

Samenvatting en algemeen besluit

In dit werk werden verschillende waterige oplossing-gel routes voor de synthese van fasezuiver lanthaan gesubstitueerd bismuttitanaat (BLT) poeders en de afzetting van BLT dunne filmen onderzocht. Een groot deel van de inspanningen ging naar het achterhalen van de chemische processen die zich afspelen tijdens de diverse stadia in deze synthese. Deze stadia omvatten 1) de complexatie van de metaalionen met geschikte liganden om een stabiele waterige oplossing te bekomen, 2) de gelvorming, die grotendeels afhankelijk is van de samenstelling van de oplossing en haar pH, 3) de gelthermolyse, waarin de organische componenten waaruit het gel oorspronkelijk opgebouwd is, verwijderd worden en 4) de kristallisatie van het gewenste oxide. Gezien het enorme belang van homogeniteit tijdens al deze stadia, ging eveneens zeer veel aandacht naar de controle daarvan.

Voor de incorporatie van Ti^{4+} in een waterige metaalion-chelaatgel, wordt slechts één precursoroplossing aangewend. Het gaat om een geleerbare, waterige oplossing van een citratoperoxotitanaat(IV) complex. Dit complex kon eveneens uitgekristalliseerd worden vanuit geconcentreerde oplossingen. Uit zijn structuur bleek dat de coördinatiefeer van het Ti^{4+} volledig verzadigd is door de peroxo- en citratoliganden, waardoor het doeltreffend afgeschermd wordt van het solvent, water. Op deze manier worden hydrolyse en condensatie, leidend tot precipitatie, voorkomen.

De oplossing kan door snelle evaporatie in een Petri-schaal in een oven omgezet worden tot een gel. De gelvorming berust op de vorming van waterstofbruggen tussen ammoniumionen en vrije carboxylaatgroepen van de complexen en van ongecomplexeerde citraatgroepen. De mogelijkheid bestaat dat ook brugvormende peroxogroepen hierbij een rol spelen, dit wil zeggen dat de opbouw van het gelnetwerk ten dele ook berust op coördinatievrije bindingen. Het driedimensionaal netwerk dat op deze manier opgebouwd wordt, zorgt voor een immobilisatie van de metaalionen.

De thermische ontbinding van het Ti^{4+} -gel werd bestudeerd door middel van TGA-FTIR, TGA-MS en HT-DRIFT in dynamische droge lucht. Deze complementaire analysetechnieken lieten toe om de gasvormige en vaste reactieproducten die ontstaan tijdens de gelthermolyse te identificeren, op basis waarvan een ontbindingsmechanisme voorgesteld werd. De transformatie van het Ti^{4+} -gel en het kristallijne citratoperoxo-Ti(IV) complex tot TiO_2 werd bestudeerd met behulp van HT-XRD in statische lucht. Hieruit bleek dat de oxidevorming start met de vorming van de anatasefase, vanaf $525^\circ C$ en $475^\circ C$ voor respectievelijk het gel en het kristallijne complex. De vorming van het oxide begint reeds voordat alle organische componenten van het gel volledig ontbonden zijn.

Omwille van zijn grote stabiliteit werd de aldus gesynthetiseerde precursor zeer geschikt bevonden als Ti^{4+} -bron in de waterige oplossing-gel synthese van BiT en BLT.

In een eerste syntheseroute voor BiT en BLT werd gebruik gemaakt van waterige, stabiele oplossingen van Bi^{3+} - en La^{3+} -acetaat als precursoren. Door mengen van deze precursoren met de citratoperoxo-Ti(IV) precursor, werden BiT en BLT acetaat-citraat precursoroplossingen bereid. Deze oplossingen precipiteerden echter na korte tijd, maar desondanks konden toch amorfe, homogene multimetaalion-gels bereid worden indien de multimetaalion-oplossing onmiddellijk na samengieten van de monometaalion precursoren,

gegeleerd werd door evaporatie in een oven. De homogeniteit van een BiT-gel dat op deze manier bereid was, kon immers aangetoond worden door middel van TEM.

