

Cursus Vastestofchemie – 2004

Cursus i.o.v. AGFA

Doelpubliek en vereiste voorkennis

Deze opleiding richt zich in eerste plaats tot de personeelsleden van de productontwikkelingsgroep van de medische divisie van AGFA. De cursus staat echter ook open voor geïnteresseerde externen. Via deze cursus willen wij mensen die in de praktijk met vaste stofchemie te maken krijgen een stevige theoretische achtergrond bieden m.b.t. deze onderzoekstak. Als deelnemer hebt u een opleiding genoten met een chemische inslag (chemicus, laborant, ...) of een gelijkwaardige kennis door ervaring. Meerbepaald wordt voorkennis verondersteld omtrent de chemische binding en de grondslagen van de thermodynamica.

Programma

De cursus bestaat uit 7 volle lesdagen (m.u.v. de 2 laatste lesdagen), met een frequentie van één dag per week (vrijdag) gedurende 7 opeenvolgende weken in april, mei en juni 2004. De volgende onderwerpen komen in de cursus aan bod (klik op een onderwerp voor meer informatie):

1. Inleiding tot de chemie van de vaste stoffen
2. Vaste stoffysica
3. Kwantumchemie van de vaste toestand
4. Synthese van vaste stoffen vanuit gasvormige, vloeibare en vaste toestand
5. Kinetica in de vaste toestand
6. Chemie van de alkali- en aardalkalighalogeniden
7. Analyse van elektrische en magnetische eigenschappen van magnetische stoffen
8. Kristallografie
9. Gevorderde XRD
10. Deklagen via CVD en PVD
11. Atmosferische depositie van deklagen
12. Thermische analysemethoden (TG, DTA) en TA gekoppelde technieken
13. DMA, TMA
14. Moderne Ramanspectroscopie voor identificatie van vaste stoffen
15. XPS

1. Inleiding tot de chemie van de vaste stoffen

De cursus is bedoeld als een algemene inleiding tot het gebied van de vaste stofchemie. In dit eerste deel komen de volgende topics aan bod:

1. Algemeen overzicht van de cursus
2. Binding in metalen, semi-geleiders en isolatoren – bandstructuur
3. De aard van kristallijne vaste stoffen
4. De onvolmaakte vaste toestand

5. Diffusie
6. Fase-equilibria en fase-diagrammen

2. Vaste stoffysica

De hedendaagse technologie steunt uitgebreid op de fysische eigenschappen van vaste stoffen. Enkel al op het vlak van data-manipulatie zijn elektrische en optische eigenschappen van halfgeleiders essentieel voor het verwerven, verwerken en communiceren van data terwijl opslag van data steunt op magnetische eigenschappen van vaste stoffen. Het cursusonderdeel 'vaste-stof fysica' wil laten zien hoe de moderne fysica op basis van de kwantummechanica inzicht geeft in de structuur en de eigenschappen van vaste stoffen die aan de basis liggen van al deze toepassingen van vaste stoffen.

1. Classificatie van vaste stoffen
2. Kristalstructuur en reciproke rooster: metallische vaste stoffen, ionaire vaste stoffen, covalente vaste stoffen.
3. Elektrische structuur van vaste stoffen: Sommerfeld-model voor metalen – energiebanden, Fermi-Dirac statistiek – metalen, halfgeleiders, isolatoren – manipulatie van de elektronische structuur.
4. Elektrische geleiding: effectieve massa – p-n junctie.
5. Optische eigenschappen: metalen versus halfgeleiders – opto-elektrische componenten.

*Referentie: W.A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids*, Dover – New York (1989)

3. Kwantumchemie van de vaste toestand

Een 'kristallijne' vaste stof is opgebouwd uit atomen. De aard en de schikking van deze atomen is bepalend voor de aard van de vaste stof. Het cursusonderdeel 'kwantumchemie van de vaste stof' wil laten zien hoe we op basis van de eigenschappen van de individuele atomen en de interacties (chemische binding) tussen naburige atomen de elektronische structuur en de eigenschappen van vaste stoffen kunnen begrijpen. De schematische opbouw van de les is als volgt:

