatie evenwicht.

3.2.4.3 Structuuranalyse met behulp van EXAFS-metingen

De besproken EXAFS-experimenten werden uitgevoerd aan het Dubble-station in de ESRF synchrotronfaciliteit te Grenoble. Een eerste feit dat aangetoond kan worden aan de hand van deze experimenten is dat met de oorspronkelijke en de aangepaste synthesemethode identieke oplossingen bereid worden wat de omringing van Ru betreft.

Tot dusver is er voornamelijk werk verricht naar de opheldering van de structuur van het Ru-deeltje in de uiteindelijke donkergroene precursoroplossing. Het lijkt een zekerheid dat Ru octaëdrisch omringd is door zuurstofatomen in de oplossing. In de Ru-literatuur wordt gerapporteerd dat Ru in alle complexen waarin het oxidatietoestand +3 vertoont immers octaëdrisch omringd wordt. Verder wijst de fit van het Fourier-getransormeerde EXAFS-signaal op de aanwezigheid van één Ru-buuratoom op circa 0,3 nm afstand. Deze gegevens staan weergegeven in figuur 3.10 en tabel 3.1. Dit zou betekenen dat Ru zich in een bimetallisch complex bevindt in de Ru(III)-precursor.



Figuur 3.10: De volle lijn stelt de Fourier-transform intensiteit (radiale elektronendichtheid) rond Ru(III) voor berekend uit het genormaliseerde EXAFS-spectrum van de waterige Ru(III)-oplossing, de onderbroken lijn stelt het gefitte spectrum voor.

Ru buuratoom	# buren	d (Å)	σ² (Ų)
0	6,0(0)	2,05(1)	0,004(1)
C	6,1(9)	2,44(1)	0,004(1)
C	3,7(9)	2,70(1)	0.002(1)
Ru	1,0(5)	3,03(1)	0,009(4)

Tabel 3.1: Toekenning van de afstanden aan de Ru-buuratomen aan de hand van EXAFS analyse.

3.3 Samenvatting en conclusie

De Ru-precursorroute ontwikkeld in dit onderzoeksproject vertoont talrijke voordelen ten opzichte van andere gekende syntheses van waterige Ru-oplossingen. In deze precursorsynthese worden risicovolle reagentia, die een gevaar voor de gezondheid inhouden, vermeden. Bovendien biedt de methode een alternatief voor enkele zeer omslachtige syntheseroutes. Behoudens de kost van de Ru-bron, die onontkoombaar is, wordt de knip goed op de beurs gehouden, onder andere door zuiveringsstappen te vermijden. Uitgaande van rutheniumacetylacetonaat bleek het mogelijk een waterige Ru-precursor te bereiden in citroenzuur midden. De liganden van het uitgangsproduct worden hierbij geoxideerd tot onder andere CO2 terwijl er een wateroplosbaar Ru-bevattend molecule wordt gesynthetiseerd. De optimalisering van de initiële syntheseomstandigheden maakt dat dit op goed gecontroleerde en reproduceerbare wijze kan gebeuren. Ondanks het feit dat het structuuronderzoek naar het Ru-complex in oplossing met behulp van X-stralen absorptie zich nog niet in een finaal stadium bevindt, zijn toch reeds enkele conclusies mogelijk. XANES gegevens toonden aan dat de oxidatietoestand van Ru +3 bedraagt. Daarnaast lijken de eerste gefitte EXAFS resultaten erop te wijzen dat in de gerefluxeerde precursoroplossing Ru voorkomt in een dimeer complex. De eerste coördinatiesfeer van een Ru(III)-ion bestaat daarin meer dan waarschijnlijk uit een octaëdrische zuurstofomringing.

3.4 Referenties bij hoofdstuk 3

- 1. C. R. Hammond, CRC Handbook of Chemistry and Physics 83rd edition, 2002, 4-26
- D. T. Richens, The chemistry of aqua-lons, John Wiley & sons, Chichester, 1997
- E. Seddon , K. Seddon, *The chemistry of Ruthenium*, Elsevier science publication, Amsterdam, 1984
- 4. J. A. Rard, Chemical Reviews, 85, 1985, 1
- 5. P. Bernard, H. B. Burgi, J. Hauser, H. Lehman, A. Ludi, Inorganic Chemistry, 21, 1982, 3936
- 6. P. Bernard, M. Biner, A. Ludi, Polyhedron, 8, 1990, 1095
- 7. http://msds.ehs.cornell.edu/msds/msdsdod/a479/m239145.htm
- P. Wehner, J. C. Hindman, *Journal of the American Chemical Society*, 72, 1950, 3911
- L. W. Niedrach, A. D. Tevebaugh, Journal of the American Chemical Society, 73, 1951, 2385
- D. K. Atwood, T. De Vries, Journal of the American Chemical Society, 84, 1962, 2659
- F. P. Grotsema, J. W. Cobble, Journal of the American Chemical Society, 83, 1961, 4317
- R. M. Wallace, R. C. Propst, Journal of the American Chemical Society, 86, 1964, 2418
- 13. A. Patel, D. T. Richens, Inorganic Chemistry, 30, 1991, 3789
- 14. J. P. Deloume, G. Duc, G. Thomas-David, Polyhedron, 4, 1985, 875
- 15. L. Heerman, H. Van Nijen, W. D'Olieslager, *Inorganic Chemistry*, 27, 1988, 4320
- 16. J. R. Osman, J. A. Crayston, D. T. Richens, *Inorganic Chemistry*, 37, 1998, 1665
- J. M. Power, K. Evertz, L. henling, R. Marsh, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Inorganic Chemistry*, 29, 1990, 5058
- A. M. Orlov, Y. S. Shirokov, I. V. Kunaeva, N. N. Chalisova, T. A. Fomina, Russian Journal of Inorganic Chemistry English Translation, 24, 1979, 1373
- R. Bittel, C. Bremard, G. Nowogrocki, G. Tridot, Bulletin de la chimique de France, 11, 1969, 3824
- 20. R. Bittel, C. Bremard, G. Nowogrocki, G. Tridot, *Bulletin de la chimique de France*, 11, 1969, 3830
- 21. CRC Handbook of Chemistry and Physics 83rd edition, 2002, 4-80

- 22. CRC Handbook of Chemistry and Physics 52nd edition, 1971, B-131
- J. H. Yi, P. Thomas, M. Manier, J. P. Mercurio, *Journal de Physique IV*, 8, 1998, 45
- J. P. Mercurio, J. H. Yi, M. Manier, P. Thomas, Journal of Alloys and Compounds, 308, 2000, 77
- M. Didier, S. Bursztajn, E. Adamec, L. Passani, R. A. Nixon, J. T. Coyle, J. Y. Wei, S. A. Berman, *Journal of Neuroscience*, 16, 1996, 2238
- J. Pagnaer, D. Nelis, D. Mondelaers, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L. C. Van Poucke, *Journal of the European Chemical Society*, 24, 2004, 919
- 27. J. Pagnaer, P. Thune, G. Vanhoyland, J. D'Haen, I. Arčon, M. K. van Bael, H. Van den Rul, J. W. Niemantsverdriet, J. Mullens, ingediend
- J. Pagnaer, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, P. Wagner, D. J. Wouters, J. Mullens, ingediend
- 29. CRC Handbook of Chemistry and Physics 52nd edition, 1971, C-455
- E. A. Stern in X-ray absorption: Principles, Applications, Techniques of: EXAFS, SEXAFS and XANES, D. C. Koningsberger, R. Prins (Eds.), John Wiley & sons, New York, 1988
- T. K. Boon, EXAFS: Basic Principles and Data Analysis, Springer-Verlag, Berlijn, 1986
- A. Bianconi in X-ray absorption: Principles, Applications, Techniques of : EXAFS, SEXAFS and XANES, D. C. Koningsberger, R. Prins (Eds.), John Wiley & sons, New York, 1988
- I. Arčon, B. Mirtič, A. Kodre, Journal of the American Ceramic Society. 81, 1998, 222
- M. Belli, A. Scafati, A. Bianconi, S. Mobilio, L. Palladino, A. Reale, E. Burattini, Solid State Communications, 25, 1980, 355
- 35. W. D'Olieslager, L. Heerman, M. Clarysse, Polyhedron, 2, 1983, 1107



Hoofdstuk 4

De bereiding van poeders van RuO₂, SrRuO₃ en La_{1-x}Sr_xCoO₃

In de inleidende paragraaf betreffende de sol-gel synthese (zie paragraaf 2.5.2.2) via het oplossen van waterige metaalchelaten zijn een aantal knelpunten aangehaald waar de synthese van een keramisch product fout kan gaan. Het maken van een stabiele oplossing, het verkrijgen van goed geleringsgedrag, het behouden van de bekomen homogeniteit tijdens elke fase van de productbereiding en het vinden van de geschikte warmtebehandeling zijn de voornaamste moeilijkheden die zich stellen. In dit hoofdstuk zal naar voren gebracht worden welke problemen zich in de praktijk stelden bij de poedersynthese van RuO2, SrRuO₃ en La_{1-x}Sr_xCoO₃, en hoe dit kan worden ondervangen. De driifveer om als chelaterend ligand voornamelijk voor citroenzuur te kiezen, is reeds toegelicht in eerder gepubliceerde doctoraatsverhandelingen binnen onze onderzoeksgroep. De vier voornaamste redenen zijn de volgende: 1) citroenzuur kan met meerdere functionele groepen tegelijkertijd coördineren aan een metaalion en op die manier de hydrolyse- en condensatiereacties in waterig midden vertragen; 2) voor vele metaalionen is de vorming van een amorf gel mogelijk indien ze gecomplexeerd zijn met citroenzuur; 3) citroenzuur is een organisch molecule dat volledig verwijderd kan worden uit de gelmatrix bij relatief lage temperaturen; 4) de goedkope kostprijs van citroenzuur. Het ontbindingsmechanisme van de waterige metaalion-citraat precursoren is reeds intensief bestudeerd en volledig doorgrond. Voor voor meer details omtrent de keuze citroenzuur het en ontbindingsmechanisme van dit soort precursoren wordt dan ook naar deze werken verwezen [1-4].

De grote lijnen van dit hoofdstuk, waarin de studie van de vorming van poeders van RuO₂, SrRuO₃ en (La_{1-x}Sr_x)CoO₃ beschreven is, worden uitgezet door drie analysetechnieken: thermogravimetrische analyse (TGA), transmissie elektronen microscopie (TEM) en X-stralen diffractiemetingen (XRD). TGA wordt in dit werk vooral aangewend om na te gaan waaruit het gel bestaat en bij welke temperaturen de verschillende ontbindingsstappen gebeuren. Verder zal met behulp van TEM de homogeniteit van de gelen tijdens verschillende stadia van de ontbinding gecontroleerd worden. Tenslotte kan via XRD de vorming van kristallijne fases tijdens de ontbinding van het gel gevolgd worden. Specifiek voor RuO₂ werd de fasevorming ook bestudeerd met X-stralen foto-elektron spectroscopie. Om de leesbaarheid van dit werk de verbeteren werden de experimenten per materiaal gegroepeerd.

4.1 De fasevorming van RuO₂ poeders

De precursorbereiding van de Ru(III)-oplossing gebruikt in dit werk voor de synthese van RuO₂ poeders is reeds uitgebreid besproken in het voorgaande hoofdstuk. Het dient vermeld te worden dat voor de synthese van de RuO₂ poeders steeds uitgegaan werd van precursoroplossingen die op de oorspronkelijke manier (zie paragraaf 3.2.2) bereid zijn.

4.1.1 De stabiliteit van de Ru(III)-precursor

In het vorige hoofdstuk is reeds vermeld dat er geen neerslagvorming optreedt in een zure Ru(III)-precursor in functie van de tijd. Ook bij concentraties groter dan 1,0 M is de precursor stabiel in de tijd wanneer de pH ongeveer gelijk is aan 1.

De gegevens van een stabiliteitstest van de Ru(III)-precursor in functie van de zuurtegraad van de oplossing zijn weergegeven in tabel 4.1. De pH van een donkergroene Ru-oplossing wordt aangepast met NH_3 . Vervolgens werd er door aanlengen met water voor gezorgd dat alle stalen een gelijke concentratie hadden van ongeveer 0,25 M.

pH van de Ru-precursor	Stabiliteit
1,5	OK
1,9	OK
2,3	OK
2,8	OK
3,4	OK
4,0	OK
4,5	OK
5,1	OK
5,6	OK
6,2	OK
7,0	OK
8,1	Neerslag na enkele weken
8,5	Neerslag na 2 dagen
9,1	Neerslag na 12 uren

Tabel 4.1:	Weergave van de stabiliteit van de Ru(III)-precursor bij verhoging van de pH
	met NH3 uitgaande van een citroenzuur:Ru verhouding van 3:1.

Bij concentraties van circa 0,7 M echter is er bij een pH van 4,0 reeds na 24 uren neerslag in de oplossing te bemerken. De vorming van gecondenseerde Ru-deeltjes gebeurt dus ook in relatief zure oplossingen indien de Ru-concentratie hoog genoeg is. Chemisch is dit mogelijk te verklaren door een deprotonatie van de aqua- of hydroxoliganden van het dimere Ru-complex bij verhoging van de pH. Als gevolg van zo een deprotonatie kan er misschien een ongeladen deeltje gevormd worden in de waterige precursor, met neerslagvorming als gevolg. Het gebruik van een grotere hoeveelheid citroenzuur ten opzichte van Ru verhielp dit

72

niet. Wat de stabiliteit betreft van oplossingen met een citroenzuur:Ru verhouding van 4:1 werd immers dezelfde trend bekomen als de resultaten voor citroenzuur:Ru 3:1 die voorgesteld zijn in tabel 4.1.

In normale omstandigheden wordt er uitgegaan van 3 equivalenten citroenzuur ten opzichte van Ru. Wanneer er slechts van een 2:1 citroenzuur:Ru verhouding uitgegaan wordt, blijkt het niet mogelijk een oplossing te vormen op de oorspronkelijke manier. Nog voordat het Ru(acac)₃ is opgelost, valt er al een zwart neerslag in de oplossing te bemerken. Op de reden van de vorming van dit waarschijnlijk gehydrateerde Ru-oxide neerslag wordt nog teruggekomen in paragraaf 4.1.2.

De stabiliteitstests in functie van de pH van de precursoroplossing toonden aan dat het gebruik van base best volledig vermeden kan worden en dat de citroenzuur:Ru 3:1 verhouding de minimale organische inhoud is om een heldere Ru-oplossing te verkrijgen. Er is dus steeds uitgegaan van een Ru(III)-precursor bereid volgens het procédé zoals beschreven in paragraaf 3.2.2 voor de synthese van RuO₂ poeders. Hieruit wordt een helder gel bekomen na solventevaporatie in een oven bij 60 °C onder een continue luchtstroom.

4.1.2 De ontbinding van de Ru(III)-precursor bestudeerd met behulp van thermogravimetrische analyse [5]

Wanneer het hierboven besproken gel gemalen wordt in een agaatmortier levert dit een groenkleurig gelpoeder op. Dit poeder werd onderworpen aan een reeks thermische analyse-experimenten die als doel hebben het ontbindingsgedrag van de precursor te leren begrijpen en de vorming van de RuO₂ fase te optimaliseren. Thermogravimetrische analyse van het Ru(III)-precursorpoeder bij een opwarmsnelheid van 10 °C/min in droge lucht levert een resultaat op zoals getoond in figuur 4.1. Dit thermogram werd opgenomen met een TGA 951-2000 van TA-Instruments.



Figuur 4.1: Thermogravimetrische analyse van Ru(III)-precursorgel in droge lucht. Opwarmsnelheid 10 °C/min, uitgangsmassa 17,35 mg.

Opvallend in dit thermogram is de abrupte gewichtsafname bij ongeveer 200 °C die gepaard gaat met een erg exotherme reactie. Dit valt af te leiden uit het feit dat het thermokoppel in de TGA-oven op dat moment een temperatuursstijging van circa 40 °C registreert.

Karakterisering, met behulp van X-stralen diffractometrie, van het grijze poeder dat bekomen werd na opwarming tot 450 °C wijst uit dat er uitsluitend *metallisch Ru* gevormd is (zie figuur 4.2).



Figuur 4.2: X-stralen diffractogram (Co K_α-straling) van het poeder bekomen na TGA aan 10 ℃/min in droge lucht. ★) Metallisch Ru [6].

Er heeft tijdens de exotherme reactie dus een reductie van Ru³⁺ tot metallisch Ru plaatsgevonden. Voor Bi, een ander element dat zich goed laat reduceren, werden gelijksoortige fenomenen vastgesteld [4, 7, 8]. De uitleg voor deze plotse reactie is waarschijnlijk dat de verbranding van de organische matrix in het precursorgel slechts onvolledig doorgaat. Die onvolledige verbranding zorgt ervoor dat de koolstoffractie niet volledig geoxideerd wordt tot CO₂, en dat er dus ook koolstofmono-oxide vrijgesteld wordt. Op deze manier wordt er een lokale reducerende atmosfeer boven het gel gecreëerd die kan instaan voor de reductie van Ru. De warmte die hierbij vrijkomt, zet de kettingreactie in gang. De onvolledige verbranding van de gelmatrix zal doorgaan tot er geen brandstof (organische massa) meer over is en de reducerende atmosfeer die het gevolg is van de onvolledige verbranding maakt de vorming van metallisch Ru mogelijk. Vanuit dit punt zijn er meerdere opties om de precursorontbinding van het Ru(III)gel te optimaliseren met als doel fasezuiver RuO₂ te bekomen.

Een eerste mogelijkheid is het verlagen van de zuurstofgas-partieeldruk tijdens de ontbinding. Het effect van een dergelijke verlaging is te zien in de thermogrammen weergegeven in figuur 4.3. De temperatuurscurve die is toegevoegd geeft de geprogrammeerde temperatuur weer. (Anders diende er voor ieder ontbindingsprofiel een aparte temperatuurcurve weergegeven te worden, wat ten koste zou gaan van de overzichtelijkheid.) De experimenten zijn opgenomen met een opwarmsnelheid van 5 °C/min om de verbranding van de organische stoffen in het gel al gedeeltelijk te vertragen. Daar tijdens de hevige ontbrandingsreactie dikwijls een hoeveelheid poeder uit het TG-pannetje valt, varieert het eindgewicht van de verschillende metingen nogal sterk. Dit gedeelte van het thermogram werd daarom niet weergegeven in figuur 4.3.



Figuur 4.3: Thermogravimetrische analyses van Ru(III)-precursorgel met variërende O₂-partieeldruk. Opwarmsnelheid 5 °C/min, Uitgangsmassa ~ 35 mg.

Het valt op dat naargelang de O2-partieeldruk in de atmosfeer daalt de ontbrandingstemperatuur, waarbij de plotselinge gewichtsafname plaatsvindt, toeneemt. In droge lucht gebeurt dit bij 170 °C terwijl in een 2,5 procentige zuurstofatmosfeer de kettingreactie pas start bij circa 230 °C. Een verdere reductie van het zuurstofgehalte tot 1 % levert echter geen beter resultaat op. Door een warmtebehandeling uit te voeren in inerte atmosfeer (N2) wordt de ontbranding wel voorkomen, doch dit resulteert ook in de vorming van metallisch Ru. Er kan dus besloten worden dat het verlagen van het zuurstofgehalte in de ontbindingsatmosfeer niet voldoende is om tot de vorming van fasezuiver RuO2 te komen.

Een succesvolle manier waarop de vorming van fasezuiver RuO₂ wel gerealiseerd kan worden is door aanpassen van het opwarmprofiel. Het vinden van een geschikt opwarmprofiel kan gebeuren met behulp van een hoge resolutie TGAoven. Bij HR-TGA wordt het warmteprofiel automatisch bijgestuurd door het computerprogramma indien dit niet meer aan de gestelde voorwaarden voldoet. Het opleggen van een bepaalde maximale en minimale ontbindingssnelheid zorgt ervoor dat het organische netwerk van de gel ontbonden wordt zonder dat er een reducerende atmosfeer gecreëerd wordt. Dit wordt geïllustreerd in figuur 4.4. De manier waarop de oven geprogrammeerd is, wordt verduidelijkt in de tabel.

Dit programma zorgt ervoor dat tussen 100 °C tot 250 °C de gewichtsafname per minuut gecontroleerd wordt en wanneer deze de waarde van 0,5 %/min nog niet heeft overschreden de oven opgewarmd wordt aan 1 °C per minuut. Eens de 0,5 %/min overschreden gaat het programma over tot een isotherme periode, of zelfs afkoeling, totdat de ontbindingsnelheid kleiner wordt dan 0,25 %/min.



Figuur 4.4: Opname van de ontbinding van Ru(III)-precursorgel in droge lucht met behulp van de hoge resolutie TGA-oven. Het opgelegde programma is uitgeschreven in de tabel rechts. Uitgangsmassa 4,343 mg.

Het gevolgde opwarmprofiel maakt duidelijk dat de ontbinding van het gel vooral in de eerste 100 minuten gecontroleerd dient te worden. In die tijd wordt er omstreeks 40 % van de oorspronkelijke massa verwijderd uit het gel. In het vervolg van de analyse wordt de vooropgestelde ontbindingsnelheid niet meer overschreden. Op deze manier rest er na de warmtebehandeling nog 48,7 % van de oorspronkelijke massa. Dit eindproduct is een zwart poeder dat meer dan waarschijnlijk RuO₂ is. Aangezien er slechts een minuscule hoeveelheid gelpoeder gebruikt werd is dit niet te verifiëren met XRD.

HR-TGA is echter geen synthesemethode maar een analysetechniek. Indien een grotere hoeveelheid gelpoeder omgezet dient te worden is dit niet mogelijk met hoge resolutie thermogravimetrie. Indien er meer precursorgel in de HR-TGA-oven gebracht wordt, dan vormt dit poeder namelijk een hoopje. Hierin loopt, tijdens de ontbinding, de temperatuur iets hoger op dan in de atmosfeer boven het monster. Op deze wijze zou dan de reductie van Ru toch terug op gang kunnen geraken met de nefaste gevolgen van dien. In dat geval zouden de ingestelde grenzen aangepast moeten worden. Er mag derhalve niet uit het oog verloren worden dat in deze modus de staalhoeveelheid en manier waarop het staal in de HR-TGA-oven gebracht wordt een niet te verwaarlozen invloed zullen uitoefenen op het gevolgde temperatuursprofiel.

De informatie die de hoge-resolutie thermogravimetrische analyse opleverde kan echter wel gebruikt worden om het warmteprofiel aan te passen. Uit de voorgaande experimenten kan afgeleid worden dat de verbranding vertraagd dient te worden om tot een volledige, gelijkmatige ontbinding van het precursorgel te komen. Het vertragen van de ontbindingssnelheid van het gel kan ook gerealiseerd worden door het inbouwen van isotherme periodes in een warmteprofiel bij een gewone



thermogravimetrische analyse of bij behandeling van het gelpoeder in een buisoven. Een dergelijke TG analyse wordt getoond in figuur 4.5.

Figuur 4.5: Aanpassing van het ontbindingsprofiel van Ru(III)-precursorgel in droge lucht door de introductie van isotherme periodes. Uitgangsmassa 31,2 mg.

In deze analyse wordt na opwarming boven 250 °C een stabiele massa bekomen die 43,0 % van de aanvankelijke massa bedraagt. Ook ditmaal is dit een zwart poeder dat volgens het X-stralen diffractogram enkel bestaat uit RuO₂ zoals te zien is in figuur 4.6 [10]. De afwijking in het eindgewicht ten opzichte van de HR-TGA kan hoofdzakelijk toegeschreven worden aan een verschillende waterinhoud van de gels. De analyses zijn namelijk gebeurd op poeders afkomstig van verschillende precursorbereidingen.





Herrekenen van dit eindgewicht van 43,0 %, rekening houdend met het feit dat de molaire massa van RuO₂ 133,07 g/mol is, levert een uitgangsgewicht op van circa 310 g per mol Ru aanwezig in het precursorgel. Dit betekent dat er per mol Ru (molaire massa = 101,07 g/mol) nog ongeveer 209 g andere stoffen in het gel aanwezig zijn. Een gedeelte hiervan zal water zijn en de rest maakt de organische fractie uit. In paragraaf 3.1.2 is bewezen dat een gedeelte van de organische liganden tot CO₂ geoxideerd wordt door waterstofperoxide tijdens de precursorbereiding. In de oplossing zijn oorspronkelijk drie acetylacetaatliganden en drie moleculen citroenzuur per Ru-ion aanwezig. Bijgevolg moet er dus een heel groot deel van de organische massa op deze wijze uit de oplossing verwijderd worden door reactie met H₂O₂. Zeer waarschijnlijk zal de katalytische aard van ruthenium deze oxidatie nog in de hand werken. Ru is immers gekend om zijn veelzijdig katalytiserende werking in tal van oxidatietoestanden [11-14].

De berekening leert dat er maximaal nog één molequivalent citroenzuur ten aanzien van Ru aanwezig is in de uiteindelijke donkergroene waterige precursor. Het kan echter ook zijn dat de organische fractie enkel bestaat uit restproducten van de gedeeltelijk geoxideerde organische liganden.

Dit kan ook een reden zijn waarom er precipitatie optreedt wanneer van een 2:1 citroenzuur:Ru verhouding uitgegaan wordt voor de precursorbereiding. Wanneer de laatste citroenzuurmoleculen weggeoxideerd worden als CO₂, zal de pH van de oplossing toenemen. De consequentie van die pH-stijging is dat het Ru-complex condensatiereacties zal ondergaan die tot neerslagvorming leiden.

4.1.3 RuO₂-fasevorming bestudeerd met XRD [15]

Met behulp van hoge temperatuur X-stralen diffractie (HT-XRD) metingen is het mogelijk de transformatie van het Ru(III)-gel in kristallijne fase(n) te detecteren. De in-situ evaluatie van het diffractiepatroon van het gel kan bijkomende informatie opleveren betreffende eventuele kristallijne fasesegregatie(s) die plaatsgrijpen tijdens de opwarming van het gelpoeder. De HT-XRD patronen zijn opgenomen met een Siemens D5000 diffractometer, uitgerust met de Anton Paar HTK10 hogetemperatuurskamer. Snelle opnames worden mogelijk gemaakt door het gebruik van een positiegevoelige detector waarmee diffractiegegevens van ongeveer acht graden 20 gelijktijdig kunnen gedetecteerd worden. Het gebruik van dit soort positiegevoelige detectoren houdt een klein resolutieverlies in maar levert veel tijdswinst op. Aangezien de opnames bij verhoogde temperatuur gebeuren zal er altijd een lichte verschuiving van de diffractiepieken naar lagere 20-waarden waargenomen worden tengevolge van de thermische expansie van de kristalroosters. Vandaar dat het kleine verlies aan nauwkeurigheid door het gebruik van de positiegevoelige detector te verantwoorden is. De Pt staalhouder, waarlangs de verwarming van het poeder gebeurt, levert eveneens een bijdrage tot het diffractiespectrum met pieken bij 39,76 en 46,24° 20. Het gelpoeder wordt opgewarmd aan 10 °C/min tot de gewenste temperatuur, waarbij na 30 s een volledig XRD-patroon opgemeten wordt in circa acht minuten.



Figuur 4.7: HT-XRD patronen van het Ru(III)-precursorgel in statische lucht. X) Tetragonale RuO₂ rutielfase, v)Pt.

De resultaten van de HT-XRD opnames van het Ru(III)-gel zijn weergegeven in figuur 4.7. Het gelpoeder heeft een voorbehandeling ondergaan in een TGA-oven opdat de reductie van Ru³⁺ en de bijhorende ontbrandingsreactie vermeden kan worden. Daartoe is het gelpoeder onderworpen aan een temperatuursbehandeling tot 200 °C met isotherme periodes zoals hierboven verduidelijkt is (zie paragraaf 4.1.2). Deze precalcinatie is waarschijnlijk de oorzaak van de waargenomen aanzet tot kristallisatie van RuO₂ in het patroon opgenomen bij 25 °C. Uit de data blijkt dat de RuO₂ fase reeds bij 250 °C sterk aanwezig is en dat de intensiteit van de diffractiepieken blijft toenemen bij stijgende temperaturen. De kristallisatie van de tetragonale rutiel fase van RuO₂ gebeurt zonder de vorming van nevenproducten, noch wordt tijdens de opwarming de vorming van intermediaire kristallijne verbindingen vastgesteld. Er zijn geen diffractiepatronen opgenomen boven 750 °C aangezien Ru omstreeks 800 °C in oxiderende atmosfeer vluchtige oxides kan vormen (zie paragraaf 4.1.5). Dit zou niet alleen de apparatuur vervuilen maar houdt ook een risico in voor de gezondheid van de experimentator.

Het waargenomen kristallisatiegedrag komt goed overeen met wat in de literatuur vermeld wordt. De laagst gerapporteerde temperatuur voor fasezuiver rutielgestructureerd RuO₂ is 260 °C [16]. Andere auteurs maken echter ook melding van vormingstemperaturen van circa 400 °C [11, 17, 18].

4.1.4 De homogeniteit van de Ru(III)-precursor tijdens de fasevorming bestudeerd met TEM

In het kader van de thermische analyse van de Ru(III)-precursor zijn er ook vrijstaande dunne films bereid. Deze experimenten hebben als doel mogelijke fasesegregatie op zeer kleine schaal vast te stellen. Door vrijstaande films op te warmen tot om en bij de kristallisatietemperatuur van het oxide kan de homogeniteit in het gel met behulp van transmissie elektronen microscopie (TEM) nagegaan worden. Daarnaast kunnen deze gegevens ook een basis vormen voor

79

het bepalen van een warmtebehandeling van gespincoate dunne lagen. De films worden geprepareerd door een druppel van de precursoroplossing aan te brengen op een gouden TEM-grid. De overmaat aan vloeistof wordt verwijderd met behulp van een filtreerpapier. De achtergebleven oplossing vormt vervolgens een zeer dunne film in de mazen van het grid. Na gelering van de precursor bij 60 °C ondergaat het staal een opwarming in een TGA-oven aan 10 °C/min waarna het tenslotte snel afgekoeld wordt tot kamertemperatuur. Voor de studie van de homogeniteit van het Ru(III)-gel tijdens de kristallisatie zijn stalen bereid bij 250 °C, 275 °C en 300 °C.

Een dergelijke vrijstaande dunne film bereid bij 250 °C bestaat uit een helder gel. Er is in de vrijstaande film nog geen spoor van kristallisatie waar te nemen, in tegenstelling tot de HT-XRD resultaten van het gelpoeder. Wel werd er koolstof gedetecteerd in het gel met behulp van EDX (energiedispersieve X-stralen analyse). Het verschil tussen wat er met TEM en HT-XRD waargenomen wordt, kan wellicht verklaard worden door het feit dat de opwarming van de monsters niet identiek is gebeurd. Het RuO2 poeder, dat geprecalcineerd is tot 200 °C voor HT-XRD, is gedurende een lange tijd bij hogere temperatuur geweest in vergelijking met de vrijstaande film. Deze is enkel opgewarmd aan 10 °C/min tot bij 250 °C en dan onmiddellijk afgekoeld tot kamertemperatuur. Voor een dunne film is de lineaire opwarmsnelheid wel mogelijk. In deze modus is er een veel groter contactoppervlak tussen de vrijstaande film en de omringende atmosfeer. Dit maakt dat de ontbinding van het gel hier wel kan gebeuren zonder de vorming van een reducerende atmosfeer, die de reductie van Ru3+ tot metallisch Ru inzet. Het poeder heeft dus veel langer de tijd om de rutielfase te vormen dan de gel van de vrijstaande film. Deze laatste is blijkbaar ook nog niet volledig ontbonden aangezien er in EDX nog C te traceren is. Dit zou een bijkomend gevolg kunnen zijn van de kortere tijd die beschikbaar was om te ontbinden.

Vervolgens werd er een staal bereid bij 275 °C met een korte isotherme periode van vijf minuten bij deze temperatuur. Een helderveldbeeld (BF, bright field) van dit staal is te zien in figuur 4.8.



Figuur 4.8: BF-beeld van een vrijstaande dunne Ru(III)-gelfilm opgewarmd tot 275 °C.

In het helderveldbeeld van deze vrijstaande dunne film is duidelijk de opgeblazen morfologie van het gel waar te nemen als consequentie van de ontbinding van de organische matrix [19]. Dat het om bellen gaat, werd bevestigd door de opname van onder- en overfocusbeelden waarin de randen van zwart naar wit kleurden. Het diffractiepatroon van dit staal vertoont enkele diffuse ringen, die doen vermoeden dat het nog om een amorf gel gaat. In de donkerveldbeelden lichten evenwel kleine kristallieten op. Figuur 4.9A geeft het resulterende beeld van de binnenste amorfe ring weer.



Figuur 4.9:	TEM-beelden van een vrijstaande dunne film opgewarmd tot 275 ℃	2					
	A) DF-beeld op basis van de binnenste diffuse ring in het diffractiepatroon, B)						
	diffractiepatroon, C) DF-beeld op basis van de buitenste diffuse ring van diffractiepatroon.	1					

Om uit te sluiten dat het om ruis gaat, wordt hetzelfde beeld opnieuw gemaakt met als resultaat dat alle oplichtende puntjes op een identieke plaats in het gel gelegen zijn. Wanneer het resulterende donkerveldbeeld van de buitenste diffuse ring gemaakt wordt, weergegeven in figuur 4.9C, wordt het duidelijk dat er nu op andere plaatsen in het gel kleine puntjes oplichten. Deze waarnemingen versterken de hypothese dat het om kleine kristallen zou gaan. De grootte van deze kristallietjes bedraagt circa 10 nm.

Wanneer het staal dat tot 300 °C opgewarmd is onderzocht wordt, wordt in helder veld eenzelfde morfologie vastgesteld als in het vorige staal. Voorts werd opgemerkt dat bij deze temperatuur het staal nog steeds grotendeels amorf is maar dat de oplichtende delen meer frequent aanwezig zijn. Dit wordt verduidelijkt aan de hand van figuur 4.10.





