

Jaar 2004

Faculteit Wetenschappen

Titel

Studie van de waterige oplossing-gel methode voor de bereiding van
ferro-elektrisch lanthaan gesubstitueerd bismuttitanaat

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

Naam

An Hardy

Promotor: Prof. dr. J. Mullens

Co-promotoren: Prof. dr. em. L.C. Van Poucke
Dr. M.K. Van Bael

Voorzitter van de jury

Prof. dr. F. Dumortier,
Vice rector, LUC

Promotor

Prof. dr. J. Mullens, IMO-AS, LUC

Co-Promotoren

Prof. dr. em. L.C. Van Poucke, IMO-AS, LUC
Dr. M.K. Van Bael, IMO-AS, LUC

Leden van de jury

Dr. H. Van den Rul, IMO-AS, LUC
Dr. J. D'Haen, IMO-MAF, LUC
Dr. ir. D. Wouters, IMEC
Prof. dr. K. Binnemans, KULeuven
Prof. dr. L. Moens, Ugent

Dankwoord

Zoals bij de meeste dingen des levens, gaat men het laatste stukje van de weg alleen. Dit was ook zo bij het afronden van mijn doctoraatsonderzoek: het schrijven van de thesis. Ik ben echter heel gelukkig te hebben mogen ondervinden dat dit enkel voor het allerlaatste stukje het geval was. Doorheen de jaren heb ik immers heel veel steun gekregen van professoren, collega's en familie, waarvoor ik hen hier wil bedanken.

In de eerste plaats wil ik mijn promotor, professor Mullens, bedanken. Vooreerst omwille van zijn overtuigingskracht die mij deed besluiten terug te keren naar het LUC na mijn licentiaatsstudies: ik heb er geen moment spijt van gehad. Verder ben ik hem zeer erkentelijk voor de motivatie die hij gaf en zijn rotsvaste geloof in al zijn doctorandi. Professor Van Poucke ben ik zeer dankbaar omwille van zijn uitgebreide kennis, die zich veel verder uitstrekt dan alleen het anorganische vakgebied, waarvan we mochten profiteren tijdens de waardevolle discussies in de talrijke kermatvergaderingen. Mede dankzij zijn opmerkingen meen ik een gezonde kritische zin ontwikkeld te hebben.

Doctors Marlies en Heidi ben ik eveneens zeer veel dank verschuldigd, vooral omwille van de opbouwende kritiek en andere wetenschappelijke begeleiding zowel tijdens het uitvoeren van het experimentele werk als bij het presenteren ervan.

Natuurlijk zijn mijn collega's bijzonder belangrijk geweest voor de vorderingen van m'n onderzoek en voor het scheppen van een aangename werksfeer. Om alle redenen van dank voor jullie aan te halen zou ik een boek moeten schrijven minstens even dik als deze thesis, vandaar dat ik hier slechts enkele zaken aanhaal. Vooreerst wil ik dr. Kristof bedanken, vooral voor de initiatie in het labo (als ik er even bij nadenk heb jij mij bijna alle apparatuur leren bedienen!) maar ook voor de talrijke discussies omtrent precursorchemie en thermische ontbinding. Ook aan dr. Dirk Mondelaers, bij wie ik altijd terecht kon met wetenschappelijke, maar vooral ook met praktische en technische vragen, een welgemeende dankjewel. Natuurlijk ben ik de vele uurtjes die we samen aan de TEM hebben doorgebracht, op zoek naar het nietigste spoor van fasesegregatie, niet vergeten: nogmaals bedankt! Ook Elke en Dirk Vangenechten, de discipelen ;) van Dirk M. en J. D'Haen, mag ik hier niet vergeten te vermelden: bedankt voor het TEM werk op poeders en de X-TEM metingen. Daniël, bedankt voor de begeleiding in de clean-room van IMEC, in heel die periode dat ik de vereiste veiligheidstrainingen nog niet volbracht had. Ik kan me niet herinneren dat je ooit tegenzin hebt gehad (of hebt laten blijken ;)) om voor het ochtendgloren met me naar Leuven te rijden, waar we onze films spinden en RTP'den tot we murw waren (tot ik murw was alleszins...). Dr. Geert omwille van het grote aantal XRD metingen op poeders en filmen en de talrijke HT-XRD's (dit zijn understatements...) die je voor mij uitgevoerd hebt: duizendmaal dank. Verder wil ik je nog extra in de bloemetjes zetten omwille van de hulp bij de responsbepaling van het statistisch design. Aan alle "jongere" collega's (al zijn sommigen onder jullie tóch ouder dan ik ;)) Annick, Elke, Dirk V., Nadia, John, Ine, Jorge en Marjoleine: een heel erg warme dankjewel voor de vele aangename momenten!