1. Korte schets van de principes van de kwantummechanica: bedoeling is niet een cursus kwantummechanica te doceren, wel een beperkt operationeel kader aan te reiken waarbinnen de chemische binding en de binding in vaste stoffen kan begrepen worden.
2. Kwantummechanische beschrijving van de diatomaire chemische binding. Nadruk ligt op verband tussen elektronische eigenschappen van de atomen en het resulterend karakter van de gevormde chemische binding (covalent of polair).
3. Concept van energiebanden in vaste stoffen. Uitwerking voor homopolaire en heteropolaire vaste stoffen. Aandacht voor metalliciteit en polariteit.
4. Bespreking van trends in de elektronische structuur van verwante materialen (alkalimetalen, diamant-silicium-germanium, etc.) op basis van eigenschappen van de samenstellende atomen.
5. Invloed van de afmetingen van de vaste stoffen op de elektronische structuur: kwantum opsluiting in nanokristallen.

4. Synthese van vaste stoffen vanuit gasvormige, vloeibare en vaste toestand

In dit onderdeel worden verschillende syntheses technieken besproken, uitgaande van vaste/vloeibare/gasvormige precursoren. Bij elk onderdeel worden voor- en nadelen en mogelijkheden van de techniek bekeken. Verder wordt dieper ingegaan op morfologische eigenschappen zoals dichtheid, specifiek oppervlak, defecten en zal een inleiding gegeven worden over fase diagrammen.

1. Synthese vanuit vaste fase
 - a. Vaste fase-reacties en diffusie
 - b. Hoge-druk synthese
2. Synthese vanuit vloeibare fase
 - a. Vanuit oplossing
 - b. Vanuit smelt
3. Synthese vanuit gasfase
4. Fasediagrammen
 - a. Definities
 - b. Binaire fasediagrammen
 - c. Ternaire fasediagrammen
5. Morfologische eigenschappen
 - a. Specifiek oppervlak, BET
 - b. Dichtheid, Hg- en gaspyknometrie
 - c. Defecten

5. Kinetica in de vaste toestand

6. Chemie van de alkali- en aardalkalihalogeniden

7. Analyse van elektrische en magnetische eigenschappen van magnetische stoffen

In deze cursus wordt eerst een overzicht gegeven van verschillende types elektrische en magnetische eigenschappen van vaste stoffen. De belangrijkste technieken om deze eigenschappen te kwantificeren zullen besproken worden en enkele belangrijke specifieke gevallen worden nader toegelicht.

1. Elektrische eigenschappen van de vaste stof
 - a. Geleiders, isolatoren, halfgeleiders.
2. Magnetische eigenschappen van de vaste stof
 - a. Ferro, ferri en diamagnetisme
3. Analysemethoden
 - a. Bepaling van de weerstand, de stroomsterkte, Van der Pauw methode
 - b. Bepaling van de magnetische susceptibiliteit en magnetisatie via AC en DC metingen, Hall probe en SQUID, VSM, NMR.
4. Specifieke gevallen
 - a. Piezoëlektrische materialen, supergeleiders, GMR, ionengeleiding

8. Kristallografie

Deze lessen starten met een definitie van het begrip kristal. De driedimensionale periodieke schikking van de atomen laat ons toe een kleinste eenheidscel te definiëren. Wanneer we de kleinste eenheidscel vervangen door een punt, bekomen we het kristalrooster. De verschillende eigenschappen van een kristalrooster worden besproken. Daarna gaan we dieper in op de uitwendige vorm van kristallen. We leggen de relatie tussen de inwendige periodieke structuur en de aanwezigheid van kristalvlakken. De twee basiswetten van de geometrische kristallografie (de wet van Steno en de wet der rationale parameters) worden in deze context behandeld. Ook vertonen kristallen een opmerkelijke symmetrie. Hun symmetrie-elementen worden besproken en gegroepeerd tot de 32 kristallografische puntgroepen. Het invoeren van het symmetrie-element translatie laat ons dan toe de symmetrie van de kristalstructuur volledig te beschrijven. Hiervoor wordt het begrip ruimtgroepsymmetrie beschreven. Om deze beschrijving te illustreren wordt eerst het tweedimensionale geval besproken en daarna volgt de beschrijving in drie dimensies. Dit laat toe om uitgaande van de gegevens uit bijvoorbeeld een wetenschappelijke publicatie een projectie te maken van de eenheidscel horend bij een bepaalde kristalstructuur.

