

Mastergradsoppgave i
Materialer, Energi og
Nanoteknologi -
Materialfysikk

Per-Anders Hansen

**Syntese og
undersøkelse av
 Ca_2Si , Ca_2Sn , Mg_2Si
og Mg_2Sn som
solcellematerialer**

Omfang: 60 studiepoeng

KJEMISK INSTITUTT
Det matematisk-naturvitenskapelige
fakultet
UNIVERSITETET I OSLO

2. juni /2009



Forord

Denne oppgaven er en del av mastergradsstudie ”Materialer, Energi og Nanoteknologi”, studieretning Materialfysikk, ved Universitetet i Oslo. Det eksperimentelle arbeidet er utført ved Seksjon B ved Kjemisk Institutt og MiNaLab i perioden august 2007 til juni 2009.

Jeg vil først takke min hovedveileder professor Pavel Karen for all hjelp og støtte jeg har fått samt lærerike og hyggelige samtaler. Jeg vil også takke min medveileder professor Bengt Gunnar Svensson for å ha bistått meg i denne oppgaven. Takk for en unik mulighet til å prøve ut egne idéer og å organisere et forskningsprosjekt, samtidig med å utvikle meg selv akademisk. Det har vært utrolig lærerikt!

I tillegg vil jeg takke følgende personer for hjelpen jeg har fått gjennom oppgaven min. Renie Birkeland Nielsen for hjelp og innføring i bruk av kapillærprøver til XRD, Ole Bjørn Karlsen for opplæring og bruk av slipeutstyr, Michael Böttger og Kjetil Valset for opplæring og bruk av trykksintrer, og Augustinas Galeckas og Terje Finstad for utførelse av fotoluminescensmålinger. Uten dere ville jeg gått glipp av mange muligheter til å løse oppgaven min.

Videre vil jeg takke Kristoffer Robin Haug for å være en fantastisk idémessig sparringspartner og venn. Takk til Knut Bjarne Gansdrud, Erik Østreng, Jon Bratvold og resten av ALD-gruppa for å ha noen å distrahere i disse to årene. Jeg vil også sende en hilsen til Matthias Maerz som jeg har hatt gleden av å dele kontor med. Videre vil jeg takke de øvrige studenter og ansatte ved universitetet for et trivelig og faglig inspirerende miljø.

Til slutt vil jeg takke min familie for uvurderlig støtte og motivasjon. Dette har gitt meg muligheten til å fokusere på oppgaven og å gjøre mitt beste.

Universitetet i Oslo, mai 2009

Per-Anders Hansen

Sammendrag

Målet for denne oppgaven har vært å undersøke om halvlederene Ca_2Si , Ca_2Sn , Mg_2Si og Mg_2Sn kan ha egenskaper som gjør dem interessante for solceller. Disse egenskapene kan deles i to kategorier. Den første går på hvilke fysiske egenskaper materielene har, og om de på noen måte kan være fordelaktige i forhold til mer vanlige solcellematerialer. Den andre kategorien går på om deres kjemiske egenskaper og syntesemuligheter er problematiske eller overkommelige i forhold til solcelleforskning.

Denne oppgaven har dermed vært delt inn i to deler. Den første delen går ut på å syntetisere og karakterisere Ca_2Si , Ca_2Sn , Mg_2Si og Mg_2Sn med forskjellige metoder. Det er her blitt forsøkt å danne et bilde på hva som finnes av muligheter og fallgruver ved syntese og prøvepreparering av disse materialene. Dette inkluderer undersøkelser av deres reaktivitet overfor luft, fuktighet og andre kjemikalier og materialer. I tillegg er Mg_2Si og Mg_2Sn undersøkt for potensiell bruk som strukturmatriser for å konverteres til henholdsvis Ca_2Si og Ca_2Sn under kalsiumdamp.

Den andre delen går ut på å bestemme båndgapet til materialene. Dette er forsøkt gjort ved fotoluminescens- og resistivitetmålinger. Grunnet de kjemiske utfordringene ved syntesen og prøvepreparering av disse stoffene har brorparten av arbeidet gått med til den første delen.

Det ble funnet at det er relativt lett å syntetisere disse to materialene i pulverform, uten spesielt avansert utstyr. Pulvere er derimot ikke tilstrekkelig for mange undersøkelser. Tette prøver viste seg å være betydelig mer krevende å syntetisere. Dette er spesielt grunnet avdamping av kalsium som trer inn mellom 750 og 900 °C. Dette er en langt lavere temperatur enn det som kreves for en tett sintring av pulverene. Selv trykksintring er tilsynelatene ikke tilstrekkelig for å unngå dette. Dette kan til dels løses ved bruk av overskudd av kalsium i reaksjonsatmosfæren, men dette fører uheldigvis til en overflatefilm av kalsiummetall ved nedkjøling av prøven.

Ca_2Si reagerer sakte i fuktig luft, men ikke i tørr luft, mens Ca_2Sn reagerer raskt med fuktig og sakte med tørr luft. Grunnet dette ble det ikke prøvd å trykksintre Ca_2Sn , ettersom prøven blir eksponert for luft i noen minutter ved det utstyret som var tilgjengelig. Det ble også funnet at Ca_2Si svært lett absorberer hydrogen, mens dette var ikke merkbart for Ca_2Sn .

Tross vansker med prøvepreparering av disse materialene, ble til slutt båndgapet til Ca_2Si estimert eksperimentelt. Det er minst 1,3 eV.

Innholdsfortegnelse

| | |
|--|-----------|
| 1 Innledning | 1 |
| 1.1 Motivasjon for oppgaven..... | 1 |
| 1.2 Nåværende status på solcelleforskning | 3 |
| 1.2.1 Silisiumsolceller..... | 3 |
| 1.2.2 Tynnfilm..... | 4 |
| 1.2.3 Flerlagsceller..... | 4 |
| 1.2.4 Kvantedotter | 6 |
| 1.2.5 Kvantebrønn | 7 |
| 1.2.6 Celler for konsentrert lys..... | 7 |
| 1.2.7 Organiske/ polymer solceller..... | 7 |
| 1.2.8 Dye sensitized solar cells..... | 8 |
| 1.2.9 Retninger i videre utvikling | 9 |
| 1.3 Introduksjon til materialene valgt til oppgaven | 9 |
| 1.4 Mål med oppgaven..... | 11 |
| 2 Teori | 11 |
| 2.1 Syntese | 11 |
| 2.1.1 Fasediagrammer..... | 11 |
| 2.1.2 Termodynamikkdata..... | 15 |
| 2.1.3 Innhentede termodynamiske data..... | 19 |
| 2.1.4 Beregning av dannelsesentalpier til Ca_2Si , Ca_2Sn , Mg_2Si og Mg_2Sn | 20 |
| 2.1.5 Entalpier for reaksjoner mellom MgH_2 eller CaH_2 og Si eller Sn | 25 |
| 2.1.6 Entalpier for reaksjoner mellom Mg eller Ca og SiH_4 | 26 |
| 2.1.7 Beregning av dannesesentropier til Ca_2Si , Ca_2Sn , Mg_2Si og Mg_2Sn | 27 |
| 2.1.8 Beregnede Gibbs energier | 28 |
| 2.1.9 Beregnede partielltrykk | 30 |
| 2.2 Fysiske egenskaper | 37 |
| 2.2.1 Halvledere | 37 |
| 2.2.2 Ledningsevne i halvledere | 38 |
| 2.3 Måleteknikker | 40 |
| 2.3.1 Røntgendiffraksjon (XRD)..... | 40 |
| 2.3.2 Resistivitetsmålinger | 42 |
| 2.3.3 Fotoluminescens | 43 |
| 3 Drøfting av mulige synteseveier | 44 |
| 3.1 Synteser av bulkprodukter | 44 |
| 3.1.1 Subsolidussintring av grunnstoffer..... | 44 |
| 3.1.2 Smelteassistert sintring..... | 46 |
| 3.1.3 Selvepropagerende reaksjon mellom faste grunnstoffer..... | 46 |
| 3.1.4 Tribokjemi / ballmilling..... | 47 |
| 3.1.5 Trykksintring..... | 48 |
| 3.1.6 Spark Plasma Sintring..... | 49 |
| 3.1.7 Reaksjon mellom grunnstoffer hvor produktet krystalliseres fra smelte..... | 51 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.1.8 | <i>Fremstilling av enkrystaller fra fluks</i> | 53 |
| 3.1.9 | <i>Reaksjon mellom metalledamp og silisium eller tinn</i> | 54 |
| 3.1.10 | <i>Reaksjon mellom Ca(g) og Mg₂Si(s)</i> | 56 |
| 3.1.11 | <i>Reaksjon mellom hydrider og silisium- eller tinnpulver</i> | 57 |
| 3.1.12 | <i>Karbotermisk reduksjon</i> | 59 |
| 3.1.13 | <i>Metall-silan reaksjon</i> | 60 |
| 3.1.14 | <i>Metallhydrid-silan reaksjon</i> | 61 |
| 3.1.15 | <i>Reaksjon mellom pådampet M-lag og Si(s)</i> | 61 |
| 3.2 | Diskusjon av atmosfærer for reaksjoner med Mg, Ca, Si, Sn | 62 |
| 3.3 | Diskusjon av syntesemuligheter | 64 |
| 4 | Eksperimentell del | 68 |
| 4.1 | Utstyr, reaktanter og atmosfærer brukt i syntesen | 68 |
| 4.1.1 | <i>Reaktanter, forbindelser og atmosfærer</i> | 68 |
| 4.1.2 | <i>Utstyr i syntesene og kjemiforsøk</i> | 69 |
| 4.1.3 | <i>Utstyr for røntgenkarakterisering</i> | 69 |
| 4.2 | Syntese | 72 |
| 4.2.1 | <i>Ca₂Si</i> | 72 |
| 4.2.2 | <i>Ca₂Sn</i> | 76 |
| 4.2.3 | <i>Mg₂Si</i> | 77 |
| 4.2.4 | <i>Mg₂Sn</i> | 78 |
| 4.3 | Kjemisk reaktivitet | 78 |
| 4.3.1 | <i>Reaksjon med vanndamp</i> | 78 |
| 4.3.2 | <i>Reaksjon med tørr luft</i> | 79 |
| 4.3.3 | <i>Reaksjon med metanol</i> | 79 |
| 4.4 | Båndgapmålinger | 80 |
| 4.4.1 | <i>Fotoluminescens</i> | 80 |
| 4.4.2 | <i>Resistivitetsmålinger, ρ(T)</i> | 80 |
| 5 | Resultater | 81 |
| 5.1 | Syntese | 81 |
| 5.1.1 | <i>Ca₂Si</i> | 81 |
| 5.1.2 | <i>Ca₂Sn</i> | 85 |
| 5.1.3 | <i>Mg₂Si</i> | 88 |
| 5.1.4 | <i>Mg₂Sn</i> | 90 |
| 5.2 | Kjemisk reaktivitet | 92 |
| 5.2.1 | <i>Reaksjon med vanndamp</i> | 92 |
| 5.2.2 | <i>Reaksjon med tørr luft</i> | 96 |
| 5.2.3 | <i>Reaksjon med metanol</i> | 98 |
| 5.3 | Båndgapmålinger | 101 |
| 5.3.1 | <i>Fotoluminescens</i> | 101 |
| 5.3.2 | <i>Resistivitetsmålinger</i> | 101 |
| 6 | Diskusjon | 102 |

| | | |
|----------|------------------------------|------------|
| 6.1 | Syntese | 102 |
| 6.1.1 | Ca_2Si | 102 |
| 6.1.2 | Ca_2Sn | 102 |
| 6.1.3 | Mg_2Si | 103 |
| 6.1.4 | Mg_2Sn | 103 |
| 6.2 | Kjemisk reaktivitet | 103 |
| 6.2.1 | Ca_2Si | 103 |
| 6.2.2 | Ca_2Sn | 104 |
| 6.2.3 | Mg_2Si | 105 |
| 6.2.4 | Mg_2Sn | 105 |
| 6.3 | Båndgapmålinger | 105 |
| 6.3.1 | Fotoluminescens | 106 |
| 6.3.2 | Resistivitetsmålinger | 106 |
| 7 | Konklusjon | 106 |
| 8 | Videre arbeider | 107 |

1 Innledning

1.1 Motivasjon for oppgaven

Verdenssamfunnet har i dag et økende energiproblem som er sterkt korrelert til klimaforandringene som observeres og som fryktes å komme.

Energiproblemet er relatert til at verden baserer seg sterkt på fossile ressurser, hvorpå olje- og gassressursene synker mens nye funn ofte krever store kostnader per utvinnert mengde energi. Foreløpig ser det ut som at de store kullforekomstene i verden kommer til å kunne dekke dette behovet ettersom dette er billig og lett tilgjengelig. Den eneste andre energikilde som kan være et alternativ er atomkraft, men dette er dyrere og mindre tilgjengelig for utviklingsland, blant annet grunnet frykten for at dette kan brukes til produksjon av atomvåpen. I tillegg har atomkraft uløste problemer med lagring og håndtering av avfall. Kombinert med den stadig økende energietterspørselen i verden og spesielt i de kommende industriland som India, Kina og Brasil, krever dette at andre energikilder utvikles.

Global oppvarming er et problem som relateres til drivhusgassutslippene fra industrien og kraftproduksjon. Olje, gass og kull fører alle til store utslipp av CO₂ når de brennes. Naturgass har en høyere energigevinst per mengde CO₂ enn olje, som igjen har høyere energigevinst enn kull. Dette snakker imot at kull bør erstatte olje og gass som energikilde. Angående det globale klimaet kan atomkraft regnes som en ren energikilde, ettersom avfallet kun er et lokalt problem der det lagres, og vil dermed ikke ha noen globale innvirkninger. De lokale skadene som lagring av atomavfall kan føre til er derimot ikke ignorerbare, spesielt ved dagens reaktorteknologi som produserer atomavfall av typen som må lagres trygt over svært lang tid.

Det finnes også et tredje alternativ, nemlig fornybar energi. Dette er energi fra kilder som ikke brukes opp (i menneskets tidsperspektiv), som vann-, vind-, bølge-, geo- og ikke minst solkraft. Av disse er det kun solenergi som kan bidra med nok energi på verdensbasis¹ til å være et reelt alternativ til fossile ressurser. All type solenergi bruk vil være mest effektivt rundt ekvator, noe som er spesielt viktig ettersom de overnevnte tre kommende industrilandene ligger nær/på ekvator og har svært mye sol.

¹ Lokalt kan andre kilder være mer effektivt, som for eksempel vannkraft i Norge og vindkraft i Danmark, men på verdensbasis vil ikke disse være nok.

Dessverre er det to vesentlige problemer med solenergi. Det første er at alle former for utnyttning av solenergi som brukes i dag, er vesentlig dyrere enn utnyttelse av andre energikilder, spesielt kull (i det minste kullkraft uten CO₂-rensing). Det andre er at utnyttelse av solenergien, uavhengig av hvilken type teknologi, krever store områder ettersom solinnstråling per kvadratmeter ikke er veldig høy¹. Dette fører til at kraftverk som skal dekke energibehovet til en by eller et større industrianlegg vil kreve store områder. I tillegg er det tid- og ressurskrevende² å dekke større energibehov med solenergi. Derfor kan det vanskelig forestilles seg at utviklingsland vil velge denne energikilden til å dekke sin industrielle vekst med dagens teknologi.

Det siste problemet er det lite å gjøre med. Solinnstråling vil alltid være det den er. Kostnadene kan derimot reduseres og energikonverteringseffektiviteten kan økes. Silisium av solcellekvalitet er både dyrt og vanskelig å lage, og prosesseringen av dette fram til ferdige celler er minst like dyr. Dette kombinert med den lave utnyttelsen av solinnstrålingen kan virke som et hinder, men det er også her den store fordelen til solenergi ligger.

I motsetning til fossil og kjernefysisk energiutnyttelse, er det rom for store forbedringer ved solenergi. Effektiviteten kan teoretisk³ bli 95 %, og materialkostnadene kan reduseres betraktelig. En praktisk effektivitet på 95 % er selvfølgelig ikke å ventes, men en moderat økning fra dagens ca. 15 % effektivitet er både realistisk og dokumentert. Nye materialer og ny teknologi er i stand til å kutte produksjonskostnadene betraktelig. Silisiumceller i dag er flere ganger mer effektive, og samtidig flere ganger billigere enn de var for 20 år siden. Med dagens blomstrende silisiumindustri er det lite som tyder på at denne trenden skal endre seg. Nye materialer vil kunne forbedre effektiviteten til silisiumbaserte solceller, eller det vil kunne erstatte silisium fullstendig. Nye tynnfilmceller som baserer seg på kun andre materialer er utviklet, og har oppnådd langt høyere effektivitet enn det silisiumsolceller klarer. Foreløpig er disse også mye dyrere, men håpet er at disse kostnadene skal kunne kuttes i tråd med økt produksjon, på samme måte som for silisium.

¹ Ofte regnes 1kW/m² som ”standard”, men dette er kl.12 på en solfylt dag og snittet gjennom et år er dermed betraktelig lavere.

² Det tar betraktelig mer tid og ressurser å gjøre om kvartssand til en silisiumsolcelle enn det tar å bygge et kullkraftverk.

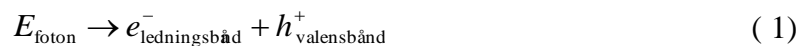
³ Carnotvirkningsgraden $\eta_C = 1 - \frac{T_{\text{Soloverflaten}}}{T_{\text{Jordoverflaten}}} = 1 - \frac{6000\text{K}}{300\text{K}} = 95\%$

1.2 Nåværende status på solcelleforskning

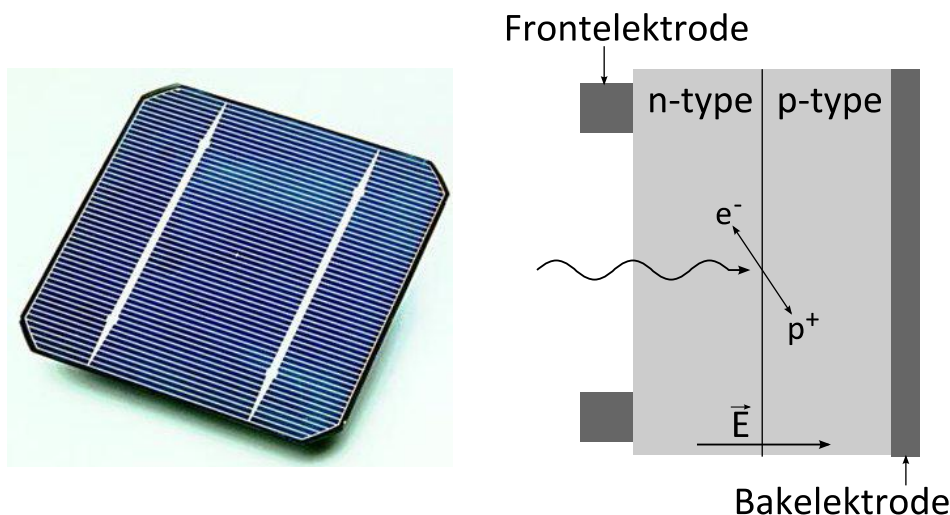
Det vil her bli gått gjennom en del typiske solcelleteknologier som det forskes på på verdensbasis i dag, og hva som kan forventes å være de dominerende trendene i forskningen i nær fremtid.

1.2.1 Silisiumsolceller

Silisiumbaserte solceller er det i dag den vanligste typen solceller. Solcellen er i korte trekk en p-n junction av enten poly- eller monokrystallinsk silisium med elektroder på begge sider av den flate cellen (se Figur 1 for illustrasjon). I p-n junctionen absorberes fotoner som har lik eller høyere energi enn båndgapet til materialet og danner et elektronhullpar (ehp):



De faste negative (p-type) og positive (n-type) ladningene på hver sin side av p-n junctionen skaper et elektrisk felt mellom dem. Elektronhullparet skilles dermed fra hverandre og hindrer at de rekombinerer med hverandre. Dermed tvinges de gjennom den elektriske kretsen for å rekombinere. Det er dette som skaper den fotogenererte strømmen.



Figur 1: T.v. en monokrystallinsk solcelle [1], t.h. skjematisk illustrasjon på virkemåten til solcellen.

Effektiviteten til en solcelle defineres som den genererte elektriske energien delt på innstrålt solenergi som treffer solcellen. Polykrystallinske solceller som fås kjøpt i dag har en effektivitet på rundt 15 %. Monokrystallinske solceller kan ha en effektivitet opp mot 23 %.

1.2.2 Tynnfilm

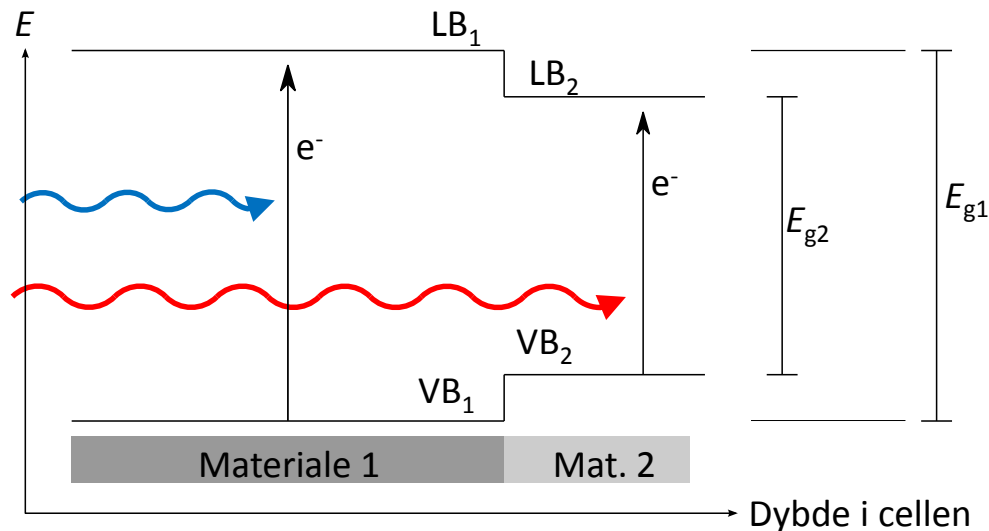
Tynnfilmceller er veldig tynne vanlige p–n junctionceller som i prinsippet kunne absorbere lys mer effektivt enn vanlige silisiumceller: Disse cellene er tynne, gjerne bare noen titalls nanometer, og materialene de lages av har direkte båndgap i motsetning til silisium som har indirekte båndgap. Dette betyr at absorpsjonen av lys og konvertering til elektronhullpar skjer med større sannsynlighet, og dermed er et veldig tynt lag nok til å absorbere alt lyset.

Hovedfordelen med denne type celler er at de krever betydelig mindre mengder materiale enn vanlige silisiumceller, og at de kan dekke mange forskjellige overflater ved hjelp av tynnfilmteknikker som sputtering og kjemisk filmdeponering (CVD). Ulempen med disse cellene er at den totale effektiviteten fortsatt er lavere enn ved silisiumceller fordi materialene i tynnfilmceller ikke er på langt nær så mye forsket på som silisium. I tillegg er en ulempe at disse, typisk polykrystallinske, materialer har for mye tap i korngrenser. En stor fordel er at disse cellene slipper igjennom mye mer av fotonene som de ikke kan utnytte, slik at oppvarmingen av cellen reduseres. Disse fotonene kan potensielt brukes til andre ting, enten ved at solcellen absorberer UV-lys og slipper igjennom synlig lys i vinduer, eller at fotonene treffer andre solceller.

1.2.3 Flerlagsceller

Denne typen celler består av flere lag av forskjellige halvledermaterialer, som hver er optimalisert til sin del av solspekteret. Disse lagene kan kombineres på to måter. Den ene muligheten er å legge dem direkte oppå hverandre (se Figur 2). Dette fører til økt foton/elektronkonvertering ettersom materialene kan tilpasses til å absorbere hver sin bit av solspekteret. Dette hindrer for eksempel problemet silisiumceller har med UV-lys som blir absorbert før det når det aktive området i cellen¹, med det resultat at ikke all solenergien blir utnyttet.

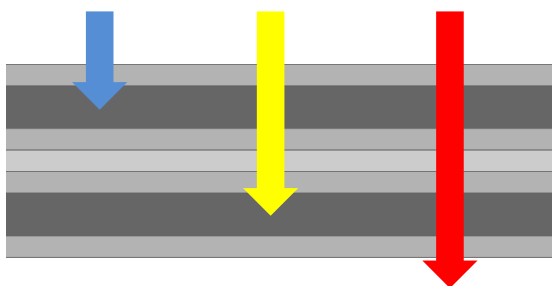
¹ Det dannede elektronhullparet vil kun skilles i det aktive laget, så dette paret vil raskt rekombinere.



Figur 2: Lagvise materialer hvor $E_{g1} > E_{g2}$. LB og VB betegner heholdsvist ledningsbånd og valensbånd.

E_{g1} er større enn energien til det røde fotonet, som dermed passerer til det absorberes i neste lag. Et elektron i LB_2 kan lett eksiteres til LB_1 av enten et lavenergifoton eller av termisk energi.

Den andre muligheten er å lage en solcelle med hver halvleder (se Figur 3). Dette kalles også en tandemcelle. Da vil hver celle konvertere fotoner til ehp med energi lik sitt eget båndgap. Lavenergifotoner gir da lavenergi-ehp, mens høyenergifotoner gir høyenergi-ehp. Dermed blir mer av energien i lyset konvertert til elektrisk energi, på bekostning av en mer komplisert cellestruktur og noe mer tap grunnet lysabsorpsjon i de isolerende lagene mellom cellene. For begge mulighetene er det et problem at det øverste laget alltid vil absorbere noe av lyset som lagene under er designet til å absorbere. Dette gir en grense på hvor mange lag som kan lages, og det betyr også at to lag ikke er dobbelt så bra som ett lag. Kobber indium gallium diselenid (CIGS) celler er multilagsceller, og har per desember 2005 oppnådd 19,5 % effektivitet [2]. Fordelene med denne type celle er at den utnytter solspekteret bedre. Ulempen er at cellen har en mer komplisert oppbygning, noe som gjør den dyrere å produsere.



Figur 3: Tandemcelle. Mørke linjer er solceller, grå linjer er gjennomsiktige elektroder mens den lyse linjen er et elektrisk isolerende lag som skiller cellene fra hverandre. Den øverste solcellen har høyere båndgap enn den lavest og slipper dermed gjennom lyset den ikke kan bruke til neste solcelle.

1.2.4 Kvantedotter

Såkalte kvantedotter (quantum dots, QD) er et ganske nytt felt innen solceller. Disse er hovedsakelig tenkt til opp- og nedkonvertering av fotoner¹ og dannelsen av flere elektronhullpar per foton² for å bedre effektiviteten til en allerede eksisterende celle [3]. I tillegg til å øke den fotogenererte strømmen grunnet mer effektiv fotonkonvertering, vil QD også føre til en reduksjon av celledspenningen ettersom de også fungerer som rekombinasjonssentere for ehp. Dermed finnes det et maksimum ved bruk av QD, hvor flere QD vil redusere effektiviteten i stedet for å øke den [4]. Det er også tenkt på å bruke solceller utelukkende ved hjelp av QD [5].

Ladningsbærermultiplikasjon går ut på at et høyenergifoton med energi over det dobbelte av båndgapet til QD partikkelen kan danne flere ehp i stedet for bare ett. Dette fører til at mindre av fotonets energi blir kastet bort til varme, og det øker den fotogenererte strømmen. Ladningsbærermultiplikasjon kan føre til økt effektivitet over det bulk materialet teoretisk har, og det er beregnet at effektiviteten til en ettbåndgapscelle³ kan økes til et teoretisk maksimum på 43 % i motsetning til 31 % uten denne metoden [5]. De nanopartiklene som har denne egenskapen og som er mest utforsket er PbSe, PbS og CdSe. Ettersom dette er et så nytt felt, er det lite som er gjort eksperimentelt.

¹ Nedkonvertering betyr for eksempel å konvertere et UV-foton til et middels- og et lavenergifoton.

² Dette betyr at det for eksempel dannes 2 ehp per foton hvis $E_{\text{foton}} > 2E_g$

³ Dette betyr én solcelle med optimalt båndgap, ikke nødvendigvis en silisiumsolcelle med $E_g = 1,1$ eV.

1.2.5 Kvantebrønn

En kvantebrønn (quantum well, QW) er for det meste det samme som en QD, men skiller seg ved at det er en tynnfilm på størrelsesorden 10 nm istedenfor individuelle partikler [6]. I tillegg til egenskapene som QD kan bidra med, kan båndgapet til QW endres noe ved hjelp av substratet den er grodd på. Dette vil likne flerlagscellene beskrevet i kap. 1.2.3, med den forskjellen at egenskapene til kvantebrønnen avhenger av substratmaterialet og tykkelsen til brønnen.

Hvis for eksempel en germaniumtynnfilm gros epitaksielt på et silisiumsubstrat, oppstår det en mekanisk spenning i materialet som påvirker dets egenskaper. Det er blitt laget en strain-balanced QW (SB-QW) GaAs celle med en effektivitet på 26 %, noe som er ca. 2 % over en ren GaAs celle av lik materialkvalitet [7].

1.2.6 Celler for konsentrert lys

Bruk av fokusert lys, som regel ved hjelp av speil, har den fordelen at mindre celler behøves, og dermed kan dyrere og mer effektive celler brukes. Konsentrert sollys medfører også kraftigere oppvarming, både grunnet direkte solvarme og seriemotstanden i cellen. Derfor må celle i et slikt oppsett som regel kjøles, enten passivt eller aktivt. Spectrolab annonserte 6. desember 2006 om en multilagscelle, som kombinert med konsentrert lys (240 ganger vanlig solstyrke) ga 40,7 % effektivitet under laboratoriebetingelser (25 °C) [8]. I Australia er det planlagt å bygge et 154 MW anlegg som bruker speil til å konsentrere sollys til 500 ganger vanlig intensitet på høyeffektive solceller [9]. Hver celle produserer da 1500 ganger mer energi per flateareal celle enn vanlig hustak solceller gjør. Dette anlegget er planlagt å koste 420 millioner amerikanske dollar.

Den største ulempen med et slikt oppsett er at fokuseringsenheten gjerne gjør systemet dyrere å produsere i forhold til enkle silisiumceller. I tillegg til speilene/linsene, brukes det gjerne et trackingsystem for å snu cellene etter sola. Dette øker kostnadene enda mer.

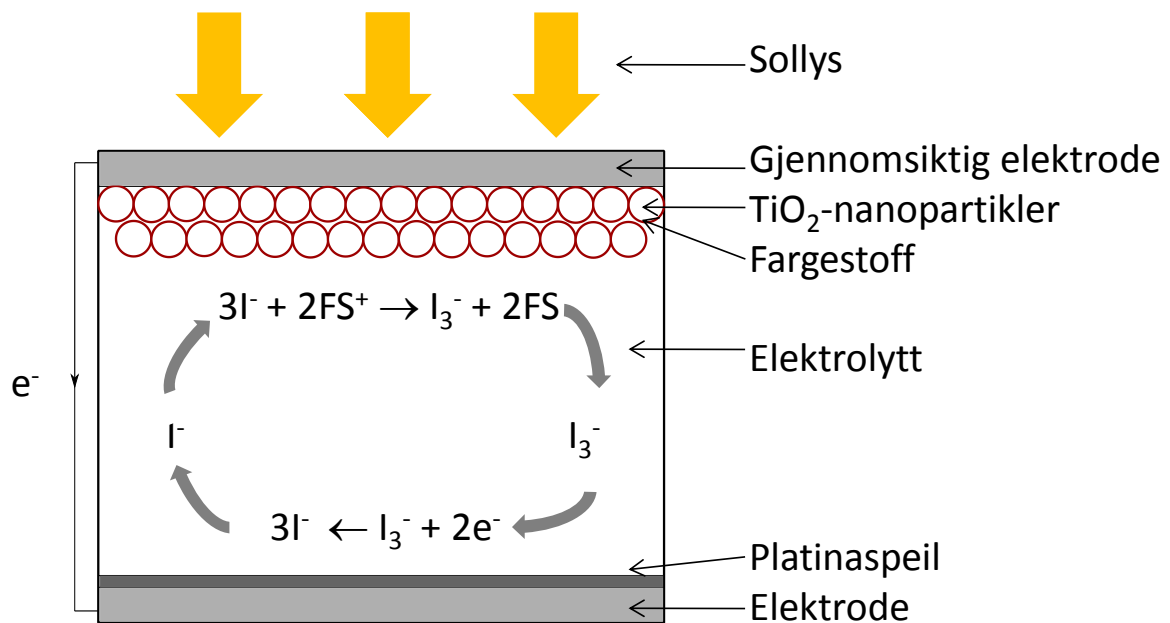
1.2.7 Organiske/ polymer solceller

Organiske solceller består hovedsakelig av konjugerte faste polymerer [10]. Ladningsbærerne i disse cellene er eksitoner. Dette er eksiterte tilstander som hopper mellom delvis delokaliserte π og π^* orbitaler. Dette betyr at ladningsbærerne er sterkt lokaliserte, og forflytter seg hovedsakelig langs lengden av polymerkjedene. Derfor er mobiliteten mye lavere i disse materialene. I tillegg har disse materialene et mye smalere spektrum hvor de kan

konvertere lys til strøm [10]. Fordelen disse materialene har er at de har et veldig stort potensial til storskala masseproduksjon grunnet de relativt billige polymerene de består av. En tandemcelle av to organiske materialer, skilt med et TiO_x -lag, er oppgitt å ha en effektivitet på 6,5 % ved en belysning¹ på 200 mW/cm^2 [11]. Enkeltlagsceller har oppnådd effektiviteter opp til 2 % [10].

1.2.8 Dye sensitized solar cells

Dye Sensitized Solar Cells, eller DSSCs er en type fotoelektrokjemisk celle (Figur 4). Disse cellene består av et fargestoff som fotoeksiteres, en anode som tar imot det eksiterte elektronet og fører det inn i kretsen, en katode som mottar elektronet og reduserer en elektrolytt som igjen reduserer det nå oksiderte fargestoffet.



Figur 4: Illustrasjon av de forskjellige komponentene i en DSSC. FS betegner fargestoffet.

Anoden består av en n-dopet halvleder som er dekket med et fargestoff som absorberer lys. Halvledermaterialet er gjerne TiO_2 , og fargestoffet er ofte et innskuddmetallkompleks. De mest effektive cellene per idag baserer seg på metallorganiske ruteniumforbindelser [12]. Det er kun der fargestoffet er i direkte kontakt med anoden at de fotoeksiterte elektronene kan ledes inn i anoden og bidra til strøm, så laget skal helst være så tynt som mulig. Et enkelt tynt lag vil imidlertid ikke kunne absorbere veldig mye av sollyset, selv om fargestoffet er svært

¹ "Standard" solstyrke er 1 kW/m^2 eller 100 mW/cm^2 .

effektivt til dette. For å få størst mulig overflate på anoden, og dermed kontaktflate mellom halvledermaterialet og fargestoffet, brukes forskjellige tredimensjonale nanostrukturer.

Den flytende elektrolytten i denne typen celle ligger mellom fargestoffet og katoden. Elektrolytten må kunne redusere fargestoffene som er blitt oksidert. Dette er gjerne en I^- løsningsmiddel, som oksideres til I_3^- av fargestoffet [12]. Katoden kan være et platinaspeil og den har flere funksjoner. For det første skal den redusere I_3^- til I^- og for det andre gjør speilet at ubrukte fotoner blir reflektert og cellen får en ny sjanse til å absorbere dem. DSSC-cellen dekkes på oversiden med en gjennomsiktig elektrode, for eksempel av fluordopet SnO_2 [12].

Fordelen med disse cellene er at de er betraktelig billigere å produsere enn silisiumbasert solceller. De kan koste ned til 10 % av vanlig silisiumceller [12]. I tillegg fungerer disse cellene bedre enn vanlige p-n junctionceller under svakt lys, som for eksempel skyet vær, og tåler sterkt lys bedre enn silisium. En effektivitet på 10,4 % er rapportert på en slik celle [12]. Ulempene er at den flytende elektrolytten kan fryse i kaldt vær, eller ekspandere i varmt vær, i tillegg til at platinaspeilet og fargestoffet er dyrt¹.

1.2.9 Retninger i videre utvikling

Det er hovedsakelig to mål² som prøves å nås med dagens forskning. Det ene er å kunne masseprodusere middels effektive solceller til en lav pris, og det andre er å produsere høyeffektive solceller hvor prisen på cellen kan kompenseres for ved for eksempel lyskonsentrering. Til det første målet må enten nye solceller som organiske solceller eller DSSC bli mer effektive, eller vanlig silisiumsolceller må bli billige nok å produsere. Til det andre målet kreves det mer effektiv utnyttelse av solspekteret ved hjelp av opp- og nedkonvertering, dannelse av flere ehp per foton eller flerlagsceller.

1.3 Introduksjon til materialene valgt til oppgaven

Kriterier for valg av materialer:

1. Vanlige grunnstoffene skal brukes.
2. Framstilling bør ikke være for kostbart.
3. De må ha et båndgap mellom 0,5 – 2 eV, og det skal helst være direkte båndgap.

¹ Det forskes derfor mye på alternative fargestoffer som er billigere å produsere, men de har så langt vist seg å være for lite effektive.

² Spesielle bruksområder som i satellitter og romstasjoner er ikke medregnet her.

4. Det bør ikke ha vært gjort mye undersøkelser rettet mot solceller av stoffene.

Noen av materialene som oppfyller dette er Mg_2Si , Mg_2Sn , Ca_2Si og Ca_2Sn . Disse stoffene har alle direkte båndgap som kan være av interesse for solcellebruk. Egenskapene til Mg_2Si og Mg_2Sn er kjente (se Tabell 1 for båndgap) ettersom de har gode termoelektriske egenskaper [35], men egenskapene til Ca_2Si og Ca_2Sn er lite kjente og det er ikke enighet om verdiene til båndgapene (Se Tabell 2). Beregningene viser at Ca_2Si og Ca_2Sn har direkte båndgap. I tillegg er ingen av grunnstoffene sjeldne eller dyre¹, og det er lite til ingenting i litteraturen om solcellerettet forskning på disse stoffene.

| Tabell 1 | Direkte og indirekte båndgap til Mg_2Si og Mg_2Sn [13] | | |
|----------|--|----------|----------|
| | | Mg_2Si | Mg_2Sn |
| | $E_{g,dir.}$ (eV) | 2,27 | 1,2 |
| | $E_{g,indir.}$ (eV) | 0,7 | 0,3 |

| Tabell 2 | Tidligere målte og beregnede direkte båndgap for Ca_2Si og Ca_2Sn | | | | |
|----------|---|------|--------------------------|--------------------|--------------------|
| | Gruppe | År | Metode* | Ca_2Si, E_g (eV) | Ca_2Sn, E_g (eV) |
| | Busch [14] | 1954 | Eks.: $\sigma_{el.}$ (T) | 1,9 | 0,9 |
| | Braichovich [15] | 1989 | LTMO | ~1 | |
| | Imai [16] | 2002 | DFT | 0,36 | |
| | Migas [17] | 2003 | GGA | 0,35 | 0,12 |
| | Ivanenko [18] | 2004 | FLAPW | 0,35 | |
| | Lebègue [19] | 2005 | GWA | 1,02 | |
| | * Alle metodene utenom de eksperimentelle målingene til Busch er teoretiske beregninger | | | | |

Det er kun de direkte båndgapsverdiene til Mg_2Si og Mg_2Sn som er av interesse for solceller. Spørsmålene som må besvares angående disse to materialene er derimot rettet mot mekanismer for elektronoverføring mellom materialet og elektroden og rekombinasjon mellom energinivåene, noe som er utenfor målsettingen av denne oppgaven. Det er derimot nyttig å undersøke deres kjemiske egenskaper i parallell med Ca_2Si og Ca_2Sn , både for å få et godt overblikk over kjemien til disse typene systemer og fordi Mg_2Si og Mg_2Sn kan reagere med kalsium for å danne henholdsvis Ca_2Si og Ca_2Sn .

¹ Dette er for syntesekvalitetsstoffer. Høyrenhetsstoffer er alltid mye dyrere.

Materialenes kjemiske stabilitet er viktig både for bruk i reelle solceller og for undersøkelser som gjøres på dem. A. Palenzona *et al.* [20] fant at Ca_2Sn reagerer kraftig med oksygen og fuktighet i luft, uten å gå nærmere inn på dette. I en annen undersøkelse fant den samme gruppen at Ca_2Si er stabile i luft, og at ingen spesiell behandling var nødvendig for å håndtere disse [21].

1.4 Mål med oppgaven

Målet med denne oppgaven er å undersøke Mg_2Si , Mg_2Sn , Ca_2Si og Ca_2Sn for potensiell bruk i flerlagsceller. Informasjon som ikke finnes i litteraturen angående disse fire materialene er:

- Elektroniske egenskaper for Ca_2Si og Ca_2Sn ; båndgap, resistivitet, ehp-levetid, elektron- og hullmobilitet, intrinsiske ladningsbærere og dopanter, som alle er viktige for solceller.
- Effekter av doping av disse materialene. Informasjon finnes om både n-type og p-type doping av Mg_2Si og Mg_2Sn , men ikke for Ca_2Si og Ca_2Sn ¹.

Målet med denne oppgaven er imidlertid begrenset til det følgende:

- Eksperimentelt bestemme båndgapene til Ca_2Si og Ca_2Sn , og sammenligne resultatet med teoretiske beregninger og eksperimentelle målinger fra litteraturen.
- Utforske mulige syntesemuligheter, og undersøke hvordan egenskapene til produktet avhenger av synteseveien.
- Utforske stabilitet til disse materialene i tørr og fuktig luft ved romtemperatur.