Ook aan de mensen van FTO: Guy, Martine, Elsy, Olga en Yvo, wil ik een woord van dank richten, omdat jullie ervaring met de FTIR, MS, TGA en ICP-AES apparatuur er steeds voor zorgde dat de troubleshooting snel en efficiënt gebeurde! Natuurlijk wil ik ook Jos en Koen hierbij niet vergeten, die steeds klaarstonden als er dringend TG pannetjes nodig waren of een thermokoppel moest vervangen worden.

Voor het uitvoeren van talrijke studies van de BLT filmen en poeders met de raster elektronenmicroscopie wil ik dr. J. D'Haen, Hilde en Kris heel erg bedanken. Ook de extra input waardeer ik ten zeerste.

Wat de mensen van IMEC betreft, ben ik zeer veel dank verschuldigd aan dr. ir. Dirk Wouters, omwille van de begeleiding bij de uitwerking van de spin-depositie. Vooral Hans Vander Meeren wil ik ook heel erg bedanken, omdat je altijd onmiddellijk klaar stond om administratieve problemen met de badge te regelen, allerhande problemen op te lossen en niet in het minst ook voor de ontelbare topelektrodedeposities en anneals die je hebt uitgevoerd. Finally I would like to express my gratitude towards Ludovic Goux, for the measurements of a huge amount of hysteresis loops.

Ik wil hier ook de gelegenheid nemen om de dames van het secretariaat en vooral ook Christel bedanken voor het bereedden van de administratie die mijn onderzoek en deelname aan congressen met zich meebrachten.

Tenslotte, maar zeker niet het minst belangrijk, wil ik een woord van dank richten tot mijn familie. Mama, bedankt voor je steun, onder andere toen ik m'n studiekeuze moest maken: zonder jou was ik niet in het LUC begonnen. Papa, bedankt, jij was het die mijn interesse voor de exacte wetenschappen altijd hebt aangewakkerd. Vera, voor je kunst om te relativeren en dat over te brengen: bedankt.

Ook voor jou, Koen, heel heel erg bedankt voor je onvoorwaardelijke steun.

Publicaties

A. Hardy, D. Mondelaers, G. Vanhoyland, M.K. Van Bael, J. Mullens, L.C. Van Poucke;
The formation of ferroelectric bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) from an aqueous metal-chelate gel;

Journal of Sol-Gel Science and Technology, 26 1-3 (2003) 1103

A. Hardy, K. Van Werde, G. Vanhoyland, M. K. Van Bael, J. Mullens, L. C. Van Poucke;
Study of the decomposition of an aqueous metal-chelate gel precursor for $(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by means of TGA-FTIR, TGA-MS and HT-DRIFT; Thermochemica Acta 397 1-2 (2003) 143

A. Hardy, D. Mondelaers, M. K. Van Bael, J. Mullens, L. C. Van Poucke, G. Vanhoyland and J. D'Haen; *Synthesis of $(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by a new aqueous solution-gel route;* Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 905

An Hardy, Geert Vanhoyland, Marlies Van Bael, Jules Mullens, Lucien Van Poucke;
A statistical approach to the identification of determinant factors in the preparation of phase pure $(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ from an aqueous citrate gel;

Journal of the European Ceramic Society, ter perse

A. Hardy, D. Nelis, G. Vanhoyland, M.K. Van Bael, J. Mullens, L.C. Van Poucke, J. D'Haen, D.J. Wouters;

Aqueous CSD of ferroelectric $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) thin films;