Links van het diffractiepatroon in figuur 4.10A is het donkerveldbeeld dat gevormd wordt uit de binnenste diffuse ring weergegeven. Rechts, in figuur 4.10C, wanneer het staal 5° getilt is lichten duidelijk andere kristallietjes op.

Wat de kristallisatie betreft wordt er hier een wezenlijk verschil waargenomen tussen de HT-XRD resultaten op poeders en de TEM resultaten op vrijstaande dunne films. Door de verschillen in bereidingswijze vat de kristallisatie in de vrijstaande films pas bij iets hogere temperatuur aan dan bij de poeders in HT-XRD. Verder blijkt dat in het Ru(III)-gel geen fasesegregatie (de vorming van metallisch Ru bijvoorbeeld) plaatsvindt tot op het moment van kristallisatie.

4.1.5 Studie van de RuO₂-fasevorming met XPS en SEM [15]

Er is een XPS-studie uitgevoerd van de poeders bereid via de geoptimaliseerde warmtebehandeling. Deze experimenten werden uitgevoerd in samenwerking met de onderzoeksgroep van Prof. J. Niemantsverdriet aan de Technische Universiteit Eindhoven. Met behulp van deze oppervlaktegevoelige techniek is het mogelijk na te gaan welke oxidatietoestand elementen vertonen. Speciaal voor Ru kan dit interessant zijn om de aanwezigheid van Ru6+ en Ru8+ aan het oppervlak van de poeders op te sporen. Daartoe wordt een staal gebombardeerd met hoogenergetische X-stralen. Hierdoor worden kernelektronen uit de samenstellende atomen van het staal geëjecteerd met een bepaalde snelheid. Uit de snelheid van deze elektronen is het mogelijk hun bindingsenergie aan de atoomkern waarvan ze afkomstig zijn af te leiden. Nu is het mogelijk om aan de hand van de bindingsenergie van de losgeslagen elektronen van Ru-atomen te bepalen in welke oxidatietoestand deze Ru-kern verkeert. Voor een meer gedetaileerde bespreking van de XPS-techniek wordt verwezen naar enkele handboeken [20, 21].

Al de verschillende stalen zijn bereid in een TGA-oven met een identiek warmteprofiel als weergegeven in figuur 4.5 (zie paragraaf 4.1.2). Voor de preparatie van de elf stalen is deze warmtebehandeling telkens op een andere temperatuur gestopt, namelijk bij 60 °C, 100 °C, 125 °C, 150 °C, 175 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 600 °C en 720 °C en 860 °C. Een aantal van deze stalen werden ook met SEM bestudeerd om de morfologische veranderingen van de poeders tijdens de thermische ontbinding vast te leggen.

In figuur 4.11, het foto-elektronspectrum van het poeder bereid bij 125 °C, worden alle componenten die in de fit vervat zitten weergegeven. De elektronen uit de Ru 3d toestanden komen altijd voor als een doublet, met als oorsprong, van lage naar hoge bindingsenergie, de Ru $d_{5/2}$ en Ru $d_{3/2}$ toestanden. Tijdens de volledige thermische ontbinding wordt Ru slechts in 2 verschillende chemische toestanden teruggevonden, namelijk als de precursorvorm en als Ru⁴⁺. Naast de twee componenten van de Ru $d_{5/2}$ en Ru $d_{3/2}$ elektronen met een relatief smalle energiedistributie zijn er echter nog 2 brede pieken aanwezig, in figuur 4.11 weergegeven als 3 en 3'. Dit zijn satellietpieken, ook wel *shake-up* lijnen genoemd,

die ontstaan ten gevolge van een fysische interactie tussen de X-stralen en Ru-oxide. Na de foto-ionisatie is er een kans dat het resulterende ion in een geëxciteerde toestand achterblijft, enkele elektronvolts boven de grondtoestand. Het resulterende foto-elektron lijdt bijgevolg een klein verlies in energie dat overeenkomt met de excitatie-energie. Een energieverlies dat uiteindelijk in het XP-spectrum tot uiting komt als een bijkomende piek bij een iets hogere bindingsenergie. Bij transitiemetaaloxides komt het frequent voor dat de intensiteit van deze piek zodanig groot is dat hij mee betrokken dient te worden in de fit [20, 22]. Een aantal auteurs daarentegen wijten de verbreding van het Ru-signaal aan de aanwezigheid van hogervalente Ru-kernen in nabijheid van het oppervlak [23-26]. Tenslotte is er nog het signaal 4 dat toegeschreven moet worden aan de 1s elektronen van C. De bindingsenergie van de C 1s piek valt namelijk samen met die van het Ru 3d doublet. Aan de hand van deze componenten was het mogelijk voor elk van de bereide poeders tot een aanvaardbare fit te komen.





De evolutie van de bindingsenergie van de Ru 3d elektronen tijdens de thermische ontbinding van het poeder wordt geïllustreerd aan de hand van figuur 4.12. Omwille van de overzichtelijkheid van de figuur worden enkel de belangrijkste componenten benoemd in de figuur. Bij 60 °C wordt het bekomen spectrum nog gedomineerd door de Ru-precursorvorm. De bindingsenergie van de Ru 3d_{5/2} elektronen voor het Ru-gel is gelegen bij 281,7 eV. Dit is ogenschijnlijk in tegenspraak met de eerder vermelde XANES resultaten. De XANES experimenten toonden namelijk aan dat de oxidatietoestand van Ru in de precursoroplossing en het gel +3 bedraagt. Op basis van die resultaten zou de bindingsenergie van de Ru 3d elektronen bij ~ 280 eV gelegen zijn. De met XPS waargenomen

83

bindingsenergie kan door complexatie met elektrodonerende liganden echter verschuiven [20]. Wat het bepalen van de oxidatietoestand van het precursorgel betreft is XANES dus de aan te raden techniek.



Figuur 4.12: Overzicht van de gefitte XPS resultaten betreffende de evolutie van de Rubindingsenergie tijdens de ontbinding van het Ru(III)-gel. De benoeming van de componenten is gebeurd op de bovenstaande tabel.

Bij 150 °C is het reeds de Ru⁴⁺-toestand die de bovenhand neemt. Het Ru-precursorsignaal is niet meer noodzakelijk om tot een goede fit te komen, al is het bij deze temperaturen moeilijk om een zeer goede fit te bekomen. Het feit dat de oxidevorming op gang komt samen met de sterke afname van de organische bestanddelen is daar niet vreemd aan. De bijdrage van het C 1s signaal is al sterk afgenomen en er is al een duidelijke verschuiving van het spectrum naar lagere bindingsenergie merkbaar.

Naarmate de warmtebehandeling verder wordt doorgedreven valt op dat het X-stralen foto-elektronspectrum meer gedomineerd wordt door het Ru⁴⁺ 3d doublet. Het maximum van de Ru 3d_{5/2} piek blijft bij 280,6 eV gelegen vanaf een temperatuursbehandeling tot 400 °C en de fits zijn voor deze stalen ook van een goede kwaliteit. Uit het O 1s signaal (niet getoond) kan ook opgemaakt worden dat de verklaring van de satellietpieken juist is. De asymmetrische vorm van het O 1s spectrum kan niet verklaard worden door een verhoging van de oxidatietoestand van Ru, zuurstof blijft namelijk oxidatietoestand +2 behouden. Voor de oxides van Fe is immers ook aangetoond dat er geen verschuiving van O 1s bindingsenergie bij transformatie van de ene oxidatietoestand in de andere optreedt [27].

Uit de relatieve verhouding van het Ru 3p signaal en het Ru 3d signaal, weergegeven op de linker Y-as in figuur 4.13, valt af te leiden hoeveel organische stof rest in het oppervlak van de poeders. Eerder is al vermeld dat de bindingsenergie van de C 1s piek tussen deze van het Ru 3d doublet gesitueerd is. De hoeveelheid koolstof aanwezig in de buitenste laag wordt dus bij dit signaal opgeteld. Wanneer alle koolstof uit de buitenzijde van de korrels verwijderd is, zal de relatieve verhouding van Ru 3p en Ru 3d gelijk worden aan 1. Het komt er op neer dat vanaf 175 °C alle koolstof uit het oppervlak van de poeders verdwenen is. Dit toont dan ook aan dat de ontbinding van de poeders van de buitenzijde van de korrels naar de binnenkant vordert, aangezien in het thermogram tot omstreeks 250 °C nog gewichtsverlies gedetecteerd wordt. Met de O 1s: Ru 3d verhouding wordt dit op een alternatieve wijze aangetoond. Vanaf 175 °C wordt deze ratio compatibel met de vorming van RuO₂ aan het oppervlak van de poeders.





In de SEM-beelden wordt echter nog een structuurloze morfologie, die eerder bij een gel past, vastgesteld voor een poeder dat tot 200 °C behandeld werd. Bij deze temperatuur is het oxide dan ook maar aanwezig in een amorfe vorm, zoals ook de HT-XRD opnames leren. Wanneer het poeder opgewarmd is tot 400 °C, wordt zoals voor het staal geprepareerd bij 600 °C een nanogestructureerde korrelstructuur geconstateerd. De individuele korrels in de aggregaten hebben een grootte van ongeveer 80 nm. In de poederstalen die een volledige thermische ontbinding hebben ondergaan tot 720 °C worden wel morfologische afwijkingen waargenomen. Naast de nanogestructureerde korrels zijn er ook korrels zonder topografie. Het verschil tussen beide vormen wordt duidelijk geïllustreerd met beeld 4.14D. Deze gladde korrels hebben in dit staal afmetingen tot enkele micrometers. Een verklaring voor het voorkomen van deze structuren is te vinden in de thermische instabiliteit van RuO₂.


Figuur 4.14: De SEM-beelden van de poeders op verschillende momenten van de thermische behandeling. A) 200 °C, B) 600 °C, C) 720 °C, D) 720 °C.

Verwarmen tot 820 °C in een atmosfeer van droge lucht zorgt immers voor de vervluchtiging van RuO₂, zoals aangetoond in figuur 4.15. Aangezien de reactie doorgaat bij relatief lage zuurstofdruk en temperatuur zal Ru waarschijnlijk onder de vorm van het tetraoxide vervluchtigen [28]. Bij 720 °C wordt er echter nog geen gewichtsafname vastgesteld wat inhoudt dat hier nog niet aan de voorwaarden voor vervluchtiging voldaan is. Het is echter wel denkbaar dat de grote korrels zonder topografie éénkristallen zijn, gevormd via een gasfasereactie. Nog voordat het mogelijk is om meegevoerd te worden met de luchtstroom moet het vluchtige oxide terug condenseren om dan éénkristallen te vormen. Ook bij dunne films is dit fenomeen reeds meerdere keren waargenomen [29-31].

Het feit dat de éénkristallen groeien tot tientallen micrometers bij een vijf uren durende isotherme periode in droge lucht bij 720 °C sterkt deze redenering. Daarbij komt nog het feit dat thermische behandeling bij verlaagde zuurstof partieeldrukken van 1 % en 2,5 % tot 720 °C geen éénkristallen oplevert. Bij deze lagere zuurstofdrukken blijft het RuO₂ blijkbaar tot hogere temperaturen stabiel. Er kan besloten worden dat aan het oppervlak van RuO₂ poeders gevormd uit de waterige Ru(III)-precursor geen Ru⁶⁺ of Ru⁸⁺ aangetoond kan worden. Vanaf circa 820 °C kan er in TGA evenwel een gewichtsverlies vastgesteld worden dat enkel verklaard kan worden als vervluchtiging van Ru. Hoewel bij poeders behandeld bij 720 °C in droge lucht geen vervluchtiging plaatsvindt, kan hier reeds een eerste vorm van instabiliteit vastgesteld worden met de vorming van herafgezet RuO₂. Als kristallisatietemperatuur van de dunne films kan voor RuO₂ dus best ook een temperatuur beneden 700 °C geselecteerd worden in oxiderende atmosfeer.



Figuur 4.15: TGA van Ru(III)-gel. Links: Onderbroken lijnen: TGA tot 860 °C, Volle lijnen: TGA tot 720 °C. Rechts: Detail van TGA opname tot 860 °C.

4.2 De fasevorming van SrRuO₃ poeders

4.2.1 De synthese en stabiliteit van de gebruikte monometallische precursoroplossingen

Voor alle poedersyntheses van SrRuO₃ (SRO) wordt uitgegaan van de Ru(III)precursor waarbij 3 equivalenten citroenzuur ten opzichte van Ru gebruikt zijn. De synthese van deze oplossing is uitgebreid behandeld in het voorgaande hoofdstuk. De stabiliteit in functie van de pH werd besproken in paragraaf 4.1.1.

4.2.1.1 De bereiding van de Sr-citraat precursor

Initieel werd geopteerd voor het acetaatzout van Sr als startproduct voor de synthese van monometallische Sr-precursoren. Deze verbinding werd toegevoegd aan een waterige citroenzuuroplossing in verschillende verhoudingen zodanig dat een concentratie van 0,2 M bereikt wordt. Om de pH van de oplossingen te verhogen is gebruik gemaakt van ammoniak. De stabiliteit van deze oplossingen is nagegaan in functie van hoeveelheid citroenzuur ten opzichte van Sr en de zuurtegraad. De bevindingen van deze experimenten worden samengevat in tabel 4.2. Bij zure pH is er al een behoorlijk grote citroenzuur:Sr verhouding nodig om neerslagvorming te vermijden. Slechts wanneer 4 molequivalenten citroenzuur opgelost zijn in de waterige oplossing ten opzichte van Sr wordt er een heldere oplossing bekomen. Enkel bij een nog grotere citroenzuur:Sr verhouding van 6;1 is het ook mogelijk precursoren te bereiden die bij neutrale en basische pH stabiel zijn.

Citroenzuur:Sr	Geen NH ₃	pH 5,0	pH 6,0	pH 7,5	pH 9,0
1:1, 2:1, 3:1	Neerslag	Neerslag	Neerslag	Neerslag	Neerslag
4:1	OK	Neerslag	Neerslag	Neerslag	Neerslag
6:1	OK	Neerslag	OK	OK	OK

Tabel 4.2: Overzicht van de waarnemingen na één week betreffende de neerslagvorming bij waterige Sr-citraat precursoren in functie van citroenzuur:Sr ratio en de pH van de oplossing.

Na iets meer dan een week vormt er zich echter in de Sr-citraat 1/4 precursor ook een neerslag. Bij een grotere citroenzuur:Sr verhouding (6:1) wordt deze neerslagvorming slechts na meerdere weken vastgesteld. Met het oog op de bereiding van dunne films kan er echter best gezorgd worden voor een zo gering mogelijke hoeveelheid materiaal dat uit het gel verwijderd dient te worden. Des te minder stoffen uit het gel vervluchtigd moeten worden, des te kleiner de kans op vorming van defecten tijdens de thermische behandeling van de dunne laag. Aangezien de waterige Ru(III)-precursor niet stabiel is bij basische pH ligt de keuze voor een citroenzuur:Sr ratio voor 4:1 voor de hand. Op deze manier wordt de organische inhoud van de precursor beperkt en worden geen problemen verwacht voor de stabiliteit van de Ru(III)-precursor.

4.2.1.2 De bereiding van de Sr-EDTA precursor

Een alternatief voor de Sr-citraat 1/4 precursor voor de poederbereiding van SrRuO₃ bleek de Sr-EDTA 1/1 precursor. Ook voor deze precursorsynthese is gebruik gemaakt van Sr-acetaat als startproduct. Dit zout lost geleidelijk op in een waterige EDTA oplossing met pH 5,0. Optrekken van de pH tot 7,5 levert vervolgens een Sr-precursor op die wel stabiel is in de tijd. Het aantal C-atomen dat aanwezig is, is voor deze oplossing ook aanzienlijk lager in vergelijking met de Sr-citraat 1/4 precursor. Vier citroenzuurmoleculen worden vervangen door één equivalent ethyleendiaminetetra-azijnzuur. Daar staat tegenover dat er nu wel base toegevoegd dient te worden opdat er een stabiele, heldere oplossing bekomen kan worden. Experimenten toonden aan dat het gebruik van 1,5 molequivalenten mono-ethanolamine noodzakelijk is opdat gelvorming mogelijk wordt. Zowel voor precursoroplossing monometallische als voor de bimetallische de precursoroplossing, die resulteert uit samenvoeging van deze precursor en de Ru(III)-precursor, treedt er neerslagvorming op bij de gelvorming indien enkel NH3 als base gebruikt werd. De oorzaak hiervan is de vorming van een Sr-EDTA neerslag indien de pH te sterk daalt tijdens solventevaporatie. Ammoniak verdampt immers in grote mate bij 60 °C. Mono-ethanolamine, dat tevens chelaterend kan optreden, verdampt niet tijdens de gelvorming. Bijgevolg is er een minder drastische afname van de zuurtegraad tijdens het geleringsproces met het gewenste resultaat, een helder gel, als gevolg.

4.2.2 De ontbinding van de Sr-Ru-citraat precursor bestudeerd met behulp van thermogravimetrische analyse

Wanneer een 0,2 M Sr-citraat 1/4 precursor en een 0,2 M Ru(III)-precursor zodanig gemengd worden dat de Sr:Ru verhouding 1:1 bedraagt wordt de zogenaamde Sr-Ru-citraat precursor gevormd. De pH van deze oplossing is gelijk aan 2,0. Na één tot twee dagen is er een groenkleurig precipitaat in de oplossing aanwezig. Met behulp van een EDX-analyse kan aangetoond worden dat Sr het meest abundante metaalion is in dit neerslag. Waarschijnlijk treedt er dus segregatie op ten gevolge van Sr-citraat vorming, maar er worden ook Ru-ionen gedetecteerd in het neerslag. Na solventevaporatie uit een verse bimetallische precursor wordt een homogeen gel gevormd dat tot een groen poeder gemalen kan worden in een agaatmortier.

De thermogravimetrische analyse van dit poeder tot 700 °C aan 10 °C/min in droge lucht is weergegeven in figuur 4.16. Na een vermindering tot ongeveer 50 % (280 °C) van de oorspronkelijke massa in een eerste fase van de thermische ontbinding volgt een tweede stap die gekenmerkt wordt door een zeer abrupte gewichtsafname.



Figuur 4.16: TGA van Sr-Ru-citraat precursor opgenomen in droge lucht. Opwarmsnelheid: 10 °C/min, uitgangsmassa 48,56 mg.

Na deze stap, vanaf 380 °C volgt een zeer geleidelijke verbranding van de koolstofresten in het gel. Er zijn aanwijzingen dat hier CO_2 vrijgesteld wordt, dat waarschijnlijk afkomstig is van $SrCO_3$ dat gevormd wordt tijdens de ontbinding (zie paragrafen 4.2.3 en 4.2.4). Vanaf 600 °C wordt een stabiel signaal bekomen bij circa 20 %. Na opwarming tot 700 °C blijft er zwart poeder achter waarvan met XRD bevestigd werd dat het $SrRuO_3$ is (figuur 4.17).

Samenvattend kan gesteld worden dat na opwarming in een TGA-oven tot 600 °C het gel van de Sr-Ru-citraat precursor volledig ontbonden blijkt te zijn en dat hieruit na opwarming tot 700 °C fasezuiver SrRuO₃ gevormd wordt.



Figuur 4.17: X-stralen diffractogram van het poeder bekomen na TGA aan 10 ℃/min in droge lucht. ★) SrRuO₃ [32].

4.2.3 De ontbinding van de Sr-EDTA-Ru(III)-precursor bestudeerd met behulp van thermogravimetrische analyse

Na het mengen in een 1:1 verhouding van een waterige 0,2 M Ru(III)-precursor met de 0,2 M Sr-EDTA precursor ontstaat een bimetallische Sr-EDTA-Ru(III)-precursoroplossing. De resulterende oplossing heeft een pH gelijk aan 5,6 en is minstens één dag stabiel. Bij langere bewaring dan één dag is er een macroscopisch waarneembaar neerslag in de Sr-EDTA-Ru(III)-precursor aanwezig. Vergelijking van het FTIR-spectrum van het neerslag uit de oplossing (zie figuur 4.18) met een Sr-citraat verbinding bereid uit de reactie van SrCO₃ en citroenzuur leidt tot de conclusie dat het onderzochte precipitaat een Sr-citraat is.





Toevoeging van een grotere hoeveelheid citroenzuur aan de oplossing stelt de neerslagvorming uit maar daartegenover staat de extra dosis organische verbindingen.

Het thermogram van de precursorgel, die resulteert uit de Sr-EDTA-Ru(III)precursor, wordt weergegeven in figuur 4.19. Het grootste gedeelte van het gewichtsverlies vindt plaats in een eerste fase, die bestaat uit een aantal overlappende stappen, tot 330 °C. Vanaf deze temperatuur wordt in een zeer korte tijdspanne 25 % van de precursor geoxideerd. Tot 600 °C is er weer, net als voor de Sr-Ru-citraat precursor, een geleidelijke afname van het massasignaal die waarschijnlijk toe te schrijven is aan de ontbinding van SrCO₃. Vanaf 600 °C wordt een stabiel signaal bekomen bij 27,6 % van de oorspronkelijke massa. Na ontbinding van deze precursor werd ook de vorming van fasezuiver SrRuO₃ vastgesteld met XRD.

In vergelijking met de Sr-Ru-citraat precursor kan gesteld worden dat de Sr-EDTA-Ru(III)-precursor reeds bij iets lagere temperatuur volledig ontbonden is. Bovendien had het Sr-EDTA-Ru(III)-precursorgel een iets lagere organische inhoud aangezien de procentuele restmassa groter is dan voor het Sr-Ru-citraat gel. Dit kunnen twee voordelen zijn van deze precursoroplossing naar de bereiding van dunne SrRuO₃ films toe.



Figuur 4.19: TGA van Sr-EDTA-Ru(III)-citraat precursor opgenomen in droge lucht. Opwarmsnelheid: 10 °C/min, uitgangsmassa 20,03 mg.

4.2.3 SrRuO₃-fasevorming bestudeerd met XRD

De studie van de fasevorming van SrRuO₃ uit het Sr-Ru-citraat gel wordt geïllustreerd in figuur 4.20. Na precalcinatie bij 200 °C op een verwarmplaat worden er nog geen kristallijne verbindingen gedetecteerd, zoals aangetoond wordt in het diffractiepatroon opgenomen bij 25 °C. Bij 400 °C echter zijn de eerste sporen van kristallijn SrCO₃ merkbaar in het XRD-patroon. De diffractie ten gevolge van deze fase blijft toenemen in intensiteit tot 500 °C, waarna ze volledig verdwijnt. Ook wordt bij 500 °C de SrRuO₃ fase voor het eerst waargenomen. De intensiteit van de diffractiepieken van deze perovskietfase blijft toenemen bij verdere verwarming in de HT-XRD-kamer, zonder dat er nog enige nevenfase gedetecteerd wordt. De fasevorming van SrRuO₃ verloopt via de Sr-Ru-citraat route, dus zonder drastische kristallijne segregatie. De perovskietfase is reeds



vanaf 600 °C zonder nevenfases aanwezig wat goede perspectieven biedt naar de bereiding van dunne films toe.

Figuur 4.20: HT-XRD patronen van Sr-citraat 1/4-Ru(III)-citraatgel in statische lucht. ★) perovskiet SrRuO3, ◊) SrCO3.

Om de fasevorming van het Sr-EDTA-Ru(III)-citraat gel te bestuderen met XRD zijn poeders bereid bij verschillende temperaturen in een TGA-oven. Beschouwing van de patronen, uitgezet in figuur 4.21, maakt duidelijk dat fasesegregatie radicaler is dan in vergelijking met de Sr-Ru-citraat gel. Naast de aanwezigheid van SrCO₃ wordt er in het monster bereid bij 550 °C ook kristallijn RuO₂ aangetroffen. De vorming van perovskiet SrRuO₃ wordt vanuit het Sr-EDTA-Ru(III)-citraat gel pas bij 550 °C aangetroffen, waar dit al bij 500 °C het geval was bij de Sr-Ru-citraat precursor. Ook de vorming van fasezuiver SrRuO₃ vindt slechts plaats bij iets hogere temperaturen. Uitgaande van de Sr-Ru-citraat precursor werd de perovskietfase immers bij 600 °C al fasezuiver gedetecteerd terwijl voor de Sr-EDTA-Ru(III)-precursor bij deze temperatuur nog een kleine fractie kristallijne nevenproducten aanwezig zijn. Desalniettemin is het ook vanuit deze precursoroplossing mogelijk fasezuiver SrRuO₃ te vormen zoals te zien is in het XRD-patroon van het staal bereid bij 750 °C.



Figuur 4.21: XRD-patronen van Sr-EDTA–Ru(III)-citraatpoeders bereid in een TGA-oven.
★) perovskiet SrRuO₃, ◊) SrCO₃ [33], =) tetragonale RuO₂ rutielfase.

Op basis van deze analyses kan geen van beide precursoren verworpen worden als mogelijke voorloper van dunne SrRuO₃ lagen, alhoewel de Sr-Ru-citraat precursor een iets geschikter kristallisatiegedrag vertoont.

In vergelijking met andere gerapporteerde poederbereidingen van SrRuO₃ gebeurt de fasevorming via de waterige oplossing-gel methode op een zeer wenselijke manier. Voor andere auteurs blijkt het, zelfs via een sol-gel route [34] of een co-precipitatiesynthese [35] onmogelijk om een drastische fasesegregatie te verhinderen. In beide vermelde publicaties worden veel intensere diffractiepieken voor RuO₂ en SrCO₃ waargenomen in de HT-XRD studies en de SrRuO₃ fase wordt slechts gevormd wanneer deze monometallische intermediaire fases reeds aanwezig zijn. De fasevorming van SrRuO₃ vat in de eerder vermelde referenties aan bij 600 °C en slechts bij 650 à 700 °C wordt fasezuiver perovskiet SrRuO₃ bekomen.

4.2.4 De homogeniteit van de Sr-Ru-citraat precursor tijdens de fasevorming bestudeerd met TEM [5]

De bereiding van de vrijstaande Sr-Ru-citraat films is op dezelfde wijze gebeurd als besproken voor de vrijstaande Ru-films (zie paragraaf 4.1.4). In figuur 4.22 zijn zowel het helderveldbeeld, diffractiepatroon als het donkerveldbeeld van een vrijstaande Sr-Ru-precursorgel, gedroogd bij 60 °C, weergegeven. In het helderveldbeeld is er geen fasesegregatie zichtbaar. De diffuse ringen in het diffractiepatroon (B) tonen het amorfe karakter van de gel aan. Het feit dat het volledige gel oplicht in DF-modus wanneer de diffractie van een diffuse ring geselecteerd wordt, illustreert de amorficiteit en homogeniteit van de precursor in deze fase.



Figuur 4.22: TEM-analyse van vrijstaande gel van Sr-Ru-citraat precursor. A) BF-beeld, B) diffractiepatroon, C) DF- beeld op basis van binnenste diffuse ring.

De studie van vrijstaande films van Sr-Ru-citraat precursoren opgewarmd tot net voorbij de kristallisatietemperatuur levert de volgende beelden op. In het helderveldbeeld (figuur 4.23A) van een vrijstaande film behandeld tot 550 °C zijn er relatief grote kristallen, met een grootte van 50 tot 100 nm, aanwezig naast zeer kleine kristallen (circa 5 tot 10 nm). Het diffractiepatroon toont aan dat er in dit staal zowel SrRuO₃ als SrCO₃ kristallen aanwezig zijn.



Figuur 4.23: A) BF-beeld van een vrijstaande film uit Sr-Ru-citraat precursor, B) DF-beeld op basis van een SrRuO₃-diffractiespot, C) DF-beeld op basis van de meest intense diffractiering van SrCO₃.

In het DF-beeld dat resulteert uit de diffractiespot van het SrRuO₃-patroon licht een aantal van de grote kristallen intens op, maar ook in de achtergrond zijn kleinere SrRuO₃ kristallen aanwezig. De SrCO₃ kristallen zijn echter enkel fijn verdeeld aanwezig in de dunne film en zijn niet groter dan 10 nm. Indien er al sprake kan zijn van segregatie dan blijft deze toch beperkt want met EDX kan er geen samenstellingsverschil vastgesteld worden tussen de SrRuO₃ kristallen en de achtergrond waar SrCO₃ in voorkomt. De vorming van een RuO₂ nevenfase wordt nergens waargenomen in deze studie. Tussen de kleine SrCO₃ kristallen is dus ook nog Ru-gel aanwezig zodanig dat de vorming van SrRuO₃ mogelijk blijft zonder dat er materiaaldiffusie over grote afstanden dient te gebeuren. De trage ontbinding van de carbonaatfase zorgt waarschijnlijk ook voor de lange naverbranding die waargenomen wordt in de TG-analyse.



Figuur 4.24: BF-beeld van een Sr-Ru-citraat vrijstaande film behandeld bij 600 °C met diffractiepatroon in de inzet.

Bij 600 °C worden er enkel nog ringen van de SrRuO₃ fase waargenomen in het diffractiepatroon. Ook is de morfologie van de vrijstaande film aanzienlijk veranderd. De achtergrond is vrijwel helemaal verdwenen met als gevolg dat het beeld voornamelijk gevormd wordt door de SrRuO₃ kristallen met daartussen gaten.

Deze waarnemingen komen sterk overeen met het kristallisatiegedrag dat met HT-XRD werd vastgesteld en kunnen een basis vormen voor het warmteprofiel waaraan de gespincoate dunne lagen onderworpen moeten worden.

4.3 De fasevorming van (La_{1-x}Sr_x)CoO₃ poeders

4.3.1 Precursorsyntheses voor de (La_{1-x}Sr_x)CoO₃ poeders [36]

4.3.1.1 De bereiding van de La-citraat precursor [36, 37]

De basis van deze precursoroplossing werd reeds gelegd door dr. A. Hardy voor de bereiding van lanthaan gesubstitueerd bismuttitanaat [3]. In BLT is het La slechts in een zeer kleine dosis aanwezig. In $(La_{0,5}Sr_{0,5})CoO_3$, de samenstelling die de beste geleidende karakteristieken vertoont, maakt lanthaan echter een kwart van alle metaalionen uit. De chemische samenstelling van de precursor weegt voor de synthese van LSCO dus veel sterker door dan bij BLT. Met het oog op de preparatie van dunne lagen is dan ook de citroenzuur:La verhouding teruggebracht op 1:1 in plaats van de oorspronkelijke 3:1. De synthese van de La-citraat precursor wordt schematisch weergegeven in figuur 4.25.



Figuur 4.25: Schematische weergave van de La-citraat precursorbereiding.

Er wordt een suspensie bereid met 4,10 g La₂O₃ in 10 ml H₂O. Hierin wordt 4,84 g citroenzuur opgelost. Reactie van dit mengsel bij 120 °C gedurende enkele uren resulteert in de vorming van een kristallijn wit poeder als tussenproduct. Het witte poeder bleek een nog niet geïdentificeerde La³⁺-verbinding te zijn. Deze vaste fase wordt niet afgescheiden maar rechtstreeks in waterige oplossing gebracht door 15 ml NH₃ en 3,9 ml mono-ethanolamine (2,5:1 ten opzichte van La³⁺) toe te voegen. Empirisch is vastgesteld dat zonder de additie van mono-ethanolamine geen heldere oplossing bekomen wordt. Na vier dagen reflux bij 95 °C drijft er enkel nog een zeer kleine fractie ongereageerde deeltjes aan het oppervlak van de oplossing. Na filtratie over 0,1 μ m wordt een heldere goudgele oplossing bekomen met een lanthaanconcentratie in de buurt van 0,7 M waarvan de pH ongeveer gelijk is aan 10.

Het diffractiepatroon en FTIR-spectrum van het kristallijne tussenproduct worden weergegeven in figuur 4.26. Aan de hand van een thermogravimetrische analyse en FTIR-metingen bleek dat het tussenproduct een gehydrateerd La-citraat is. De toewijzing van de banden in het FTIR-spectrum, die kon gebeuren na de structuuropheldering en gebruik van enkele referentiewerken, is verduidelijkt in tabel 4.3 [37-40].



Figuur 4.26. A) X-stralen diffractiepatroon van het kristallijne tussenproduct uit de La-citraat precursorbereiding, B) overeenkomstig FTIR-spectrum.

De minutieuze structuuranalyse, uitgevoerd door dr. G. Vanhoyland op basis van X-stralen poederdiffractiegegevens, wees uit dat het om $[La(C_6H_5O_7)(H_2O)_2]\cdot H_2O$ gaat. leder La-ion heeft een 9-omringing door drie citroenzuurmoleculen en twee watermoleculen (Fig 4.27A). Alle drie de citroenzuurmoleculen coördineren op hun beurt aan drie La-ionen, maar met ieder La-ion op een andere manier zoals duidelijk gemaakt wordt met figuur 4.27B.

De bereiding van poeders van RuO2, SrRuO3 en La1-xSrxCoO3

Golfgetal (cm ⁻¹)	Toewijzing
3608(s)	v(OH)vrii, rehvdroxvi
3467(s), 3421(s)	v(OH)water, gecoördingerd
3155(vs)	v(OH) _{water}
2930(w) en 2820(vw)	v(CH ₂) _{as} , v(CH ₂) _{sym}
2700-2300(m)	Overtoon vibraties, intramoleculaire H-bruggen
1670-1510	v(COO [*]) _{as} , δ(HOH) _{water}
1490(m)	δ(COH) _m -hydroxy)
1444(m) en 1429(m)	δ(CH ₂)
1410(s), 1400(s), 1383(m)	v(COO ⁻) _{sym}
1301(m), 1261(s), 1188(m), 1136(m), 1076(m) 047(m), 916(m), 902(m), 962(m)	$p(CH_2), t(CH_2), \omega(CH_2), v(C-OH)_{\alpha-hydroxyl}, v(C-O)_{carbonyl}, v(C-C)$
839(w), 787(vw), 729(w), 602(w), 669(sh, w), 646(s), 559(m), 536(m), 488(vw), 436(vw)	τ(C-O), τ(C-C), δ(COO'), γ(COO'), ν(2μ ₂ O) _{1,3,4} , ν(C-C), ν(M-O)
(vs) zeer intens, (s) intens, (m) medium	n, (w) zwak; (vw) zeer zwak, (sh) schouder

Tabel 4.3: Toewijzing banden in het FTIR-spectrum van [La(C6H5O7)(H2O)2]-H2O [40].