1. De kristallijne vaste stof
 - a. Inleiding
 - b. De eenheidscel
 - c. Hoe de driedimensionale opbouw voorstellen
 - d. Het kristalrooster en haar eigenschappen
2. De uitwendige vorm van kristallen
 - a. Inleiding
 - b. De kristalvlakken
 - c. Kristalsymmetrie
3. Puntgroepsymmetrie
 - a. Groepering tot puntgroepen
 - b. Het begrip puntgroep en de stereografische projectie
4. Ruimtgroepsymmetrie
 - a. Inleiding
 - b. De kristallografische tweedimensionale puntgroepen
 - c. De vorm van de eenheidscel
 - d. Types roosters
 - e. De vlak en ruimtgroepen
5. Kristalstructuren en de 230 ruimtgroepen
 - a. Inleiding De 230 ruimtgroepen: een overzicht
 - b. Voorbeelden
 - c. Wat leren kristalstructuren ons ?

9. Gevorderde XRD

1. Fase-identificatie met behulp van poederdiffractie
 - a. Effecten van preferentiële oriëntatie
 - b. Phi-scans, rocking curves, poolfiguren en ODF
 - c. Effect van eindige deeltjesgrootte: lijnverbreding
 - d. Effecten van roostervormingen (strain)
2. Structuurverfijning: de Rietveld methode

3. Experimentele technieken
 - a. Gevorderde detectietechnieken
 - b. X-stralenbuizen: vaste anode, roterende anode, microfocus
 - c. Synchrotronstraling: buigmagneten, undulators en wigglers; microdiffractie

10. Deklagen via CVD en PVD

Als inleiding wordt een overzicht van het toepassingsgebied van deklagen geschetst waarna het bedeklagen d.m.v. opdamptechnieken wordt behandeld. Vanuit de relatie opdampsnelheid versus dampdruk wordt aangetoond waar zich het zwakke punt van de opdamptechniek situeert. Ook de invloed van restgassen wordt besproken. In het tweede deel wordt ingegaan op de CVD (Chemical Vapour Deposition) techniek voor het aanbrengen van deklagen.

Vertrekkende vanuit het basisconcept van thermische CVD wordt dieper ingegaan op plasma geassisteerde CVD technieken. In het derde deel wordt terug een PVD (Physical Vapour Deposition) depositiemethode behandeld, namelijk sputterdepositie. Basisconcepten van het sputterproces, meer algemeen van de ion/vaste stof interactie worden aangebracht. Daarna wordt overgegaan tot het technisch-wetenschappelijke meest interessante aspect van sputtering, namelijk reactief sputteren. In dit laatste deel wordt uitvoeriger ingegaan op het reactieve sputterproces.

1. Inleiding
 - a. Waarom deklagen
 - b. Hoe afzetten van deklagen
2. Opdampen
 - a. Opdampsnelheid
 - b. Wat is kritisch in opdampen
 - c. Homogeneïteit van de deklagen
 - d. Invloed van restgassen
 - e. Substraattemperatuur
 - f. Hoe opdampen
 - g. Kwaliteit van deklagen
 - h. Reactief opdampen
3. Chemical Vapour Deposition (CVD)
 - a. Principes
 - b. Reactiesnelheid
 - c. Precursoren
 - d. Gestimuleerde CVD
4. Sputter DC-R.F.
 - a. Ion/vaste-stof interacties
 - b. Technieken ex-situ/in-situ ionen creatie
 - c. Diode sputteren
 - d. Triode sputteren
 - e. Magnetron sputteren
 - f. Gebalanceerd versus ongebalanceerd magnetron
 - g. De glimontlading
 - h. De botsingcascade
 - i. Reactief sputteren

11. Atmosferische depositie van deklagen

1. Synthese van precursoroplossingen via sol-gel methoden
 - a. Colloïdale methode
 - b. Anorganische polymeernetwerken
 - c. Organische polymeernetwerken
2. Depositie methoden
 - a. Dip-coating
 - b. Spin-coating
 - c. Spray-pyrolyse
 - d. Ink jet printing
 - e. Langmuir-Blodgett techniek
3. Bevochtiging, spreiding, groei

