

**TERMISK LEDNINGSEVNE OG
NANOSTRUKTUR I
 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0,15$)**

av

TORUNN KJELDSTAD

Masteroppgave
i
Materialer, Energi og Nanoteknologi



Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet
Universitet i Oslo

Desember 2012

Forord

Denne oppgaven er skrevet som en del av mastergradstudiet Materialer, Energi og Nanoteknologi ved fysisk institutt, Universitetet i Oslo. Arbeidet er utført ved forskningsgruppene strukturfysikk og faststoff-elektrokjemi i perioden august 2011 til november 2012.

Takk til mine veiledere, Anette E. Gunnæs, Harald Fjeld og Øystein Prytz, for at dere alltid møtte meg med et smil uansett situasjon og spesielt for innsatsen dere gjorde under korrekturlesingen av denne oppgaven. Jeg vil også takke resten av forskningsgruppa som har vist både interesse for oppgaven min og tålmodighet når instrumentene ikke har funger som de skal. Spesiell takk til Ole Bjørn Karlsen, Annett Thøgersen, Kjetil Valset og Mattias Schrade for den hjelpen dere har gitt meg.

Jeg kommer ikke utenom alle de fantastiske menneskene som har støttet meg fra sidelinjen. Mine medstudenter har gjort 5 år på MENA en tid jeg aldri vil glemme. Takk til Petter Ingebrigtsen for korrekturlesing og for å vise meg at alle gjør feil på lab. Jeg vil spesielt takke Helle Berg Bjørsom for støttende ord over en kopp te igjennom hele masterinnspurten, Ingrid Vee som har holdt meg gående over google-chat i de tyngste stunder fremfor PC-skjermen og sist men ikke minst Ingrid Håøy Nygård som fikk meg i gang tidlig og alltid hadde råd for mine ofte grunnløse bekymringer.

Takk til mine foreldre Berit og Tor Kjeldstad som alltid har vært der og som alltid har støttet meg. Spesielt takk til mamma som minner meg på at det er lov og ikke skjønne alt, men at det viktigste er å gjøre sitt beste.

Til sist vil jeg takke min tålmodige Øyvind. For at du har vært min "tech support" under hele skriveprosessen, men mest fordi du har hjulpet meg å holde riktig fokus. At det viktigste er å trives med seg selv og livet.

Universitet i Oslo, november 2010



Torunn Kjeldstad

Sammendrag

Termoelektriske moduler har et potensial som en ren og miljøvennlig strømkilde som genererer strøm av spillvarme som ellers går tapt til omgivelsene. Det er derfor stor interesse for å finne effektive termoelektriske materialer som er billige i produksjon og består av miljøvennlige grunnstoffer. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ er studert som et termoelektrisk materiale og for å kunne øke materialets termoelektriske effekt kreves ytterligere forståelse av materialet. I denne oppgaven er struktur og termisk ledningsevne i $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO) undersøkt ved $0 < \delta < 0,15$. Dette er gjort for å undersøke sammenhengen mellom struktur og oksygeninnhold, og hvordan strukturendringer påvirker den termiske ledningsevnen.

Oksygeninnholdet i LSCO er målt ved termogravimetri og materialets struktur er undersøkt ved røntgendiffraksjon og transmisjonselektronmikroskopi for $\delta \approx 0$ og $0,15$. Termisk ledningsevne er målt ved ”laserflash” termisk diffusivitetmetoden og elektrisk ledningsevne er målt ved et van der Pauw oppsett.

Fra termogravimetri ble materialets oksygeninnhold funnet å være konstant med hensyn på temperatur og atmosfære (fra O_2 til inert gass) for temperaturer lavere enn 400°C . Derfor ble termisk og elektrisk ledningsevne målt for $50^\circ\text{C} \leq T \leq 400^\circ\text{C}$ ved forskjellige oksygenkonsentrasjoner satt ved høyere temperaturer. Den elektriske ledningsevnen er målt for å skille ut ladningsbærernes varmetransport, slik at det strukturelle bidraget til den termiske ledningsevnen kunne bestemmes.

Røntgendiffraksjon av LSCO med $\delta \approx 0$ og $\delta \approx 0,15$ viser at strukturen er henholdsvis trigonal med romgruppe $R\bar{3}$ og kubisk med romgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Transmisjonselektronmikroskopi av prøver med høy oksygenvakanskonsentrasjon viser en overstruktur som ikke er tilstede i prøver med $\delta \approx 0$. Overstrukturen er i overensstemmelse med romgruppe $\text{P4}/\text{mmm}$ hvor oksygenvakansene er lokalisert i $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -planet til enhetscellen. Oksygenvakansordningen danner domener på størrelser ned til 5 nm. In-situ oppvarming av prøver med oksygenvakansordning fra romtemperatur til 400°C viser at ordningen reduseres ved økende temperatur.