Figuur 4.27: A) La³⁺-coördinatie met citroenzuur in [La(C₆H₅O₇)(H₂O)₂]-H₂O zoals bepaald met behulp van X-stralen poederdiffractie structuuranalyse. B) Weergave van de coördinatie van één citroenzuurmolecule aan drie La³⁺-ionen.

4.3.1.2 De bereiding van de Sr-EDTA precursor

Voor de synthese van deze Sr-EDTA precursoren werd een alternatief uitgangsmateriaal geselecteerd. De reden om van het gebruik van Sr(ac)₂ af te stappen wordt onderbouwd in paragraaf 5.1, wanneer het spingedrag van een waterige oplossing behandeld wordt. Bij de synthese van LSCO wordt geopteerd

97

voor Sr(OH)₂.8H₂O als Sr-bron. De ontwikkelde standaardprocedure om een Sr-EDTA precursor te bereiden vertrekt van een suspensie van ongeveer 7,9 Sr(OH)₂.8H₂O in 10 ml water. Hieraan wordt circa 8,7 g EDTA toegevoegd zodanig dat een 1:1 molaire verhouding tussen EDTA en Sr gegarandeerd wordt. De additie van om en bij 17 ml NH₃ (30 %) resulteert na 4 uren roeren bij kamertemperatuur in een heldere oplossing met pH 8,0 die stabiel is in de tijd bij hoge concentratie (> 0,6 M). Indien er minder ammoniak toegevoegd wordt, teneinde precursoren te bereiden met een lagere pH, wordt geen heldere oplossing bekomen.

Wanneer een Sr-EDTA precursoroplossing, bereid volgens het bovenstaane procédé, gecombineerd wordt met de La- en Co-precursor tot de LSCO-precursor is de vorming van een multimetaaliongel wel mogelijk zonder dat er mono-ethanolamine gebruikt wordt, in tegenstelling tot wat waargenomen is voor de synthese van een Sr-Ru-gel.

4.3.1.3 De bereiding en stabiliteit van de Co-citratoperoxo-precursor

Er is geopteerd voor het commercieel verkrijgbare $Co(OH)_2$ van Strem als uitgangsmateriaal om een waterige Co-precursoroplossing te bereiden. Het gebruik van een oxide of hydroxide is, zoals eerder al aangegeven, zeer wenselijk als uitgangsproduct met het oog op de synthese van dunne lagen. Op deze manier wordt de organische inhoud van meet af tot een minimum beperkt. Figuur 4.28 geeft de synthese van de Co-citratoperoxo-precursor op een schematische wijze weer.



Figuur 4.28: Schematische weergave van de Co-citratoperoxo-precursorbereiding.

4,0 g Co(OH)₂ wordt in 10 ml water met citroenzuur gemengd zodanig dat een citroenzuur:Co verhouding gelijk aan 2:1 bekomen wordt. Verhogen van de temperatuur van het reactiemengsel tot 60 °C en toevoegen van twee equivalenten H_2O_2 resulteren in een hevig bruisende reactie waarna een heldere rode Co-

oplossing verkregen wordt met een pH ~ 3,6. Vervolgens wordt, na afkoelen van de oplossing tot kamertemperatuur, de pH van de oplossing verhoogd tot ~ 8,0, gevolgd door een twee uren durende refluxstap bij 60 °C. Het toedienen van NH₃ resulteert in het ontbinden van ongereageerd H₂O₂ in een hevig bruisende reactie. Verdere toediening van NH₃ veroorzaakt een stijging van de pH en een verkleuring van de oplossing bij pH ~ 6,0 van rood naar paarsrood. Finaal volgt nog een twee uren durende refluxstap bij 60 °C om de precursorsynthese te vervolledigen.

De stabiliteit van de Co-citratoperoxo-precursor is nagegaan in functie van de pH van de oplossing en in functie van de tijd (tabel 4.4). Alle onderzochte oplossingen hadden initieel een Co-concentratie van ~ 0,3 M. Bij precursoren in zuur midden kan al snel met het blote oog zichtbare precipitatie worden waargenomen. De oplossing met pH 5,2 leek helder te zijn maar nauwkeurige controle onder een lichtmicroscoop brengt de aanwezigheid van een fijn neerslag aan het licht. In de Co-oplossingen met pH tussen 6,2 en 8,2 wordt initieel geen neerslag gedetecteerd, ook niet onder een microscoop. Bij een nog hogere pH van 8,9 is er echter opnieuw neerslag merkbaar. Na één week is er ook in de precursoren met pH 6,2 en 7,0 neerslag aanwezig. De Co-citratoperoxo-precursor is dus stabiel in licht basische omstandigheden, rond pH 8,0.

pH voor reflux	pH na reflux	Precipitatie na 1 dag	Precipitatie na 1 week	
3,6	1,6	Macroscopisch	Macroscopisch	
4,1	3,6	Macroscopisch	Macroscopisch	
5,2	5,0	Microscopisch	Microscopisch	
6,0	6,2	Geen	Microscopisch	
7,0	7,1	Geen	Microscopisch	
7,8	7,8	Geen	Geen	
8,3	8,2	Geen	Geen	
8,9	8,7	Microscopisch	Microscopisch	

Tabel 4.4: Overzicht van de stabiliteit van de Co-citratoperoxo-precursor in functie van de pH van de oplossing en de tijd.

4.3.1.4 Synthese van de multimetallische LSCO-precursor

Met behulp van de drie monometallische precursoren waarvan de synthese in de voorgaande paragrafen bespoken is, kan een stabiele LSCO-precursor bereid worden. Ze kunnen immers alle als stabiele precursoren bereid worden in eenzelfde pH-gebied. Bovendien vertonen de monometallische precursoren een voldoende mate van inreactiviteit ten opzichte van elkaar na menging, zodat er geen onmiddelijke precipitatie gebeurt.

Het mengen van de precursoren moet op een zodanige manier gebeuren dat de ([La] + [Sr])/[Co] verhouding gelijk is aan 1. Met de hierboven beschreven oplossingen is het mogelijk om sterk geconcentreerde LSCO-precursoren (> 0,6 M totale metaalionconcentratie) te bereiden voor ieder gehalte aan Sr-substitutie. De pH van dergelijke oplossingen bedraagt om en bij 9, afhankelijk van de Srconcentratie in de oplossing. Deze oplossingen zijn bij deze hoge concentratie over het algemeen langer dan één week stabiel. Indien er na deze periode precipitatie optreedt is dit wellicht het gevolg van condensatiereacties aan de Cocomplexen in de oplossing. In monometallische Co-citratoperoxo-precursoren wordt immers ook neerslagvorming waargenomen bij dergelijke hoge pH-waarden.

Indien er in het vervolg gesproken wordt van een *LSCO-precursor*, dan is deze samengesteld uit de hierboven besproken precursoren. Als er een verandering gebeurd is aan de precursoroplossing zal dit duidelijk aangegeven worden in de omschrijving.

4.3.2 De ontbinding van de LSCO-precursor bestudeerd met behulp van thermogravimetrische analyse

Gelering van een LSCO-precursor bij 60 °C in een met lucht geflushte oven levert een paarsrode transparante gel op die tot een poeder gemalen kan worden. De thermogravimetrische analyse van dit poeder is weergegeven in figuur 4.29. Het poeder is in droge lucht opgewarmd van kamertemperatuur tot 1000 °C met een opwarmsnelheid van 10 °C/min. Tijdens de twee eerste processen vermindert de precursormassa met ongeveer 30 %. Bij 340 °C vindt een exotherme ontbindingsstap plaats waarbij circa 40 % van het precursorgel ontbonden wordt in vluchtige bestanddelen. De laatste resten van de organische massa worden in een laatste stap, die uitgesmeerd is over een breed temperatuursinterval van 340 °C tot circa 650 °C, ontbonden. De eindmassa die bekomen wordt is ongeveer 28,3 % van de oorspronkelijke massa van het gel. Analyse met behulp van X-stralen diffractie maakte duidelijk dat het poeder na thermogravimetrische analyse uit fasezuiver perovskiet LSCO bestaat.



Figuur 4.29: TGA van LSCO-precursor in droge lucht. Opwarmsnelheid: 10 °C/min, uitgangsmassa 35,75 mg.

4.3.3 Fasevorming van LSCO bestudeerd met XRD [36]

Het kristallisatieproces van LSCO vanuit de waterige LSCO-precursor wordt geïllustreerd aan de hand van figuur 4.30. Met HT-XRD kan kristallisatie in een $L_{0.5}S_{0.5}CO$ gel vastgesteld worden vanaf 550 °C. De kristallisatie van de $L_{0.75}Sr_{0.25}CoO_3$ fase vat aan bij een iets hogere temperatuur in vergelijking met de

kristallisatie van een LSCO-fase waarin La en Sr in een gelijke verhouding aanwezig zijn. In beide gevallen blijft het gel volledig amorf tot de perovskietlase gedetecteerd wordt. De conversie van het gel naar de kristallijne fase gebeurt zonder dat nevenfasen gevormd worden.



Figuur 4.30: HT-XRD opnames tijdens de LSCO fasevorming A) La_{0,5}Sr_{0,5}CoO₃, B) La_{0,75}Sr_{0,25}CoO₃, ★) perovskiet (La_{1-x}Sr_x)CoO₃ [41].

In plaats van de Sr-EDTA-precursor, waarvan de bereiding behandeld werd in paragraaf 4.3.1.4, kan ook gebruik gemaakt worden van een Sr-citraat 1/4 precursor. De La_{0,5}Sr_{0,5}CoO₃-citraat precursor geeft aanleiding tot segregatie van kristallijn SrCO₃ zoals dat eerder ook al is waargenomen bij de fasevorming van SrRuO₃ (zie paragraaf 4.2.4).



Figuur 4.31: HT-XRD opname tijdens de LSCO fasevorming vanuit een LSCO-citraat precursor ★) perovskiet (La_{0,5}Sr_{0,5})CoO₃, ◊) SrCO₃.

Startend van deze LSCO-citraat precursor wordt uiteindelijk bij 800 °C ook fasezuiver LSCO gevormd. Voor de bereiding van dunne films, biedt de LSCO-precursor waarbij gebruikt gemaakt wordt van de Sr-EDTA precursor duidelijk betere vooruitzichten op basis van het kristallisatiegedrag.

In vergelijking met andere gerapporteerde kristallisatietemperaturen voor LSCO poeders is 550 tot 600 °C behoorlijk laag. Voor de bereiding van fasezuiver product

via een vaste-stofreactie zijn temperaturen van 1000 °C en hoger noodzakelijk [42]. Via co-precipitatieroutes worden temperaturen, in respectievelijk [43] en [44, 45], van 700 en 850 °C vereist om tot fasezuivere eindproducten te komen. Bij de bereiding van LSCO poeders via een pechini-proces uitgaande van amorfe metaalion-citraat en metaalion-wijnsteenzuur complexen worden ook kristallisatietemperaturen vermeld tussen 500 en 600 °C, maar men vermeld niet of de producten fasezuiver zijn bij deze temperatuur [42]. Shoa et al. vermelden tonen aan dat in een organische polymerisatieroute, gebruik makend van cellulose als polymeer, fasezuiver LSCO bekomen kan worden bij 600 °C [46].

4.3.4 De homogeniteit van de LSCO-precursor tijdens de fasevorming bestudeerd met TEM

Wanneer een vrijstaande film uit de La_{0,5}Sr_{0,5}CoO₃-precursor bereid bij 500 °C bestudeerd wordt met TEM blijkt uit het diffractiepatroon nog duidelijk de amorfe natuur van het gel (zie figuur 4.32A). Figuur 4.32B laat zien dat een homogeen gel gevormd wordt bij deze temperatuur.



Figuur 4.32: A) Amorfe diffractieringen van vrijstaande LSCO-precursorgel behandeld tot 500 ℃ B) BF-beeld.

Bij thermische behandeling van een vrijstaande LSCO-film tot 550 °C worden de eerste sporen van kristallisatie waargenomen. Dit wordt geïllustreerd met het diffractiepatroon, BF- en DF-beeld in figuur 4.33.



Figuur 4.33: A) BF-beeld van vrijstaande LSCO-precursorgel behandeld tot 550 °C B) het overeenkomstige diffractiepatroon C) DF-beeld op basis van de meest intense ring in het diffractiepatroon.

Het waargenomen kristallisatiegedrag is volledig in overeenkomst met de HT-XRD resultaten op poeders. In het DF-beeld, dat resulteert uit de selectie van de meest intense ring in het diffractiepatroon, lichten duidelijk de overeenkomstige zwarte punten uit het BF-beeld op. De zwarte structuren in het helderveldbeeld zijn dus LSCO-kristallen van om en bij 20 nm.

Op andere plaatsen in de vrijstaande film is de kristallisatie nog niet aangevat. Het gel is bij deze temperatuur dus nog niet volledig gekristalliseerd, wat ook blijkt uit de amorfe achtergrond die nog zichtbaar is in het diffractiepatroon.

Wanneer het gel tot 575 °C opgewarmd werd (zie figuur 4.34) blijkt dat de kristallisatie volledig is gebeurd over nagenoeg het ganse gel. De kristallieten (zwarte structuren in de heldereveldbeelden) hebben een grootte van om en bij 30 nm en in het diffractiepatroon worden zeer intense volledige ringen waargenomen.



Figuur 4.34: A) Diffractiepatroon van een kristallijne vrijstaande LSCO-film behandeld tot 575 ℃ B) BF-beeld.

Enkel op plaatsen waar de gelfilm zéér dun is, loopt de kristallisatie achter. Dit is meer dan waarschijnlijk een gevolg van de verandering van het warmteprofiel dat in zulke dunne stukken gel voorkomt. In de extreem dunne stukken gel zal de warmte die vrijkomt bij de exotherme ontbindingsstap (~ 340 °C) sneller afgevoerd kunnen worden met mogelijk een verminderde kristallisatie als gevolg. Met EDX kon vastgesteld worden dat het onderscheid in kristallisatiegedrag tussen de dunnere en dikkere delen van de vrijstaande film echter geen aanleiding geeft tot segregatie van één der metaalionen.

Bij vrijstaande LSCO-films bereid bij hogere temperaturen werden gelijkaardige beelden waargenomen. In geen enkele van de vrijstaande films is enige vorm van metaalionsegregatie gedetecteerd met behulp van EDX-analyses. Deze bevindingen sluiten dus goed aan bij de HT-XRD experimenten.

4.4 Samenvatting en conclusie

De synthese van RuO₂ poeders uitgaande van de waterige Ru(III)-precursor bleek niet voor de hand liggend te zijn. Thermische behandeling van het Ru-gelpoeder met een conventioneel opwarmprofiel resulteert immers in de vorming van metallisch Ru. Het vertragen van de ontbinding van de organische fractie in het gel door de introductie van isotherme periodes tijdens de opwarming maakte de fasevorming van het RuO₂ echter mogelijk zonder nevenfasen. Met behulp van HT-XRD kon vastgesteld worden dat de kristallisatie van de RuO₂ poeders aanvat bij 250 °C. Deze vormingstemperatuur komt overeen met de laagste temperatuur die in de literatuur beschreven wordt. Met TEM kon geen enkele vorm van segregatie in vrijstaande Ru-films vastgesteld worden, wat goed in overeenstemming is met de resultaten bekomen met HT-XRD. De waargenomen kristallisatietemperatuur blijkt hoger te zijn voor de vrijstaande dunne films dan voor poeders. Een XPSstudie toonde aan dat dit oxide onstabiel wordt bij ongeveer 720 °C. Poederstalen bereid bij deze temperatuur vertonen namelijk éénkristallen die enkel via een gasfasereactie gevormd kunnen zijn.

De bereiding van Sr-precursoren met verschillende complexerende liganden, namelijk citroenzuur en EDTA, gebeurde uitgaande van Sr(ac)2. Combinatie van deze Sr-precursoren met de waterige Ru(III)-precursor leidde tot bimetallische Sr-Ru precursoroplossingen. Gelering hiervan en thermische ontbinding van de resulterende poeders maakte de vorming van fasezuiver SrRuO₃ mogelijk via twee waterige oplossing-gelroutes: zowel via de Sr-Ru-citraat precursor als via de Sr-EDTA-Ru(III)-precursor. Deze fasevorming gebeurt in beide gevallen met de minimale fractie kristallijn SrCO₃. De vormina van slechts een vormingstemperatuur van de SrRuO3 perovskietfase is gelegen bij 500 à 550 °C. De bereiding van fasezuiver SrRuO₃ is in dit werk gerealiseerd bij 600 °C, wat een duidelijke verlaging is in vergelijking met andere bereidingsmethoden. Uit de TEMstudie van de vrijstaande Sr-Ru-films volgde dat het carbonaat bestaat uit zeer kleine kristallen die zeer fijnverdeeld in de matrix voorkomen. De werkelijke segregatie in het precursorgel blijft dus zeer beperkt aangezien geen diffusie van metaalionen over grote afstanden moet gebeuren.

Voor de synthese van LSCO-precursoren is uitgegaan van de oxides en hydroxides van de opbouwende metaalionen. Dankzij de additie van elektrondonerende liganden zoals citroenzuur, EDTA en waterstofperoxide en basen (mono-ethanolamine en NH₃) werden stabiele La-, Sr- en Co-precursoren bereid waarmee een stabiele, geleerbare trimetallische precursoroplossing gesynthetiseerd kan worden. Thermische ontbinding van het resulterende gel leidt tot de vorming van de perovskietfase zonder dat er een intermediaire of nevenfase gevormd wordt, zoals aangetoond werd met HT-XRD. Uit deze experimenten kon afgeleid worden dat de kristallisatietemperatuur van de LSCO poeders bereid via de waterige oplossing-gelmethode bij 550 à 575 ℃ gesitueerd is. Voorts is met HT-XRD vastgesteld dat indien er gebruik gemaakt werd van een Sr-citraat precursor in plaats van de Sr-EDTA oplossing voor de bereiding van LSCO er een kleine hoeveelheid SrCO₃ als intermediaire fase gevormd wordt. Deze LSCO-citraat precursor levert uiteindelijk ook fasezuiver LSCO op maar slechts bij 800 ℃. Dit benadrukt te meer het goede resultaat haalbaar met de LSCO-precursor bereid uit combinatie van de La(III)-citraat precursor, de Sr-EDTA precursor en de Co-citratoperoxo-precursor.

Daarnaast werd het kristallisatiegedrag van vrijstaande dunne films met TEM geanalyseerd. De bevindingen hiervan stemmen goed overeen met de HT-XRD resultaten. Er werd bij de kristallisatie van vrijstaande dunne LSCO films geen metaalionsegregatie vastgesteld en de kristallisatie van de perovskietfase gebeurde bij ongeveer 575 °C. Afhankelijk van de dikte van de vrijstaande dunne film bleek er een kristallisatiegradiënt te bestaan. De dunnere delen van de amorfe gelfilm leken bij iets hogere temperatuur in de perovskietfase getransformeerd te worden.

De waterige oplossing-gel methode blijkt dus een efficiënte manier voor de fasezuivere poedersynthese van zowel RuO₂, SrRuO₃ als La_{1-x}Sr_xCoO₃ bij lage temperatuur.

4.5 Referenties bij hoofdstuk 4

- 1. D. Mondelaers, De synthese en karakterisering van ZnO nanopoeders en dunne films bereid vanuit waterige oplossing, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum, 2003
- K. Van Werde, Realisatie en optimalisering van de waterige oplossing-gel methode voor de bereiding van perovskiet PZN en gedopeerde PZNverbindingen, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum, 2003
- A. Hardy, Studie van de waterige oplossing-gel methode voor de bereiding van ferro-elektrisch lanthaan gesubstitueerd bismuttitanaat, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum, 2004
- D. Nelis, Studie van de waterige oplossing-gel methode voor de bereiding van ferro-elektrische SrBi₂Ta₂O₉ en SrBi₂Nb₂O₉ poeders en dunne lagen, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum, 2004
- J. Pagnaer, D. Nelis, D. Mondelaers, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L. C. Van Poucke, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2004, 919
- JCPDS, International centre for diffraction data, Ref. 06-0663, National Bureau of Standardization (US), 539, 1955
- D. Nelis, M. K. Van Bael, J. Mullens, L. C. van Poucke, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 26, 2003, 1125
- 8. P. Duran, C. Moure, M. Villegas, J. Tartaj, A. C. Caballero, J. F. Fernandez, *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 2000, 1029
- 9. J. A. Rard, Chemical Reviews, 85, 1985, 1
- JCPDS, International centre for diffraction data, Ref. 40-1290 J. Welton, McCarthy, 1989
- 11. S. Trasatti, G. Lodi, *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part 1*, S. Trasatti (ed.), Elsevier Scientific publishing company, Amsterdam, 1980
- M. J. Zen, A. S. Kumar, J. C. Chen, Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 165, 2001, 177
- 13. I. M. Kodintsev, S. Trasatti, M. Rubel, A. Wiekowski, N. Kaufher, *Langmuir*, 8, 1992, 283
- 14. M. Kantcheva, S. Sayan, Catalysis Letters, 60, 1999, 27
- 15. J. Pagnaer, P. Thune, G. Vanhoyland, J. D'Haen, I. Arčon, M. K. van Bael, H. Van den Rul, J. W. Niemantsverdriet, J. Mullens, ingediend
- 16. J. H. Yi, P. Thomas, M. Manier, J. P. Mercurio, *Journal de Physique IV France*, 8, 1998, 45
- 17. K. M. Yi, K. W. Lee, K. W. Chung, W. S. Um, H. S. Lee, J. K. Song, I. S. Lee, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 8, 1997, 247
- 18. I. Zhitomirsky, Journal of Materials Science, 34, 1999, 2441

- A. Hardy, D. Mondelaers, M. K. Van Bael, J. Mullens, L. C. Van Poucke, G. Vanhoyland, J. D'Haen, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2004, 905
- M. H. Kibel, Surface Analysis Methods in Materials Science, D. J. O'Connor, B. A. Sexton, R. St. C. Smart (Eds.), Springer-Verlag, Berlijn, 2003
- S. H. Hercules, D. M. Hercules, *Characterization of solid Sufaces*, P. F. Kane, G. B. Larrabee (Eds.), Plenum Press, New York, 1974
- Y. J. Kim, Y. Gao, S. A. Chambers, Applied Surface Science, 120, 1997, 250
- K. S. Kim, W. E. Baitingeer, J. W. Amy, N. Winograd, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 5, 1974, 351
- 24. H. J. Lewerenz, S. Stucki, R. Kotz, Surface Science, 126, 1983, 893
- R. Kotz, H. J. Lewerenz, S. Stucki, Journal of Electrochemical Society, 130, 1983, 825
- W. E. O'Grady, L. Atanasoska, F. H. Pollak, H. L. Park, Journal of Electroanalytical Chemistry, 178, 1984, 61
- P. S. Bagus, C. R. Brundle, T. J. Chuang, K. Wandelt, *Physics Review Letters*, 39, 1977, 1229
- H. Shäfer, A. Tebben, W. Gerhardt, Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, 321, (1963) 41
- J. H. Ahn, W. Y. Choi, W. J. Lee, H. G. Kim, Japanese Journal of Applied Physics Part 1, 37, 1998, 284
- 30. S. H. Oh, C. G. Park, C. Park, Thin Solid Films, 359, 2000, 118
- C. J. Rawn, M. N. Orr, R. N. Vogt, D. P. Birnie and R. D. Schrimpf, Integrated Ferroelectrics, 10, 1995, 309
- JCPDS, International centre for diffraction data, Ref.43-0472, W. Eysel, A. Geyer, 1968
- 33. JCPDS 05-0418 National Bureau of Standardization (US), 1954
- J. P. Mercurio, J. H. Yi, M. Manier, P. Thomas, Journal of Alloys and Compounds, 308, 2000, 77
- P. M. Wilde, T. J. Guther, R. Oesten, J. Garche, Journal of Electroanalytical Chemistry, 461, 1999, 154
- J. Pagnaer, A. Hardy, D. Mondelaers, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L. C. Van Poucke, *Materials Science* and Engineering B, 118, 2005, 79
- G. Vanhoyland, J. Pagnaer, S. Mullens, J. D'Haen, J. Mullens, Solid State Chemistry, 178, 2005, 166
- 38. P. Tarakeshwar, S. Manogaran, Spectrochimica Acta, 14, 1994, 2327
- N. B. Colthup , L. H. Daly, S. E. Wiberley, Introduction to infrared and raman spectroscopy, Academic Press, New York, 1990

40.	K. Nakamoto, Infrared and raman spectra of inorganic and coordination				
	compounds part B, John Wiley & Sons, Chichester, 1997				

- 41. JCPDS, International centre for diffraction data, ref. 48-0122, N. Closset, R. van Doorn, H. Kruidhof, J. Boeijsma, *Powder Diffraction*, 11, 1996
- 42. A. Wiedenkaff, S. G. Ebbinghaus, T. Lippert, *Chemistry of Materials*, 14, 2002, 1797
- 43. H. Fjellvag, O. H. Hansteen, B. G. Tilset, A. Olafsen, N. Sakai, H. Seim, *Thermochimica Acta*, 256, 1995, 75
- 44. R. H. E. van Doorn, H. Kruidhof, A. Nijmeijer, L. Winnubst, A. J. Burggraaf, Journal of Materials Chemistry, 8, 1998, 2109
- 45. C. Chen, H. J. M. Bouwmeester, H. Kruidhof, J. E. ten Elshof, A. J. Burggraaf, *Journal of Materials Chemistryi*, *6*, 1996, 815
- 46. Z. Shao, G. Xiong, Y. Ren, Y. Cong, W. Yang, Journal of Marterials Science, 35, 2000, 5639

Hoofdstuk 5

De bereiding van dunne films van RuO₂, SrRuO₃ en (La_{0,5}Sr_{0,5})CoO₃

In het voorgaande hoofdstuk is duidelijk gemaakt dat met behulp van de waterige oplossing-gel methode fasezuivere keramische materialen bereid kunnen worden. De alsmaar afnemende dimensies van de functionele schakelingen in de microelektronica hebben hun invloed op de vormgeving van de materialen. Om als bodemelektrode gebruikt te kunnen worden, is het noodzakelijk dat de geleidende oxides als een dunne laag vervaardigd kunnen worden. De vorming van dergelijke films wordt in dit hoofdstuk behandeld voor zowel RuO₂, SrRuO₃ als (La_{0,5}Sr_{0,5})SrO₃. Naast de morfologie zullen ook de elektrische eigenschappen van de dunne lagen besproken worden. Eerst zullen echter de substraatbedekking en de viscositeit van de waterige precursoren aan bod komen.

5.1 Het spincoaten van waterige oplossingen

Voor de depositie van dunne lagen kunnen een aantal technieken aangewend worden. De voor- en nadelen van de meest frequent gebruikte methodes zijn reeds uitvoerig besproken in hoofdstuk 2. In dit doctoraatsonderzoek is geopteerd voor spincoating. In tegenstelling tot de meeste fysische depositiemethodes is spincoating een eenvoudige en goedkope techniek om dunne lagen af te zetten. De spincoatroute vertrekkende van waterige oplossingen is voor RuO2 en SrRuO3 evenwel nog niet besproken in de literatuur. Voor LSCO zijn er wel reeds enkele CSD-routes gekend vertrekkende van een waterige oplossing [1-3]. Over het algemeen wordt er gebruik gemaakt van een oplossing van metaalnitraten. Aan de oplossing van metaalnitraten wordt enkel polyvinylalcohol (PVA) toegevoegd om tot een goede bedekking van het substraat te komen na spincoating. Bij deze methodes worden dus geen liganden toegevoegd om de vorming van intermediaire fases, tijdens de thermische behandeling van de dunne laag, te onderdrukken. Bij de precursoroplossing gebruikt voor de synthese van LSCO in dit onderzoek is er wel aandacht geschonken aan het verhinderen van fasesegregatie. Dit werd succesvol uitgevoerd door complexatie van de metaalionen met verschillende liganden, zoals besproken in het paragraaf 4.4.

5.1.1 Wetting-problematiek

Bij het spincoaten van een waterige precursor werd men in onze onderzoeksgroep initieel geconfronteerd met een aantal problemen betreffende de bevochtiging van het substraat. De manier waarop de waterige oplossing na het spincoaten uitspreidt over het substraat is een cruciale parameter teneinde een goede filmmorfologie te bekomen. Dr. D. Nelis heeft deze problematiek in detail behandeld in zijn doctoraatsthesis [4-6].

Ten gevolge van de grote oppervlaktespanning vertoont zuiver water een grote contacthoek met een onbehandeld substraat, zodat er druppels gevormd worden op het substraat in plaats van een egale film. Er bestaat bijgevolg maar een geringe affiniteit tussen een waterige precursoroplossing en een substraat. Het resultaat hiervan is dat dit substraat slechts gedeeltelijk bevochtigd wordt na spincoaten van een waterige precursoroplossing en er dus geen uniforme dunne laag gevormd kan worden. Er wordt ook gesproken van een beperkte "wetting" van het substraat of een onvoldoende "wettability" van de precursoroplossing. Eén mogelijkheid om tot een volledige uitspreiding van een waterige oplossing over een substraat te komen is door de additie van een oppervlakteactieve component aan de oplossing. Een dusdanige "wetting agent" heeft een invloed op de oppervlaktespanning van de vloeistof. Polyvinylalcohol wordt bijvoorbeeld gebruikt als een dergelijk additief, zoals in [1-3]. De toevoeging van een dergelijke oppervlakteactieve stof is echter niet wenselijk aangezien dit een invloed kan hebben op de heersende chemische evenwichten in de precursoroplossingen. Daarom werd afgezien van een verandering door te voeren aan de waterige precursoroplossingen.

Een andere mogelijkheid om uniforme films te bereiden vanuit de waterige precursoren is door het aanpassen van de oppervlakte-eigenschappen van het substraat. Er dient een verhoging van het hydrofiel karakter van het substraat bekomen te worden. Hiertoe dient een reiniging van de substraten doorgevoerd te worden. In deze zuiveringstap worden organische contaminanten van het substraatoppervlak verwijderd. Daartoe zijn door D. Nelis et al. een droge (UV/O₃) een natte (SPM/APM) route geëxploreerd [4-6]. Met behulp van en contacthoekmetingen van waterdruppels aan gezuiverde substraten kon aangetoond worden dat beide methodes het gewenste resultaat hebben. In dit werk is echter enkel gebruik gemaakt van de natte manier om hydrofobe organische contaminantie te verwijderen [4, 6]. Deze chemische "cleaning" gebeurt in twee stappen. Tijdens de eerste fase worden de substraten gedurende twintig minuten ondergedompeld in een zuur mengsel van H₂O₂ (30%) en H₂SO₄ (96%) gemengd in een volumeverhouding van 1:4. Dit mengsel is ook gekend als SPM, sulphuric acid - peroxide mixture. Het mengen van deze stoffen resulteert in een exotherme reactie waarbij de temperatuur van het mengsel oploopt tot 80 °C. Het oxiderende karakter van het mengsel staat in voor de oxidatie van organische onzuiverheden op het oppervlak van de substraten. Voordat overgegaan wordt tot het tweede luik van deze oppervlaktemodificatie worden de behandelde substraten grondig gespoeld met gedeïoniseerd water. De tweede stap bestaat uit een behandeling in een basisch mengsel van één volume-eenheid H2O2 (30%), één eenheid NH₃ (29%) en vijf eenheden H₂O (APM: ammonia - peroxide mixture).

Deze oplossing wordt verwarmd tot circa 60 °C gedurende de twintig minuten durende behandeling. Naast het etsen van het substraat worden in deze stap vermoedelijk hydroxylgroepen geïntroduceerd op het oppervlak van de substraten wat de wetting met een waterige precursoroplossing ten goede zal komen [7]. Na de volledige SPM/APM-behandeling worden de substraten bewaard in gedeïoniseerd water alvorens bedekt te worden met een oxidefilm.

Ondanks het gebruik van SPM/APM-behandelde substraten werd er echter occasioneel nog een slechte uitspreiding van de precursorvloeistof waargenomen. Bij de synthese van SrRuO₃ dunne lagen uitgaande van een verse Sr-EDTA-Ru(III)-precursor, zoals beschreven in paragraaf 4.3.2.2, werd steevast een radiaal patroon gevormd. Een radiaal patroon wordt in figuur 5.1 getoond voor een acetaat houdende SBN-precursoroplossing [4]. In een Sr-Ru film is het kleurcontrast namelijk niet zo uitgesproken zodat de foto hiervan niet erg verduidelijkend zou zijn.



Figuur 5.1: Het radiale patroon dat verkregen wordt na het spincoaten van een acetaat houdende precursoroplossing op een substraat na oppervlaktemodificatie.

De ervaring binnen de onderzoeksgroep leerde dat de aanwezigheid van acetaatliganden in de oplossing mogelijk aan de basis van dit probleem ligt. Een hypothese is dat dergelijke moleculen, die uit een polaire kop en een apolaire staart bestaan, kunnen binden met de geïntroduceerde hydroxylgroepen op het substraatoppervlak. Dit zou dan gebeuren met hun polaire carboxylaatgroep met als gevolg dat hun apolaire alkaanstaart omhoog gericht staat.