Integrated Ferroelectrics, ter perse

A. Hardy, G. Vanhoyland, E. Geuzens, M.K. Van Bael, J. Mullens, L.C. Van Poucke, J. D'Haen;

Gel structure, gel decomposition and phase formation mechanisms in the aqueous solution-gel route to lanthanum substituted bismuth titanate;

Ingrediend (oktober 2003)

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;

Aqueous chemical solution deposition of ferroelectric thin films;

Integrated ferroelectrics, 45 (2002) 113

M. K. Van Bael, D. Nelis, D. Mondelaers, K. Van Werde, **A. Hardy**, H. Van den Rul, J. Mullens, L. C. Van Poucke, F. Frederix, D. Wouters;

Thin films and nanoparticles starting from aqueous precursor solutions;

“Shaping II; Proceedings of the second international conference on shaping of advanced ceramics, Gent, Belgium, October 24-26” Ed. by J. Luyten and J.-P. Erauw, Flemish Institute for Technological Research (Vito) (2002) 377

S. Marson, R. A. Dorey, Q. Zhang, R. W. Whatmore, **A. Hardy**, J. Mullens;

Direct patterning of photosensitive chemical solution deposition PZT layers;

Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 1925-1928

D. Nelis, D. Mondelaers, G. Vanhoyland, **A. Hardy**, K. Van Werde, H. Van den Rul, M.K. Van Bael, J. Mullens, L.C. Van Poucke, J. D'Haen;
Synthesis of strontium bismuth niobate ($SrBi_2Nb_2O_9$) using an aqueous acetate-citrate precursor gel: thermal decomposition and phase formation;
Thermochimica Acta, ter perse

Peter Vandabeele, **An Hardy**, Howell G.M. Edwards and Luc Moens;
Evaluation of a principal components based search algorithm for the Raman spectroscopic identification of the organic pigments in the 20th century artwork;
Applied Spectroscopy 55 5 (2001) 525

Inhoudsopgave

Samenstelling van de jury

Dankwoord

Lijst van publicaties

Inhoudsopgave

Ten geleide 1

1 Situering

1.1	Bismuttitanaat en vaste oplossingen	4
1.2	Eigenschappen	5
1.2.1	Ferro-elektrische eigenschappen	5
1.2.2	Thermische, mechanische en optische eigenschappen	8
1.3	Toepassingen	9
1.3.1	Niet-vluchtige ferro-elektrische geheugens	9
1.3.1.1	Ferro-elektrisch RAM (FeRAM)	9
1.3.1.2	Ferro-elektrische veld effect transistor (FeFET)	11
1.3.2	Pyro-elektrische sensoren	12
1.3.3	Piëzo-elektrische toepassingen	13
1.3.4	Optische modulatoren	13
	Referenties	15

2 Synthesemethodes voor (multi)metaaloxiden

2.1	Poedersynthese	18
2.1.1	Vaste-stofreactie	18
2.1.2	Co-precipitatie	19
2.1.3	Sol-gel synthese	20
2.1.3.1	Organische polymerisatieroutes	20
2.1.3.2	Anorganische polymerisatieroutes	22
2.1.3.2.1	Metaalion-alkoxiden in organische solventen	22
2.1.3.2.2	Metaalion-chelaten in water	24
	Hydrolysereacties	24

	Condensatiereacties	25
	Invloed van toevoegen van liganden	26
	2.1.3.2.3 Fase-segregatie tijdens gelthermolyse en kristallisatie van het oxide	28
	Alcoholische sol-gel: gelthermolyse	29
	Waterige oplossing-gel: gelthermolyse	29
2.2	Dunne-filmdepositie	30
2.2.1	Fysische depositiemethoden	31
2.2.1.1	Moleculaire straal epitaxie (Molecular beam epitaxy, MBE)	31
2.2.1.2	Gepulseerde laser ablatie depositie (Pulsed laser ablation deposition, PLAD)	32
2.2.1.3	Sputter depositie	32
2.2.2	Chemische depositiemethoden	33
2.2.2.1	Chemische damp depositie (Chemical vapor deposition, CVD)	33
2.2.2.2	Oplossing depositie (Chemical solution deposition, CSD)	34
2.2.2.2.1	Spin-coating	34
2.2.2.2.2	Dip-coating	36
2.2.2.2.3	Liquid source misted chemical deposition (LSMCD)	37
	Referenties	38