Den termiske ledningsevnen avtar med økende oksygenvakanskonsentrasjon, for eksempel er κ_{tot} ved 50°C 2,28 W/mK og 1,25 W/mK for henholdsvis $\delta \approx 0$ og $\delta \approx 0,15$. Denne reduksjonen skyldes både redusert elektrisk ledningsevne som reduserer det elektriske bidraget til κ_{tot} , men også på grunn av økt fononspredning forårsaket av oksygenvakanser. Resultater i denne oppgaven indikerer også at nanostruktur som følge av oksygenvakansordning gir lavere termisk ledningsevne i $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{2,85}$. En dobling av enhetscellevolumet i de tetragonale domenene gir økt Umklappspredning, og dette kan forklare den økte fononspredningen.

Liste over forkortelser

κ	Termisk ledningsevne
κ_e	Bidrag til termisk ledningsevne fra ladningsbærere
κ_k	Bidrag til termisk ledningsevne fra fononer
σ	Elektrisk ledningsevne
C_p	Spesifikk varmeledningsevne ved konstant trykk
L_e	Lorenztallet til et materiale
p_{O_2}	Partialtrykk av oksygen
S	Seebeckkoeffisient
T	Temperatur
zT	Effekttall for en type material
HRTEM	Høyoppløsningstransmisjonselektronmikroskopi
SAD	Selected area diffraksjon
TEM	Transmisjonselektronmikrosopi
TG	Termogravimetri
XRD	Røntgendiffraksjon

Innhold

Forord	i
Sammendrag	iii
1 Introduksjon	1
1.1 Bakgrunn og motivasjon	1
1.2 Termoelektrisitet	1
1.3 Mål og metode	3
2 Teori	5
2.1 Termoelektrisk effekt	5
2.1.1 Seebeckeffekten	5
2.1.2 Effekttallet	5
2.2 Introduksjon til krystallografi	7
2.2.1 Det resiproke rom	7
2.2.2 Gitterplan	7
2.2.3 Overstruktur	9
2.2.4 Krystallografi i perovskitter	9
2.3 Diffraksjon	11
2.3.1 Lauebetingelser og Braggs lov	11
2.3.2 Kinematiske og dynamiske betingelser	12
2.3.3 Elektroner og røntgenstråler	12
2.3.4 Betingelser for reflekser	13
2.4 Varmeledningsevne	13
2.4.1 Ledningsevne fra gitteret κ_f	14
2.4.2 Elektronenes bidrag til den termiske ledningsevnen κ_e	15
2.5 Defektkjemi	16
2.5.1 Defektreaksjoner og likevekt	16
3 Litteratur	19
3.1 Termoelektriske materialer og nanostruktur	19
3.1.1 Termoelektriske materialer	19
3.1.2 Termoelektriske oksider	20
3.1.3 Bruk av nanostrukturering	20
3.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	21
3.2.1 Defektstruktur	21
3.2.2 Kjemisk stabilitet	22
3.2.3 Strukturelle egenskaper	22
3.2.4 Overstruktur	24

3.2.5	Termoelektriske egenskaper	26
4	Eksperimentelle Metoder	29
4.1	Transmisjonselektronmikroskopi (TEM)	29
4.1.1	”Selected area” diffraksjon (SAD)	30
4.1.2	Prøvepreparering	31
4.2	Måling av termisk ledningsevne	32
4.3	Van der Pauw måling	34
4.4	Termogravimetri	36
4.5	Gassblander	37
4.6	Sveipelektronmikroskopi	38
4.7	Røntgendiffraksjon	39
4.8	Elektronmikrosonde	39
4.9	Feilkilder og usikkerhet	40
4.9.1	Van der pauw målinger	40
4.9.2	Laserflashmålinger	40
5	Resultater	41
5.1	Krystallstruktur, støkiometri og kornstørrelse	41
5.1.1	Faserenhet og kornstørrelse	41
5.1.2	Krystallstruktur	41
5.1.3	Støkiometri	42
5.2	Endring av oksygenkonsentrasjon i LSCO	42
5.3	Strukturkarakterisering med hensyn på δ	45
5.3.1	Røntgendiffraksjon	45
5.3.2	Transmisjonselektronmikroskopi	47
5.3.3	In-situ oppvarming av LSCO-red	52
5.4	Elektrisk ledningsevne, σ	53
5.4.1	σ målt for LSCO-red og LSCO-oks	53
5.4.2	σ målt for LSCO- p_{O_2}	54
5.5	Termisk ledningsevne, κ	55
5.5.1	κ målt for LSCO-red og LSCO-oks	55
5.5.2	κ målt for LSCO- p_{O_2}	56
5.5.3	Spesifikk varmeledningsevne beregnet fra laserflashmålinger	57
5.5.4	Termiske målinger på bråkjølt prøve	58
6	Diskusjon	61
6.1	Strukturelle egenskaper ved endring av oksygenkonsentrasjon	61
6.1.1	Endring fra trigonal til kubisk struktur	61
6.1.2	Dannelse av overstruktur ved høy oksygenkonsentrasjon	63
6.2	Termisk ledningsevne ved endring av δ	66
6.2.1	Usikkerhet i beregning av κ_f	66
6.2.2	Sammenheng mellom κ_f og δ	69
6.3	Domener med oksygenvakanser og innvirkning på κ_f	70