Figuur 5.2: Mogelijke interacties van organische zuren met een hydrofiel substraat. A) acetaationen kunnen een apolaire laag vormen. B) de mogelijke interactie van citroenzuur met het substraat beïnvloedt de hydrofiliciteit minder drastisch.

Deze interacties van de acetaationen kan de SPM/APM-behandeling teniet doen, wat een nefaste invloed op de wetting van een waterige precursor zou hebben. Schematisch kan dit voorgesteld worden in figuur 5.2A. In situatie B wordt voorgesteld op welke manier een drievoudig gedeprotoneerd citroenzuurmolecule met een gecleand substraat kan interageren. Het valt dus op te merken dat de interactie van citroenzuur de oppervlaktekarakteristieken van het substraat niet zou veranderen. Na een mogelijke hechting aan het substraat blijven er immers ook polaire groepen aanwezig naar de oplossing gericht, zodanig dat een goede wetting behouden blijft. Er kan dus ingezien worden dat het opportuun is om een hoge concentratie aan acetaationen te vermijden in de waterige precursoren teneinde een goede "wettability" te bekomen.

5.1.2 Modificaties aan waterige precursoren

Door de negatieve ervaringen met het spincoaten van acetaathoudende waterige precursoren is het dus noodzakelijk dat er aanpassingen gebeuren aan de Srprecursoren (zie paragraaf 4.2.1) die gebruikt werden bij de synthese van SrRuO₃ poeders. Vandaar dat het Sr-acetaat zout vervangen werd door het gehydrateerde hydroxide van Sr, namelijk Sr(OH)₂.8H₂O, als uitgangsproduct. De vervanging van het startproduct heeft geen impact op de stabiliteit van de Sr-precursoroplossingen bij gelijkaardige concentraties.

De wetting-problematiek met acetaathoudende precursoren was reeds achterhaald voordat er aangevat werd met de bereiding van LSCO. Bij de synthese van de precursoroplossingen voor LSCO is dan ook onmiddellijk voor oxides en hydroxides geopteerd als startproduct.

5.1.3 Standaardprocedure voor de bereiding van dunne films

Eerder is reeds aangegeven dat alle gebruikte substraten met de SPM/APM methode gecleand zijn. Deze behandeling gebeurt in de cleanroom van IMEC, in de onmiddellijke nabijheid van de spincoater en de verwarmplaten (hotplates). Als substraat voor oxide bodemelektrodes zijn SiO₂/Si wafers gebruikt. Het is ook mogelijk gebruik te maken van Pt-gecoate wafers als substraat. Afzetten van een dunne elektrisch geleidende oxidelaag hierop maakt de vorming van een zogenaamde hybride bodemelektrode mogelijk. Dunne films werden bekomen na het spincoaten van een waterige precursoroplossing aan 3000 rpm gedurende 30 s. Alvorens de precursoroplossing op het substraat te deponeren, wordt ze door een 0,2 µm filter gestuurd om eventuele stofdeeltjes te verwijderen. Om een geleidelijke uitstoot van de organische inhoud van de precursor te bewerkstelligen wordt de warmtebehandeling opgedeeld in een aantal stappen. Aangezien deze warmtebehandeling bepaald wordt door de samenstelling van de precursor ligt het voor de hand dat deze niet identiek is voor de verschillende materialen. Een eerste stap omvat echter altijd het drogen van de gespincoate film. Dit gebeurt typisch bij 150 °C gedurende twee minuten. Dan worden er één of twee pyrolysestappen uitgevoerd, ook gedurende twee minuten. Op deze manier wordt over het

algemeen een onoplosbare, goed hechtende oxidelaag gevormd op het substraat. Om een voldoende dikke film te krijgen is het noodzakelijk twee à drie lagen na elkaar af te zetten. Een laatste stap die dan nog volgt is de kristallisatie. Dit gebeurt in een rapid thermal anneal oven (RTA of RTP rapid thermal processing) of in een buisoven. De opwarmsnelheid bedraagt over het algemeen 10 °C/s en de kristallisatietijd is typisch dertig minuten. De afkoelsnelheid die de films ondergaan in de RTA-oven is ongeveer 10 °C/s. Na afkoeling konden de dunne films elektrisch gekarakteriseerd worden met een Veeco 5000 FPP vier in lijn weerstandsmeter.

5.2 De viscositeit van de waterige oplossing-gel precursoren

De viscositeit van een oplossing heeft een grote invloed op het spingedrag van die oplossing [8, 9]. De vloei van een oplossing over het substraatoppervlak wordt immers stabiel wanneer de centrifugale en de viskeuze krachten gelijk worden (zie vergelijking 5.1).

 $-\eta \frac{\delta^2 v}{\delta z^2} = \rho \omega^2 r$ (5.1)
Met η = viscositeit
v = vloeistofsnelheid p = vloeistofdichtheid ω = rotatiesnelheid
z, r definiëren een cilindrisch coördinatensysteem

Verder is ook de dikte van de uiteindelijk bekomen film na spincoaten rechtstreeks afhankelijk van de viscositeit van de oplossing zoals blijkt uit vergelijking 5.2 en 5.3.

> $d = \frac{d_{o}}{\sqrt{1 + 4Kd_{o}^{2}t}}$ Met d = filmdikte $d_{o} = filmdikte na depositie$ t = tijd $K = \frac{\rho\omega^{2}}{3\eta}$ (5.3)

Deze vergelijkingen illustreren de sterke invloed die de viscositeit van een oplossing heeft op het spingedrag. Het vloeigedrag en het evaporatieproces van precursoren tijdens het spincoaten is echter een studie op zich. Er wordt in het vervolg van dit verhaal dan ook niet meer teruggekomen op deze vergelijkingen. Wel is de verandering van de viscositeit in functie van de metaalionconcentratie van de gebruikte waterige precursoren onderzocht. Zoals verder zal blijken kan

hieruit een mogelijke verklaring gevonden worden voor het afwijkend spingedrag van enkele waterige precursoren.

De viscositeitsmetingen in functie van de metaalionconcentratie van de precursoroplossingen zijn uitgevoerd met behulp van een Ubbelode capillaire doorstroomviscosimeter bij 25 °C. Per meetpunt zijn er drie metingen uitgevoerd waarvan de gemiddelde waarde berekend is. Deze data zijn vervolgens uitgezet in grafiek zoals weergegeven in figuur 5.3.

Voor de Ru(III)-precursor en de LSCO-oplossing kan een quasi recht evenredig verband tussen de viscositeit en de totale metaalionconcentratie in de oplossing vastgesteld worden. Dit is zeer verschillend met de viscositeitsverandering in functie van de concentratie bij de Sr-Ru-citraat precursor. Niet alleen is de viscositeit van deze oplossing hoger dan die van de andere twee oplossingen bij vergelijkbare concentratie. Voorts is de toename van de viscositeit in functie van de metaalionconcentratie niet lineair. Hierop wordt teruggekomen in paragraaf 5.4.1.



Figuur 5.3: Viscositeit van ●) Ru(III)-precursor, ▲) Sr-Ru-citraat precursor, ★) LSCO precursor, in functie van de totale metaalionconcentratie.

5.3 De bereiding van RuO₂ dunne films [10]

5.3.1 De initiële keuze van de warmtebehandeling

TGA van Ru-precursorpoeder (4.1.2) wees uit dat bij opwarming tot 250 °C de organische inhoud volledig verwijderd is uit het gel. Daarenboven maakte de TEM-studie (4.1.4) op de vrijstaande dunne films van de waterige Ru(III)-precursor duidelijk dat er in een dunne Ru-gel sporen van kristallisatie terug te vinden zijn bij 275 °C. Aan de hand van deze waarnemingen werd beslist om initieel één pyrolysestap in te voeren bij 300 °C. Na behandeling op deze temperatuur zou de organische matrix uit de eerste laag verwijderd zijn en kon een beginnende oxidelaag een goede basislaag vormen voor de volgende afzetting. Kristallisatie van de RuO₂ films gebeurt gedurende dertig minuten in een atmosfeer van 20% zuurstof en 80% stikstof in de RTA-oven. Als standaard kristallisatietemperatuur

werd 600 °C gekozen aangezien, bij deze temperatuur waarschijnlijk nog geen sprake is van vervluchtiging van Ru-oxide (820 °C bij poeders) in droge lucht.



Figuur 5.4: Initieel stroomdiagram voor de bereiding van een RuO₂ dunne film uitgaande van de waterige Ru(III)-precursor.

Bij de bereiding van RuO₂ dunne films is altijd gebruik gemaakt van de aangepaste Ru-precursorsynthese. De precursor werd na de bereiding (zie paragraaf 3.2.3) op de gewenste concentratie gebracht door verdunning met H₂O. De concentratie van de Ru(III)-precursoroplossing bedroeg 0,67 M, uitgezonderd de experimenten in functie van de precursorconcentratie. In de voorgestelde experimenten werd steeds geopteerd voor SiO₂/Si als substraat, tenzij anders vermeld.

5.3.2 De invloed van de pyrolysetemperatuur

De pyrolysetemperatuur voor de bereiding van RuO₂ films is in dit experiment zowel verlaagd als verhoogd ten opzichte van de standaard warmtebehandeling. De geselecteerde pyrolysetemperaturen bedragen 275 °C, 300 °C, 350 °C en 400 °C. Het betreft in dit experiment films bestaande uit twee lagen. De experimenten zijn uitgevoerd voor verscheidene kristallisatieomstandigheden, zoals aangegeven in figuur 5,5. In deze figuur is de verandering van de elektrische resistiviteit van de RuO₂ films uitgezet in functie van de pyrolysetemperatuur. De resistiviteitswaarden uitgezet in de grafiek worden bekomen door de opgemeten weerstandswaarden te vermenigvuldigen met de dikte van de RuO₂ films. Voor films bestaande uit eenzelfde aantal lagen, bereid uitgaande van eenzelfde precursorconcentratie is zowel aan de hand van XSEM als profilometrie (beschrijving van de methode: zie paragraaf 5.3.4) vastgesteld dat deze allen even dik zijn. Er wordt waargenomen dat de resistiviteit (en ook de oppervlakteweerstand) van de films stijgt naarmate de pyrolysetemperatuur toeneemt.

De toename van de resistiviteit van het RuO₂ in functie van de pyrolysetemperatuur van de films kan verklaard worden aan de hand van de SEMbeelden genomen van het oppervlak van deze films met de secundaire elektronen (SE) detector (figuur 5.6). De beelden gevormd met behulp van deze detector zijn geschikt om een idee te krijgen over de morfologie van het onderzochte staal zoals reeds vermeld in het voorgaande hoofdstuk. Bij een pyrolysetemperatuur van 275 °C worden voornamelijk langwerpige korrels waargenomen terwijl bij een pyrolysetemperatuur van 400 °C eerder ronde korrels te zien zijn. De beelden van de tussenliggende temperaturen worden gekarakteriseerd door een bimodale korrelverdeling. Hierbij komen kleine ronde korrels voor tussen de langwerpige korrels.



Figuur 5.5: Resistiviteit van RuO₂ dunne films in functie van pyrolysetemperatuur voor verschillende kristallisatieomstandigheden. ■) RTA kristallisatie 600 °C ▲) Buisoven kristallisatie 600 °C ★) RTA kristallisatie 400 °C.

De korrelgrootte neemt dus af in de RuO₂ films naarmate de pyrolysetemperatuur toeneemt. Bij de lagere pyrolysetemperatuur zal er een kleinere mate van kiemvorming optreden met als gevolg dat de kristallieten meer kunnen groeien. Dit heeft de vorming van grotere korrels als gevolg. De variëteit in de korrelgrootte kan de waargenomen trend qua resisiviteit verklaren. Mayadas en Shatzkez hebben, als eersten, immers vastgesteld dat de verstrooiing van elektronen aan de kristallietgrenzen in polykristallijne films een zeer aanzienlijke bijdrage heeft tot de resistiviteit [11]. Een dergelijke korrelgrootte-resistiviteits-afhankelijkheid werd ook al door andere auteurs gerapporteerd voor RuO₂ dunne films [12-14].



Figuur 5.6: SE SEM-beelden van het oppervlak van de RuO₂ films gekristalliseerd in de RTA-oven bij 600 ℃ in functie van pyrolysetemperatuur. De bar op de beelden stelt 200 nm voor. A) 275 ℃ B) 300 ℃ C) 350 ℃ D) 400 ℃.

Verder wordt er, in figuur 5.5, een klein verschil in resistiviteit waargenomen tussen de kristallisatie in de RTA-oven en in de buisoven bij 600 °C. Mogelijk kan dit als volgt verklaard worden. Terwijl in de RTA-oven de opwarming vanaf 500 °C (de laatste controletemperatuur) aan 10 °C/s gebeurt, zijn de films in de buisoven via een thermische schok van kamertemperatuur tot 600 °C gebracht.

De resistiviteit van de RuO₂ dunne films voorgesteld in deze experimenten bedraagt circa 220 $\mu\Omega$ cm. Dit is een behoorlijk goede resistiviteitswaarde voor RuO₂ dunne films. Indien vergeleken wordt met andere RuO₂ dunne films die bereid werden met chemische oplossingdepositiemethodes (waarden tussen 180 en 300 $\mu\Omega$ cm) is dit een gemiddelde waarde [15-17]. Voor deze referenties bedroeg de kristallisatietemperatuur (waar ze aangegeven was) 700 à 800 °C. Met sputter-technieken [18, 19] en afzettingen via de dampfase [13, 14, 20-22] is het echter wel mogelijk om dunne films te bereiden met een resistiviteit in de buurt van de bulkwaarde voor RuO₂ (35 $\mu\Omega$ cm). Het gebruik van deze depositietechnieken is echter geen garantie voor een dergelijk lage resistiviteit voor RuO₂. Indien zoals in [23, 24] polykristallijne films bereid worden met MOCVD, dan worden zeer vergelijkbare resistiviteitswaarden bekomen. De SEM-beelden van deze films zijn bovendien ook zeer vergelijkbaar met deze bereid via de waterige Ru(III)-precursor.

De fasevorming is vergelijkbaar voor alle pyrolysetemperaturen. Voor alle films werd met XRD vastgesteld dat de tetragonale rutielfase gevormd was zonder dat een nevenfase gedetecteerd kon worden. Geen van de films vertoont een noemenswaardige voorkeursoriëntatie vergeleken met het referentiepatroon uit de databank [25]. Een typisch patroon dat opgenomen werd voor een RuO₂ dunne film is weergegeven in figuur 5.7.





Het feit dat er geen voorkeursoriëntatie in de films aanwezig is wijst op een homogene nucleatie van de tetragonale RuO₂ rutielfase. De kiemvorming kan hierbij overal in de dunne film plaatsvinden, en niet bijvoorbeeld preferentieel aan het substraat. Deze kiemen groeien gedurende de warmtebehandeling vervolgens in een willekeurige richting, wat een random oriëntatie als gevolg heeft.

Om de evolutie van de microstructuur beter te kunnen schetsen werden ook de ongekristalliseerde films onderzocht. De morfologie van ongekristalliseerde films kan weergegeven worden aan de hand van de twee beelden in figuur 5.8. Over het algemeen wordt een beeld bekomen waarin nog geen echte korrelstructuur afgetekend is. Echter, wanneer de pyrolysetemperatuur 400 °C bedraagt, is de korrelstructuur van de uiteindelijke film zelfs al voor de kristallisatiestap duidelijk aanwezig in de film. Deze beelden maken duidelijk dat de uiteindelijke microstructuur van de films reeds bepaald wordt tijdens de warmtebehandeling, namelijk in de pyrolysestap.



Figuur 5.8: SE SEM-beelden van het oppervlak ongekristalliseerde RuO₂ films in functie van pyrolysetemperatuur. De bar op de beelden stelt 200 nm voor. A) 300 ℃ B) 400 ℃.

5.3.3 De egaliteit van het oppervlak bestudeerd met XSEM

Om als bodemelektrode dienst te kunnen doen, moet het oppervlak van de RuO_2 dunne films voldoende egaal zijn. Korrels die hoog boven het oppervlak van de bodemelektrode uitsteken, zullen tijdens het spincoaten immers obstakels vormen die aanleiding geven tot kometen bij volgende afzettingen (zie figuur 2.11 paragraaf 2.2.2.2.1). Een egaal oppervlak van de RuO_2 film verbetert dus de uniformiteit van de ferro-elektrische laag indien deze afgezet wordt door spincoating. Enkel op voorwaarde dat er een zeer egale basislaag gevormd wordt is het mogelijk om een goede aansluiting van de ferro-elektrische film op de bodemelektrode te bewerkstelligen. Dat het raakvlak tussen beide films van een hoge kwaliteit is, is essentieel om goede ferro-elektrische eigenschappen te bekomen. Het is dan ook zeer zinvol om de egaliteit van de RuO_2 lagen te karakteriseren in functie van de temperatuursbehandeling.

De geijkte manier om de ruwheid van een oppervlak te karakteriseren is AFM (Atomic Force Microscopy). De non-contactmode, de instelling die noodzakelijk bleek om de RuO₂ films op te meten, was echter niet operationeel waardoor dergelijke experimenten niet uitgevoerd konden worden. Op basis van SEMbeelden opgenomen loodrecht op het oppervlak van de films, of kortweg XSEM- beelden, was het echter ook mogelijk om een idee te krijgen over de ruwheid van het staal.



Figuur 5.9: SE XSEM-beelden van ongekristalliseerde RuO₂ films in functie van pyrolysetemperatuur. A) 275 ℃ B) 300 ℃ C) 350 ℃ D) 400 ℃. De bar op de beelden stelt 100 nm voor.

In figuur 5.9 zijn de XSEM-beelden getoond van ongekristalliseerde RuO₂ films in functie van de pyrolysetemperatuur. In foto 5.9A is zichtbaar dat bij een pyrolysetemperatuur van 275 °C verscheidene korrels tot meer dan 50 nm boven de film uitsteken. Het feit dat er bij deze pyrolysetemperatuur vaak kometen aangetroffen worden bij de afzetting van een tweede laag zal daar niet vreemd aan zijn. De films gepyrolyseerd bij 300 °C en 400 °C, afgebeeld in 5.9B en 5.9D, vertonen het meest egale oppervlak.





Als temperatuur van de pyrolysestap is 300 °C het meest geschikt. Op deze manier wordt een goed compromis gesloten tussen de morfologische en elektrische eigenschappen van de RuO_2 dunne films. Bij deze temperatuur is de resistiviteit van de films voldoende laag en is het afzetten van een behoorlijk egale laag mogelijk op een reproduceerbare manier.

5.3.4 De invloed van de precursorconcentratie

Indien RuO₂ dunne films afgezet worden uitgaande van oplossingen met verschillende concentraties varieert de dikte van de gekristalliseerde lagen zoals weergegeven in tabel 5.1. Alle films werden bereid volgens de standaard warmtebehandeling hierboven weergegeven in figuur 5.4.

Precursor- concentratie (M)	Filmdikte 2 lagen (nm)	Filmdikte 3 lagen (nm)	Gemiddelde dikte per laag (nm)
1,00	144	······	72
0,90	123		62
0,80	106	155	52
0,72	92	133	45
0,67	84	120	41
0,58	75	113	37
0,50		93	31
0,40		70	23

Tabel 5.1: Resultaten van de profilometrie uitgevoerd op RuO₂ dunne films afgezet met een verschillende concentratie.

Aan de hand van de grafiek, weergegeven in figuur 5.11, is het mogelijk om in functie van de gebruikte precursorconcentratie de filmdikte van RuO₂ dunne films zeer nauwkeurig te benaderen.





De laagdikte van de films is bepaald met behulp van profilometrie (Sloan Dektak³ ST) na het wegetsen van de RuO₂ laag met geconcentreerd HNO₃ voor kristallisatie. Bij de concentraties waarbij films van twee en drie lagen geprepareerd zijn is de gemiddelde waarde berekend uit de dikte per laag voor zowel de tweelagige als de drielagige films.

De lagen afgezet met precursorconcentraties tussen 0,50 en 0,80 M waren beter van kwaliteit dan met extreem lage of hoge concentraties. Dit was waar te nemen aan de hand van de toename van het aantal gevormde kometen met laag geconcentreerde precursoren (0,40 en 0,50 M). De films bereid met 0,90 en 1,00 M precursoren vertonen op hun beurt een breed randeffect.

Aan de hand van de elektrische karakterisering (figuur 5.12A) van de films kan ingezien worden dat precursorconcentraties tussen 0,6 en 0,8 M het meest geschikt zijn. Bij gebruik van zowel lager als hoger geconcentreerde oplossingen wordt een toename van de resistiviteit waargenomen. Een minimum in de resistiviteitscurve wordt zowel voor films opgebouwd uit twee als drie lagen waargenomen bij precursorconcentraties van 0,67 en 0,72 M.



 Figuur 5.12: A) Resistiviteit van RuO₂ dunne films in functie van de precursorconcentratie.
 B) Oppervlakteweerstand van RuO₂ dunne films in functie van de filmdikte. Films bestaande uit ■) twee lagen, ▲) drie lagen.

In figuur 5.12B wordt de oppervlakteweerstand uitgezet in functie van de filmdikte. In deze grafiek wordt geconstateerd dat de oppervlakteweerstand sterk toeneemt wanneer de filmdikte kleiner is dan 100 nm. Dit gedrag kan mogelijk verklaard worden door het feit dat de filmdikte in de buurt komt van de grootte van de korrels. In dat geval kan het oppervlak gezien worden als een bijkomende barrière voor de beweging van elektronen, met een toename van de oppervlakteweerstand als gevolg.

De SEM-beelden in functie van de precursorconcentratie van de films resulterend uit twee deposities zijn weergegeven in figuur 5.13. Des te hoger de gebruikte precursorconcentratie des te meer kleine ronde korrels worden geobserveerd aan
het oppervlak van de films. Het verlagen van de precursorconcentratie levert grotere, meer langwerpige, korrels op. Deze trend kan ook waargenomen worden bij de beelden van de drielagige films (figuur 5.14).



Figuur 5.13: SE SEM-beelden van het oppervlak van de tweelagige RuO₂ dunne films in functie van de gebruikte precursorconcentratie. De bar in de beelden geeft 200 nm aan. A) 1,00 M B) 0,90 M C) 0,80 M D) 0,72 M E) 0,67 M F) 0,58 M.

Zowel voor de films bestaande uit twee lagen als diegene bestaande uit drie lagen worden met de precursorconcentraties gelijk aan 0,67 M en 0,72 M zeer goed verdichte films bekomen. Zoals al eerder aangegeven, worden voor deze films ook de laagste resistiviteitswaarden bekomen.



Figuur 5.14: SE SEM-beelden van het oppervlak van de drielagige RuO₂ dunne films in functie van de gebruikte precursorconcentratie. De bar in de beelden geeft 200 nm aan. A) 0,80 M B) 0,72 M C) 0,67 M D) 0,58 M E) 0,50 M F) 0,40 M.

Bij beelden 5.14E en 5.14F valt op dat er enkele korrels heel helder zijn. Deze beelden zijn representatief voor het gehele staal. De oorzaak daarvan is dat deze korrels hoog boven het oppervlak van de film uitsteken. De meer frequente aanwezigheid van dergelijke uitstekende korrels kan mogelijk de oorzaak zijn van het groter aantal kometen dat werd waargenomen bij de afzetting.

De XRD-patronen van al deze films vertoonden geen noemenswaardige verschillen. Telkens werd er uitsluitend de vorming van de RuO₂ rutielfase gedetecteerd.

5.3.5 De invloed van de kristallisatietemperatuur en -atmosfeer

Om de invloed van de kristallisatietemperatuur en -atmosfeer te onderzoeken is enkel in de laatste stap afgeweken van de standaard warmtebehandeling, beschreven in paragraaf 5.3.1. De films zijn bereid door twee deposities van een 0,67 M Ru(III)-precursor. De resultaten van de elektrische karakterisering worden weergegeven in figuur 5.15.

Bij een kristallisatietemperatuur gelijk aan 400 °C wordt er geen noemenswaardig verschil vastgesteld voor de verschillende atmosferen. De resistiviteit van de films bedraagt na dertig minuten kristallisatie om en bij 340 μΩcm.



Figuur 5.15: Verandering van de resistiviteit van RuO₂ dunne films in functie van de kristallisatietemperatuur in een atmosfeer van ■) droge lucht, ▲) O₂, ★) N₂.

De resistiviteit van de RuO₂ dunne films daalt naarmate ze bij een hogere temperatuur gekristalliseerd werden. Vanaf het moment dat de kristallisatietemperatuur 500 °C bedraagt, vertonen de films gekristalliseerd in N₂-atmosfeer de laagste resistiviteit. In deze atmosfeer daalt de resistiviteit van RuO₂ zelfs tot 130 $\mu\Omega$ cm wanneer de kristallisatietemperatuur verhoogd wordt tot 700 °C.

Dit is een aanzienlijke verbetering van de beste waarde tot hiertoe. Ook in vergelijking met andere waarden (tussen 180 en 300 $\mu\Omega$ cm), gerapporteerd voor RuO₂ dunne films die bereid werden via spincoating, zijn dit goede resultaten

[15-17]. Hoewel deze 130 $\mu\Omega$ cm nog altijd een duidelijk hogere waarde is als de 35 $\mu\Omega$ cm die met sputter-technieken [18, 19] en afzettingen via de dampfase [13, 14, 20-22] gehaald kan worden.

Voor de stalen bereid in droge lucht volgt de resistiviteit dezelfde dalende trend, zij het minder uitgesproken. In deze atmosfeer wordt na kristallisatie bij 700 °C een resistiviteit van ongeveer 200 μΩcm opgemeten.

Indien de kristallisatie echter uitgevoerd wordt in puur zuurstofgas wordt voor de film bereid bij 700 °C een toename van de resistvteit vastgesteld ten opzichte van kristallisatie bij 600 °C. Om dit te verklaren moeten de SEM-beelden, weergegeven in figuur 5.16, van de films geanalyseerd worden.



Figuur 5.16: SE SEM-beelden van RuO₂ dunne films gekristalliseerd bij verschillende temperatuur en atmosfeer. De bar in de beelden komt overeen met 200 nm.

De SEM-beelden van de films gekristalliseerd bij 400 °C stemmen erg overeen met het beeld van een ongekristalliseerde film die enkel pyrolysestappen tot 300 °C ondergaan heeft (zie figuur 5.8A).

Voor iedere atmosfeer kan waargenomen worden dat de korrelgrootte toeneemt bij stilgende kristallisatietemperatuur. Deze korrelgroei gaat gepaard met een vormverandering van de korrels waaruit de film opgebouwd is. Bij 500 °C kan er gesproken worden van ronde korrels, terwiil bij 700 °C eerder langwerpige korrels waar te nemen zijn. Het beeld genomen van de film gekristalliseerd in O2 bij 700 °C heeft een ogenschijnlijk meer poreus karakter. Een zeer gelijkaardige evolutie werd door W. C. Shin et al. gerapporteerd in een studie betreffende het kristallisatiegedrag van RuO2 dunne films in O2 [26]. Hierin werd ook aangetoond dat bij nog hogere kristallisatietemperaturen (750 en 850 °C) het contact tussen de RuO₂ korrels drastisch zal afnemen. De toenemende porositeit resulteerde dan ook is een sterke toename van de resistiviteit. Evenzo kan in de hier voorgestelde experimenten het resistiviteitsgedrag (zie figuur 5.15) verklaard worden door het verminderde contact tussen de RuO₂ korrels. De verhoogde porositeit is toe te schrijven aan de vervluchtiging van Ru-oxides. RuO2-poeders vertonen in droge lucht immers tekenen van instabiliteit bij 720 °C. Dit kon in paragraaf 4.1.5 afgeleid worden uit combinatie van TG-analyses en SEM-beelden [27]. Aangezien O2 betrokken is in de omzetting van RuO2 tot zes- of achtwaardige Ru-oxides, is het zeer waarschijnlijk dat in een atmosfeer van zuiver zuurstofgas de vervluchtiging bij lagere temperatuur kan gebeuren.

Met XRD is vastgesteld dat al deze films bestaan uit fasezuiver rutiel gestructureerd RuO₂. De diffractogrammen zijn opgenomen van 26 tot 56 graden 20. In dit interval zijn zowel de meest intense pieken van rutiel RuO₂ [25] als van metallisch Ru [28] gesitueerd. Ook bij de films gekristalliseerd in N₂ is geen nevenfase aanwezig (zie figuur 5.17). In deze atmosfeer is het echter mogelijk dat RuO₂ gereduceerd wordt tot metallisch Ru, maar deze experimenten wijzen uit dat dit gebeurt bij temperaturen boven 700 °C.



Figuur 5.17: XRD-patronen van de films gekristalliseerd in N₂ uitgezet met een vergelijkbare Y-schaal. ★) Tetragonale rutielfase van RuO₂.

Bij verhoging van de kristallisatietemperatuur van 400 °C tot 700 °C nemen de diffractiepieken geleidelijk toe in intensiteit en neemt hun breedte af. Dit zijn beide gevolgen van de verder doorgevoerde fasevorming. Het feit dat RuO₂ dunne films in een kristallisatieatmosfeer van N₂ gevormd kunnen worden zonder dat er

125

metallisch Ru gedetecteerd wordt als nevenfase impliceert dat alle zuurstof nodig voor de rutiel fasevorming reeds in de gepyrolyseerde film aanwezig is.

5.3.6 De invloed van de pyrolyse- en kristallisatietijd

Om de invloed van de pyrolysetijd op de resistiviteit van RuO₂ na te gaan zijn twee reeksen films bereid. De warmtebehandeling van beide reeksen wordt geïllustreerd aan de hand van figuur 5.18. Een eerste serie stalen werd bereid volgens het standaardprocédé, uitgezonderd de pyrolysetijd. De tijd dat de films op 300 °C gehouden worden tijdens de pyrolyse wordt gevarieerd van 15 seconden tot 5 minuten. Een tweede reeks films is op een identieke manier geprepareerd maar hierbij werd de kristallisatiestap achterwege gelaten.



Figuur 5.18: Stroomdiagram voor de bereiding van de RuO₂ dunne films ter studie van de invloed van de pyrolysetijd.

Indien de pyrolyse slechts gedurende 15 s uitgevoerd wordt bij 300 °C komt bij het spincoaten van de tweede laag de film volledig los van het substraat. Een mogelijke oorzaak hiervan is dat de organische inhoud van de precursor na deze 15 s nog niet volledig verwijderd is. Indien de eerste afgezette laag nog niet volledig ontbonden is dan kan dit de oorzaak zijn waarom deze eerste laag terug oplost bij de tweede precursordepositie. Om deze hypothese kracht bij te zetten is er een film bestaande uit één laag bereid met een pyrolysetijd van 15 s. Vergelijking van het absorptie-reflectie FTIR spectrum van deze dunne laag met een volledig gekristalliseerde RuO₂ dunne film brengt geen verschil aan het licht. Na 15 s is de organische fractie dus ook al uit de film verwijderd. Een andere hypothese is dat de pyrolysetijd te kort is zodanig dat de fasevorming van het RuO₂ nog niet aangevat is. Mogelijk lost de nog amorfe "Ru-oxide" laag dan terug op bij een tweede depositie. Om dit te verifiëren zijn de X-stralen diffractiepatronen van de ongekristalliseerde éénlagige films waarvan de pyrolysetijd 15 en 30 s bedroeg opgemeten. In figuur 5.19 zijn de gegevens hiervan weergegeven.

Uit deze figuur kan afgeleid worden dat in de film waarvan de pyrolysetijd 15 s bedraagt nog geen spoor van kristallisatie kan vastgesteld worden met XRD. Dit in tegenstelling tot de film die een pyrolyse van 30 s onderging. Voor deze film is de diffractie van de meest intense piek van de RuO_2 rutielfase wel al duidelijk aanwezig. De eerste stap tot kristallisatie die in deze film dus al genomen is, heeft als gevolg dat deze laag niet meer heroplost bij een volgende depositie.



Figuur 5.19: XRD-patronen van de ongekristalliseerde film waarvan de pyrolysetijd (1) 15 s en (2) 30 s bedroeg. ★) (110) diffractiepiek, de meest intense diffractie in een random georiënteerde dunne RuO₂ film.

De elektrische karakteristieken van de bereide films zijn weergegeven in tabel 5.2. Er kan gesteld worden dat een variatie van de pyrolysetijd tussen 30 seconden en 5 minuten geen impact heeft op de bekomen weerstand na kristallisatie gedurende dertig minuten bij 600 °C in droge lucht. De dikte van 85 nm indachtig bedraagt de resistiviteit van alle gekristalliseerde films ongeveer 180 $\mu\Omega$ cm.

Pyrolysetijd (s)	Oppervlakteweerstand na kristallisatie (Q/vk)	Oppervlakteweerstand ongekristalliseerd (Ω/vk)
15	1.5	
30	21,6	66,0
60	21,5	54,5
120	21,2	52,5
300	21,6	51,5

Tabel 5.2: De oppervlakteweerstand van ongekristalliseerde en gekristalliseerde tweelagige RuO₂ dunne films in functie van de pyrolysetijd.

Wat de ongekristalliseerde films betreft, wordt er wel een dalende tendens van de oppervlakteweerstand waargenomen naarmate de pyrolysetijd stijgt. De oorzaak hiervan is ongetwijfeld de betere vorming van de RuO₂ rutielfase naargelang het staal een langere tijd bij 300 °C gehouden wordt.

Teneinde het verloop van de resistiviteit van de RuO₂ dunne films na te gaan in functie van de kristallisatietijd zijn twee series stalen bereid. Het verschil in beide reeksen is gesitueerd bij de pyrolysetemperatuur. Beide reeksen bestaan uit acht stalen waarvan de kristallisatietijd varieert tussen nul minuten en twee uren.