3 Een waterige citratoperoxo-Ti(IV) precursor

3.1	Synthese van de waterige Ti^{4+} precursor	41
3.2	Reacties tijdens de vorming van de oplossing	42
	1ste stap: Hydrolyse van $Ti(OiPr)_4$ in water	42
	2de stap: oplossen in een mengsel van H_2O_2 en citroenzuur	43
	3de stap: pH-verhoging met NH_3	44
3.3	Studie van een kristallijn citratoperoxo-Ti(IV)-complex	46
3.3.1	Thermogravimetrische analyse	46
3.3.2	FTIR en FT-Raman spectrometrie	47
3.3.3	X-stralen diffractie	48
3.3.4	Structuur van het complex	49
3.4	Ti^{4+} -gelvorming en -structuur	50
3.5	Thermische ontbinding en oxidevorming	51
3.5.1	Thermische ontbinding van het Ti^{4+} -gel en het kristallijne citratoperoxo-Ti(IV)-complex	51
	Kamertemperatuur – 250°C	52
	250-450°C	55

	450-600°C	56
3.5.2	Kristallisatie van TiO ₂ vanuit de Ti ⁴⁺ precursor	56
3.6	Samenvatting en besluit	57
Referenties		58

4 Acetaat-citraatroute voor de synthese van BiT en BLT poeders

4.1	Synthese en geling van waterige Bi ³⁺ en La ³⁺ precursoren	60
4.1.1	Monometaalion-oplossingen	60
4.1.2	Monometaalion-gels	61
4.2	Synthese en geling van waterige precursoroplossingen voor BiT en BLT	63
4.3	Thermische ontbinding	64
4.3.1	Opname van referentieverbindingen met TGA-MS	65
4.3.2	Thermische ontbinding van een BLT-acetaat-citraatgel	67
4.3.2.1	Thermo-oxidatieve ontbinding in droge lucht	68
	Eerste (25-110°C) en tweede ontbindingsstap (110-260°C)	69
	Derde ontbindingsstap (260-420°C)	72
	Vierde ontbindingsstap (420-500°C)	72
4.3.2.2	Thermische ontbinding in inerte atmosfeer	73
	Eerste, tweede en derde ontbindingsstap (25-375°C)	74
	Vierde en verdere ontbindingsstappen (375-950°C)	75
4.3.3	Monometaalion-gelontbinding	75
4.3.3.1	Bi ³⁺ -acetaat-citraatgelontbinding	75
	Thermo-oxidatieve ontbinding van bismutacetaat	75
	Thermo-oxidatieve ontbinding van het Bi ³⁺ -acetaat-citraatgel	77
4.3.3.2	La ³⁺ -acetaat-citraatgelontbinding	78
	Thermo-oxidatieve ontbinding van lanthaanacetaat	78
	Thermo-oxidatieve ontbinding van het La ³⁺ -acetaat-citraatgel	79
4.3.4	Besluit	80
4.4	Homogeniteit tijdens de thermische ontbinding van het BiT-acetaat-citraatgel	81
4.5	Vorming van kristallijne fasen	82
4.5.1	Kristallisatie van bismutoxides uit de Bi ³⁺ -acetaat-citraatgel precursor	83
4.5.2	Kristallisatie van lanthaandioxymonocarbonaat en lanthaanoxide uit de La ³⁺ -acetaat-citraatgel precursor	84
4.5.3	Kristallisatie van BiT uit de acetaat-citraatgel precursor	84

