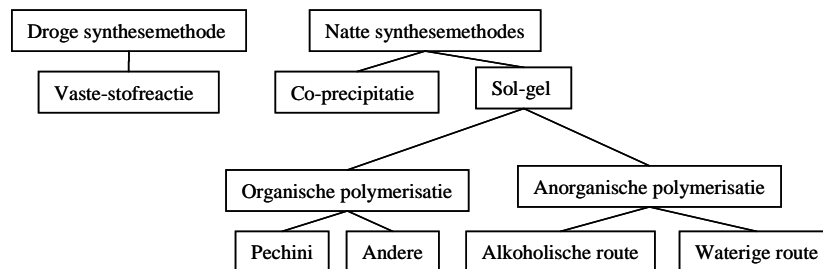


2 Synthesemethodes voor (multi)metaaloxiden

2.1 Poedersynthese

Een overzicht van de in de volgende paragrafen besproken synthesemethodes wordt weergegeven in Figuur 1. Zij kunnen onderverdeeld worden in twee categorieën, zijnde de droge en de natte synthesemethodes.

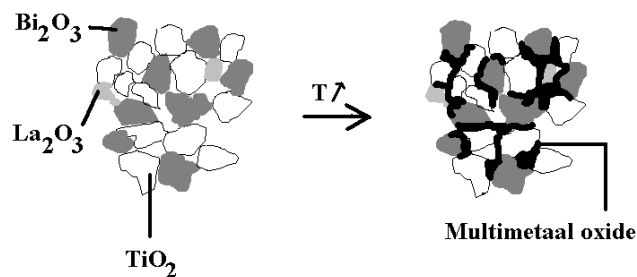


Figuur 1 Overzicht besproken synthesemethoden voor (multi)metaaloxide poeders

2.1.1 Vaste-stofreactie

Multimetaaloxide poeders kunnen op conventionele wijze gesynthetiseerd worden uitgaand van vaste, monometallische startproducten. Dit zijn meestal metaaloxiden of -carbonaten.

De startproducten worden in de juiste stoichiometrie samengevoegd en gemalen om een intiemere menging en een kleinere deeltjesgrootte te bekomen. Door het mengsel te onderwerpen aan een hoge temperatuur, zullen de ionen diffunderen tussen de korrels met verschillende samenstelling en (een) multimetaaloxide fase(n) zal/(zullen) gevormd worden door deze vaste-fasereactie. Zo werd bijvoorbeeld $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ gesynthetiseerd uitgaand van Bi_2O_3 en TiO_2 bij temperaturen tussen 1100 en 1200°C, die aangehouden werden gedurende enkele uren [1]. Door mengen van Bi_2O_3 , TiO_2 en La_2O_3 werd $(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ gesynthetiseerd bij 1150°C [2,3].



Figuur 2 Vaste-stofreactie tussen monometaloxiden leidt tot de vorming van multimetaaloxide(n)

Deze synthesemethode vertoont echter een groot aantal nadelen [4].

Een maalstap is nodig om de oxides te mengen en de deeltjesgrootte te reduceren, zodat het contactoppervlak tussen de verschillende oxidekorrels vergroot en de reactietijd en -temperatuur verlaagt. Deze stap kan echter ook leiden tot contaminatie met het materiaal waaruit de molen en de kogels zijn opgebouwd.

Opdat het multimetaaloxide zich kan vormen, moeten de ionen diffunderen over vrij grote afstanden (tot de grootteorde van 1 μm). Daardoor zijn zeer hoge temperaturen, lange reactietijden en vaak ook herhaald malen en verwarmen noodzakelijk. Het thermisch budget is aldus groot. Tegelijk is het mogelijk dat

vluchtige metaaloxiden verloren gaan, wat leidt tot een afwijking van de stoichiometrie en een verslechtering van de eigenschappen [4,5].

Naarmate het aantal metaalionen, dat deel uitmaakt van het multimetaaloxide, toeneemt, wordt het moeilijker om een uniforme distributie te bekomen tijdens het malen. De resulterende lokale compositionele verschillen kunnen aanleiding geven tot de vorming van een mengsel van verschillende multimetaaloxidefasen. Ook voor substitutie met kleine hoeveelheden van een welbepaald metaalion, zal dergelijke inhomogeniteit kunnen ontstaan. Gezien de vaak grote invloed van lage gehalten substituenten op de bekomen eigenschappen, kan dit aanleiding geven tot slechte reproduceerbaarheid.

Deze methode wordt desondanks zeer veel toegepast voor oxidesynthese op industriële schaal, omwille van haar eenvoud en bijbehorende relatief lage kost. Naarmate de vraag naar meer geavanceerde materialen met een hoge zuiverheid en steeds kleinere deeltjes toeneemt, worden andere, “natte” synthesesmethodes echter steeds belangrijker.

2.1.2 Co-precipitatie

Deze route vertrekt van (een) oplossing(en), waarin de metaalionen opgelost zijn die deel uitmaken van het te bekomen metaaloxide. Door verhogen van de concentratie van de oplossing via evaporatie of door wijziging van de omstandigheden in de oplossing (zoals pH) kan men ervoor zorgen dat het oplosbaarheidsproduct overschreden wordt en neerslagvorming optreedt. Het neergeslagen species kan een oxide of hydroxide maar ook een zout, bijvoorbeeld een oxalaat, zijn. Het kan gaan om een heterometalisch species of ook om een (hopelijk fijnverdeeld) mengsel van monometalische species. Door op deze wijze te werk te gaan tracht men de graad van menging te verhogen om bij lagere temperaturen en kortere calcinatietijden het multimetaaloxide te verkrijgen. Het is echter problematisch om gelijktijdige precipitatie van de verschillende metaalion-species, leidend tot homogeniteit, te bewerkstelligen. Indien ze niet gelijktijdig neerslaan, ontstaat een precipitaat waarin grote aggregaten, die slechts één metaalion bevatten, voorkomen. Daardoor zijn de vereiste diffusieafstanden tijdens de calcinatie nog vrij groot, waardoor nog altijd een hoge calcinatietemperatuur vereist is. Tegelijkertijd zal bij verschillende precipitatiesnelheden van de verschillende ionen de samenstelling van de oplossing veranderen naarmate de precipitatie vordert, waardoor de samenstelling van het neerslag ook varieert [5].

Bismuttitanaatbereiding via co-precipitatie werd getest met verschillende startproducten. Een eerste methode ging uit van $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ en $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}_4$ oplossingen. Het co-precipitaat dat ontstond na samenvoegen van deze oplossingen werd gecalcineerd gedurende 1h bij 520°C na filteren en wassen. Reeds bij deze lage temperatuur bleek nano-kristallijn, fasezuiver BiT gevormd te zijn [6]. Een tweede methode ging uit van titaanchloride en bismutnitraat [7]. Er werd echter helemaal geen BiT gevormd na calcinatie bij 600°C . Dit gebeurde wel na tweemaal sinteren bij 1100°C gedurende 4h. Deze voorbeelden illustreren dat de resultaten bekomen met de co-precipitatiemethode sterk variëren naargelang het gebruikte precursorsysteem.

2.1.3 Sol-gel synthese [5]

In zijn strikte betekenis slaat de terminologie “sol-gel” op een route die vertrekt van een sol, een suspensie van discrete deeltjes in een vloeistof, dat een transformatie ondergaat tot een gel, dat bestaat uit een oneindig 3D netwerk dat zich uniform uitspreidt doorheen de vloeistof. Deze term wordt in de praktijk echter gebruikt voor een grote variëteit aan natte synthesesmethodes waarbij men de hoogst mogelijke graad van homogeniteit (namelijk op moleculaire of atomaire schaal) tracht te bereiken door te starten van een homogene precursoroplossing of –sol. Vervolgens tracht men die homogeniteit te vangen door transformatie tot een amorf gel, zijnde een vaste stof of een extreem visceuze vloeistof. Het gel wordt tenslotte omgezet tot een (multi)metaaloxide door middel van een geschikte warmtebehandeling.

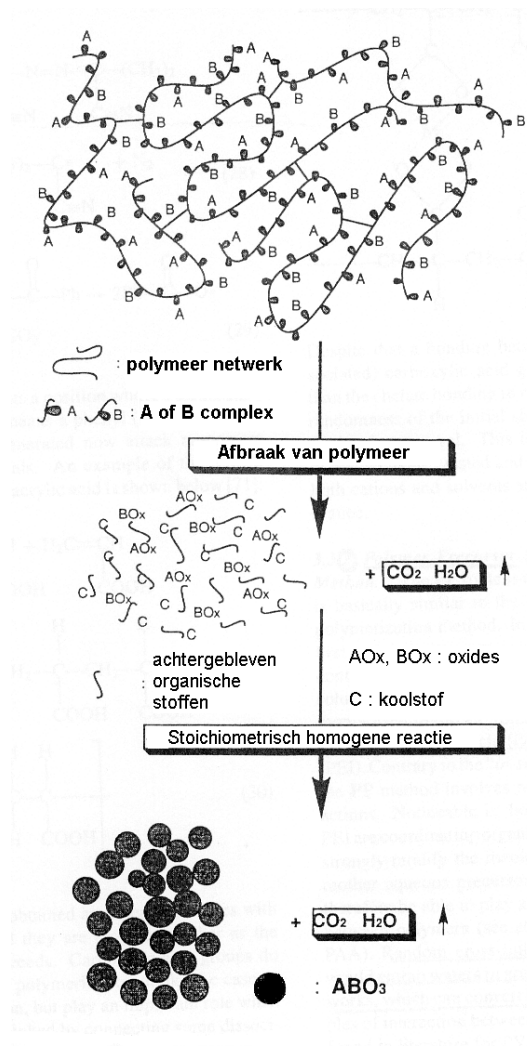
Voor het bekomen van goede eigenschappen van de hier bestudeerde elektrokeramische materialen is onder andere een zeer hoge zuiverheid en de aanwezigheid van één kristalfase nodig. Voor de fijnregeling van de bekomen eigenschappen moet vaak de stoichiometrie lichtjes aangepast worden en ook substitutie met lage gehalten van specifieke metaalionen kan vaak leiden tot spectaculaire verbeteringen. Voor integratie in CMOS technologie moet het mogelijk zijn om dunne films af te zetten en is een voldoende lage processingtemperatuur vereist. Al deze vereisten kan de sol-gel route zeer goed waarmaken. In dit werk werd dan ook voor deze synthesesmethode gekozen en daarom wordt er hier iets dieper op ingegaan.