De films gepyrolyseerd bij 400 °C hebben initieel een lichtjes lagere resistiviteit, zoals af te lezen is in figuur 5.20. Hogerop, in figuur 5.8B, is aangetoond dat bij deze hogere pyrolysetemperatuur al een korrelstructuur aanwezig is in de film. Indien de pyrolysestap daarentegen bij 300 °C uitgevoerd wordt, is deze korrelstructuur nog niet aanwezig. De fasevorming van het RuO₂ zal dan ook al verder gevorderd zijn voor hogere pyrolysetemperaturen (hier 400 °C), wat de initiële betere geleidbaarheid van de films verklaart.



Figuur 5.20: De evolutie van de resistiviteit in functie van kristallisatietijd voor RuO₂ dunne films bestaande uit twee lagen. Pyrolysetemperatuur gelijk aan ■) 300 °C ▲) 400 °C.

Een pyrolysetemperatuur van 400 °C impliceert echter ook dat de korrels in de gekristalliseerde film kleiner zijn dan bij een film gepyrolyseerd bij 300 °C, zoals reeds aangegeven in paragraaf 5.3.2. Dit verklaart dan weer waarom bij deze laatste pyrolysetemperatuur de curve tot lagere resistiviteitswaarden komt bij langere kristallisatietijd.

Verder hebben beide curven een zeer gelijkaardig verloop. De grootste resistiviteitsdaling wordt bekomen tijdens de eerste stadia van de kristallisatie. Na 2 minuten bij 600 °C is de resistiviteit van de films reeds lager dan 200 μ Ωcm en na 7 minuten wordt er nog slechts een geringe verbetering van de resistiviteit waargenomen.

De studie van de microstructuur van de films met behulp van SEM, getoond in figuur 5.21, bevestigt het bovenvermelde resistiviteitsverband. De grootste verandering wat de korrelstructuur van de films betreft wordt waargenomen tijdens de eerste twee minuten van de kristallisatie. Bij langere kristallisatietijden worden

geen opmerkelijke verschillen vastgesteld. Ook qua porositeit is er weinig variatie, in alle stadia zijn de films goed verdicht met slechts een laag aantal zeer kleine poriën.



Figuur 5.21: SE SEM-beelden van het oppervlak van de RuO₂ dunne films in functie van de kristallisatietijd (pyrolysetemperatuur 300 °C). De bar in de beelden komt overeen met 200 nm. A) 0' B) 2' C) 7' D) 13' E) 20' F) 30' G) 60' H) 120'.

De X-stralen diffractogrammen zijn voor alle films zeer gelijkaardig en worden bijgevolg niet getoond. Er worden enkel diffractiepieken van de RuO₂ rutielfase gedetecteerd.

5.3.7 De invloed van de opwarm- en afkoelsnelheid tijdens de kristallisatie voor twee pyrolysetijden

Om na te gaan of de korrelgroei ingrijpend afhankelijk is van de opwarm- en afkoelsnelheid zijn een zestal RuO₂ films bereid. Er is gekozen om de opwarmsnelheid en afkoelsnelheid gelijk te houden. Er zijn drie snelheden geselecteerd, namelijk de originele instelling van 10 °C/s, 2 °C/min en 10 °C/min. Dit experiment is uitgevoerd voor twee pyrolysetijden zoals af te lezen is in tabel 5.3.

Pyrolysetijd (s)	Opwarm- en afkoelsnelheid	Resistiviteit na kristallisatie (µΩcm)
30	2℃/min	195
30	10°C/min	196
30	10°C/s	185
120	2°C/min	196
120	10°C/min	193
120	10 °C/s	184

Tabel 5.3: De invloed van de opwarm- en afkoelsnelheid op de resistiviteit van tweelagige RuO₂ dunne films voor twee pyrolysetijden.

Voor de twee reeksen RuO₂ films met een verschillende pyrolysetijd wordt dezelfde trend waargenomen. De resistiviteit van de films neemt licht toe wanneer de opwarmsnelheid (en afkoelsnelheid) vermindert. Het gaat hierbij slechts om minieme verschillen. Voorts blijkt uit dit experiment dat er geen invloed van de duur van de pyrolysestap is op de resistiviteit van de film, zoals in de vorige paragraaf al besloten werd. Aan de hand van de SEM en XRD analyse kan geen onderscheid tussen de stalen gemaakt worden.

5.3.8 Depositie van RuO₂ films op alternatieve substraten: preliminaire experimenten

Uit de variatie van de warmtebehandeling bleek totnogtoe geen invloed op de voorkeursoriëntatie van de RuO₂ rutielfase. Uit de geraadpleegde literatuur bleek echter dat het met andere depositietechnieken wel mogelijk was om getextureerde RuO₂ dunne films te synthetiseren op allerhande substraatmaterialen [13, 19, 21, 29-31]. In dit doctoraatsonderzoek zijn MgO (100) en SrTiO₃ (100) éénkristallen en Pt-gecoate substraten als alternatief voor SiO₂/Si gebruikt.

5.3.8.1 Het gebruik van MgO (100) als substraat

De MgO (100) substraten werden geleverd door CrysTec Kristalltechnologie. De substraten werden aan één zijde gepolijst zodat een uiterst glad oppervlak bekomen wordt. Het certificaat van de leverancier leert dat de gemiddelde oppervlakteruwheid van de substraten, met AFM gekarakteriseerd, kleiner is dan 0,2 nm.

Na de SPM/APM-behandeling is het oppervlak van MgO (100) geëtst met als gevolg dat de oorspronkelijke egaliteit verloren is. Zonder deze substraatbehandeling bleek het echter ook mogelijk een uniforme laag te bekomen na spincoaten van de Ru(III)-precursor. Wanneer een twee- of drielagige film, na de standaard warmtebehandeling (zie paragraaf 5.3.1), gekristalliseerd is valt op dat er geen goede hechting met het substraat bekomen wordt, zoals duidelijk gemaakt wordt in figuur 5.22A. De film vormt schilfers en kan heel eenvoudig van het substraat geschraapt worden.



Figuur 5.22: Beeld van gekristalliseerde RuO₂ dunne films afgezet op MgO (100). A) volgens de standaardprocedure B) met intermediaire kristallisatiestap.

Teneinde de hechting van de film te verbeteren werd een bijkomende stap aan de thermische behandeling toegevoegd. Na de pyrolysestap bij 300 °C werd een intermediaire kristallisatiestap met een duur van twee minuten bij 600 °C ingelast. Dit had echter niet het verhoopte resultaat, zoals te zien aan de hand van figuur 5.22B. Het bleek dus niet mogelijk om vanuit de waterige Ru(III)-precursor met de standaard warmtebehandeling een RuO₂ film te bereiden die geschikt is als bodemelektrode. Voor deze MgO (100) substraten dient er dus ook een specifieke optimalisatie te gebeuren om de juiste spincondities (spinsnelheid, precursorconcentratie,...) en thermische behandeling te vinden.

5.3.8.2 Het gebruik van SrTiO3 (100) als substraat

De SrTiO₃ (100) substraten, ook geleverd door CrysTec Kristalltechnologie, waren ook éénzijdig gepolijst. Ook van deze substraten werd de gemiddelde ruwheid met AFM gekarakteriseerd door de leverancier. Deze bedroeg opnieuw minder dan 0,2 nm.

Het afzetten van een RuO₂ dunne film via de standaard methode (zie paragraaf 5.3.1) bleek wel mogelijk in tegenstelling tot op de MgO (100) substraten. Het Xstralen diffractogram van deze film is weergegeven in figuur 5.23. De opname werd onderbroken voor de 20-waarden waar de (200) piek van het SrTiO₃ éénkristal gesitueerd is. De diffractie is bij deze waarden te intens voor de detector van de diffractometer.

Uit dit XRD-patroon kan afgeleid worden dat ook op dit substraat een willekeurige oriëntatie van de rutielfase van RuO_2 bekomen wordt. Hieruit kan afgeleid worden dat de kristallisatie van RuO_2 , uitgaande van de waterige Ru(III)-precursor, ook op deze substraten vanuit een homogene nucleatie start. Naast de diffracties van de RuO_2 rutielfase is er nog een ongeïdentificeerde piek aanwezig in het patroon. Meer dan waarschijnlijk is deze toe te wijze aan het $SrTiO_3$ substraat. De oorzaak hiervan kan een X-straal uit de bron zijn die niet afkomstig is van Cu.



Figuur 5.23: XRD-patroon van RuO₂ dunne film op SrTiO₃ (100) substraat. ★) tetragonale rutielfase van RuO₂, =) ongeïdentificeerde fase.

De resistiviteit van deze film bedroeg circa 215 $\mu\Omega$ cm, wat zeer analoog is aan de resistiviteit van een RuO₂ dunne film bereid via de standaard warmtebehandeling op SiO₂/Si substraten.

5.3.8.3 Het gebruik van Pt/TiOx/SiO2/Si als substraat

Het afzetten van een RuO₂ dunne film op een Pt/TiO_x/SiO₂/Si substraat volgens de standaard productiemethode (zie paragraaf 5.3.1) blijkt eveneens mogelijk. Op deze manier kan een hybride elektrode, samengesteld uit twee geleidende materialen, bereid worden. Het XRD-patroon en SEM-beeld zijn weergegeven in figuur 5.24.



Figuur 5.24: XRD-patroon en SEM-beeld van RuO₂/Pt/TiO_{*}/SiO₂/Si film bereid volgens de standaardprocedure.

De resultaten tonen dat er geen drastische invloed is van het substraat op de voorkeursoriëntatie van de RuO₂ kristallen voor een dunne film bereid volgens het standaard bereidingsprocédé. Ook deze dunne film is samengesteld uit

fasezuivere RuO₂ korrels. De microstructuur waargenomen op het SEM-beeld is eveneens zeer vergelijkbaar met wat eerder al met SiO₂/Si als substraat getoond is in bijvoorbeeld figuur 5.13, 5.16 en 5.21.

De weerstand van een RuO₂ film op een Pt/TiO_k/SiO₂/Si substraat wordt volledig bepaald door Pt. Dit edelmetaal vertoont een veel lagere resistiviteit tegen de elektrische stroom dan RuO₂. De oppervlakteweerstand die gemeten wordt voor een dergelijke film bedraagt om en bij 1,2 Ω /vierkant. Dit is circa een factor twintig lager dan voor een RuO₂/SiO₂/Si film. Die lage oppervlakteweerstand toont aan dat de elektronen dus door de RuO₂ film heen naar het Pt bewegen en dat de geleiding dus gebeurt doorheen het Pt. Het RuO₂ vormt in deze hybride bodemelektrode dus een barrièrelaag tussen het materiaal dat er bovenop afgezet wordt en Pt.

5.3.9 Temperatuursafhankelijkheid van de resistiviteit

In het eerste inleidende hoofdstuk is reeds aangegeven dat de residuele resistiviteltsratio (RRR) een praktische wijze is om de kwaliteit van elektrisch geleidende materialen te evalueren (zie paragraaf 1.4.3). Ter herinnering wordt in vergelijking 5.4 herhaald dat RRR benaderd kan worden door de thermische resistiviteit bij 300 K te delen door de resterende resistiviteit bij 4,2 K. Aan de hand van deze vergelijking kan ingezien worden dat RRR omgekeerd evenredig is aan het aantal defecten aanwezig in de film. Bijvoorbeeld: hoe groter de bijdrage van de verstrooiing van elektronen door kristallietgrenzen, hoe kleiner RRR.

(5.4)

In samenwerking met de onderzoeksgroep van Prof. Wagner werden weerstandsmetingen onder variërende temperatuur uitgevoerd op een aantal RuO₂. dunne films [10, 32].

De weerstandsmetingen zijn uitgevoerd in een cryostaat waarin zowel opwarming als afkoeling van het staal mogelijk is. Er is gebruik gemaakt van een Van der Pauw configuratie om de elektrische weerstand van de films te bepalen [33]. Om de randeffecten geïntroduceerd door spincoaten te verwijderen, en reproduceerbare meetomstandigheden te bekomen, zijn vierkante stukjes film van 1 cm² geïsoleerd. De geprepareerde stalen zijn weergegeven in tabel 5.4. Het betreft drie tweelagige films die gekristalliseerd zijn in een andere atmosfeer en één drielagig staal, gekristalliseerd in droge lucht. Alle andere depositieparameters komen overeen met de standaardprocedure uitgeschreven in paragraaf 5.3.1. Om de curven op te meten zijn de stalen eerst afgekoeld tot de kooktemperatuur van N₂ (77K). Vervolgens is de oppervlakteweerstand van de films gemeten terwijl het staal met een snelheid van 2 K/min opgewarmd werd tot kamertemperatuur.

De bereiding van dunne films van RuO2, SrRuO3 en (Lao,5Sro,5)CoO3

	# lagen	Kristallisatie- atmosfeer
Staal 1	2	O ₂
Staal 2	2	Droge lucht
Staal 3	2	N ₂
Staal 4	3	Droge lucht

Tabel 5.4: Overzicht van de stalen waarvan de resistiviteit in functie van de temperatuur geanalyseerd is.

De resultaten van deze metingen worden weergegeven in figuur 5.25 en 5.26.



Figuur 5.25: Resistiviteitscurves in functie van de temperaluur voor tweelagige RuO₂ dunne films. De RuO₂ films werden gekristalliseerd in een atmosfeer van ■) O₂, ■) droge lucht, ■) N₂.



Figuur 5.26: Resistiviteitscurves in functie van de temperatuur voor RuO₂ dunne films gekristalliseerd in droge lucht. ■) tweelagige film ■) drielagige film.

Van figuur 5.25 kan afgelezen worden dat naarmate het gehalte aan O₂ in de kristallisatieatmosfeer afneemt, de resterende resistiviteit daalt. Dit betekent dat de resistiviteitstemperatuurscoëfficiënt toeneemt naargelang de kristallisatieatmosfeer

minder O₂ bevat. Dit duidt op een betere microstructurele kwaliteit van deze films gekristalliseerd in inerte atmosfeer. Welk fenomeen de basis vormt voor de verbeterde microstructuur voor deze films is moeilijk te achterhalen aan de hand van de SEM-beelden. Eerder, in figuur 5.16, werd reeds getoond dat de films gekristalliseerd bij 600 °C een zeer gelijkaardige morfologie vertoonden. Mogelijk zijn de films die gekristalliseerd werden in zuurstofarmere atmosfeer net iets beter verdicht. Een kleinere hoeveelheid poriën kan immers het vertoonde resistiviteitsgedrag verklaren, al is dit moeilijk te staven aan de hand van de SEM-beelden.

Wat de vergelijking van de temperatuursafhankelijk van de resistiviteit van de tweeen drielagige films (zie figuur 5.26) betreft kan gesteld worden dat ze niet volledig gelijklopend zijn. Initieel stijgt de resistiviteit van de drielagige film sneller naarmate de temperatuur van het staal toeneemt. Over het hele temperatuursdomein bekeken, vertonen beide stalen echter een even grote resistiviteitsafhankelijkheid.



Figuur 5.27: Weergave van RRR[∗] voor de vier stalen. ■) droge lucht ■) O₂ □) N₂ ▲) drielagige film, droge lucht.

De verbeterde kwaliteit van de films gekristalliseerd in een zuurstofloze omgeving wordt verder verduidelijkt met figuur 5.27. Er dient opgemerkt te worden dat in de hier gepresenteerde experimenten niet de echte RRR bepaald wordt. RRR is gedefinieerd als $p_T(300 \text{ K}) / p_T(4,2 \text{ K})$. Voor deze experimenten kon slechts afgekoeld worden tot circa 80 K. Daarom wordt de verhouding van de resistiviteit bij 300 K en de resistiviteit bij 80 K weergegeven als RRR*. Deze verhouding kan echter ook een indicatie zijn voor de kwaliteit van de dunne films. De afkoeling van 80 K tot 4,2 K levert immers slechts een resistiviteitsafname van enkele procenten op ten opzichte van de resistiviteit bij kamertemperatuur voor RuO_2 films [12, 13, 18].

Naarmate RRR* grotere waarden aanneemt is het elektrisch geleidend karakter meer uitgesproken. Indien RRR* immers kleiner dan één wordt is een film niet meer metallisch geleidend, aangezien de resistiviteitstemperatuurscoëfficiënt dan negatief zou worden. Voor voorkeursgeoriënteerde RuO₂ dunne films van zeer goede kwaliteit zijn RRR waarden tot 5 vermeld in de literatuur [13, 18]. De RRR van polykristallijne dunne films ligt echter tussen 1en 2 [12]. De SEM-beelden van twee- en drielagige RuO₂ films bereid met een 0,67 M precursor, eerder al getoond in paragraaf 5.3.4, worden in figuur 5.28 hernomen. Deze beelden tonen dat de korrelgrootte in een drielagige film opmerkelijk kleiner is dan voor de tweelagige film.



Figuur 5.28: SE SEM-beelden van de (A) twee- en (B) drielagige RuO₂ dunne films bereid met een 0,67 M precursor. De bar in de beelden komt overeen met 200 nm.

Het feit dat de film dikker is, compenseert wellicht voor de slechtere microstructuur zodanig dat de RRR* van beide films toch gelijk is.

5.3.10 Conclusie en samenvatting betreffende de bereiding van RuO₂ dunne films

Er kan besloten worden dat de bereiding van RuO2 dunne films uitgaande van de waterige Ru(III)-precursor mogelijk is. Uit de combinatie van elektrische resultaten en microstructurele analyse kan geconcludeerd worden dat 300 °C het meest geschikt is als pyrolysetemperatuur voor de bereiding van de RuO2 dunne films. Zowel de pyrolysetemperatuur, de kristallisatietemperatuur als de gebruikte precursorconcentratie heeft een duidelijke invloed op de vorm en grootte van de korrels waaruit de film opgebouwd is. Des te lager de pyrolysetemperatuur en de precursorconcentratie, des te groter de korrels. Wat de gebruikte kristallisatietemperatuur betreft, wordt een omgekeerde relatie met de korrelgrootte vastgesteld. De kleine korrels zijn eerder rond van vorm terwijl de grotere korrels langwerpig zijn. Voorts blijkt er ook een invloed van het aantal afgezette lagen op de korrelgrootte te zijn. Drielagige films zijn over het algemeen opgebouwd uit kleinere korrels dan de overeenkomstige tweelagige films.

Noch met variaties in de warmtebehandeling, noch door het gebruik van alternatieve substraten kon het nucleatieproces van de tetragonale RuO₂ rutielfase beïnvloed worden. Alle gesynthetiseerde RuO₂ dunne films vertonen bijgevolg geen voorkeursoriëntatie.

De laagste resistiviteitswaarden worden bekomen voor dunne films bereid uitgaande van een precursor met een concentratie in de buurt van 0,7 M. Verder wijst elektrische karakterisering uit dat N₂ de meest geschikte kristallisatieatmosfeer is voor de RuO₂ dunne films. De resistiviteit van een 85 nm dikke RuO₂ film gekristalliseerd bij 700 °C in stikstof bedraagt circa 130 µ Ω cm wat een goed resultaat is in vergelijking met gegevens uit de vakliteratuur. Weerstandsmetingen in functie van de temperatuur tonen de negatieve resistiviteitstemperatuurscoëfficiënt aan, wat een onweerlegbaar bewijs is voor het metallisch geleidend karakter van de RuO2 films.

5.4 De bereiding van SrRuO₃ dunne films

5.4.1 Spincoating van de Sr-Ru-citraat precursor

Zoals in paragraal 5.1.2 aangegeven, is de Sr-Ru-citraat precursor licht aangepast ten aanzien van de precursor gebruikt voor de synthese van SrRuO₃ poeders. Het acetaatzout dat oorspronkelijk het uitgangsproduct voor de Sr-precursor was, is vervangen door Sr(OH)₂.8H₂O, het gehydrateerde hydroxide van Sr. Op deze manier kan de hinderpaal die het acetaat vormt om een goede wetting van het substraat te bekomen, vermeden worden. Deze verandering heeft verder geen invloed op de stabiliteit van de precursoroplossing zoals ook al aangegeven werd in paragraat 5.1.2.

Ondanks het feit dat de acetaationen uit de Sr-Ru-citraat precursor geweerd werden en de substraten de SPM/APM-behandeling ondergingen wordt er bij het spincoaten nog steeds geen uniforme natte film bekomen. De oorzaak hiervan is te zoeken in het vreemde vloeigedrag van de zure bimetallische precursoroplossing. In paragraat 5.2 werd ook reeds aangehaald dat de viscositeit van de Sr-Ru-citraat precursor opvallend verschilt van de viscositeit van de andere gebruikte waterige precursoren.

Om deze reden werd de viscositeit van de Sr-Ru-citraat precursor nader onder de loep genomen aangezien deze viscositeit direct verband houdt met het spingedrag van een oplossing. Indien op de viscositeit van de oplossing ingespeeld kan worden, zal dit ook zijn gevolgen hebben op het spingedrag van die oplossing. In figuur 5.29 is de viscositeit van zowel de betreffende mono- als de multimetallische oplossingen uitgezet in functie van metaalionconcentratie.



Figuur 5.29: Viscositeit van) Sr-citraat 1/4 precursor,) Ru(III)-precursor,) Sr-Ru-citraat precursor, in functie van de totale metaalionconcentratie.

De twee monometallische precursoren vertonen een duidelijk verschillend verband tussen viscositeit en metaalionconcentratie. Uit deze experimenten kan afgeleid worden dat de Sr-citraat 1/4 precursor aan de basis ligt van het viscositeitsgedrag van de Sr-Ru-citraat precursor.

Het spincoaten van een monometallische 0,6 M Sr-citraat precursor op SPM/APMgecleande SiO₂/Si substraten bleek, net zoals voor de Sr-Ru-citraat precursor, niet mogelijk (zie figuur 5,30A). Na spincoaten blijft er nauwelijks vloeistof op het substraat achter.

Bij verdunnen van deze Sr-citraat oplossing tot 0,2 M vermindert de viscositeit tot circa 1,6 mm²/s. Met een Ru(III)-precursor met een dergelijke viscositeit is het zonder meer mogelijk om dunne lagen te bereiden met een goede kwaliteit. Zoals getoond is in figuur 5.30B heeft deze verdunning voor de Sr-citraat precursor echter niet het gewenste effect. Nog steeds vertoont de oplossing geen voldoende wettability.

Indien de pH van de Sr-citraat 1/4 oplossing licht verhoogd wordt tot 3,7 wordt er wel een goede uitspreiding van de vloeistof na spincoaten waargenomen (zie figuur 5.30C). De concentratie van de Sr-citraat 1/4 precursor bedroeg na pH-verhoging 0,5 M. Ook wanneer deze Sr-citraat precursor, waarvan de pH licht verhoogd werd, verdund werd tot 0,2 M was het mogelijk er een dunne laag mee af te zetten (zie figuur 5.30D).





Het blijkt dus dat het spingedrag van de Sr-precursor danig verandert indien er een kleine hoeveelheid NH₃ toegevoegd wordt. Door deze toevoeging zal er immers deprotonatie van citroenzuur optreden wat de chemische natuur van de oplossing aanzienlijk verandert. Het was echter niet mogelijk om de viscositeitscurve in functie van de precursorconcentratie op te meten van een Sr-citraat 1/4 oplossing waarvan de pH verhoogd was. Nog voordat er drie metingen bij 0,5 M konden gebeuren, was er immers al neerslag aanwezig in de oplossing, wat het capillair van de viscosimeter verstopte.

Voor spincoating van Sr-Ru-oplossingen worden over het algemeen precursoren gebruikt waarvan de totale metaalionconcentratie groter is dan 0,4 M. In een Srcitraat 1/4 precursor waarvan de pH licht verhoogd is wordt bij deze concentraties vrijwel onmiddellijk (na 1 tot 2 uren) een grote hoeveelheid Sr-citraat neerslag gevormd. Dit in tegenstelling tot een Sr-citraat 1/4 precursor in volledig zure omstandigheden, die tot een volledige week stabiel is. Deze beperkte stabiilteit maakt dat ook deze oplossing niet geschikt is voor depositie van dunne lagen van SrRuO₃ met spincoating.

De stabiliteit van de Sr-citraat precursor kan enkel verbeterd worden door meer citroenzuur toe te voegen. In paragraaf 4.2,1.1 is reeds aangegeven dat voor een molaire verhouding van Sr:citroenzuur gelijk aan 1:6 ook in minder zure omstandigheden stabiele precursoren bekomen worden. Dan moet de pH echter opgetrokken worden tot circa 6,0, wat op zijn beurt weer nefaste gevolgen heeft voor de stabiliteit van de Ru-precursor (zie paragraaf 4.1.1).

Zoals voorheen al vermeld is bij verhoogde pH de Ru(III)-precursor niet stabiel. Om deze reden is de combinatie van de Sr-EDTA precursor, waarvan de pH circa gelijk is aan 7,5, met de Ru-citraat precursor ook niet mogelijk. Bij de bereiding van poeders was het gebrek aan stabiliteit van deze precursor nog geen probleem. Voor poeders wordt er immers uitgegaan van een gel dat onmiddellijk na mengen van de monometallische precursoren geprepareerd wordt. In een dergelijk gel worden de hydrolyse- en condensatiereacties dermate vertraagd zodat ze geen fasesegregatie teweegbrengen. Indien een oplossing voor spincoating gebruikt moet worden is een langere versheid bij hoge concentratie noodzakelijk. Deze eigenschappen kunnen ook met de Sr-EDTA-Ru(III)-precursor niet verkregen worden.

Ondanks al de precursorproblemen zijn er toch enkele SrRuO₃ dunne films bereid uitgaande van de Sr-Ru-citraat precursoren met licht verhoogde pH. Verder zal deze oplossing omschreven worden als de Sr-Ru-citraat pH 3,0 precursor.

5.4.2 De keuze van de warmtebehandeling

De keuze van de warmtebehandeling voor de bereiding van SrRuO₃ dunne films is gebaseerd op de thermogravimetrische analyse van het gelpoeder. Daarnaast is de informatie betreffende het kristallisatiegedrag uit de HT-XRD en de TEM-studie van de vrijstaande dunne films gebruikt om een geschikte kristallisatietemperatuur te selecteren. In figuur 5.31 is weergegeven hoe het massaverlies gespreid kan worden over een aantal stappen in de warmtebehandeling. Deze stappen kunnen vertaald worden naar het stroomdiagram voor de bereiding van SrRuO₃ films dat weergegeven wordt in figuur 5.32.

De depositie van de waterige precursorvloeistof wordt gevolgd door een twee minuten durende droogstap bij 160 °C. Vervolgens worden twee pyrolysestappen uitgevoerd bij 200 °C en 400 °C gedurende twee minuten. Deze sequentie wordt herhaald tot het gewenste aantal lagen afgezet is. Om de warmtebehandeling te beëindigen volgt normaliter een dertig minuten durende kristallisatiestap in een RTA-oven. 600 °C is een geschikte kristallisatietemperatuur aangezien met HT-XRD (paragraaf 4.2.3) en TEM (paragraaf 4.2.4) aangetoond werd dat de SrRuO₃ perovskietvorming bij die temperatuur reeds is aangevat. Bovendien kan uit figuur 5.31 opgemaakt worden dat bij deze temperatuur de precursor volledig ontbonden is.



Figuur 5.31: TGA van een Sr-Ru-citraatgel met aanduiding van hotplate-temperaturen. Opwarmsnelheid 10 °C/min, uitgangsmassa 48,56 mg, 100 ml/min droge lucht.



Figuur 5.32: Stroomdiagram voor de bereiding van een SrRuO3 dunne film.

De chemische veranderingen die optreden in de films tijdens deze warmtebehandeling werden bestudeerd met absorptie-reflectie FTIR (AR-FTIR), zoals weergegeven in figuur 5.33A. Daartoe werd één depositie van de Sr-Rucitraat pH 3,0 precursor uitgevoerd op een SiO₂/Si substraat en vervolgens werd deze laag thermisch behandeld. Het AR-FTIR-spectrum van deze films werd opgenomen met een metaal als achtergrond dat geen absorptiebanden vertoont tussen 500 en 4000 cm⁻¹. Er is een duidelijke afname van de absorbantie waar te nemen naarmate de warmtebehandeling van de films verder doorgedreven werd.





	Verschillende warmtebehandelingen van de Sr-Ru dunne films
(1)	160 °C 2'
(2)	160 °C 2' - 200 °C 2'
(3)	160 ℃ 2' - 200 ℃ 2' - 400 ℃ 2'
(4)	160 °C 2' - 200 °C 2' - 400 °C 2' - 600 °C 2'

Tabel 5.5: Verklaring AR-FTIR-spectra figuur 5.33A.

In figuur 5.33B worden de veranderingen aangegeven die het SiO₂/Si substraat ondergaat. Het spectrum voor een SiO₂/Si substraat, weergegeven in figuur 5.33B (1), is op dezelfde manier opgenomen als de spectra van de Sr-Ru-films. Dit spectrum geeft aan dat ook het SiO₂/Si substraat, waarop geen film is afgezet, absorptiebanden vertoont. De getoonde banden zijn toe te schrijven aan Si-O-Si vibraties [34,35]. Spectrum 5.33B (3) laat zien dat opwarmen van een dergelijk substraat tot 600 °C een invloed heeft op de aard van deze Si-O-bindingen. Bovendien interageert het SiO₂ met de metaalionen die zich in de afgezette film bevinden zodanig dat er Si-O-M bindingen ontstaan. Een gevolg hiervan is dat de aanwezige banden van het SiO₂/Si substraat nog verbreden [34].

De AR-FTIR spectra van de SrRuO₃ dunne films tonen aan dat na twee minuten bij 400 °C de organische fractie nagenoeg volledig uit de film verwijderd is. Het feit dat de banden die toe te schrijven zijn aan het SiO₂/Si substraat en die van de organische componenten overlappen bemoeilijkt een éénduidige interpretatie. De evolutie van de organische fase kan bijgevolg best geëvalueerd worden aan de hand van de transmissie in het gebied van 1600 tot 4000 cm⁻¹. Na twee minuten bij 600 °C is er in dit gebied dan ook geen absorptie meer merkbaar, zodanig dat besloten mag worden dat bij deze temperatuur de organische fase volledig uit de film verwijderd is.

5.4.3 De bereide SrRuO₃ films

Met een 0,62 M Sr-Ru-citraat precursor met pH gelijk aan 2,9 werd een dunne film bereid bestaande uit twee lagen. Teneinde de Sr-citraat neerslagvorming zo lang mogelijk uit te stellen worden de monometallische precursoren juist voor de experimenten gemengd. Voor de warmtebehandeling van deze film is gebruik gemaakt van het standaard opwarmprofiel. Als kristallisatieatmosfeer is voor deze film gebruik gemaakt van droge lucht.

In het XRD-patroon van de film, getoond in figuur 5.34, wordt in feite maar één diffractiepiek waargenomen, bij 32,30° 20. Deze diffractie komt overeen met de (112) piek van de SrRuO₃ perovskietfase [36]. De diffractie aan deze vlakken zou ook in een willekeurig georiënteerde film de grootste intensiteit vertonen. De minder intense (004) en (132) diffractie komt niet boven de achtergrond uit. De oppervlakteweerstand van de film bedroeg echter circa 5 kΩ/vierkant, wat een veel te hoge waarde is.



Figuur 5.34: XRD-patroon van SrRuO₃ dunne film. ★) SrRuO₃ perovskietfase.

Het SEM-beeld van de film, weergegeven in figuur 5.35, reikt een mogelijke verklaring aan voor de geobserveerde hoge oppervlakteweerstand. De grote hoeveelheid poriën tussen de SrRuO₃ korrels bemoeilijkt immers het transport van elektronen door de film. Een andere reden die mogelijk aan de basis kan liggen van de slechte geleiding, is een onvoldoende oxidatie. Enige mate van zuurstofdeficiëntie in de kristalstructuur veroorzaakt immers een sterke daling van de geleidende eigenschappen [37].



Figuur 5.35: SE SEM-beeld van SrRuO3 film bij twee vergrotingen.

Er is getracht de porositeit uit de vorige film te verminderen door gebruik te maken van lager geconcentreerde oplossingen en om een betere oxidatie van de films te bewerkstelligen wordt gebruik gemaakt van zuurstof als kristallisatieatmosfeer.

De SrRuO₃ film die op Pt/TiO_x/SiO₂/Si afgezet werd, vertoont een oppervlakteweerstand van 1,45 Ω /vierkant. De oorzaak van deze lage weerstand is het feit dat de geleiding van elektronen in de film gebeurt door de metallische Pt laag. Voor deze hybride structuur is de elektrische weerstand dus geen bottleneck tot het gebruik als bodemelektrode. De microstructuur van deze film vormt echter een groter probleem, zoals zo dadelijk zal blijken uit de SEM beelden.

	Substraat	# lagen	Concentratie	Oppervlakte- weerstand (Ω/vk)
Staal 1	SiO ₂ /Si	4	0,28 M	365
Staal 2	Pt/TiOxSiO2/Si	з	0,28 M	1,45
Staal 3	SiO ₂ /Si	3	0,28 M/ 0,57 M/ 0,28 M	280
Staal 4	SiO ₂ /Si	5	0,28 M/0,57 M/ 0,28 M/0,57M/0,28M	36

Tabel 5.6: SrRuO₃ stalen bereid volgens de standaard temperatuursbehandeling.

De oppervlakteweerstand opgemeten voor staal 4 is 36 Ω /vierkant. In het XRDpatroon van deze film, afgebeeld in figuur 5.36, is onmiskenbaar RuO₂ aanwezig. Het is dan ook het veel beter geleidende RuO₂ dat de oorzaak is van de lage oppervlakteweerstand van dit staal.



Figuur 5.36: XRD-patroon van staal 4 na kristallisatie in O₂ bij 600 ℃. ★) SrRuO₃ perovskietfase =) tetragonale RuO₂ rutielfase.

De aanwezigheid van RuO₂ kan verklaard worden door het feit dat er al zeer kleine deeltjes Sr-citraat gevormd zijn in de oplossing. Op het moment van depositie was dit neerslag met het blote oog echter nog niet zichtbaar. Toch zullen dergelijke Sr-citraat deeltjes bij de depositie op de 0,2 µm filter achterblijven met als gevolg dat

er een overmaat Ru in de afgezette film achterblijft. Deze is dan uiteindelijk uitgekristalliseerd als RuO₂, zoals met XRD werd vastgesteld.