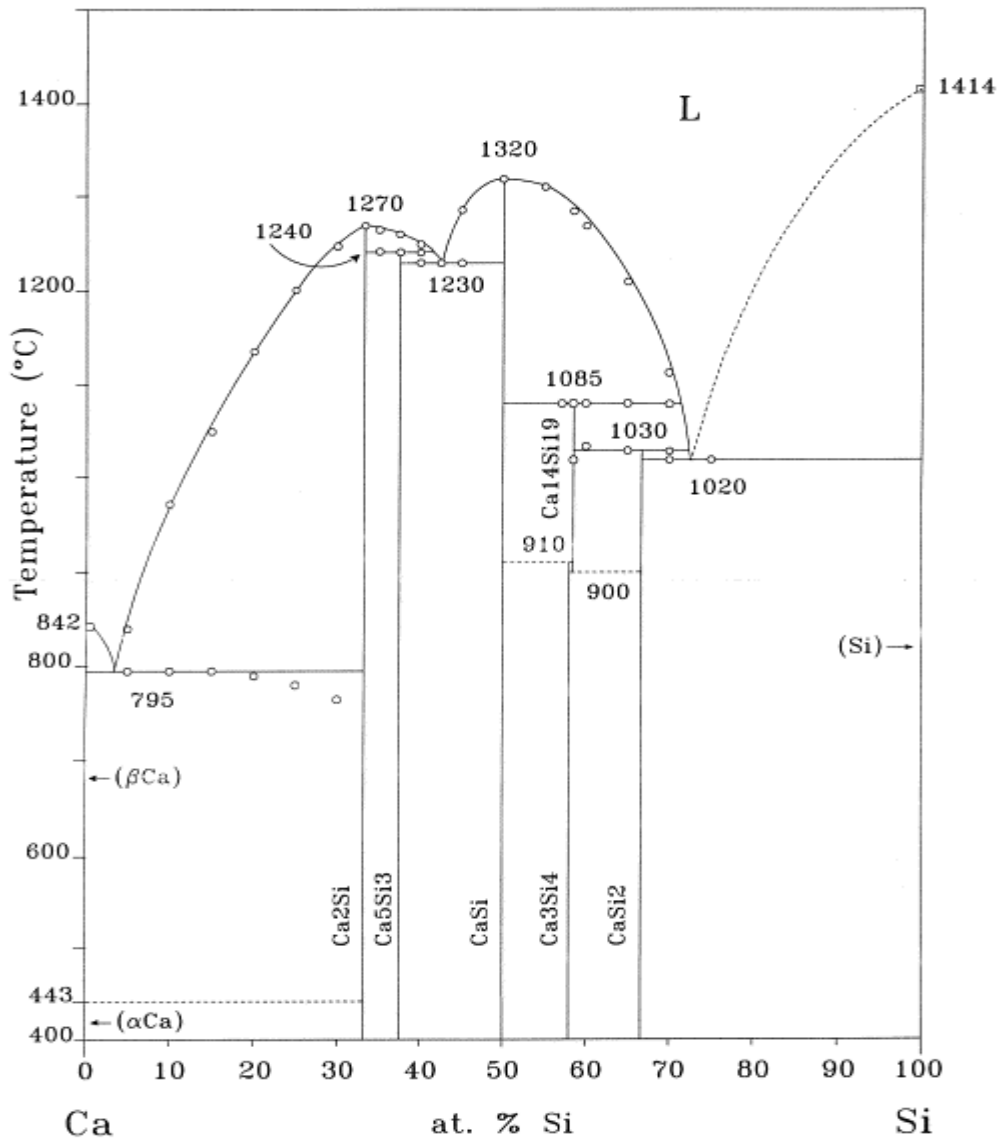
2 Teori

2.1 Syntese

2.1.1 Fasediagrammer

Kjennskap til et fasediagram er viktig for å kunne bestemme den optimale syntesemetoden til en forbindelse. I det følgende er relevante binære fasediagrammene vist.

¹ Selv om krystallstrukturen til Mg_2Si og Mg_2Sn er forskjellig fra Ca_2Si og Ca_2Sn , så er det mulig at de samme dopantene kan brukes.



Figur 5: Fasediagram Ca–Si fra Ref. 21.

Ca₂Si: Krystalliserer i en anti-PbCl₂-type struktur (*oP12, Pnma*).

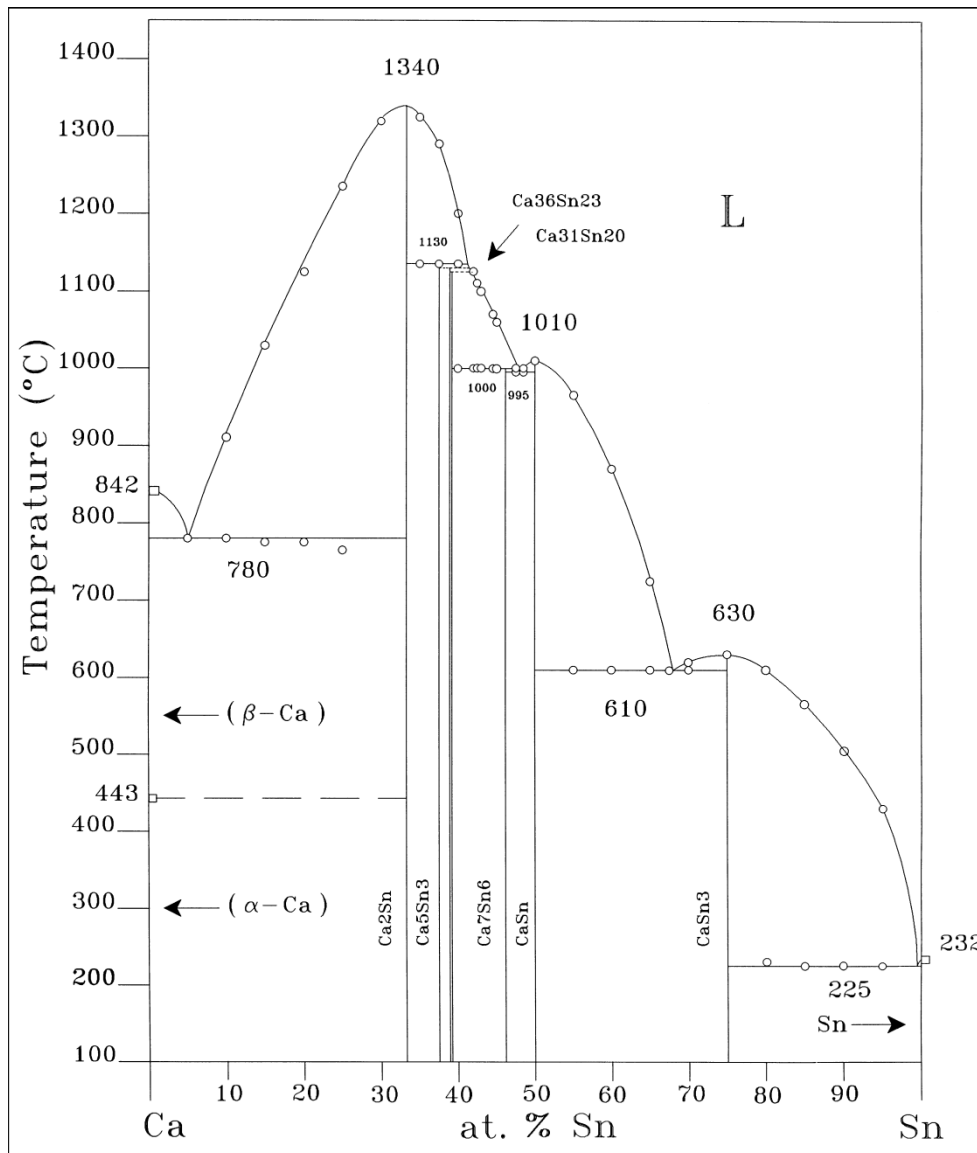
Ca₅Si₃: Strukturtype Cr₅B₃ (*tI32, I4/mcm*).

CaSi: Strukturtype CrB (*oC8, Cmcm*).

Ca₃Si₄: Egen struktur (*hP42, P6₃/m*). Må bråkjøles fra smelte for å dannes.

Ca₁₄Si₁₉: Egen struktur (*hR198, R $\bar{3}c$*).

CaSi₂: Egen struktur (*hR6, R $\bar{3}m$*).



Figur 6: Fasediagram Ca-Sn fra Ref. 20.

Ca₂Sn: Strukturtype Co_2Sn (*oP12, Pnma*).

Ca₅Sn₃: Strukturtype Cr_5B_3 (*tI32, I4/mcm*).

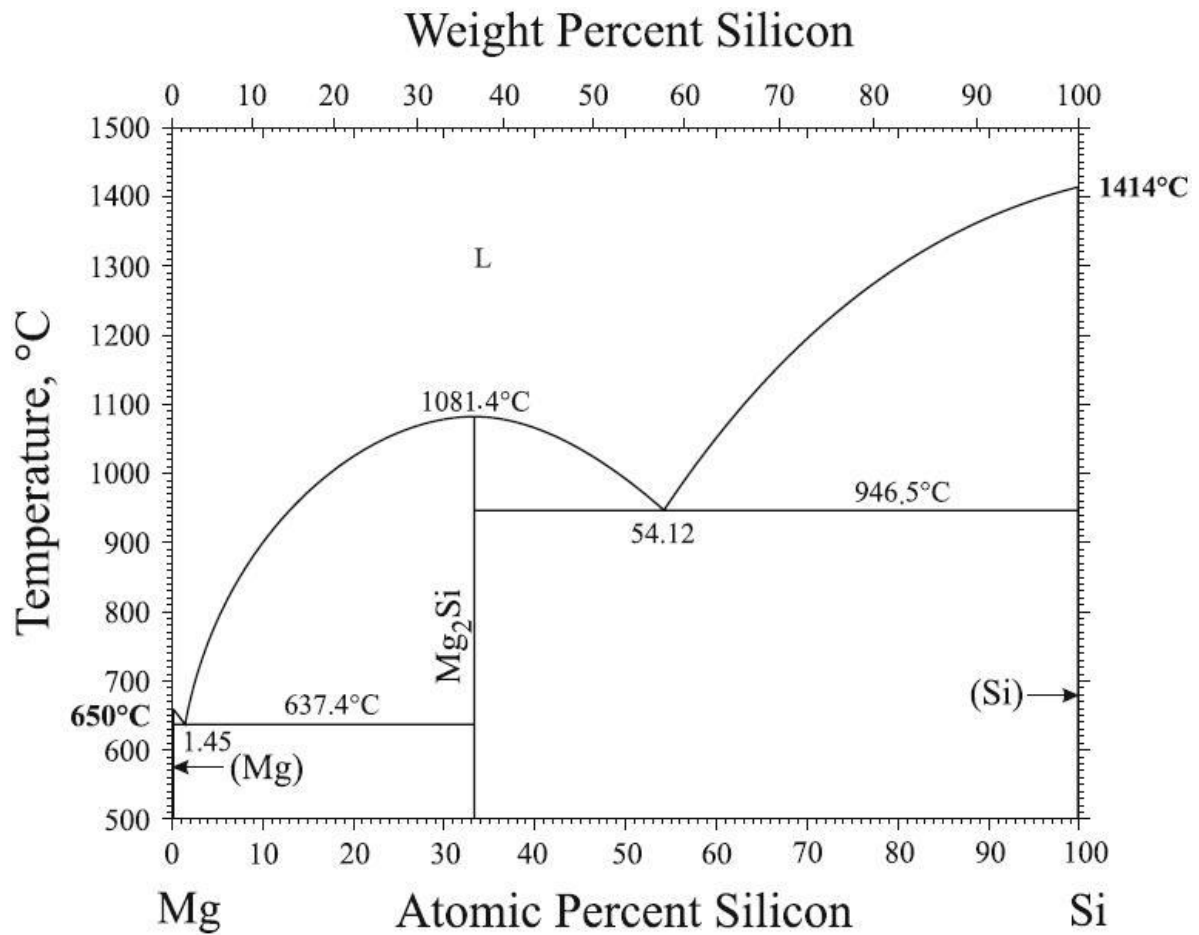
Ca₃₆Sn₂₃: Strukturtype $\text{Yb}_{36}\text{Sn}_{23}$ (*tP118, P4/mbm*).

Ca₃₁Sn₂₀: Strukturtype $\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20}$ (*tI204, I4/mcm*).

Ca₇Sn₃: Egen struktur (*oP52, Pnma*).

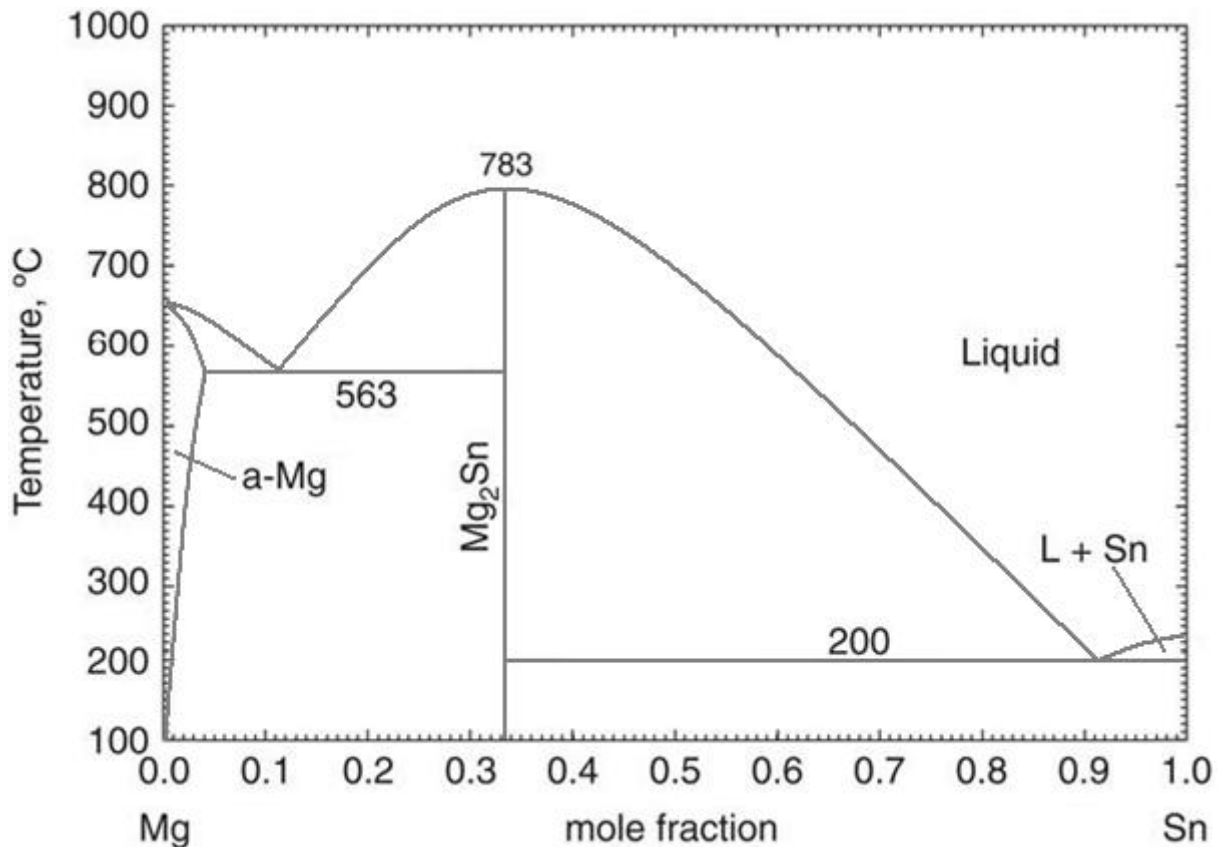
CaSn: Strukturtype CrB (*oC8, Cmcm*).

CaSn₃: Strukturtype AuCu_3 (*cP4, Pm $\bar{3}m$*).



Figur 7: Fasediagram Mg–Si fra Ref 22.

Mg₂Si: Strukturtype anti-CaF₂ (cF12, $Fm\bar{3}m$).



Figur 8: Fasediagram Mg-Sn, tegnet etter Ref. 23.

Mg₂Sn: Strukturtype anti-CaF₂ (cF12, $Fm\bar{3}m$).

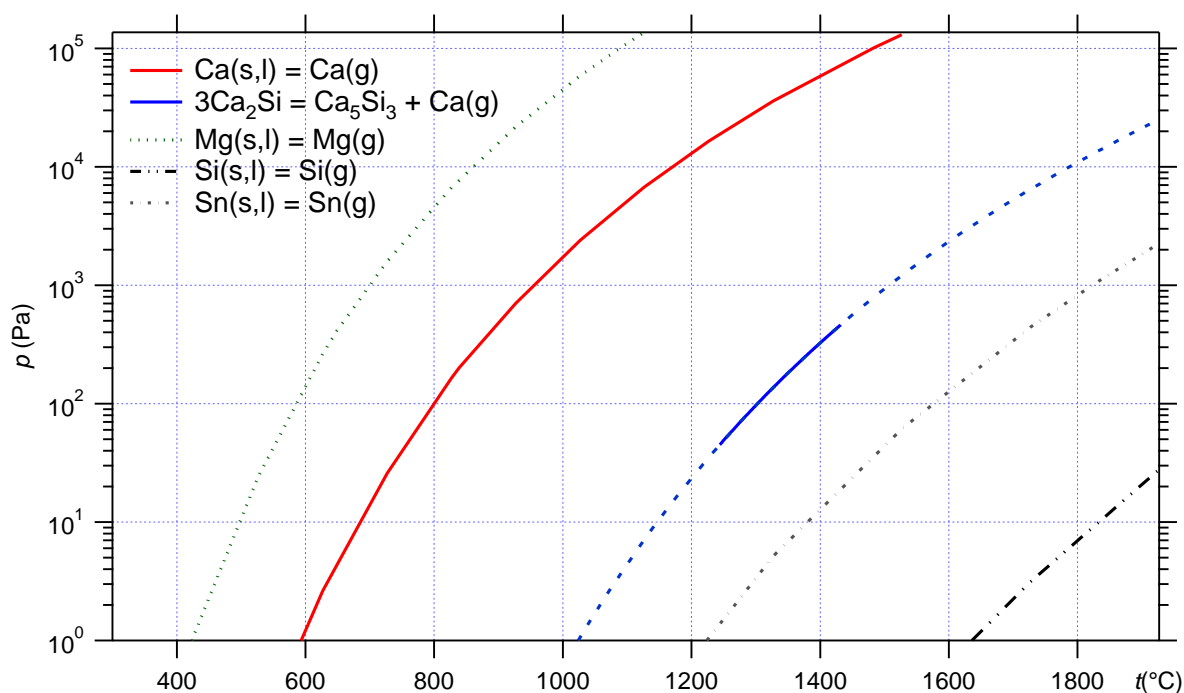
2.1.2 Termodynamikkdata

For å foreslå en syntesereaksjon, er det viktig å kjenne termodynamikken til fasesystemet. Den gjør det mulig å bestemme reaktanter, temperaturer og reaksjonsatmosfære. Termodynamikken vil også gi en god indikasjon på termiske effekter ved reaksjonen.

I Tabell 3 og Figur 9 er det listet en del egenskaper til relevante reaktanter og forbindelser. Smeltepunktet og kokepunktet til disse stoffene er avgjørende for valg av syntesevei for disse forbindelsene. Figur 9 viser damptrykket til elementære reaktanter. Her vises det for eksempel et raskt økende damptrykk til Mg og Ca, i motsetning til Si og Sn som har et høyt damptrykk kun ved svært høye temperaturer.

| Tabell 3 | Termiske egenskaper til grunnstoffer og forbindelser [24,25,26] | | |
|--------------------|---|---------------------|-------------------|
| | Varmekapasitet* (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | Smeltepunkt (°C) | Kokepunkt (°C) |
| Mg | 104,5 | 650 | 1110 |
| Ca | 110,0 | 842 | 1484 |
| Si | 83,64 | 1410 | 3267 |
| Sn | 113,0 | 232 | 2602 |
| Ca ₂ Si | 304,3 | 1270 | |
| Ca ₂ Sn | 299,6 | 1340 | |
| Mg ₂ Si | 283,8 | 1081 | |
| Mg ₂ Sn | 304,7 | 783 | |

* Ved romtemperatur og atmosfærisk trykk.



Figur 9: Damptrykk til grunnstoffer [28] og damptrykk av Ca over Ca₂Si [39] (hel strek er verdier fra artikkelen, stiplet linje er ekstrapolering). Desverre ble det ikke funnet noen undersøkelser på damptrykket til Ca over Ca₂Sn.

Figur 10 viser relevante standard elektrokjemiske reduksjonspotensialer E° i vandig løsning ved $pH = 0$ og 25°C . Disse potensialene kan være til hjelp i sammenlikning av oksidasjon/reduksjonsevner mellom stoffene. Det er kun forholdet mellom to halvreaksjoner

som er viktig, og derfor er alle verdiene relative til følgende halvreaksjon på Pt elektrode ved $pH = 0$; $H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2$. Det negative standardpotensialet til Ca^{2+}/Ca -redoksparet¹ viser for eksempel at oksidasjon av Ca er gunstig med mange oksidasjonsmidler, selv de svakeste. Sagt på en annen måte betyr dette at det er svært få stoffer som kan redusere $Ca^{2+}(aq)$.

Selv om standardpotensialene gjelder vandig løsning, forblir den grunnleggende redokskjemien lik i andre systemer. Redoksforholdene endres heller ikke vesentlig i faststoffreaksjoner ved høye temperaturer, og standardpotensialene gir her en god oversikt over mulige redoksreaksjonene, særdeles når de arrangeres i så kalte Latimerdiagrammer over alle tilgjengelige oksidasjonstrinn.

Standardpotensial til halvreaksjoner som er uavhengig av H^+ - eller OH^- -konsentrasjon er uavhengig om reaksjonen skjer i surt eller basisk miljø. For de halvreaksjonene som er avhengig av H^+ - eller OH^- -konsentrasjon derimot, må standardpotensialet regnes ut ved den aktuelle pH . Denne utregningen gjøres ved hjelp av Nernstlikningen (likn (2)). Oksidering med fuktighet og oksygen i luft kan antas å skje ved $pH = 7$.

$$E = E^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln Q = E^0 - \frac{2,303 \cdot RT}{\nu F} \log Q \quad (2)$$

Her er R gasskonstanten, ν antall utvekslede elektroner i halvreaksjonen, F Faradaykonstanten og Q er massevirkningskvotient (reaksjonskvotient). For en halvreaksjon $aOks + \nu e^- = a'Red$, vil Q være gitt på følgende måte²:

$$Q = \frac{[Red]^{a'}}{[Oks]^a} \quad (3)$$

Reduksjonspotensialet til reduksjon av H^+ -ioner ved $pH = 7$ er funnet på følgende måte: Konsentrasjonen av det reduserte produktet H_2 er lik partielltrykket av H_2 over reaksjonen. Denne kan settes lik 1 bar³. $\nu = 1$ siden det kun er ett elektron involvert i reaksjonen. Reduksjonspotensialet blir da:

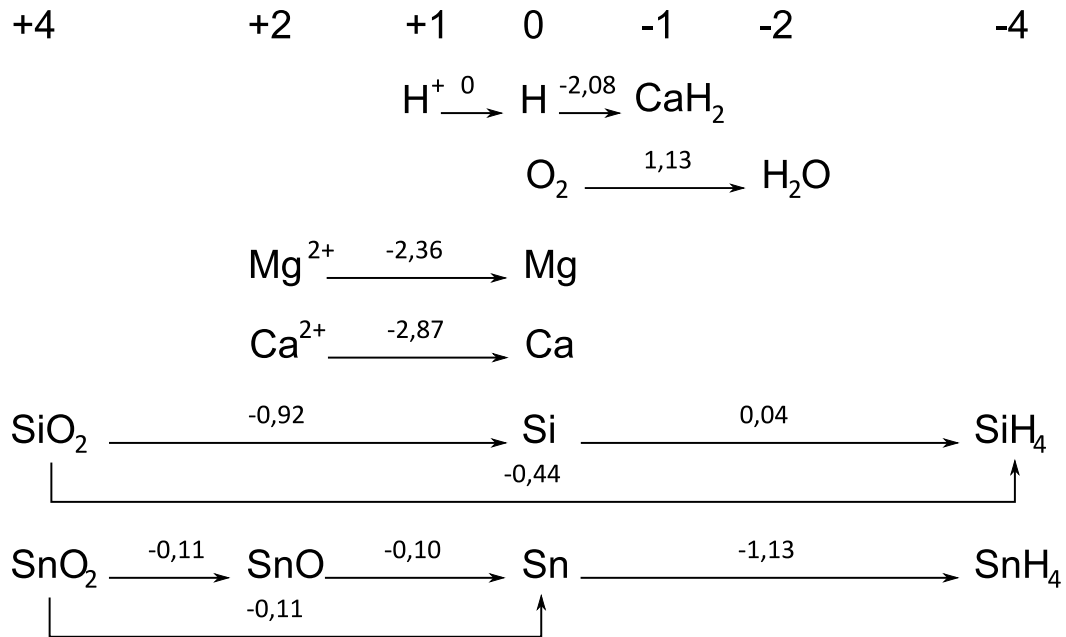
¹ Et redokspaar er det reduserte og oksiderte spesie i en halvreaksjon. I halvreaksjonen $Ca^{2+} + 2e^- = Ca$ blir redoksparet Ca^{2+}/Ca .

² Antall elektroner ν inngår ikke i Q .

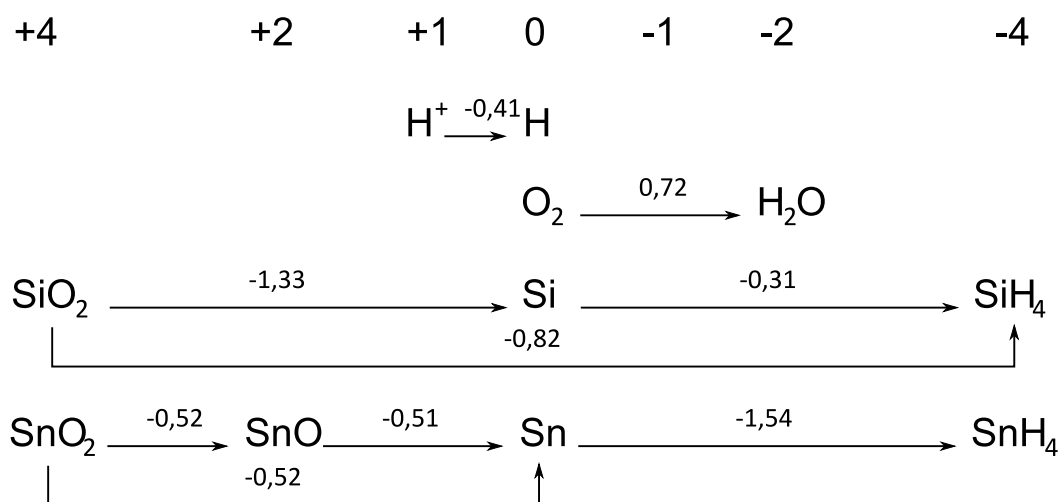
³ $\log 1 = 0$ så denne biten faller bort i likningen.

$$E = 0V - \frac{2,303RT}{F} (\log p_{H_2} - \log [H^+]) = -\frac{2,303RT}{F} \cdot pH = -0,41V \quad (4)$$

Figur 11 viser de beregnede reduksjonspotensialene ved $pH = 7$ til de reaksjonene som endrer seg som funksjon av pH .



Figur 10: Latimerdiagram for utvalgte stoffer ved $pH = 0$ og 25 °C . Verdiene er hentet fra [27,48].



Figur 11: Latimerdiagram for utvalgte stoffer ved $pH = 7$ og 25 °C . Verdiene er hentet fra [27,48] og verdien ved $pH = 7$ beregnet med Nernstlikningen.

Disse to figurene viser at H^+ -ioner ikke vil oksidere SiH_4 i sur eller nøytral løsning, men vil oksidere SnH_4 i begge tilfeller. Dermed kan det tenkes at SiH_4 vil kunne overleve i en fuktig atmosfære. Både silan og stannan vil være ganske sensitiv mot oksygen. Det vises også at selv om SnH_4 er et sterkt reduksjonsmiddel så vil det ikke kunne redusere Ca^{2+} eller Mg^{2+} .

2.1.3 Innhentede termodynamiske data

Dataene som er brukt i denne oppgaven er hentet fra boken *Thermodynamical properties of inorganic substances* av I. Barin og O. Knacke, og den tilhørende supplementboken [25,26]. I denne boken er det tabulert termodynamiske data av mange uorganiske forbindelser. Formlene for molar varme, C_p , er tilpasset eksperimentelle målinger med et fjerdegrads polynom:

$$C_p = A + B \cdot 10^{-3} T + C \cdot 10^5 T^{-2} + D \cdot 10^{-6} T^2 \quad (5)$$

hvor A , B , C og D er temperaturkoeffisienter som er tilpasset eksperimentelle data¹. Disse er oppgitt i de to bøkene, samt ved hvilke temperaturer de er gyldige. Alle fasene til en forbindelse har sitt eget sett med koeffisienter. Ut ifra C_p kan det beregnes entalpi, entropi, Gibbs energi og likevektskonstantene som er involvert i reaksjoner.

Standardtilstanden er definert som den mest stabile tilstanden til grunnstoffer og forbindelser ved gitt temperatur og trykk. I tillegg er $H_f(T_0) = 0$ for grunnstoffer². Standard trykk³ og temperatur er henholdsvis $P_0 = 1 \text{ atm}$ og $T_0 = 298,15 \text{ K}$. Dataene i disse to bøkene er gitt i kalorier⁴.

Data for Mg_2Sn ble hentet fra et annet oppslagsverk, en bok av R. Hultgren [28]. Det kan fort gjøres feil når to forskjellige oppslagsverk med termodynamikkdata skal kombineres. Varmekapasiteten $C_p(T)$ og entropien $S(T)$ til et stoff ved en gitt temperatur er verdier som er absolutte, de er uavhengig av referansesystem. Dette betyr at disse trygt kan kombineres mellom forskjellige oppslagsverk. Entalpien $H(T)$, og dermed også $G(T)$, er ikke absolutte,

¹ Ikke alle koeffisientene brukes til alle forbindelser. For mange forbindelser, spesielt gasser og væsker, er flere av koeffisientene lik null.

² $H_f(T_0)$ er formasjonsentalpien.

³ $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 101,3 \text{ kPa}$.

⁴ Til beregningene som er gjort i denne oppgaven er disse gjort om til Joule.

men relative til et referansesystem. Et mulig referansesystem er å definere standardentalpi til grunnstoffer lik null¹ [29].

Oppslagsverket til Hultgren definerer standardtilstander med en kjemisk likning i hver tabell. Hvis standardtilstandene er valgt likt, for eksempel at både Barin [25] og Hultgren [28] bruker fast tinn som standardtilstand for tinn ved romtemperatur, så kan tabellene brukes sammen med hverandre uten problemer. Dette er tilfelle for Mg₂Sn.

Dataene i Hultgren er oppgitt i kalorier per g-atom, hvor g-atom betyr totalt et mol atomer. For Mg₂Sn betyr dette at alle verdier som er oppgitt vil være per $\frac{2}{3}$ mol Mg og $\frac{1}{3}$ mol Sn. For å konvertere dette til per mol Mg₂Sn må tallene simpelthen ganges med 3.

Det fantes kun data for Mg₂Sn for temperaturer lavere enn romtemperatur og høyere enn 800 °C. Derfor ble det ekstrapolert data fra lavtemperaturverdiene og opp til smeltepunktet (783 °C). Dataene som vises for Mg₂Sn er derfor kun ekstrapolering. Dette ble gjort på følgende måte.

Fra Hultgren (s.1111) ble det hentet verdier for C_p ved temperaturene 75 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K og 298,15 K. Det finnes verdier for temperaturer lavere enn disse også, men det ble valgt å ikke inkludere disse ettersom det elektroniske bidraget til varmekapasiteten begynner å dominere ved veldig lave temperaturer. Disse verdiene ble så lagt inn i plotteprogrammet Igor.

I Igor ble det tilpasset en dobbel eksponentialkurve til disse 6 punktene. Med denne kurven ble det ekstrapolert 3 punkter til. Disse var ved temperaturene 400, 500, 600 og 700 K. Verdiene ved disse punktene ble så lagt til de andre verdiene fra Hultgren. Med disse 9 punktene ble det så tilpasset en $C_p(T)$ -kurve på samme form som den brukt i oppslagsverket til Barin (Likn. (5)). Denne kurven er så brukt til beregninger fra romtemperatur og opp til smeltepunktet til Mg₂Sn.

2.1.4 Beregning av dannelsesentalpier til Ca₂Si, Ca₂Sn, Mg₂Si og Mg₂Sn

Dannelsesentalpi² til en reaksjon forteller om hvor mye varme som utvikles eller fjernes fra systemet³. Det er viktig å kjenne denne verdien for å kunne holde kontroll på temperaturen

¹ Standard mhp. trykk og temperatur. I Hultgren [28] og Barin [25] er dette definerte som $T_0 = 298,15$ K og $p_0 = 1$ atm.

² Dannelsesentalpi er det samme som reaksjonsentalpi, men med kun grunnstoffer som reaktanter.

³ Hvis ΔH for en reaksjon er negativ, er reaksjonen eksoterm og den avgir varme. Hvis ΔH er positiv, er reaksjon endoterm og krever varmetilførsel. Eksempelvis er reaksjonen $2\text{Ca} + \text{Si} = \text{Ca}_2\text{Si}$ sterkt eksoterm, mens reaksjonen $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 + 4\text{C} = \text{Ca}_2\text{Si} + 4\text{CO}$ er sterkt endoterm.

som reaksjonen skjer ved. En ukontrollert temperaturforandring gir dårlig kontroll over produktet og kan føre til skade på utstyr og personell. $\Delta H(T)$ for en reaksjon er gitt av formelen:

$$\Delta H(T) = \sum H_{\text{produkter}}(T) - \sum H_{\text{reaktanter}}(T) \quad (6)$$

hvor $H(T)$ til hvert spesie er gitt av følgende formel¹:

$$\begin{aligned} H(T) &= H(T_0) + \int_{T_0}^T C_p dT \quad (7) \\ &= H(T_0) + \int_{T_0}^T A + BT + CT^{-2} + DT^2 dT \\ &= H(T_0) + A \int_{T_0}^T dT + B \int_{T_0}^T T dT + C \int_{T_0}^T T^{-2} dT + D \int_{T_0}^T T^2 dT \\ &= H(T_0) + A(T - T_0) + B \left(\frac{T^2}{2} - \frac{T_0^2}{2} \right) + C \left(-T^{-1} + T_0^{-1} \right) + D \left(\frac{T^3}{3} - \frac{T_0^3}{3} \right) \\ H(T) &= H(T_0) + (T - T_0) \left[A + \frac{B}{2}(T + T_0) + \frac{C}{T \cdot T_0} + \frac{D}{3}(T^2 + T \cdot T_0 + T_0^2) \right] \quad (8) \end{aligned}$$

$H(T)$ ble regnet ut i Excel med steg på 1 K, og verdiene ble sjekket opp mot verdiene i de to oppslagsverkene for å se at de stemte. Ved faseoverganger ble faseovergangsentalpien lagt til entalpiverdien for temperatursteget 1 K over faseovergangen, før beregningen kunne fortsette. $\Delta H(T)$ for en gitt reaksjon ble så regnet ut fra differansen mellom $H(T)$ til produktene og $H(T)$ til reaktantene.

¹ Tierpotensene er utelatt for å spare plass og få det mer oversiktlig. I likn. (8 må A, B, C og D ganges med de tilhørende tiereksponente fra Likn. 5.

Under liknende beregning for Mg_2Sn var det nødvendig å kombinere to forskjellige oppslagsverk. Formelen for $H(T)$ vil alltid være gyldig, men hvilken T_0 som brukes, og hva $H(T_0)$ er, kan variere. I dette tilfellet er T_0 det samme for begge datasett, og dette betyr at dannelsesentalpiene $H(T_0)$ er de samme for begge.

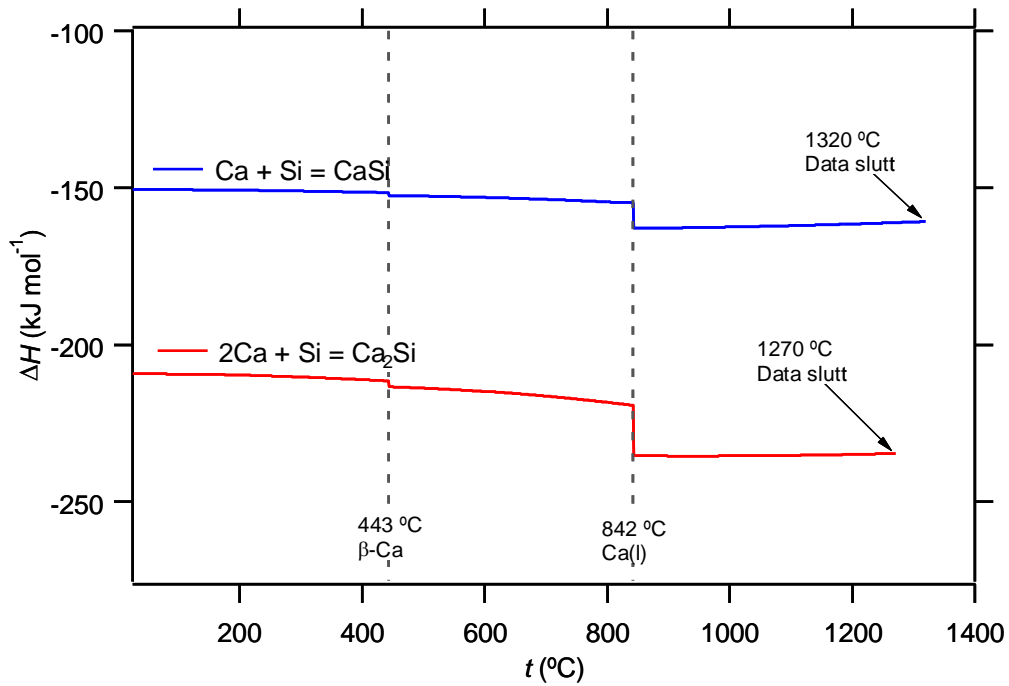
Dette kan verifiseres utifra følgende argument. Uavhengig av referansesystem må alltid dannelsesentalpien $\Delta H(T)$ til en forbindelse være det samme. $\Delta H(298,15 \text{ K})$ er oppgitt i oppslagsverket til Hultgren. I Barin, dette må være lik $H(T)$ for produktet (Mg_2Sn) minus $H(T)$ for reaktanter (2 Mg og 1 Sn):

$$\Delta H(298,15 \text{ K}) = \Delta H(T_0) = H(T_0)_{\text{Mg}_2\text{Sn}} - 2H(T_0)_{\text{Mg}} - H(T_0)_{\text{Sn}} \quad (9)$$

Men ettersom $H(T_0)$ er definert som null for grunnstoffene, så faller disse entalpiene bort. Dermed må dannelsesentalpien $H(T_0)$ for Mg_2Sn i Barin være lik $\Delta H(298,15 \text{ K})$ i Hultgren.

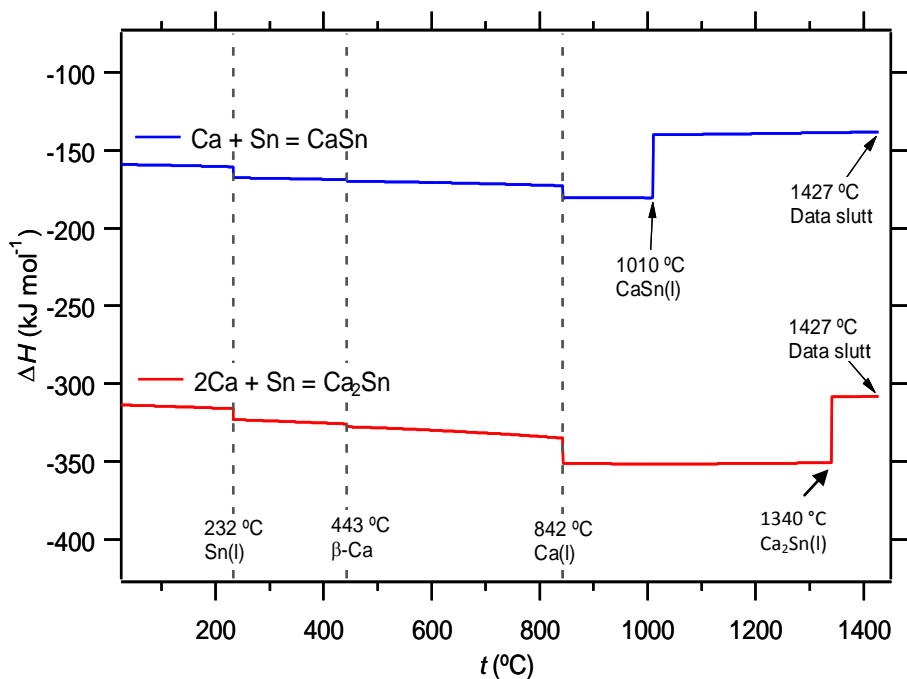
Grafene under viser $\Delta H(T)$ for reaksjoner ansett viktige for syntesen av Ca_2Si , Ca_2Sn , Mg_2Si og Mg_2Sn . Viktige termodynamiske hendelser er vist med piler. Merknaden $443 \text{ }^\circ\text{C } \beta\text{-Ca}$ betyr at ved $443 \text{ }^\circ\text{C}$ så er det en faseovergang mellom $\alpha\text{-Ca}$ og $\beta\text{-Ca}$. På samme måte betyr $842 \text{ }^\circ\text{C Ca(l)}$ at smeltepunktet til Ca er ved $842 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figur 12 viser en ganske kraftig varmetvikling til dannelsen av kalsiumsilisider fra grunnstoffer. Varmetviklingen blir noe kraftigere ved smeltepunktet til kalsium. Grafene slutter der hvor det ikke lenger finnes verdier i Barins oppslagsverk [25], derav navnet ”Data slutt” på de siste punktene.



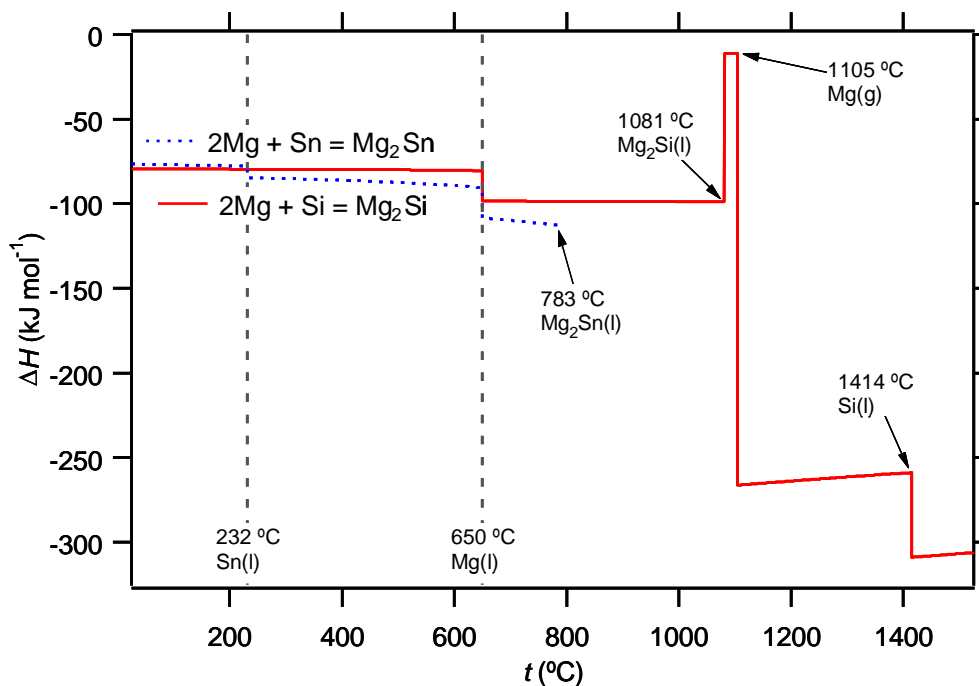
Figur 12: ΔH til dannelsen av kalsiumsilisider.