Al is het doel van alle sol-gel syntheses hetzelfde, de afgelegde weg verschilt nogal sterk. Er kunnen twee grote categorieën van sol-gel routes onderscheiden worden, die van belang zijn voor de synthese van elektrokeramische materialen. De eerste omvat de organische polymerisatieroutes waarin een gel bestaat uit een driedimensioneel netwerk opgebouwd door polymerisatie van organische monomeren (zie §2.1.3.1). De tweede categorie zijn de anorganische polymerisatiemethodes waarbij men start van metaalion-complexen en het gel opgebouwd is uit een anorganisch polymeer (zie §2.1.3.2).

2.1.3.1 Organische polymerisatieroutes

Het algemene principe van deze routes wordt geschematiseerd weergegeven in Figuur 3. De idee bestaat erin stabiele metaalion-chelaatcomplexen te omringen met een groeiend polymeer netwerk om ze te immobiliseren en op die manier metaalionsegregatie tegen te gaan. Het netwerk wordt verbroken door middel van een thermische behandeling van het gel, bij relatief lage temperatuur (>300°C). Hierdoor ontstaat een zeer fijnverdeeld mengsel van oxides dat tesamen met residuele organische stoffen en koolstof voorkomt. Verder verwarmen leidt tot totale ontbinding van de organische componenten en de vorming van het multimetaaloxide in een stoichiometrische, homogene reactie.

Het polymere netwerk kan op verschillende manieren gesynthetiseerd worden. Een zeer bekende methode is de zogeheten Pechiniroute [8]. Deze gaat uit van metaalion-citraatcomplexen die opgelost worden in ethyleenglycol, eventueel gemengd met water. Ook andere dicarbonsuren en dialcoholen komen in aanmerking voor het proces. De netwerkvorming gebeurt bij verwarmen door polyesterificatie. Niet alleen vrij citroenzuur maar ook gecomplexeerd citroenzuur kan reageren met het alcohol. Op deze manier worden de gecomplexeerde metaalionen gevangen in het netwerk. Carbonsuren met tenminste drie functionele groepen geven aanleiding tot de vorming van vertakte polyestermoleculen. Deze sterke vertakking zou tijdens de gelthermolysen de kationmobiliteit onderdrukken, zodanig dat segregatie verhinderd wordt. Andere verbindingen waarmee een polymeer netwerk gesynthetiseerd kan worden, zijn acrylzuur ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) en acrylamide ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$), die polymeriseren volgens een radicalair mechanisme. Ze vormen lineaire polymeren die verstrengeld raken. De polymeren kunnen kruisverbonden worden door ionaire interactie van de metaalionen met de carboxylaatgroepen van het polymeer.



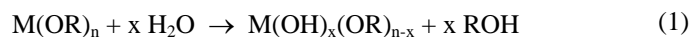
Figuur 3 Concept van de organische polymerisatieroute voor de synthese van een multimetaaloxide, ABO₃, uit [5]

2.1.3.2 Anorganische polymerisatieroutes

De anorganische polymerisatieroutes kunnen verder opgesplitst worden in sol-gel routes gebaseerd op hydrolyse van metaalion-alkoxiden (§ 2.1.3.2.1) en de metaalion-chelaatmethode (§ 2.1.3.2.2).

2.1.3.2.1 Metaalion-alkoxiden in organische solventen

In deze syntheseroute maakt men gebruik van anorganische polymere netwerken om immobilisatie van de ionen te bewerkstelligen. In dit soort gels zijn de metaalionen bijgevolg aan elkaar gebonden door middel van covalente oxo- of ol-bruggen. De startproducten in dit geval zijn metaalion-alkoxiden, M(OR)_n, die worden opgelost in organische solventen, meestal alcoholen. Wanneer er water aan de oplossing toegevoegd wordt, zullen de metaalion-alkoxiden hydrolyseren zoals weergegeven in reactie 1.

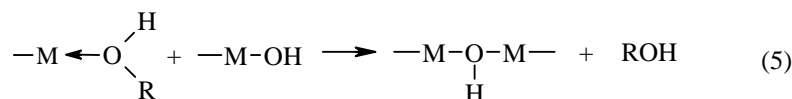
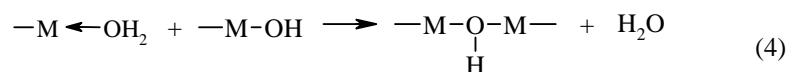


Na hydrolyse zal condensatie optreden door dehydratatie (2) of dealcoholatie (3), met de vorming van oxobridgen tot gevolg. Men spreekt ook van een oxolatie en alcoxolatie respectievelijk.





Indien de coördinatiesfeer van het metaalion niet verzadigd is door de aanwezige alkoxyde groepen, zal het deels nog omgeven zijn door solventmoleculen (alcoholen en water). In dit geval kan dehydratatie (4) en dealcoholatie (5) leiden tot de vorming van ol-bruggen. Men spreekt van een olatie en alcolatie.



Door evaporatie of door verouderen van de oplossing neemt de concentratie van de polymere species toe en uiteindelijk wordt een gecrosslinkt anorganisch polymeer netwerk opgebouwd. Wanneer er voldoende crosslinks zijn, treedt de sol-gel transitie op. Hierna neemt de viscositeit scherp toe en aldus worden de metaalionen immobiel.

Bij de bereiding van multimetaalion-gels met deze methode kan in sommige gevallen fase-segregatie optreden. De graad van homogeniteit in het gel wordt immers sterk beïnvloed door de reactiviteit tussen de diverse metaalion-alkoxyden, maar ook door verschillen in reactiviteit ervan ten aanzien van water.

- 1 Wanneer er geen reactie optreedt tussen de individuele metaalion-alkoxyden, zal de tweede factor bepalend zijn. Indien de hydrolysesnelheid sterk verschilt, zal er fase-segregatie optreden doordat de condensatie van het metaalion met het snelst hydrolyserende metaalion-alkoxyde, volgens de reacties 2-5, veel eerder kan starten. Door gebrek aan gehydrolyseerde species van het/(de) andere kation(en) zal een polymeer opgebouwd worden waarin hoofdzakelijk het eerste ion voorkomt (homocondensatie). Om heterocondensatie te bevorderen, is het in dit geval belangrijk de hydrolyse- en condensatiereacties te scheiden in de tijd. Hiertoe kan men verschillende tactieken toepassen. Een eerste mogelijkheid is het verlagen van de waterconcentratie om zo de hydrolysesnelheid te verminderen. Ook de snelheid waarmee het water toegevoegd wordt, kan hierbij een rol spelen. Verder kan men eveneens de alkoxydes chemisch modificeren, bijvoorbeeld door complexatie met carbonzuren en β -diketonen. Deze blijven langer gebonden aan het metaalion dan de alkoxydegroepen waardoor de gelatietijd toeneemt. Door complexatie met azijnzuur kan bijvoorbeeld de hydrolysesnelheid van Ti(IV)isopropoxyde sterk gereduceerd worden. In dit geval spreekt men ook wel van chelaatmethoden [9]. Als alternatief kan men ook het traagst hydrolyserende alkoxyde op voorhand partieel hydrolyseren [10].
- 2 Het is mogelijk dat in de precursoroplossing al lokale inhomogeniteiten aanwezig zijn. Dit is het geval wanneer verschillende reacties tussen de verschillende metaalion-alkoxyden aanleiding geven tot moleculen met verschillende metaalion-stoichiometrieën.
- 3 In het beste geval ontstaat er na reactie tussen de monometaalion-alkoxyden één enkele heterometallische species waarin de metaalionen in dezelfde verhouding aanwezig zijn als in het uiteindelijk te synthetiseren keramisch materiaal. Het heterometallische alkoxyde kan vervolgens hydrolyseren met vorming van polymeren waarin de verschillende metaalionen mekaar afwisselen. Nochtans moet ook hier de hydrolyse onder gecontroleerde omstandigheden uitgevoerd worden, om precipitatie en dissociatie van het complex te vermijden. Ook de vorming van een heterometallisch complex met een stoichiometrie die afwijkt van die van het te bekomen oxide, is gunstig aangezien de hydrolysesnelheid ervan kleiner is dan die van de individuele alkoxydes.

De voordelen van het gebruik van alkoxyde-oplossingen als precursoren zijn: de mogelijkheid tot het bereiken van een hoge graad van homogeniteit die te wijten is aan het mengen op moleculaire schaal en hieraan gerelateerd de lagere kristallisatietemperatuur van het uiteindelijke multimetaaloxide in vergelijking met de vaste-stofreactie, hun hoge zuiverheid en de mogelijkheid om op eenvoudige wijze films af te zetten (zie §2.2.2.2). Daar staat tegenover dat hun gevoeligheid voor hydrolyse door reactie met water maakt dat ze tegen luchtvochtigheid beschermd moeten worden. Daarom worden ze verwerkt in met stikstofgas gespoelde handschoenenkasten. Een tweede nadeel is de hoge kostprijs. Tenslotte vertonen de meeste van de gebruikte solventen gezondheidsrisico's. Het zeer vaak gebruikte 2-methoxyethanol

bijvoorbeeld is teratogeen en heeft een vrij hoge dampdruk waardoor het een risico vormt voor de experimentator.