Het feit dat deze nevenfase niet gedetecteerd werd in staal 1, 2 en 3 houdt verband met de instabiliteit van de Sr-Ru-citraat precursor. De nummering is namelijk gebeurd op basis van de volgorde der bereiding van de stalen. De neerslagvorming zal dus ingetreden zijn tijdens de depositie van het uit vijf lagen opgebouwde staal 4.

Zoals in figuur 5.37A en 5.37B te zien is brengt het gebruik van een lagere concentratie geen zoden aan de dijk; de porositeit in de films blijft bestaan. Hoewel de films op het oog homogeen leken wordt op de SEM-beelden vastgesteld dat SrRuO₃ eilandjes vormt op het substraat. Uit beeld B blijkt dat indien de film op Pt afgezet wordt het contact tussen de korrels iets beter is maar de film nog steeds porositeit vertoont. Beelden C en D tonen aan dat wanneer afwisselend gebruik gemaakt wordt van een 0,28 M en een 0,57 M precursor, de microstructuur ook niet optimaal is. Films met een dergelijke microstructuur induceren defecten in de laag die er bovenop dient afgezet te worden. Een gebrekkige interface tussen een bodemelektrode en het ferro-elektrische materiaal er bovenop staat garant voor slechte prestaties van de ferro-elektrische capaciteit.





De laagste oppervlakteweerstand gemeten voor een SrRuO₃ film is bijgevolg 280 Ω /vierkant. Deze film heeft volgens het XSEM-beeld een dikte van om en bij 120 nm wat maakt dat de resistiviteit van SrRuO₃, in deze film, groter is dan 3 m Ω cm. Deze waarde is echter te hoog om van een goede geleidbaarheid te kunnen spreken. Voor SrRuO₃ dunne films worden in de literatuur namelijk waarden kleiner dan 1 m Ω cm gerapporteerd [37, 38].

5.4.4 Conclusie en samenvatting betreffende de bereiding van SrRuO₃ dunne films

Met de stablele waterige Sr-Ru-citraat precursor, was het niet mogelijk een uniforme film te bekomen na spincoating. De oorzaak daarvan was toe te schrijven aan de Sr-citraat 1/4 precursor. Het spingedrag van deze oplossing kon aangepast worden door de additie van een kleine hoeveelheid NH₃, maar dit had ernstige gevolgen voor de stabiliteit van de precursor. Een Sr-Ru-citraat precursor waarvan de pH lichtjes verhoogd was bleek onstabiel te zijn. Na enkele uren is in een dergelijke oplossing reeds neerslag aanwezig.

Ondanks deze problemen bleek het mogelijk om, uitgaande van de waterige Sr-Ru-citraat pH 3,0 precursor, een dunne film te bereiden die opgebouwd was uit de juiste fase, namelijk perovskiet SrRuO₃. De microstructuur van deze laag voldeed echter niet. De laag bevatte te veel poriën zodanig dat de film een te hoge weerstand vertoont. Door de beperkte stabiliteit van de precursor is het onmogelijk om reproduceerbare experimenten uit te voeren. Bijgevolg kunnen er ook onvoldoende experimenten uitgevoerd worden om inzicht te krijgen op de invloed van de procesparameters. Het bereiden van een SrRuO₃ elektrode met een goede kwaliteit bleek dan ook onmogelijk binnen het tijdsbestek van dit doctoraatsonderzoek.

Om uitgaande van een waterige precursoroplossing tot een goed geleidende SrRuO₃ dunne film te komen moet er waarschijnlijk een nieuwe Ru-precursor gesynthetiseerd worden. Indien een waterige Ru-oplossing ontwikkeld wordt die stabiel is in een neutraal tot licht basisch midden, kan wellicht een betere complementariteit met de bestaande Sr-precursoren verkregen worden. Op deze wijze zou de stabiliteit van de Sr-Ru-precursor mogelijk gewaarborgd kunnen worden wat betere perspectieven biedt op de bereiding van goed geleidende SrRuO₃ dunne films.

5.5 De bereiding van (La_{0,5}Sr_{0,5})CoO₃ dunne films

5.5.1 De initiële keuze van de warmtebehandeling

De warmtebehandeling van La_{0,5}Sr_{0,5}CoO₃ (LSCO) dunne films is gefundeerd op de bevindingen van de thermogravimetrische analyses van LSCO poeders en de waarnemingen met TEM omtrent het kristallisatiegedrag van de vrijstaande dunne films. Het TGA-profiel bekomen voor een LSCO poeder, reeds eerder getoond in paragraaf 4.3.3, wordt in figuur 5.38 hernomen.

Door de temperaturen van de hotplate-stappen op de weergegeven manier te kiezen kan de uitstoot van organische stoffen gelijkmatig over de warmtebehandeling van de dunne film verdeeld worden. De warmtebehandeling voor de bereiding van LSCO dunne films wordt weergegeven aan de hand van het stroomdiagram in figuur 5.39.

Na depositie van de waterige precursoroplossing wordt er een twee minuten durende droogstap uitgevoerd bij 160 °C. Deze stap wordt gevolgd door de pyrolyse. Voor de bereiding van LSCO dunne films is deze onderverdeeld in twee,

telkens twee minuten durende stappen gelegen bij 270 °C en 420 °C. Deze drie hotplate-stappen worden herhaald voor iedere afgezette laag. Met HT-XRD en TEM is in het vorige hoofdstuk aangetoond dat er vanuit de waterige LSCO precursor bij 625 °C reeds sprake is van kristallisatie van de perovskietfase. Daarom wordt deze temperatuur geselecteerd als initiële instelling voor de kristallisatie. Er wordt geopteerd voor O₂ als standaard kristallisatieatmosfeer. De reden om te kiezen voor deze atmosfeer zal verduidelijkt worden in paragraaf 5.5.2.



Figuur 5.38: TGA van een LSCO-precursor in droge lucht met aanduiding van de hotplatetemperaturen. Opwarmsnelheid: 10 °C/min, uitgangsmassa 35,75 mg.



Figuur 5.39: Initieel stroomdiagram voor de bereiding van een (Lao,5Sro,5)CoO3 dunne film.

Er kan uit het thermogram van het LSCO precursorgel, weergegeven in figuur 5.38, afgelezen worden dat er na 625 °C nog een kleine gewichtsafname gedetecteerd wordt. Er is echter een verschil tussen de ontbinding van een precursorpoeder en een dunne gelfilm. Na spincoaten wordt immers een zeer dunne laag bekomen. Hierdoor is het contactoppervlak van deze dunne film met de omgevingslucht dan ook veel groter in vergelijking met het precursorgel in de TGA-oven. Het is bijgevolg denkbaar dat de ontbindingsprocessen in een dunne film in een kortere tijd voltrokken zijn, met als resultaat dat de film bij 625 °C wel vrij is van organische componenten.

Om de LSCO dunne films te bereiden worden over het algemeen drie lagen afgezet van een 0,68 M LSCO-precursor. De pH van een dergelijke precursor bedraagt circa 9,2. Bovendien wordt er altijd gekozen voor een La/Sr verhouding van 1/1 omdat voor deze samenstelling LSCO de laagste resistiviteitswaarden vertoont, zoals reeds aangehaald werd in paragraaf 1.3.4.

5.5.2 De invloed van de kristallisatieatmosfeer

Teneinde de invloed van de kristallisatieatmosfeer op de resistiviteit van de LSCO dunne films na te gaan zijn films bereid in zuurstof en droge lucht. Dit gebeurde volgens het warmteprofiel weergegeven onder paragraaf 5.5.1 in figuur 5.39.

Uit deze experimenten blijkt dat kristallisatie in zuurstof een uitgesproken lagere resistiviteit oplevert.

Kristallisatie- atmosfeer	Resistiviteit (mΩcm)
Zuurstof	2,3
Droge lucht	3,5

Tabel 5.7: Bekomen resistiviteit van de LSCO dunne films in functie van de kristallisatieatmosteer.

Deze resultaten zijn verklaarbaar, aangezien de geleidende eigenschappen van LSCO afhankelijk zijn van de mate waarin Co voorkomt met oxidatietoestand +4. Door de substitutie van vijftig procent van het La door Sr, zou theoretisch de helft van de Co-ionen oxidatietoestand 4+ moeten vertonen. In werkelijkheid zal dit echter niet het geval zijn, zodat de LSCO kristallen over het algemeen licht zuurstofdeficiënt zijn. Er treedt in het LSCO perovskietrooster immers eerder ladingscompensatie op door zuurstofdeficiëntie dan door de oxidatie van Co tot 4+ [39]. Het is dus waarschijnlijk dat de film die in droge lucht gekristalliseerd werd een grotere mate van zuurstofdeficiëntie vertoont dan de film gekristalliseerd in een atmosfeer van pure zuurstof.

Uit de XRD-patronen kan echter geen verschil tussen beide films afgeleid worden. Voor beide films wordt een identiek diffractogram opgemeten, dat getoond wordt in figuur 5.40.



Figuur 5.40: XRD-patronen van LSCO dunne films gekristalliseerd in (1) O₂ en (2) droge lucht. ★) Rhomboëdrische LSCO perovskietfase [40].

Zoals in figuur 5.41 zichtbaar is, kon, met behulp van SEM, ook qua microstructuur tussen deze films nauwelijks verschil vastgesteld worden. Over heel het oppervlak van de films werden kleine poriën, met een grootte van om en bij 20 nm, waargenomen. De grootte van de korrels waaruit de films opgebouwd zijn varieert van 20 tot 50 nm, wat relatief klein is. Deze kleine korrels zullen naast de grote porositeit ook een oorzaak zijn van de relatief hoge resistiviteit die werd opgemeten. Met andere depositiemethodes bleek immers dat het mogelijk is om een resistiviteit zo laag als de waarde voor éénkristallen te bekomen. Die dunne films vertonen dan een resistiviteit kleiner dan 500 μΩcm [41-45]. Ondanks het feit dat de bereiding van LSCO dunne films zeer uitgebreid beschreven is in de literatuur bliift het aantal publicaties waarin de elektrische karakterisering van films met een dergelijk lage resisitiviteit klein. Voor films bereid via spincoating worden indien vermeld, een resistiviteit in de buurt van 1,0 mΩcm bekomen [1, 46]. Voor de andere watergebaseerde LSCO dunne films worden geen elektrische karakteristieken vermeld, maar de microstructuur van deze films is alleszins niet beter dan die van de hier besproken films [2, 3]. Hwang et al. rapporteren voor gespincoate films uitgaande van een waterige oplossing zelfs een resistiviteit van 12 mΩcm [47].



Figuur 5.41: SE SEM-beelden van LSCO dunne films gekristalliseerd bij 625 °C in A) O₂ B) droge lucht. De bar in de beelden komt overeen met 200 nm.

148

5.5.3 De invloed van de pyrolysetemperatuur

Aan de hand van de standaard temperatuursbehandeling beschreven in paragraaf 5.5.1 worden dus geen goede eigenschappen bekomen. Bijgevolg dient de warmtebehandeling voor de bereiding van LSCO dunne films aangepast te worden. Een eerste mogelijkheid hiertoe is het verhogen van de temperatuur van de tweede pyrolysestap. In dit experiment zijn vijf films bereid waarbij de temperatuur van de tweede pyrolysestap (T_{pyr2}) gevarieerd is tussen 420 °C en 600 °C. Als hoogste temperatuur werd 600 °C gekozen omdat de hotplate gelimiteerd is tot deze waarde. De andere geselecteerde temperaturen zijn, de initiële waarde van 420 °C, 450 °C, 490 °C, en 550 °C. De andere parameters van het standaardprocédé om LSCO films te bereiden werden constant gehouden (zie figuur 5.39).

De evolutie van de resistiviteit van de LSCO dunne films in functie van de temperatuur van de tweede pyrolysestap wordt weergegeven in figuur 5.42. Er wordt vastgesteld dat een verhoging van T_{pyr2} tot 450 °C weinig tot geen invloed heeft op de resistiviteit van de LSCO film. Indien T_{pyr2} echter ingesteld wordt op 490 of 550 °C wordt wel een duidelijke toename van de resistiviteit vastgesteld. Indien daarentegen gekozen wordt voor 600 °C als temperatuur voor de tweede pyrolysetemperatuur, verlaagt de resistiviteit van de dunne film.



Figuur 5.42: Verandering van resistiviteit van LSCO dunne films in functie van de temperatuur van de tweede pyrolysestap.

De elektrische resultaten zijn te verklaren aan de hand van de SEM-beelden van het oppervlak van de films. Deze beelden zijn weergegeven in figuur 5.43. Voor alle pyrolysetemperaturen wordt een poreuze structuur waargenomen over het volledige oppervlak van de films. Toch is er een verband tussen de geobserveerde porositeit en de elektrische karakterisering. De twee films met T_{pyr2} gelijk aan 490 °C en 550 °C vertonen grotere poriën dan de andere drie films. In deze films zijn holtes merkbaar met afmetingen in de orde van honderd nm. De microstructuur van de film met T_{pyr2} gelijk aan 420 °C en 450 °C is zeer gelijkaardig. Maar de grootte van de poriën is het kleinst indien de temperatuur van de tweede pyrolysestap 600 °C bedraagt. Het overgrote deel van de poriën



aanwezig in deze film heeft zeer kleine afmetingen. De LSCO films met deze microstructuur zijn dan ook het meest geschikt als bodemelektrode.

Figuur 5.43: SE SEM-beelden van de LSCO dunne films bereid met een verschillende tweede pyrolysetemperatuur. A) 420 ℃ B) 450 ℃ C) 490 ℃ D) 550 ℃ E) 600 ℃. De bar op de SEM-beelden stelt 500 nm voor.

Een overzichtsbeeld van het oppervlak van de LSCO dunne films wordt bekomen bij een kleinere vergroting. Dergelijke SEM-beelden worden getoond in figuur 5.44.



Figuur 5.44: SE SEM-beelden van de LSCO dunne film met T_{pyr2} gelijk aan 420 °C en gekristalliseerd bij 625 °C bij twee vergrotingen. A) de bar in het SEM-beeld komt overeen met 100 µm B) De bar in het SEM-beeld komt overeen met 5 µm.

Voor alle LSCO films, onafhankelijk van de pyrolysetemperatuur, blijkt dat de films opgebouwd zijn uit densere en minder verdichte gebieden. Beeld 5.44A toont dat de volledig verdichte gebieden cirkelvormige structuren vormen in de poreuze achtergrond. Het is wenselijk een volledig verdicht oppervlak te krijgen. Dit zou niet alleen de elektrische eigenschappen van de LSCO dunne films ten goede komen maar ook een positieve invloed hebben op de contactlaag tussen bodemelektrode en ferro-elektricum. Aangezien de dense gebieden niet goed aansluiten op elkaar zal de resistiviteit van de LSCO films voornamelijk bepaald worden door de minst verdichte gebieden van de film. Vandaar dat hierboven, in figuur 5.43, enkel de poreuze zones in detail weergegeven werden.

Aan de hand van XSEM-beelden kan besloten worden dat alle LSCO dunne films een zeer egaal oppervlak vertonen. De interface die gevormd wordt met een ferroelektrische laag die boven op een LSCO dunne film afgezet wordt kan dus een goede kwaliteit hebben. Verder blijkt uit de XSEM-beelden dat de dikte na kristallisatie van een drielagige film uitgaande van een 0,68 M waterige LSCOprecursor circa 115 nm bedraagt. De beelden in figuur 5.45 illustreren deze feiten.



Figuur 5.45: SE XSEM-beelden van een LSCO dunne film bereid volgens de standaard warmtebehandeling.

Aan de hand van de AR-FTIR spectra van de LSCO dunne films, weergegeven in figuur 5.46, kan geen effect waargenomen worden van het verhogen van de temperatuur van de tweede pyrolysestap. Deze experimenten tonen de veranderingen van de organische fase in de dunne film aan. Net als bij de Sr-Ru films zijn bij golfgetallen kleiner dan 1500 cm⁻¹ een aantal absorptiebanden tengevolge van het SiO₂/Si substraat waar te nemen.

De veranderingen van de organische fase kunnen het best gevolgd worden aan de hand van de band in het interval 2500 en 3800 cm⁻¹ en de band bij 1580 cm⁻¹. Het interval tussen 2500 en 3800 cm⁻¹ omvat voornamelijk de absorpties ten gevolge van O-H, C-H en N-H vibraties. De band bij 1580 cm⁻¹ is overwegend toe te schrijven aan de asymmetrische COO'/NH₄ en COO'/M vibraties. In spectrum 2, van de LSCO film die de warmtebehandeling tot de eerste pyrolysestap ondergaan heeft, is al een duidelijke afname van deze banden waar te nemen. Na het uitvoeren van de tweede pyrolysestap, bij 420 °C, is er bij deze golfgetallen reeds geen absorptie meer waar te nemen. Vergelijking van de spectra 3 en 4 leert dan ook dat er geen verschil waargenomen wordt indien T_{pyr2} verhoogd wordt van 420 °C tot 600 °C.

Enkel de kristallisatie brengt nog een waarneembare verandering in het AR-FTIRspectrum van de LSCO dunne film teweeg, zoals te zien is bij vergelijking met 5. De wijzigingen in het interval van 1000 tot 1400 cm⁻¹ zijn toe te schrijven aan veranderingen van de aard van de Si-O-(M) bindingen [34].



Figuur 5.46: AR-FTIR-spectra van LSCO dunne films . Verklaring van de spectra: zie tabel 5.8.

	Verschillende warmtebehandelingen van d LSCO dunne films		
(1)	160 °C 2'		
(2)	160 ℃ 2' – 270 ℃ 2'		
(3)	160 °C 2' - 270 °C 2' - 420 °C 2'		
(4)	160 °C 2' - 270 °C 2' - 600 °C 2'		
(5)	160 ℃ 2' - 270 ℃ 2' - 600 ℃ 2' - 625 ℃ 30'		

Tabel 5.8: Verklaring AR-FTIR-spectra figuur 5.46.

5.5.4 De invloed van de kristallisatietemperatuur

De invloed van de kristallisatietemperatuur is in eerste instantie nagegaan in een interval van honderd graden. Hiervoor zijn bij twee pyrolysetemperaturen (450 °C en 600 °C) zeven stalen bereid waarbij de kristallisatietemperatuur gevarieerd werd tussen 575 °C en 675 °C. De resultaten van de elektrische karakterisering van deze stalen is weergegeven in figuur 5.47.

De evolutie van beide resistiviteitscurven in functie van de kristallisatietemperatuur volgt een eerder onverwachte lijn. In beide curven wordt een niet verklaarbare hoge resistiviteitswaarde genoteerd voor één van de stalen (aangegeven met \circ). Er kan een resisitiviteitsdaling waargenomen worden naarmate de kristallisatietemperatuur toeneemt van 575 °C naar 600 °C. Vervolgens lijkt er een kleine toename van de resistiviteit te zijn in functie van stijgende kristallisatietemperatuur (uitgezonderd de uitschieter voor T_{pyr2} gelijk aan 600 °C).

De minimale resistiviteit voor de LSCO dunne films wordt echter vastgesteld voor een kristallisatie bij 635 °C. Een verdere verhoging van de kristallisatietemperatuur tot 650 °C en 675 °C doet de resistiviteit van de LSCO films weer toenemen.





Aangezien de resistiviteit van de LSCO dunne films een sterke afhankelijkheid vertoont van de kristallisatietemperatuur in het gebied rond 635 °C is dit nader onderzocht. Hiertoe zijn voor de vijf pyrolysetemperaturen besproken in paragraaf 5.5.3 vier films bereid met als kristallisatietemperatuur 625 °C, 630 °C, 635 °C en 640 °C. De resistiviteitscurven voor de vijf pyrolysetemperaturen zijn afgebeeld in figuur 5.48.



Figuur 5.48: Evolutie van de resisitiviteit van de LSCO dunne films in functie van de kristallisatietemperatuur tussen 625 ℃ en 640 ℃.Temperatuur van de tweede pyrolysestap ■) 420 ℃, ●) 450 ℃, ▲) 490 ℃, ▼) 550 ℃ ■) 600 ℃.

Deze gegevens bevestigen de eerder waargenomen trend die de resistiviteit vertoont in functie van de kristallisatietemperatuur. Een minimale resistiviteit wordt bekomen voor de stalen bereid bij 635 °C. LSCO films gekristalliseerd bij iets lagere temperaturen vertonen lichtjes hogere resistiviteit, terwijl een verhoging van de kristallisatietemperatuur tot 640 °C een sterke stijging van de resistiviteit veroorzaakt.

Tevens wordt de conclusie betreffende de temperatuur van de tweede pyrolysestap ondersteund door dit experiment. Over het algemeen geldt ook voor andere kristallisatietemperaturen dat best 600 °C als T_{pyr2} geselecteerd wordt.

In figuur 5.49 en 5.50 worden respectievelijk de beelden voor de films bereid met T_{pyr2} gelijk aan 550 en 600 °C getoond in functie van de kristallisatietemperatuur. De SEM-analyse laat niet toe om onderscheid te maken tussen films bereid met eenzelfde T_{pyr2} . Aan de hand van deze SEM-beelden kan dan ook geen oorzaak voor het verloop van de resistiviteitscurven afgeleid worden.



Figuur 5.49: SE SEM-beelden van LSCO dunne films met een tweede pyrolysestap bij 550 ℃ in functie van kristallisatietemperatuur. De bar in de SEM-beelden komt overeen met 500 nm.

Opnieuw worden gebieden waargenomen waarin de films geen porositeit vertonen, zoals aangehaald in paragraaf 5.5.3. Deze beelden worden in de onderstaande figuur echter niet getoond. Er kan ook geen verband aangetoond worden tussen het voorkomen van dense zones en de opgemeten resistiviteitswaarden. In de onderstaande SEM-beelden is vooral de poreuze structuur in beeld gebracht.

Op basis van de X-stralen diffractogrammen kan ook geen onderscheid gemaakt worden tussen de verschillende films. De enige fase die gedetecteerd wordt is de romboëdrische perovskietfase van LSCO. Bijgevolg worden deze data niet weergegeven.



Figuur 5.50: SE SEM-beelden van LSCO dunne films met een tweede pyrolysestap bij 600 ℃ in functie van kristallisatietemperatuur. De bar in de SEM-beelden komt overeen met 500 nm.

5.5.5 De invloed van de kristallisatietijd

Om de invloed van de kristallisatietijd na te gaan zijn een zestal LSCO dunne films bereid met als tweede pyrolysetemperatuur 600 °C en als kristallisatietemperatuur 635 °C. Het enige onderscheid tussen de films is de tijd die ze bij deze kristallisatietemperatuur hebben doorgebracht.



Figuur 5.51: Evolutie van de resistiviteit van de LSCO dunne films in functie van de kristallisatietijd.

155

Een niet gekristalliseerde LSCO film vertoont een te grote resistiviteit; na pyrolyse zijn de films dus niet geleidend. Voor zeer korte kristallisatietijden wordt er wel een sterke daling van de resistiviteit waargenomen maar deze trend wordt niet doorgezet voor lange kristallisatietijden, zoals voor RuO₂ het geval was. Er wordt een minimum bekomen in de resistiviteitscurve voor een kristallisatietijd van dertig minuten. Indien er een uur of twee uren gekristalliseerd wordt neemt de resistiviteit van het LSCO terug toe. Dit verloop is anders dan verwacht. Aan de hand van de XRD-resultaten kan geen reden achterhaald worden voor de resistiviteitsafname. Er wordt voor de lange kristallisatietijden geen nevenfase gedetecteerd, net zoals voor de eerder vermelde LSCO films.

Door het verlengen van de kristallisatietijd kan de resistiviteit van het LSCO dus ook niet verbeterd worden.

5.5.6 Invoeging van een intermediaire kristallisatiestap

Een minder poreuze structuur zou de elektrische eigenschappen van de film positief beïnvloeden. Om een beter verdichte microstructuur van de film te bekomen is het invoeren van een intermediaire kristallisatiestap (Int. Kris.) een optie [48, 49]. Een dergelijke intermediaire kristallisatiestap kan best in de RTAoven in zuurstof atmosfeer uitgevoerd worden met het oog op een goede LSCO fasevorming. De alternatieve warmtebehandeling ziet er dan uit als weergegeven in figuur 5.52.



Figuur 5.52: Alternatieve warmtebehandeling voor de bereiding van LSCO dunne films waarbij een intermediaire kristallisatiestap ingevoegd is.

Na de spincoating van de tweede laag komt de eerste laag echter steevast volledig los van het substraat. Het is als het ware alsof de LSCO fase oplost in de basische precursor. Een andere hypothese is dat tijdens de intermediaire kristallisatie de dunne film bestaande uit één laag plaatselijk loslaat van het substraat. Het kan zijn dat er tijdens deze intermediaire kristallisatie te veel spanning opgebouwd wordt in de zeer dunne laag met als gevolg dat er delaminatie optreedt. Aan de hand van SEM-analyse op het breukvlak van dergelijke éénlagige films die een intermediaire kristallisatiestap ondergingen kon dit echter niet vastgesteld worden.

Indien de intermediaire kristallisatiestap daarentegen pas uitgevoerd wordt nadat een tweede laag afgezet werd, is het spincoaten van een derde laag wel mogelijk. Het spincoaten van een derde laag LSCO-precursor is nu wel mogelijk zonder dat de onderliggende LSCO film loskomt van het SiO₂/Si. Het lijkt erop dat er een minimale dikte nodig is van de LSCO laag voordat een intermediaire kristallisatiestap uitgevoerd mag worden. De eigenschappen van de bekomen film zijn echter volledig identiek. Het invoeren van een intermediaire kristallisatiestap na de tweede en de derde depositie hebben dus niet het verhoopte resultaat. Bijgevolg worden deze stappen niet weerhouden in de warmtebehandeling.

5.5.7 Depositie van LSCO op alternatieve substraten: preliminaire experimenten

De totnogtoe bekomen minimale resistiviteit van de LSCO dunne films is circa 1,6 m Ω cm, wat een eerder bescheiden waarde is. Zoals reeds vermeld, is het met andere depositiemethodes, zoals sputtering of gepulseerde laser depositie, wel mogelijk om zeer goed geleidende LSCO dunne films te bereiden [41, 42, 50]. De resistiviteit van de LSCO films besproken in deze publicaties is minstens kleiner dan 0,6 m Ω cm. LSCO dunne films met een dergelijke kwaliteit worden vaak op een substraat zoals SrTiO₃ (100) of LaAlO₃ (100) afgezet. Aangezien deze substraten een goede roosterovereenkomst hebben met perovskiet LSCO bestaat de mogelijkheid om op deze wijze getextureerde LSCO films te bereiden. In de hier voorgestelde experimenten zijn SrTiO₃ (100) éénkristallen en Pt/TiO_x/SiO₂/Si als alternatieven voor SiO₂/Si gebruikt.

5.5.7.1 Het gebruik van SrTiO3 (100) als substraat

Voor de bereiding van de LSCO dunne films werd het geoptimaliseerde warmteprofiel gehanteerd. Voor de duidelijkheid wordt dit in figuur 5.53 weergegeven.

Bij de warmtebehandeling van de LSCO dunne lagen op een $SrTiO_3$ (100) éénkristal steken echter bijkomende problemen de kop op. Het plotse afkoelen van het $SrTiO_3$ na de tweede pyrolysestap veroorzaakt spanningen in het materiaal. Hierdoor breekt het substraat in verschillende stukken. Vandaar dat de films na de pyrolysestap bij 600 °C, een korte tijd op een verwarmplaat bij 400 °C werden gebracht. Op deze manier is het wel mogelijk om drie lagen LSCO-precursor af te zetten op de $SrTiO_3$ éénkristallen.


Figuur 5.53: Geoptimaliseerde warmtebehandeling voor de bereiding van LSCO dunne films.

De XRD-analyse van de film wordt weergegeven in figuur 5.54.



Figuur 5.54: XRD-patroon van LSCO dunne film afgezet op SrTiO₃ (100) substraat.
★) Rhomboëdrische LSCO perovskietfase =) mogelijke ongeïdentificeerde nevenfase.

Hieruit blijkt dat ook deze film uit willekeurig georiënteerde LSCO perovskiet kristallen bestaat. Bij circa 37° 20 is er diffractie waar te nemen ten gevolge van een mogelijke nevenfase. De teltijd per stap tijdens de diffractiemeting was echter niet hoog genoeg om dit met absolute zekerheid te kunnen stellen. De diffractie is echter bij dezelfde 20-waarde gesitueerd als de ongeïdentificeerde fase bij de RuO₂ dunne film op een SrTiO₃ (100) substraat (zie paragraaf 5.3.8.2), wat het vermoeden dat deze piek te wijten is aan het substraat versterkt.

De resistiviteit van deze LSCO dunne film bedroeg circa 2,9 m Ω cm, wat aanzienlijk meer is in vergelijking met de resistiviteit van de LSCO film met identieke warmtebehandeling op een SiO₂/Si substraat.

5.5.7.2 Het gebruik van Pt/TiOx/SiO2/Si als substraat

Het afzetten van de LSCO-precursor op een Pt/TiO_x/SiO₂/Si substraat levert geen bijkomende problemen op. De variatie van T_{pyr2} houdt geen verschil in voor de oriëntatie van de LSCO kristallen in de films. Net zoals op SiO₂/Si wordt op Pt/TiO_x/SiO₂/Si een willekeurige oriëntatie verkregen, zoals kan vastgesteld worden aan de hand van het diffractiepatroon getoond in figuur 5.55.



Figuur 5.55: XRD-patroon van LSCO dunne film afgezet op een Pt/TiO_/SiO2/Si substraat.



Figuur 5.56: SE SEM beelden van LSCO dunne films op Pt/TiO₄/SiO₂/Si. De bar op de SEM-beelden komt overeen met 200 nm. A) één laag LSCO T_{pyr2} 450 ℃ B) één laag LSCO T_{pyr2} 600 ℃ C) drie lagen LSCO T_{pyr2} 450 ℃ D) drie lagen LSCO T_{pyr2} 600 ℃.

De SEM-beelden in figuur 5.56 laten duidelijk zien dat de LSCO dunne films met Pt/TiO_x/SiO₂/Si als substraat beter verdicht zijn in vergelijking met de films afgezet op SiO₂/Si. Indien 600 °C als temperatuur voor de tweede pyrolysestap gekozen wordt zijn er nauwelijks poriën te detecteren in de dunne film. Dit geldt zowel voor de film bestaande uit één laag als voor de drielagige film. Indien de LSCO-precursor afgezet wordt op Pt/TiO_x/SiO₂/Si wordt dan ook een film verkregen die geschikt is als bodemelektrode.

De elektrische karakterisering van de LSCO dunne films op Pt levert geen bijkomende informatie over de kwaliteit van de dunne film. De geleiding gebeurt, zoals voor de RuO₂ en SrRuO₃ films reeds aangehaald werd, door de metallische Pt laag. Al de bereide hybride elektrodes vertoonden bijgevolg een zeer lage oppervlakteweerstand van 1 à 2 Ω /vierkant.

5.5.8 Conclusie en samenvatting betreffende de bereiding van de LSCO dunne films

Op basis van de TGA-gegevens voor poeders kan een initieel opwarmprofiel LSCO dunne bekomen worden om films te vormen. Doordat de ontbindingsprocessen die gebeuren in het precursorgel over verschillende stappen gespreid worden vertonen de dunne films geen cracks of andere macroscopische defecten. Daarenboven is het geen probleem om fasezuivere films te bereiden. Om de aanwezige porositeit in de dunne film te onderdrukken dient de temperatuur van de tweede pyrolysetemperatuur zo hoog mogelijk te zijn. Een microstructuur zonder poriën is immers noodzakelijk om verbeterde geleidende eigenschappen te bekomen. De microstructuur van de film met de geoptimaliseerde pyrolysetemperatuur is verre van slecht. De resistiviteitswaarde blijft in de voorgestelde experimenten blijft echter beperkt tot 1,6 mΩcm. Als kanttekening kan er gesteld worden dat ook in de literatuur gerapporteerd wordt dat moeilijkheden worden ondervonden om gespincoate films met een resistiviteit beneden 1 m Ω cm te bereiden.

Indien een hybride elektrode bereid wordt door een LSCO dunne film af te zetten op een Pt/TiO_x/SiO₂/Si substraat worden er wel films van een hoge kwaliteit bekomen. Deze films zijn fasezuiver en vertonen bovendien geen porositeit. Dit maakt deze films zeer geschikt als een hybride bodemelektrode voor een ferro-elektrische capaciteit.