Figur 13 viser en mer varierende varmeutvikling for dannelsen av kalsiumstannider. Varmeutviklingen ved dannelsen av Ca_2Sn er vesentlig større enn for Ca_2Si . I tillegg vises en økning i varmeutviklingen når tinn smelter, og senkingen ved at produktet smelter. I Barins oppslagsverk [26] er smeltepunktet til Ca_2Sn oppgitt å være 1120 °C, mens det nyere fasediagrammet til Palenzona [20] oppgir det å være 1340 °C. Det ble derfor valgt å ekstrapolere data for fast Ca_2Sn fra Barin opp til 1340 °C, og bare deretter å bruke dataene for Ca_2Sn -smelte.



Figur 13: ΔH til dannelsen av kalsiumstannider.

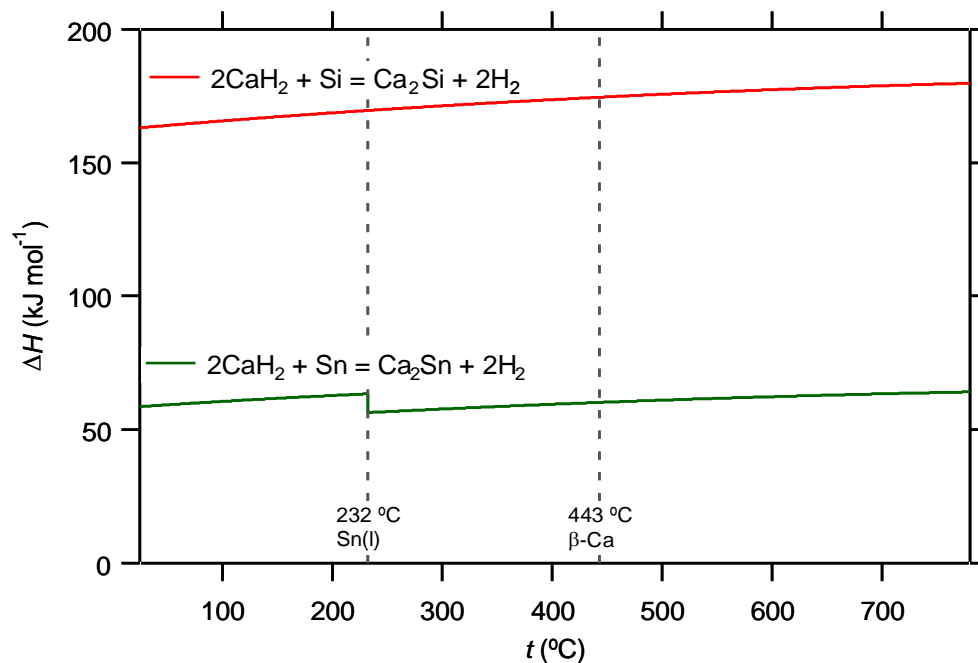
Figur 14 viser at det er en svakere varmeutvikling ved dannelsen av magnesiumsilisider enn ved kalsiumsilisider i Figur 12. I tillegg vises en markant reduksjon av varmeutviklingen når Mg_2Si smelter, raskt fulgt av en kraftig økning når magnesium koker. Dannelsesentalpien for Mg_2Sn er nesten lik den til Mg_2Si , bortsett fra en liten endring ved smelting av Sn.



Figur 14: ΔH til dannelsen av magnesiumsilisid og -stannid.

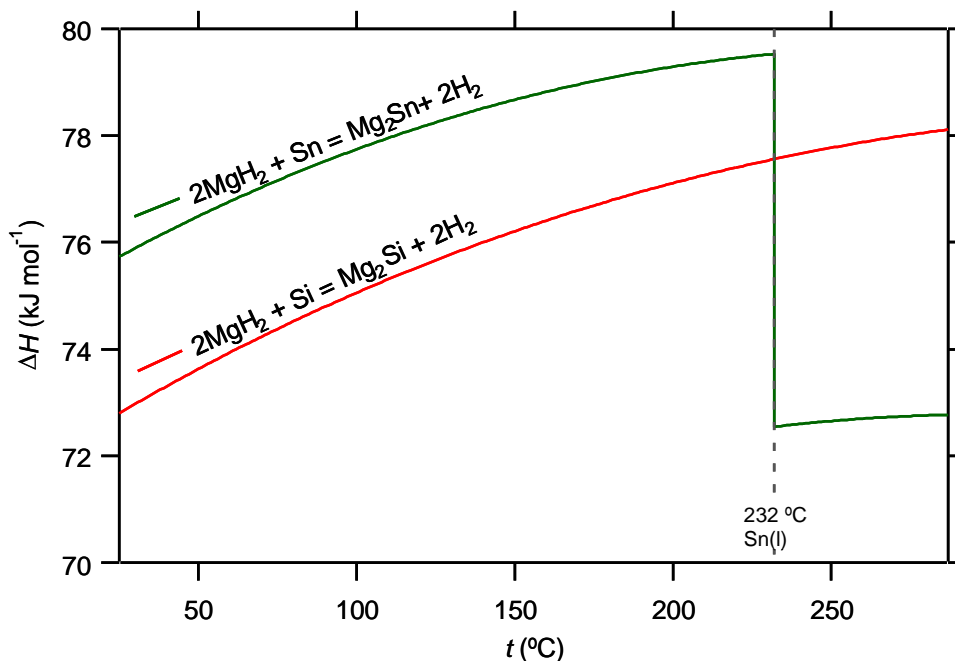
2.1.5 Entalpier for reaksjoner mellom MgH_2 eller CaH_2 og Si eller Sn

Disse hydridene er av interesse som reaktanter ettersom de er saltaktige. Dette betyr at de kan mortes og blandes mye bedre med Si og Sn¹ enn det Mg og Ca kan. Grunnen til interessen for disse hydridene er å evaluere deres mulige anvendelse som utgangstoffer for syntese av silisider og stannider med den potensielle fordelene de pulveraktige reaktantene bringer. Reaksjonsentalpien i Figur 15 og Figur 16 viser at alle de fire reaksjonene av interesse er endoterme reaksjoner; de frembringes av entropien av gassen som utvikles under oppvarming.



Figur 15: ΔH til reaksjoner mellom CaH_2 og Si og Sn.

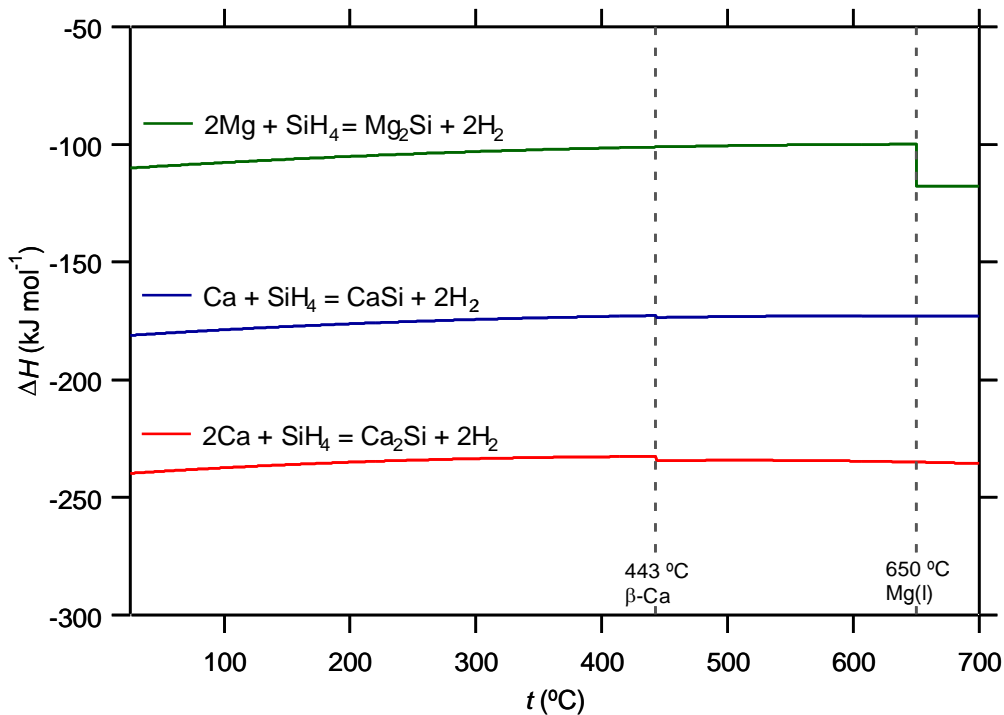
¹ Hvis tinnet ikke er finkornet nok, kan det kjøles til det dannes α -tinn som er sprøtt. α -tinn dannes ved temperaturer under 13.2 °C, men reaksjonen går veldig sakte før ved under 0 °C. α -tinn kan dermed mortes i et fryserom.



Figur 16: ΔH til reaksjoner mellom MgH_2 og Si og Sn.

2.1.6 Entalpier for reaksjoner mellom Mg eller Ca og SiH_4

I tillegg til reaksjonene som er nevnt til nå, kan reaksjoner hvor silan brukes som silisiumkilde være aktuelle. Figur 17 viser en betydelig, men ganske stabil varmeutvikling for disse reaksjonene. Silan dekomponerer ved ~ 500 °C, se 3.2 for nærmere detaljer om dette. Dekomponering til silan betyr selvfølgelig at reaksjonssystemet vil være betydelig mer komplisert over denne temperaturen.



Figur 17: ΔH for reaksjon mellom jordalkalimetaller og silan.

2.1.7 Beregning av dannelsesentropier til Ca_2Si , Ca_2Sn , Mg_2Si og Mg_2Sn

I denne oppgaven er $\Delta S(T)$ for en reaksjon ikke viktig i seg selv, men den er nødvendig for å beregne $\Delta G(T)$. På samme måte som for $\Delta H(T)$ er $\Delta S(T)$ for en reaksjon gitt av formelen:

$$\Delta S(T) = \sum S_{\text{produkter}}(T) - \sum S_{\text{reaktanter}}(T) \quad (10)$$

hvor $S(T)$ til hvert spesie er gitt av følgende formel¹:

$$\begin{aligned}
 S(T) &= S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_P}{T} dT \\
 &= S(T_0) + A \int_{T_0}^T \frac{1}{T} dT + B \int_{T_0}^T dT + C \int_{T_0}^T T^{-3} dT + D \int_{T_0}^T T dT
 \end{aligned} \quad (11)$$

¹ På samme måte som med $H(T)$ må A , B , C og D ganges med de tilhørende tierpotensene.

$$= S(T_0) + A(\ln T - \ln T_0) + B(T - T_0) + C\left(\frac{-T^{-2}}{2} - \frac{-T_0^{-2}}{2}\right) + D(2T - 2T_0)$$

$$S(T) = S(T_0) + A(\ln(T) - \ln(T_0)) + (T - T_0)\left[B + \frac{C}{2}\left(\frac{T + T_0}{T \cdot T_0}\right) + \frac{D}{2}(T + T_0)\right] \quad (12)$$

$S(T)$ ble regnet ut på samme måte som $H(T)$, i Excel med steg på 1 K.

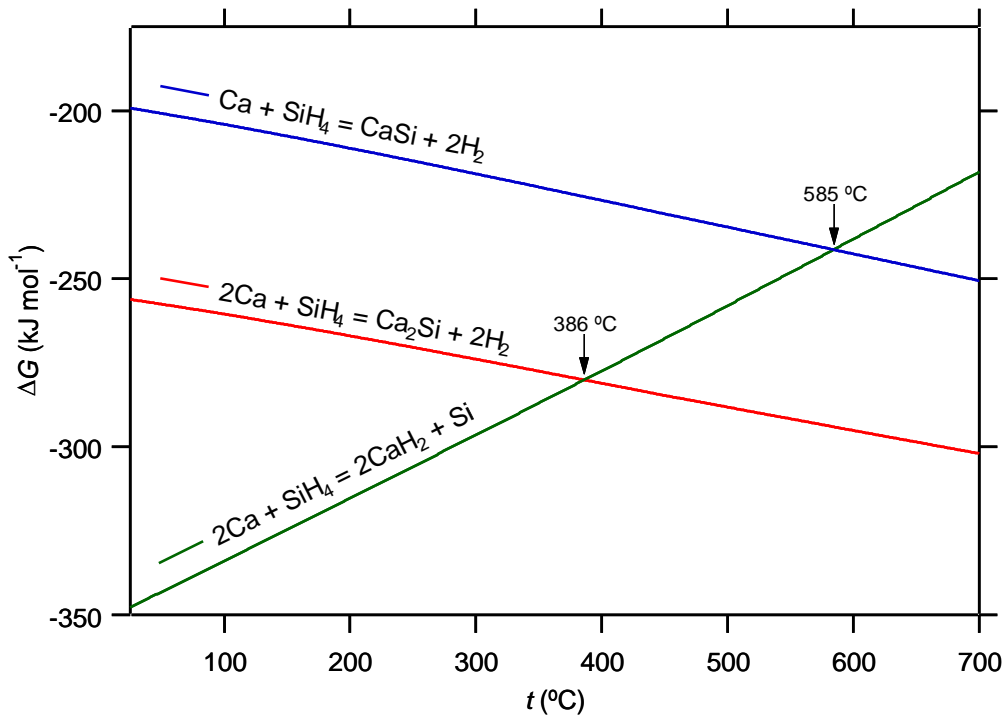
2.1.8 Beregnede Gibbs energier

$\Delta G(T)$ for en reaksjon forteller om retningen en reaksjon vil kunne gå. Hvis $\Delta G(T)$ er rundt null vil det være en likevekt mellom reaktanter og produkter, men hvis $\Delta G(T)$ er veldig negativ vil reaksjonen gå fullstendig. Den sier derimot ingenting om kinetikken til reaksjonen. Så selv om $\Delta G(T)$ er veldig negativ, så er det ikke sikkert at reaksjonen går raskt for det. $\Delta G(T)$ er beregnet med formelen:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (13)$$

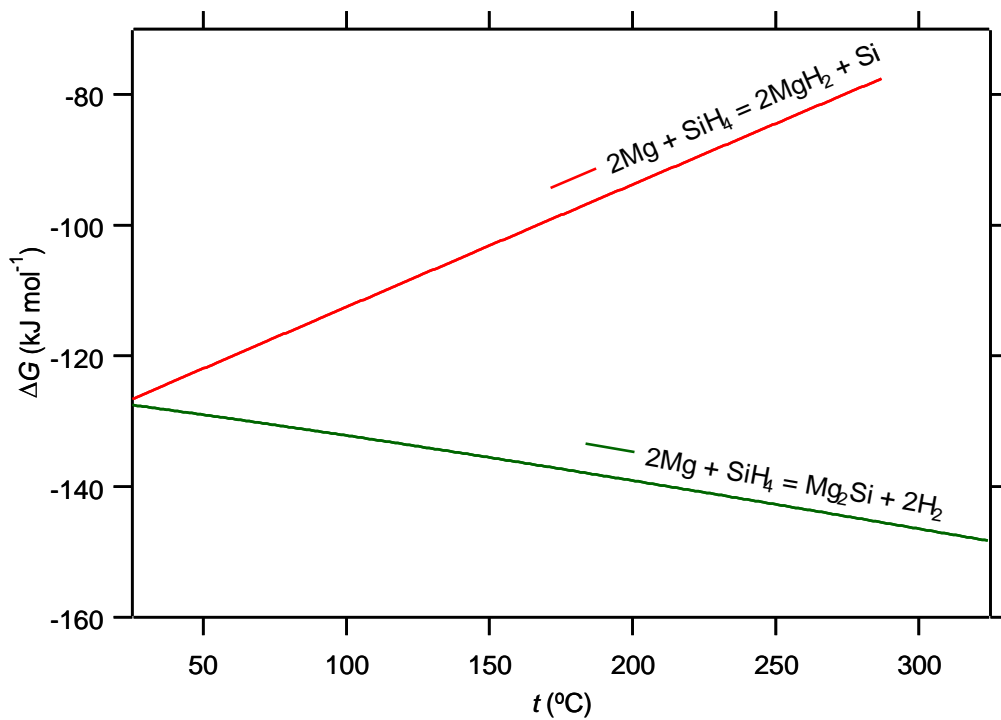
hvor $\Delta H(T)$ og $\Delta S(T)$ er gitt som før.

Figur 18 viser at for reaksjoner mellom kalsiummetall og silan, vil dannelsen av Ca_2Si være favorisert over dannelsen av CaH_2 ved temperaturer over 386 °C. Ca_2Si vil ved alle temperaturer være favorisert i forhold til CaSi . Derimot vil det ved overskudd av silan være mulig å danne CaSi ettersom 2 CaSi er mer gunstig enn 1 Ca_2Si gitt at det er nok Si i systemet til dette. Et lite overskudd av Ca vil dermed bety at det ved likevekt ikke finnes CaSi , mens et overskudd av silan vil bety at noe CaSi kan eksistere.



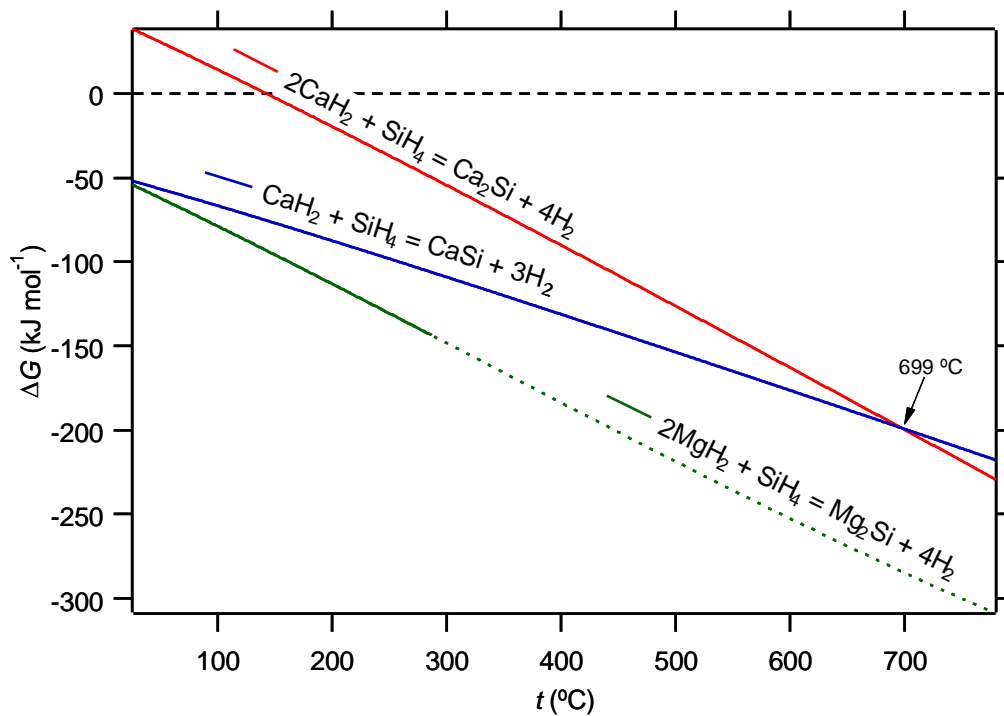
Figur 18: ΔG for reaksjoner mellom kalsium og silan.

Figur 19 viser at dannelsen av Mg_2Si vil være favorisert over dannelsen av MgH_2 ved alle temperaturer over romtemperatur.



Figur 19: ΔG for reaksjoner mellom magnesium og silan.

Figur 20 viser at ved reaksjon mellom kalsiumhydrid og silan, vil dannelsen av CaSi være favorisert over dannelsen av Ca₂Si for temperaturer lavere enn 700 °C. Imidlertid vil silan dekomponere ved temperaturer over 500 °C (se 3.2). $\Delta G(T)$ for reaksjonen mellom magnesiumhydrid og silan viser at denne reaksjonen alltid vil gå for temperaturer over romtemperatur.



Figur 20: ΔG for reaksjoner mellom jordalkalihydrider og silan.

2.1.9 Beregnede partielltrykk

Partielltrykk er aktuell for to grunner: valg av reaksjonsatmosfære og valg av syntesereaksjon hvor en gass finnes blant produktene. Reaksjonsatmosfærene som kan være av interesse er:

- Hydrogen som inert atmosfære eller ved bruk av hydrider som reaktanter
- Nitrogen som inert atmosfære eller bruk av nitrider som reaktanter
- Karbonmonoksid ved karbotermisk reduksjon av oksider

I tillegg er vakuum og edelgasser selvfølgelig anvendbare, men disse to alternativene er kjemisk inerte og derfor er bare partielltrykket av de reaktive gasskomponentene i slike atmosfærer av interesse, ikke partielltrykket av edelgassen selv.

Likevektskonstanten K forteller om forholdet mellom reaktanter og produkter. Er denne kjent, kan Le Chateliers prinsipp benyttes for å få en reaksjon til å gå ved riktig valg av reaksjonsbetingelser. Ved å fjerne mye av ett produkt, vil mer av reaktantene reagere. Dette er nyttig for reaksjoner som går tregt, men som har et eller flere gassspesier som produkt. Hvis disse gassspesiene fjernes slik at partielltrykket av dem synker under partielltrykket ved likevekt, kan eventuelt reaksjonen fortsette å gå til likevekt igjen er oppnådd. Dette betyr også at hvis likevektspartielltrykket av for eksempel H_2 er høyere enn partielltrykket i reaksjonsatmosfæren, så vil ikke H_2 reagere med reaktanter eller produkter.

For en reaksjon $bB + cC = dD + eE$ ved termodynamisk likevekt, er K gitt av følgende formel:

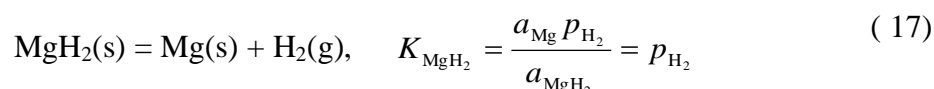
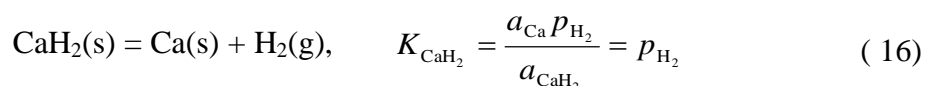
$$K = \left(\frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} \right) \quad (14)$$

hvor a_B^b er aktiviteten til spesie B opphøyd i antall B spesier i reaksjonen. Aktiviteten til faste stoffer og væsker er antatt å være 1 under vanlig trykk, og aktiviteten til en gass er antatt å være lik partielltrykket av gassen [30]. K er relatert til ΔG ved likevekt med følgende formel:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (15)$$

Hvis det kun er ett gassspesie involvert i en reaksjon, er K kun avhengig av partielltrykket til dette gassspesiet. Dermed kan partielltrykket direkte relateres til ΔG . Dette blir vist for hver enkelt reaksjon i hvert gass-system som betraktes grafisk nedenfor.

For dekomponering av kalsium- og magnesiumhydrid, blir reaksjonsligninger og K som følger:



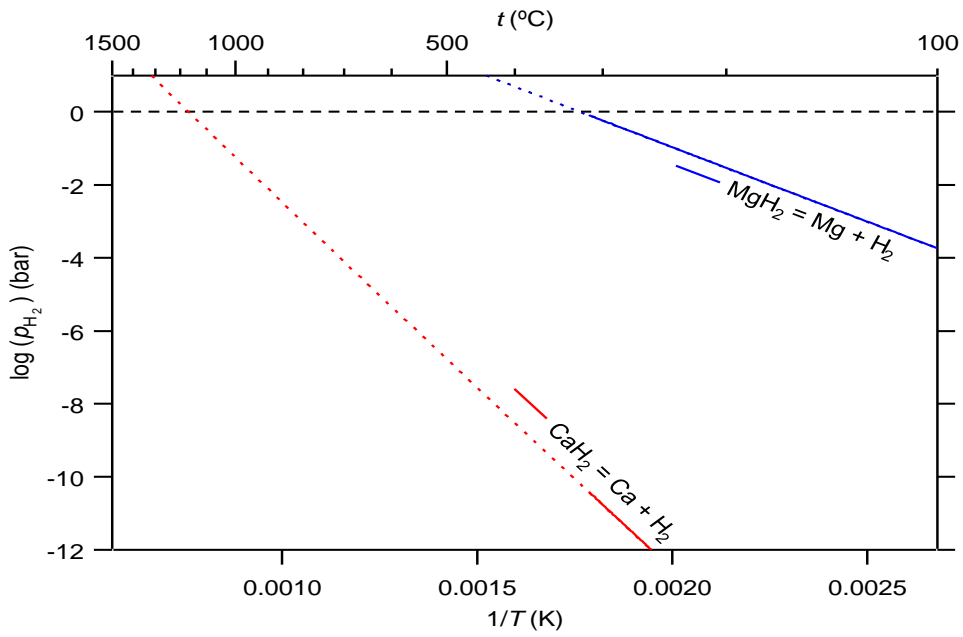
Dermed kan p_{H_2} uttrykkes som en funksjon av ΔG på følgende måte:

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln p_{\text{H}_2} \quad (18)$$

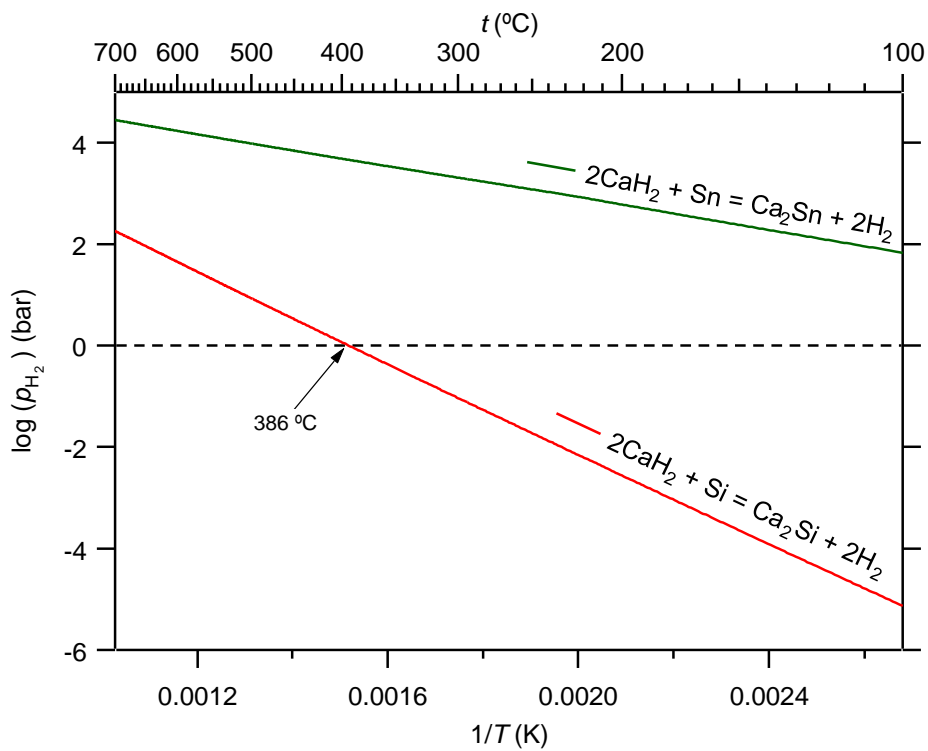
$$p_{\text{H}_2}(T) = e^{\frac{-\Delta G(T)}{RT}} \quad (19)$$

Ved å regne ut $\Delta G(T)$ for de to dekomponeringsreaksjonene av kalsium- og magnesiumhydrid, er det bare å sette dette uttrykket inn i ligningen for partielltrykket for å finne $p_{\text{H}_2}(T)$.

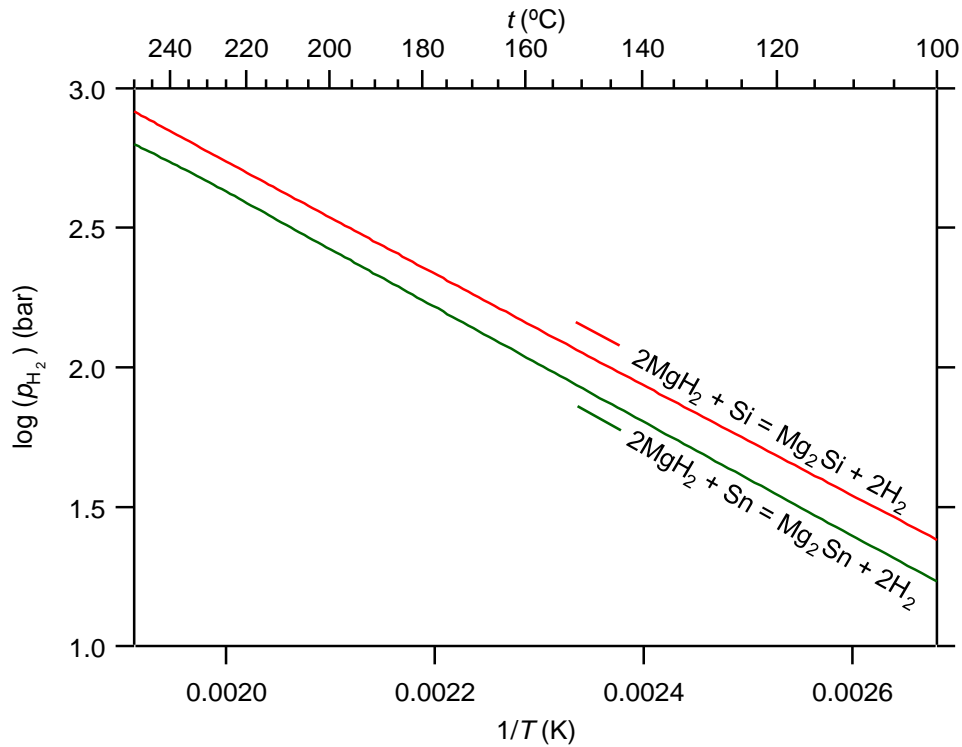
Figur 21 viser at MgH_2 dekomponerer ved ganske lave temperaturer. CaH_2 derimot dekomponerer først ved betraktelig høyere temperaturer, og temperaturavhengigheten er kraftigere. Dette kan ha betydning for reaksjoner som involverer elementært kalsium og magnesium i hydrogenatmosfære, ettersom hydridet vil kunne dannes på overflaten til reaktantene. Ettersom MgH_2 dekomponerer ved så lav temperatur, så er ikke dette noe stort problem for magnesiumreaksjoner, men for kalsiumreaksjoner må man velge reaksjonstemperaturen med omhu. Figur 22 viser at selv om det skulle dannes et betydelig hydridlag på kalsiummetallet, så reagerer dette laget uansett med tinn over romtemperatur, og det reagerer med silisium ved over 386 °C. Denne reaksjonen vil også kunne gå ved lavere temperaturer hvis hydrogentrykket senkes under 1 bar. Figur 23 viser at reaksjonen mellom MgH_2 og Si eller Sn alltid vil gå ved temperaturer over romtemperatur og 1 atm hydrogentrykk.



Figur 21: p_{H_2} over magnesium- og kalsiumhydrid som funksjon av temperatur.

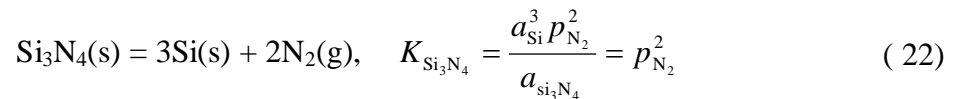
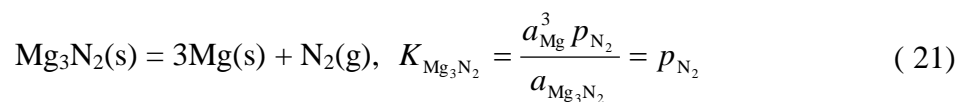
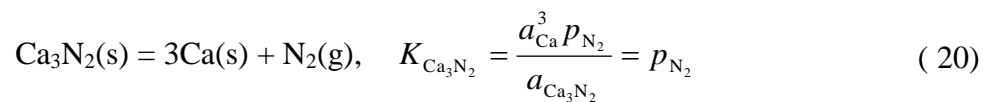


Figur 22: p_{H_2} over reaksjon mellom CaH_2 og elementært Si eller Sn



Figur 23: p_{H_2} over reaksjon mellom MgH_2 og elementært Si eller Sn

For dekomponering av kalsium-, magnesium- og silisiumnitrid gjelder følgende likninger:



Partielltrykket av N_2 som funksjon av T blir da

$$p_{\text{N}_2}(T) = e^{\frac{-\Delta G(T)}{RT}} \quad (23)$$

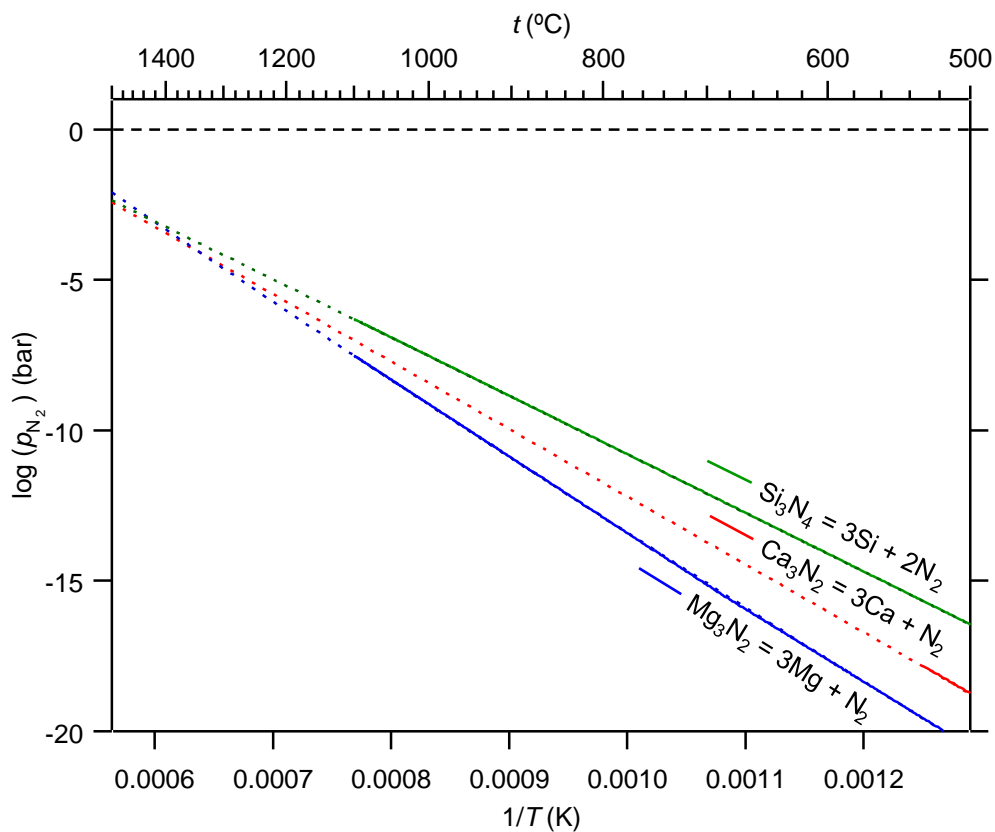
for kalsium- og magnesiumnitrid, og

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln p_{N_2}^2 = -2RT \ln p_{N_2}, \quad (24)$$

$$p_{N_2}(T) = e^{\frac{-\Delta G(T)}{2RT}} \quad (25)$$

for silisiumnitrid.

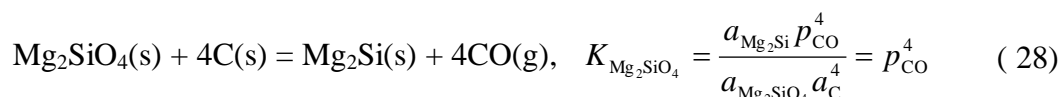
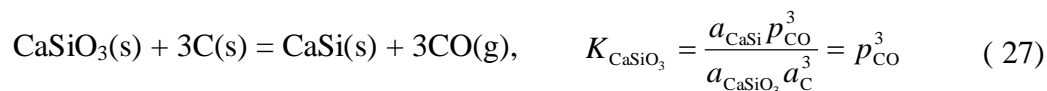
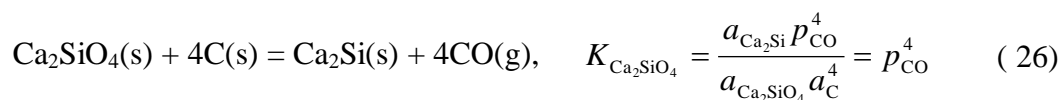
Figur 24 viser at Ca_3N_2 , Mg_3N_2 og Si_3N_4 er svært stabile. Selv ved 1400 °C vil lite av nitridene dekomponere med mindre dette skjer under flushing med atmosfære som inneholder mindre enn $p_{N_2} = 10^{-3}$ bar (for å kunne fjerne N_2) eller et tilsvarende godt vakuum.



Figur 24: p_{N_2} over kalsium- og magnesiumnitrid er som funksjon av temperatur.

For karbotermisk reduksjon¹ av kalsium- og magnesiumsilikater gjelder følgende ligninger:

¹ Se 3.1.12 for beskrivelse av karbotermisk reduksjon av disse silikatene.



$p_{\text{CO}}(T)$ blir¹ da:

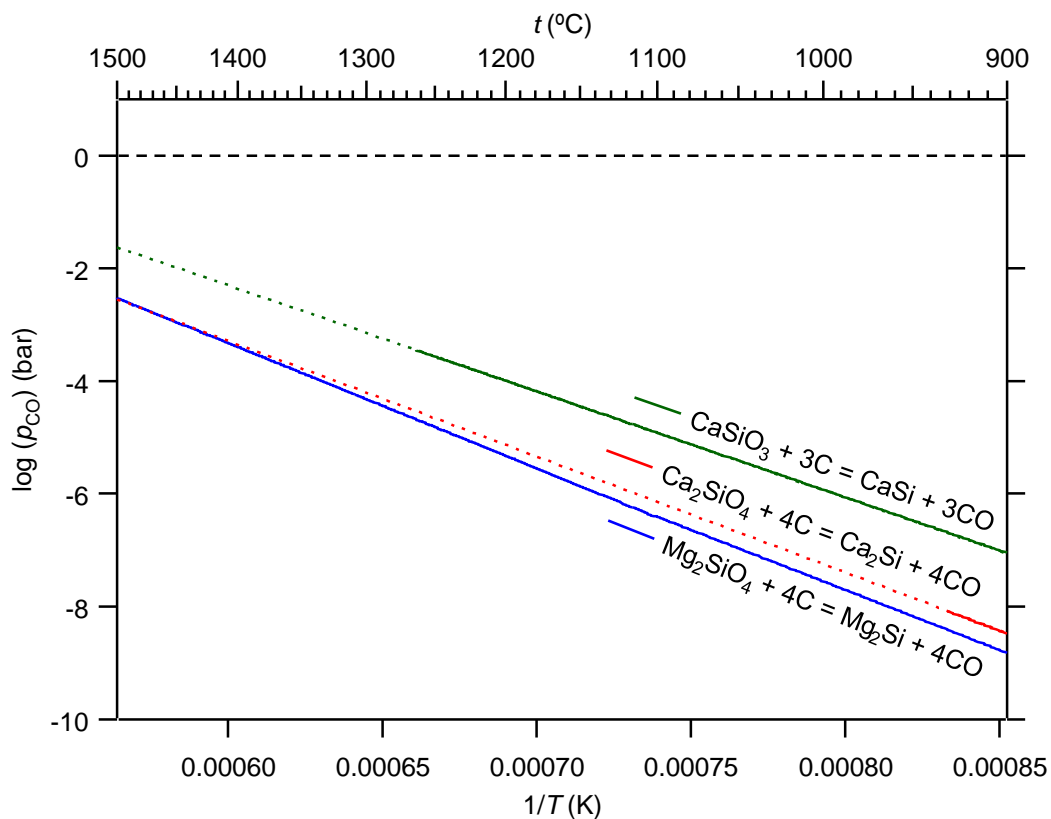
$$p_{\text{CO}}(T) = e^{\frac{-\Delta G_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4}(T)}{4RT}} \quad (29)$$

$$p_{\text{CO}}(T) = e^{\frac{-\Delta G_{\text{CaSiO}_3}(T)}{3RT}} \quad (30)$$

$$p_{\text{CO}}(T) = e^{\frac{-\Delta G_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}(T)}{4RT}} \quad (31)$$

Figur 25 viser partielltrykket av CO over karbotermisk reduksjon av silikater. Likt som med nitrider, så er silikater svært stabile, og en slik reaksjon vil ikke gå fullstendig med mindre CO-gassen flushes bort eller fjernes med vakuum. Temperaturavhengigheten til denne reduksjonen er derimot en del svakere enn for dekomponering av nitrider.

¹ Dette er trykket rett ved reaksjonen.



Figur 25: p_{CO} under karbotermisk reduksjon av silikater.

Ettersom reaksjonene med silan involverer to gassspesier, SiH_4 og H_2 , går det ikke å lage en uavhengig funksjon for partielltrykket for hver av disse, bare for hele likevektskonstanten.

2.2 Fysiske egenskaper

2.2.1 Halvledere

Halvledere (samt isolatorer¹) skiller seg ifra metaller ved at de ikke har frie valenselektroner, med unntak av termisk eksitering og bruk av dopanter. Elektronene er bundet til atomene, og det kreves en gitt mengde energi for å frigjøre dem. Denne energien er lik energiforskjellen E_g

¹ Isolatorer er kun halvledere med et stort båndgap.

mellom den høyeste okkuperte¹ og laveste uokkuperte tilstanden i materialet². Som regel er det kun energiforskjellen E_g som er av interesse for solceller³.

Hvis et valenselektron får tilført en energi som er lik eller større enn båndgapet, kan det bli eksitert opp til en høyere ledningstilstand. Elektronet er da fritt til å bevege seg i materialet. Eksitasjonsenergien kan for eksempel komme fra et foton som treffer materialet. Hvis energien til fotonet er større enn energien til båndgapet, så vil det som regel dannes ett eller flere fononer⁴ fra overskuddsenergien.

Det eksiterte elektronet vil være fritt til å bevege seg inntil det deeksiterer. Deeksitasjonen kan skyldes mange ting. To vanlige kilder er rekombinasjon med et hull i valensbåndet eller med en defekt i materialet. Slike defekter kan være blant annet vakanser, fremmedatomer eller korngrenser. Energiforskjellen mellom den eksiterte tilstanden og tilstanden etter rekombinasjon sendes som regel ut som et eller flere fotoner og/eller fononer.

Fotoner som har lavere energi enn båndgapet kan ikke eksitere elektroner alene, og passerer derfor rett igjennom materialet. Dette er grunnen til at glass er gjennomsiktig, nemlig fordi båndgapet til materialet er høyere i energi enn energien til synlig lys. I fargede glass, og de fleste fargede krystaller skyldes absorpsjonen defekttilstander som ligger et sted mellom valens- og ledningstilstanden.