4.5.4	Kristallisatie van BLT uit de acetaat-citraatgel precursor	87
4.6	Samenvatting en besluit	87
	Referenties	89

5 Citraatroute voor de synthese van BiT en BLT poeders

5.1	Synthese en gelering van waterige Bi ³⁺ - en La ³⁺ -citraat precursoroplossingen	92
5.1.1	Bi ³⁺ -citraat precursoroplossing	92
5.1.2	La ³⁺ -citraat precursoroplossing	93
5.2	Synthese en gelering van waterige precursoroplossingen voor BiT en BLT	94
5.3	Structuur van het citraatgel	95
5.4	Thermo-oxidatief ontbindingsmechanisme	97
5.4.1	Ontbinding van het metaalvrije ethanolammonium-ammoniumcitraatgel	98
5.4.2	Ontbinding van de M ⁿ⁺ - en BLT-citraatgels	102
5.5	Homogeniteit en fasevorming tijdens thermolyse van het BLT-citraatgel: TEM studie	105
5.6	In-situ studie van de vorming van kristallijne fase(n)	108
5.6.1	Kristallisatie van de Bi ³⁺ -citraatgel precursor	108
5.6.2	Kristallisatie van de La ³⁺ -citraatgel precursor	110
5.6.3	Kristallisatie van de BLT-citraatgel precursor	110
5.7	Optimalisatie van de kristallisatie van fasezuiver BLT	112
5.7.1	Keuze van factoren met eventuele invloed op de fasezuiverheid	113
5.7.2	Keuze van het experimenteel ontwerp: fractioneel factorieel ontwerp	114
5.7.3	Responsbepaling door poederkarakterisatie met XRD – Definitie van een kwaliteitsindicator	116
5.7.4	Dataverwerking - Identificatie van factoren bepalend voor de fasezuiverheid	118
5.7.4.1	Berekening van effecten – schatten van de impact van de factoren en groepen van interacties op de fasezuiverheid	118
5.7.4.2	Significantie van de geschatte effecten	120
5.7.5	Ontwarren van verstrengelde interacties	122
5.7.6	Interpretatie van de resultaten	123
5.7.6.1	Het effect van het gasdebiet	123
5.7.6.2	Het effect van precursorstoichiometrie	123
5.7.6.3	Het effect van de calcinatie-atmosfeer	124
5.7.6.4	Interacties	125
5.7.7	Beperkingen	127

5.7.8	Opschaling	128
5.8	Invloed van de calcinatie-atmosfeer op gelthermolyse en fasevorming	129
5.8.1	Invloed van de zuurstof-partieeldruk op gelthermolyse	129
5.8.2	Studie van het mechanisme van de fase-segregatie in zuurstof	130
5.8.2.1	Vibratoire spectra	130
5.8.2.2	Raster elektronenmicroscopie	131
5.8.2.3	Transmissie elektronenmicroscopie	134
5.8.2.4	Besluit	137
5.9	Samenvatting en besluit	137
	Referenties	139

6 Citraatroute voor de depositie van BiT, BLT en BLTV dunne films

6.1	Inleiding: spin-coating van waterige oplossingen	142
6.2	Een geschikte precursoroplossing: de citraatroute	143
6.3	Optimalisatie van de ferro-elektrische eigenschap P_r	144
6.3.1	Standaard werkwijze voor de depositie van dunne films	144
6.3.2	Invloed van de Bi^{3+} -stoichiometrie in de precursoroplossing	148
6.3.3	Reproduceerbaarheid	151
6.3.4	Invloed van de temperatuur van de laatste pyrolyse-stap (T(HP3))	152
6.3.5	Invloed van de kristallisatietemperatuur voor twee verschillende Bi^{3+} -overmaten	156
6.3.6	Invloed van de hoeveelheid gesubstitueerd La^{3+}	158
6.3.7	Invloed van de gedeeltelijke substitutie van Ti^{4+} door V^{5+} in BLT: BLTV dunne-filmdepositie	161
6.3.7.1	Synthese van een waterige V^{5+} precursoroplossing	161
6.3.7.2	BLTV dunne-filmdepositie en eigenschappen	164
6.3.8	Invloed van de kristallisatie-atmosfeer ($\%_{\text{vol}}(\text{O}_2)$)	166
6.3.9	Invloed van de opwarmingsnelheid: 0.5°C/s	168
6.3.10	Alternatieve methode voor verhogen van de filmdensiteit	169
6.4	Elektronenmicroscopische studie van de opbouw van een BLT-multilaag-film	170
6.5	Samenvatting en besluit	172
	Referenties	173