5.6 Referenties bij hoofdstuk 5

- 1. B. J. Kim, J. Lee, J. B. Yoo, Thin Solid Films, 341, 1999, 13
- 2. S. Javoric, M. Kosec, B. Malic, Integrated Ferroelectrics, 30, 2000, 309
- S. Javoric, G. Drazic, M. Kosec, Journal of the European Ceramic Society, 21, 2001, 1543
- D. Nelis, Studie van de waterige oplossing-gel methode voor de bereiding van ferro-elektrische SrBi2Ta2O9 en SrBi2Nb2O9 poeders en dunne lagen, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum, 2004
- D. Nelis, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L. C. Van Poucke, G. Vanhoyland, J. D'Haen, W. Laureyn, D. J. Wouters, *Integrated Ferroelectrics*, 45, 2002, 205
- M. K. Van Bael, D. Nelis, A. Hardy, D. Mondelaers, K. Van Werde, J. D'Haen, G. Vanhoyland, H. Van den Rul, J. Mullens, L. C. Van Poucke, F. Frederix, D. J. Wouters, *Integrated Ferroelectrics*, 45, 2002, 113
- D. H. Eom, J. G. Park, A. A. Busnaina, Journal of Applied Physics, 43, 2004, 3335
- A. G. Emslie, F. T. Bonner, L. G. Peck, Journal of Applied Physics, 29, 1958, 858
- 9. B. Dunbar, http://www.mse.arizona.edu/faculty/birnie/coatings/
- J. Pagnaer, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, P. Wagner, D. J. Wouters, J. Mullens, ingediend
- 11. A. F. Mayadas en M. Shatzkes, Phys. Rev. B, 1, 1970, 1382
- S. Y. Mar, J. S. Liang, C. Y. Sun, Y. S. Huang, *Thin Solid Films*, 238, 1994, 158
- 13. K. Frölich, D. Machajdik, V. Cambel, R. Luptak, S. Pignard, F. Weiss, P. Baumann, J. Lindner, *Journal de Physique IV*, 11, 2001, 77
- W.C. Shin, S. G. Yoon, Journal of the Electrochemical Society, 144, 1997, 1055
- K. Watanabe, J. F. Tressler, M. Sadamoto, C. Isobe, M. Tanaka, *Journal of the Electrochemical Society*, 143, 1996, 3008
- J. F. Tressler, K. Watanabe, M. Tanaka, Journal of the American Ceramic Society, 79, 1996, 525
- J. H. Yi, P. Thomas, M. Manier, J. P. Mercurio, *Journal De Physique IV*, 8, 1998, 45
- Q. X. Jia, S. G. Song, X. D. Wu, J. H. Cho, S. R. Foltyn, A. T. Findikoglu, J. L. Smith, Applied Physics Letters, 68, 1996, 1069
- Q. Wang, D. Gilmer, Y. Fan, A. Franciosi, D. F. Evans, W. L. Gladfelter, Journal of Materials Research, 12, 1997, 984

- 20. T. Takagi, I. Oizuki, I. Kobayashi, M. Okada, Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, 34, 1995, 4104
- J. Vetrone, C. M. Foster, G. R. Bai, A. Wang, J. Patel, X. Wu, Journal of Materials Research, 13, 1998, 2281
- 22. G. X. Miao, A. Gupta, G. Xiao, A. Anguelouch, *Thin Solid Films*, 478, 2005, 159
- K. Frölich, K. Husekova, D. Machajdik, J. C. Hooker, N. Perez, M. Fanciulli, S. Ferrari, C. Wiemer, A. Dimoulas, G. Vellianitis, F. Roozeboom, *Materials Science and Engineering B*, 109, 2004, 117
- 24. Y. H. Lai, Y. L. Chen, Y. Chi, C. S. Liu, A. J. Carty, S. M. Peng, G. H. Lee, Journal of Materials Chemistry, 13, 2003, 1999
- 25. JCPDS, International centre for diffraction data, Ref. 40-1290 J. Welton, McCarthy, 1989
- 26. W. C. Shin, S. G. Yoon, S. S. Lee, Integrated Ferroelectrics, 18, 1997, 171
- 27. J. Pagnaer, P. Thune, G. Vanhoyland, J. D'Haen, I. Arčon, M. K. van Bael, H. Van den Rul, J. W. Niemantsverdriet, J. Mullens, ingediend
- 28. JCPDS, International centre for diffraction data, Ref. 06-0663, National Bureau of Standardization (US), 539, 1955
- Q. X. Jia, X. D. Wu, S. R. Foltyn, A. T. Findikoglu, P. Tiwari, Applied Physics Letters, 67, 1995, 1677
- 30. T. Maeder, P. Muralt, L. Sagalowicz, Thin Solid Films, 345, 1999, 300
- 31. T. S. Chou, Y. H. Lai, Y. L. Chen, Y. Chi, K. R. Prasad, A. J. Carty, S. M. Peng, G. H. Lee, *Chemical Vapor Deposition*, 10, 2004, 149
- 32. E. Bongaers, *Electrical conduction in conjugated polymers used in biosensors*, Mastersthesis Technische Universiteit Eindhoven, 2005
- 33. L. J. Van der Pauw, Philips Research Reports, 13, 1958, 1
- 34. S. Ricol, E. Vernaz, P. Barboux, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8, 1997, 229
- 35. K. Nakamoto, Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds part B, John Wiley & Sons, Chichester, 1997
- JCPDS, International centre for diffraction data, Ref.43-0472, W. Eysel, A. Geyer, 1978
- 37. K. Watanabe, M. Ami, M. Tanaka, *Materials Research Bulletin*, 32, 1997, 83
- K. Frölich, K. Husekova, D. Machajdik, R. Luptak, M. Tapajna, J. C. Hooker, F. Roozeboom, A. P. Kobzev, C. Wiemer, S. Ferrari, M. Fanciulli, C. Rossel, C. Cabral Jr., *Materials Science in Semiconductor Processing*, 7, 2004, 265
- R. S. Chan, J. Ma, S. Jaenicke, G. K. Chuah, Applied Catalysis A: General, 107, 1994, 201

40.	JCPDS, International centre for diffraction data, ref. 48-0122, N. Closset, R. van Doorn, H. Kruidhof, J. Boeijsma, <i>Powder Diffraction</i> , 11, 1996
41.	W. B. Wu, H. K. Wong, C. L. Mak, C. L. Choi, Journal of Physics D: Applied Physics, 34, 2001, 1587
42.	J. T. Cheung, P. E. D. Morgan, D. H. Lowndes, X. Y. Zheng, J. Breen, Journal of Applied Physics Lettlers, 62, 1993, 2045
43,	X. Y. Chen, Z. G. Liu, Ferroelectrics, 195, 1997, 175
44.	H. Masumoto, S. Hiboux, P. Muralt, Ferroelectrics, 225, 1999, 1141
45.	K. T. Kim, C. I. Kim, T. H. Kim, Vacuum, 74, 2004, 671
46.	X. Chen, N. J. Wu and A. Ignatiev, <i>Journal of the European Ceramic Society</i> , 19, 1999, 819
47.	K. S. Hwang, H. M. Lee, Y. M. Lim, Journal of Materials Science, 35, 2000, 6209
48.	A. Hardy, Studie van de waterige oplossing-gel methode voor de bereiding van ferro-elektrische lanthaan gesubstitueerd bismuttitanaat, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum, 2004
49.	A. Hardy, D. Nelis, G. Vanhoyland, M.K. Van Bael, H. Van den Rul, J.

- Mullens, L. C. Van Poucke, J. D'Haen, L. Goux, D. J. Wouters, Materials Chemistry and Physics, 92, 2005, 431
- 50. R. Ramesh, S. Aggarwal, O. Auciello, *Materials Science & Engineering R-Reports*, 32, 2001, 191-236



Hoofdstuk 6

Geleidende oxides als bodemelektrode voor FeRAM

Dit laatste hoofdstuk zal aangevat worden met een korte theoretische inleiding waarin de invloed van het gebruik van geleidende oxides als bodemelektrode bondig gekaderd zal worden in de fysische achtergrond van ferro-elektrische geheugens. Vervolgens zullen de experimentele resultaten betreffende het gebruik van de geleidende dunne oxide films als bodemelektrode in een ferro-elektrische capaciteit besproken worden. Als ferro-elektrisch materiaal zijn daarvoor $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ (PZT) [1, 2] en ($Bi_{3.5}La_{0.5})Ti_3O_{12}$ (BLT) [3, 4] aangewend, twee materialen waarvan de synthese ook geoptimaliseerd is voor de waterige oplossing-gel route die in onze onderzoeksgroep gebruikt wordt.

6.1 Inleiding

In deze inleiding zullen een aantal fysische fenomenen besproken worden die de kop opsteken bij het testen van een ferro-elektrisch random access memory (FeRAM). Om begrippen als fatigue, lekstroom, enzovoorts te kaderen wordt een zeer beknopte beschrijving gegeven van ferro-elektrisch gedrag. Voor een uitgebreide en meer volledige uitleg wordt echter verwezen naar de referentiewerken waarop deze korte situering gebaseerd is [5-9].

6.1.1 Ferro-elektrische polariseerbaarheid

In het eerste hoofdstuk is reeds aangehaald dat er aan specifieke voorwaarden voldaan moet worden om elektrische geleiding in een oxide mogelijk te maken. De meeste oxides zijn dan ook isolerend en vertonen diëlektrisch gedrag in aanwezigheid van een elektrisch veld. Dit gedrag komt tot uiting als een ladingsverschuiving of een polarisatie in het kristalrooster van het diëlektricum onder invloed van het aangelegde elektrische veld.

Bepaalde materialen vertonen een dipoolmoment zonder dat ze zich in een elektrisch veld bevinden, dit wordt spontane polarisatie genoemd. Het al dan niet voorkomen van een dergelijke spontane polarisatie is afhankelijk van de symmetrie in het kristalrooster van het materiaal. Alle kristalroosters van materialen kunnen naargelang de puntsymmetrie die ze vertonen ingedeeld worden in tweeëndertig puntgroepen. In figuur 6.1 worden deze puntgroepen ingedeeld naar de polaire eigenschappen die ze vertonen. Elf van deze puntgroepen vertonen inversiesymmetrie en zijn bijgevolg centrosymmetrisch. Materialen met een dergelijke kristalsymmetrie kunnen geen polaire eigenschappen vertonen.

Op uitzondering van één vertonen de andere puntgroepen piëzo-elektrisch gedrag. Indien een dusdanig materiaal aan een mechanische stress onderworpen wordt resulteert dat in een verandering van polarisatie wat 'direct piëzo-elektrisch effect' genoemd wordt. Het tegenovergestelde, 'convers piëzo-elektrisch effect', is de waargenomen vervorming van een piëzo-elektrisch materiaal onder invloed van een aanwezig elektrisch veld.

Tien van de puntgroepen die piëzo-elektrisch gedrag demonstreren zijn bovendien polair van aard. Kristallen met een dergelijke puntgroep vertonen in afwezigheid van een extern elektrisch veld een spontane polarisatie. Aangezien deze spontane polarisatie functie is van de temperatuur is dit verschijnsel pyro-elektriciteit gedoopt.



Figuur 6.1: Schematische weergave van de indeling van de 32 puntgroepen naargelang hun polariseerbaarheid [6].

Indien het mogelijk is de spontane polarisatie te heroriënteren tussen twee kristallografisch equivalente configuraties door het aanleggen van een extern elektrisch veld, wordt er gesproken van ferro-elektrisch gedrag. De aanwezigheid van deze twee eigenschappen samen, namelijk zowel het vertonen van spontane polarisatie als de omkeerbaarheid van die polarisatie, is dus cruciaal om van een ferro-elektrisch materiaal te spreken. Dit betekent dus dat alle ferro-elektrische stoffen pyro-elektriciteit vertonen, maar enkel de pyro-elektrische materialen met een omkeerbare polarisatie ferro-elektrisch zijn.

6.1.2 Het niet-vluchtige ferro-elektrisch RAM geheugen

De meest representatieve eigenschap van ferro-elektrische materialen is de polarisatiehysteresis, weergegeven in figuur 6.2. De polarisatie (P) van een ferroelektrische stof varieert immers niet lineair in functie van het aanwezige elektrische veld (E). In ferro-elektrische stoffen komen gebieden voor die volledig in éénzelfde richting gepolariseerd zijn, de zogenaamde domeinen. Initieel is de resulterende polarisatie in een polydomein materiaal gelijk aan nul (zie 1 in figuur 6.2) aangezien alle domeinen willekeurig georiënteerd zijn, en zij elkaar dus neutraliseren.

Bij het aanleggen van een toenemend elektrisch veld worden de domeinen georiënteerd en verloopt de curve P(E) van punt 1 naar punt 2 waar de positieve saturatiepolarisatie (+P_{max}) bereikt wordt. Bij een afnemend elektrisch veld zal P dalen tot punt 3, de remanente polarisatie (P_r), ten gevolge van het backswitching proces. Evenwel blijft in punt 3 een nettopolarisatle aanwezig terwijl de veldsterkte nul bedraagt. Dit is het effect waarop het gebruik van ferro-elektrische materialen als niet-vluchtig geheugen steunt. Door een negatief elektrisch veld, groter dan het coërcief veld E_C (4), aan te leggen kan de aanwezige polarisatie snel omgekeerd worden. Door het aanleggen van een nog sterker negatief veld wordt de hysteresislus in de andere richting doorlopen tot in punt 5, de negatieve saturatiepolarisatie. Punt 6, uiteindelijk, komt overeen met de negatieve remanente polarisatie (-P_r). Bij toenemende temperatuur zal de polarisatie geleidelijk afnemen, totdat de Curietemperatuur, T_G, van het betreffende materiaal bereikt wordt. Op dat punt treedt over het algemeen een fasetransitie naar een para-elektrische toestand op waarbij de polarisatie nul wordt.



Figuur 6.2: Hysteresislus van de polarisatie in functie van het aangelegde veld [6].

Dit hysteresisgedrag vormt de basis voor de werking van een niet-vluchtig ferroelektrisch geheugen. Dit soort geheugens vindt een toepassing als opslagmedium in mobiele telefoons, digitale camera's, smart cards,.... Uit figuur 6.2 kan afgelezen worden dat, in afwezigheid van een elektrisch veld, een ferro-elektrisch materiaal in twee verschillende polarisatietoestanden kan verkeren. Namelijk bij positieve remanente polarisatie (3) en bij negatieve remanente polarisatie (6). Dit onderscheid tussen deze twee toestanden kan worden aangewend om informatie op te slaan als een digitale 1 en een digitale 0. Aangezien er geen elektrisch veld nodig is om deze toestand te behouden blijft de opgeslagen informatie behouden bij het wegnemen van de spanning, het geheugen is bijgevolg niet-vluchtig.

Bij FeRAM-devices worden spanningspulsen aangewend voor het schrijven en lezen van informatie. Om digitale informatie te schrijven wordt een spanningspuls groter dan het coërcief veld E_c aangelegd waardoor het ferro-elektrische materiaal gepolariseerd wordt. Het aanleggen van een positief veld, wat resulteert in een positieve polarisatie betekent een digitale 0 terwijl een negatieve spanningspuls nodig is om een digitale 1 te schrijven. Het uitlezen van de opgeslagen informatie gebeurt door een positieve spanning, groter dan het coërcief veld E_c aan te leggen. Indien er een '0' opgeslagen is dan is het ferro-elektricum al in dezelfde richting georiënteerd als het aangelegde veld en zal er geen switching optreden. De verandering van polarisatie ΔP_{NS} (non-switching), die afgelezen kan worden in figuur 6.2, is de consequentie van de diëlektrische respons van de capaciteit. Indien er een '1' opgeslagen is zal het uitlezen van de informatie de polarisatierichting wel omkeren en een switching-polarisatie (ΔP_S) als gevolg hebben.

Bij het uitlezen van een FeRAM wordt dus een verschillende stroom gemeten, die afhankelijk is van de geschreven informatie, zoals weergegeven is in figuur 6.3. Indien een 0 opgeslagen was, en het geheugen zich dus in de positieve remanente polarisatietoestand bevond wordt er enkel een piekstroom opgemeten die het gevolg is van de diëlektrische respons. Bij switching echter wordt er na deze piekstroom nog een tweede bijdrage waargenomen, deze vindt zijn oorzaak in het omkeren van de polarisatie. Op basis van deze verschillende respons voor de twee mogelijke polarisatietoestanden kan een onderscheid gemaakt worden tussen de opgeslagen binaire informatie.



Figuur 6.3: De stroom in functie van de tijd bij 'non-switching' en bij 'switching' van de polarisatie van een ferro-elektrische capaciteit [6].

Bij het uitlezen moet dus een spanning groter dan het coërcief veld, E_c , van het ferro-elektricum aangelegd worden. Om geheugens te vervaardigen die zo weinig mogelijk stroom consumeren is het dus belangrijk deze E_c zo klein mogelijk te houden.

Een ander belangrijk feit is dat na het uitlezen de oorspronkelijk opgeslagen informatie verloren is en het geheugen opnieuw geprogrammeerd zal moeten worden. Een consequentie hiervan is dat het noodzakelijk is dat een FeRAM een groot aantal lees/schrijf cycli moet kunnen ondergaan om betrouwbaar te zijn.

6.1.3 Betrouwbaarheid van een ferro-elektrisch RAM geheugen

Om te voldoen aan de voorwaarden voor industriële productie en commercialisering is het noodzakelijk dat een FeRAM een goede betrouwbaarheid vertoont. Er wordt gestreefd naar een betrouwbaarheid van meer dan tien jaren en een aantal lees/schrijf cycli groter dan 10¹⁵. Het falen van een niet-vluchtig geheugen gebaseerd op een ferro-elektrische capaciteit kan verschillende oorzaken hebben. De drie verschillende categorieën die in de literatuur aangehaald worden zijn polarisatiefatigue, retentie en imprint. Ze zullen in de volgende paragrafen bondig besproken worden.

6.1.3.1 Fatigue

Bij het gebruik van een ferro-elektrische geheugencel zal de hysteresiscurve continu doorlopen worden. Na verloop van tijd kan dit aanleiding geven tot een afname van de remanente polarisatie, een verschijnsel dat polarisatiefatigue genoemd wordt. Een gevolg hiervan is dat het verschil tussen de hoeveelheid omgepoolde lading en de niet omgepoolde lading kleiner wordt. Dit wordt schematisch weergegeven in figuur 6.4. Indien dit verschil zo klein wordt dat detectie niet meer mogelijk is resulteert dit in het falen van het geheugen.



Figuur 6.4: Een voorbeeld van polarisatiefatigue van een Pb(Zr,Ti)O₃ dunne film in combinatie met een Pt-elektrode [6].

Deze polarisatiefatigue is afhankelijk van de materiaaleigenschappen die in de capaciteit geïncorporeerd werden. Zowel het ferro-elektrische materiaal als de gebruikte elektrodes hebben hun invloed. Dit wordt verduidelijkt aan de hand van figuur 6.5. Hierin wordt aangetoond dat het mogelijk is om de afname van de polarisatie in functie van het aantal polingcycli te onderdrukken door een ander ferro-elektricum zoals SrBi₂Ta₂O₉ te gebruiken. Een andere wijze om fatigue te onderdrukken is het aanwenden van alternatieve elektrodes. Op deze manier blijven de voordelen van het gebruik van PZT, zoals een hoge remante polarisatie en lage processingtemperaturen behouden en kunnen de nadelige eigenschappen, zoals de neiging tot fatigue, onderdrukt worden.



Figuur 6.5: Polarisatiefatigue van Pb(Zr,Ti)O₃ en SrBi₂Ta₂O₉ dunne films in combinatie met verschillende top- en bodemelektrodes [6].

De exacte fysische oorzaak van fatigue is na jarenlang onderzoek nog steeds niet éénduidig achterhaald. Een mogelijke oorsprong kan gevonden worden in de ordening van zuurstofvacatures aan de interface tussen elektrode en ferroelektricum [10-14]. Om aan de vorming van deze zuurstofvacatures tegemoet te komen kunnen oxide elektrodematerialen aangewend worden. In figuur 6.5 wordt aangetoond dat het gebruik van IrO₂, RuO₂, en LSCO tot verwaarloosbare fatigue leiden bij capaciteiten op basis van PZT. Een andere verklaring is gebaseerd op de injectie van lading in het ferro-elektrische materiaal waardoor domeinen "gepind" kunnen worden. Van dergelijke gepinde domeinen kan de polarisatierichting niet meer veranderd worden wat tot een verlies van remanente polarisatie leidt [15, 16]. Er zijn ook auteurs die deze theorieën aan elkaar koppelen. Zo zou de ordening van de zuurstofvacatures de aanleiding kunnen zijn voor een verhoogde ladingsinjectie in het ferro-elektrische materiaal [17].

6.1.3.2 Retentie

Een tweede oorzaak voor het falen van geheugens gebaseerd op ferro-elektriciteit kan het gebrek aan retentie zijn. Een belangrijke parameter in het elektrische gedrag van een niet vluchtig geheugen is immers dat de opgeslagen informatie een lange tijd in een ferro-elektrische capaciteit behouden blijft. Er wordt gestreefd naar een retentie van tien jaren en langer.





In figuur 6.6 is schematisch weergegeven hoe als gevolg van het backswitchen van domeinen in functie van de tijd de polarisatie afneemt. Hierdoor neemt het verschil tussen de hoeveelheid geswitchte lading en ongeswitchte lading af, wat tot gelijkaardige problemen zal leiden als bij fatigue.

6.1.3.3 Imprint

Een derde probleem dat gecontroleerd moet worden bij een ferro-elektrische capaciteit is imprint. Door ladingsinjectie van de elektrode naar het ferro-elektrisch materiaal kan er een intern veld ontstaan dat één polarisatietoestand stabiliseert. Dit proces wordt ook "imprinten" genoemd. In figuur 6.7 is schematisch voorgesteld op welke manier een ferro-elektrische capaciteit beïnvloed wordt door imprint. De gevolgen zijn tweeledig. In het voorbeeld in figuur 6.7 is er een imprint van de positieve polarisatietoestand. Enerzijds verschuift de hysteresiscurve naar meer negatieve spanningen terwijl er anderzijds een aanzienlijk verlies voor de negatieve polarisatierichting optreedt.



Figuur 6.7: Schematische voorstelling van imprint in een ferro-elektrische capaciteit [6].

Beide verschijnselen kunnen een aanleiding zijn tot faling van het geheugen. Indien de verschuiving op de E-as te drastisch is, kan het gebeuren dat de aangelegde spanning tijdens de schrijfoperatie niet voldoende groot is. In dat geval kan de polarisatierichting van het ferro-elektricum niet meer omgekeerd worden. Dit wordt dan een "write failure" genoemd. Anderzijds kan er een "read failure" optreden. Dit gebeurt wanneer het verlies aan polarisatie zodanig groot is dat er bij het uitlezen van de digitale 1 of 0 geen onderscheid meer gemaakt kan worden tussen beide toestanden.

Het "imprinten" wordt door sommige auteurs ook toegeschreven aan het ontstaan van zuurstofvacatures. Een probleem dat zowel kan worden verholpen door gebruik te maken van oxide bodemelektrodes als door substitutie van Zr(Ti) door hogervalente metaalionen in PZT [18, 19].

6.1.3.4 Problemen bij de integratie

Ook de integratie van ferro-elektrische materialen in een FeRAM kan tot problemen leiden. SrBi₂Ta₂O₉ en (Bi_{4-x}La_x)Ti₃O₁₂ zijn bijvoorbeeld ferro-elektrica die opgang maken aangezien er fatigue-vrije capaciteiten mee bereid kunnen worden, zoals hoger reeds vermeld. Voor SBT zijn echter hoge processingtemperaturen in een sterk oxiderende atmosfeer vereist. Incorporatie van dergelijke materialen stelt bijkomende vereisten aan de opbouw van de geheugencel. Het is immers

opportuun om de oxidatie van de poly-Si- of W-plug, waarop de ferro-elektrische capaciteit afgezet wordt, te beschermen tegen oxidatie. De oxidatie van die plug, die het contact tussen het ferro-elektrische materiaal en de transistor verzorgt, leidt immers tot vorming van een isolerende laag waardoor het geheugen niet meer kan werken. De conventioneel gebruikte Pt elektrodes vormen echter geen goede barrière tegen zuurstofdiffusie. Als gevolg van de slechte diffusiekarakteristieken van Pt ten opzichte van zuurstof bestaat de mogelijkheid dat onderliggende lagen geoxideerd worden wat nefaste gevolgen kan hebben voor de werking van de transistor. De belangrijkste vereisten voor een bodemelektrode zijn bijgevolg ten eerste een goede geleidbaarheid maar ten tweede het bieden van een goede bescherming tegen zuurstofdiffusie. Om aan deze voorwaarden te voldoen bieden RuO₂, SrRuO₃ en LSCO mogelijkheden [19-22]. De thermische stabiliteit en barrière tegen zuurstofdiffusie die ze vormen dragen er zeker toe bij dat deze oxide elektrodematerialen compatibel zijn met de hedendaagse architectuur van niet-vluchtige FeRAM's.

6.2 De invloed van oxide bodemelektrodes op het ferro-elektrische gedrag van PZT

Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ is totnogtoe waarschijnlijk het materiaal waarvan de mogelijkheden tot incorporatie in een FeRAM het meest onderzocht zijn. Het vertoont een hoge P_r (tot 60 μ C/cm² afhankelijk van de samenstelling en de bereidingsmethode) en kristalliseert reeds bij lage temperaturen (tussen 450 °C en 600 °C, afhankelijk van de aangewende depositietechniek) wat het zeer geschikt maakt voor de incorporatie in een FeRAM. Om de invloed van de oxide bodemelektrodes na te gaan is gebruik gemaakt van PZT dunne films bereid uitgaande van een waterige precursoroplossing bereid door D. Van Genechten [2, 23]. De gebruikte precursor bevatte geen loodovermaat en de Zr/Ti ratio bedroeg voor alle vergeleken films 30/70. Het PZT werd gekristalliseerd gedurende 30 minuten op een verwarmplaat bij 600 °C in de omgevingsatmosfeer van de cleanroom. Als topelektrode werd voor alle films een Pt elektrode gesputterd met een dikte van circa 50 nm.

6.2.1 PZT met Pt/TiOx/SiO2/Si als bodemelektrode

Als vergelijkingspunt wordt het ferro-elektrische gedrag van een $Pb(Zr_{0,3}Ti_{0,7})O_3$ dunne film afgezet op een conventionele $Pt/TiO_x/SiO_2/Si$ bodemelektrode besproken. De opeenvolging van de lagen in de capaciteit wordt aan de hand van figuur 6.8 verduidelijkt.



Figuur 6.8:

6.8: Schematische weergave van de conventionele Pt/PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si capaciteit (benoeming van de top naar de basis).

In Figuur 6.9 wordt de hysteresislus weergegeven die opgemeten werd door het aanleggen van een spanning van 5 V. Om de capacitieve component beter tot uiting te laten komen wordt er een correctie voor de lekstroom doorgevoerd. Lekstroom kan omschreven worden als de lading die "weglekt" door de condensator maar niet bijdraagt tot de polarisatie van het PZT. De elektrische geleiding in diëlektrica is een complex fenomeen dat verre van volledig uitgeklaard is. De contactlaag tussen het diëlektricum, PZT in dit geval, en de elektrodes speelt in ieder geval een grote rol in het lekstroomgedrag. Zowel de materialen aanwezig aan het contactoppervlak als de aanwezige defecten hebben hier een invloed. Na correctie voor de lekstroom wordt voor deze Pt/PZT/Pt capaciteit een P_r van -15 μ C/cm² opgemeten.





Na een vermoeiingstest wordt waargenomen dat het hysteresisgedrag van het PZT afgezet op de conventionele Pt-bodemelektrode danig verminderd is. Dit is op twee manieren voorgesteld in figuur 6.10. In 6.10A is af te lezen hoe het genormaliseerde verschil van geswitchte lading en ongeswitchte lading, wat overeenkomt met P_r , varieert in functie van het aantal polingcycli. Na 10¹⁰ polarisatie-omkeringen is de P_r met ongeveer 65 % afgenomen ten opzichte van de oorspronkelijke waarde. In figuur 6.10B wordt de verandering van de vorm van de hysteriscurve na 10¹⁰ cycli aangetoond.





Dit gedrag komt overeen met wat voor dergelijke capaciteiten in de literatuur vermeld wordt [6, 22, 24-27].

6.2.2 PZT met RuO₂/SiO₂/Si als bodemelektrode

De RuO₂ dunne film die in deze capaciteit als bodemelektrode gebruikt is, werd afgezet volgens het standaard procédé dat beschreven werd in paragraaf 5.3.1. Het gaat hier dus om een bodemelektrode bereid uitgaande van een 0,67 M Ru(III)-precursor. De pyrolysetemperatuur bedroeg 300 °C en de kristallisatie van de elektrode gebeurde bij 600 °C gedurende dertig minuten in een atmosfeer van droge lucht. Op deze manier werd dus een RuO₂ dunne film met een dikte van circa 85 nm gesynthetiseerd met een resistiviteit van ongeveer 200 $\mu\Omega$ cm. De dwarsdoorsnede van de capaciteit wordt schematisch voorgesteld in figuur 6.11. Deze ferro-elektrische capaciteit vertoont een asymmetrische opbouw aangezien de top- en bodemelektrode uit een verschillend materiaal bestaan.



Figuur 6.11: Schematische weergave van de Pt/PZT/RuO₂/SiO₂/Si capaciteit (benoeming van de top naar de basis)

Deze ferro-elektrische capaciteit vertoont een hogere remanente polarisatie in vergelijking met de conventionele Pt/PZT/Pt capaciteit. Na correctie voor de lekstroom bedraagt de remanente polarisatie ongeveer 27 μ C/cm². Ondanks het feit dat het om een asymmetrische capaciteit gaat wordt er geen verschuiving van de hysteresislus ten opzichte van de E-as waargenomen.



Figuur 6.12: Hysteresisgedrag van een Pt/PZT/RuOz/SiOz/Si ferro-elektrische capaciteit. In de tabel staan de elektrische karakteristieken van de capaciteit opgesomd.

In figuur 6.13 wordt weergegeven dat de fatigue-eigenschappen van PZT verbeterd worden door het gebruik van RuO₂/SiO₂/Si als bodemelektrode. Er kan evenwel nog niet gesproken worden van een fatigue vrije capaciteit want na 10¹⁰ polarisatieomkeringen bij 5 V wordt er een daling van circa 25 % waargenomen in

figuur 6.13A. Indien de amplitude van het aangelegde veld slechts 2,5 V bedraagt is het fatiguegedrag van het staal nog beter. In figuur 6.13B is weergegeven dat de invloed van de fatiguetest op de vorm van de hysteresiscurven gering is.

De invloed van het gebruik van RuO₂/SiO₂/Si als bodemelektrode komt dus op meerdere manieren tot uiting in de elektrische eigenschappen van PZT. Niet alleen wordt de remanente polarisatie van het PZT verhoogd, ook verbeteren de fatigue eigenschappen aanzienlijk. Deze waarnemingen komen goed overeen met de verwachtingen. In de literatuur wordt echter vaak een minder goed vermoeiingsgedrag vastgesteld voor asymmetrische capaciteiten met een identieke laagstructuur [24, 25]. Uit deze referentiewerken blijkt dat gebruik van een RuO₂ elektrode aan beide zijden van het PZT wel fatiguevrij hysteresisgedrag oplevert.





B) Vergelijking van de hysteresislus voor en na de fatiguemetingen:
(1) zonder fatigue, (2) na 10¹⁰ cycli met 2,5V, (3) na 10¹⁰ cycli met 5V.

6.2.3 PZT met RuO₂/Pt/TiO_x/SiO₂/Si als bodemelektrode

Een derde opbouw voor een PZT gebaseerde capaciteit is weergegeven in figuur 6.14. Hier is een hybride structuur opgebouwd uit een RuO_2 dunne film op een $Pt/TiO_x/SiO_2/Si$ substraat als bodemelektrode gesynthetiseerd. De bereiding van deze bodemelektrode is besproken in paragraaf 5.3.8.3.



Figuur 6.14 Schematische weergave van de Pt/PZT/RuO₂/Pt/TiO_x/SiO₂/Si capaciteit (benoeming van de top naar de basis).

Het feit dat deze capaciteit een grotere lekstroom vertoont in vergelijking met de vorige twee wordt geïllustreerd met de grote openingshoek van de opgemeten hysteresislus, weergegeven in figuur 6.15. Deze lekstroom veroorzaakt ook een belangrijke bijdrage in de opgemeten hysteresislus. Vandaar het grote verschil tussen opgemeten waarde en de gecorrigeerde waarde voor de P_r. Desalniettemin

blijft er een remanente polarisatie van ongeveer 50 µC/cm² te wijten aan het ferroelektrische gedrag van PZT. Daarenboven vertoont deze capaciteit ook een kleiner coërcief veld dan alle andere besproken structuren.



Figuur 6.15: Hysteresisgedrag van een Pt/PZT/RuO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si ferro-elektrische capaciteit. In de tabel staan de elektrische karakteristieken van de capaciteit opgesomd.

In figuur 6.16 is af te lezen dat na 10^{10} polingcycli er nog geen fatigue vastgesteld kan worden voor deze capaciteit. Wel wordt een stijging in de curve waargenomen, die toe te schrijven is aan een polingeffect. Door het herhaaldelijk omkeren van de polarisatie kan het gebeuren dat domeinen waarvan de polarisatie oorspronkelijk niet omkeerbaar was wel meeswitchen. Hierdoor wordt een toename van de P, waargenomen in functie van het aantal polarisatieomkeringen. De vorm van de hysteresislus van dit staal heeft tijdens de fatiguemetingen geen veranderderingen ondergaan. Door PZT af te zetten op een RuO₂/Pt/TiO_x/SiO₂/Si bodemelektrode blijkt het dus mogelijk te zijn een capaciteit te bereiden die na 10^{10} polarisatieomkeringen nog geen P_i-verlies vertoont.





6.2.4 PZT met LSCO/Pt/TiOx/SiO2/Si als bodemelektrode

Een laatste alternatief substraat dat geselecteerd werd om PZT op te deponeren is de hybride LSCO/Pt/TiO_x/SiO₂/Si elektrode. De LSCO dunne film is afgezet op Pt/TiO_x/SiO₂/Si als substraat volgens de geoptimaliseerde warmtebehandeling

weergegeven in figuur 5.53. De temperatuur van de tweede pyrolysestap bedroeg dus 600 °C en de kristallisatie gebeurde bij 635 °C in zuurstofatmosfeer. De film heeft een dikte van ongeveer 115 nm. Deze bodemelektrode is meer in detail besproken in paragraaf 5.5.7.2. De opeenvolging van de lagen in de bereide capaciteit wordt schematisch weergegeven in figuur 6.17.