2.2.2 Ledningsevne i halvledere

En halvleder vil ved 0 K være fullstendig elektrisk isolerende, ettersom det ikke finnes noen frie ladningsbærere. Når temperaturen øker så endres dette bildet. Termisk eksitering av bundne elektroner vil øke konsentrasjonen av frie ladningsbærere. Dette øker ledningsevnen. Ledningsevnen vil være beskrevet av Lkn. (32) når temperaturen er høy nok til at de intrinsiske ladningsbærerne som dominerer. Her er σ_{el} den elektriske konduktiviteten til materialet, n_i den intrinsiske ladningsbærerkonsentrasjonen⁵, e elementærladningen, μ ladningsbærmobiliteten, D elektronenes diffusjonskoeffisient, k_B Boltzmannkonstanten, h Plankkonstanten og m_n^* og m_p^* den effektive massen til elektroner og hull.

¹ Okkupert av et elektron.

² Det finnes mange mulige eksitasjoner i et materiale, men disse spesifiseres med hvilke tilstander det er snakk om, så E_g er betegnet dermed kun eksitasjonen som er beskrevet her.

³ For silisium derimot tapes en del energi grunnet et høyere direkte båndgap som absorberer UV-lys før fotonet kommer fram til det aktive området i cellen.

⁴ Et fonon er en kvantisert gittervibrasjon.

⁵ Ved lave temperaturer er denne gitt av dopantene istedet.

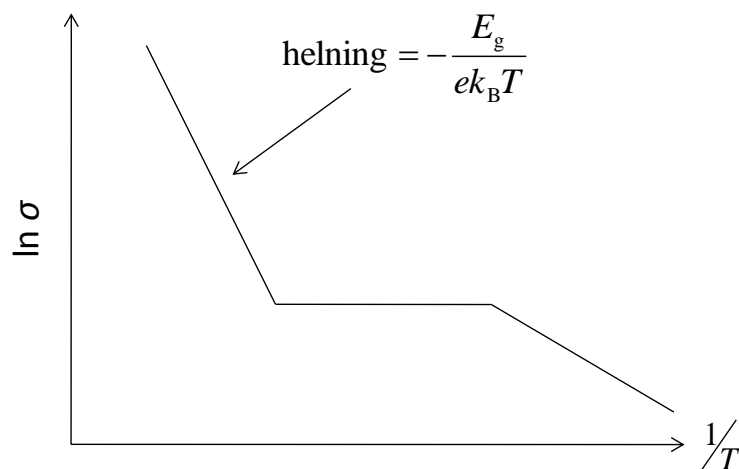
$$\sigma_{\text{el}}(T) = e\mu n_i = e \cdot \frac{eD}{k_B T} \cdot 2 \left(\frac{2\pi k_B}{h^2} \right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} T^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (32)$$

$$\sigma_{\text{el}}(T) = \frac{4\pi e^2}{h^3} \sqrt{2\pi k_B} (m_n^* m_p^*)^{3/4} \sqrt{T} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} = \text{konst.} \cdot \sqrt{T} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (33)$$

Grunnet den termiske eksiteringen vil ledningsevnen gå gjennom 3 stadier ved økende temperatur. Det første stadiet er eksitering av fremmedatomer, som urenheter og dopanter. Energitilstandene til disse ligger ofte svært nære halvlederens valens- eller ledningsbånd. Dermed krever det svært lite energi for å eksitere et elektron fra valensbåndet og til en slik fremmedatomtilstand, eller fra en fremmedatomtilstand til ledningsbåndet. Ledningsevnen vil derfor øke.

Det andre stadiet er en stabilisering av ledningsevnen når alle fremmedatomer er eksiterte. Ledningsevnen vil fortsatt variere noe grunnet termiske effekter på for eksempel diffusjonskoeffisienten, men i forhold til endring grunnet eksitering av fremmedatomer er denne effekten liten.

Det siste stadiet er eksitering av elektroner fra valensbåndet til ledningsbåndet. Energiforskjellen mellom disse er mye større enn de i det første stadiet. Derfor kreves det mye mer termisk energi å eksitere disse elektronene, og denne effekten er dermed bare merkbar ved betraktelig høyere temperaturer. Denne kilden til frie ladningsbærere vil ikke gå tom slik fremmedatomene gjør, og denne effekten vil derfor dominere ved høyere temperaturer.



Figur 26: Ledningsevne som funksjon av T^{-1} .

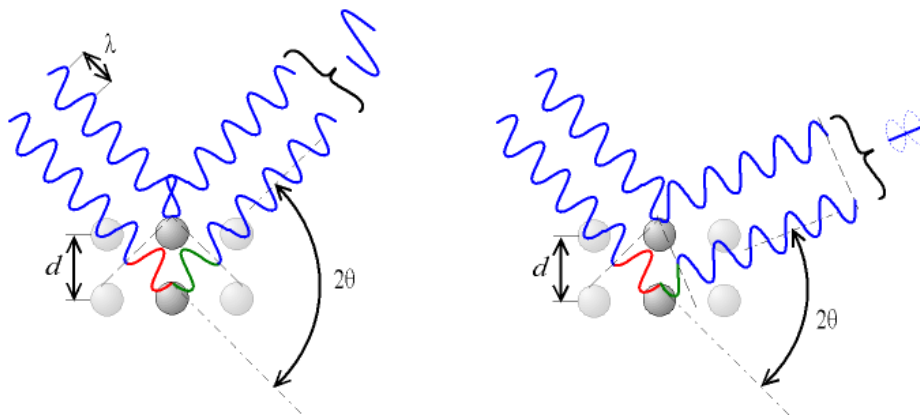
2.3 Måleteknikker

2.3.1 Røntgendiffraksjon (XRD)

Røntgendiffraksjon går ut på å sende inn røntgenstråler mot et materiale, og disse strålene vil spres avhengig av krystallstrukturen til materialet som belyses. Plan av atomer fungerer som refleksjonsplan for røntgenfotonene, som deretter interfererer konstruktivt eller destruktiv. Dette følger Braggs lov (Likn. (34)).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (34)$$

Her er n , λ , d og θ n 'te interferensmaksimum, bølgelengden til fotonene, avstanden mellom atomplanene og halvparten av vinkelen mellom innkommende og utgående stråle.



Figur 27: Braggs lov. Konstruktiv interferens (til venstre) og destruktiv interferens (til høyre) Fra Ref. 31.

Etttersom λ og d er konstante¹, og n kun beskriver hvilken topp det er snakk om, så kan den utgående intensiteten plottes mot θ . Alle krystallinske² materialer har et unikt sett med interferensmaksima og det er dermed mulig å identifisere hva prøven består av.

2.3.1.1 Rietveldforfining

Rietveldforfining er en genial idé av Hugo Rietveld i 1967 [32]. Den tar utgangspunkt i at hele diffraksjonsprofilen av gausiske topper tilpasses med minstekvadratmetoden ved hvert

¹ Bølgelenden λ er gitt av røntgenkilden, mens d er materialavhengig.

² Amorfe materialer og væsker gir ikke slik interferens, ettersom det ikke finnes noen atomplan. Noe informasjon kan derimot hentes også i dette tilfelle, som for eksempel gjennomsnittlige atomavstander.

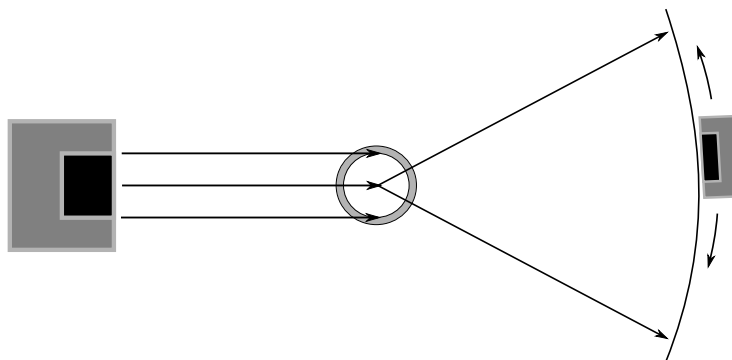
vinkelpunkt for hvilket diffraktert intensitet beregnes teoretisk fra valgt strukturmodell. Dette kan gjøres for flere strukturer samtidig, hvis prøven består av flere krystallinske faser. Metoden optimaliserer flere parametere, som atomkoordinater, enhetscelleparametrene, termisk vibrasjonsparametre, ved hjelp av minimalisering av følgende kriteriet:

$$S = \sum_i w_i (y_{i_o} - y_{i_k})^2 \quad (35)$$

hvor y_{i_o} og y_{i_k} er den observerte og kalkulerede intensiteten i punkt i , w_i er en statistisk vekting¹ og S er overensstemmelsefaktoren som skal minimaliseres [33]. Metoden hankses bra med overlappende topper, som ofte er tilfelle ved prøver som inneholder flere faser eller forbindelser. På denne måten kan også faseforhold bestemmes. Programmet GSAS ble brukt til disse analyser [34].

2.3.1.2 Debye-Scherrer geometri

Denne geometrien består av en kapilærprøve som står vinkelrett på røntgenstrålen og en bevegelig detektor (se Figur 28). Prøven roter rundt sin egen akse for å få med reflekser fra flest mulige korn. I dette oppsettet vil absorpsjon og spredning i kapilærveggene og absorpsjon i prøven spille inn på den observerte intensiteten. Det ble prøvet å korrigere for dette i GSAS, men det førte til ustabile beregninger og det ble derfor utelatt.

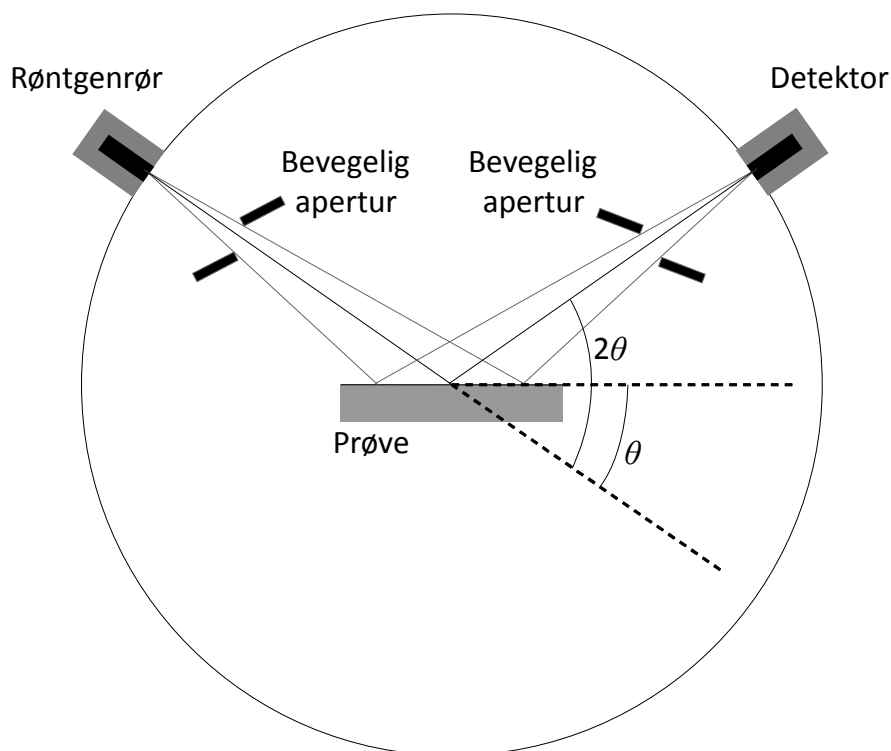


Figur 28: Debye–Scherrer geometri med en kapilærprøve. Den grå ringen illustrerer tykkelsen av kapilærveggen. Røntgenkilde til venstre og -detektor til høyre.

¹ Denne er ofte $y_{i_o}^{-1}$ og endrer hvor mye $(y_{i_o} - y_{i_k})^2$ har å si ved en braggrefleks i motsetning til bakgrunnsintensiteten. Ved en braggrefleks er dette differansen mellom to store tall, som gjør at dette leddet lett vil kunne være mange ganger større enn ved en mye mindre refleks eller bakgrunnsintensiteten.

2.3.1.3 Bragg-Brentano geometri

I Bragg-Brentano geometri er en flat prøve plassert på et roterende podie på rotasjonsaksen til røntgenkilden og –detektoren (se Figur 29). Prøven roterer for at reflekser fra flest mulige korn skal detekteres.



Figur 29: Bragg–Brentano geometri med flat prøve.

2.3.2 Resistivitetsmålinger

Grunnet vanskeligheter med preparering av sintrede prøver med bestemt geometrisk form, ble det brukt topunktsmålinger istedet for firepunktsmålinger i denne oppgaven. I topunktsmålinger er det viktig å ta hensyn til motstanden i elektrodene når motstanden leses av. Motstanden i metaller øker med økende temperatur, omvendt av halvledere. Denne motstandsendringen kan til en viss grad tas hensyn til ved for eksempel å måle motstandsendringen i systemet som funksjon av temperatur uten en prøve i (et blindforsøk).

Hvis motstanden i prøven og resten av systemet er av samme eller nær størrelsesorden vil dette fortsatt øke unøyaktigheten av målingene, selv om dette prøves å tas hensyn for. Det er derfor viktig å estimere hvor mye motstanden i prøven kan være i forhold til elektrodene.

For å minske effekten elektrodene har på den målte motstanden, kan det settes et krav om at motstanden i systemet må være maks 10 % av motstanden i prøven. Dette vil bety at den motstanden som måles kommer i hovedsak fra prøven. Det da påkrevde tverrsnittet A_{Cu} av elektrodene kan da regnes ut:

$$R_{Cu} = \frac{R_{Ca_2Si}}{10} = \frac{1}{10} \frac{l_{Ca_2Si}}{A_{Ca_2Si}} \rho_{Ca_2Si} = \frac{l_{Cu}}{A_{Cu}} \rho_{Cu} \quad (36)$$

Dette kan skrives om til det følgende uttrykket for A_{Cu} :

$$A_{Cu} = 10 \frac{l_{Cu} \cdot \rho_{Cu}}{R_{Ca_2Si}} = 10 \cdot A_{Ca_2Si} \frac{l_{Cu} \cdot \rho_{Cu}}{l_{Ca_2Si} \cdot \rho_{Ca_2Si}} \quad (37)$$

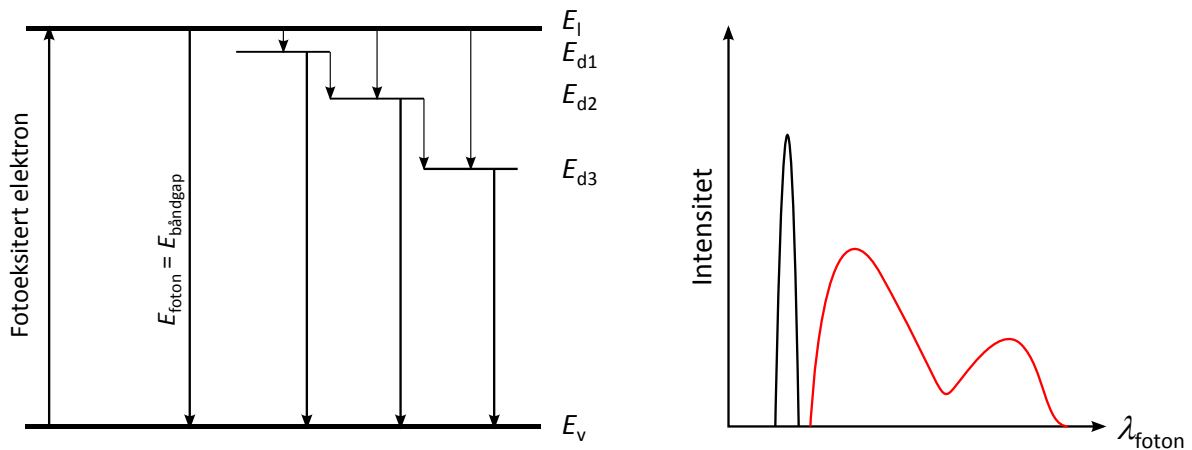
Tverrsnittet er da en funksjon av av prøvedimensjonene. Hvis prøven ikke er tett kan det hele ganges med en ”effektiv tetthetsfaktor”, som øker motstanden i prøven og dermed senker det påkrevde arealet av elektroden. Dette vil være tilfelle ved løst sintrede prøver.

2.3.3 Fotoluminescens

Fotoluminescens går grovt ut på å belyse en prøve og se hva slags fotoner som kommer ut. Lyskilden er ofte en laser, ettersom den veldefinerte energien til disse fotonene gjør det lett å si ut hvilke fotoner som stammer fra prøven og hvilke som stammer fra lyskilden. Hvis energien til fotonene som belyser prøven er større enn energigapet mellom valens- og ledningstilstander i materialet, vil elektroner kunne eksiteres opp til disse. Disse elektronene vil så de-eksiteres ned til valenstilstanden igjen. En av måtene det kan gjøres på er ved å sende ut et foton med energi lik energigapet mellom tilstandene. På denne måten sender materialet ut fotoner med spesifikke energier tilhørende energinivåene i materialet.

Imidlertid er ikke materialets egne energitilstander de eneste som er tilstede. Mange urenheter og defekter introduserer nye tilstander. Hvis disse tilstandene ligger nært ledningsbåndet i materialet, vil de eksiterte elektronene kunne først de-eksitere ned til en eller flere defekttilstander, før det til slutt kommer helt ned til valensbåndet. Figur 30 illustrerer

dette. Forholdene mellom de tre toppene i figuren til høyre avhenger blant annet av hvor mange defektiltstander som finnes, og det kan godt tenkes at så godt som ingen elektroner vil de-eksitere direkte fra ledningsbåndet til valensbåndet. En ting som er viktig å trekke ut av dette er: Selv om det kan være vanskelig å si nøyaktig hvor stort båndgapet er hvis det er mange defekter, så kan det lett vises hva båndgapet er større enn.



Figur 30: Til venstre vises energitilstandene i materialet. E_1 er ledningsbåndet, E_v valensbåndet og E_{d1-3} er defektiltstander. Til høyre vises hvordan det resulterende fotoluminescensspekter vil kunne se ut hvor den første skarpe toppen vil være direkte E_1-E_v overgang i et perfekt materiale, den midterste brede toppen er E_d-E_v overganger og den siste toppen er E_1-E_d og $E_{di}-E_{dj}$ overganger.

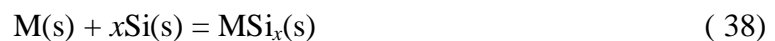
3 Drøfting av mulige synteseveier

I denne delen vil de mulige synteseveiene for disse materialene bli diskutert. Det blir beskrevet raskt hvordan metoden fungerer og referert til litteraturen der metodene er funnet brukt på disse materialene. Til slutt blir reaksjonsatmosfærer diskutert.

3.1 Synteser av bulkprodukter

3.1.1 Subsolidusintring av grunnstoffer

Dette er reaksjoner som foregår mellom partikler av faste stoffer ved en temperatur som ligger under den laveste eutektiske temperaturen i systemet. I dette tilfellet:





Temperaturen kan midlertidig ligge litt over denne men må holdes under smeltepunktet til utgangsstoffene¹. Figur 5 og Figur 6 viser at for kalsiumsilisider er den laveste eutektiske temperaturen rundt 795 °C og for kalsiumstannider 225 °C. For magnesiumsilisider er temperaturen 637 °C og for magnesiumstannider 200 °C, i følge henholdsvis Figur 7 og Figur 8. Se 2.1.4 for reaksjonsentalpier og Figur 9 for damptrykkene til reaktantene ved de aktuelle temperaturene.

Det ble ikke funnet eksempler på syntese av de aktuelle stoffene med denne metoden. En mulig årsak er det høye damptrykket til jordalkalimetaller.

Fordeler med metoden:

- Enklest kjemi av de undersøkte metodene.
- Bra sammensetningskontroll også for forbindelser som smelter inkongruent.
- Bra temperaturkontroll ved langsom diffusjonskontrollert reaksjon.
- Hvis temperaturen holdes litt over laveste eutektikum, vil lokaldannelse av smelte hjelpe diffusjonen.
- Lite kontakt med supportmaterialet (digelen).
- Reaktantene kan presses til ulike former før sintring.

Ulemper med metoden:

- Partikkelblandingen har et stor overflateareal som eksponert til oksygenpor i reaksjonsatmosfæren vil føre til økt oksidasjon.
- Hvis partiklene av begge grunnstoffene er fine nok kan egen reaksjonsvarme øke temperaturen ukontrollerbart.
- Metoden er vanskelig for stannider, fordi Sn smelter ved 232 °C og laveste eutektikum er rundt 200 °C. Ved disse temperaturene kan treng diffusjon ventes.

¹ Det er et definisjonsspørsmål hvor grensen går mellom subsolidussintring og smelteassistert sintering (kap. 3.1.2)

3.1.2 Smelteassistert sintring

Dette går ut på at en eller flere av reaktantene, men ikke produktet, er smeltet. Det gir en kraftig økning til transport av stoffer under reaksjonen ettersom stoffene kan diffundere fritt gjennom smelten, og ikke kun på overflaten eller gjennom fast bulkmateriale.

Fordeler med metoden:

- Betraktelig raskere reaksjon enn ved subsolidus sintring.
- Produktet blir mer homogent ettersom det inntrengs langtrevende diffusjon.
- Sn smelter ved veldig lave temperaturer, så denne typen sintring er nærmest en nødvendighet for sintringsreaksjoner som involverer elementært Sn.

Ulemper med metoden:

- Stor kontakt mellom digel og de smeltede reaktantene. Dette kan føre til væting av digelen, og videre til kryping av reaktantene ut av digelen. Hvis digelen vætes kan det også være vanskelig å få produktet ut av digelen igjen, spesielt hvis digelen skal holdes inntakt.
- Når reaktantene smelter er det fare for ukontrollert varmeutvikling. Dette vil avhenge veldig av reaksjonshastigheten og varmeutviklingen.
- Hvis en eller flere av reaktantene er i fast fase, vil fortsatt diffusjonen av stoffer gjennom dette bulkmateriale være treg. Hvis reaksjonen skjer i overflaten til kornene, vil diffusjonen fra overflaten og inn i bulkmaterialet være det begrensende leddet.

3.1.3 Selvpropagerende reaksjon mellom faste grunnstoffer

Er reaksjon mellom fine partikler av reaktanter:



Denne type syntese går ut på at reaksjonen holdes i gang av egen varmeutvikling. Prøven varmes opp til antenningspunktet, og reaksjonsvarmen er deretter såpass høy at prøven enten

holder denne temperaturen eller overskrider denne. Antenningspunktet og varmeutviklingen er avhengig av hvilke reaktanter som brukes, partikkelstørrelse og hvor godt blandet de er.

Fordeler med metoden:

- Enkelt oppsett. Det kreves ingen ovn, bare en digel som kan ha en atmosfære fri for oksygen, enten gjennom vakuum eller ved å bruke en annen gass.
- Hvis varmeutviklingen er stor nok til at produktet smelter kan stoffene som smelter kongruent lett dannes.

Ulemper med metoden:

- Liten kontroll over temperatur.
- Variasjon i sammensetningen til produktet. Lokale områder i prøven kan være reagert ufullstendig.
- Høyt damptrykk til ureagert kalsium og magnesium kan føre til lavere innhold av disse enn beregnet. Ukontrollert damputvikling kan også føre til overtrykk i digelen som kan føre til skader på prøve, utstyr og personale.
- Fare for at kalsium og magnesium smelter og deretter kan reagere med digelmaterialet.
- Det kan være vanskelig å få korn av kalsium og magnesium små nok ettersom de er duktile¹, og i tillegg å hindre at overflaten til disse kornene oksiderer før reaksjonen starter.

3.1.4 Tribokjemi / ballmilling

Dette er en sintringsmetode som totalt unngår høye temperaturer, og dermed også uønsket avdamping av reaktanter. I stedet for termisk energi, brukes mekanisk energi til å assistere diffusjon og konveksjon.

Denne metoden er brukt under en undersøkelse [35] av de termoelektriske egenskapene til $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. Det ble brukt biter av Mg, Si og Sn, som var mindre enn 5 mm, i støkiometriske mengder. Dette ble lagt i en 500 ml stålbeholder med 100 stålballer med diameter på 10 mm, og 150 ml n-heksan under argonatmosfære. Dette ble malt i 8–150 timer, og resultatet ble et homogent pulver av $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, men med jernforurensninger på 2,5–3 %.

Nanokrystallinsk bulk- Mg_2Si ble syntetisert av Wang *et al.* [36] med denne metoden kombinert med påfølgende sintring. Elementære pulvere ble blandet og lagt i en ball miller

¹ Tinn er også duktilt, men lavtemperaturfasen er sprø og kan knuses.

under argon atmosfære. Kule-til-pulver ratioen var 50:1. Etter å ha blitt knust i 25 timer, ble dannede Mg_2Si -pulveret overført til wolframkarbiddigel og trykksintret i vakuum ved 400 °C i en time under 1,5 GPa trykk¹. Tettheten av produktet var 91,5 % av teoretisk tetthet til Mg_2Si , og kornstørrelsen ble målt til å være 30 nm.

Fordeler:

- Langsom varmeutvikling som dissiperes i møllematerialet.
- Ingen avdampning av reaktanter.
- Det er lett å oppnå en inert atmosfære til reaksjonen ettersom beholderen kan fylles med en inert gass og/eller væske og så lukkes.
- En agatmølle vil kun gi forurensninger av SiO_2 , som vil ha små påvirkninger på elektriske målinger. Dette er i motsetning til en stålmorter som vil gi jernforurensninger, og disse vil kunne påvirke disse målingene.

Ulemper:

- Produktet er et veldig fint pulver som lett oksideres.
- Produktet kan bli forurenset av kulene de knuses med.
- Det kan være vanskelig å få bare en fase av systemer som inneholder mer enn én forbindelse, som for eksempel Ca–Si.
- Mg, Ca og Sn er duktile metaller, noe som gjør denne prosessen mindre effektiv. Ballmilling fungerer best med sprø reaktanter.
- Det kan være vanskelig å vite nøyaktig hvor mye SiO_2 -urenheter som er i produktet siden disse urenheterne er amorfe (gitt at det brukes en agatmølle). En metode vil være å veie produktet, løse det opp i syre og så veie det som blir igjen hvis påvisning av elementært Si er negativ. Andre metoder kan for eksempel være å påvise kornene av silisiumoksid i prøven ved bruk av SEM.

3.1.5 Trykksintring

Trykksintring går ut på å legge et stort trykk på prøven, i tillegg til høy temperatur. På denne måten komprimeres prøven i mens den sintrer. Dette fyller sprekkene og gjør at kornene omformes og dette resulterer i bedre kontakt mellom kornene.

¹ 1,5 Gpa = 15000 bar.

Det ble ikke funnet noen eksempler på denne syntesemetoden for disse materialene i litteraturen. Dette kan være fordi denne metoden ofte brukes til prøvepreparering av allere syntetiserte pulvere.

Fordeler

- Mer fullstendig sintring, tettere produkt.
- Rask sintringstid som gir mindre tap grunnet damptrykket til Mg og Ca.
- Relativt lav sintringstemperatur minimerer tap av Mg og Ca av samme grunn.

Ulemper

- Krever dyrt og energikrevende utstyr.
- Ved reduserende atmosfære anvendes grafitt som vil lede til karbonforurensninger i produktet.
- Hvis digelen er av et materiale som kan tenkes å forurense produktet, som for eksempel karbondigler, så må prøven beskyttes. Dette kan gjøres ved bruk av platinafolie mellom digel og reaktanter, men dette er dyrt¹.

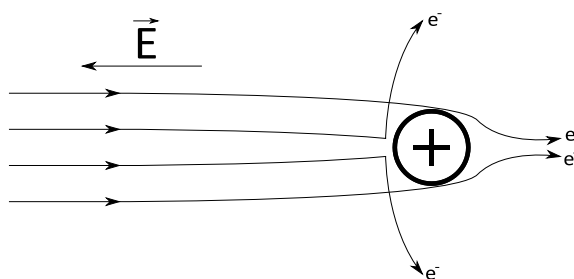
3.1.6 Spark Plasma Sintring

SPS, også kalt Field Assisted Sintering Technique (FAST), er en relativt ny type sintringsprosess. Denne går ut på å lede en stor strøm, ofte flere hundre ampere, gjennom prøven som skal sintres. Pulveret som skal sintres må være elektrisk ledende. Motstanden i prøven fører til at prøven varmes fra innsiden, i motsetning til vanlig trykksintring hvor varmen kommer utenifra. Dette fører til at prøven varmes svært hurtig.

I tillegg kommer en effekt som kalle elektromigrasjon (se Figur 31). Alle ledende materialer vil ha frie elektroner eller hull og henholdsvis positivt eller negativt ladede atomer. Strømmen av elektroner² som passerer atomer vil både dytte atomene og trekke dem med seg. Dytting skjer ved at elektronene tiltrekkes av atomene og kolliderer med dem. Trekkingen skjer ved at elektroner som kommer veldig nær kjernen, men som ikke kolliderer, føres sammen bak atomet. Denne lokale oppbygningen av elektroner trekker på atomet i samme retning. Feltet selv vil trekke de ladede kjernene i motsatt retning. Størrelsen og retningen til den totale effekten avhenger av om feltpåvirkningen eller elektronpåvirkningen er størst.

¹ Alternativt kan det lages en tykk prøve slik at den forurensede overflaten kan slipes bort.

² For en hulleleder vil de samme effektene gjelde, men i motsatt retning.



Figur 31: Elektromigrasjon; stor sirkel er det ladde atomet, små punkter er elektroner og retning til elektronene gis med pilen. I en hulleder vil atomet være negativt ladd og de små punktene vil være hull.

Kombinasjonen av disse to effektene, ohmsk oppvarming og elektromigrasjon, gjør det mulig å sintre en prøve ved lavere temperaturer og/eller kortere tid enn ved trykksintring¹. Pulveret presses gjerne til en tablett før denne prosessen starter, men tablettpressen kan også brukes som elektrode i ovnen og da skjer i så fall alt i en prosess.

Denne metoden er brukt til syntese av Mg_2Si for en undersøkelse [37] av de termoelektriske egenskapene til Sb dopet n-type Mg_2Si . Det ble brukt pulvere med >99,9 % renhet av Mg, Si og Sb. Disse pulverne ble blandet og varmet opp til 550 °C i 8 timer under en høyren argonatmosfære. Dette pulveret ble så sintret med spark plasma sintring (SPS) ved 900 °C i 25 minutter².

Denne metoden ble også brukt i en lignende undersøkelse av p-type Mg_2Si [38]. I dette tilfellet ble det brukt 3–5mm Mg biter, 300 mesh Si pulver og 100–300 mesh av forskjellige dopantpulvere³. Reaksjonen skjedde i en grafittdigel, ved 830 °C og 20 MPa trykk i 15 minutter og med 600A pulset strøm [38]. I udopet og Ag dopet (p-type) Mg_2Si ble det ikke funnet mikrosprekker, men i Sb dopet (n-type) Mg_2Si ble det funnet mange mikrosprekker. Derfor ble prøvene knust, varmpresset og sintret igjen på vanlig måte i dette tilfellet.

Fordeler:

- Rask sintringstid som gir mindre tap grunnet damptrykket til Mg og Ca.
- Relativt lav sintringstemperatur minimerer tap av Mg og Ca av samme grunn.

¹ Dette kan selvfølgelig kombineres med trykksintring for ytterligere reduksjon i sintringstid/-temperatur.

² Dette var strengt tatt ikke syntese, men prøvepreparering.

³ Mesh er definert som antall strenger per tomme i en sikt. 100 mesh betyr hundre tråder per tomme.

- Denne metoden kan brukes til å sintre grovere pulvere enn trykksintring. Dette kan være en fordel for sintring av materialer som det er vanskelig å lage et fint pulver av.

Ulemper:

- Krever et spesialisert utstyr. En ovn som er utstyrt med muligheten til å kjøre en stor strøm gjennom prøven. Dette gjøres ofte ved at prøven er plassert på et elektrisk ledende platå, og at en elektrisk ledende finger senkes til rett over prøven. Hvis dette skal brukes til sintring av materialer som krever inert atmosfære, må ovnen være i stand til å gjøre dette, enten gjennom vakuüm eller ved fylling med en inert gass.
- Mulig ujevn sintring ettersom strømmen vil ta minste motstands vei, og dette er ikke nødvendigvis jevnt fordelt i prøven.

3.1.7 Reaksjon mellom grunnstoffer hvor produktet krystalliseres fra smelte



Dette er en type reaksjon som ofte brukes til syntese av intermetalliske forbindelser som smelter kongruent. Ca_2Si , Ca_2Sn , Mg_2Si og Mg_2Sn smelter alle kongruent. Reaksjonstemperaturen må være høyere enn det høyeste smeltepunktet til produktene i systemet. Se Figur 5–8 for smeltepunkter.

Tabell 4 viser et sammendrag av synteser fra litteraturen som har brukt denne metoden. I alle tilfellene ble det brukt elementære reaktanter. I tillegg ble alle reaksjonene utført i lukkede beholdere under argonatmosfære. Alle prøvene ble analysert og vist å være kun riktig fase. Manfrinetti [21] og Palenzona [20] opplyser at ingen reaksjon mellom digel og reaktanter ble påvist selv ved temperaturer godt over smeltepunktet¹.

¹ Nøyaktig temperatur er ikke spesifisert i artiklene.

| Tabell 4 Sammenheng av materialer syntetisert ved smelteraksjon. | | | | | |
|---|---|------------|----------------|------------------|------|
| | Materiale | Reaktanter | Digelmateriale | Kommentar | Ref. |
| | Ca ₂ Si | Ca og Si | Ta og Mo | | [21] |
| | Ca ₂ Si | Ca og Si | Ta | Varmebehandlet* | [39] |
| | Ca ₂ Sn | Ca og Sn | Mo | | [20] |
| | Ca ₂ Sn | Ca og Sn | Tantalrør | Varmebehandlet** | [40] |
| | Mg ₂ Sn | Mg og Sn | Tantalrør | Samme som over | [40] |
| * | Prøvene ble varmebehandlet i lukkede kvartsampuller under vakuum. Temperatur og tid er ikke spesifisert i artikkelen. | | | | |
| ** | Prøvene ble holdt ved 1030 °C i ca. 2 døgn før de ble bråkjølt til romtemperatur. | | | | |

Fordeler til metoden:

- En enkel metode for å lage stoffer som smelter kongruent.
- Produktet vil ha en liten overflate som gjør senere oksidasjon tregere.
- God kontroll over sammensetning.

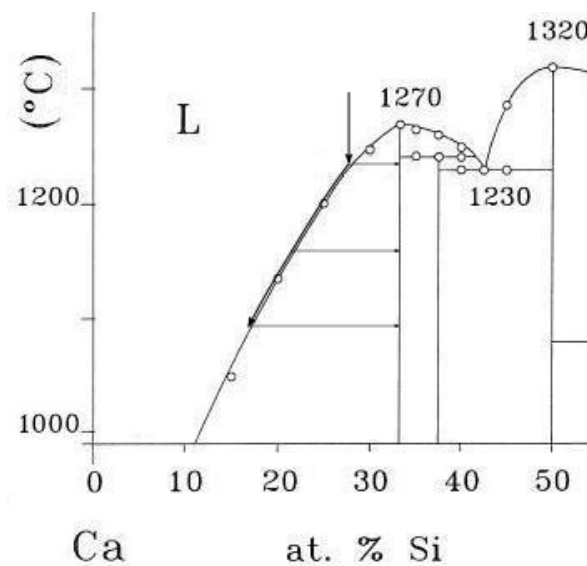
Ulemper ved metoden:

- Kalsium og magnesium har høyt damptrykk ved disse temperaturene. Hvis oppvarmingen av prøven skjer så raskt at avdampet kalsium og magnesium ikke rekker å reagere med silisium og tinn kan det være fare for at digelen sprekker.
- Det vil være vanskelig å lage stoffer som ikke smelter kongruent, men det er mulig ved for eksempel bråkjøling med påfølgende varmebehandling.
- Reaktantene har stor overflate som lett oksideres under oppvarming til smelte.
- Nødvendighet for en digel sveiset tett under beskyttende atmosfære. Hvis molybden eller tantal brukes som digelmateriale betyr dette dyrt utstyr grunnet deres høye smeltepunkter.
- Stor kontakt mellom digel og reaktanter. Dette kan føre til væting av digelen, og videre til kryping av reaktantene. Dette er derimot ikke et problem hvis digelen er lukket. Hvis digelen vætes, kan det være vanskelig å få produktet ut av digelen¹, spesielt hvis digelen ønskes inntakt.
- Når reaktantene smelter er det fare for ukontrollert varmeutvikling. Det er vanskelig og gjøre denne reaksjonen sakte så fort reaktantene er smeltet.

¹ Dette problemet ble ikke nevnt i artiklene

3.1.8 Fremstilling av enkrystaller fra fluks

Denne metoden brukes ofte til syntese av enkrystaller. Dette skjer ved å ha en sammensetning som er litt forskjellig og mer lavsmeltelig enn den det ønskede produktet. Når denne smelten så kjøles veldig sakte ned, vil det ønskede produktet krystalliseres mens sammensetningen til smelten følger den synkende soliduslinjen (se Figur 32). På denne måten oppstår en fluks av atomer inn til krystallene som gros, herav navnet på metoden. Disse krystallene må da separeres fra resten av den størkede smelten.



Figur 32: Fasediagram etter Ref. 21 med inntegnet kjøling av smelte med 27 at. % Si. Når smelten kjøles til den treffer soliduslinjen, vil Ca_2Si begynne å gradvis felles ut og smelten blir gradvis rikere i Ca.

Dette må gjøres i en lukket digel grunnet avdampning av Ca og Mg. Dette er spesielt viktig for denne typen syntese, ettersom systemet skal holdes ved svært høye temperaturer i lang tid. Overskudd av Ca eller Mg vil gi kun riktig fase og rester av Ca og Mg¹. Ved riktig valg av temperatur og tid kan potensielt dette overskuddet dampes av, uten å påvirke enkrystallene i noen stor grad. Et overskudd av Sn er en mulighet for syntesen av Mg_2Sn , men ikke for Ca_2Sn ettersom det da dannes forskjellige kalsiumstannider. Noe av restene av Sn vil kunne smeltes av, men resten må fjernes på en annen måte. En mulighet er oppvarming i hydrogen for å danne SnH_4 .

¹ Faststoffløseligheten av Ca og Mg i de aktuelle fasene er tilnærmet lik null og det er dermed ingen fare for å danne et produkt av typen $\text{Ca}_{2+\delta}\text{Si}$.

Denne metoden er brukt av Grosch *et al.* [41] til syntesen av enkrystaller av Mg₂Sn. Det ble brukt et 1:1 forhold av elementært Mg og Sn, altså et overskudd av Sn i forhold til Mg i Mg₂Sn. Reaktantene ble lagt i en aluminadigel under argonatmosfære, og digelen ble så lagt i en kvartsampulle som ble lukket under vakuu. Reaksjonen skjedde ved 700 °C i 60 timer, og ble deretter sakte avkjølt til romtemperatur. Etter reaksjonene ble det funnet at magnesium hadde korrodert kvartsen, men ikke noe silisium ble påvist i prøven. Fra overflaten av prøven ble det hentet en 20×20×40 μm³ enkrystall av Mg₂Sn.

Fordeler:

- Enkrystaller som er store nok til vitenskapelige undersøkelser kan lages med denne metoden.

Ulemper:

- Syntesen tar lang tid.
- Digelen må være helt tett for å hindre Ca- og Mg-damp fra å lekke ut.
- En liten enkrystall oksideres lettere enn et polykrystallinsk bulkmateriale.
- Det kan være vanskelig å separere enkrystallene fra resten av materialet, dog det kan godt være mulig å dampe av overskuddsmetallet.
- Hvis ikke restmaterialet fjernes, vil det kun være noen få enkrystaller på overflaten som kan brukes.

3.1.9 Reaksjon mellom metalledamp og silisium eller tinn



Denne syntesen gjør bruk av det store damptrykket til Mg og Ca til å reagere silisium direkte med dampen fra disse¹. Metallet og silisiumet legges i hver sin beholder i en større lukket beholder. Magnesiumet og kalsiumet er da fysisk avskilt fra silisiumet slik at det kun er dampen som kan reagere. Se Figur 9 for relevante damptrykk. Ingen av reaktantene har noe målbart damptrykk før godt over smeltepunktet til Sn. Dette betyr at Sn vil være smeltet under

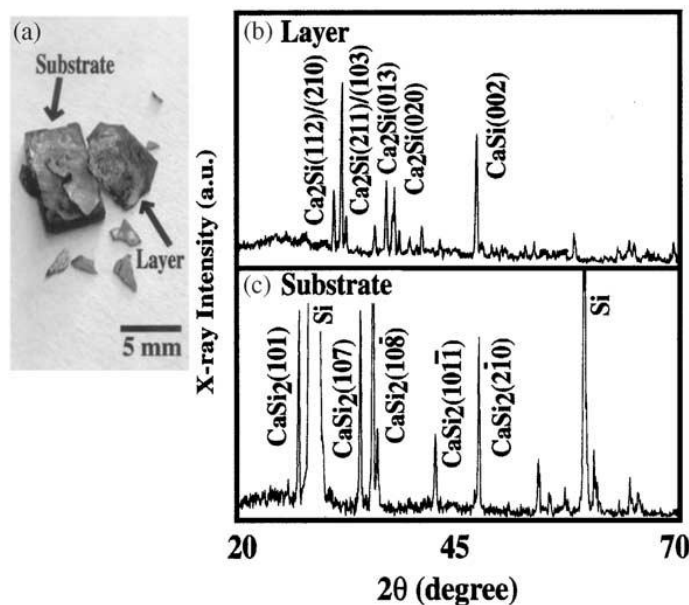
¹ Ved bruk av vakuu vil diffusjonen av metalledampen gå raskere.

reaksjonen, og dette kan føre til at et beskyttende og høyt smeltelig overflatelag dannes. Denne syntesen er brukt både til bulksyntese [45] og filmsyntese [42,43,44] av Mg_2Si .

Ca- og Mg-damp vil korrodere kvarts¹. I referansene i Tabell 5 og Tabell 6 kommer det fram at korrosjonen er treg nok til at reaksjoner ved enten lav temperatur eller kort tid kan gjennomføres i kvartsampuller uten å ødelegge ampullen. Et annet problem med metalledampen er at hvis den fortsatt er tilstede² vil den danne en metallfilm på overflaten under nedkjøling. Dette vil ødelegge for optiske og elektriske undersøkelser, i tillegg til at karakterisering av prøven vil bli vanskelig.

| Tabell 5 Sammendrag av materialer syntetisert ved metalledamp og silisiumwafer. | | | | | |
|---|-----------|------------|---------|--------------------------|--|
| Gruppe | Materiale | Temp. (°C) | Tid (h) | Kommentar | |
| Kamilov [42] | Mg_2Si | 700–1100 | 0,5 | | |
| Matsui [43] | Mg_2Si | 370 | 1,5–3 | Preferert vekst* | |
| Matsui [43] | Ca_2Si | 600 | 1,5–3 | | |
| Hosono [44] | Mg_2Si | 370 | 3 | | |
| Takagi [45] | Mg_2Si | 500 | 72 | Fullstendig konvertering | |

* Preferert vekst av $Mg_2Si(211)$ på $Si(111)$ -wafer



Figur 33: Oppsprukket produkt etter reaksjon mellom $Ca(g)$ og $Si(111)$ -wafer i Ref. 43.

¹ Ca-damp vil korrodere hurtigere enn Mg-damp, men har til gjengjeld lavere damptrykk.