Er bestaan talrijke voorbeelden van het gebruik van de alcoholische sol-gel methode voor de synthese van BiT en BLT poeders. Mogelijke Bi³⁺-bronnen zijn bismut-2-methoxyethoxide (Bi(OCH₂CH₂OCH₃)₃) [11], bismutacetaat (Bi(OOCCH₃)₃) [12] en Bi(NO₃)₃ [13]. Voor Ti⁴⁺ werd bijvoorbeeld titanium-2-methoxyethoxide (Ti(OCH₂CH₂OCH₃)₄) [11], titaniumisopropoxide (Ti(OCH(CH₃)₂)₄) [12] en titaniumbutoxide (Ti(O(CH₂)₃CH₃)₄) [13] toegepast. Als solventen werden 2-methoxyethanol (2-MOE) [11], mengsels van 2-MOE en azijnzuur [12] en zuiver azijnzuur [13] aangewend. De bekomen resultaten variëren. Soms wordt onmiddellijk fasezuiver BiT bekomen bij temperaturen zo laag als 500 of 550°C [11,13], terwijl in een ander geval fasescheiding optreedt en pas zuiver BiT gevormd wordt bij 750°C (1h) [12]. Gebruikte La³⁺ precursoren voor synthese van BLT zijn o.a. lanthaantrioxide [14], lanthaanacetaat [15] en lanthaannitrat [16]. Wanneer acetaten of nitraten in combinatie met azijnzuur gebruikt worden, heeft men in feite niet meer te maken met de zuivere alkoxide sol-gel methode, maar met een chelaatmethode.

2.1.3.2.2 Metaalion-chelaten in water

In deze route wordt een waterige precursoroplossing bereid uit eenvoudige anorganische zouten zoals nitraten of acetaten. Door verwijderen van het solvent wil men een homogene, amorfe, glasachtige toestand bekomen.

Specifieke voordelen van een waterige route vergeleken met de alcoholische sol-gel precursoren, zijn de lagere kostprijs van de reagentia en het solvent, de kleinere risico's voor gezondheid en milieu door vermijden van organische solventen en de stabiliteit van de precursoren in contact met luchtvochtigheid. Omwille van deze redenen tesamen met de algemene voordelen van een sol-gel proces, met name de homogeniteit, lagere kristallisatietemperatuur dan bij vaste-stofreactie, homogene substitutie en de eenvoudige afzetting van dunne films, werd de waterige oplossing-gel methode gekozen als meest belovende synthesesmethode voor BiT en BLT in dit doctoraat.

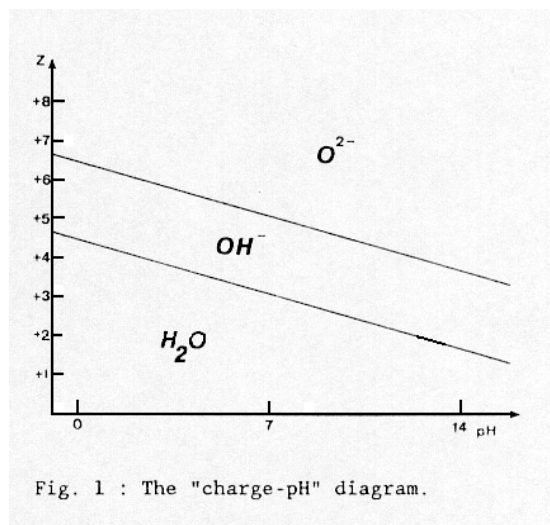
Vooraleer verder te gaan, is het nuttig een uiterst beknopt overzicht te geven van het gedrag van metaalionen in waterige oplossing. Een uitvoerige bespreking werd gegeven door J.-P. Jolivet et al. [17] en Livage et al. [18].

Hydrolysereacties

Hydrolyse van gesolvateerde metaalionen kan gebeuren volgens onderstaande evenwichtsreacties (1). Afhankelijk van de hydrolysegraad kunnen er drie soorten liganden met het metaalion coördineren, namelijk aqua- (H₂O), hydroxo- (HO⁻) en oxo- (O²⁻) liganden.

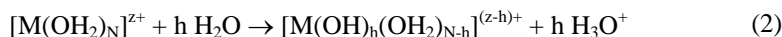


De hydrolysegraad is afhankelijk van de ionstraal, lading z en elektronegativiteit van het metaalion en kan beïnvloed worden door wijziging van de pH. In Figuur 4 wordt het experimentele verband tussen de lading van het metaalion, de pH en het voorkomen van de verschillende liganden weergegeven.



Figuur 4 Voorkomen van aqua-, hydroxo- en oxoliganden in functie van metaalion-lading Z en pH, uit [17,18]

Tetravalente ionen zoals Ti^{4+} bestaan bij kamertemperatuur niet als pure aquacomplexen, ook niet in zuur midden. Zij komen steeds voor als aqua-hydroxo- (in zuur of neutraal midden) of oxo-hydroxo- (in basisch midden) complexen. De reden hiervoor is dat de ΔG°_{298} voor reactie (2) steeds negatief is vanaf $z \geq 4$.



Condensatiereacties

Zeer vaak zijn de gedeeltelijk gehydrolyseerde metaalionen niet stabiel in de monomere vorm. De metaalionen kunnen immers condenseren volgens een anorganische polymerisatie, wat kan leiden tot de precipitatie van hydroxiden, bijvoorbeeld bij toevoegen van een base aan een aquacomplex, of van oxiden, bijvoorbeeld door aanzuren van een oxo-hydroxocomplex. Het is echter afhankelijk van de zuurtegraad ook mogelijk dat geen vaste fase gevormd wordt, maar oligomere oplosbare entiteiten, namelijk polykationen en polyanionen. De condensatie van de metaalionen is dus direct verbonden met hun zuur-base gedrag. Net zoals bij een organische polymerisatie, onderscheidt men drie stadia in de condensatie, met name de initiatie, propagatie en terminatie.

Condensatie kan gebeuren door een nucleofiele substitutie, indien er hydroxoliganden aanwezig zijn in het monomere species. In oxo- of aquacomplexen kunnen deze geïnduceerd worden onder andere door een pH-verandering of door een oxidatie- of reductiereactie, zoals kan afgelezen worden uit Figuur 4 (*initiatie*).

Indien het gaat om aqua-hydroxocomplexen, die voorkomen als $z \leq 4$ in zuur of neutraal midden, gebeurt condensatie volgens de olatiereactie (4) (zie §2.1.3.2.1), wat leidt tot de vorming van polykationen en vaste fasen. Indien het echter gaat om oxo-hydroxocomplexen, die voorkomen in elementen met een hoge lading ($z \geq 4$) in neutraal of verdund basisch midden, gebeurt de condensatie via de oxolatiereactie (2) (zie §2.1.3.2.1), wat leidt tot de vorming van polyanionen en vaste fasen. Olatie en oxolatie leiden respectievelijk tot de vorming van ol- en oxobridgen tussen de metaalionen (*propagatie*). Condensatie via substitutie vereist de aanwezigheid van een elektron donor, een nucleofiele OH-groep, die kan aanvallen op het metaalion, dat een elektron acceptor is. Op het kation moet een gecoördineerde groep aanwezig zijn, die geëlimineerd kan worden (leaving group). In geval van olatie is dit een aqualigand, terwijl het in geval van oxolatie een hydroxoligand is. Hieruit blijkt dat de aanwezigheid van een hydroxoligand geen voldoende voorwaarde is opdat condensatie zou plaats hebben. De tweede vereiste is dat het metaalion voldoende elektrofiel karakter zou hebben, dus een voldoende hoge partieel positieve lading heeft opdat een nucleofiele aanval erop zou kunnen gebeuren. Olatie is vaak een veel sneller proces dan oxolatie. Zo zullen bijvoorbeeld de aqua-hydroxocomplexen van Ti^{4+} zeer snel condenseren.

De condensatie kan gelimiteerd zijn tot de vorming van oligomeren (polykationen of polyanionen) of

doorgaan totdat een gel ontstaat of een vaste stof neerslaat (*terminatie*). De vaste stof kan een hydroxide $M(OH)_z$, oxyhydroxide $MO_x(OH)_{z-2x}$ of in mindere of meerdere mate gehydrateerd oxide $MO_{z/2} \cdot xH_2O$ zijn. Oligomeervorming komt voor indien de complexen elektrisch geladen zijn, aangezien het OH⁻-ligand in dit geval naarmate de condensatie vordert zijn nucleofiel karakter zal verliezen, terwijl de metaalionen hun elektrofiel karakter verliezen. Daarentegen wordt een gel of vaste stof gevormd, indien de condenserende species elektrisch neutraal zijn. In dit geval behoudt de OH⁻-groep zijn nucleofiel karakter. De vaste stof die neerslaat is in geval van aqua-hydroxocomplex condensatie in theorie steeds een hydroxide, $M(OH)_z$. Het is echter mogelijk dat dit niet stabiel is en omzet tot een oxyhydroxide of gehydrateerd oxide door eliminatie van water uit de hydroxogroepen in de vaste fase. Driewaardig positieve metaalionen, zoals Bi^{3+} , zullen meestal neerslaan als oxyhydroxiden. Het uiteindelijke condensatieproduct van Ti^{4+} is daarentegen het oxide, TiO_2 , dat gevormd wordt door dehydratatie via oxolatie in de vaste fase.

Gelvorming in de plaats van precipitatie is een gecompliceerd proces dat afhangt van een groot aantal parameters: een pH-verandering geïnduceerd door toevoegen van een geleermiddel (NaOH, NH_3 , $NaHCO_3$, Na_2CO_3 etc.), de manier waarop het toegevoegd wordt en de roersnelheid, de volgorde waarin de reactanten gemengd worden, de geometrie van het recipiënt, de temperatuur etc. Gels worden bij voorkeur gevormd wanneer zowel de hydrolyse- als de condensatiereacties niet te snel gebeuren. Om een stabiele waterige metaalion-oplossing te bekomen, ook bij verhogen van de pH, moet de hydrolysesnelheid van aqua- of aqua-hydroxocomplexen verlaagd worden. Dit is mogelijk door complexatie met liganden.