6.4	Endring av oksygenkonsentrasjon og effektallet	71
6.5	Videre arbeid	71
6.5.1	Forståelse av overstruktur	71
6.5.2	Videre forbedring av termoelektriske egenskaper i $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.	72
7	Konklusjon	73

1 Introduksjon

1.1 Bakgrunn og motivasjon

Som følge av befolkningsvekst på jorden og en høyere levestandard, har verden et økende energibehov. Som konsekvens av dette har globale menneskeskapt utslipper av klimagasser (CO_2 , metan og lystgasser) økt med 70% fra 1970 til 2005^[1]. I løpet av de siste 100 årene (1906-2005) har den globale gjennomsnittstemperaturen økt med $0,74^\circ\text{C}$ per år. Denne temperaturforandringen kan gi alvorlige konsekvenser, som eksempel vil flere sannsynligvis rammes av flom og arter vil forsvinne^[1]. FNs klimapanel har slått fast at de økte klimagassutslippene og klimaendringer har en klar sammenheng. CO_2 -utslippene er hovedsaklig en følge av forbrenning av fossilt brennstoff, som er en viktig energikilde i dagens samfunn. I tillegg til å være mulig kilde for flere av klimaproblemene verden nå står ovenfor er fossilt brennstoff en begrenset ressurs og det er et sterkt behov for å finne alternative og mer miljøvennlige energikilder.

Det forskes mye på nye og mer miljøvennlige energikilder og per i dag er det et behov for effektivisering av disse energikildene. I tillegg til ny teknologi er det viktig med bedre utnyttelse av den energien som genereres. I en undersøkelse gjort av ENOVA i 2009 hvor industri som tilsammen utgjør 69% av energibruk i norsk fastlandsindustri har deltatt, kommer det frem at det årlig er 19 TWh som går ut som spillvarme fra norsk industri^[2]. I tillegg går mye energi tapt igjennom spillvarme i bilers forbrenningsmotorer og innendørs oppvarming hvor isolasjonen er dårlig. Det er i denne sammenhengen at termoelektriske materialer er spesielt interessante.