12. Thermische analysemethoden (TG, DTA) en TA gekoppelde technieken

1. On-line gekoppelde Thermogravimetrie – Massaspectrometrie
 - a. De techniek
 - b. Toepassingen en voorbeelden van TGA-MS experimenten
2. On-line gekoppelde Thermogravimetrie – Fourier Transform Infra Roodspectrometrie
 - a. De techniek
 - b. Toepassingen en voorbeelden van TGA-FTIR experimenten
3. Inschakelen van diverse analytische technieken door on-line en door off-line combinatie met thermische analyse
 - a. De werkwijze
 - b. Toepassingen en voorbeelden van on-line en off-line combinaties zoals TGA-TD-GC-MS (Thermogravimetrie – Opvang in solvent ofwel Adsorptie aan adsorbens zoals tenax gevolgd door thermische desorptie – Gaschromatografie – Massaspectrometrie)

13. DMA, TMA

Om de geschiktheid van materialen voor hun specifieke toepassingen te kennen, is de wetenschap van hun mechanische eigenschappen van groot belang. Binnen het bestek van de thermische analyse-technieken komen hiervoor twee mechanische methoden in aanmerking waarbij ofwel de aangewende krachten constant worden gehouden (TMA) of worden gevarieerd (DMA).

Thermomechanische analyse is in principe een heel eenvoudige maar een uiterst belangrijke analysetechniek bij de karakterisering van vaste stoffen. Bij TMA experimenten wordt de vervorming – over het algemeen de lengteverandering – van een materiaal gemeten en doorgaans levert dit als belangrijkste resultaat de thermische expansie van het monster op. Daarnaast zijn ook andere mechanische en niet mechanische eigenschappen met deze techniek te achterhalen, zoals faseovergangen, sintereffecten, ...

De techniek van dynamisch mechanische analyse biedt de mogelijkheid om modulus en demping van materialen te volgen in functie van tijd, temperatuur of oscillatie frequentie door deze te vervormen onder een oscillerende belasting. Dynamisch mechanische karakterisatie van materialen is van groot belang omdat deze materialen in hun dagelijkse toepassingen onderhevig zijn aan een variatie van belastingen. Vergaande mechanische

analyses zijn bijgevolg onontbeerlijk bij de studie, optimalisatie en kwaliteitscontrole van materialen.

De beide technieken zullen achtereenvolgens in het kort worden voorgesteld en de instrumentatie en de voornaamste toepassingen zullen telkens worden besproken.

14. Moderne Ramanspectroscopie voor identificatie van vaste stoffen

Aan de hand van enkele voorbeelden van Raman spectroscopisch onderzoek, uit onderzoekslaboratoria en uit de industrie, wordt aangetoond hoe Ramanspectroscopie nuttig kan zijn voor de moleculair spectroscopische analyse van vaste stoffen. Er wordt dieper ingegaan op de instrumentatie en op enkele data verwerkingstechnieken. Er wordt duidelijk gemaakt hoe de techniek geïmplementeerd kan worden om verschillende type-probleemstellingen te benaderen.

1. Inleiding: theoretische aspecten van Raman spectroscopie
2. Meetopstellingen en instrumentatie
3. Vergelijking van Raman spectroscopie met andere methoden
4. Voorbeelden van Raman spectroscopie uit onderzoekslaboratoria en industrie

15. XPS

In deze les wordt eerst kennis gemaakt met de principes van XPS. Dit omvat zowel de instrumentale aspecten als de fysische. Daarna worden de elementaire grootheden zoals bindingsenergie, chemische shift, oplading, stralingsschade, Auger parameter aangebracht. Vervolgens wordt ingegaan op de verschillende methoden die kunnen gebruikt worden bij de interpretatie van de waargenomen spectrale fenomenen.

Toepassingen in katalyse, oppervlakstudies en chemische structurele chemie worden gegeven. Tenslotte worden de nieuwste ontwikkelingen in XPS instrumentatie voorgesteld zoals beeldvorming, small spots XPS, ARPES en diffractie.