Invloed van toevoegen van liganden

Anionen of moleculen met elektrondonor atomen wedijveren met aqua-, hydroxo- en oxoliganden voor complexatie van de metaalionen. Het voorkomen van het complex is afhankelijk van het relatieve nucleofiele karakter van de liganden onder gegeven zuur-base-omstandigheden en van de concentraties.

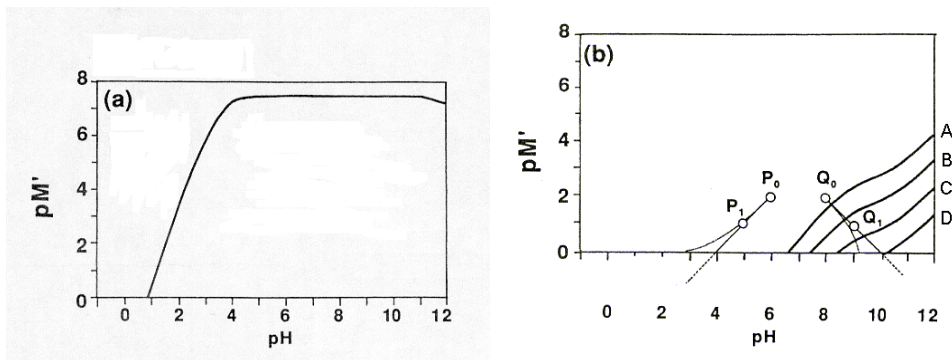
Het is mogelijk dat er slechts tijdelijk een complex gevormd wordt met het metaalion, tijdens specifieke stadia in de hydrolyse en condensatie wanneer het kation in monomere of oligomere vorm aanwezig is. Het anion is aldus niet aanwezig in de uiteindelijk gevormde vaste stof, maar speelt wel een rol in zijn vorming uit het aqua-hydroxo- of oxo-hydroxocomplex en beïnvloedt de eigenschappen van de gevormde vaste stof (structuur, morfologie en deeltjesgrootte).

Het is daarnaast ook mogelijk dat slechts een gedeelte van de coördinatiesfeer van het metaalion wordt bezet door mono- of polydentate anionen. In dit geval wordt hydrolyse en condensatie niet volledig voorkomen. Uiteindelijk worden door deze reacties basische zouten gevormd waarin de complexerende anionen een deel vormen van de bekomen vaste stof. Dergelijke anionen kunnen bijvoorbeeld fosfaten en sulfaten zijn.

Tenslotte kunnen polydentate moleculen of anionen (zoals zuur-alcoholen, polyamines, aminocarboxylaten) sterk gebonden zijn aan het metaalion door middel van meerdere coördinatiebindingen, wat hen in staat stelt om zeer stabiele chelaten te vormen vooral met transitietmetaalionen. Het is zelfs mogelijk dat deze liganden alle andere verdringen en op die manier het metaalion afschermen van andere reactanten. Het kation wordt hierdoor haast ongevoelig voor pH-variëaties in een breed pH-gebied en blijft oplosbaar als het monomeer. Hydrolyse en condensatie in de oplossing zijn aldus veel minder waarschijnlijk of uitgesloten. Zo zal complexatie van Fe^{3+} met $EDTA^{4-}$ (ethyleendiaminetetra-azijnzuur, $[(OOCCH_2)_2-N-CH_2-CH_2-N-(CH_2COO)_2]^{4-}$) de evenwichtsconstante van de hydrolyse- en condensatiereactie met een factor 10^{22} verlagen in vergelijking met de hydrolyse van het ongecomplexeerde species. Een ander veel gebruikt chelaterend ligand is citroenzuur ($HOOCCH_2-C(OH)(COOH)-CH_2COOH$). Wanneer voortaan over “de waterige oplossing-gel route” gesproken zal worden, is het deze specifieke methode waarnaar verwezen wordt.

Door evaporatie van het water kunnen gels gevormd worden uit de gestabiliseerde precursoroplossing. Het is mogelijk dat tijdens de evaporatie condensatie optreedt tussen niet-gehydrolyseerde en gedeeltelijk gehydrolyseerde species, met vorming van het anorganische polymeer tot gevolg. Een exacte beschrijving van de processen die zich afspelen tijdens opconcentreren van de oplossing is echter volgens Kakihana [5] haast onmogelijk. Alleszins is het van het grootste belang de homogeniteit van de initiële oplossing te behouden tijdens indampen en dus precipitatie van gecondenseerde species te vermijden. Als leidraad om experimentele omstandigheden te bepalen waarin precipitatie vermeden kan worden, kunnen pM' -pH diagrammen gebruikt worden ($pM' = -\log[M']$). $[M']$ is gerelateerd aan de concentratie van het vrije metaalion $[M^{z+}]$ door Ringbom's zij-reactiecoëfficiënt $\alpha_{M(X)}$, waarin X staat voor de liganden. $\alpha_{M(X)}$ is de

verhouding van de som der concentraties van alle species die het metaalion bevatten tot de vrije-metaalion-concentratie. De diagrammen worden geconstrueerd op basis van de stabiliteitsconstanten voor alle complexvormingsreacties die kunnen voorkomen (zowel met OH^- als met eventueel andere liganden) en het oplosbaarheidsproduct van de onoplosbare species. Als voorbeeld worden hieronder de pM' -pH diagrammen getoond voor Fe^{3+} zonder organische complexanten (Figuur 5a) en met EDTA gecomplexeerd Fe^{3+} (Figuur 5b) in water. De curve geeft de grenslijn voor hydroxideprecipitatie aan (in figuur b in functie van de exces concentratie EDTA). Het is duidelijk dat in afwezigheid van een organisch complexant slechts stabiele oplossingen bekomen worden in een zeer beperkt, zuur pH gebied. Wanneer het Fe^{3+} daarentegen gecomplexeerd wordt met EDTA^{4-} breidt dit gebied zeer sterk uit. De uitbreiding is groter naarmate de concentratie aan EDTA toeneemt. Het nut van deze diagrammen voor de sol-gel operator wordt duidelijk uit de volgende uiteenzetting. Een precursoroplossing met $(\text{pH}, \text{p}[\text{Fe}^{3+}]) = (6,2)$ kan voorgesteld worden door een punt P_0 terwijl één met $(\text{pH}, \text{p}[\text{Fe}^{3+}]) = (8,2)$ kan voorgesteld worden door Q_0 (zie Figuur 5b). Als de oplossing wordt ingedampd en enkel water verdwijnt uit de oplossing, veranderen $[\text{Fe}^{3+}]$ en $[\text{H}^+]$ met dezelfde factor. De punten P_0 en Q_0 zullen bijgevolg opschuiven volgens de rechten in Figuur 5 naar de punten P_1 en Q_1 respectievelijk, die een tienvoudige toename van de concentratie voorstellen. Vertrekkend van de P_0 oplossing treedt er nooit precipitatie van het hydroxide op, terwijl dat vertrekkend van de Q_0 oplossing wel zo is voor de lagere concentraties aan EDTA. Wanneer niet alleen water, maar ook de base die gebruikt werd voor pH-instelling (bijvoorbeeld NH_3) verdampt tijdens opconcentreren van de oplossing, zal dit proces niet meer voorgesteld worden door een rechte in het pM' -pH diagram. Er zal een afbuiging optreden naar lagere pH-waarden toe, zoals is weergegeven in Figuur 5.



Figuur 5 $\text{p}[\text{Fe}^{3+}]$ -pH diagrammen a) precipitatie grenslijn in water b) in overmaat EDTA A) 10^{-4} mol/l, B) 10^{-3} mol/l, C) 10^{-2} mol/l, D) 10^{-1} mol/l, uit [5]

Bij de constructie van pM' -pH diagrammen wordt echter geen rekening gehouden met neerslagen anders dan hydroxides noch met de rol van de kinetica. Hierdoor zijn de experimentele waarnemingen tijdens evaporatie van het solvent vaak nog altijd niet voorspelbaar. Bovendien zijn pM' -pH diagrammen slechts beschikbaar voor een beperkt aantal metaalion-ligand systemen.

Samengevat hebben we nu gezien dat het mogelijk is dat gedeeltelijk gehydrolyseerde species via olatie- of oxolatiereacties condenseren tot anorganische polymere gels, waarin de metaalionen verbonden zijn door middel van oxo- of ol-bruggen. Het bleek echter een groot probleem dat vooral de hoogvalente metaalionen zeer moeilijk stabiele geleerbare oplossingen vormen in waterig milieu. Zij kunnen immers, in de oplossing of tijdens de gelvorming door indampen, onder invloed van hydrolyse- en condensatiereacties hydroxide- $[\text{M}(\text{OH})_z]$, oxide- $[\text{MO}_{z/2}]$ of oxohydroxo- $[\text{MO}_{x/2}(\text{OH})_{z-x} \cdot y\text{H}_2\text{O}]$ neerslagen vormen, waardoor de homogeniteit verloren gaat. Door complexatie van de metaalionen met sterk elektrondonerende liganden, is het mogelijk om de hydrolysesnelheid en daaropvolgende condensatie te reduceren, zodat gatering bij evaporatie mogelijk wordt.

Het is echter nog altijd mogelijk dat fase-segregatie optreedt tijdens gelatie door het neerslaan van het metaalion-complex zelf. Het neerslaan van een metaalion-complex wordt gecontroleerd door verschillende factoren waaronder de pH, de relatieve concentraties van ligand tot metaalion, de structuur van het complex en de viscositeit van de oplossing. De pH heeft een invloed op de structuur, de sterkte en de lading van het gevormde complex. Ook de structuur van de chelaatvormende complexant speelt een belangrijke rol. Zo zal EDTA bijvoorbeeld tijdens de evaporatie van de oplossing makkelijker dan citroenzuur aanleiding

geven tot precipitatie in plaats van gelvorming. Dit is te wijten aan de verschillende manier waarop deze liganden binden met het metaalion. Van EDTA zullen typisch alle functionele groepen binden aan het metaalion. In metaalion-citraatcomplexen daarentegen blijven sommige carboxylaatgroepen ongecomplexed, zodanig dat zij beschikbaar zijn voor het vormen van bruggen met metaalioncentra van andere complexmoleculen. Op die manier kan een gecrosslinkte structuur met hoge viscositeit gevormd worden. Een snelle toename van de viscositeit tijdens indampen van de oplossing, leidt tot een verlaging van de diffusiesnelheid van de complexen en verhindert aldus het fase-segregatieproces [10,19].