	Samenvatting en algemeen besluit	175
--	---	------------

Ten geleide

Het voorliggend doctoraatsonderzoek, gestart in het jaar 2000, spitste zich toe op de ontwikkeling van een nieuwe synthesesmethode voor lanthaan gesubstitueerd bismuttitanaat. De interesse voor dit materiaal was op dat ogenblik nog maar net opgelaaid door zijn mogelijke toepassing voor de productie van ferro-elektrisch RAM, zoals voor het eerst voorgesteld in Nature door Park et al. in 1999. Het onderzoek van Park et al. was een toonbeeld van hoe actief zoeken naar alternatieve materialen, in dit geval voor PZT en SBT, tot succes kan leiden. In de beginperiode waren er slechts een zeer beperkt aantal artikels omtrent dit materiaal beschikbaar. De ware explosie van dit aantal dat we in de voorbije jaren hebben opgevolgd, is een goede indicator van het toenemende praktische belang van dit materiaal. Er werd tevens voorspeld dat, naast het toepassingsgerichte onderzoek, de unieke eigenschappen van BLT zouden kunnen leiden tot nieuwe inzichten in fundamentele mechanismen, zoals deze die aan fatigue ten grondslag liggen.

Als synthesesmethode voor dit materiaal werd geopteerd voor een waterige oplossing-gel route. Dit hoofdzakelijk omwille van economische en ecologische overwegingen, maar ook omwille van haar relatieve onbekendheid in vergelijking met haar grote broer, de alcoholische sol-gel chemie, met wie zij een aantal voordelen gemeen heeft. Een belangrijke doelstelling van dit onderzoek was dan ook het verwerven van een inzicht in de chemische processen die zich voordoen tijdens multimetaaloxidesynthese via waterige oplossing-gel.

Dit proefschrift is ingedeeld in de volgende zes hoofdstukken.

In het *eerste hoofdstuk* wordt ter inleiding een beschrijving gegeven van het bestudeerde elektrokeramische materiaal en zijn eigenschappen, waarop een aantal toepassingen gebaseerd zijn.

Ook het *tweede hoofdstuk* maakt nog deel uit van de inleiding. Hierin wordt een kort overzicht gegeven van droge en natte synthesesmethodes voor multimetaaloxide poeders, gevolgd door een korte toelichting bij de belangrijkste dunne-filmdepositietechnieken, opgedeeld in fysische en chemische methodes. De afzetting van dunne lagen is immers noodzakelijk voor het evalueren van de eigenschappen van het materiaal in functie van de toepassingen.

In *hoofdstuk 3* wordt de aangewende waterige Ti(IV) precursor besproken. De synthesesmethode wordt eerst uiteengezet. Vervolgens worden de reacties die optreden in de oplossing en uiteindelijk leiden tot de vorming van het wateroplosbare citratoperoxo-Ti(IV)-complex uitgediept. Daarna wordt de structuur van het uitgekristalliseerde complex besproken, gevolgd door toelichtingen bij de gelering van de precursoroplossing en de structuur van het ontstane gel. Tot slot worden de mechanismen die optreden tijdens thermische ontbinding en de vorming van het kristallijne oxide vanuit het Ti(IV)-gel en het kristallijne complex voorgesteld. Hierbij werd steeds gesteund op de experimentele resultaten van verschillende complementaire technieken, die een brede basis voor de interpretaties vormden.

In het volgende *hoofdstuk 4* wordt de, chronologisch, eerste route die onderzocht werd voor de synthese van de multimetaaloxiden, BiT en BLT, uiteengezet. Deze route was de acetaat-citraatroute. De synthese en gelering van monometaalion precursoren voor Bi^{3+} en

La^{3+} wordt eerst toegelicht. Vervolgens wordt de synthese en gelering van multimetaalion precursoroplossingen voor BiT en BLT besproken.

Nadien volgt een diepgaande analyse van de thermische ontbindingsmechanismen die optreden tijdens omzetten van het multimetaalion-gel tot het oxide. De geldecompositie werd bestudeerd zowel in aanwezigheid van zuurstof, namelijk in droge lucht, als in inerte atmosfeer. Op deze manier werd bijkomende informatie omtrent de rol van zuurstof tijdens de optredende processen bekomen. De ontbinding van de monometaalion precursorgels van Bi^{3+} en La^{3+} wordt hier eveneens besproken, voor zover zij verschillen van de ontbinding van het multimetaalion-gel. Er wordt eveneens een vergelijking gemaakt met de ontbinding van de acetaatstartproducten.