² Dvs. at den ikke er brukt opp til korrosjon av kvarts eller reaksjon med reaktantene.

Fordeler:

- Det høye damptrykket til Mg og Ca blir til en fordel i stedet for en ulempe.
- Metallet, som er i overskudd, vil i tillegg raskt fjerne alle spor av reaktive sporgasser som O₂ og N₂ i ampullen slik at oksidasjon av produktet blir mindre.
- Et overskudd av metallet vil gjøre at den mest metallrike fasen dannes.
- Kontrollert, langsom reaksjon.
- Reaksjonen skjer ved relativt lave temperaturer.
- Relativt enkelt utstyr.

Ulemper:

- Reaksjonen bør skje under vakuum.
- Reaksjonen må skje i en lukket beholder som ikke korroderes for raskt med dampen fra metallet. Kwarts reagerer med både Mg og Ca damp, men reaksjonen er treg ved de aktuelle temperaturene.
- Overskudd av metalledamp må fjernes før nedkjøling for å hindre dannelsen av en metallfilm på overflaten.
- Forutsetter at de anioniske komponentene er og forblir i fast form under reaksjon med metalledamp; dvs. lite egnet for Sn.
- Systemene Ca–Si og Ca–Sn inneholder mange faser, noe som fører til at reaksjonen blir langsom og komplisert og ampullen mer eksponert.
- Forrige to punktene foreslår at metoden egnes bedre for Mg₂Si enn Ca₂Si og at den ikke egnes for Mg₂Sn eller Ca₂Sn.
- Produktet sprekker lett opp grunnet forskjellige krystallstrukturer og termisk ekspansjon til substratet og produktene som dannes.

3.1.10 Reaksjon mellom Ca(g) og Mg₂Si(s)



Denne reaksjonen er svært lik den forrige reaksjonen (kap. □) med unntak av at metalledampen reageres med $\text{Mg}_2\text{Si}(211)$ grodd på $\text{Si}(111)$ ¹.

| Tabell 6 Sammendrag av materialer syntetisert ved $\text{Ca}(\text{g})$ og $\text{Mg}_2\text{Si}(\text{s})$. | | | | |
|--|------------|---------|--|--|
| Gruppe | Temp. (°C) | Tid (h) | Kommentar | |
| Matsui [43] | 600 | 1,5–3 | | |
| Hosono [44] | 600 | 1–3 | CaMgSi dannes mellom Ca_2Si og Mg_2Si | |
| Takagi [45] | 750 | 24 | Fullstendig konvertering av $\text{Si}(111)$ til polykrystallinsk Ca_2Si | |
| * Ved romtemperatur og atmosfærisk trykk. | | | | |

Denne reaksjonen vil ha de samme fordelene og ulempene som reaksjon mellom metalledamp og silisium eller tinn (kap. □), men vil i tillegg ha følgende punkter:

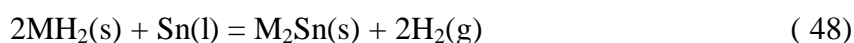
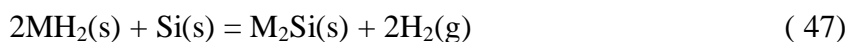
Fordeler:

- Problemet med mange faser i systemet Ca–Si unngås.
- Mg har høyere damptrykk enn Ca og vil dermed dampe av prøven.

Ulemper:

- Overskuddet av metalledamp, spesielt Mg-damp, vil føre til større korrosjon av kvartssampullen.
- Mg-dampen må fjernes før nedkjøling

3.1.11 Reaksjon mellom hydrider og silisium- eller tinnpulver



Kalsium og magnesium hydridene er tilgjengelige kommersielt i pulverform. Dette gir anledning til en subsolidus reaksjon mellom hydridet og det mer elektronegative grunnstoffet.

¹ Dette er ikke tilfelle hvis andre typer silisiumwafere brukes, men det er kun denne wafertypen som er blitt brukt i litteraturen.

Figur 21 viser at MgH_2 dekomponerer ved temperaturer høyere enn $300\text{ }^\circ\text{C}$, mens CaH_2 ikke dekomponerer før ved over $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Figur 22 og Figur 23 viser at ved 1 bar hydrogentrykk er alle reaksjonene utenom dannelsen av Ca_2Si gunstig allerede ved temperaturer over romtemperatur. For Ca_2Si er reaksjonen gunstig for temperaturer over $390\text{ }^\circ\text{C}$. Figur 15 og Figur 16 viser at alle disse reaksjonene er endoterme.

I en undersøkelse av hydrogenlagringsegenskapene til systemet $\text{Ca}_2\text{Si} \leftrightarrow 2\text{CaH}_2 + \text{Si}$, ble denne metoden brukt [51]. Støkiometriske 2:1 mengder av CaH_2 og Si ble blandet i en kulemølle. Denne blandingen ble så varmet til $600\text{ }^\circ\text{C}$ i 10 timer under vakuüm for å fjerne H_2 . Produktet ble så igjen kulemølllet i en agatmorter før det ble videre undersøkt. På denne måten ble Ca_2Si produsert ved temperaturer omtrent $500\text{--}550$ grader under smeltepunktet til Ca_2Si . I denne undersøkelsen ble det funnet at Ca_2Si raskt absorberer H_2 i temperaturintervallet $200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ og ved 10 atm H_2 -trykk.

Fordeler:

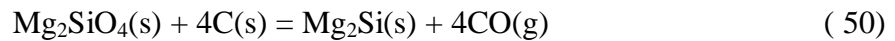
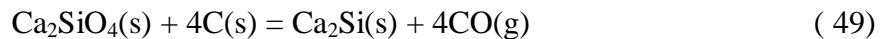
- Reaksjonen er gunstig ved lave temperaturer.
- Eneste biprodukt er hydrogengass som vil være inert ovenfor reaksjonen ved reaksjonsbetingelsene.
- Reaktantene er lettere å håndtere enn elementært Ca og Mg .
- Mindre fare for reaksjoner mellom digelmateriale og reaktanter.
- Reaksjonen er endoterm, så det er ingen fare for ukontrollert varmeutvikling.
- Reaktantene er pulveraktige som tillater syntesene av produktet i en bestemt form.

Ulemper:

- Gassutvikling gjør det umulig å gjøre reaksjonen i en lukket digel.
- Dekomponering av MgH_2 ved lave temperaturer kan gjøre det vanskelig å holde reaksjonssystemet intakt til anvendbar reaksjonstemperatur.
- Det er mulig at det saltaktige MH_2 ikke vil vætes av smeltet tinn. Dette vil i så fall gjøre reaksjonen treg.
- Jordalkalihydridene har ofte forurensninger av hydroksider. Ved høyere temperaturer vil dette føre til dannelsen av M_3SiO og M_3SnO . Dette betyr at 5 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vil føre til et 3.5:1 forhold av Ca_2Si og Ca_3SiO ved optimale reaktantforhold¹.

¹ $2,11\text{ CaH}_2 + 0,11\text{ Ca}(\text{OH})_2 + \text{Si} = 0,22\text{ Ca}_3\text{SiO} + 0,78\text{ Ca}_2\text{Si}$.

3.1.12 Karbotermisk reduksjon



Karbotermisk reduksjon går ut på å redusere oksider med karbon ved høy temperatur og å danne karbonmonoksid. Produktene blir enten grunnstoffene, deres forbindelser, eller karbider, kontrollert av støkiometri og kjemiske egenskaper¹. Karbider dannes først ved svært høye temperaturer. Reaksjon mellom CaO og C for å danne CaC₂ skjer først ved 2200 °C [48]. For å holde reaksjonen i gang, må karbonmonoksid fjernes enten ved bruk av vakuum eller under gjennomstrømning av en inert gass. Se Figur 25 for p_{CO} til reaksjonene. Se 3.2 or diskusjon om reaksjonsatmosfære.

Fordeler:

- Billige og lett tilgjengelige råstoffer.
- Det høye damptrykket til Ca og Mg er mindre problematisk ettersom de ikke inntre som elementære stoffer utenom som mulige mellomprodukter.
- Kan lett skaleres opp.

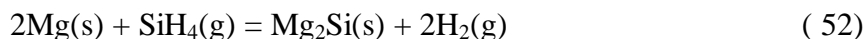
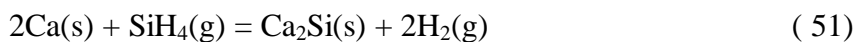
Ulemper:

- Krever veldig høye temperaturer og vakuum. Hvis Ca eller Mg inntre i elementær form, vil disse lett dampe av. Dette kan være tilfelle ved underskudd av karbon, eller at karbonet ikke er finfordelt nok.
- Dårlig sammensetningskontroll ettersom det er flere mulige reaksjoner som kan skje. Blant annet er det sannsynlig at det dannes karbider hvis det er et overskudd av karbon til stedet, med det alternativet at reaktantene ikke reagerer fullstendig hvis det er et underskudd av karbon.
- Dårlig utvalg av digelmaterialer som tåler Ca og Mg ved disse temperaturene.
- Hvis temperaturen overstiger smeltepunktet til produktene, så er dette et problem for de produktene som ikke smelter kongruent.

¹ Karbonater vil omdannes til oksider og CO₂ ved høy temperatur.

- Smeltet materiale i digelen kan væte den og krype ut av digelen. Væting av digelen fører også til mye høyere reaksjonsrate mellom digel og reaktanter

3.1.13 Metall–silan reaksjon



Denne metoden går ut på å føre silan/stannan-gass over rent Ca/Mg-metall. Hvis reaksjonen mellom gassen og metallet skjer, vil det dannes hydrogengass i tillegg til det ønskede produktet. Dette er en entropidreven reaksjon ettersom det dannes mer gass enn som forbrukes. Reaksjon vil dermed være favorisert ved høyere temperaturer. Figur 18 viser at reaksjonen begynner å favorisere dannelsen av Ca₂Si rundt 400 °C, Figur 19 viser at Mg₂Si favoriseres allerede ved romtemperatur. Silan dekomponerer fullstendig ved 500 °C til silisium, hydrogen og lengre silankjeder [48].

Fordeler:

- Relativt kontrollert reaksjon.
- Krever lite utstyr.
- Kan gjøres ved relativt lave temperaturer.
- Varmeutviklingen kan reguleres ved å regulere mengden silangass.

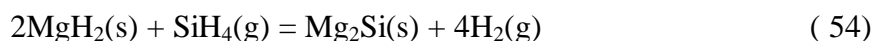
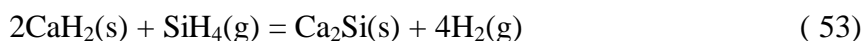
Ulemper:

- Det er kun et temperaturvindu mellom 400 og 500 °C hvor denne reaksjonen kan gå. Men selv ved 400 °C vil noe silan dekomponere, og avhengig av oppsettet av syntesen kan dette ha konsekvenser for støkiometrien.
- Det er mye gassutvikling og gassutvidelse grunnet temperaturøkning. Dette kan føre til at beholderen sprekker hvis ikke overtrykket slippes ut.
- Krever antagelig varmebehandling etter syntesen for å oppnå ønsket fase og sammensetning.
- Det er vanskelig å syntetisere kalsiumrike silisider med denne metoden, ettersom det vil eksistere silisiumrike faser i overflaten og kalsiumrike faser i kjernen av kornene.

Dette krever at en støkiometrisk mengde silan reagerer med kalsiumet, og at produktet deretter varmebehandles slik at silisiumet for redistribuert seg.

- Kalsiumsilisider absorberer lett hydrogen, noe som må hindres ved bråkjøling eller at det fjernes etter endt reaksjon. Ved høyt nok hydrogentrykk vil CaSi danne en CaSiH_n-fase, mens Ca₂Si vil danne CaH₂ og Si [50]. Dette samsvarer med Figur 22 som viser at Ca₂Si vil omdannes til CaH₂ og Si ved høyt nok hydrogentrykk.

3.1.14 Metallhydrid–silan reaksjon



Dette går ut på det samme som punktet over, men reaktantene er metallhydrider og silan. I disse reaksjonene vil det dannes mer hydrogen. Figur 20 viser at dannelsen av CaSi favoriseres over Ca₂Si opp til ca. 700 °C. Ved de temperaturene hvor Ca₂Si favoriseres, vil silan være fullstendig dekomponert (se kap. 3.2). Det vil derfor ikke være mulig å danne Ca₂Si med denne metoden. Eneste mulighet er å bruke denne metoden til å danne CaSi, for så å reagere dette med mer Ca.

Fordeler:

- Ingen, ettersom silan dekomponerer før Ca₂Si vil kunne dannes.

Ulemper:

- Silan kan være svært farlig å jobbe med.

3.1.15 Reaksjon mellom pådampet M-lag og Si(s)



Denne metoden går ut på først å deponere M på et Si-substrat ved såpass lave temperaturer at det ikke skjer noen reaksjon, for så å varmebehandle prøven. Denne deponering kan for eksempel skje ved fysisk filmdeponering, hvor metallet varmes i vakuum slik at dampen kondenseres på et kaldt Si-substrat. Det er rapportert at kalsiumsilisider dannes ved

temperaturer over 300 °C [46], så substratet må ha en lavere temperatur enn dette. Ved varmebehandlingen av substratet vil noe av metallet dampe av igjen. Magnesium kan kun danne én forbindelse, men kalsium kan danne flere silisider. Derfor vil det dannes lag av silisider med økende silisiuminnhold innover i substratet.

Fordeler:

- God kontakt mellom reaktanter fører til god diffusjon.
- Kan brukes til å lage et bulkmateriale eller en film på et substrat. Ved syntese av en film vil filmtykkelsen være avhengig av hvor tykt M-lag som blir lagt på, og også Si-laget i tilfeller hvor substratet ikke er av silisium.

Ulemper:

- For å hindre at metallet reagerer umiddelbart med silisiumet må pådampningen skje ved lave temperaturer. Dette krever et høyvakuummovn for å få transportert metallet til silisiumet grunnet lave damptrykk ved temperaturer under 300 °C.
- Noe av metallet vil dampe av ved temperaturen til silisiddannelsen, noe som vil føre til en noe mindre mengde Ca enn beregnet.
- Mange stoffer fra fasediagrammet vil dannes ettersom det vil oppstå en gradient mellom den metallrike overflaten og den silisiumrike bulken. Dette er ikke noe problem for magnesium, hvor det bare finnes et silisid.
- Sprekkdannelse grunnet forskjell i krystallstruktur og termisk utvidelse mellom substratet og produkter.

3.2 Diskusjon av atmosfærer for reaksjoner med Mg, Ca, Si, Sn

Riktig valg av reaksjonsatmosfæren er veldig viktig i disse syntesene grunnet reaktiviteten til varmt magnesium og kalsium. Disse vil umiddelbart danne MgO og CaO ved kontakt med oksygen. Syntesystemet må derfor beskyttes mot oksygen. Vakuumm og argonatmosfære vil være beskyttende, men også nitrogen og hydrogen kan tenkes på.

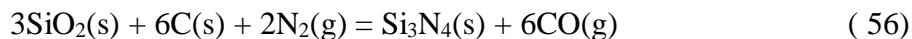
Vakuumm: Har hovedsakelig to fordeler. Det ene er at reaksjonskammeret er relativt fritt for noen uønskede gasser. Det andre er at gassdannelse ved reaksjonene raskt blir transportert bort hvis vakuumm dannes ved pumping. Dette er spesielt viktig for CO ved karbotermisk reduksjonsreaksjoner. I tillegg vil de reaksjoner som krever lavt partielltrykk av en gass gå

lettere, ettersom gassmolekylene lettere desorberes når det er lavt atmosfæretrykk. Ulempen er at utstyr for pålitelig tett høyvakuum og høy temperatur kan være dyrt, og at mer magnesium og kalsium vil dampe av i vakuum og forflytte seg. Vakuum øker faren for at det siver inn spormengder oksygen.

Argon: Er en vanlig inert gass å bruke under synteser. Fordelen er at det er en edelgass. Den eneste ulempen med argon er at den kan være litt dyr.

Nitrogen: Er en billig gass, og for mange synteser fungerer den fint som inert atmosfære.

Figur 24 viser at de tre nitridene som kan dannes er svært stabile. Første ved svært høye temperaturer vil disse dekomponere. Dette betyr at med mindre reaksjonen skjer under vakuum og svært høye temperaturer, så vil alle nitriden som dannes forbli nitriden. Derimot sier ikke dette noe om kinetikken til nitridannelsen, som kan være treg. Et eksempel er karbotermisk syntese av Si_3N_4 . Selv om reaksjonen er termodynamisk gunstig, er minimumstemperaturen for denne reaksjonen oppgitt å være $1550\text{ }^\circ\text{C}$ [47]. Den totale reaksjonen for prosessen er:



Magnesium er kjent for å brenne i ren nitrogenatmosfære. Det er dermed ikke mulig å bruke nitrogen når en av reaktantene er magnesiummetall. Selv om kalsium er noe mindre reaktivt ovenfor nitrogen enn det magnesium er, vil det dannes en ukjent mengde stabile nitriden. Nitrogen vil derfor heller ikke kunne brukes ved reaksjonen som involverer elementært kalsium.

Hydrogen: I hydrogenatmosfære vil det kunne dannes hydriden. Disse vil i hovedsak kunne være CaH_2 , MgH_2 , SiH_4 og SnH_4 . Dette vil påvirke reaksjonsforløpet i tillegg til at molekylære hydriden lett transporteres bort fra reaksjonsområdet. Silan dekomponerer fullstendig til silisium og hydrogen ved temperaturer over $500\text{ }^\circ\text{C}$ [48]. Den kjemiske stabiliteten til gruppe IV hydriden avtar nedover i gruppen, noe som fører til at SnH_4 lettere dekomponerer og er vanskeligere å danne i utgangspunktet. Magnesium- og kalsiumhydrid er ikke-flyktige faste stoffer [48].

Figur 21 viser at både MgH_2 og CaH_2 er stabile ved romtemperatur, men ustabile ved høyere temperaturer. Mg_2Si og Ca_2Si er noe undersøkt i forbindelse med hydrogenlagring. Mg_2Si er oppgitt å ha lav kinetikk for hydrogenabsorpsjon ved lave temperaturer [49], mens Ca_2Si raskt absorberer hydrogen og danner $\text{CaH}_2 + \text{Si}$, og i tilfellet Ca_2Si og høyt hydrogentrykk blir det dannet en amorf hydridfase [50,51]. En måte å fremstille MgH_2 på er å varme opp magnesiummetall til over $300\text{ }^\circ\text{C}$ i 2–10 bar hydrogenatmosfære [49].

Figur 22 og Figur 23 viser at de ønskede silisidene vil dannes så lenge syntesen skjer ved over $500\text{ }^\circ\text{C}$ for å hindre dannelse av silan. De ønskede stannidene vil dannes også ved lavere temperaturer grunnet den mindre stabiliteten til stannan i forhold til silan.

3.3 Diskusjon av syntesemuligheter

For å bedømme hvilke av disse syntesemulighetene som egner seg for denne oppgaven, må de gjennomgås systematisk. Det er derfor satt opp en del vektete argumenter som gis verdiene 1, 0 og -1 for bra, middels/ikke-relevant og dårlig. Summen av disse vektete poengene gir en sluttsum som gir en pekepinn på hvor aktuell metoden er. Tabell 7 viser resultatene av dette. Argumenter som omhandler utstyr, reaktanter og økonomi dreier seg hovedsakelig om hva som er tilgjengelig for denne oppgaven, mens argumenter angående produkt og sikkerhet er generelle. De syntesemetodene som kom best ut er merket med grått. Tabell 8 lister de syntesemulighetene som fikk 12 poeng eller mer (av maks 16), samt i hvilket kapittel metodene er nærmere forklart.

Tabell 7: Bedømmelse av syntesemuligheter ved bruk av vektete argumenter. De metodene som tilfredstiller kravet om 12 poeng eller mer er merket grått.

| <i>Kriterie:</i> | Egnet for | Utstyret tilgjengelig | Arbeids-sikkerhet | Reaktantene tilgjengelig | Kontroll over reaksjon | Produkt dannes direkte | Økon-omi | Separer -bart produkt | Oksidering under syntese | Renhet av produkt | |
|---|---------------------|-----------------------|-------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|----------|-----------------------|--------------------------|-------------------|-----------|
| <i>Metode</i> | <i>Vekt:</i> | 3 | 3 | 3 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | Σ |
| 1 Subsolidus sintring fra grunnstoffer | Ca ₂ Si | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | -1 | 1 | 8 |
| | Mg ₂ Si | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 12 |
| | Ca ₂ Sn | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | -1 | 1 | 8 |
| | Mg ₂ Sn* | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 12 |
| 2 Smelteassistert sintring fra grunnstoffer | Ca ₂ Si | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 12 |
| | Mg ₂ Si | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 12 |
| | Ca ₂ Sn | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 12 |
| | Mg ₂ Sn | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 12 |
| 3 Selvpropagerende reaksjon | Ca [†] | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| | Mg | 1 | 1 | 1 | -1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 8 |
| 4 Tribokjemi | Alle | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 14 |
| 5 Sparkplasmastring | Alle | -1 | 1 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | 0 | -1 | 0 |
| 6 Trykksintring | Alle | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 0 | 1 | 1 | 7 |
| 7 Syntese fra smelten | Alle | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 0 | 1 | 1 | 7 |
| 8 Enkrystaller fra fluks | Alle | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | -1 | -1 | 1 | 0 | 7 |
| 9 Reaksjon mellom | Ca ₂ Si | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 12 |

| | | | | | | | | | | | |
|--|--------------------|----|----|----|----|----|---|----|---|----|-----------|
| M(g) og Si(s) | Mg ₂ Si | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 14 |
| 10 Reaksjon mellom Ca(g) og Mg₂Si(s) | Ca ₂ Si | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 12 |
| 11 Reaksjon mellom hydrider og Si eller Sn | Ca ₂ Si | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 14 |
| | Mg ₂ Si | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 8 |
| | Ca ₂ Sn | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 14 |
| | Mg ₂ Sn | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 8 |
| 12 Karb. reduksjon | Alle | -1 | 1 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -2 |
| 13 Reaksjon mellom metall og SiH₄ | Ca ₂ Si | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | 0 | 1 | 1 | -1 | -2 |
| | Mg ₂ Si | 1 | -1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | -1 | 4 |
| 14 Reaksjon mellom MH₂ og SiH₄ | Alle | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | 0 | 1 | 1 | -1 | -2 |
| 15 Reaksjon mellom pådampet metallag og silisiumwafer | Alle | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0 |

* Grunnet det lave smeltepunktet til tinn, vil denne reaksjonen gå ekstremt tregt, og reaksjonen vil derfor ikke tas med videre på tross av at den fikk gode poeng.

† Det tilgjengelige metallet er i form av kuler. En selvpropagerende reaksjon krever at reaktantene er i form av pulver for å oppnå god nok kontakt.

| Tabell 8 | | Resultat av bedømmelse av syntesemuligheter. | | |
|--------------------|--|---|----------|--|
| Produkt | Metode | Poeng | Kapittel | |
| Ca ₂ Si | Reaksjon mellom CaH ₂ (s) og Si(s) | 14 | 3.1.11 | |
| | Tribokjemi | 14 | 3.1.4 | |
| | Smelteassistert sintring fra grunnstoffer | 12 | 3.1.2 | |
| | Reaksjon mellom Ca(g) og Si(s) | 12 | □ | |
| | Reaksjon mellom Ca(g) og Mg ₂ Si(s) | 12 | 3.1.10 | |
| Ca ₂ Sn | Reaksjon mellom CaH ₂ (s) og Sn(l) | 14 | 3.1.11 | |
| | Tribokjemi | 14 | 3.1.4 | |
| | Smelteassistert sintring fra grunnstoffer | 12 | 3.1.2 | |
| Mg ₂ Si | Reaksjon mellom Mg(g) og Si(s) | 14 | □ | |
| | Tribokjemi | 14 | 3.1.4 | |
| | Subsolidus sintring av grunnstoffer | 12 | 3.1.1 | |
| | Smelteassistert sintring fra grunnstoffer | 12 | 3.1.2 | |
| Mg ₂ Sn | Tribokjemi | 14 | 3.1.4 | |
| | Smelteassistert sintring fra grunnstoffer | 12 | 3.1.2 | |

4 Eksperimentell del

4.1 Utstyr, reaktanter og atmosfærer brukt i syntesen

4.1.1 Reaktanter, forbindelser og atmosfærer

I disse syntesene er det brukt en rekke stoffer. Her blir disse stoffene nærmere beskrevet, i alfabetisk rekkefølge.

Argon: Argonet (5N, AGA) har renhet 99,999 %.

Heptan¹: n-heptanet er kjøpt fra Merck og renheten er 99 %. Vanninnholdet er mindre enn 0,01 %.

Hydrogen: Hydrogenet (4N, AGA) har en renhet på 99,995 %.

Kalsium: Kalsiumet (Merck) har renhet på 98,5 %. Metallet er i form av granuler med diameter på 2 til 6 mm.

Kalsiumhydrid: Kalsiumhydridet er kjøpt fra Sigma-Aldrich og renheten er 95 vekt %. Det antas at de resterende 5 vekt % er Ca(OH)_2 . Når dette varmes opp antas det at Ca(OH)_2 reagerer med CaH_2 og danner 2 CaO . Dermed er det effektivt 10 % CaO i CaH_2 -pulveret. Alle mengder av CaH_2 som er oppgitt i denne oppgaven er korrigert for dette².

Magnesium: Magnesiumet av 99 % renhet (pulver; Riedel-de Haën) ble brukt.

Nitrogen: Nitrogenet (4N, AGA) har renhet 99,99 %.

Silisium: Silisiumet som er brukt er rester fra silisiumwafere. Disse er blitt knust i en WC-morter og videre knust i en vibrasjonsmølle av agat. Dette pulveret er så silt gjennom en 45 μm sil, slik at maksimumsdiameteren på Si-kornene er 45 μm . Dette pulveret inneholder noe WC-forurensninger fra WC-morteren.

Silisiumwafere: Waferene som ble brukt i denne oppgaven var avskårne biter fra wafere brukt i annen forskning. Disse ble mottatt samlet i en pose, og det var derfor vanskelig å vite på forhånd hvilken type (retning) wafere som ble brukt.

Tinn: Tinnet er kjøpt fra Merck og renheten er 99 %. Metallet er i form av et fint pulver med kornstørrelse mindre enn 71 μm .

¹ Heptan ble kun brukt til preparering av XRD-prøver.

² Dette betyr at hvis det er oppgitt 0,90 g CaH_2 , så er den veide mengden 1 g, men kun 0,95 g av dette er CaH_2 og 0,05 g går med til reaksjonen $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CaH}_2 = 2\text{CaO} + 2\text{H}_2$.

4.1.2 Utstyr i syntesene og kjemiforsøk

Følgende utstyr ble brukt under syntesene, i alfabetisk rekkefølge.

Fryserom: Fryserommet som ble brukt holder en temperatur på $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ved denne temperaturen er likevektstrykket av vanddamp $63,3\text{ Pa}$, som er omtrent 2% av likevektstrykket ved $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3169 Pa) [56]. Det er et kaldt forkammer mellom fryserommet og vanlig atmosfære. Dette forkammeret holder en temperatur på noen få plussgrader. Dette hindrer at mye fuktig luft kommer inn i kjølerommet og kondenserer.

Hanskeboks: Hanskeboksen som ble brukt er fylt med argon av samme type som er brukt i syntesene. Denne har en gassensor som måler at oksygen- og vanddampinnholdet i boksen ikke overskrider 1 ppm .

Kulemøller: To kulemøller ble brukt, en planetærmølle med 50 ml ståldigler og 4 stålkuler med 1 cm i diameter og en vibrasjonskulemølle med en 250 ml agatskål med en agatkule med 3 cm diameter. Planetærmølla har konstant hastighet med en maks akselerasjon på 20 ganger gravitasjonsakselerasjonen, mens kulemølla har noe variabel vibrasjonsfrekvens.

Vertikale rørover: Disse er satt sammen på følgende måte: Den ene ovnen består av et 70 cm høyt aluminarør som er lukket på den ene enden, og koblet til gass inn- og utløp på den andre. Røret kan dermed fylles med ønsket atmosfære. Den andre ovnen er identisk med den første, med unntak av at røret er laget av Pythagoraskeramikk (sintret blanding alumina og mullit med $0,5\%$ alkalioksider).

Horisontal rørover: Ovnen består av et horisontalt aluminarør som er delvis lukket i begge ender med en porøs keramisk kork.

Eksikator: Er fylt med forforpentoksid.

Trykksintrer: Degussa trykksintrer hvor stempler er av karbon, trykket på prøven er omtrent $130\text{ MPa}\cdot\text{cm}^2$ og systemet flushes kontinuerlig med argon (4N, AGA).

4.1.3 Utstyr for røntgenkarakterisering

4.1.3.1 D5000 røntgendiffraktometer

I denne oppgaven ble det brukt tre Siemens D5000 røntgendiffraktomere med monokromatisk $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ -stråling. De tre diffraktometerene har forskjellig geometri, kalles DIF 1, DIF 2 og DIF 3, og vil bli gjennomgått i de tre følgende delkapitlene. En del korreksjoner må gjøres på dataene fra disse grunnet geometrien og prøvene. Disse vil være på følgende form, hvor A_i er korreksjonsfunksjoner:

$$I = I_0 \cdot A_1 \cdot A_2 \cdot \dots \quad (57)$$

4.1.3.2 DIF 1

Dette røntgendiffraktometeret har Debye–Scherrer geometri. Det ble brukt kapillær med 0,5 mm diameter. Ved undersøkelse av tinnholdige prøver ble prøven tilsatt ca. 1:1 forhold med finknust glass fra en pipette grunnet den sterke røntgenabsorpsjonen til tinn.

4.1.3.3 DIF 2

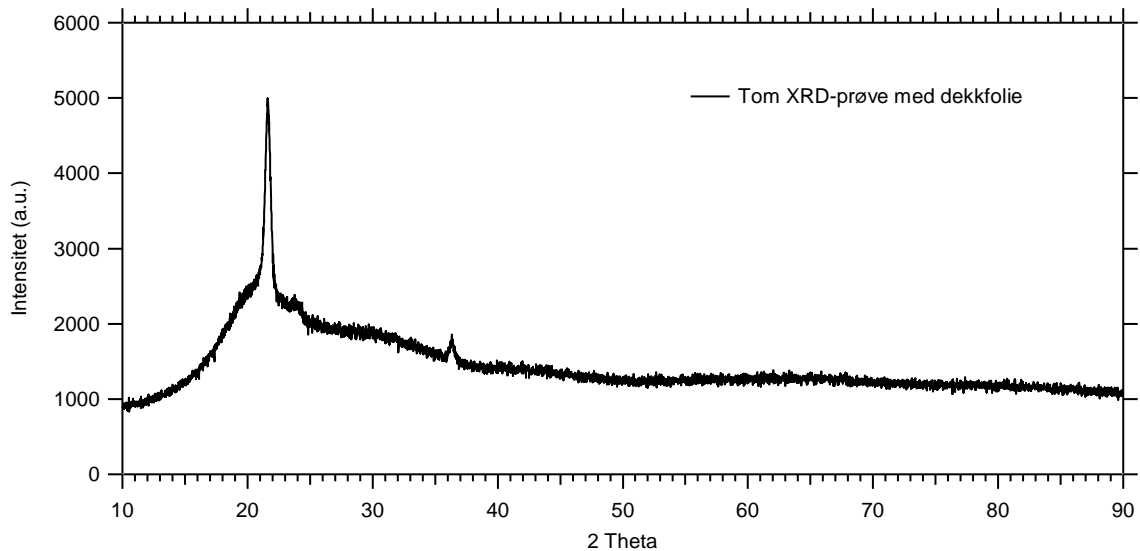
DIF2 er identisk med DIF3 beskrevet i neste delkapittel, med unntak av røntgenkilden og detektoren. I dette instrumentet brukes et Gobel-speil for å oppnå paralelle røntgenstråler. Detektoren er en scintillasjonsteller.

4.1.3.4 DIF 3

Dette røntgendiffraktometeret har Bragg–Brentano geometri (se Figur 29) med beveglige aperturer for konstant arealbelysning. GSAS antar konstant volumbelysning istedet, og dataene må derfor korrigeres for dette. Under antagelse av konstant stråledybde vil forskjellen mellom intensitet ved konstant arealbelysning kontra konstant volumbelysning være:

$$I_{\text{konst. areal}} = I_{\text{konst. volum}} \cdot \sin \theta \quad (58)$$

I denne oppgaven måtte mange av prøvene beskyttes mot luft under opptakene, og dette ble gjort ved å dekke prøven med en plastfolie. Dette ble gjort i en hanskeboks ved at ytterkanten av prøveholderen ble påført et lag av vakuumsfett, pulveret ble lagt i midten og jevnet ut med n-heptan og når heptanet hadde fordampet ble folien lagt på toppen. Flere folier ble prøvd, Kapton folien ga opphøyd bakgrunn men ingen diffraksjonstopper mens Mylard- og vanlig husholdningsfolie produserte henholdsvis fire og to toppe. Til slutt ble husholdningsfolien valgt for gode dekningssegenskaper og av økonomiske grunner ettersom det ble laget et stort antall prøver. Figur 34 viser opptaket fra en blind prøve med husholdningsfolien; dvs. laget på måten beskrevet ovenfor, men uten noe prøvepulver.



Figur 34: Tom XRD-prøve (uten noe prøvopulver) med dekkfolie.

Absorpsjonen i denne folien vil være avhengig av vinkelen ettersom den effektive tykkelsen av folien som strålen trenger gjennom øker ved synkende vinkel. Korreksjonen vil følge følgende formel, hvor α er attenuasjonskoeffisienten og t tykkelsen av folien:

$$A_2 = e^{\frac{2\alpha t}{\sin\theta}} \quad (59)$$

hvor faktoren $2\alpha t$ ble bestemt empirisk til å være 0,0303. Dette ble gjort ved å minimalisere forskjellen i intensitet fra silisiumpulver med og uten folie med minstekvadratsmetoden. Verdien stemmer bra overens med data på røntgenabsorpsjon i polyetylen av tykkelse på ca. $50 \mu\text{m}$ [52,53]¹.

Topper ved høye og lave 2θ hadde fortsatt for høye intensiteter, mens de i midten passet bra. Det ble derfor valgt å bruke en empirisk formel for å korrigere dette, hvor konstantene b og θ_0 ble bestemt på samme måte som før til å være henholdsvis $9,767 \cdot 10^{-5}$ og 48° .

$$A_3 = 1 - b(\theta - \theta_0)^2 \quad (60)$$

¹ $2 \cdot 3,67 \text{cm}^{-1} \cdot 0,005 \text{cm} = 0,0367$

4.2 Syntese

4.2.1 Ca₂Si

4.2.1.1 Reaksjon mellom CaH₂(s) og Si(s)

Denne reaksjonen ble gjort i både hydrogen og argon. Alt arbeid med å blande pulver, presse tabletter, lage røntgenprøver etc. ble gjort i fryserommet. Grunnen til at det ikke ble brukt hanskeboks er at det var vanskelig å presse en tablett i hanskeboksen som var tilgjengelig.

Alle prøvene ble laget på følgende måte: En mengde CaH₂ ble lagt i et forhåndsveid dramsglass på fryserommet. Dette ble plassert i en plastboks med lokk før det ble tatt med ut av fryserommet og latt oppnå romtemperatur. Dette hindret kondensering av vann på dramsglasset før veiingen ble gjort, som måtte skje ved romtemperatur. Dramsglasset med CaH₂ ble veid før det ble brakt tilbake til fryserommet. Det ble så regnet ut og veid inn støkiometrisk mengde Si, og dette ble blandet med CaH₂, mortet og presset til en tablett inne på kjølerommet. Tabletten ble plassert i en aluminadigel og en tynn polyetylenfolie¹ ble brukt som lokk. Dette ble plassert i en eksikator før det ble brakt ut av kjølerommet. Da eksikatoren og digelen hadde oppnådd romtemperatur ble de plassert i ovnen. Plastfolien gir noe beskyttelse mot vanndamp under flytting fra eksikatoren til ovnen. Ovnen ble så flushet med hydrogen. Reaktantene blir på denne måten beskyttet fra vanndampen i luften.

I de reaksjonene hvor det ble brukt argonatmosfære, ble den vertikale ovnen først flushet med hydrogen og deretter argon. Dette ble gjort fordi hydrogen er lettere enn oksygen og vanndamp som dermed skyves ned og ut av ovnen. Deretter ble ovnen flushet med argon under oppvarming, for å kunne fjerne hydrogenet som blir avgitt av kalsiumhydridet fra systemet.

Syntesen ble gjort både under stasjonær atmosfære og under en kontinuerlig strøm av atmosfæregassen. I Tabell 9 beskriver en "s" eller "k" etter atmosfæregassen at atmosfæren er henholdsvis stasjonær eller en kontinuerlig strøm. Syntesene ble satt på om morgenen/formiddagen og avsluttet neste morgen. Syntesetiden er dermed ca. 20 timer. Det ble brukt 3 støkiometriforhold mellom CaH₂ og Si. Dette var 2:1, 2,2:1 og 2,5:1. Overstøkiometrien skulle hindre at produktet ble understøkiometrisk grunnet avdamping av kalsium. Derimot vil et stort overskudd av CaH₂ føre til mer oksygen i prøven.

¹ Polyetylenet vil reagere med hydrogen når temperaturen økes og danne alkaner som damper bort.

| Tabell 9 | Sammendrag av synteseparametere | | | | | |
|----------|--|--------|--------------------|----------------------|--------|--------------------|
| | CaH ₂ :Si | t (°C) | Gass | CaH ₂ :Si | t (°C) | Gass |
| | 2,05 | 500 | H ₂ , s | 2,18 | 600 | H ₂ , s |
| | 2,05 | 500 | Ar, s | 2,16 | 700 | Ar, k |
| | 2,00 | 700 | H ₂ , k | 2,16 | 1200* | Ar, k |
| | 2,05 | 800 | Ar, s | 2,45 | 700 | Ar, s |
| | 2,02 | 900 | H ₂ , k | 2,46 | 800 | Ar, s |
| | | | | 2,57 | 900 | Ar, s |
| * | Denne ble holdt ved 1200 °C i kun 30 minutter (men grunnet oppvarming og nedkjøling er tiden ved høy temperatur lenger). | | | | | |

4.2.1.2 Tribokjemi

Alle reaktanter ble veid og puttet i en planetærmølledigel med lokk i hanskeboksen. Lokket hindrer at luft siver inn i digelen, og det sikrer at reaksjonen skjer under argonatmosfære med lite forurensninger. Det ble ikke brukt noen væske i diglene.

| Tabell 10 | Sammendrag av synteseparametere | | | |
|-----------|----------------------------------|---------------------|-------|------|
| | m _{CaH₂} (g) | m _{Si} (g) | Ca:Si | Tid |
| | 3,1314 | 0,9434 | 2,21 | 2t |
| | 1,7872 | 0,3965 | 3,01 | 12t |
| | m _{Ca} (g) | | | |
| | 2,2373 | 0,6325 | 2,48 | 1,5t |
| | 12,7287 | 3,5522 | 2,51 | 6t |

4.2.1.3 Reaksjon mellom Ca(g) og Si(wafer)

Tre typer silisiumwaferer ble brukt. Den første typen var vanlige silisiumwaferer. Den andre var silisiumwaferer slipt ned til 10–50 µm tykkelse. I den siste typen ble waferen gjort tynnere lokalt ved fresing av en tynn bunn for at det tykke silisiumet rundt holdt prøven mekanisk sterk.

Det ble laget én prøve av den første typen: En passende bit silisiumwafer ble vasket med metanol og destillert vann, før den ble lagt i en aluminadigel, veid og plassert i en hanskeboks. Kalsium i 3:1 molforhold til Si i waferen ble veid inn (0,9861 g Ca mot 0,2297 g av Si biten). Digelen ble så lukket med aluminiumsfolie, tatt ut av hanskeboksen og plassert i

en vertikal ovn. Ovnene ble flushet med hydrogen og deretter argon. Reaksjonen foregikk ved 900 °C i 6 dager. Digelen ble så tatt ut av ovnen og plassert i en hanskeboks.

Flere forsøk ble utført med de tynnere prøvene. Disse ble reagert med både overskudd og underskudd av Ca plassert sammen med waferen i enden av lukkede og evakuerte kvartsampuller over 24 timer ved 700 °C. I reaksjonene hvor det ble brukt et overskudd av Ca ble ampullen så varmebehandlet i et døgn i en varmegradiert (650 °C ved prøven, 550 °C på den motsatte siden). Dette var for å transportere bort metallisk kalsium som fortsatt kunne befinne seg ved prøven.

4.2.1.4 Reaksjon mellom Ca(g) og Mg₂Si

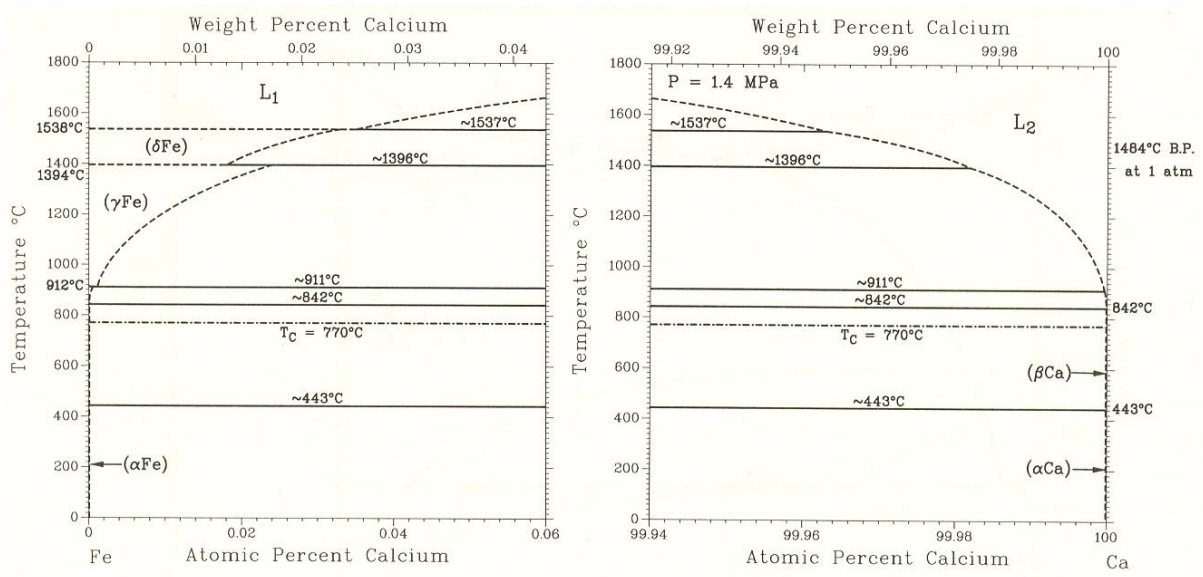
Til disse reaksjonene ble det brukt to forskjellige typer Mg₂Si-prøver. Den ene typen ble laget på samme måte som i kap. 4.2.3.3. Silisiumwaferbiter ble vasket med metanol og deretter destillert vann før de og magnesium tilsvarende 1:1 forhold ble veid. Dette ble tilsatt en aluminadigel som ble lukket med aluminabrikke og pakket inn i aluminiumsfolie. Etter flushing i vertikal ovn med H₂ og Ar ble digelen opparmet i 24 timer ved 600 °C. De andre typen var lokalt tynnfreste wafere reagert med Mg på samme måte som beskrevet for Ca i forrige kapittel (4.2.1.3).