2.1.3.2.3 Fase-segregatie tijdens gelthermolyse en kristallisatie van het oxide [10,19]

Mogelijke oorzaken voor fase-segregatie tijdens de gelsynthese werden reeds vermeld (zie boven). Het is echter gebleken dat de synthese van een homogeen gel geen garantie is voor het bekomen van het gewenste oxide bij een lage kristallisatietemperatuur. Er wordt vaak vastgesteld dat er intermediaire fasen en nevenfasen voorkomen, die maar omzetten in de gewenste evenwichtsfase via een vaste-fasereactie, mogelijk gemaakt door thermische behandeling bij hoge temperatuur. Deze vaststellingen wijzen erop dat chemische fase-segregatie, en dus verlies van homogeniteit, optreedt. Hierdoor komt het belangrijkste voordeel van de sol-gel methode op de helling te staan.

Chemische fase-segregatie wordt bepaald enerzijds door thermodynamische wetten (streven naar een minimale vrije energie) en anderzijds door de kinetika van iondiffusie. Gezien de hoge temperaturen die in conventionele synthesesmethoden gebruikt worden, is de ionmobiliteit hier groot en wordt fase-segregatie bepaald door thermodynamische factoren. Fase-segregatie in gel gebaseerde syntheses wordt echter bepaald door kinetische factoren. De oxidevorming vanuit gels gebeurt immers bij relatief lage temperaturen waar lange-afstandsdiffusie, nodig voor fase-segregatie wanneer vertrokken wordt van een homogene gelprecursor, traag is.

Het is dus belangrijk niet alleen een homogene kationverdeling in het gel te bekomen, maar ook ze te behouden tijdens de transformatie van gel tot oxide door middel van een geschikte thermische behandeling.

Alcoholische sol-gel: gelthermolyse

Tijdens de warmtebehandeling zal de anorganisch polymere gelstructuur veranderen door ontbinden van na hydrolyse in het gel achtergebleven organische verbindingen en ook door skeletdensificatie. Skeletdensificatie gebeurt door polymerisatie via verdere condensatiereacties en door structurele relaxatie. Bij de condensatiereacties en ontbinding van de organische stoffen komen gassen vrij. Structurele relaxatie gebeurt via bewegingen van het gelnetwerk. Deze structurele veranderingen kunnen eveneens leiden tot een verandering in de kationcoördinatie.

Een mogelijke oorzaak van fase-segregatie tijdens de gelthermolyse is rehydrolyse van het anorganisch polymeer door het water dat vrijkomt in de condensatiereacties. Hierdoor kunnen opnieuw mobiele species gevormd worden die aanleiding geven tot kation-segregatie. De onderliggende oorzaak is een verlaging van de vrije energie wanneer de herschikking en bijgevolg segregatie van de ionen gebeurt, bijvoorbeeld doordat de mogelijkheid tot een overgang naar een gunstiger geometrie van de metaalion-coördinatie bestaat. De ionen verkrijgen een voldoende grote mobiliteit voor de segregatie door de skeletdensificatie. Dit komt onder andere voor in de sol-gel synthese van aluminosilicaten zoals werd aangetoond door Huling en Messing [20]. Het tegengestelde effect is anderzijds ook mogelijk. De reactie met waterdamp en structurele herschikkingen te wijten aan densificatie kunnen ook leiden tot homogenisering van een oorspronkelijk gesegregeerd gel. Dit werd bijvoorbeeld vastgesteld door Hirano et al. in de synthese van PZT [21].

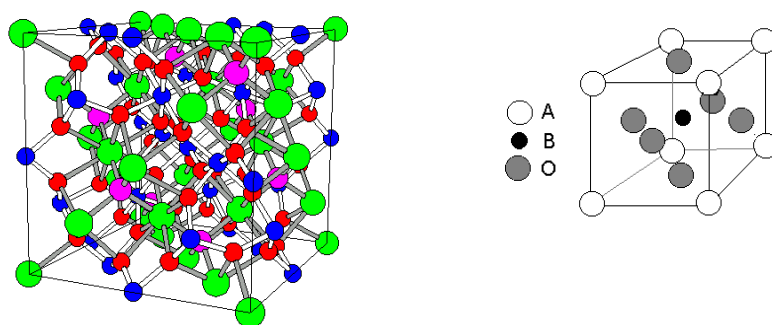
Waterige oplossing-gel: gelthermolyse

Tijdens de thermische behandeling van een metaalion-carboxylaatgel zullen de metaalion-chelaatcomplexen volledig ontbinden, gepaard gaand met de vorming van een grote hoeveelheid gassen zoals H₂O, CO en CO₂ en oxide(n). De thermische decompositie van de complexen kan gepaard gaan met veranderingen in de metaalion-coördinatiefeer en de natuur van de metaalion-ligandbinding en mogelijk ook met de vorming van een oligomeer (-M-O-M-). Tijdens de multmetaalion-gelthermolyse wordt de kationhomogeniteit gecontroleerd door de thermische stabiliteiten van de verschillende metaalion-ligandbindingen en het ontbindingsgedrag van de diverse metaalion-complexen.

Meestal zullen de thermische stabiliteiten verschillen en bijgevolg zullen de verschillende complexen ontbinden bij verschillende temperaturen, resulterend in fase segregatie. Het metaalion waarvan het complex veel eerder ontbindt dan de andere, zal veel vroeger kristalliseren wat aanleiding geeft tot de vorming van een monometaaloxide. Een tweede mogelijke oorzaak van fase segregatie is de reactie van uitgestoten CO_2 met elektropositieve metaalionen, zoals alkali- en aardalkalimetalen en lanthaniden.

Zelfs wanneer een homogene kationverdeling in het restant van het gel aanwezig is vlak na de thermische ontbinding, kan fase segregatie nog optreden. De fase scheiding treedt dan op tijdens de oxidevorming zelf. Nucleatie, de vorming van het kleinste stabiele deeltje van een kristallijne fase in de amorfe matrix, gebeurt vanuit gels meestal aan heterogene sites zoals grenslagen of oppervlakteheterogeniteiten. De fase vorming wordt gecontroleerd door de fase met de hoogste nucleatiesnelheid. Daardoor is het niet altijd de thermodynamisch meest stabiele fase die gevormd wordt. De nucleatiesnelheid wordt beïnvloed door intrinsieke factoren, zoals de vrije vormingsenergie, de kristaldensiteit, het compositioneel stabiliteitsinterval, en ook door extrinsieke factoren, zoals stoichiometrie van heterometallische complexen, opwarmingssnelheid, aanwezigheid van onzuiverheden. Zo zal bijvoorbeeld in de sol-gel synthese van loodbevattende perovskietmaterialen meestal een intermediaire pyrochloorfase voorkomen. De pyrochloorfase heeft in dit geval de hoogste nucleatiesnelheid doordat ze een ongeordende structuur heeft en stabiel is in een breed compositioneel interval. Naast stoichiometrische pyrochloorfases ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) komen ook

A-deficiënte en B-deficiënte structuren voor, waardoor de kans groter is dat statistische fluctuaties leiden tot een compositie die dicht bij die van de pyrochloorstructuur ligt. In de perovskietfase (ABO_3) daarentegen ligt de stoichiometrie A:B vast op 1:1 en slechts afwijkingen van minder dan 1 mol% worden getolereerd. In Figuur 6 worden ter illustratie de pyrochloor- en perovskietstructuren weergegeven.



Figuur 6 Pyrochloor- (zwart=B, donkergrijs=O, lichtgrijs=B) en perovskieteenheidscel, uit [22]

Door echter een wijziging van de extrinsieke factoren toe te passen, bijvoorbeeld een hoge opwarmingssnelheid tot een hoge temperatuur, wordt het wel mogelijk om rechtstreeks de perovskietfase te vormen uit het gel. Door snel op te warmen, passeert men het temperatuursregime waar pyrochloorvorming optreedt vooraleer het de kans krijgt zich te vormen en komt men haast ogenblikkelijk terecht bij de hoge temperaturen waar de thermodynamische factoren overheersen en dus de perovskietfase bevoordeeld is.

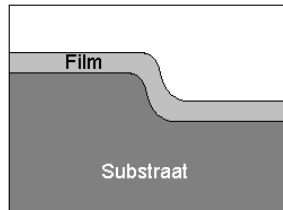
2.2 Dunne-filmdepositie

De synthese van poeders laat toe de fundamentele processen die zich afspelen in de syntheseroute te bestuderen om zo een diep inzicht te verwerven in de scheikunde die aan de basis ervan ligt. De stadia van gelsynthese, gelthermolyse en kristallisatie van het oxide zijn allen toegankelijk. Voor de studie van de fysische, elektrische eigenschappen van de bekomen materialen en met het oog op mogelijke toepassingen is het echter noodzakelijk dunne films af te zetten, zoals bleek uit hoofdstuk 1, §1.3.

De vereisten die men stelt aan een depositietechniek voor multimetaaloxide dunne films omvatten de volgende [23]:

- 1 Het moet mogelijk zijn om films met de juiste stoichiometrie te maken;
- 2 De depositiesnelheid moet voldoende hoog zijn;

- 3 De mogelijkheid tot conformele bedekking moet bestaan, dit wil zeggen dat de filmdikte constant is ongeacht de topografie van het substraatooppervlak, zodat ook hoogteverschillen (stappen) bedekt kunnen worden (zie Figuur 7);
- 4 De methode moet opschaalbaar zijn, zodat de geproduceerde films substraten met groot oppervlak kunnen bedekken met een uniforme compositie en dikte;
- 5 Het depositieproces moet eenvoudig zijn en een lage kost hebben.