Gezien het grote belang van het behoud van de homogeniteit zowel bij gelvorming als tijdens het verloop van de thermische ontbinding voor de vorming van fasezuiver en compositioneel homogeen multimetaaloxide, wordt de evolutie hiervan gecontroleerd met transmissie elektronenmicroscopie.

Tot slot wordt de evolutie van kristallijne oxide- en andere fasen tijdens de thermische behandeling van de amorf gel precursoren nagegaan door middel van hoge temperatuur - XRD.

In *hoofdstuk 5* wordt een tweede route voor de synthese van BiT en BLT poeders behandeld, met name de citraatroute. De Ti(IV) precursor is hier onveranderd, maar voor Bi^{3+} en La^{3+} werden citraat precursoren bereid ter vervanging van de acetaat precursoren. De synthese en gelering van deze monometaalion precursoren wordt besproken, gevolgd door de multimetaalion precursoren.

De resultaten van studies van de thermische ontbinding van monometaalion-, multimetaalion- zowel als metaalvrije gels worden vervolgens behandeld.

Net zoals voor het multimetaalion-acetaat-citraatgel, wordt ook hier de evolutie van de precursorhomogeniteit tijdens de thermische behandeling gevolgd door middel van transmissie elektronenmicroscopisch onderzoek.

De fasevorming werd in-situ bestudeerd door middel van hoge temperatuur X-stralen diffractie.

Voor de optimalisatie van de kristallisatie van fasezuiver BLT werd een statistische aanpak gekozen. Hierbij werd de fasezuiverheid relatief uitgedrukt door middel van een kwaliteitsindicator. Door middel van het uitvoeren en verwerken van een fractioneel factorieel ontworpen experiment, werden de belangrijkste van de onderzochte factoren met een mogelijke invloed op de fasezuiverheid geïdentificeerd. Om verstrengelde interacties te ontwarren en een diepgaander inzicht te verkrijgen werd een kleiner, tweede experimenteel ontwerp uitgevoerd. Door combinatie van de nieuwe resultaten met de eerste, konden ook de belangrijkste optredende interacties geïdentificeerd worden. Vervolgens wordt de fysische betekenis van de bekomen resultaten geïnterpreteerd. Hierna worden enkele beperkingen van de gebruikte methode aan het licht gebracht. Ook een lichte opschaling van het proces komt aan bod.

Voortbordurend op de resultaten uit het experimenteel ontwerp wordt vervolgens de invloed van de calcinatie-atmosfeer op gelthermolyse en fasevorming toegelicht. Hiertoe wordt gebruik gemaakt van thermische analyse, vibrationele spectrometrie en elektronenmicroscopie.

In het *zesde hoofdstuk*, dat tevens het laatste is, wordt de depositie van dunne films van gesubstitueerd BiT toegelicht. Eerst worden een aantal argumenten aangehaald waarom de citraat precursoroplossing de meest geschikte is voor CSD. Vervolgens wordt een

standaard werkwijze voor de depositie van uniforme, weinig poreuze BLT dunne films met ferro-elektrische eigenschappen voorgesteld. Dit wordt gevolgd door een optimalisatie van de ferro-elektrische eigenschap P_r . Achtereenvolgens wordt de invloed van de Bi^{3+} -stoichiometrie in de precursoroplossing, de temperatuur van de laatste pyrolysestap, de kristallisatietemperatuur, de La^{3+} -substitutiegraad, de co-substitutie met V^{5+} , de kristallisatie-atmosfeer en de opwarmnelheid tijdens kristallisatie besproken. Verder werd ook de reproduceerbaarheid van deze BLT dunne-filmdepositie nagegaan. Tot slot werd eveneens een alternatieve methode voor de fabricage van BLT films met hoge dichtheid uitgetest. De opbouw van de multilaag-structuur werd bestudeerd door middel van elektronenmicroscopie.