Begge typene med Mg₂Si-prøvene ble så plassert i kvartsampuller sammen med kalsiummetall. Ampullene ble lukket under vakuum og varmebehandlet ved 700 °C i et døgn for så å bli satt i en varmegradiert for å transportere bort det reduserte magnesiumet.

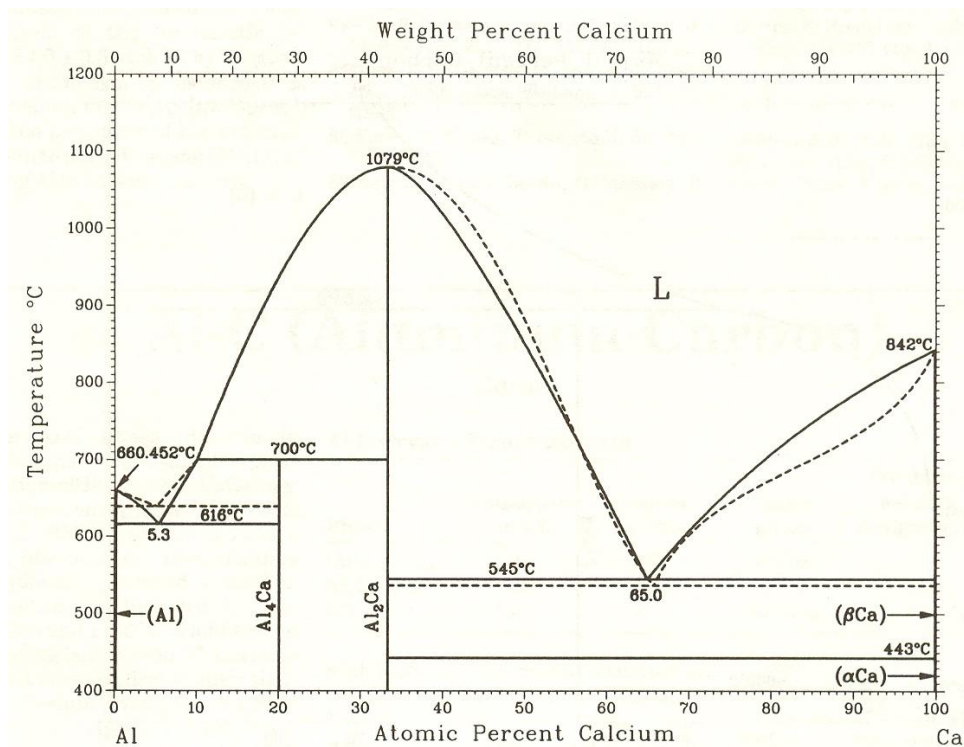
4.2.1.5 Smelteassistert sintring fra grunnstoffer

I hanskeboksen¹ ble kalsium og silisium blandet i en jerndigel med jernlokk og det hele ble pakket inn i aluminiumsfolie for å minimalisere kontakt med luft under transport fra hanskeboks til ovn. For å vite om aluminium eller jern vil kunne ødelegge for syntesen, ble fasediagrammene Ca–Fe (Figur 35) og Ca–Al (Figur 36) konsultert.

¹ De store kalsiumgranulene ville uansett gjøre det umulig å presse reaktantene til en tablett.



Figur 35: Fasediagram over systemet Fe–Ca fra Ref. 54. Til venstre vises nær null løselighet av kalsium i jern. Til høyre vises nær null løselighet av jern i kalsium.



Figur 36: Fasediagram over systemet Al–Ca fra Ref. 55. Stiplet linje er termodynamisk modellering. Full linje er eksperimentelt.

Reaksjonstemperaturene ble valgt til 900 °C (over smeltepunktet til kalsium) og 750 °C (nært opptil laveste eutektikum i systemet). Av fasediagrammet til Fe–Ca systemet kommer det frem at kalsium ikke vil reagere med jerndigelen, med unntak av små mengder jern som kan

løse seg i kalsiumsmelten. Det er mindre sikkert hvordan Ca_2Si vil reagere med jernet, men dette vil i så fall være en svært treg subsolidusintring. Ved 900 og 750 °C er likevektstrykk av kalsiumdamp omtrent 500 og 150 Pa (se Figur 9). Denne dampen vil kunne eventuelt sive ut og reagere med det da smeltede aluminiumet rundt digelen til CaAl_2 . Fordi CaAl_2 dannes som et faststoff, er effekten at digelen blir forseglet¹.

Det ble brukt 2,1:1 molforhold av kalsium og silisium. En støkiometrisk mengde vil føre til effektivt understøkiometri grunnet avdamping av kalsium, men en større overstökiometri enn 2,1 fører til at det er ureagert kalsium i produktet og det gjør produktet vanskelig å morte².

4.2.2 Ca_2Sn

4.2.2.1 Reaksjon mellom $\text{CaH}_2(\text{s})$ og $\text{Sn}(\text{l})$

Fremgangsmåten for denne syntesen er identisk med reaksjonen mellom $\text{CaH}_2(\text{s})$ og $\text{Si}(\text{s})$ i kap. 4.2.1.1. Den eneste forskjellen mellom disse to reaksjonene er at tinnen smelter. Tabell 11 viser et sammendrag av syntesene, på samme måte som i 4.2.1.1.

| Tabell 11 | Sammendrag av synteseparametere | | | | | |
|-----------|---------------------------------|--------|------------------|--------------------------|--------|-------|
| | $\text{CaH}_2:\text{Sn}$ | t (°C) | Gass | $\text{CaH}_2:\text{Sn}$ | t (°C) | Gass |
| | 2,05 | 500 | H_2 , s | 2,20 | 800 | Ar, k |
| | 2,05 | 500 | Ar, s | 2,48 | 700 | Ar, s |
| | 2,06 | 700 | Ar, k | 2,46 | 900 | Ar, s |

4.2.2.2 Tribokjemi

Reaksjonene ble gjort på samme måte som for Ca_2Si i kap. 4.2.1.2.

¹ CaAl_2 ble påvist i skjøten mellom lokk og digel med XRD, og lokket måtte alltid brytes av grunnet forseglingen.

² Kalsium er duktilt, mens Ca_2Si er sprøtt og dermed lett å morte.

| Tabell 12 | Sammendrag av synteseparametere | | | |
|-----------|---------------------------------|---------------------|-------|------|
| | m_{CaH_2} (g) | m_{Sn} (g) | Ca:Si | Tid |
| | 2,9417 | 3,8233 | 2,17 | 2t |
| | 1,8037 | 1,7200 | 2,96 | 12t |
| | m_{Ca} (g) | | | |
| | 2,1168 | 2,5182 | 2,49 | 1,5t |

4.2.2.3 Smelteassistert sintring fra grunnstoffer

Fremgangsmåten er identisk med reaksjonen mellom kalsiummetall og silisium i kap. 4.2.1.5.

4.2.3 Mg_2Si

4.2.3.1 Subsolidussintring av grunnstoffer

Magnesium- og silisiumpulver ble veid, blandet og i pulverform tilsatt en aluminadigel i vanlig luftatmosfære. Det ble brukt 2,2:1 molforhold av Mg og Si. Digelen ble så satt inn i ovnen, som ble flushet først med hydrogen og deretter argon¹. Prøvene ble sintret ved 500 og 600 °C i 24 timer.

4.2.3.2 Smelteassistert sintring fra grunnstoffer

Grunnet resultatene fra subsolidussintringen ble det valgt å ikke gjøre denne reaksjonen.

4.2.3.3 Reaksjon mellom Mg(g) og Si(wafer)

To typer prøver ble laget med denne metoden. I den ene reageres hele waferen fullstendig til Mg_2Si . I den andre dannes et tykt Mg_2Si -lag på waferen.

Det ble kun laget én prøve av den første typen: En bit silisiumwafer ble vasket med metanol og deretter destillert vann før den ble veid. Det ble så regnet ut et 3:1 molforhold av magnesium til silisium, og en tilsvarende mengde magnesiumspon ble veid ($m_{\text{Mg}} = 0,9724$ g, $m_{\text{Si}} = 0,3799$ g, Mg:Si = 2,96:1). Dette ble ført inn i en hanskeboks hvor reaktantene ble tilsatt en aluminadigel. Den ble lukket med en aluminabrikke og pakket inn i aluminiumsfolie. Etter flushing i vertikal ovn med H_2 og Ar ble digelen opparmet i 7 døgn ved 550 °C.

¹ I motsetning til reaksjonene for Ca_2Si og Ca_2Sn ble ikke digelen dekket med noe. Ettersom veiing, blanding og morting ble gjort i luft, måtte digelen være åpen for å flushe ut luften.

Prøvene av den andre typen ble laget på lik måte, men det ble brukt flere wafere i samme digel, og forholdet mellom Mg og Si var ca. 1:1. Disse prøvene ble reagert ved 600 °C i et døgn.

4.2.3.4 Tribokjemi

Det ble prøvd å lage Mg_2Si av støkiometriske mengder Mg og Si i planetærmøllen under en 20 timers mølling.

4.2.4 Mg_2Sn

4.2.4.1 Smelteassistert sintring fra grunnstoffer

Reaksjonen foregikk på identisk måte som ved Mg_2Si , men kun ved 500 °C. Se 4.2.3.1 for nærmere detaljer.

4.2.4.2 Tribokjemi

Grunnet slitasje på utstyr og resultater fra tribokjemisyntesen av Mg_2Si , ble det valgt å ikke gjøre denne reaksjonen for Mg_2Sn . Etersom Sn er duktil, vil reaksjonen gå dårligere enn hos Mg_2Si .

4.3 Kjemisk reaktivitet

Litteraturinformasjon om kjemisk stabilitet av disse silisidene og stannidene i fuktig luft er mangelfull. Noen av disse materialene er rapportert å være reaktive overfor luft. Det finnes ingen informasjon i litteraturen hvor reaktiviteten skilles mellom sensitivitet mot fuktighet og mot oksygen. Ved behandling av disse materialene er det viktig å vite hva de må beskyttes mot, og det er av interesse å se hvordan de oppfører seg over lang tid.

4.3.1 Reaksjon med vanndamp

For å separere reaksjonen med vanndamp fra reaksjonen med oksygen ble disse reaksjonene gjort i ren argonatmosfære i en 150 mL erlenmeyerkolbe tilsatt vann. Forsøkene ble gjort ved at 4 åpne dramsglass med de fire materialene ble plassert i erlenmeyerkolben som ble lukket med et gummiseptum som også fungerte som kork. Det hele ble gjort i hanskeboksen slik at atmosfæren i den lukkede kolben er argon (dvs. maks 1 ppm O_2 og maks 1 ppm H_2O).

Kolben ble så tatt ut av hanskeboksen, og noen få milliliter destillert vann¹ ble tilsatt bunnen av kolben med en sprøyte gjennom septumet². Det ble laget 3 prøver på denne måten, som ble satt til å reagere i henholdsvis 1 dag, 10 dager og 2 måneder. Etter disse tidene ble kolben åpnet i luft, umiddelbart satt i vakuumkammeret på hanskeboksen og latt stå under vakuum over natta for at vannet skulle dampe av, uten at det skulle være for mye kontakt med luft og uten å kontaminere hanskeboksatmosfæren. Røntgenprøver av disse dekket med plastfolie ble også laget i hanskeboksen.

4.3.2 Reaksjon med tørr luft

To prøver ble laget ved at en erlenmeyerkolbe ble fylt med prøvene og lukket i hanskeboksen, på samme måte som for reaksjonen med vanndamp, før ble den plassert på fryserommet og latt stå med kork til den var nedkjølt. Fryserommet hadde da en temperatur på $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, og likevektstrykket til vanndamp over is er ved denne temperaturen 38 Pa [56]. Begge kolbene ble så åpnet i fryserommet hvorpå den ene ble latt stå åpen der i 2 måneder mens den andre ble lukket etter en time for ytterligere å begrense mengden vanndamp og latt stå i syv dager. Etter endt reaksjon ble septumet på den åpne prøven satt på igjen og kolbene ble tatt med ut i romtemperatur for å varmes opp. Etter oppvarming ble septumet fjernet og kolben plassert i hanskeboksen. XRD-prøver ble så laget på samme måte som ved vanndampreaksjonen.

4.3.3 Reaksjon med metanol

Metanol ble testet for sammenlikning med vann. Den har en mindre brønstedsurhet enn vann og kan vanskelig fungere som et oksidasjonsmiddel. Metanolen ble tørket med CaH_2 og destillert i et lukket system under 4N nitrogenatmosfære. I hanskeboksen ble den dråpevis tilsatt de fire silisidene/stannidene i hvert sitt reagensglass. Reagensglassene fikk så stå åpne i hanskeboksen til overskuddsmetanolet hadde dampet av. Prøvene ble så mortet opp i hanskeboksen og XRD-prøver med folie ble laget.

¹ Oksygenet løst i vannet ble ikke fjernet på forhånd.

² Etter at sprøyten var fylt med vann ble litt vann sprutet ut av sprøytespissen for å fjerne luft, og innsprøytingen ble avsluttet før sprøyte var tom for vann slik at det ikke kom med noe luftbobler.

4.4 Båndgapsmålinger

4.4.1 Fotoluminescens

Disse undersøkelsene ble gjort i luft, så prøvene måtte beskyttes. I tillegg ble prøven kjølt ned for å minimere rekombinering med defekter. Det ble derfor laget flere prøveholdere for dette. Disse bestod av en bakplate av en tynt metall eller dekkglass med en metallskive med hull i, limt på med epoxylim. Pulveret ble plassert i hullet og jevnet ut med heptan i hanskeboksen. Det ble så påført et lag med vakuumsfett på toppen av metallskiven og en kvartsskive ble presset ned på den slik at den dekket hullet og gjorde prøven lufttett. Kwarts ble brukt fordi det ikke luminesserer under belysning med UV-lys, noe vanlig glass gjør. Disse prøvene ble belyst med en UV-laser med bølgelengde 325 nm. Målingene ble gjort med både et iHR320 *Imaging Spectrometer* og et USB4000 *Miniature Fiber Optic Spectrometer*.

Båndgapet til Ca_2Sn ligger utenfor deteksjonsområdet til disse detektorene, og det skulle derfor brukes fouriertransformert IR-spektroskopi (FTIR) til dette materialet, men ingen signal ble detektert fra hverken Ca_2Si eller Ca_2Sn med det tilgjengelige instrumentet (Bruker IFS 113v FTIR spectrometer).

4.4.2 Resistivetsmålinger, $\rho(T)$

Tykkelsen av kobberet brukt i elektrodene ble regnet ut for å anslå motstandsforskjellen mellom systemet og prøven. Ved 800 °C er resistiviteten til kobber $7,39 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$ (ekstrapolert fra Ref. 56) og resistiviteten til Ca_2Si er rundt $10^{-2} \Omega\text{cm}$ [14]. Mens i virkeligheten kobberledningen vil være i en varmegradiant fra der prøven er og til enden av ovnen, antas det grovt at 20 cm av kobberet¹ holder samme temperatur som prøven og at resten er ved romtemperatur. Det antas så at prøven er en disk med radius 0.75 cm og høyde 0.4 cm, som dermed har en maksimal motstand på 1,1 m Ω ved 800 °C. Etter et forhåndsvalgt kriterium (se kap. 2.3.2), skulle den 20 cm kobberledningen ikke ha mer enn 0.1 av denne motstanden. Det påkrevde tversnittarealet av kobberledningen følger Likn. (37):

$$A_{\text{Cu}} = 10 \cdot A_{\text{Ca}_2\text{Si}} \frac{l_{\text{Cu}} \cdot \rho_{\text{Cu}}}{l_{\text{Ca}_2\text{Si}} \cdot \rho_{\text{Ca}_2\text{Si}}} = 10 \cdot 2\pi(0,75\text{cm})^2 \frac{20\text{cm} \cdot 7,39 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}}{0,2\text{cm} \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}} = 2,6\text{cm}^2 \quad (61)$$

¹ 10 cm fra hver side av prøven.

Prøvene brukt i denne oppgaven er porøse og det er dermed usikkert hvor lav motstanden i prøven faktisk vil være. Det ble derfor valgt å gjøre en test på tross av det svært store beregnede arealet. Elektrodene ble laget av 1,5 mm tykt og 10 mm bredt kobber som ble formet til en 10 cm høy "U". Disse ble satt opp ned, prøven lagt på toppen av den ene elektroden og den andre elektroden ble så hvilt på toppen av prøven. Det effektive tverrsnittet av disse elektrodene er da $0,3 \text{ cm}^2$, ettersom begge "bena" bidrar til ledningsevnen. En kjapp test viste at motstanden i prøven var rundt 20 ganger høyere enn i resten av systemet ved romtemperatur. Motstanden i systemet ble så målt ved temperaturer fra 400 til 800 °C i argonatmosfære.

5 Resultater

5.1 Syntese

Her vil det bli presentert en kvalitativ beskrivelse av resultater av de forskjellige syntesene slik de viser seg gjennom XRD. Innholdene av krystallinske faser i disse diffraksjonsprofilene er bestemt av Rietveldforfining i programmet GSAS. Alle XRD-prøvene er tatt med DIF3 som beskrevet i kap. 4.1.3.4 med følgende unntak:

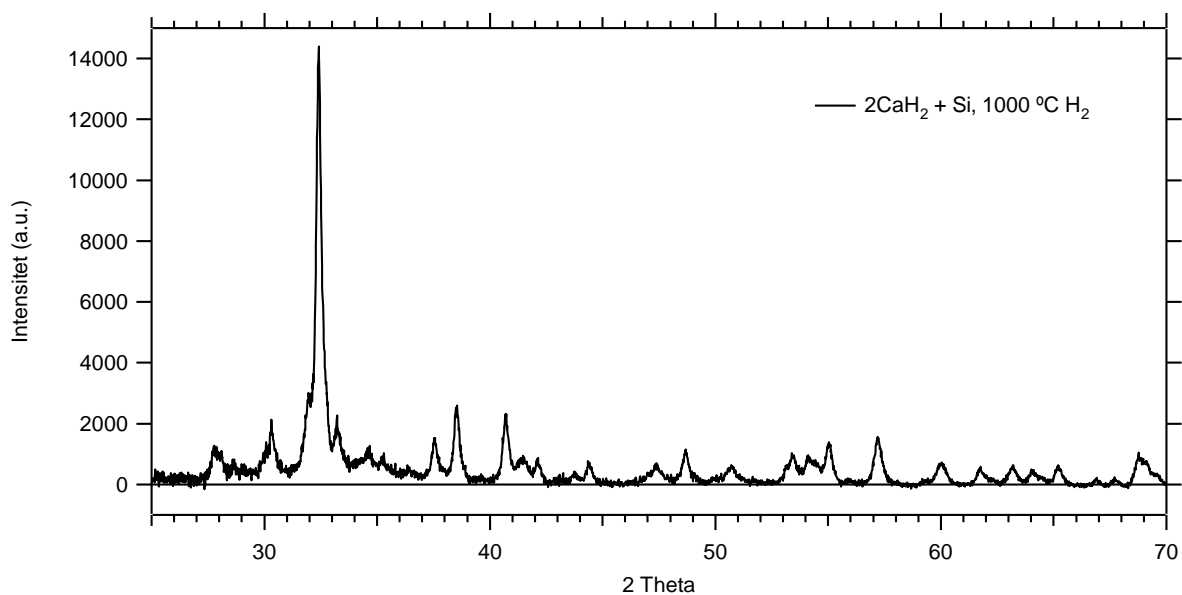
- Reaksjoner mellom CaH_2 og Sn. Disse er tatt med DIF1 (kap. 4.1.3.2).
- Reaksjon mellom Mg(g) og Si(wafer). Disse er tatt med DIF2 (kap. 4.1.3.3).

5.1.1 Ca_2Si

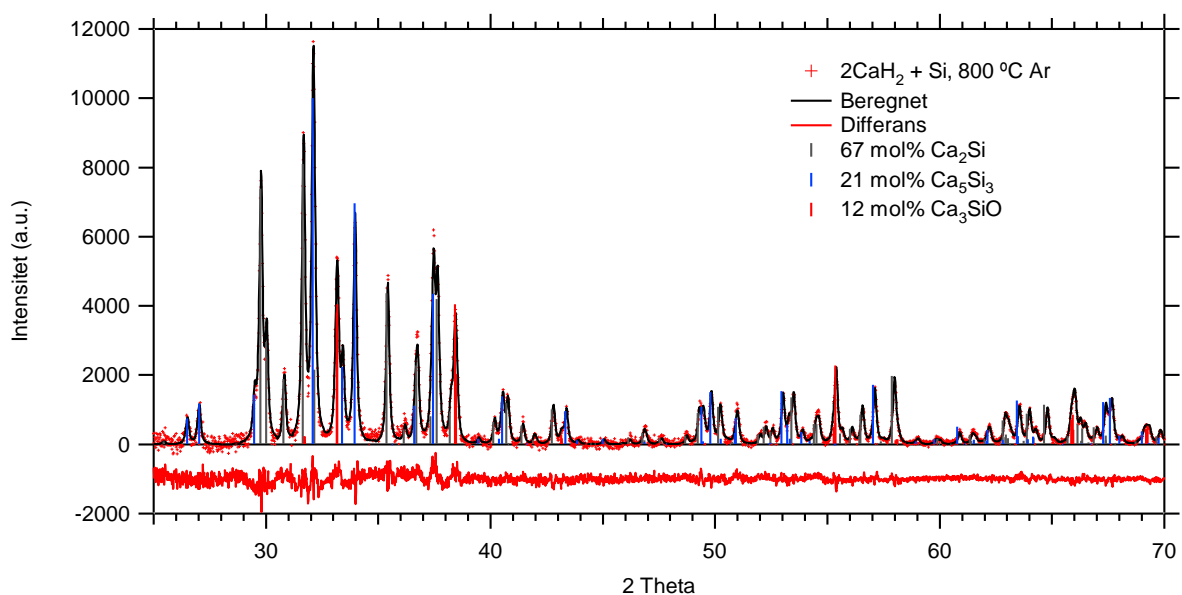
5.1.1.1 Reaksjon mellom $\text{CaH}_2(\text{s})$ og $\text{Si}(\text{s})$

Mens ingen reaksjon kunne detekteres ved 500 °C, fører en temperaturøkning til 800 °C at hydridet reagerer fullstendig. Figur 37 og Figur 38 viser en stor forskjell mellom reaksjoner gjort under hydrogen- og argonatmosfære. Det var ikke mulig å bestemme sikkert hva produktet av reaksjonen under hydrogenatmosfære bestod av¹, men resultatene var reproducerbare. Endring i overskudd av CaH_2 , eller økende reaksjonstemperatur fra 700–1000 °C førte ikke til noen synlig endring av XRD-bildet. Derimot, reaksjonene gjort under argonatmosfære viser dannelse av Ca_2Si , Ca_5Si_3 og Ca_3SiO .

¹ Dette blir diskutert mer i kap. 6.1.



Figur 37: Reaksjon mellom CaH_2 og Si ved $1000\text{ }^\circ\text{C}$ i H_2 -atmosfære.



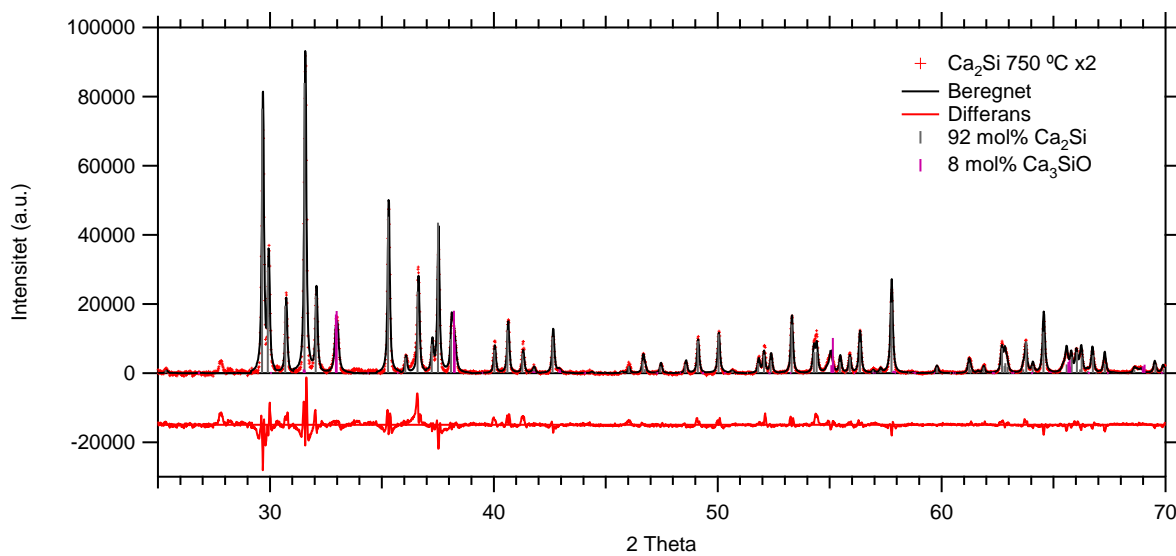
Figur 38: Reaksjon mellom CaH_2 og Si ved $800\text{ }^\circ\text{C}$ under Ar-atmosfære.

5.1.1.2 Tribokjemi

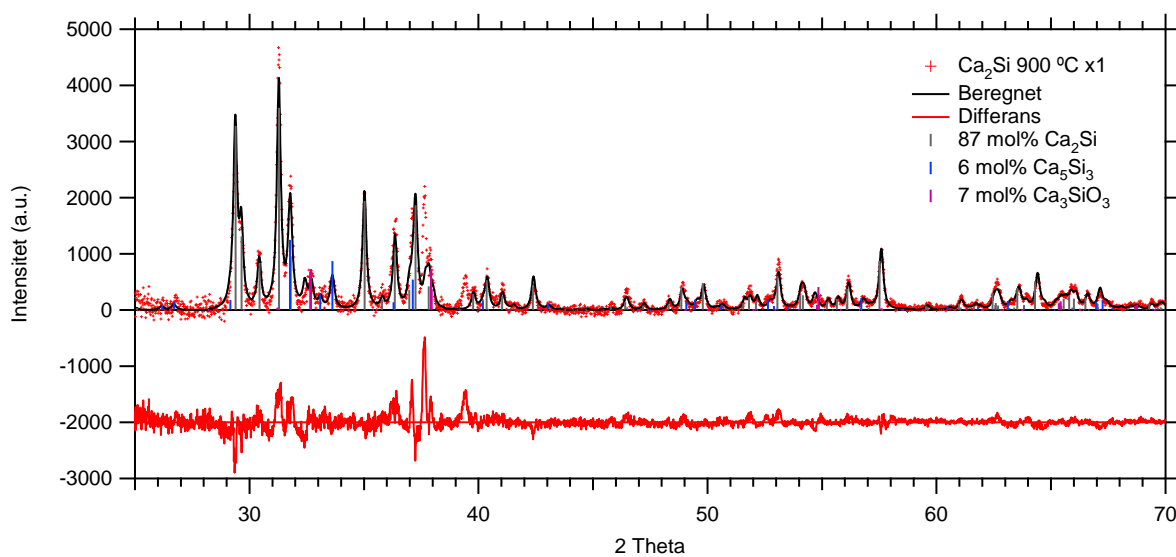
Det eneste resultatet som kom fram var at det duktile kalsiummetallet pakket inn møllekulene i et ca. 1 mm tykt skall. Ingen reaksjon ble påvist i XRD verken i kalsiummetallskallet eller pulveret som var igjen i møllen.

5.1.1.3 Smelteassistert sintring fra grunnstoffer

Ca_2Si syntetiseres lett ved denne metoden. XRD-profilen i Figur 39 indikerer at ved $750\text{ }^\circ\text{C}$ har ikke Ca dampet ut av systemet. Det vises derimot at en del av Ca_3SiO ble dannet i reaksjonen forårsaket av oksygenurenheter i råmaterialene eller rester av vanddamp i reaksjonsatmosfæren. Under reaksjoner ved $900\text{ }^\circ\text{C}$ viser derimot XRD i Figur 40 at Ca damper av og Ca_5Si_3 dannes i prøven. Ved påfølgende sintringer av samme prøven stiger mengden Ca_5Si_3 jevnt. Produktet hadde en svært porøs, men fast form med hulrom liknende kalsiumgranulene som ble brukt. Det festet seg svært godt til digelen og måtte graves ut.



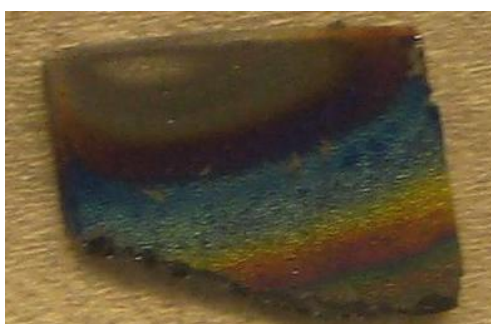
Figur 39: Ca og Si reagert ved $750\text{ }^\circ\text{C}$ i jerndigel lukket med aluminiumsfolie, mortet, presset ny tablett og reagert igjen ved samme betingelser.



Figur 40: Ca og Si reagert ved $900\text{ }^\circ\text{C}$ i jerndigel lukket med aluminiumsfolie.

5.1.1.4 Reaksjon mellom Ca(g) og Si(wafer)

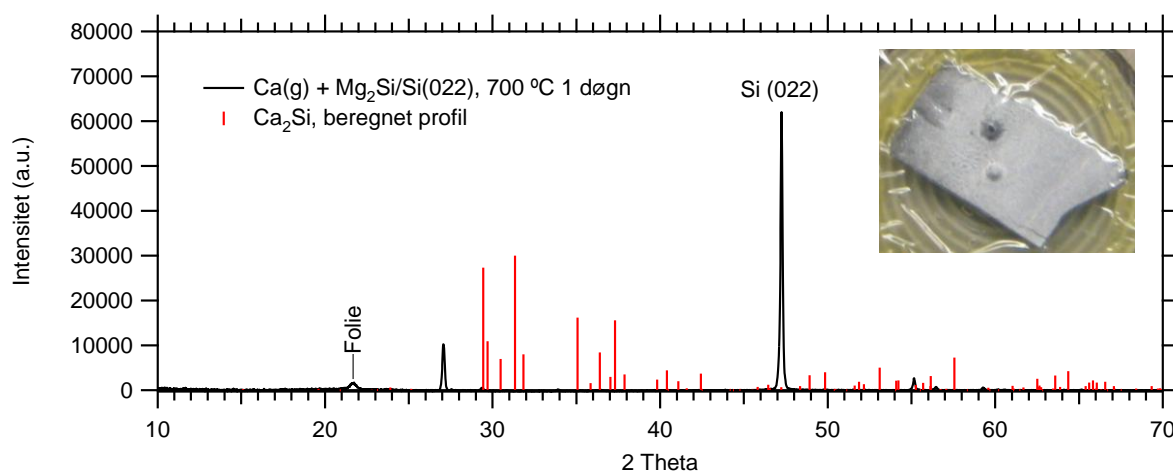
Overflaten av waferne reagerte lett med Ca(g). Desverre gikk samtlige prøver i stykker, enten ved at prøven sprakk opp til ujevne fragmenter eller at den var limt fast til kvartsampulleveggene med elementært kalsium. Ampullen hadde et tynt svart korrodert lag på innsiden. Langtidsprøven som ble gjort i aluminadigel lukket med aluminiumsfolie hadde delvis oksidert og hadde et regnbuemønster på overflaten. Det ble derfor valgt å ikke gjøre videre undersøkelser av disse prøvene.



Figur 41: Delvis oksidert Ca(g)-behandlet silisiumwafer.

5.1.1.5 Reaksjon mellom Ca(g) og Mg₂Si

Overflatene av alle disse prøve skallet som regel av, mens kjernen av Mg₂Si var relativt inntakt. En prøve virket relativt inntakt, og der ble derfor tatt XRD av overflaten for å se hva den inneholdt.



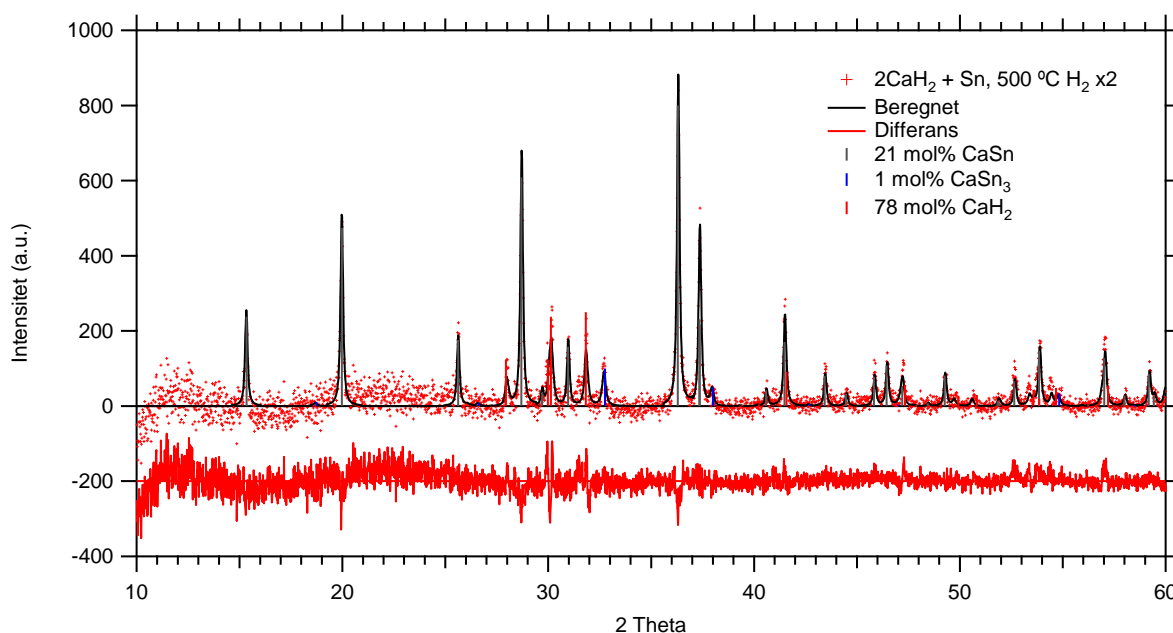
Figur 42: Mg₂Si-lag grodd på Si(022) som så er reagert med Ca(g) ved 700 °C i 1 døgn.

Figur 42 viser at det sannsynligvis er prefferert vekst av noe på overflaten ettersom det kun er to topper (27° og 55°) som ikke er fra folien eller silisiumet. Ingen av disse stammer fra Mg_2Si eller Ca_2Si (som vist i figuren). Det er for mange kandidater som har topper som *nesten* passer med disse to til å si noe om hva disse stammer fra.

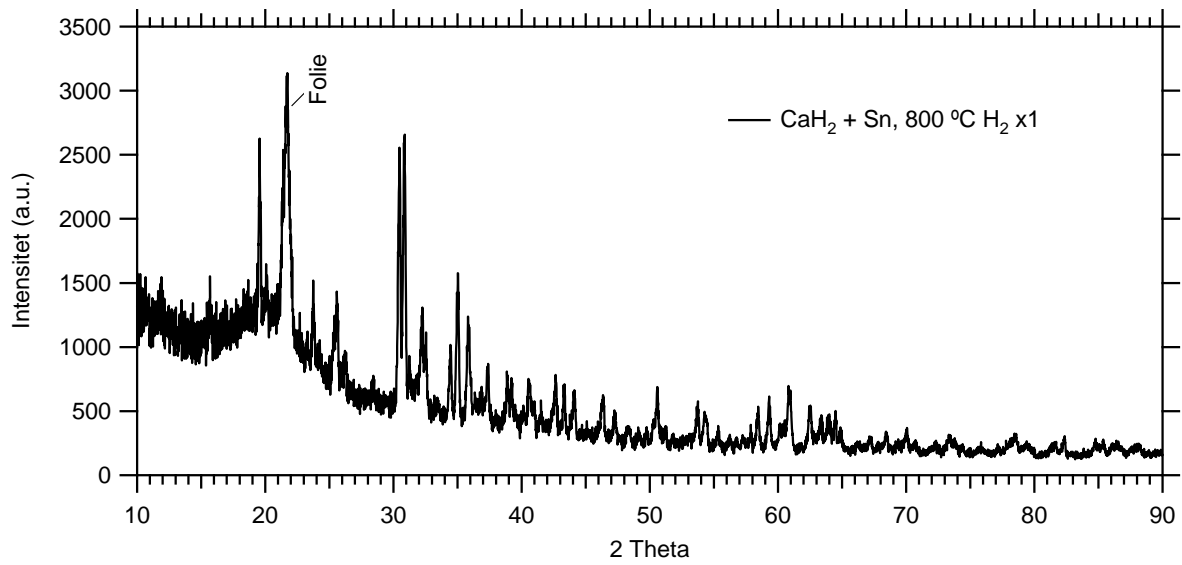
5.1.2 Ca_2Sn

5.1.2.1 Reaksjon mellom $CaH_2(s)$ og $Sn(l)$

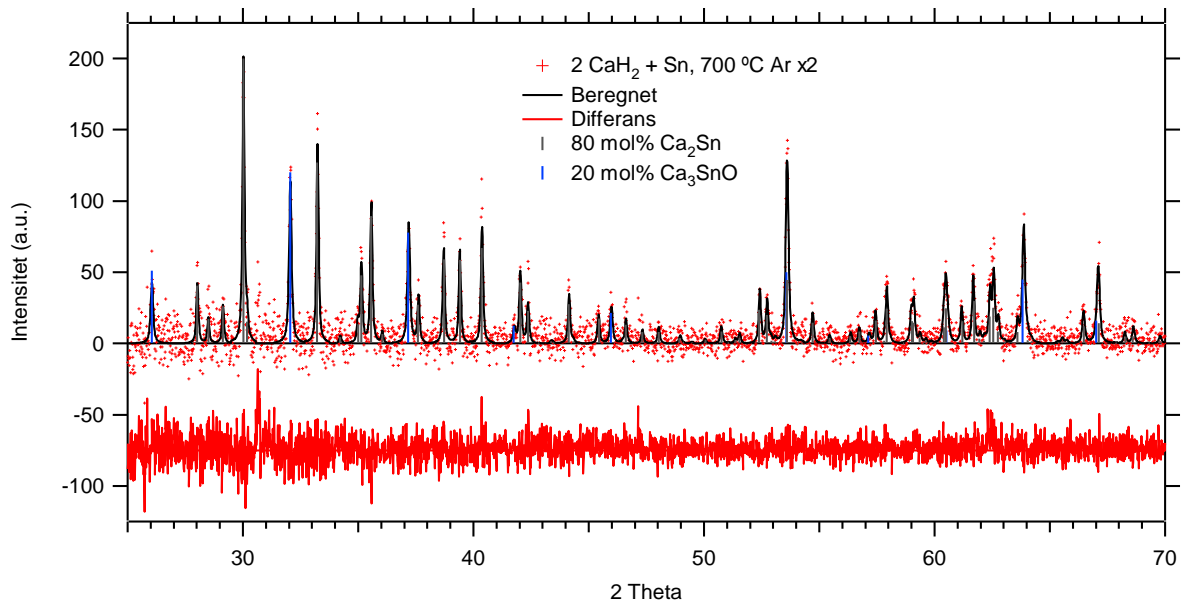
Figur 43 viser at allerede ved $500^\circ C$ i H_2 -atmosfære finnes det ikke lenger elementær Sn i prøven. Det finnes litt $CaSn_3$, en god del $CaSn$ og tilsynelatende store mengder ureagert CaH_2 . Påfølgende sintringer viser kun en reduksjon av mengden $CaSn_3$ og CaH_2 , uten dannelse av noen mer kalsiumrike stannider. Ved å øke temperaturen til $800^\circ C$ dannes en eller flere ikke-identifiserte faser. Ved $700^\circ C$ og $900^\circ C$ i Ar -atmosfære dannes det Ca_2Sn og Ca_3SnO . Figur 46 viser ingen tegn til avdamping av Ca og dermed dannelse av mer tinnrike stannider, kun økning av mengden oksid, selv etter fire sintringer med morting mellom.



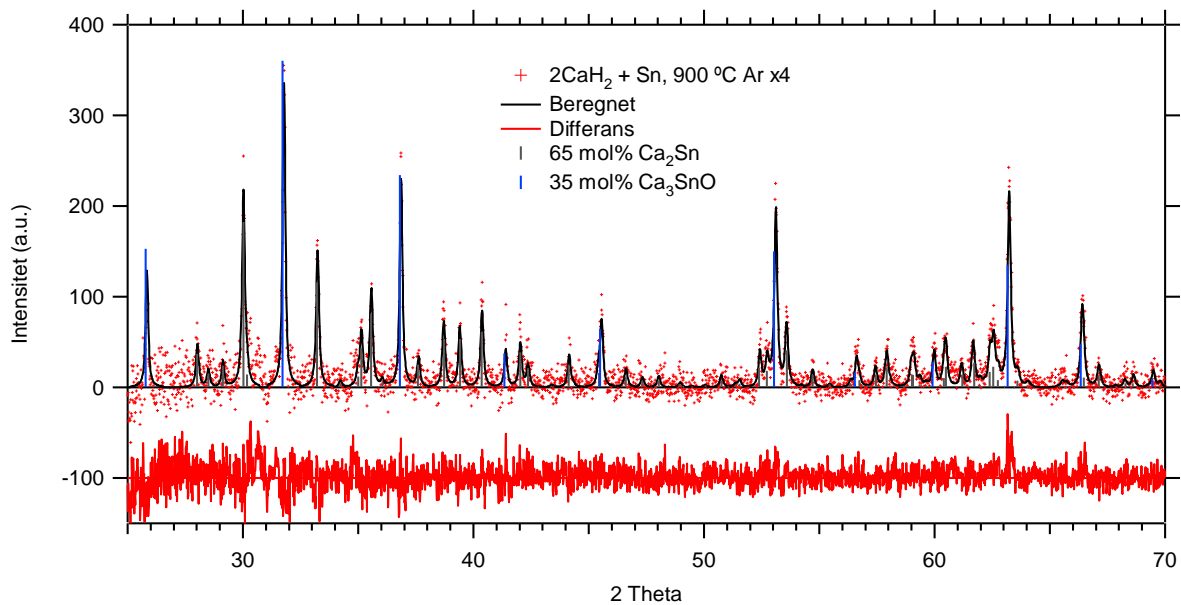
Figur 43: CaH_2 reagert med Sn ved $500^\circ C$ i H_2 -atmosfære, mortet, presset ny tablet og reagert igjen.



Figur 44: CaH_2 reagert med Sn ved $800\text{ }^\circ\text{C}$ i H_2 -atmosfære.