Figuur 7 Schematische weergave van conformele bedekking (Conformal step coverage)

In wat volgt, wordt een algemene bespreking van fysische en chemische depositiemethoden, die gebruikt werden voor de depositie van BiT en BLT dunne films, gegeven als situering voor de waterige oplossingdepositie.

2.2.1 Fysische depositiemethoden

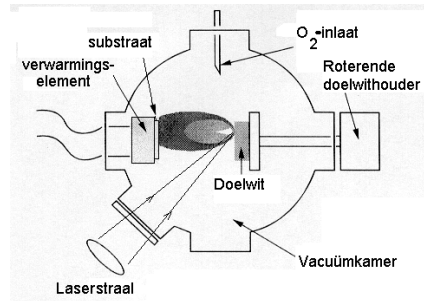
2.2.1.1 Moleculaire straal epitaxie (Molecular beam epitaxy, MBE)

Dit is een gesofisticeerde methode voor het groeien van éénkristal epitaxiële films in een hoog vacuüm. De elementen of moleculen worden verdampt uit kroesjes in ovens en worden afgezet op substraten die bij een temperatuur gehouden worden die geschikt is voor de chemische reactie, epitaxie en herverdamping van overmaten van bepaalde reagentia. De ovens produceren atomaire of moleculaire stralen (beams) van een relatief kleine diameter die recht op het substraat gericht kunnen worden. Deze techniek laat toe de uniformiteit, roosterovereenkomst (lattice match), samenstelling, doteerconcentratie, dikte, etc. van de afgezette films nauwgezet te controleren. De productdoorstroming is echter beperkt, de apparatuur is duur en de bediening ervan complex waardoor deze techniek niet geschikt is voor industriële toepassingen [24].

C-as georiënteerd BiT werd met deze techniek afgezet bij een substraattertemperatuur van slechts 450°C door Choopun et al. [25].

2.2.1.2 Gepulseerde laser ablatie depositie (Pulsed laser ablation deposition, PLAD)

De werking van de PLAD techniek wordt duidelijk aan de hand van Figuur 8 [26].



Figuur 8 Schematische voorstelling van het PLAD systeem, uit [26]

Een laserstraal wordt op een doelwit, een vaste stof, gericht. De interactie van de gepulseerde laserstraal met het doelwit produceert een pluim van materiaal die wordt getransporteerd naar een verwarmd substraat dat geplaatst is op één lijn met de materiaalpluim. Het proces vindt plaats in een vacuümkamer. Door roteren van het doelwit, wordt de positie van de laserstraal op het doelwit voortdurend gewijzigd tijdens de depositie waardoor compositioneel homogene films bekomen worden. Nadat de afzetting voltooid is, kan de ontstane film afkoelen in een variabele atmosfeer.

De vaste-stofdoelwitten worden meestal bereid door vaste-stofreactie op hoge temperatuur uitgaande van monometaloxides en/of -carbonaten. Meestal zal de stoichiometrie van het doelwit behouden blijven in de afgezette film. Dit is echter niet zo wanneer één van de elementen vluchtig is bij de gebruikte substraattemperatuur, zoals bijvoorbeeld Bi of Pb. In dit geval moet voor de depletie van deze elementen gecompenseerd worden tijdens depositie. Als bijkomende optie kunnen meerdere doelwitten tegelijk op de roterende houder geladen worden, die achtereenvolgens verdampt kunnen worden. Op deze manier kunnen heterostructuren *in-situ* gemaakt worden. Zo kan men bijvoorbeeld geleidende oxides en een ferroelektrisch materiaal afwisselend afzetten, met de vorming van een capaciteit tot gevolg.

De PLAD techniek is geschikt voor snelle exploratie van nieuwe materialen met betrekking tot hun eigenschappen. Er bestaan echter problemen wat betreft de uniforme bedekking van grote substraatoppervlakken (≥ 6 inch diameter) en de conformele bedekking van stappen is een probleem net zoals voor andere fysische-damp-depositie technieken [23].

In de literatuur vindt men talrijke voorbeelden van BiT en BLT depositie door middel van PLAD [27-32].

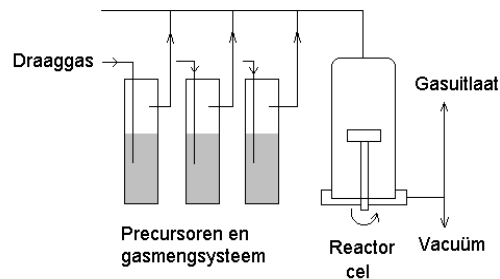
2.2.1.3 Sputter depositie

Het principe van sputter depositie is als volgt. Men laat een snel bewegend deeltje (meestal een Ar^+ ion) invallen op een doelwit. Zijn moment wordt daarbij overgedragen op het doelwitmateriaal, waardoor het moleculen of atomen uit het oppervlak van dat doelwit kan ejecteren. Wanneer een substraat in de baan van het gesputterde atoom geplaatst wordt, bestaat de mogelijkheid dat dit hierop condenseert. De film wordt aldus atoom per atoom opgebouwd. Dit is bijgevolg een zeer traag proces (1 \AA/s) dat moet doorgaan in vacuüm. Om de depositie te versnellen (tot enkele $\mu\text{m/min}$), kan men magnetron sputteren. Hierbij gebruikt men als ionenbron een plasma, waarvan de iondensiteit verhoogd wordt door interactie met een magnetisch veld [24]. Enkele voorbeelden van magnetron sputter depositie van BiT kunnen in de literatuur teruggevonden worden [33,34].

2.2.2 Chemische depositiemethoden

2.2.2.1 Chemische damp depositie (Chemical vapor deposition, CVD)

CVD is een proces waarbij constituenten van de gasfase chemisch reageren in de nabijheid van of op een substraatoppervlak om een vast product te vormen. Men kan gebruik maken van gasvormige, vloeibare of vaste precursoren. Men prefereert gassen omdat de andere nog op voorhand in de gasfase gebracht moeten worden met vermijden van decompositie. Wanneer de precursoren metaalorganische verbindingen zijn, spreekt men van MOCVD. Een CVD systeem bestaat in het algemeen uit een gasmengsysteem verbonden met een reactorcel en een pompsysteem met gasuittlaat. Een schematische, vereenvoudigde voorstelling van een MOCVD systeem is gegeven in Figuur 9 [24]. Precursordampen worden naar de reactor getransporteerd door een inert draaggas dat door de precursor geborrelt wordt. Om een voldoende grote partiële druk te krijgen, worden de precursoren op verhoogde temperatuur (50-150°C) gebracht. Ook alle gasleidingen moeten bijgevolg verwarmd worden om condensatie te voorkomen, waarbij de decompositietemperatuur niet overschreden mag worden. De partiële drukkens van de precursoren in de reactor en de depositietemperatuur zijn bepalend voor de compositie van de afgezette film en de depositiesnelheid. In de reactor komt het gas in contact met een verwarmd substraat, dat geroteerd wordt. Het gas ondergaat ter plekke thermische decompositie en transformatie tot een vaste fase. De reactorcel wordt meestal op verlaagde druk gebracht omdat dit de uniformiteit van de film ten goede komt, zowel qua dikte als qua samenstelling.



Figuur 9 Schematische voorstelling van een typisch MOCVD systeem [24]

Een belangrijk voordeel van (MO)CVD is de mogelijkheid tot afzetten van uniforme lagen over grote substraatoppervlakken. Daardoor is de techniek ook geschikt voor productie op industriële schaal. Bovendien is over het algemeen conformele bedekking mogelijk. Een beperking is echter de beschikbaarheid van geschikte precursoren. Deze moeten een voldoende hoge dampdruk hebben opdat transport via de gasfase mogelijk zou zijn. Na ontbinding van de precursor moeten metalen, combinaties van metalen of oxides ontstaan, zonder incorporatie van koolstof of halogenen in de film [35].

Ook van de CVD en MOCVD afzetting van BiT en BLT vindt men in de literatuur vele voorbeelden [36-39]. Voor de depositie van BiT werden onder andere trifenylbismut ($\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) of trimethylbismut ($\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$) en titaniumisopropoxide ($\text{Ti}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_4$) ([36,38]) als precursoren aangewend, maar ook ook BiCl_3 met TiCl_4 ([37]). Voor de depositie van BLT werden trimethylbismut ($\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$), titaniumisopropoxide en trisdipivaloylmethanato-lanthaan ($\text{La}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$) gebruikt [39].

2.2.2.2 Oplossing depositie (Chemical solution deposition, CSD)

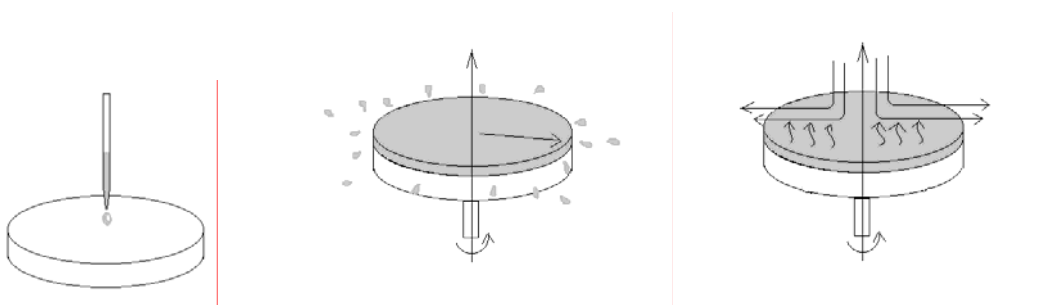
Zoals de naam het zegt, omvat CSD het afzetten van dunne films vanuit oplossingen. Deze groep van methodes vergemakkelijkt de stoichiometrische controle over complexe multimetaaloxiden meer dan andere technieken zoals sputteren en MOCVD. Het gaat om snelle, kostefficiënte methodes waarmee gemakkelijk een grote reeks aan filmcomposities kunnen getest worden. Met standaard depositietechnieken laten ze echter geen conformele bezetting toe.