De thermische ontbinding van mono- en multimetaalion-gels werd bestudeerd door middel van gekoppelde thermische analysetechnieken. Hieruit bleek dat de thermo-oxidatieve ontbinding van zowel monometaalion- als multimetaalion-gels verloopt volgens een mechanisme analoog aan dat van de Ti^{4+} -gelontbinding. Het mechanisme schijnt algemeen te bestaan uit een opeenvolging van 1) ontbinding van de vrije ammoniumcitraat en/of -acetaat groepen, alsook de ongecomplexeerde functionele groepen van liganden, 2) het doorbreken van de bindingen binnenin de metaalion-complexen, gevolgd door het ontbinden van de liganden en 3) het ontbinden van een thermisch erg stabiele organische restfractie, die ontstond uit thermisch geïnduceerde reacties van de liganden en vrije citraatgroepen o.a. met de ammoniumgroepen. De ontbinding van de multimetaalion-gels kende een geheel eigen verloop, in plaats van te bestaan uit de opeenvolgende ontbinding van de diverse metaalion-complexen in volgorde van stabiliteit. Uit de verschillen in thermische ontbinding bij hoge temperatuur ($> 450^{\circ}C$) bleek dit zeer duidelijk. Tijdens de gelthermolysen blijft de homogene verdeling van de metaalionen in een multimetaalion-acetaat-citraatgel behouden, zoals werd aangetoond voor een BiT precursor door middel van een TEM studie op gedeeltelijk ontbonden vrijstaande dunne filmen.

In overeenkomst hiermee, verloopt de kristallisatie van de multimetaalion-gels zonder segregatie van de monometaaloxiden. Voor een stoichiometrisch BiT-gel werd wel bij lagere temperaturen een intermediaire pyrochloorfase gedetecteerd, die echter volledig omzette in de gewenste Aurivilliusfase. Het toevoegen van een overmaat Bi^{3+} aan de BiT precursor leidde tot overslaan van deze intermediaire fase, maar ook tot vorming van een bismutoxide nevenfase. Toevoegen van Ti^{4+} in overmaat, had nefaste gevolgen voor de fasezuiverheid van het gevormde oxide, aangezien er permanent pyrochloor aanwezig bleef, naast de perovskietfase. BLT daarentegen kristalliseerde meteen uit in de gewenste Aurivilliusfase.

De acetaat-citraatgelroute is bijgevolg zeer geschikt voor de synthese van complexe multimetaaloxiden. De hoge graad van homogeniteit in de precursor en het behoud daarvan tijdens de thermische behandeling en de kristallisatie van het oxide, leidt tot een aanzienlijke verlaging van de kristallisatietemperatuur in vergelijking met de vastestofsynthese uit de literatuur.

Een tweede syntheseroute maakte gebruik van stabiele, waterige Bi^{3+} - en La^{3+} -oplossingen bereid uitgaande van de citraatzouten, door toevoegen van monoëthanolamine en NH_3 . Door combinatie van deze oplossingen met de citratoperoxo-Ti(IV) precursor werden BLT- en BiT-oplossingen gesynthetiseerd. De bekomen BLT- en BiT-oplossingen bleken stabiel te zijn gedurende zeer lange tijd. Dit wordt toegeschreven aan het stabiliserende effect van monoëthanolamine. Waar de azijnzuur-acetaatoplossing van Bi^{3+} een vrij lage pH had, is de pH van de Bi^{3+} - en La^{3+} -citraatoplossingen beter in overeenstemming met die van de Ti^{4+} precursor, wat mogelijk eveneens een gunstig effect heeft op de stabiliteit van de multimetaalion-oplossingen. Deze oplossingen konden tevens in vrij hoge concentraties bereid worden, wat belangrijk is voor de depositie van dunne filmen door middel van spincoating. Gelvorming gebeurde eenvoudig door evaporatie van de multimetaalion-oplossingen in een oven.

De citraatgelstructuur en het verloop van de thermische ontbinding van de mono- en multimetaalion-citraatgels bleken zeer sterk te gelijken op die van het acetaat-citraatgel. Dit kan verklaard worden doordat de gelstructuur hoofdzakelijk bepaald wordt door de

organische componenten, die voor beide gels gelijk waren, uitgezonderd het al dan niet aanwezig zijn van azijnzuur/acetaat en monoëthanolamine. Ook de metaalion-complexen zijn vergelijkbaar voor beide gels. Het Ti^{4+} -complex is volledig identiek, terwijl in de acetaat-citraatgels eveneens citraatcomplexen gevormd worden met Bi^{3+} en La^{3+} , wat bleek uit de identificatie van het neerslag dat ontstaat wanneer citroenzuur wordt toegevoegd aan de acetaatoplossing.

Een TEM studie van vrijstaande dunne films van het BLT-citraatgel toonde aan dat dit gel homogeen is en blijft gedurende heel de thermische ontbinding. De kristallisatietemperatuur die werd vastgesteld voor de vrijstaande dunne films, bleek zeer goed in overeenstemming te zijn met de resultaten die bekomen werden in HT-XRD. Uit beide analysetechnieken bleek immers dat de kristallisatie van de BLT Aurivilliusfase begint bij ca. 525°C. Dit betekent dat kristallisatie van BLT pas begint nadat alle organisch materiaal verdwenen is uit het gel. De kristallisatie van BLT kan bespoedigd worden door toevoegen van een overmaat Bi^{3+} aan de precursor, maar dit leidt eveneens tot de vorming van een bismutoxide nevenfase bij hogere temperaturen.