Figur 45: CaH_2 reagert med Sn ved $700\text{ }^\circ\text{C}$ i Ar-atmosfære, mortet, presset ny tablet og reagert igjen.



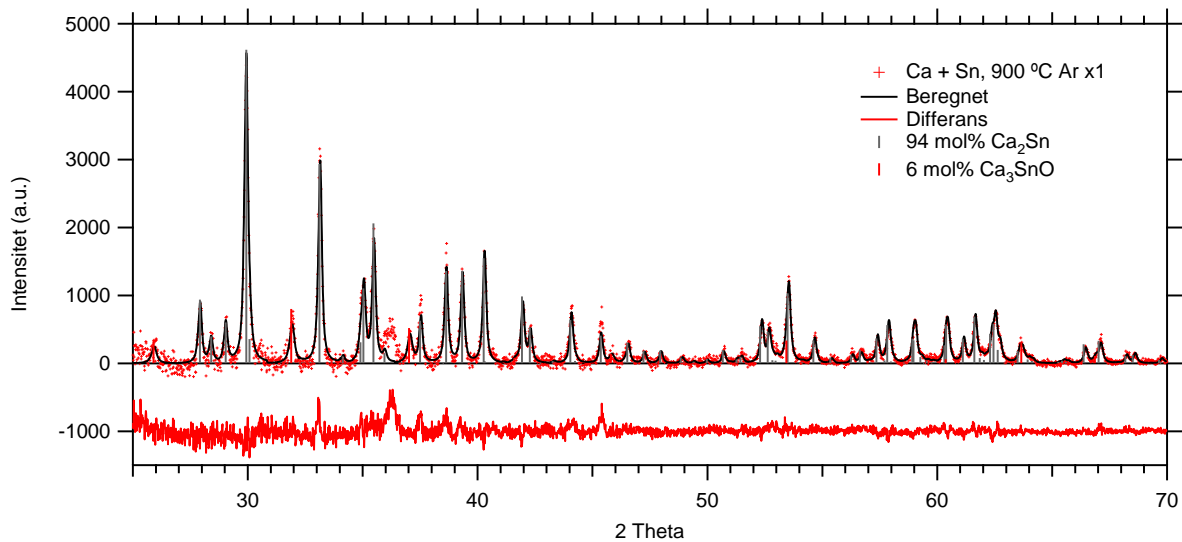
Figur 46: CaH₂ reagert med Sn ved 900 °C i Ar-atmosfære, mortet, presset ny tablet og reagert igjen fire ganger totalt.

5.1.2.2 Tribokjemi

Det virket her som at noe hadde skjedd i digelen. Det var et gulaktig metallag i hele digelen. Dette reagerte med vann, men det var duktilt, noe Ca₂Sn ikke er. Metallet var veldig godt festet til innerveggene av digelen og kombinert med at det ikke var mulig å morde det opp så ble det ikke tatt XRD eller gjort videre undersøkelser av dette produktet.

5.1.2.3 Smelteassistert sintring fra grunnstoffer

Figur 47 viser dannelse av Ca₂Sn og Ca₃SnO. Ingen tegn viser til avdampning av Ca fra Ca₂Sn og dannelse av mer tinnrike stannider.

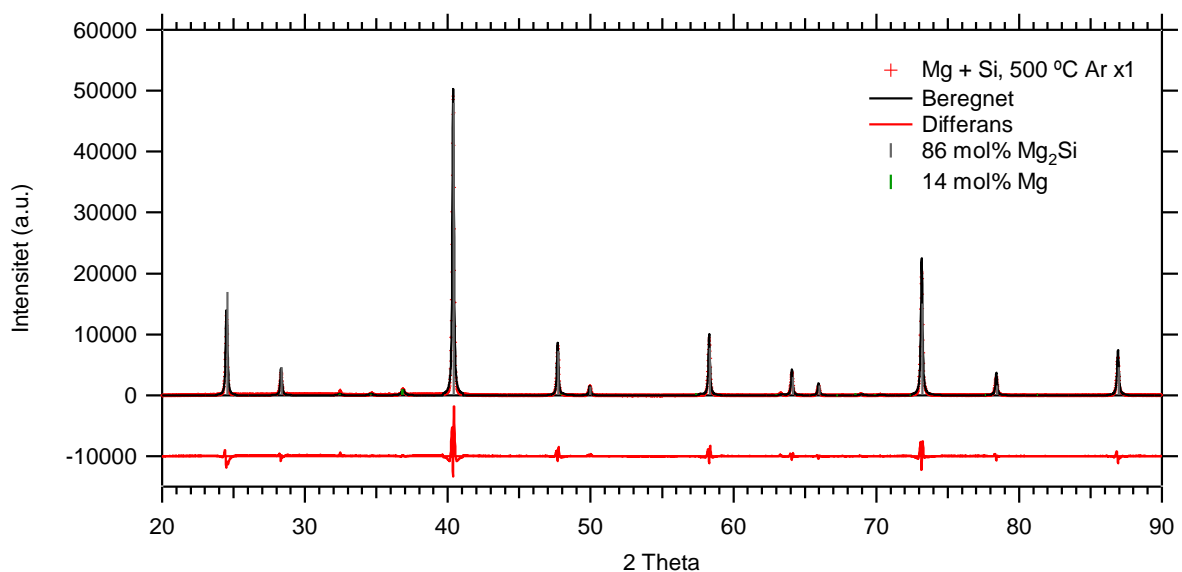


Figur 47: Ca og Sn reagert ved 900 °C i jerdigel lukket med aluminiumsfolie.

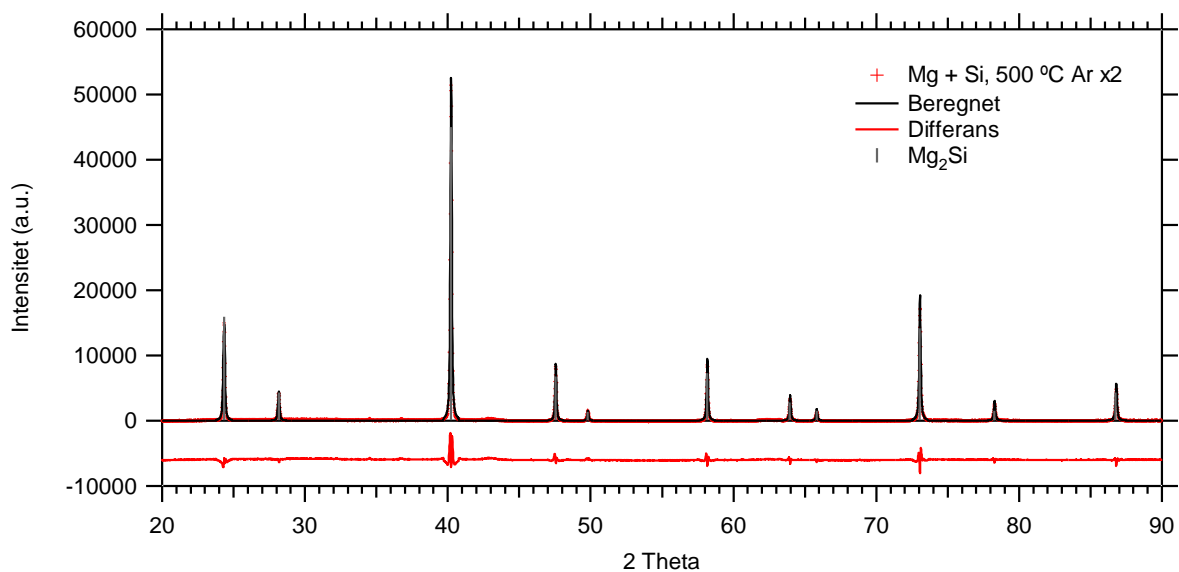
5.1.3 Mg₂Si

5.1.3.1 Subsolidus sintring av grunnstoffer

Figur 48 og Figur 49 viser dannelse av Mg₂Si ved 500 °C og påfølgende avdampning av overskuddsmagnesium. Produktet var et svært fint og løst pulver, uten noen tegn til sammensintring av kornene. Det løse pulveret opptok mer plass og fyllte et ca. dobbelt så stort volum i digelen som de reaktantene gjorde. Reaksjoner gjort ved 600 °C og/eller hydrogenatmosfære ga identiske resultater, men med raskere avdampning av magnesium ved høyere temperaturer.



Figur 48: Mg + Si reagert ved 500 °C under Ar-atmosfære.



Figur 49: Samme prøve som i Figur 48, mortet, presset tablet og sintret igjen.

5.1.3.2 Reaksjon mellom Mg(g) og Si(s)

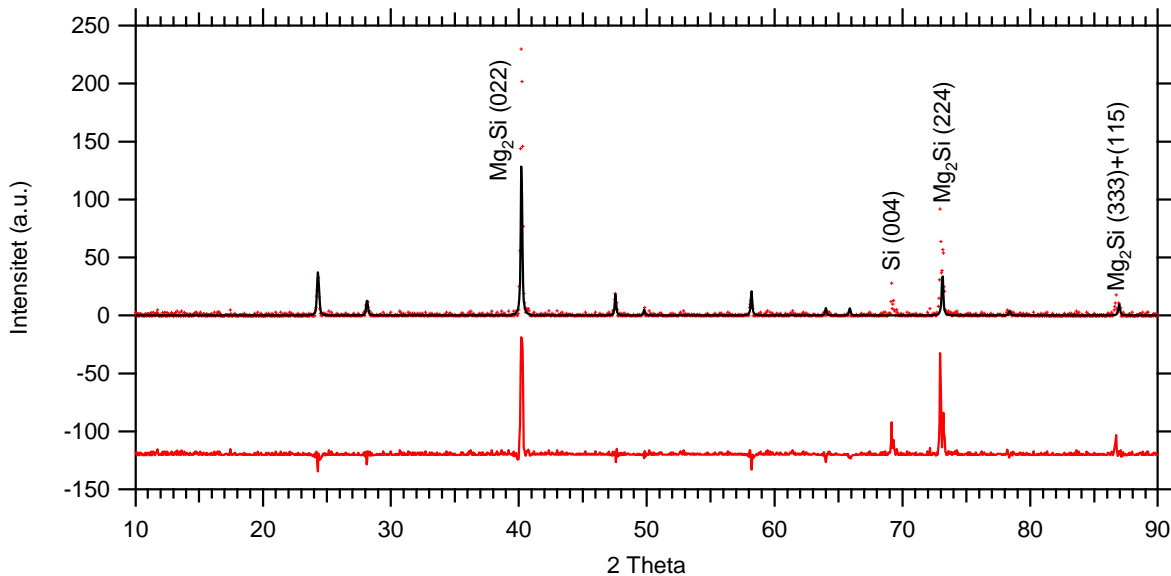
Figur 50 viser at overflaten av de reagerte waferne er oppsprukket i firkantede bitene som kan lett pirkes av overflaten. Figur 51 viser tykkelsen av Mg₂Si-laget på waferen, og at waferen er noe bøyd etter reaksjonen. Figur 52 viser XRD-profil fra samme prøve. Her vises alle toppene til Mg₂Si, men med overvekt av (022)-, (224)-, (333)- og (115)-refleksene. I tillegg vises (004)-toppen fra substratet. Dog dette er en (004)-wafer er resultatene representative for alle prøvene som ble laget.



Figur 50: Si(004)-wafer reagert med Mg(g). Overflaten er oppsprukket i et kvadratisk mønster, og kvadratiske biter falle lett av.



Figur 51: Samme wafer som i Figur 50. Tykkelsen av det lyse Mg_2Si -laget er jevnt, og waferen er noe bøyd.



Figur 52: XRD-profil av samme wafer. De markerte Mg_2Si -refleksene har uvanlig stor intensitet pga preferert orientering av krystallitene grodd på den monokrystallinske Si-waferen.

5.1.3.3 Tribokjemi

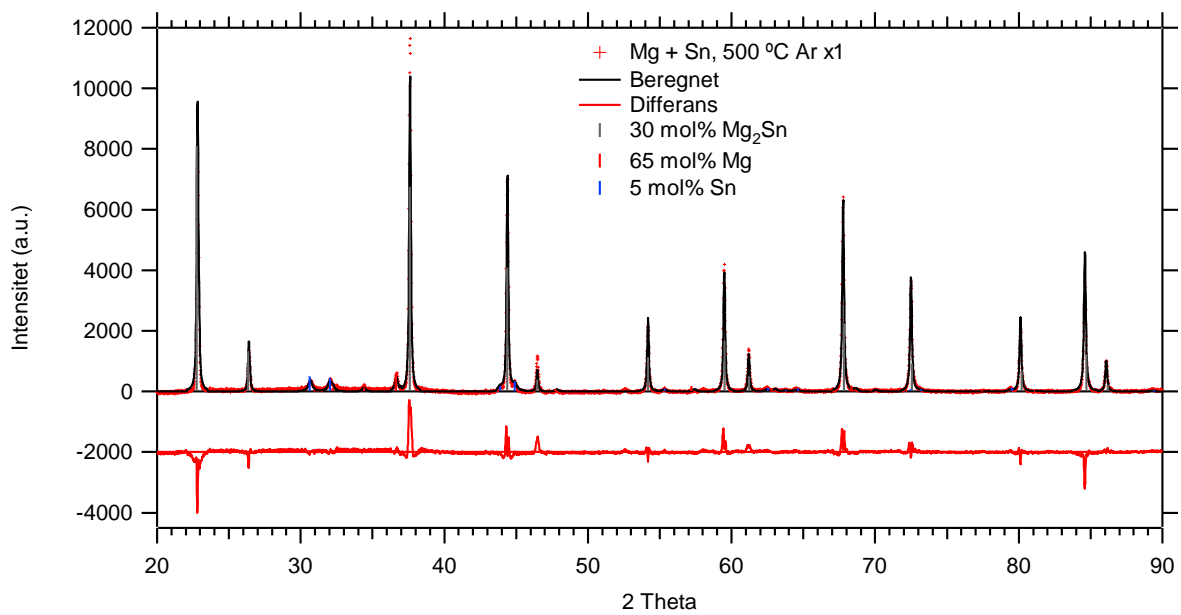
Ingen reaksjon ble påvist ved denne syntesen. Ettersom Mg_2Si ikke ble dannet selv etter 20 timer i planetærmølle, mens dette er en kjent måte å syntetisere det på fra litteraturen, ble det konkludert med at kulemøllene ikke var kraftige nok.

5.1.4 Mg_2Sn

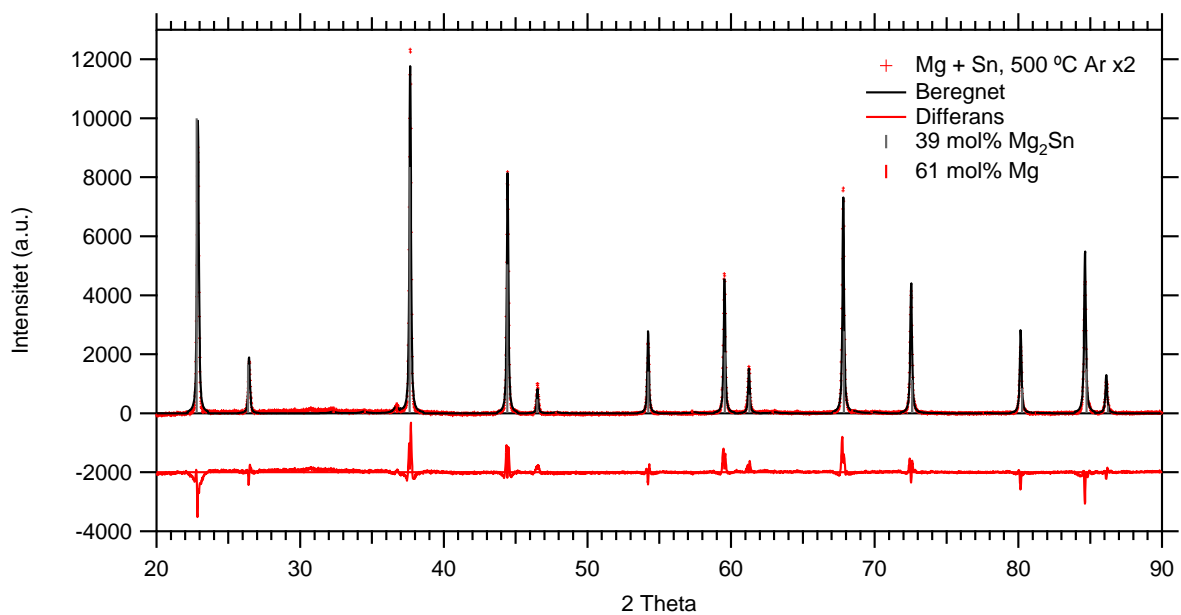
5.1.4.1 Smelteassistert sintring fra grunnstoffer

Disse prøvene hadde smeltet under syntesen og var vanskelige å få ut av digelen. Figur 53 ufullstendig reaksjon ved disse syntesebetingelsene. Figur 54 viser ferdig reaksjon etter en påfølgende sintring av samme prøve, dog stadig noen rester av overskuddsmagnesium¹. Påfølgende sintringer førte ikke til smeltet produkt.

¹ Som nevnt i starten av resultatkapittelet vil den tilsynelatende store overvekten av elementært magnesium bli diskutert nærmere i diskusjonskapittelet.



Figur 53: Mg + Sn reagert ved 500 °C i Ar-atmosfære.



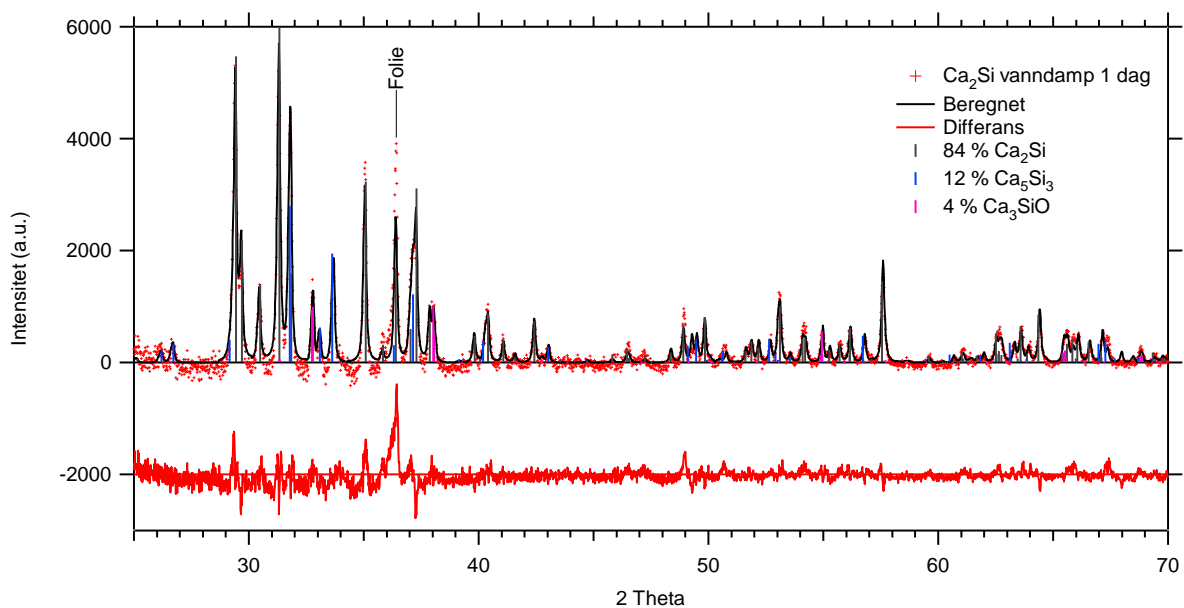
Figur 54: Samme prøve som vist i Figur 53, mortet, presset tablet og sintret igjen under samme reaksjonsbetingelser.

5.2 Kjemisk reaktivitet

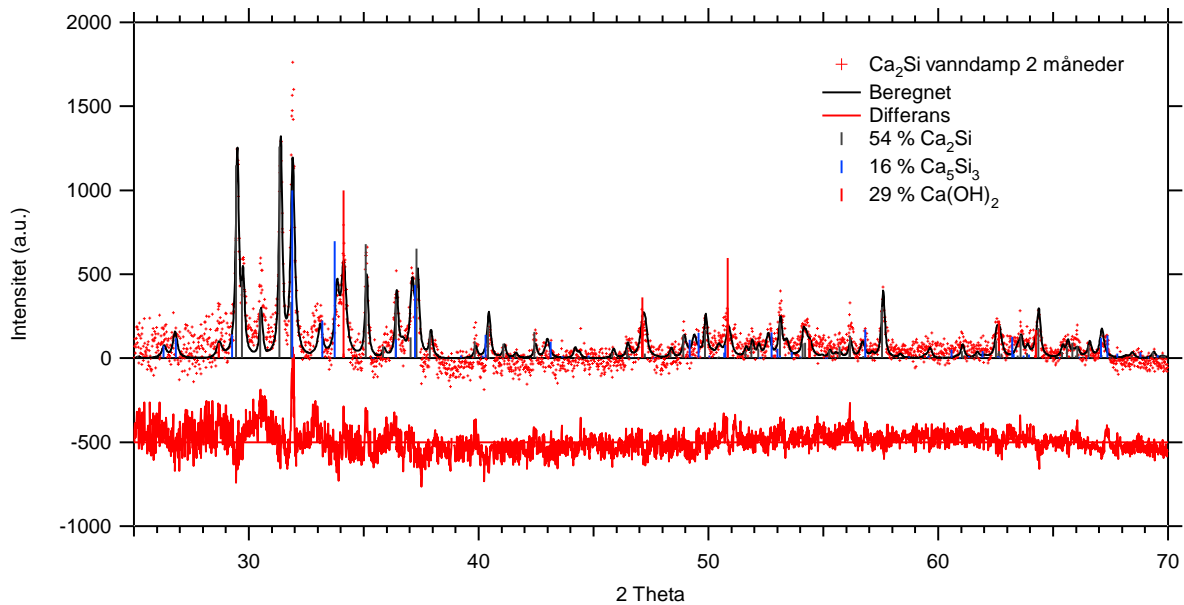
5.2.1 Reaksjon med vanndamp

5.2.1.1 Ca_2Si

Fra Figur 55 og Figur 56 kommer det fram at Ca_2Si reagerer med vanndamp, men at reaksjonen er treg. Det Ca_5Si_3 og Ca_3SiO som er i den 1 dag gamle prøven kommer fra syntesen, og ikke fra reaksjonen. Etter 2 måneder har kun ca. en tredjedel av Ca_2Si reagert. Det påvises ikke noe silisium eller silisiumholdige produkter i disse prøvene



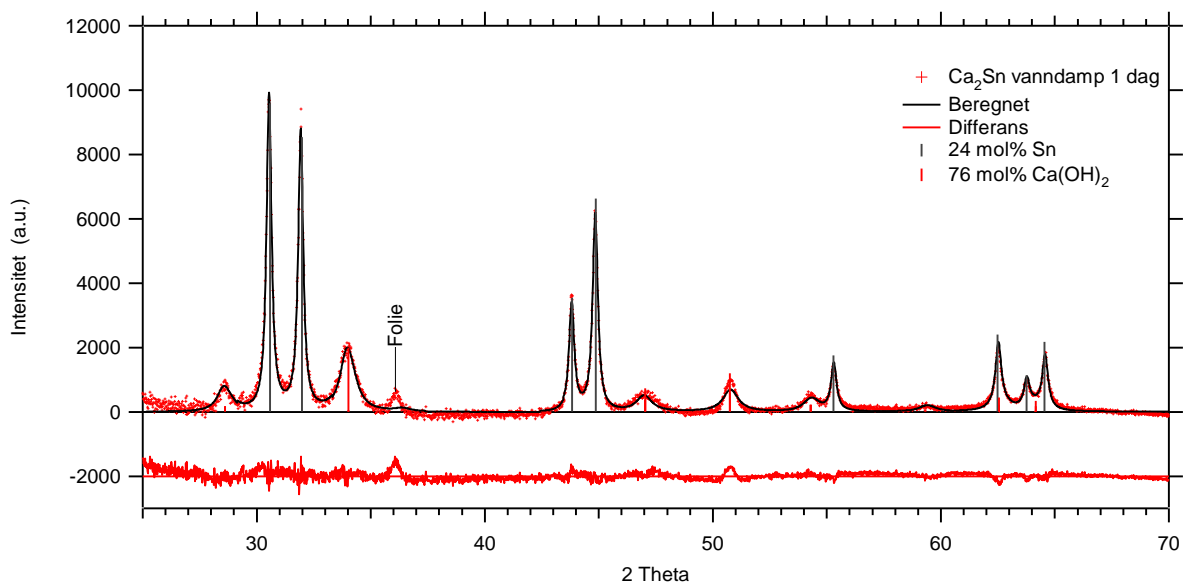
Figur 55: Ca_2Si reagert med vanndamp i 1 dag.



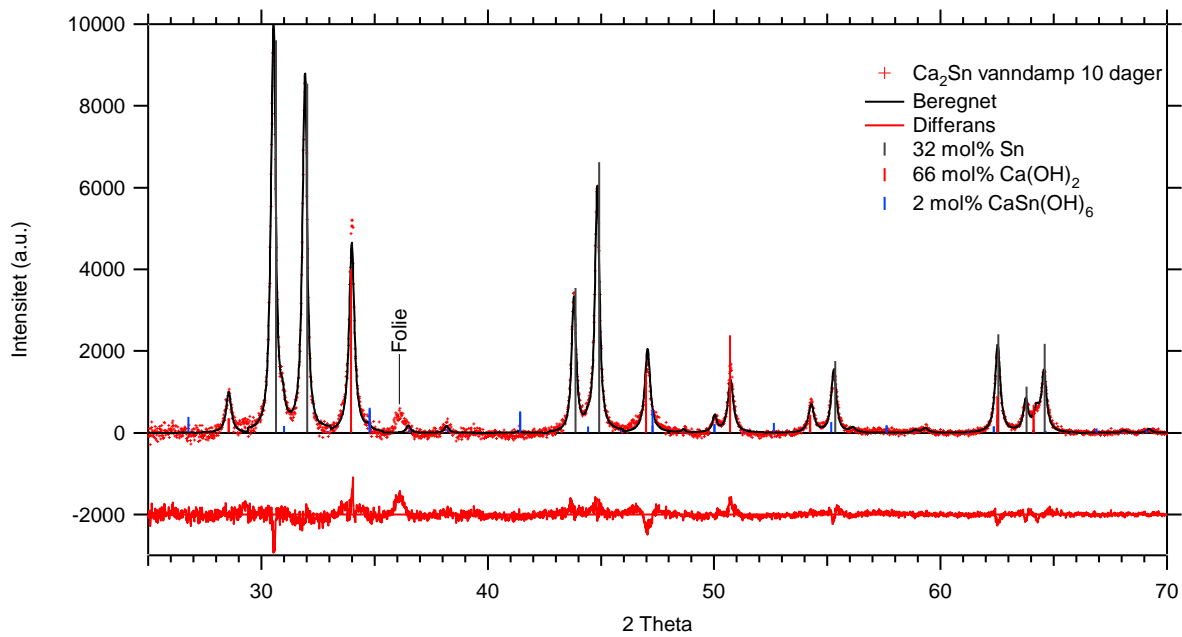
Figur 56: Ca_2Si regert med vanndamp i 2 måneder.

5.2.1.2 Ca_2Sn

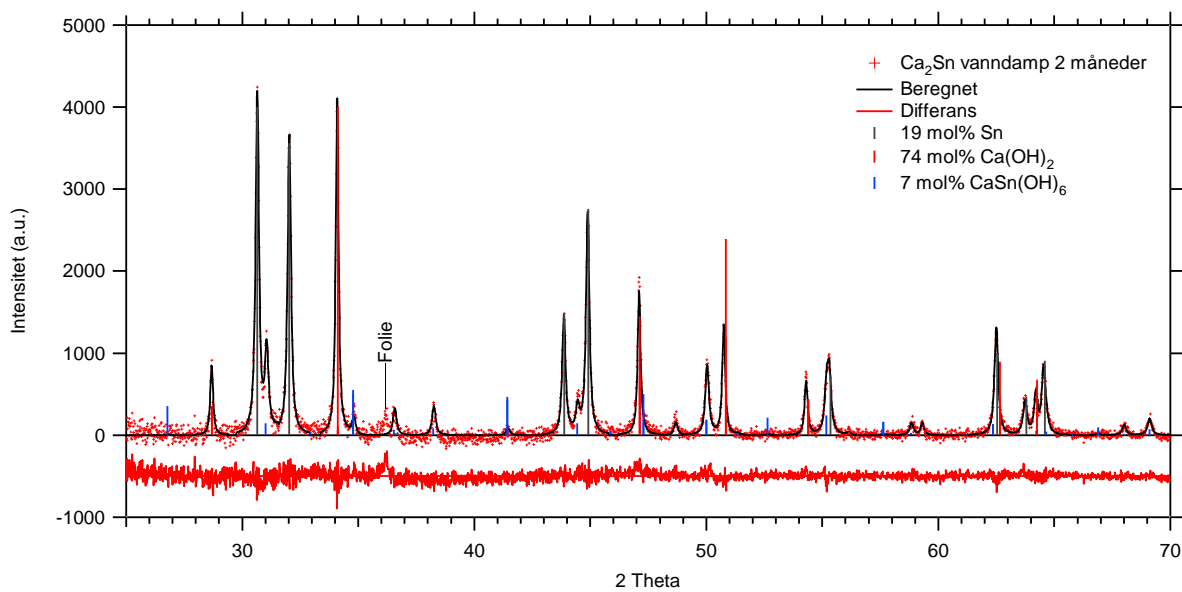
Figur 57 viser at etter bare 1 døgn ble Ca_2Sn oksidert til Sn. Figur 58 og Figur 59 viser at Sn og $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reagerer tregt videre til $\text{CaSn}(\text{OH})_6$. I tillegg vises dårlig krystallinitet for $\text{Ca}(\text{OH})_2$ med brede topper som blir skarpere over tid. Tinntoppene forandrer seg derimot ikke.



Figur 57: Ca_2Sn reagert med vanndamp i 1 dag.



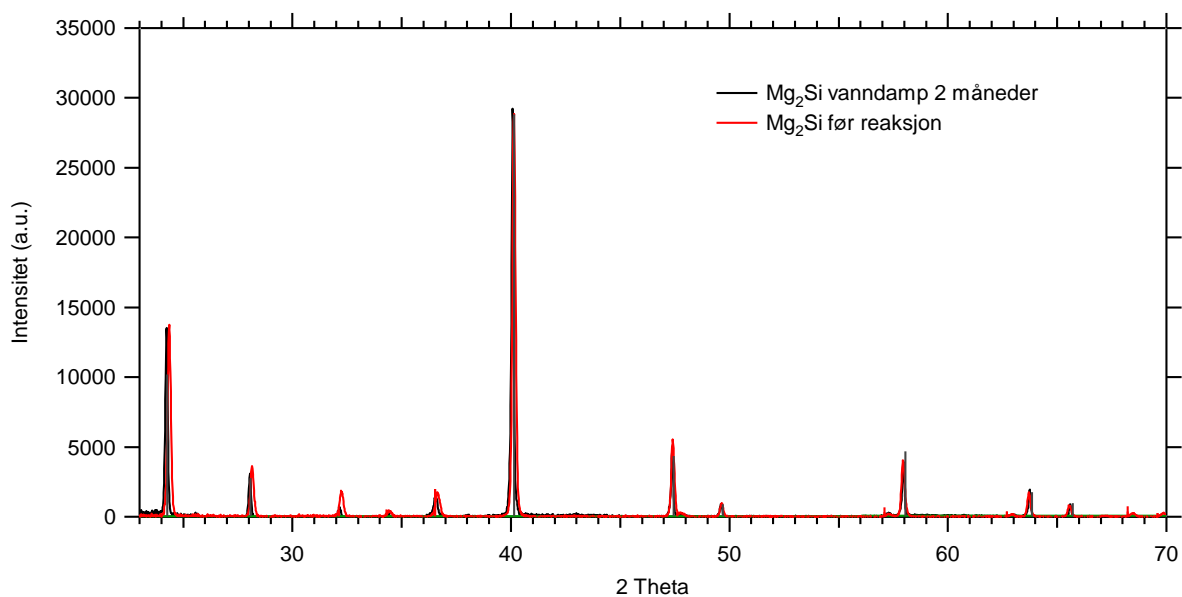
Figur 58: Ca_2Sn reagert med vanndamp i 10 dager.



Figur 59: Ca_2Sn reagert med vanndamp i 2 måneder.

5.2.1.3 Mg_2Si

Figur 60 viser at Mg_2Si ikke reagerer med vanndamp. Det er heller ingen synlig endring ved prøven.

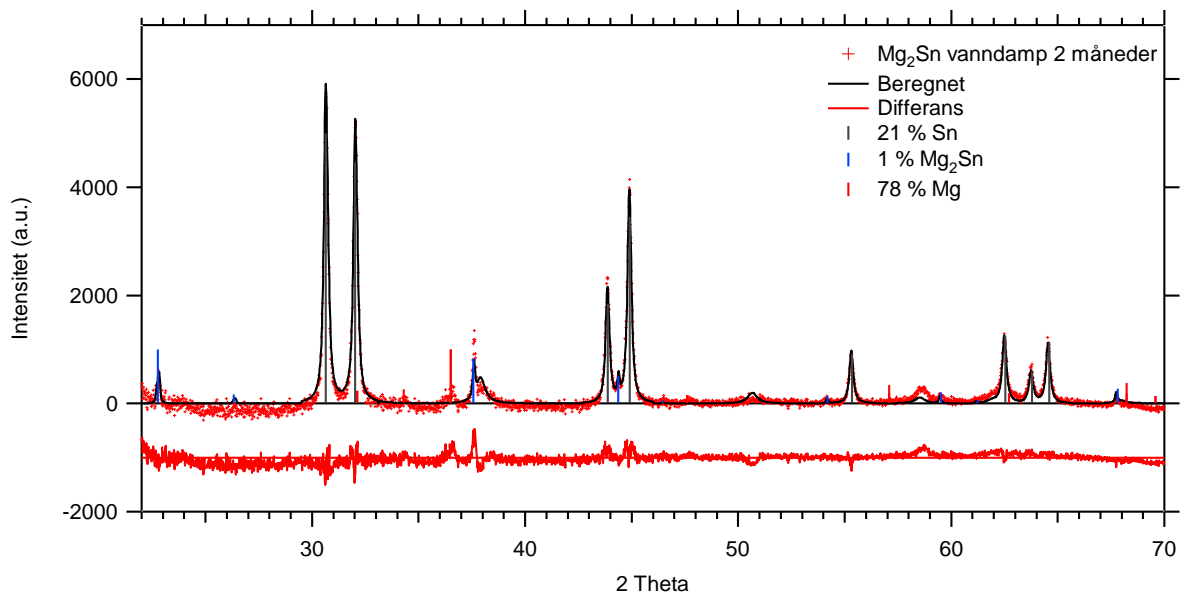


Figur 60: Mg_2Si reagert med vanndamp i 2 måneder.

5.2.1.4 Mg_2Sn

Figur 61 viser at Mg_2Sn reagerer med vanndamp. Økende innhold av $Mg(s)$ i den krystallinske andelen tyder på at amorf $Mg(OH)_2$ sannsynligvis dannes. Årsaken til den veldig høye beregnede mengden magnesium skyldes at magnesium diffrakterer mye svakere enn tinn¹ og selv intensitetene som svarer til en betydelig Mg -konsentrasjon fortsatt er gjemte i den noe ujevne bakgrunnen. Dette misleder profiltilpassningen. Det er derfor sannsynlig at denne tilsynelatende store mengden magnesium bare er det lille overskuddet av magnesium fra syntesen.

¹ Spredningen er ca. proporsjonal med Z^2 . Forholdet mellom Z_{Sn}^2 og Z_{Mg}^2 er ca. 17. Toppene fra tinnholdige forbindelser vil dermed være mye større enn elementært magnesium som kan være kun litt større enn bakgrunnen og dermed vanskelig å skille ut fra den.

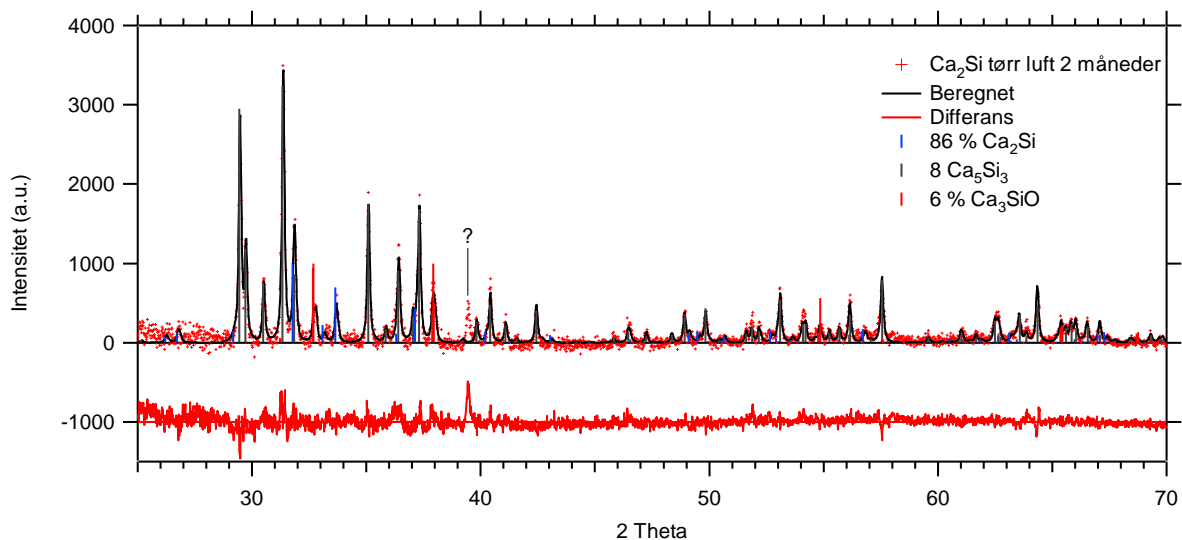


Figur 61: Mg_2Sn reagert med vanndamp i 2 måneder.

5.2.2 Reaksjon med tørr luft

5.2.2.1 Ca_2Si

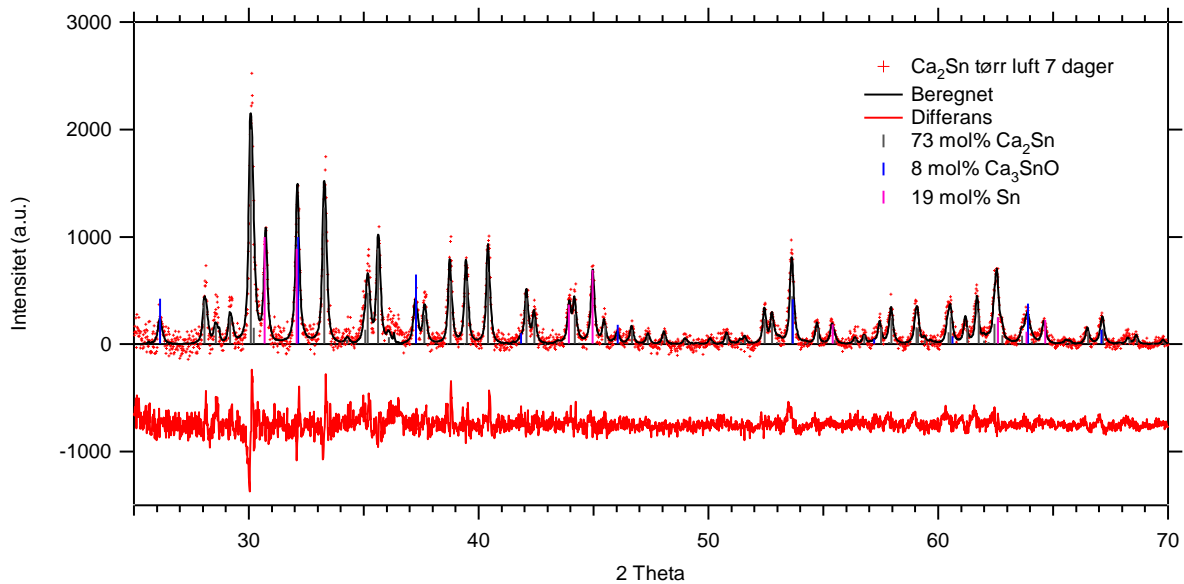
Kontakt med tørr luft i 2 måneder (Figur 62) gir få endringer. Mengden Ca_3SiO er den samme som under syntesen. Det er derimot en uforklart topp ved $2\theta = 39,5^\circ$ som ikke stammer fra disse tre forbindelsene.



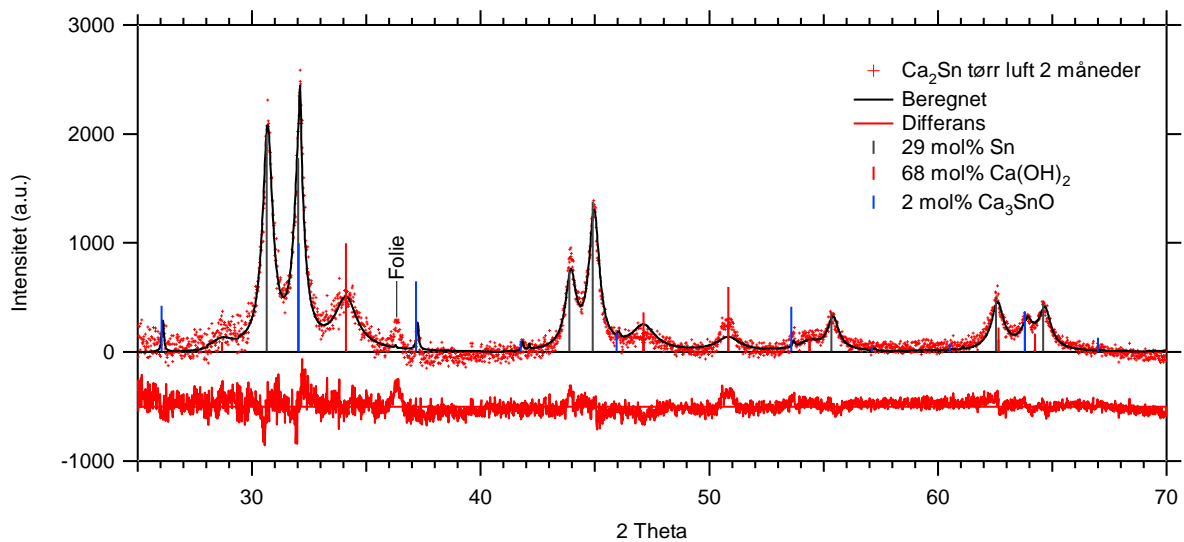
Figur 62: Ca_2Si reagert med tørr luft i 2 måneder

5.2.2.2 Ca₂Sn

Figur 63, tatt etter 1 uke i lukket atmosfære, viser en delvis oksidering til Sn. Figur 64, tatt etter 2 måneder i åpen atmosfære, viser større mengder Sn og Ca(OH)₂.