Men maakt een onderscheid in deze methodes in de eerste plaats al naargelang het type van gebruikte precursoroplossing. Het kan gaan om een standaard alcoholische sol-gel precursor of om een hybride oplossing, waarin chelaterende liganden gebruikt worden om de alkoxidereactiviteit ten aanzien van water te verminderen. Deze synthesemethodes werden reeds besproken in §2.1.3.1. Tenslotte onderscheidt men ook nog metaalorganische decompositie (MOD) methodes waarin grote carboxylaatzetbindingen, die ongevoelig zijn voor hydrolyse door water, opgelost worden in een organisch solvent als xyleen. De waterige oplossing-gel methode kan in geen van deze categorieën geklasseerd worden. Men zou ze in principe kunnen beschouwen als een speciaal geval van MOD, waarin het solvent vervangen is door water.

In de tweede plaats kan men ook nog een onderscheid maken al naargelang de manier van dunne-filmdepositie. Veel gebruikte methodes zijn spin-coating, dip-coating en “liquid source misted chemical deposition” (LSMCD). Deze laatste techniek is een antwoord op het conformele bezetting probleem dat optreedt bij spin- en dip-coating.

2.2.2.2.1 Spin-coating

Het spin-coatingproces bestaat uit een opeenvolging van een aantal stappen [40]. De eerste stap is het aanbrengen van de precursoroplossing op het substraat. In een volgende stap zal het substraat gerooteerd worden rond een as, typisch aan een snelheid van 3000 rpm. Hieraan gaat een versnellingsstap vooraf, nodig om de gewenste rotatiesnelheid te bereiken. Hierbij zal de vloeistof onder invloed van de centrifugale kracht zich uitspreiden over het substraattooppervlak (spin-up) en er uiteindelijk aan de rand vanaf vliegen (spin-off). Tijdens de rotatie zal de film aldus geleidelijk aan dunner worden. Tegelijk zal het solvent verdampen. De filmdikte is afhankelijk van de rotatiesnelheid, rotatietijd en de viscositeit van de oplossing, maar ook van de snelheid waarmee het solvent verdampt. Tenslotte zal de oplossing zo visceus geworden zijn door solventevaporatie dat de film enkel nog dunner wordt door verdere verdamping. Deze stadia worden voorgesteld in Figuur 10. Enkel vlakke substraten kunnen op deze manier bedekt worden.

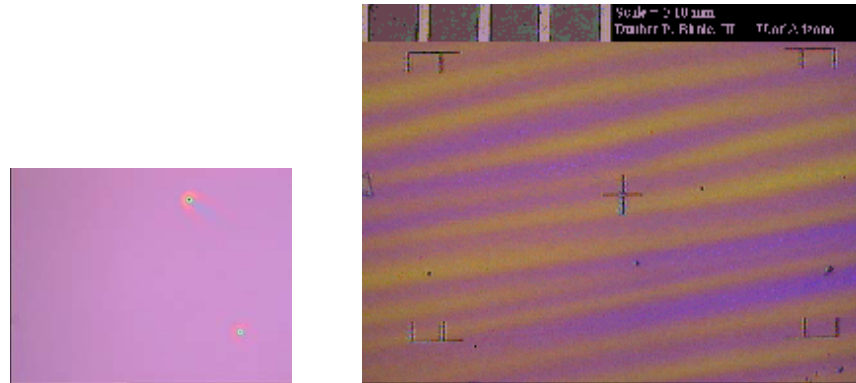


Figuur 10 De verschillende stadia van spin-coating 1) Aanbrengen van de oplossing, 2) Rotatie bij hoge snelheid leidt tot dunnere film 3) Evaporatie van het solvent

Om een uniforme afzetting van de film te bekomen, moet het substraat voldoende bevochtigd worden door de oplossing. Dit houdt in dat de contacthoek van de oplossing met het substraat voldoende klein moet zijn. Om de bevochtiging te verbeteren kan men aan de oplossing oppervlakactieve stoffen, wetting agents, toevoegen of de zuiverheid van het substraat verbeteren door een intense reiniging (zie ook hoofdstuk 6).

Tal van macroscopische defecten, die de uniformiteit verstoren, kunnen optreden in de gesponnen film. Een eerste voorbeeld zijn kometen (Figuur 11a, BLT film LUC/IMEC). Deze ontstaan doordat relatief grote, vaste deeltjes de normale vloeit van de oplossing over het substraat verstoren. Indien de deeltjes afkomstig zijn uit de omgevingslucht of uit de oplossing, kan dit probleem eenvoudig opgelost worden door te werken in een zuiverder omgeving zoals een clean-room of door de oplossingen te filtreren vlak voor aanbrengen op het substraat. Een ander veel voorkomend defect zijn strepen (Eng. striations), radiaal georiënteerde lijnen van diktevariatie (Figuur 11b, [41]). Hun ontstaan is gerelateerd aan variaties in oppervlaktespanning die ontstaan door selectieve verdamping van de componenten met de hoogste dampspanning. Er wordt meer materiaal aangetrokken naar de zones waar de oppervlaktespanning hoger is, wat leidt tot een lokale toename in de filmdikte. Tenslotte komen ook substraatrandoeffekten voor. De randen van het substraat vertonen meestal een slechte uniformiteit doordat de vloeistof die centrifugaal over het substraat beweegt tijdens het spinnen, aan de randen blijft hangen door de oppervlaktespanning.

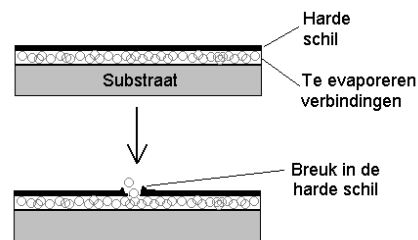
Dit resulteert in een dikkere rand. Wanneer het gebruikte substraat bovendien niet rond is, maar bijvoorbeeld vierkant, dan zal de luchtstroom over de hoeken geperturbeerd zijn, wat aanleiding geeft tot bijkomende non-uniformiteit.



Figuur 11 Optische microscoopopname van kometen (BLT film LUC) en strepen (uit [41])

De vers afgezette, “natte” film is vergelijkbaar met een gel. Hij bevat dus nog steeds organische componenten en is amorf. Om de film te transformeren tot een oxidelaag is het bijgevolg noodzakelijk een thermische behandeling uit te voeren waarmee eventueel achtergebleven solvent en organische verbindingen verwijderd worden en uiteindelijk de kristallisatie geïnduceerd wordt. Tijdens deze behandeling zal de film sterk krimpen en densifiëren. De thermische ontbinding van de precursorfilm zal meestal gebeuren op een verwarmplaat (hotplate). Deze heeft als voordelen een snellere doorstroming van stalen, een toegenomen reproduceerbaarheid en minder contaminatie met partikels in vergelijking met een convectie-oven. De belangrijkste reden voor het gebruik van verwarmplaten is echter het vermijden van het huid-effect (Eng. Skin effect) dat geïllustreerd wordt in

Figuur 12. In een oven zal het oppervlak sneller dan de bulk van de films drogen waardoor een harde schil gevormd wordt vooraleer alle te evaporeren verbindingen in de onderliggende lagen zijn verdampt. Wanneer deze door de schil breken, zullen er scheurtjes in de film ontstaan. Hierdoor wordt de uniformiteit verbroken wat desastreuze gevolgen zal hebben voor de eigenschappen.

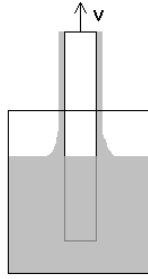


Figuur 12 Huid-effect

Zoals blijkt uit het grote aantal voorbeelden in de literatuur is spin-coating de meest gebruikte methode voor CSD [42-45].

2.2.2.2.2 Dip-coating

Dip-coating is de techniek waarbij een dunne film bekomen worden door onderdompelen van het substraat in de precursoroplossing, gevolgd door zeer traag optrekken aan een gecontroleerde snelheid (Figuur 13). De filmdikte wordt beïnvloed door precursor-eigenschappen, zoals viscositeit, oppervlaktespanning en dampdruk, maar ook door de retractiesnelheid (v) en optrekhoek. De filmdikte is bij constante temperatuur en relatieve vochtigheidsgraad, recht evenredig met $v^{2/3}$, waarbij in de evenredigheidsconstante de andere factoren vervat zitten [46].



Figuur 13 Voorstelling van het dip-coatingproces

Het is mogelijk om allerhande substraatgeometrieën te coaten met deze techniek, zoals buizen en dergelijke. Bovendien is het mogelijk om grote oppervlakken in één keer te bedekken. De bedekking gebeurt aan beide zijden van het substraat.

Net zoals bij spin-coating wordt de film vervolgens onderworpen aan een thermische behandeling.

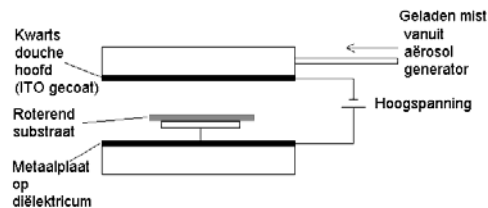
2.2.2.2.3 *Liquid source misted chemical deposition (LSMCD)*

LSMCD combineert de voordelen van spin-coating, zoals eenvoud, goede controle over de stoichiometrie en superieure (elektrische) eigenschappen, met de voordelen van CVD zoals conformele bedekking. Deze depositietechniek gebruikt dezelfde precursoren als degene die gebruikt worden voor spin-coating. De precursor wordt omgezet tot een aërosol, dat door een draaggas naar de depositiekamer wordt overgebracht. Daar gebeurt depositie op een substraat dat roteert om een goede uniformiteit te bekomen. De rotatie is voldoende traag om centrifugale bewegingen van de vloeistoffilm te voorkomen.