Figuur 6.17 Schematische weergave van de Pt/PZT/LSCO/Pt/TiO_/SiO_/Si capaciteit (benoeming van de top naar de basis)

De P_r van deze capaciteit is iets kleiner in vergelijking met de conventionele Pt/PZT/Pt opbouw. In deze asymmetrische configuratie wordt wel een verschuiving waargenomen van de hysteresislus ten opzichte van de as waarop het aangelegde elektrische veld is uitgezet.



Figuur 6.18: Hysteresisgedrag van een Pt/PZT/LSCO/Pt/TiO₄/SiO₂/Si ferro-elektrische capaciteit. In de tabel staan de elektrische karakteristieken van de capaciteit opgesomd.





Na de fatiguetest bedraagt het verschil tussen de geswitchte lading en de ongeswitchte lading nog altijd meer dan 90 % van de oorspronkelijke waarde. Deze capaciteit vertoont dus nauwelijks fatigue, zoals ook in de literatuur wordt vermeld voor soortgelijke capaciteiten [26].

6.2.5 Invloed van verschillende bodemelektrodes op de microstructuur van PZT

De microstructurele studie van de PZT films werd niet opgenomen in de vorige paragrafen omdat de getoonde beelden en XRD-patronen niet van dezelfde films afkomstig zijn als de getoonde ferro-elektrische resultaten. De films waarvan de microstructurele studie gebeurde zijn bereid uitgaande van een PZT-precursor met een grotere organische inhoud. De ferro-elektrische resultaten van deze films waren minder sprekend dan de data getoond in paragrafen 6.2.1, 6.2.2, en 6.2.3 maar de trend was volledig gelijklopend. Er kan dus verwacht worden dat de microstructuur van de hogerop behandelde films verbeterd is ten opzichte van de in deze paragraaf besproken beelden en XRD-patronen. Desalniettemin kan aan de hand van deze beelden toch een duidelijk verschil in kristallisatiegedrag aangetoond worden.



Figuur 6.20: SE SEM-beelden van PZT afgezet op verschillende bodemelektrodes. A) Pt/TiO₄/SiO₂/Si B) RuO₂/SiO₂/Si C) RuO₂/Pt/TiO₄/SiO₂/Si. De bar in de beelden komt overeen met 500 nm.

Uit figuur 6.20 blijkt duidelijk dat PZT op de drie bodemelektrodes een zeer verschillende microstructuur vertoont. Op RuO₂/SiO₂/Si worden rozetten gevormd

met een grotere diameter in vergelijking met de PZT film op een Pt/TiO_{*}/SiO₂/Si substraat. Dit is toe te schrijven aan het feit dat de kiemvorming van PZT veel trager verloopt op RuO₂ dan op Pt [25, 28]. Op een hybride bodemelektrode opgebouwd uit RuO₂ en Pt/TiO_{*}/SiO₂/Si wordt geen groei van rozetten waargenomen. De PZT laag is hier opgebouwd uit korrels die een vergevorderde "nekvorming" vertonen. Toch blijft er tussen de korrels porositeit bestaan.

De microstructuur van PZT domineert grotendeels het lekstroomgedrag in een PZT-gebaseerde capaciteit. Bijgevolg zal de lekstroom die een capaciteit vertoont dan ook, indirect, sterk beïnvloed worden door de bodemelektrode. Het materiaal waaruit de bodemelektrode opgebouwd is controleert namelijk rechtstreeks het kiemgedrag van PZT.

Ook de kristaloriëntaties in de PZT dunne films worden bepaald door de bodemelektrode waarop de film afgezet wordt. Dit kan aangetoond worden aan de hand van de diffractogrammen weergegeven in figuur 6.21.



Figuur 6.21: XRD-patronen van PZT films op A) Pt/TiO_x/SiO₂/Si B) RuO₂/SiO₃/Si C) RuO₂/Pt/TiO_x/SiO₂/Si als bodemelektrode. De geïndexeerde PZT perovskietfase (hkl), ★) tetragonale RuO₂ rutielfase [29], O) nevenfase.

De PZT film, uitgaande van een waterige precursor zonder loodovermaat, afgezet op Pt/TiO_x/SiO₂/Si substraat is (111) getextureerd. Het veranderen van de bodemelektrode, en dus ook de kiemlaag voor PZT, heeft duidelijk een grote invloed op de kristaloriëntatie van de PZT dunne film. Zowel op een RuO₂/SiO₂/Si als op een RuO₂/Pt/TiO_x/SiO₂/Si bodemelektrode wordt een eerder willekeurig georiënteerde PZT film bekomen. In de betreffende literatuur rapporteert men over het algemeen ook random georiënteerd PZT op RuO₂ bodemelektrodes [27, 28]. Bij deze laatste films werd er naast de diffractie ten gevolge van de RuO₂ fase nog een piek gedetecteerd die niet toe te wijzen is aan de PZT fase. Mogelijk kan de diffractiepiek bij ongeveer 30° 2θ geïdentificeerd worden als een loodoxide nevenfase. Een andere mogelijkheid is dat er aan de interface tussen PZT en RuO₂ een Pb₂Ru₂O_{7-x} pyrochloorverbinding gevormd is die verantwoordelijk is voor deze diffractie [27, 30]. Ongeacht welke nevenfase er gevormd is, de kans bestaat dat deze fase een aanzienlijke bijdrage heeft tot de geobserveerde lekstromen in de capaciteiten.

6.3 De invloed van oxide bodemelektrodes op het ferro-elektrische gedrag van BLT

Het gebruik van BLT in FeRAM wordt zeer intensief onderzocht aangezien dit oxide opgebouwd is uit een bismutgelaagde Auriviliusfase en geen lood bevat en daarenboven niet onderhevig is aan polarisatiefatigue. Het vervangen van de conventionele Pt bodemelektrode door een geleidend oxide wordt bij BLT dan ook niet zo veelvuldig gerapporteerd [31, 32] als voor PZT. De waargenomen P_r voor BLT dunne films is dan weer aanzienlijk lager. Een waarde van 20 μ C/cm² is hier ongeveer het maximaal haalbare. De invloed van een oxide bodemelektrode heeft voor BLT echter, net zoals voor PZT, een invloed op het kristallisatiegedrag van het ferro-elektrische materiaal. De BLT films werden bereid door dr. A. Hardy uitgaande van een waterige precursoroplossing met 10 mol% bismutovermaat [3, 4, 8]. Kristallisatie van de BLT films gebeurde gedurende dertig minuten bij 700 °C zowel in droge lucht als in een atmosfeer van zuurstof.

6.3.1 BLT met Pt/TiO_x/SiO₂/Si als bodemelektrode

Figuur 6.22 geeft een schematische voorstelling van de opeenvolging van lagen in de afgewerkte capaciteit.



Figuur 6.22: Schematische weergave van de conventionele Pt/BLT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si capaciteit (benoeming van de top naar de basis).

De depositie van een BLT dunne film op een Pt/TiO_x/SiO₂/Si substraat resulteert in een bescheiden hysteresisgedrag, zoals waar te nemen is in figuur 6.23.

Amplitude (V)	Pr (µC/cm ²)
1,00	0,05
2,00	0,19
3,00	0,36
4,00	0,58
5,00	0,80



In het XRD-patroon, weergegeven in figuur 6.24, zijn enkel zeer smalle intense (00l) pieken van de BLT-fase aanwezig naast de diffractie ten gevolge van het Pt substraat. Ook het SEM-beeld dat getoond wordt in figuur 6.24 bewijst de (00l) textuur. De meerderheid van de BLT korrels vertonen immers een grote platte vorm, die toegeschreven kan worden aan (00l) georiënteerde kristallen.

De beperkte hysteresis is toe te schrijven aan de sterke (00l) textuur die de BLT dunne film vertoont bij kristallisatietemperatuur van 700 °C op de Pt/TiO_x/SiO₂/Si elektrode. De polarisatie langs de c-as is immers zeer laag. Polarisatie volgens de a-as daarentegen heeft wel een sterke invloed op de geobserveerde remanente polarisatie. Het is dus wenselijk dat de BLT korrels volgens de (117) richting georiënteerd zijn. Aangezien deze oriëntatie volledig ontbreekt, vertoont deze film bijna geen ferro-elektrisch gedrag.





De microstructuur van de films gekristalliseerd in een atmosfeer van droge lucht en zuurstof bleek nauwelijks te verschillen. Deze parameter heeft blijkbaar geen invloed op het kristallisatiegedrag van BLT.

Voor de volledigheid dient ook vermeld te worden dat Pt/BKB ook geschikt is als bodemelektrode. Pt/Best Known Barrier is een substraat dat ontwikkeld werd op IMEC in de onderzoeksgroep van dr. D. Wouters en waarbij Pt op $IrO_2/Ir/Ti(AI)N$ stack afgezet wordt [33]. Deze bodemelektrode werd speciaal ontwikkeld om een stabieler substraat te bekomen voor ferro-elektrische materialen die gekristalliseerd dienen te worden in veeleisende omstandigheden. Met andere woorden voor materialen die hoge processingtemperaturen vereisen en waarvoor een kristallisatieatmosfeer van pure zuurstof het best geschikt is. Een film uitgaande van een vergelijkbare BLT-oplossing vertoont op een dergelijke bodemelektrode een remanente polarisatie van ongeveer 9 μ C/cm² [3, 4, 8].

6.3.2 BLT met RuO₂/SiO₂/Si als bodemelektrode

De RuO₂ dunne film die als bodemelektrode gebruikt werd is afgezet volgens de standaard warmtebehandeling, besproken in paragraaf 5.3.1. In figuur 6.26 en 6.27 wordt de ferro-elektrische respons van BLT dunne films afgezet op een RuO₂/SiO₂ bodemelektrode weergegeven. Na de depositie van BLT en de Pt-topelektrode wordt dan een capaciteit bekomen zoals schematisch weergegeven is in figuur 6.25.



Figuur 6.25: Schematische weergave van de Pt/BLT/RuO₂/SiO₂/Si capaciteit (benoeming van de top naar de basis).

De P_r van de BLT films bedraagt ~ 3.5 μ C/cm² op RuO₂/SiO₂/Si als bodemelektrode. Beide capaciteiten vertonen een zeer geleidelijke switching bij toenemende veldsterkte. De gelijkenis tussen het hysteresisgedrag van de beide capaciteiten, getoond in figuur 6.26 en 6.27, bewijst dat de kristallisatieatmosfeer weinig tot geen invloed heeft op de eigenschappen van BLT. Dit wordt ook bevestigd aan de hand van de XRD-patronen en de SEM-beelden van de dunne films (niet getoond).



Amplitude (V)	Pr (µC/cm ²)
1,00	0,13
2,00	0,51
3,00	1,25
4,00	2,22
5,00	3,27





Figuur 6.27: Hysteresislus voor Pt/BLT/RuO2/SiO2/Si gekristalliseerd in O2 bij 700 °C

182

Het trage switchinggedrag kan toegeschreven worden aan de zeer kleine BLT korrels die geobserveerd worden in de SEM-beelden van de films. Merk op dat de bar in het SEM-beeld nu slechts overeenkomt met de halve afstand van de bar op het vorige SEM-beeld. Dit benadrukt het verschil in korrelgrootte des te meer. Verder is in figuur 6.28 het XRD-patroon van de BLT/RuO₂/SiO₂/Si film weergegeven. Hieruit valt op te maken dat er duidelijk (117) georiënteerde kristallen in de BLT dunne film aanwezig zijn. Het is dus duidelijk dat het kristallisatiegedrag van BLT sterk gecontroleerd wordt door de bodemelektrode. De sterke (00I) textuur is verdwenen en heeft plaats gemaakt voor een meer willekeurige oriëntatie in de BLT film. Bijgevolg wordt er, ondanks het feit dat de gevormde korrels klein zijn, toch nog P_r waargenomen.



Figuur 6.28: XRD-patroon een SE SEM-beeld van BLT/RuO₂/SiO₂ film gekristalliseerd in droge lucht bij 700 ℃. (hkl)) geïndexeerde BLT fase ★) tetragonale RuO₂ rutielfase. De bar in het SE SEM-beeld komt overeen met 1 µm.

6.3.3 BLT met RuO₂/Pt/TiO_x/SiO₂/Si als bodemelektrode

Figuur 6.29 illustreert de capaciteit die bekomen wordt na depositie van een BLT dunne film en een Pt-topelektrode op een $RuO_2/Pt/TiO_x/SiO_2/Si$ bodemelektrode. De RuO_2 dunne laag is analoog bereid aan de film voorgesteld in paragraaf 5.3.8.3.

100000		\$3300000	20. C. C.	
anan	maaaa	anna	aaaa	000

Figuur 6.29: Schematische weergave van de Pt/BLT/RuOg/Pt/TiOg/SiOg/Si capaciteit (benoeming van de top naar de basis).

Aan de hand van de hysteresiscurve, weergegeven in figuur 6.30, wordt aangetoond dat BLT op deze bodemelektrode goede ferro-elektrische eigenschappen vertoont. In vergelijking met de Pt/BLT/RuO₂/SiO₂/Si structuur vertoont deze capaciteit nu een betere switching van de polarisatie. De opgemeten P_r op deze bodemelektrode bedraagt - 9,5 μ C/cm² wat vergelijkbaar is met de waarde voor een BLT film afgezet op een Pt/BKB elektrode.



Figuur 6.30: Hysteresislus voor Pt/BLT/RuO2/TiO2/SiO2/Si gekristalliseerd in O2 bij 700 °C.

In het XRD-patroon, weergegeven in figuur 6.31, is te zien dat er ook op deze bodemelektrode (117) georiënteerde kristallen in de BLT film aanwezig zijn. Hiermee is de eerste voorwaarde om een voldoende hoge P_r te bekomen voldaan. Voorts kan het verbeterde hysteresisgedrag toegewezen worden aan de vorming van grotere korrels op dit substraat in vergelijking met RuO₂/SiO₂ als substraat. In het SEM-beeld is duidelijk waar te nemen dat de korrels grotere afmetingen vertonen. In dit beeld kan er ook een onderscheid gemaakt worden tussen de platte (00l) georiënteerde korrels, en de meer ronde korrels die niet preferentieel volgens de c-as gericht zijn.



Figuur 6.31: XRD-patroon een SE SEM-beeld van BLT/RuO₂/Pt/TiO₄/SiO₂/Si film gekristalliseerd in zuurstof bij 700 °C. (hkl) geïndexeerde BLT fase *) tetragonale RuO₂ rutielfase. De bar in het SE SEM-beeld komt overeen met 1 μm.

6.4 Conclusie en samenvatting

In de voorgaande paragrafen is aangetoond dat verscheidene RuO₂ en LSCO dunne films bereid via de waterige oplossing-gel methode succesvol aangewend werden als bodemelektrode in een ferro-elektrische capaciteit. Naast een toename van de remanente polarisatie wordt er voor PZT een duidelijke verbetering van de fatigue waargenomen op de alternatieve bodemelektrodes. Door het gebruik van RuO₂/Pt/TiO_x/SiO₂/Si als bodemelektrode kan op deze manier zelfs een fatiguevrije capaciteit bereid worden.

Voorts zijn cok RuO₂ dunne films als bodemelektrode gebruikt met BLT als ferroelektrisch materiaal. Ook dit resulteerde in ferro-elektrische capaciteiten met een bevredigende remanente polarisatie. Er werd aangetoond dat het kristallisatiegedrag van BLT sterk afhankelijk is van de bodemelektrode waarop het gedeponeerd wordt.

6.5 Referenties bij hoofdstuk 6

- 1. K. Van Werde, G. Vanhoyland, D. Mondelaers, H. Van den Rul, M. K. Van Bael, J. Mullens, L. C. Van Poucke, *Journal of Material Science*, ingediend
- 2. D. Vangenechten, D. J. Wouters, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L. C. Van Poucke, *Chemistry of Materials*, ingediend
- A. Hardy, D. Nelis, G. Vanhoyland, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L. C. Van Poucke, J. D'Haen, L. Goux, D. J. Wouters, *Materials Chemistry and Physics*, 92, 2005, 431
- A. Hardy, D. Nelis, G. Vanhoyland, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L. C. Van Poucke, J. D'Haen, L. Goux, D. J. Wouters, *Thin Solid Films*, 492, 2005, 105
- 5. N. Setter, *Piezoelectric Materials in Devices*, N. Setter (Ed.), Lausanne, 2002
- U. Böttger, S. R. Sommerfelt, Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials and Novel Devices, R. Waser (Ed.), Wiley, Weinheim, 2003
- 7. R. Ramesh, S. Aggarwal, O. Auciello, *Materials Science and Engineering*, 32, 2001, 191
- 8. A. Hardy, Studie van de waterige oplossing-gel methode voor de bereiding van ferro-elektrisch lanthaan gesubstitueerd bismuttitanaat, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum, 2004
- D. Nelis, Studie van de waterige oplossing-gel methode voor de bereiding van ferro-elektrische SrBi₂Ta₂O₉ en SrBi₂Nb₂O₉ poeders en dunne lagen, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum, 2004
- 10. S. B. Desu, I. K. Yoo, Integrated Ferroelectrics, 3, 1993, 365
- 11. W. Y. Pan, C. F. Yue, B. A. Tuttle, Ceramic Transactions, 25, 1992, 385
- 12. M. Dawber, J. F. Scott, Applied Physics Letters, 76, 2000, 1060
- 13. J. F. Scott, M. Dawber, Applied Physics Letters, 76, 2000, 3801
- 14. M. Dawber, J. F. Scott, Key Engineering Materials, 206-213, 2002, 1309
- 15. H.N. Al-Shareef, D. Dimos, T. J. Boyle, W. L. Warren, B. A. Tuttle, *Applied Physics Letters*, 68, 1996, 690
- I. Stolichnov, A. Tagentsev, N. Setter, S. Okhonin, P. Fazan, J. S. Cross, M. Tsukada, *Journal of Applied Physics*, 87, 2000, 1925
- W. L. Warren, D. Dimos, B. A. Tuttle, G. E. Pike, H. N. Al-Shareef, Integrated Ferroelectrics, 16, 1997, 77
- S. Sadashivian, S. Aggarwal, T. K. Song, R. Ramesh, J. T. Evans, Jr., B. A. Tuttle, W. L. Warren, D. Dimos, *Journal of Applied Physics*, 83, 1998, 2165

- S. Aggarwal, I. G. Jenkins, B. Nagaraj, C. Canedy, R. Ramesh, G. Velasquez, L. Boyer, J. T. Evans Jr., *Integrated Ferroelectrics*, 25, 1999, 205
- 20. K. Yoshikawa, T. Kimura, H. Noshiro, S. Otani, M. Yamada and Y. Furumura, *Japanese journal of applied physics part 2*, 33, 1994, L867
- Y. C. Choi and B. S. Lee, Japanese Journal of Applied Physics part 1, 38, 1999, 4876
- O. Auciello, A. M. Dhote, R. Ramesh, B. T. Liu, S. Aggarwal, A. H. Mueller, N. A. Suvarova, E. A. Irene, *Integrated Ferroelectrics*, 46, 2002, 295
- D. Van Genechten, Watergebaseerde bereiding van ferro-elektrische nanogetructureerde Pb(Zr_{0,3}Ti_{0,7})O₃ films, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum, 2005
- H. N. Al-Shareef, A. I. Kingon, X. Chen, K. R. Bellur, Journal of Materials Research, 9, 1994, 2968
- 25. B. Wang, K. Wing Kwok, H. L. W. Chan, C. L. Choy, K. Y. Tong, Ferroelectrics, 260, 2001, 207
- K. V. Im, B. J. Kuh, S. O. Park, S. I. Lee, W. K. Choo, Japanese Journal of Applied Physics Part 1, 39, 2000, 5437
- D. P. Vijay, S. B. Desu, Journal of the Electrochemical Society, 140, 1993, 2640
- B. Wang, H. L. W. Chan, K. W. Kwok, B. Ploss, C. L. Choy, K. Y. Tong, Journal of the European Ceramic Society, 21, 2001, 1589
- JCPDS, International centre for diffraction data, Ref. 40-1290 J. Welton, McCarthy, 1989
- A. Bencan, M. Hrovat, J. Holc, M. Kosec, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 2001, 1451
- T. Watanabe, H. Funakubo, K. Saito, T. Suzuki, M. Fujimoto, M. Osada, Y. Noguchi, M. Miayayama, *Applied Physics Letters*, 81, 2002, 1660
- A. Z. Simoes, A. Ries, F. M. Filho, C. S. Riccardi, J. A. Varela, E. Longo, Applied Physics Letters, 85, 2004, 5962
- J. A. Johnson, J. G. Lisoni, D. J. Wouters, *Microelectronic Engineering*, 70, 2003, 377



Samenvatting en algemeen besluit

Het opzet van dit onderzoeksproject was de synthese van de metallisch geleidende oxides RuO2, SrRuO3 en (La1.xSrx)CoO3 (LSCO) via de waterige oplossing-gel methode. Hierbij wordt uitgegaan van eenvoudiae metaalverbindingen om een waterige oplossing te bereiden. Het gebruik van water als solvent benadrukt het ecologisch verantwoorde karakter van deze synthesemethode. Bovendien blijven de andere voordelen van een nat-chemische bereidingsroute voor de bereiding van multimetaaloxiden, zoals de optimale homogeniteit. volledige controle van de stoichiometrie en lage processingtemperaturen, behouden. Dit zorgt er onder andere voor dat het thermisch budget beperkt blijft voor de bereiding van deze oxides. Er werd geopteerd om de fasevorming van de oxides eerst te controleren door ze te bereiden als poeder alvorens over te gaan tot de depositie van dunne films. Het is immers in deze vorm dat de materialen hun toepassing als elektrodemateriaal in de micro-elektronica hebben. Aangezien de processen die zich afspelen bij de fasevorming reeds intensief bestudeerd werden voor vergelijkbare oxidebereidingen binnen de onderzoeksgroep was er een stevige basis aanwezig waarop het hier voorgestelde werk gefundeerd kon worden. De aandacht is bij de bereiding van de poeders voornamelijk uitgegaan naar het behouden van de oorspronkelijke homogeniteit in het gel en de vorming van de gewenste fase. Aangezien bij RuO₂ de mogelijkheid tot de vorming van vluchtige oxides bestaat, is de stabiliteit van het oxide ook nadrukkelijk onderzocht. Voorts is nagegaan in welke mate de dunne films, geprepareerd vanuit de waterige precursoren met behulp van spin-coating, geschikt zijn als bodemelektrode in een ferro-elektrische capaciteit.

De waterige precursoren

Voor de bereiding van de talrijke waterige precursoren die besproken zijn in dit werk is uitgegaan van de eenvoudigste, geschikte metaalverbinding. Voor de Sr-, La-, en Co- precursoren bleek dat het mogelijk was om uit te gaan van commercieel verkrijgbare metaaloxides en -hydroxides. Stabiele precursoren konden bekomen worden door deze startverbindingen met behulp van elektrondonerende liganden in waterige oplossing te brengen. Hiertoe werden citroenzuur en EDTA als ligand gebruikt. Wat de Ru-precursor betreft lagen de zaken enigszins anders. Om het ecologisch verantwoorde karakter van de bereidingsmethode trouw te blijven was het gebruik van voor de hand liggende Rubronnen niet opportuun. Uitgaande van Ru(acac)₃ kon in zuur midden een stabiele waterige oplossing bereid worden. Met behulp van XANES en EXAFS kon worden achterhaald dat Ru voorkomt in oxidatietoestand +3 en octaëdrisch omringd is in een dimeer complex. Verhoging van de pH van deze Ru(III)-precursor resulteert in precipitatie van gehydrolyseerde en gecondenseerde Ru-species. Door de gepaste combinatie te maken van de monometallische precursoroplossingen konden precursoroplossingen voor de synthese van $SrRuO_3$ en $(La_{1-x}Sr_x)CoO_3$ bereid worden.

De poeders

Na gelering van deze mono- en multimetallische precursoroplossingen kon voor de drie beoogde materialen homogene gels bekomen worden. Het bleek dat uitgaande van een Ru-gel met een eenvoudig, lineair opwarmingsprofiel de vorming van de RuO2 rutielfase niet mogelijk was. Tijdens de ontbinding van de organische inhoud van het gel ontstaat immers een reducerende atmosfeer boven het Ru-gel wat leidt tot de vorming van metallisch Ru. Het vertragen van de ontbinding van de gel, zodanig dat de verbranding van de organische fractie ten allen tijde volledig gebeurt, maakt het wel mogelijk om de RuO₂ fasevorming te bewerkstelligen. Met HT-XRD kon aangetoond worden dat de fasevorming van RuO₂ gebeurt zonder de vorming van een kristallijne intermediaire fase of nevenfase. Reeds vanaf 250 °C kon de vorming van rutiel gestructureerd RuO2 vastgesteld worden. De thermische stabiliteit van de RuO₂ fase werd onderzocht met behulp van XPS. Aan de hand van deze oppervlaktegevoelige analysetechniek kon de aanwezigheid van Ru hoogwaardige oxidatietoestanden uitgesloten worden. Uit de combinatie van TGA-experimenten en de SEM-beelden van de RuO₂ poeders kon echter wel begrepen worden dat vanaf circa 700 °C RuO₂ onstabiel wordt in een atmosfeer van droge lucht en dat de vervluchtiging van Ru-oxides aanvat bij 820 °C.

Wat de bereiding van de SrRuO₃ poeders betreft kan gesteld worden dat dit mogelijk is uitgaande van twee precursoroplossingen. Zowel de zure Sr-Ru-citraat precursor als de Sr-EDTA-Ru(III)-precursor zijn voorlopers van heldere en homogene gels. HT-XRD experimenten toonden aan dat uitgaande van de Sr-Rucitraat precursor reeds vanaf 500 °C kristallijn SrRuO3 bekomen werd met de vorming van een minimale hoeveelheid SrCO3 als intermediaire fase. Vanaf 600 °C werd enkel de diffractie ten gevolge van de SrRuO3 perovskietfase waargenomen. Uitgaande van de Sr-EDTA-Ru(III)-precursor bleek er bij 600 °C nog een minimale hoeveelheid kristallijn SrCO3 aanwezig naast de SrRuO3 perovskietfase. Een studie met behulp van TEM toonde aan dat uitgaande van de Sr-Ru-citraat precursor de aanwezige homogeniteit in de oplossing behouden blijft doorheen alle stadia van de fasevorming. Het diffractiepatroon toont de aanwezigheid van SrCO3 kristallieten aan in de vrijstaande dunne films. Deze kristallieten hebben echter slechts een grootte van om en bij 10 nm. Met EDX-analyse kan vastgesteld worden dat er op alle plaatsen in het gel aan een 1:1 verhouding voldaan is tussen Sr en Ru, wat inhoudt dat er nauwelijks diffusie van metaalionen nodig is om SrRuO₃ te vormen.

De vorming van Sr gesubstitueerd lantaancobaltaat poeders bleek eveneens mogelijk te zijn via de waterige oplossing-gel methode. Met HT-XRD werd aangetoond dat de fasevorming gebeurt via een directe conversie van de amorfe gel in de perovskietfase. Dit kristallisatieproces heeft reeds bij 550 °C zijn aanvang genomen en wordt doorgezet bij hogere temperaturen zonder de vorming van nevenfases. Deze HT-XRD experimenten werden ondersteund door een TEMstudie op vrijstaande dunne films. Hierin kon, uitgaande van de LSCO-precursor, ook geen metaalionsegregatie aangetoond worden maar werd een lets hogere kristallisatietemperatuur vastgesteld.

De dunne films

Wat de bereiding van de dunne films uitgaande van de waterige precursoren met behulp van CSD betreft werden zeer uiteenlopende resultaten behaald voor RuO₂, SrRuO₃ en La_{1-x}Sr_xCoO₃. De warmtebehandeling van de gespincoate dunne lagen is voor alledrie de materialen gebaseerd op het ontbindingsprofiel van het thermogram van het precursorgel, de HT-XRD resultaten en de TEM-studie op de vrijstaande dunne films. Standaard werd gekozen voor SiO₂/Si als substraat.

De standaardwarmtebehandeling om een RuO2 dunne film te bereiden bestaat uit de twee hotplate-stappen (150 °C 2' en 300 °C 2') gevolgd door een kristallisatiestap bij 600 °C gedurende 30' in droge lucht. Indien gebruik wordt gemaakt van een 0,67 M precursoroplossing en er twee lagen afgezet worden dan bedraagt de resistiviteit van een dergelijke, 85 nm dikke, RuO₂ film ~ 200 μΩcm en vertoont deze film slechts weinig, zeer kleine poriën. Er is nagegaan welke invloed de verandering van: de duur en temperatuur van de stappen in warmteprofiel, de precursorconcentratie, het afzetten van meer lagen en het gebruikte substraat heeft op de eigenschappen van de RuO2 films. Het veranderen van de kristallisatieatmosfeer van naar N2-gas en gelijktijdig verhoaen de kristallisatietemperatuur heeft een duidelijke verlaging van de resistiviteit van het RuO₂ (~ 130 μΩcm) tot gevolg. Dit is een zeer goede waarde voor RuO₂ dunne. films van deze dikte. Aan de hand van resistiviteitsmetingen onder gekoelde atmosfeer kon het metallisch geleidende gedrag van deze films onomstotelijk aangetoond worden. Het gebruik van alternatieve substraten (MgO 100 en SrTiO3 100), met het oog op een verandering van de random oriëntatie van de RuO2 films, leverde geen verbeteringen op. RuO₂ films afgezet op Pt/TiO_x/SiO₂/Si als substraat vertoonden ook de gebruikelijke random oriëntatie. De hybride elektrodes die op die manier bereid worden, zijn ook interessant om als bodemelektrode getest te worden.

Het gebruik van tweelagige RuO₂ dunne films, bereid volgens de standaardprocedure, als bodemelektrode in een ferro-elektrische capaciteit is succesvol gebeurd. Zowel met PZT als met BLT als ferro-elektrisch materiaal werd een goede remanente polarisatie bekomen. Voor PZT in het bijzonder is aangetoond dat het fatiguegedrag sterk kan onderdrukt worden door het gebruik van geleidende oxides in de bodemelektrode.

Bij de bereiding van SrRuO₃ dunne films werden heel wat problemen ervaren. Het bleek zeer moeilijk om een spinbare, stabiele Sr-Ru-oplossing te bereiden. Aangezien de Ru(III)-precursor enkel stabiel is bij zeer lage pH-waarden was het niet mogelijk een gecombineerde Sr-Ru precursor te bereiden met de zeer stabiele Sr-EDTA oplossing(pH 7,5). Daarom diende er geopteerd te worden voor een Sr-citraat 1/4 precursor, deze kon immers ook stabiel bereid worden bij een lage pH. Deze Sr-citraat 1/4 precursor vertoont echter een afwijkend viscositeitsgedrag. Dit ligt aan de basis van het feit dat de gemengde Sr-Ru-citraat precursor niet gespincoat kan worden. Na spincoaten van deze precursoroplossing blijft er geen oplossing op het substraat achter, ondanks de uitgevoerde cleaning van het substraat en de afwezigheid van acetaat-ionen in de precursoroplossing. Er is ook aangetoond dat na het toevoegen van een kleine hoeveelheid base het spinnen

van de Sr-citraat 1/4 precursor wel mogelijk is maar dan is de stabiliteit van de oplossing te beperkt om tot reproduceerbare resultaten te komen. Startend van de waterige Ru(III)-precursor is het dus niet mogelijk om met de waterige oplossinggel methode goed geleidende dunne SrRuO₃ films te bereiden.

De bereiding van LSCO dunne films uitgaande van de waterige LSCO-precursor leverde geen problemen. De uitgevoerde experimenten toonden aan dat de temperatuur van de tweede pyrolysestap best 600 °C bedraagt om een zo goed mogelijk verdichte morfologie te bekomen. Wat de kristallisatiebehandeling betreft werd een minimale resistiviteit van ~ 1,6 mΩcm bekomen voor 30' in O₂-atmosfeer bij 635 °C. Deze waarde is te hoog om van een goede resistiviteit voor LSCO dunne films te kunnen spreken. De oorzaak van de beperkte geleidbaarheid van de dunne films kan gezocht worden in de aanwezige porositeit. Met Pt/TiO_x/SiO₂/Si als substraat kan er echter wel een volledig verdichte morfologie bekomen worden. Deze hybride elektrode is vervolgens met succes getest als bodemelektrode in een PZT capaciteit.

Algemeen besluit

Er kan besloten worden dat de waterige oplossing-gel methode een veelbelovende, goedkope manier is om (multi-)metaalionoxides te bereiden. Dit is in dit doctoraatswerk duidelijk aangetoond voor zowel RuO_2 , $SrRuO_3$ als $La_{1-x}Sr_xCoO_3$. Via deze methode is het mogelijk om bij lage temperaturen een grote verscheidenheid aan materialen fasezuiver te prepareren. Naar de bereiding van materialen met elektronische toepassingen toe is de mogelijkheid om de stoichiometrie van de precursoroplossingen op een eenvoudige manier aan te passen een grote troef, aangezien materiaaleigenschappen dikwijls sterk variëren in functie van de samenstelling.

Voor de bereiding van elektrisch geleidende dunne films heeft de waterige oplossing-gel methode echter haar beperkingen. Indien er een aanzienlijke hoeveelheid organische complexanten gebruikt dienen te worden om de metaalionen in oplossing te houden dan laat dit sporen na in de uiteindelijke dunne oxidefilm. De gassen die verwijderd worden uit de dunne laag tijdens de thermische behandeling laten poriën achter in de film. Iedere porie betekent een toename van de resistiviteit, aangezien de elektrische resistiviteit van een materiaal wordt bepaald door de mate waarin elektronen gehinderd worden op hun weg doorheen de film. Om goed geleidende dunne films te bereiden uitgaande van de waterige oplossing-gel methode is het dus nodig precursoren met een lage organische inhoud te kunnen gebruiken, zoals dit het geval was voor de RuO₂ films. Indien aan deze voorwaarde voldaan is, is deze waterige oplossing-gel methode een goede optie om elektrisch geleidende dunne films te bereiden.