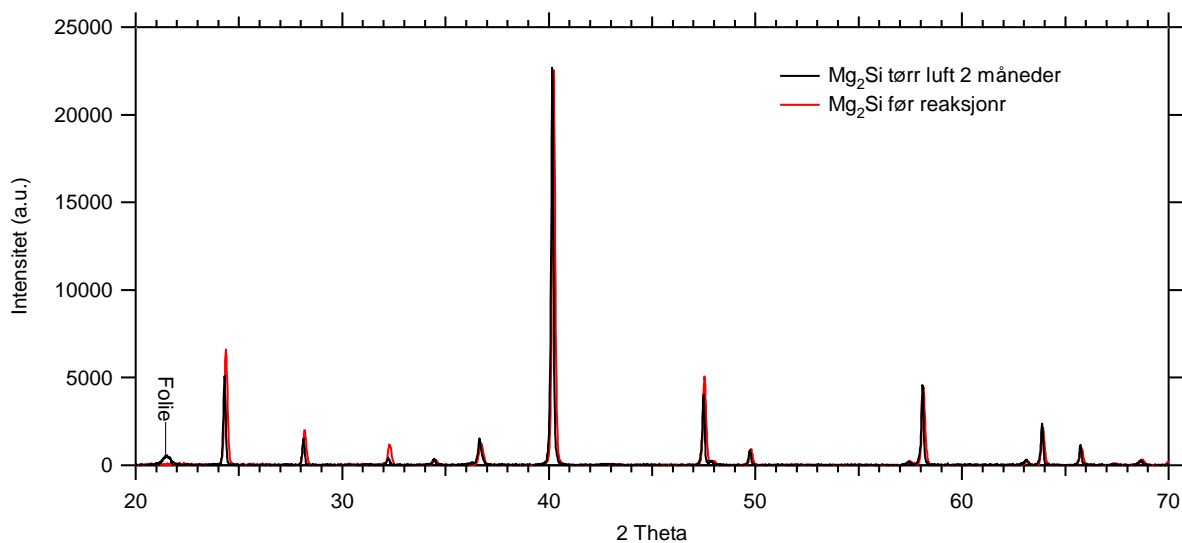
Figur 63: Ca₂Sn reagert med tørr luft i lukket erlenmeyerkolbe i 7 dager.



Figur 64: Ca₂Sn reagert med tørr luft i 2 måneder. Reaksjonen ble gjort i åpen erlenmeyerkolbe i et fryserom.

5.2.2.3 Mg₂Si

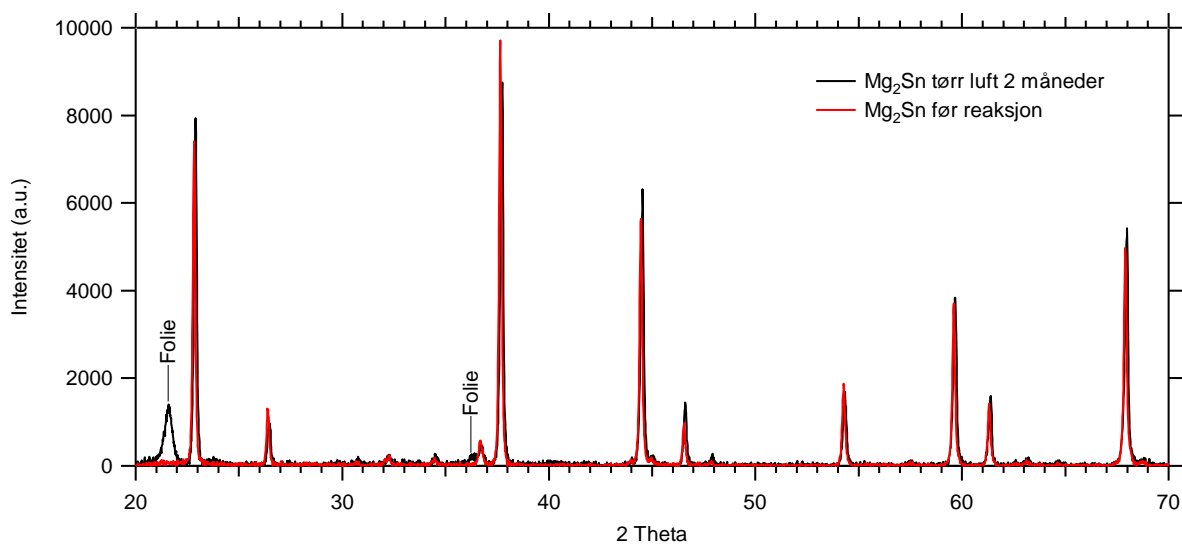
Figur 65 viser at Mg₂Si ikke oksideres av tørr luft.



Figur 65: Mg₂Si reagert med tørr luft i 2 måneder.

5.2.2.4 Mg₂Sn

Figur 66 viser at Mg₂Sn ikke oksideres av tørr luft.



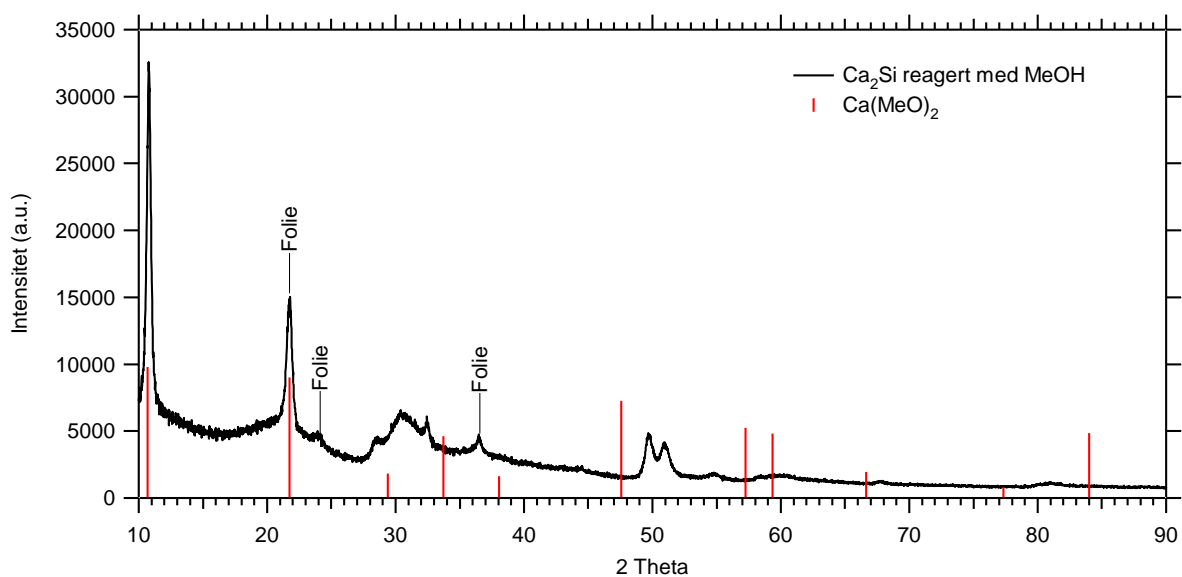
Figur 66: Mg₂Sn reagert med tørr luft i 2 måneder.

5.2.3 Reaksjon med metanol

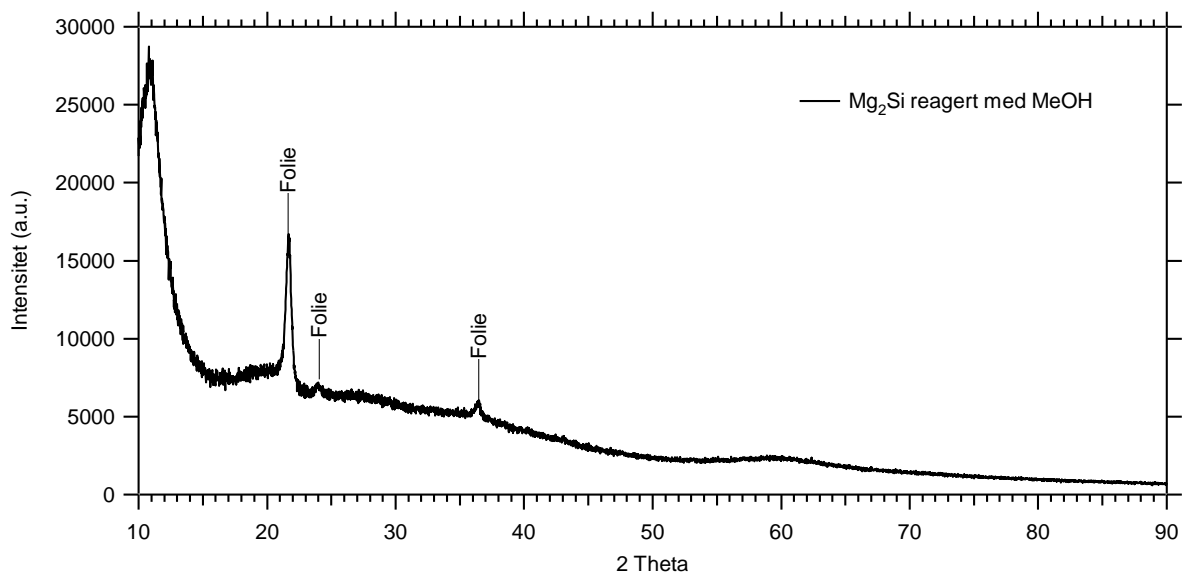
Alle fire forbindelsene reagerte kraftig med tørr metanol med kraftig gassdannelse. Mg₂Si og Mg₂Sn reagerte ikke synlig med metanol hvis de først var eksponert for luft.

5.2.3.1 Ca_2Si og Mg_2Si

Figur 67 og Figur 68 viser XRD-profilene til produktene av metanolreaksjon med silisidene. Ingen tegn til silisium vises. En kraftig topp dukker opp ved ca. 11° i produktet av Mg_2Si , mens Ca_2Si -produkt har i tillegg noen diffuse toppe rundt 30° og to toppe nær 50° . Sammenlikning med blindprøven i Figur 34 viser at toppen ved 11° ikke stammer fra prøveholderen eller dekkfolien. Den stemmer med den sterkeste Braggrefleksen til $\text{Ca}(\text{MeO})_2$ (Figur 67). Mulig årsak er uordnet sjiktstruktur til stoffet.



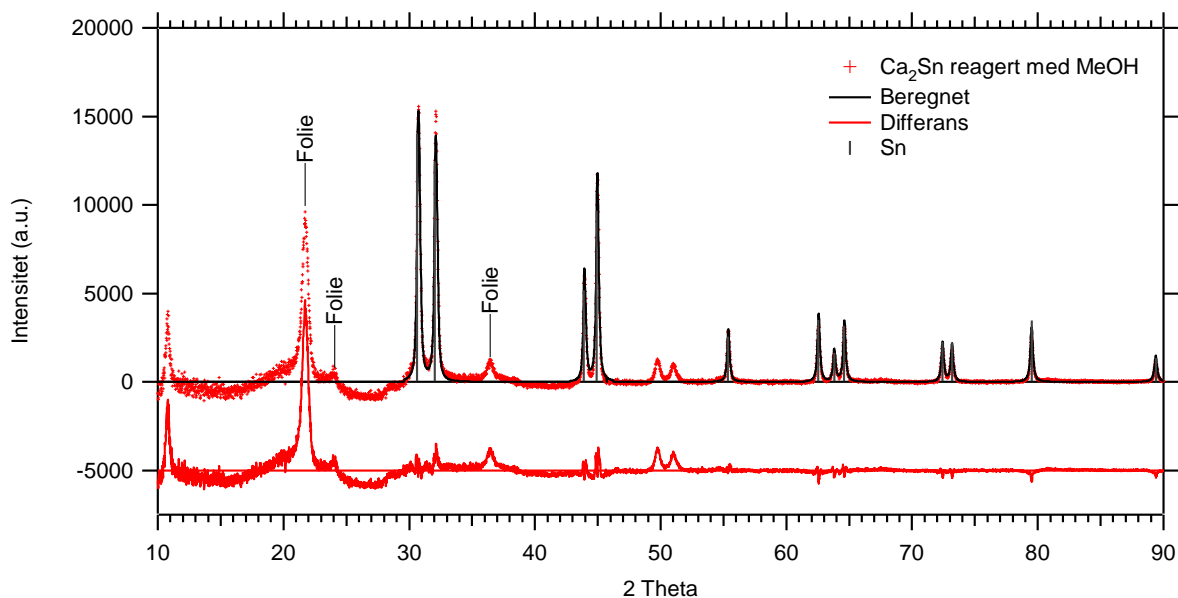
Figur 67: Ca_2Si reagert med MeOH.



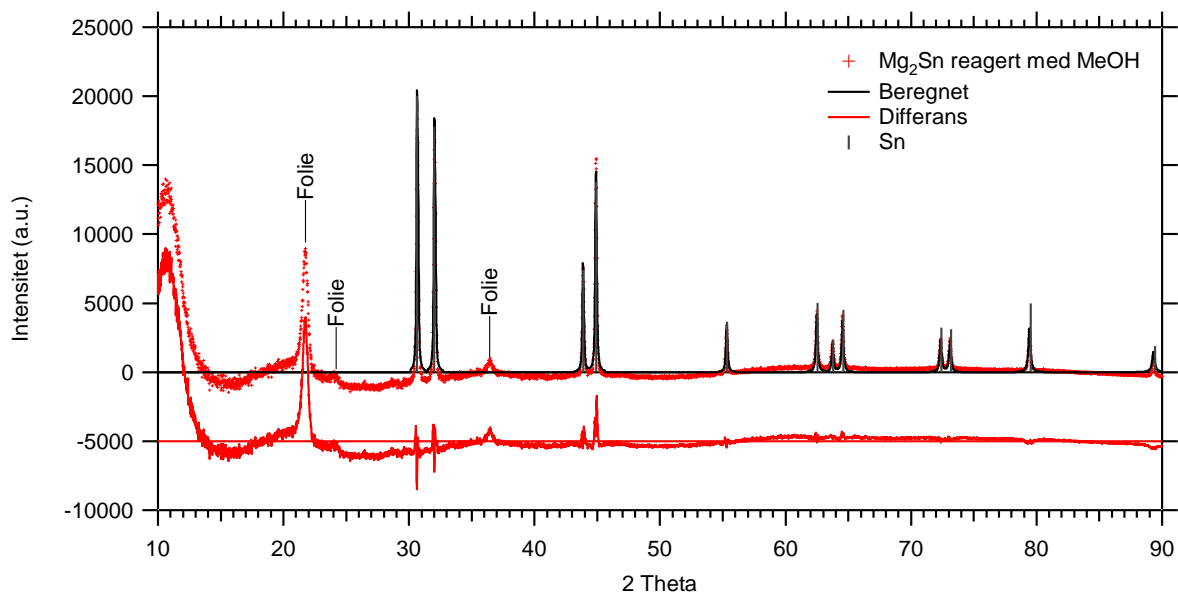
Figur 68: Mg_2Si reagert med MeOH.

5.2.3.2 Ca₂Sn og Mg₂Sn

Figur 69 og Figur 70 viser at i begge tilfeller dannes elementært tinn. Utenom dette er resultatene de samme som for silisidene, nemlig en topp ved 11° og to topper rundt 50° for Ca₂Sn. De diffuse toppene rundt 30° er antagelig overskygget av toppene fra tinn.



Figur 69: Ca₂Sn reagert med MeOH.

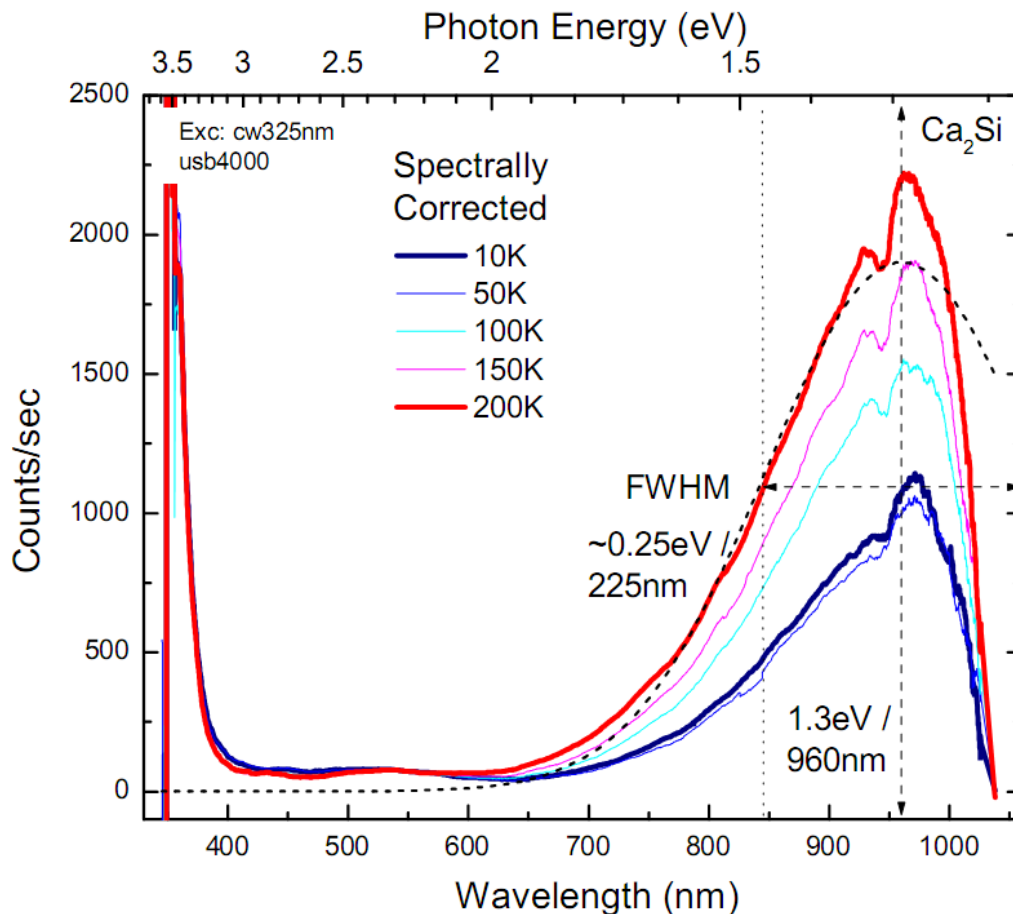


Figur 70: Mg₂Sn reagert med MeOH.

5.3 Båndgapsmålinger

5.3.1 Fotoluminescens

Figur 71 viser fotoluminescensmålinger gjort av Ca_2Si -pulver. Her vises tydelig luminescens ved rundt 1,3 eV. Den store toppen til venstre i diagrammet stammer fra laseren.



Figur 71: Fotoluminescensmåling gjort av Ca_2Si . Måling, databehandling og diagrammet er gjort av Augustinas Galeckas ved MiNaLab.

5.3.2 Resistivitetsmålinger

Motstanden sank som antatt ved økende temperatur opp til 600 °C. Det ble da lagt merke til at motstandsverdien begynte å svinge ugjevnt. Denne svingningen økte med tid. Det ble funnet at prøvenes overflate oksiderte noe under oppvarming, noe som antagelig førte til en ujevn kontaktmotstand mellom elektroden og prøven som endret seg over tid. Det var derfor ikke mulig å gjøre noen pålitelige målinger grunnet oksideringen.

6 Diskusjon

6.1 Syntese

6.1.1 Ca₂Si

Det porøse produktet ved sintringsreaksjone samt metalledampreaksjon med wafere ved 600 °C antyder at reaksjon foregår mellom silisiumkornene og metalledampen. Dette forklarer godt hulrommene på størrelse med kalsiumgranulene som var i produktet av disse reaksjonene. Det at produktet var relativt likt ved temperaturer over og under smeltepunktet til kalsium er en konsekvens av høyt Ca damptrykk og at reaksjon mellom Ca(g) og Si er raskt. Det siste kan sees fra manglende tegn til smelte og at det er lite av elementært kalsium igjen i digelen når temperaturen nådde smeltepunktet til kalsium. Det kommer også fram at avdamping av kalsium fra Ca₂Si er et stort problem ved varmebehandling av et ferdiglaget produkt ved temperaturer over ~750 °C. Trykksintring ble forsøkt av pulver presset til en tablett, men var ikke mulig å oppnå en tett sintring uten tap av kalsium fra prøven.

Reaksjonen mellom kalsiumdamp og wafere viser at dette er en ganske upålitelig reaksjon. I litteraturen framstilles denne metoden som en ny syntesemetode som vil gjøre forskning på dette materialet lettere. Det stilles det sterk tvil til. I tillegg til vansker med å danne ren Ca₂Si med denne metoden vil det alltid dannes en kalsiumfilm på overflaten. Denne filmen burde det dog være mulig å dampe av.

6.1.2 Ca₂Sn

Dette materialet viste samme tendens som Ca₂Si til å danne porøse produkter ved sintring. Dette kan derimot ikke forklares utelukkende med damptrykket til kalsium grunnet det lave smeltepunktet til tinn. En mulig forklaring vil være at det smeltede tinn reagerer på overflaten av kalsiumkornene og danner CaSn₃. Dette stannidet har høyere smeltepunkt og vil binde opp mye av tinn. Først når temperaturen økes videre, vil dette reagere med kalsium, enten ved faststoffsintning eller dampreaksjon, og danne CaSn. CaSn reagerer så videre med kalsiumdampen og danner Ca₂Sn¹. Denne mulige forklaringen gjelder antagelig også for reaksjonen mellom CaH₂ og Sn, ettersom dette forløpet kan sees fra XRD-dataene.

¹ Dette kan verifiseres eksperimentelt ved å gjøre flere slike synteser ved temperatur rett over smeltepunktet til tinn, og med gjevne temperaturintervaller opp til 900 °C. På denne måte bør den foreslåtte forklaringen kunne bekreftes eller avskrives.

Det virker som at Ca_2Sn tåler en god del høyere temperatur enn Ca_2Si når det gjelder avdampning av kalsium. Trykksintring av Ca_2Sn ble ikke prøvd i denne oppgaven grunnen faren for oksidasjon ved det tilgjengelige utstyret.

6.1.3 Mg_2Si

Det svært løse pulveret tyder på at reaksjonen mellom grunnstoffene også i dette tilfellet er en reaksjon med metalledamp, og ikke en faststoffsintring. Reaksjonen mellom magnesiumdamp og silisiumwafere går raskt, noe som støtter opp under denne forklaringen. Det er vanskelig å komme med noen god forklaring på hvorfor produktet er et så løst pulver som har blåst seg opp til et dobbelt volum av utgangsstoffene, ganske ulik den tilsvarende reaksjonen med Ca_2Si .

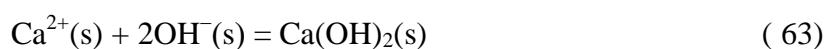
6.1.4 Mg_2Sn

Sintringsreaksjonen mellom disse grunnstoffene var en god del mer problematisk enn for de andre tre materialene. Grunnen til dette var den delvis smeltede prøven. Smeltingen førte antagelig til lokale overskudd av en av eller begge grunnstoffene, noe som dannet hoyt-smeltede stoffer på korngrensene og begrenset reaksjonen fra å gå fullstendig. Ved flere forsøk var det nesten umulig å få noe av produktet ut av digelen. Når materialet først var syntetisert derimot var det lett å håndtere.

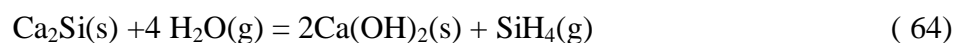
6.2 Kjemisk reaktivitet

6.2.1 Ca_2Si

Av reaksjonene med vanndamp og tørr luft kommer det fram at Ca_2Si ikke reagerer i tørr luft, men reagerer sakte i fuktig luft. Ved reaksjon mellom Ca_2Si og H_2O (eller CH_3OH) vil det dannes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (eller $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$) og SiH_4 . Dette er en syre-base reaksjon mellom H^+ ionene av det veldig svakt sure vannet og den ekstremt sterke Brønsted-basen Si^{4-} , og videre mellom Ca^{2+} og de dannede OH^- :



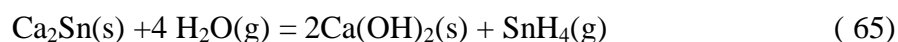
Totalreaksjonen blir da:



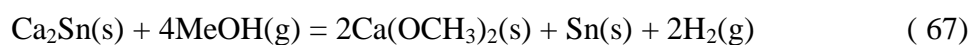
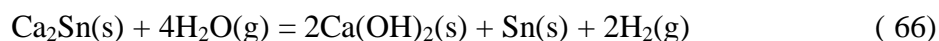
Både reaksjon med vann og metanol gir et dårlig krystallinsk produkt; Ca(OH)_2 eller $\text{Ca(OCH}_3)_2$, noe som kommer frem av de diffuse toppene i henholdsvis Figur 57 og Figur 67. En argumentasjon for dette er at ved reaksjon med vanndamp dannes dårlig krystallinsk Ca(OH)_2 . Man kan da tenke seg at $\text{Ca(OCH}_3)_2$ ikke vil kunne pakkes like bra som Ca(OH)_2 grunnet de større og mer usymmetriske anionene og det er derfor en sannsynlig forklaring at dette stoffet er svært dårlig krystallinsk, på grenseland til amorf. Toppen ved 11° i Figur 67 passe godt med (100)-refleksjonen til $\text{Ca(OCH}_3)_2$, noe som tyder på uordnet sjiktdannelse.

6.2.2 Ca_2Sn

På tilsvarende måte som Ca_2Si er det mulig at Ca_2Sn kan danne SnH_4 under reaksjon med vanndamp eller metanol:



Det meget lave standardpotensialet til Sn/SnH_4 i Figur 11 tyder imidlertid på at SnH_4 lett oksideres til Sn. Elementært tinn er observert både under reaksjon med vann og metanol og oksidasjonsmiddelet er hydrogen i oksidasjonstrinn +1 i begge tilfeller, under følgende to reaksjoner, henholdsvis:



Et annet argument for dette er at H–Sn bindingen er svakere enn H–Si bindingen på samme måte som at H–I bindingen er svakere enn H–Cl bindingen. Dette er grunnen til at HI er en sterkere syre enn HCl, nemlig at H–I bindingen brytes lettere. Dette vil da forklare hvorfor det dannes elementært tinn i begge tilfeller. Forklaringen på de diffuse toppene i Figur 69 er den samme som den gitt for Ca_2Si .

Figur 63 viser at Ca_2Sn reagerer tørr luft og Figur 64 viser at det er et svært godt tørkemiddel. Oksidasjonen som foregikk i lukket beholder må ha blitt oksidert av oksygen og ikke potensielle spormengder av vanndamp ettersom det ikke ble påvist noe Ca(OH)_2 etter syv

dager. Under oksidasjon med vanddamp ble $\text{Ca}(\text{OH})_2$ påvist etter kun én dag. Den lange oksidasjonen i åpen erlenmeyerkolbe viser at Ca_2Sn er et kraftig nok tørkemiddel til å absorbere vannet fra det relativt tørre fryseromatmosfæren. Dette klarer ingen av de andre 3 materialene.

6.2.3 Mg_2Si

Det kommer klart fram fra reaksjonen med metanol at den eneste grunnen til at Mg_2Si er tilsynelatende stabilt er et beskyttende lag av oksid som dannes i kontakt med luft. I reaksjon med metanol danner ikke produktet et slik beskyttende lag og reaksjonen går like fort for alle fire materialene.

Resultatene i Figur 68 antyder at reaksjon av Mg_2Si med metanol gir amorfe produkter. Produktet var et pulver, og dette må da være amorft eller uordnet ettersom det ikke vises noen topper (utenom den ved 11°) i XRD-profilen. Dette kan forklares med at $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ pakker seg enda dårligere enn $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$. (100)-refleksjonen til $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ bør ligge nær (100)-refleksjonen til $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, og den mer diffuse toppen tilsier at produktet er mer uordnet.

6.2.4 Mg_2Sn

Det kommer fram av Figur 61 at Mg_2Sn ikke beskyttes av noe oksidlag mot reaksjon med vann. I produktene er det ikke påvist $\text{Mg}(\text{OH})_2$ som antagelig er amorft:



Materialet er derimot stabilt ovenfor tørr luft, som kommer fram av Figur 66. Ved reaksjon med metanol dannes amorf $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ og elementært tinn, på lik linje med den tilsvarende reaksjon med Ca_2Sn . Mg_2Sn er derimot stabilt ovenfor tørr metanol hvis det først har vært i kontakt med luft og dermed dannet et beskyttende oksidlag.

6.3 Båndgapmålinger

Båndgapmålingene gjort i denne oppgaven ga svært få resultater. Fordi disse materialene viser seg å være veldig reaktive, kan det stilles noe spørsmål til nøyaktigheten av målinger fra litteraturen (kap. 6.3.2).

6.3.1 Fotoluminescens

Formen på toppen i Figur 71 tyder på at luminescensen stammer fra defekter og ikke båndgapet til materialet (se kap. 2.3.3). Ved romtemperatur var det dårlig signal fra prøven, noe som også tyder på mange defekter og/eller urenheter i prøven. For pulverprøver kan dette virke plausibelt grunnet deres store ugjevne overflate som lett oksideres eller forurenses. Dette betyr at båndgapet til Ca_2Si er på minst 1,3 eV. Ettersom toppen begynner ved rundt 1,7 eV kan det godt tenkes at båndgapet er nærmere denne verdien, eller kanskje også høyere. Dette ville i så fall passe godt med resistivitetsmålingene gjort av Busch *et al.* [14]. Dette stemmer derimot ikke overens med noen av de teoretiske båndgapsberegningene henvist til i Tabell 2. Slike beregninger underestimerer imidlertid ofte båndgapet.

6.3.2 Resistivitetsmålinger

To viktige punkter kommer fra av disse forsøkene. For det første er det mer eller mindre påkrevd å gjøre 4-punktsmålinger istedet for 2-punktsmålinger grunnet den høye ledningsevnen til materialet. Det andre er at det er viktig at systemet holdes fullstendig fritt for oksygen og vann ettersom det er overflaten og dermed kontaktarealet som er det første som oksideres. I målingene gjort av Busch *et al.* [14] er det ikke beskrevet hvordan måleteknikk de brukte for å måle motstanden i prøven, atmosfære for målingen eller hvordan den høye temperaturen de målte ved (over 1000 °C) påvirket prøven. Det er dermed usikkert hvor nøyaktige deres målinger er, spesielt med tanke på den da ukjente fasen Ca_5Si_3 som lett dannes ved avdamping av kalsium. Målingene deres stemmer dog bedre overens med målingene gjort her enn det de teoretiske beregningene gjør. Med tanke på avdamping av kalsium vil deres målinger på Ca_2Sn være mer pålitelige, men dette materialet oksideres svært lett.

7 Konklusjon

Under arbeidet i denne oppgaven er det kommet fram at disse materialene er krevende å jobbe med, men med å ta de riktige hensyn er de fullt ut håndterbare. Oksygen og vann må til enhver tid unngås grunnet dannelsen av Ca_3SiO og Ca_3SnO . Dette gjelder både for syntesen av materialet og påfølgende undersøkelser av prøver, og påkrever utelukkende vakuum eller en edelgass som reaksjonsatmosfære.

For syntese kan CaH_2 brukes som kalsiumkilde, og har den fordelen at det er sprøtt og reaktantene dermed lett kan blandes svært godt. Det er da viktig at det dannede hydrogenet

fjernes fra reaksjonssystemet ved hjelp av dynamisk vakuum eller en edelgasstrøm for å forhindre dannelsen av hydridfaser. I tillegg er det viktig at hydridet er helt fritt for $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Reaksjon mellom kalsiumdamp og Si- eller Mg_2Si -wafer er i beste fall en vanskelig måte å syntetisere Ca_2Si på. I begge tilfeller var produktet svært sprukket opp og de var ofte dekket av en metallfilm.

De beste metodene testet i denne oppgaven er reaksjon mellom jordalkalimetalldamp og silisium/tinn ved middels temperaturer for alle fire materialer og reaksjon mellom magnesiumdamp og silisiumwafer for Mg_2Si . Disse reaksjonene kan derimot ikke brukes til å danne tette prøver. Hvis en tett prøve er påkrevet av undersøkelsene som skal gjøres, bør materialene syntetiseres direkte til denne formen. De to best egnede litteraturmetodene for dette er antagelig smeltereaksjon i en lukket beholder eller fremstilling av enkrystaller fra fluks med påfølgende avdamping av overskuddet av jordalkalimetallet. Jern var med en viss suksess testet som et billig digelmateriale i oppgaven, mens molybden og tantal er typisk brukte materialer til krystallisering fra smelten. Ulempen med molybden og tantal er prisen og nødvendighet for spesiell sveising for at de skal kunne lukkes tett.

Det er ikke tidligere rapportert om optiske båndgapsbestemmelser gjort på Ca_2Si . Resultatene av fotoluminescensmålingene antyder at båndgapet til Ca_2Si er på minst 1,3 eV. Resultatene av resistivitetsmålingene viser at det er vanskelig å gjøre pålitelige målinger av disse materialene ved høy temperatur grunnet avdamping kalsium og rask oksidering.

8 Videre arbeider

For en bedre undersøkelse på de fysiske egenskapene til disse materialene kreves bedre egnede prøver enn pulverprøvene laget i denne oppgaven. Enkrystaller er å foretrekke for dette, og basert på de kjemiske forsøkene gjort i denne oppgaven og i litteraturen bør dette kunne framstilles på ved hjelp av fluksmetoden (beskrevet i kap. 3.1.8). Krystallene bør så kunne separeres ved å holde prøven ved en passende temperatur (ikke høyere enn $750\text{ }^\circ\text{C}$) til kalsiumet har dampet av. Enkrystallene burde da være rene for overskuddskalsium uten at det har dampet kalsium av dem selv.

Ettersom Sr_2Si og Sr_2Sn har samme struktur som Ca_2Si og Ca_2Sn [57,58] vil det også være av interesse å undersøke de fysiske egenskapene til disse materialene. I tillegg har Ca_2Ge og Sr_2Ge lik struktur [59,60], og hvis egenskapene til disse materialsystemene er kjente kan det åpne for et stort spillerom for å påvirke egenskapene ved for eksempel

faststoffløsninger. Kjemien antas å være noenlunde den samme, så undersøkelser som gjøres for Ca_2Si og Ca_2Sn bør være relativt like det som må gjøres for disse materialene.

Refferanser

- 1 United States Department of Energy, Wikimedia Commons, 30.05.2009, http://en.wikipedia.org/wiki/File:Solar_cell.png.
- 2 R. Noufi, K. Zweibel; "High-efficiency CdTe and CIGS thin-film solar cells: Highlights and challenges"; http://www.nrel.gov/pv/thin_film/docs/wc4papernoufi_.doc (09.10.2007).
- 3 R. D. Schaller, V. I. Klimov; "*High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implication for Solar Energy Conversion*", *Physical Review Letters* 92, 18, (2004) 186601-1-4.
- 4 V. Aroutiounian, S. Petrosyan, A. Khachatryan; "Studies of the photocurrent in quantum dot solar cells by application of a new theoretical model", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 89 (2005) 165-173.
- 5 V. I. Klimov; "Detailed-balance power conversion limits of nanocrystal-quantum-dot solar cells in the presence of carrier multiplication", *Applied Physics Letters* 89, 123118 (2006).
- 6 O. Jani, C. Honsberg; "Absorbtion and transport via tunneling in quantum-well solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 3464-3470.
- 7 M. Masser *et al.*; "Progress in quantum well solar cells", *Thin Solid Films* 511-512 (2006) 76-83.
- 8 Spectrolab; presseannonsering; <http://www.spectrolab.com/com/news/news-detail.asp?id=172> (09.10.2007).
- 9 "Australia advances with solar power"; *The Times* 26.10.2006.
- 10 J. Nelson; "Organic photovoltaic films", *Materialstoday* May (2002) 20-27.
- 11 J. Y. Kim et al; "Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing", *Science* 317 (2007) 222-225.
- 12 "Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) based on Nanocrystalline Oxide Semiconductor Films", Laboratory for Photonics and Interfaces, Swiss Federal Institute of Technology; <http://ipi.epfl.ch/solarcelle.html> (09.10.2007).
- 13 O. Madelung; "Semiconductors : other than group IV elements and III-V compounds", 1992.
- 14 G. Busch *er al.*; "Conductibilité électrique des combinaisons intermétalliques Ca₂Si, Ca₂Sn, Ca₂Pb, ZnSb" *Helv. Phys. Acta* 27,193, 1954.
- 15 L. Braicovich *et al.*; "Chemical bond and electronic states in calcium silicides: Theory and comparison with synchrotron-radiation photoemission", *Physical Review B* 40, 15, (1989), 10194-10209.
- 16 Y. Imai et al.; "Electronic Structures of Semiconducting Alkaline-Earth Metal Silicides", 21st International Conference on Thermoelectronics (2002).
- 17 D. B. Migas, L. Miglio; "Comparative study of structural, electronic and optical properties of Ca₂Si, Ca₂Ge, Ca₂Sn and Ca₂Pb", *Physical Review B* 67 (2003) 205203-1-7.
- 18 L.I Ivanenko *et al.*; " Electronic properties of semiconducting silicides: fundamentals and recent predictions", *Thin Solid Films* 461 (2004) 141-147.
- 19 S. Lebègue, B. Arnaud, M. Alouani; "Calculated quasiparticle and optical properties of orthorombic and cubic Ca₂Si", *Physical Review B* 72 (2005) 085103/1-7.

-
- 20 A. Palenzona, P. Manfrinetti, M. L. Fornasini; "Phase diagram of the Ca–Sn system", *Journal of Alloys and Compounds* 312 (2000) 165–171.
- 21 P. Manfrinetti *et al.*; "Phase diagram of the Ca–Si system", *Intermetallics* 8 (2000) 223–228.
- 22 H. Okamoto; *JPEDAV* 28 (2007) 229–230.
- 23 I. H. Jung, D. H. Kang, W. J. Park, N. J. Kim, S. H. Ahn; "Thermodynamic modeling of the Mg–Si–Sn system", *Compute Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 31 (2007) 192–200.
- 24 G. Aylward, T. Findlay; *Si Chemical Data*, 5th edition, 2002.
- 25 I. Barin, O. Knacke; *Thermodynamical properties of inorganic substances*, 1973.
- 26 I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski; *Thermodynamical properties of inorganic substances Supplement*, 1977.
- 27 M. Antelman; *The Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials*, 1982.
- 28 R. Hultgren; *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*, 1973.
- 29 I. Barin *et al.*; *Thermochemical data of pure substances*, 1993.
- 30 P. Kofstad, T. Norby; *Defects and Transport in Crystalline Solids*, 2007.
- 31 C. D. N. Chan, Wikimedia Commons, 29.05.2009, http://en.wikipedia.org/wiki/File:Loi_de_bragg.png.
- 32 H. M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement.", *Acta Cryst.* (1967), 22, 151–152.
- 33 H. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *Journal of Applied Crystallography* (1969) 2, 65–71.
- 34 A.C. Larson and R.B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2004).
- 35 M. Riffel, J. Schilz; "Mechanically alloyed Mg₂Si_{1-x}Sn_x solid solutions as thermoelectric materials", *IEEE Mars* (1996) 133–136.
- 36 L. Wang *et al.*; "Thermal stability and grain growth behavior of nanocrystalline Mg₂Si", *Materials Science and Engineering A* 434 (2006) 166–170.
- 37 L. M. Zhang, C. B. Wang, H. Y. Yiang, Q. Shen; "Thermoelectric Properties of Sb-doped Mg₂Si by Solid State Reaction", *IEEE Aug.* (2003) 146–148.
- 38 T. Kajikawa, K. Shida, K. Shiraishi, T. Ito; "Thermoelectric Figure of Merit of Impurity Doped And Hot-Pressed Magnesium Silicide Elements", *IEEE Mai* (1998) 362–369.
- 39 S. Brutti *et al.*; "Thermodynamic stabilities of intermediate phases in the Ca–Si system", *Journal of Alloys and Compounds* 317–318 (2001) 525–531.
- 40 A. K. Ganguli *et al.*; "Concerning the Ca_{2-x}Mg_xTt System, Tt = Sn, Pb" *Journal of Solid State Chemistry* 152 (2000) 474–477.
- 41 G. H. Grosch, K. K. J. Ranger; "Studies on AB₂-type intermetallic compounds, I. Mg₂Ge and Mg₂Sn: single-crystal structure refinement and ab initio calculations", *Journal of Alloys and Compounds* 235 (1996) 250–255.

-
- 42 T. S. Kamilov *et al.*; "Investigation of the Magnesium Silicide – Mg₂Si film", 2006, *International Conference on Thermoelectrics*.
- 43 H. Matsui *et al.*; "Growth of Ca₂Si layers on Mg₂Si/Si(111) substrates", *Journal of Crystal Growth* 237–239 (2002) 2121–2124.
- 44 T. Hosono *et al.*; "Formation of CaMgSi at Ca₂Si/Mg₂Si interface", *Applied Surface Science* 216 (2003) 620–624.
- 45 N. Takagi, Y. Sato, T. Matsuyama, H. Tatsuoka, M. Tanaka, C. Fengmin, H. Kuwabara; "Growth and structural properties of Mg₂Si and Ca₂Si bulk crystals", *Applied Surface Science* 244 (2005) 330–333.
- 46 R. Würz *et al.*; "Solid-phase epitaxy of CaSi₂ on Si(1 1 1) and the Schottky-barrier height of CaSi₂/Si(1 1 1)", *Applied Surface Science* 190 (2002) 437–440.
- 47 U. Schubert, N. Hüsing; "Synthesis of Inorganic Materials", 2nd ed. (2005).
- 48 D. F. Shriver, P. W. Atkins; *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., 1999.
- 49 J. L. Bobet *et al.*; "Synthesis of magnesium and titanium hydride via reactive mechanical alloying. Influence of 3d-metal addition on MgH₂ synthesis." *Journal of Alloys and Compounds* 298 (2000) 279–284.
- 50 H. Wu *et al.*; "Structure and hydrogenation properties of the ternary alloys Ca_{2-x}Mg_xSi (0 ≤ x ≤ 1), *Journal of Alloys and Compounds* 446–447 (2007) 101–105.
- 51 H. Wu *et al.*; "Hydrogen Storage In A Novel Destabilized Hydride System, Ca₂SiH_x: Effects Of Amorphization." *Chem. Mater.* 19 (2007) 329–334.
- 52 J. H. Hubbell *et al.*; *Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients* (2004).
- 53 J. Brandrup *et al.*; *Polymer Handbook*, 4th ed., 1999.
- 54 ASM International, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., (1990), 1, 912.
- 55 ASM International, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., (1990), 1, 132.
- 56 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed., 2003-2004.
- 57 M. Pani *et al.*; "The phase diagram of the Sr–Si system", *Journal of Alloys and Compounds* 373 (2004) 214–219.
- 58 M. Pani *et al.*; "The phase diagram of the Sr–Sn system", *Journal of Alloys and Compounds* 384 (2004) 227–230.
- 59 P. Manfrinetti *et al.*; "The phase diagram of the Ca–Ge system", *Journal of Alloys and Compounds* 345 (2002) 144–147.
- 60 M. Pani *et al.*; "The phase diagram of the Sr–Ge system", *Journal of Alloys and Compounds* 402 (2005) 136–140.