De depositiesnelheid werd opgedreven op twee manieren.

- 1 In de eerste plaats door gebruik te maken van een hoge-massaoutput aerosolgenerator en door het geven van een lading aan de deeltjes in het aerosol.
- 2 In de tweede plaats door gebruik te maken van een verticale aërosolstroom en aanleggen van een elektrisch veld, waardoor de collectie-efficiëntie op de wafers werd verbeterd [47].

Een schematische voorstelling van de proceskamer wordt gegeven in Figuur 14. Gezien de techniek nog maar recent ontwikkeld werd, zijn er weinig voorbeelden van toepassingen in de dunne-filmdepositie gegeven in de literatuur. Desondanks zou deze techniek zeer belangrijk kunnen worden in de toekomst.



Figuur 14 Schematische voorstelling van LSMCD proceskamer, uit [47]

Referenties

1. A.D. Rae, J.G. Thompson, R.L. Withers en A.C. Willis; Structure Refinement of commensurately modulated bismuth titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Acta Crystallographica*, **1990**, B46, 474.
2. T. Takenaka en K. Sakata; Electrical properties of grain-oriented ferroelectric ceramics in some lanthanum modified layer-structure oxides. *Ferroelectrics*, **1981**, 38, 769.
3. R. Aoyagi, H. Takeda, S. Okamura en T. Shiosaki; Crystal growth and characterization of lanthanum substituted bismuth titanate single crystals. *Japanese Journal of Applied Physics Part I-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, **2001**, 40, 5671.
4. D. Segal; *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*; University Press: Cambridge, 1989
5. M. Kakihana; Invited review: "Sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1996**, 6, 7.
6. A.Q. Jiang, G.H. Li en L.D. Zhang; Dielectric study in nanocrystalline $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ prepared by chemical coprecipitation. *Journal of Applied Physics*, **1998**, 83, 4878.
7. C. Jovalekic en S. Stevic; A study of ferroelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics prepared from chemically derived powders. *Ferroelectrics*, **1992**, 132, 185.
8. M.P. Pechini U.S. Patent No. 3 **330**: United States, 1967; pp 697.
9. R.W. Schwartz; Chemical solution deposition of perovskite thin films. *Chemistry of Materials*, **1997**, 9, 2325.
10. Y. Narendar en G.L. Messing; Mechanisms of phase separation in gel-based synthesis of multicomponent metal oxides. *Catalysis Today*, **1997**, 35, 247.
11. L. Ma, C.M. Beck en D.A. Payne; Chemical synthesis and processing of bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) electroceramics in thin-layer form by a sol-gel method. *British Ceramic Proceedings*, **1994**, 52, 45.
12. A.V. Prasada Rao, A.I. Robin en S. Komarneni; Bismuth titanate from nanocomposite and sol-gel processes. *Materials Letters*, **1996**, 28, 469.
13. H. Gu, C. Dong, P. Chen, D. Bao, A. Kuang en X. Li; Growth of layered perovskite $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films by sol-gel process. *Journal of Crystal Growth*, **1998**, 186, 403.
14. Y. Kageyama, T. Yoshida, Y. Mitsushima, K. Suzuki en K. Kato; Ferroelectric properties of alkoxy-derived lanthanum-modified bismuth titanate thin films. *Integrated Ferroelectrics*, **2001**, 36, 173.
15. U. Chon, H.M. Jang, S.H. Lee en G.C. Yi; Formation and characteristics of highly c-axis-oriented $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ and $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ substrates. *Journal of Materials Research*, **2001**, 16, 3124.
16. D. Wu, A.D. Li, T. Zhu, Z.F. Li, Z.G. Liu en N.B. Ming; Processing- and composition-dependent characteristics of chemical solution deposited $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films. *Journal of Materials Research*, **2001**, 16, 1325.
17. J.-P. Jolivet, M. Henry en J. Livage; *Metal oxide chemistry and synthesis - From solution to solid state*; John Wiley & Sons, 2000
18. J. Livage, M. Henry en C. Sanchez; Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, **1988**, 18, 259.
19. Y. Narendar. In *Regulating oxide crystallization from Pb, Mg, Nb-carboxylate gels - Thesis in materials science and engineering*, Pennsylvania State University, 1996.
20. J.C. Huling en G.L. Messing; Chemistry-crystallization relations in molecular mullite gels. *Journal of Non-crystalline Solids*, **1992**, 104, 1.
21. S. Hirano en T. Yogo; Synthesis of highly oriented lead zirconate-lead titanate film using metallo-organics. *Journal of the American Ceramic Society*, **1992**, 75, 2785.
22. *Crystal structures of principal ceramic materials*. In *Materials Science and Technology Vol. 11: Structure and properties of ceramics*; R.W. Cahn, P. Haasen en E.J. Kramer Eds.; VCH

- publishers, 1994.
23. O. Auciello en R. Ramesh; Laser-ablation deposition and characterization of ferroelectric capacitors for nonvolatile memories. *MRS Bulletin*, **1996**, 21, 31.
 24. K.K. Schuegraf; *Handbook of thin film deposition processes and techniques - Principles, methods, equipment and applications*; Noyes Publications: Park Ridge, New Jersey, USA, 1988
 25. S. Choopun, T. Matsumoto en T. Kawai; Low-temperature growth of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ epitaxial films on SrTiO_3 (001) and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (001) single crystals by laser molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, **1995**, 67, 1072.
 26. D. O'Neill, G. Catalan, F. Porrás, R.M. Bowman en J.M. Gregg; Thin film ferroelectrics for capacitor applications. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, **1998**, 9, 199.
 27. D.Y. Wang, J.S. Zhu, H.L.W. Chan en C.L. Choy; Ferroelectric $\text{Bi}_{3.99}\text{Ti}_{2.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_{12}$ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Integrated Ferroelectrics*, **2002**, 45, 161.
 28. B.H. Park, T.W. Noh, J. Lee, C.Y. Kim en W. Jo; Pulsed laser deposition of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films and their anomalous imprint characteristics. *Integrated Ferroelectrics*, **1997**, 14, 181.
 29. H.N. Lee, D. Hesse, N. Zakharov en U. Gosele; Ferroelectric $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films of uniform a-axis orientation on silicon substrates. *Science*, **2002**, 296, 2006.
 30. W. Jo en T.W. Noh; Growth of highly oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (104) thin films on Al_2O_3 (001) substrates using pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, **1994**, 65, 2780.
 31. S.D. Bu, B.S. Kang, B.H. Park en T.W. Noh; Composition dependence of the ferroelectric properties of lanthanum-modified bismuth titanate thin films grown by using pulsed-laser deposition. *Journal of the Korean Physical Society*, **2000**, 36, L9.
 32. T.W. Noh, W. Jo, H.-J. Cho, S.-H. Lee, S. T.K., M.S. Ryu en S.-I. Kwun; Oxide ferroelectric thin films prepared by the pulsed laser deposition. *Journal of the Korean Physical Society (proc. suppl.)*, **1994**, 27, S34.
 33. M. Yamaguchi en T. Nagatomo; Preparation and properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films grown at low substrate temperatures. *Thin Solid Films*, **1999**, 348, 294.
 34. W. Jo; Structural and ferroelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on IrO_2 prepared by rf magnetron sputtering. *Applied Physics A*, **2001**, 72, 81.
 35. M. de Keijser en G.J.M. Dormans; Chemical vapor deposition of electroceramic thin films. *MRS Bulletin*, **1996**, 21, 37.
 36. T. Watanabe, H. Funakubo en K. Saito; Ferroelectric property of epitaxial $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films prepared by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Materials Research*, **2001**, 16, 303.
 37. M. Schuisky, R. Skoog en A. Harsta; Epitaxial growth of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ on a- Al_2O_3 (012) substrates by CVD using metal chloride precursors. *Chemical Vapor Deposition*, **2000**, 6, 177.
 38. D.A. Neumayer, P.R. Duncombe, R.B. Laibowitz, T. Shaw, R. Purtell en A. Grill; Growth of bismuth titanate films by chemical vapor deposition and chemical solution deposition. *Integrated Ferroelectrics*, **1998**, 21, 331.
 39. T. Watanabe, H. Funakubo, M. Osada, Y. Noguchi en M. Miyayama; Effect of co-substitution of La and V in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on the low-temperature deposition. *Applied Physics Letters*, **2002**, 80, 100.
 40. D.E. Bornside, C.W. Macosko en L.E. Scriven; On the modeling of spin coating. *Journal of Imaging Technology*, **1987**, 13, 122.
 41. cited 2003, B. Dunbar, Common defects found when spin coating. [Available online from www.mse.arizona.edu/faculty/birnie/Coatings/Defects.htm.]
 42. K.S. Hwang, H.A. Park, S. Byeong, B.A. Kang en Y.H. Kim; Growth of the bismuth titanate films on textured oxide electrode by the spin coating-pyrolysis. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2002**, 23, 67.
 43. T. Sato, T. Kuroiwa, K. Sugahara en H. Ishiwara; Preparation of $\text{Bi}_{3.25+x}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12+y}$ films on ruthenium electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes &*

- Review Papers*, **2002**, *41*, 2105.
44. P.C. Joshi, A. Mansingh, M.N. Kamalasanan en S. Chandra; Structural and optical properties of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films by sol-gel technique. *Applied Physics Letters*, **1991**, *59*, 2389.
 45. D. Wu, A. Li en T. Zhu; Ferroelectric properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared by chemical solution deposition. *Journal of Applied Physics*, **2000**, *88*, 5941.
 46. H.K. Pulker; *Coatings on Glass*; second impression ed.; Elsevier Science Publishing Company: New York, 1984
 47. N. Solayappan, L.D. McMillan, C.A.P. DeAraujo en B. Grant; Second generation liquid source misted chemical deposition (LSMCD) technology for ferroelectric thin films. *Integrated Ferroelectrics*, **1997**, *18*, 127.