Bij kristallisatie van het BLT-citraatgel in een conventionele oven ontstond echter vaak een Bi^{3+} -rijke nevenfase, met name $Bi_{12}TiO_{20}$, een fase met Sillenietstructuur. Om te onderzoeken welke factoren de fasezuiverheid van het bekomen oxide het meest beïnvloedden, werd een statistisch ontworpen experiment uitgevoerd. Na verwerking van de gegevens, werd besloten dat de calcinatie-atmosfeer de belangrijkste rol speelde in het vermijden van fase segregatie. Optimaal heeft deze de samenstelling van droge lucht (20% O_2 , 80% N_2). Door toepassen van de optimale warmtebehandeling kon bijgevolg fasezuiver BLT bereid worden in een TG-oven en, na lichte aanpassing van de thermische behandeling, ook in een buisoven.

Om enig inzicht te verwerven in de chemische of fysische processen die zich afspelen tijdens de vorming van de nevenfase in een zuurstofrijke calcinatie-atmosfeer, werd een vergelijkende studie van de thermische ontbinding in zuurstof en in droge lucht uitgevoerd door middel van FTIR en FT-Raman spectrometrie en elektronenmicroscopie. Op basis hiervan werd besloten dat het belangrijk is de Bi^{3+} -mobiliteit tijdens de laatste ontbindingsstap te beperken, door een al te sterke opwarming van de precursor te voorkomen. In droge lucht verloopt de laatste ontbindingsstap geleidelijker dan in zuurstof, zodat de warmte vrijstelling ten gevolge van de optredende exotherme reacties eveneens geleidelijker gebeurt en de temperatuur binnenin het staal minder sterk oploopt.

De citraatgelroute wordt bijgevolg beschouwd als een efficiënte methode voor de synthese van fasezuiver BLT bij relatief lage temperatuur, onder de juiste calcinatie-omstandigheden. Naar deze route gaat bovendien de voorkeur boven de acetaat-citraatroute omwille van de grotere stabiliteit van de precursoroplossingen en de hogere concentratie.

Door de hoge concentratie en daaruitvolgende hoge viscositeit van de BLT-citraatoplossingen, waren deze precursoren zeer geschikt voor de depositie door middel van spin-coating van uniforme BLT dunne films op Pt-substraten. Om na de thermische behandeling een voldoende hoge filmdensiteit en ferro-elektrische eigenschappen te bekomen, bleek het nodig een intermediaire kristallisatiestap in te lassen voor elke laag afzonderlijk. Ook het toevoegen van een Bi^{3+} -overmaat aan de precursoroplossing bleek een must. Hierdoor werd een voldoende kristalliet- en korrelgrootte bekomen, wat een gunstige invloed heeft op de ferro-elektrische eigenschappen. De remanente polarisatie kon daarnaast ook beïnvloed worden door het al dan niet aanwezig zijn van organische componenten in de film vlak voor kristallisatie in de RTA-oven, door de

kristallisatietemperatuur, door de La^{3+} -substitutiegraad, door co-substitutie van Ti^{4+} met V^{5+} en door de opwarmingsnelheid tijdens kristallisatie, maar weinig of niet door de kristallisatie-atmosfeer. De maximale remanente polarisatie ($P_r = 9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) die bereikt werd, is vergelijkbaar met waarden die in de literatuur vermeld worden voor polykristallijne BLT films.

Algemeen kan dus besloten worden dat de waterige oplossing-gel methode een veelbelovende, goedkope en milieuvriendelijke methode is voor de synthese van fasezuiver ferro-elektrisch lanthaan gesubstitueerd bismuttitanaat, met toepassing in niet-vluchtige geheugens. Dit is mogelijk door het vermijden van het gebruik van organische solventen, wat een enorm voordeel kan betekenen. Dit besluit moet echter genuanceerd worden doordat de biobeschikbaarheid van zware metalen sterk toeneemt door ze in waterige oplossing te stabiliseren en doordat er schadelijke stoffen vrijkomen tijdens de thermische ontbinding van de precursoren, wat minder positief is voor milieu en veiligheid. Op economisch vlak kan de gelering van sterk verdunde waterige oplossingen, zoals de acetaat-citraat precursoren, bij bereiding van bulk hoeveelheden van het multimetaloxyde als een minpunt beschouwd worden, aangezien de evaporatie van grote hoeveelheden water een grote energie-input vergt. Welke van deze en andere factoren doorwegen in de balans is zeer moeilijk te beoordelen op het zicht, maar dit zal bepalend zijn voor de praktische toepasbaarheid van de ontwikkelde synthesesmethode.