1. Origin of XPS
2. The XPS process
3. The Auger process
4. Interpreting an XPS spectrum
 - a. Photolines and the reference problem
 - b. Auger spectra
 - c. Satellites
5. XPS chemical shifts
 - a. Relaxation
 - b. Potential model
6. Instrumentation
7. Quantitative analysis
8. New developments
 - a. Small spots
 - b. Imaging XPS
 - c. ARPES
 - d. XPD
9. Applications

Lesgevers

De lesgevers in deze cursus, allen specialisten inzake het onderwerp dat zij zullen bespreken, zijn:

Prof. dr. Roger De Gryse, UGent, Vkgr. Vaste-stofwetenschappen, onderzoeksgroep Oppervlakfysica en dunnen films

Prof. dr. Diederik Depla, UGent, Vkgr. Vaste-stofwetenschappen, onderzoeksgroep Oppervlakfysica en dunnen films

Prof. dr. Zeger Hens, UGent, Vkgr. Anorganische en fysische chemie, onderzoeksgroep halfgeleider-elektrochemie

Prof. dr. Serge Hoste, UGent, Vkgr. Anorganische en fysische chemie, onderzoeksgroep Vaste stofchemie en keramische halfgeleiders

Prof. dr. Jules Mullens, LUC, Vkgr. Scheikunde, Onderzoeksgroep Anorganische en fysische scheikunde, IMOA

Prof. dr. Dirk Poelman, UGent, Vkgr. Vaste-stofwetenschappen, onderzoeksgroep Dunne film elektroluminescentie en optische spectroscopie

Dr. Els Bruneel, UGent, Vkgr. Anorganische en fysische chemie, onderzoeksgroep Vaste stofchemie en keramische halfgeleiders

Dr. Isabel Van Driessche, UGent, Vkgr. Anorganische en fysische chemie, onderzoeksgroep Vaste stofchemie en keramische halfgeleiders

Dr. Peter Vandenabeele, UGent, Vkgr. Analytische chemie, onderzoeksgroep Archeometrie en analyse van kunstwerken

Dr. Christy De Meyer, UGent, Vkgr. Anorganische en fysische chemie, onderzoeksgroep Vaste stofchemie en keramische halfgeleiders

Praktische informatie

Plaats

De cursus vindt plaats in de gebouwen van AGFA, Septestraat 27, 2640 Mortsel. Met name in het auditorium van RDM gebouw 076/00/17.

Data

Alle sessies vinden plaats op vrijdagen.

2004	Topics	Lesgever
30 april	1. Inleiding tot de chemie van de vaste stoffen 2. Vaste stofchemie	Serge Hoste Zeger Hens
7 mei	3. Kwantumchemie van de vaste toestand 4. Synthese van vaste stoffen vanuit gasvormige, vloeibare en vaste toestand	Zeger Hens Isabel Van Driessche
14 mei	5. Kinetica in de vaste toestand 6. Chemie van de alkali- en aardalkalihalogeniden	NN. NN.
28 mei	7. Analyse van elektrische en magnetische eigenschappen van vaste stoffen 8. Kristallografie	Els Bruneel Diederik Depla
4 juni	9. Gevorderde XRD 10. Deklagen via CVD en PVD 11. Atmosferische depositie van deklagen	Dirk Poelman Roger De Gryse Isabel Van Driessche
11 juni	12. Thermische analysemethoden (TG, DTA) - TA gekoppelde technieken 13. DMA, TMA	Jules Mullens Christy De Meyer
18 juni	14. Moderne Ramanspectroscopie voor identificatie van vaste stoffen 15. XPS	Peter Vandenabeele Serge Hoste

Uren

Elke sessie loopt van 9u tot 12u20 en van 13u30 tot ongeveer 17u, m.u.v. de laatste 2 sessies. Tijdens voor- en namiddag is een pauze met dranken voorzien.

Cursusnota's

Elke lesgever verzorgt de cursusnota's bij zijn/haar lesonderdeel. De nota's horend bij een onderwerp worden uitgedeeld aan het begin van de dag waarop de betrokken les plaatsvindt.