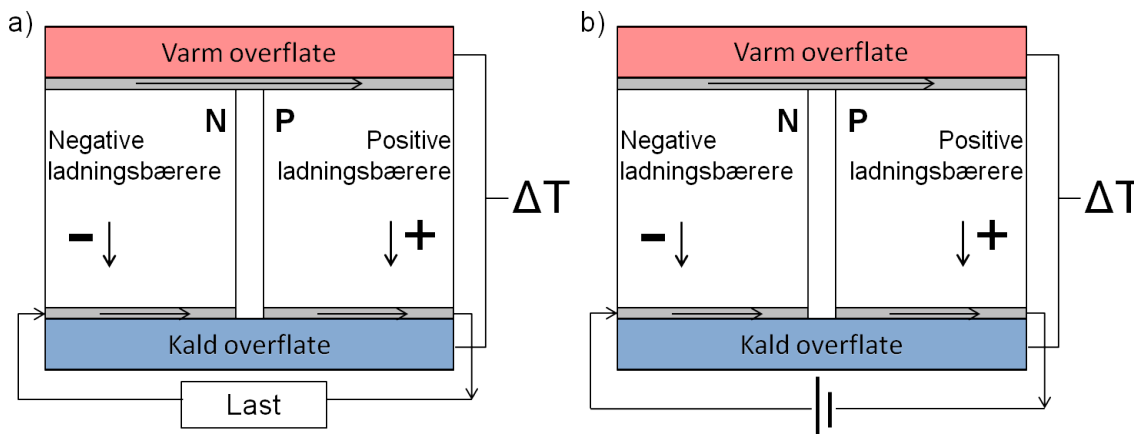
1.2 Termoelektrisitet

Et termoelektrisk materiale kan, når plassert i en temperaturgradient, generere elektrisk strøm. I sammenheng med bedre utnyttelse av spillvarme er derfor termoelektrisitet veldig aktuelt. Figur 1.1 a) viser en termoelektrisk modul hvor to materialer med henholdsvis negative og positive ladningsbærere er plassert ved en varm og en kald overflate. Denne temperaturforskjellen fører til at det dannes en spenning over de to materialene som gir en strøm igjennom kretsen, som kan drive lasten koblet på modulen. En mer teoretisk beskrivelse av denne effekten er beskrevet i seksjon 2.1.

Per dags dato brukes termoelektriske moduler som strømforsyning til applikasjoner brukt ved romfart, og erstatter solceller ved fravær av sollys eller når avstanden fra solen blir for stor^[3]. Årsaken til at bruksområdene er så begrenset er foreløpig dyre materialer og lav effektivitet, som fører til for høy kostnad per watt generert til å kunne konkurrere med eksisterende teknologi.

1.2 Termoelektrisitet

En effekt mer brukt i kommersielle produkter er avkjøling og oppvarming ved påsatt strøm over en termoelektrisk modul. Figur 1.1 b) viser at når strøm går igjennom modulen vil en side varmes opp og en side avkjøles. Ved å snu strømmen vil den varme og kalde siden byttes om. Applikasjoner som benytter seg av denne effekten er for eksempel kjølere for laserdioder, elektriske kjølesystemer for pikinikkurver og bilsetevarmere/kjølere^[3]. Fordelene ved termoelektriske moduler er at de fungerer uten bevegelige deler og dermed har veldig lang levetid. De er også små i størrelse og har veldig rask responstid. Ved bruksområder hvor disse egenskapene er kritisk viktige blir termoelektriske moduler brukt tross lav effektivitet og høy kostnad.



Figur 1.1: En termoelektrisk modul bestående av et to materialer med henholdsvis positive og negative ladningsbærere koblet sammen i en elektrisk krets. a) En temperaturgradient ΔT over modulen genererer strøm til å drive en last. b) Modulen varmes opp og avkjøles ved at strøm går igjennom kretsen.

Tradisjonelle materialer brukt for nedkjøling er legeringer av Bi_2Te_3 med Sn_2Te_3 eller Bi_2Se_3 ^[4]. For strømforsyning benyttes oftest en legering av PbTE eller SiGe. Bortsett fra SiGe har disse materialene høye produksjonskostnader og er lite miljøvennlige. Oksider som viser termoelektriske egenskaper har derfor en stor fordel fremfor dagens kommersielle materialer. Oksider består ofte av billige og miljøvennlige grunnstoffer. Oksider er også stabile i luft og ved høye temperaturer^[5].

Per i dag har termoelektriske oksider for lav effekt for å kunne brukes i kommersielle produkter. Hvorvidt et materiale er et godt termoelektrisk materiale er avhengig av materialets elektriske og termiske ledningsevne og Seebeckkoeffisient, som blir forklart nærmere i seksjon 2.1.2. Den termiske ledningsevnen består av to forskjellige bidrag. Det første er knyttet til ladningsbærerens evne til å lede varme og er proporsjonal med den elektriske ledningsevnen. Det andre bidraget er fononenes varmetransport, og er direkte knyttet til strukturen i materialet. For å kunne senke den totale termiske ledningsevnen uten å påvirke den elektriske ledningsevne er derfor mye forskning lagt ned i å øke fononspredningen i materialer^[4]. Ved for eksempel å redusere kornstørrelsen ned til nanostørrelse kan den termiske ledningsevnen reduseres på grunn av fononspredning i korn grensene^[6]. Hvilke typer nanostrukturer som vil

forbedre materialets egenskaper er avhengig av materialet selv og dets temperaturområde^[6], og må derfor undersøkes for hvert enkelt materiale.

1.3 Mål og metode

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ har vist et potensiale som termoelektrisk materiale^[7] og ble derfor valgt som utgangspunkt for denne oppgaven. Det er kjent at oksygenkonsentrasjonen i $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ påvirker både den elektriske ledningsevnen og Seebeck-koeffisienten til materialet^[8]. Målet med denne oppgaven er å studere hvordan oksygenkonsentrasjonen til $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ eventuelt påvirker strukturen til materialet og videre se om det er noen sammenheng mellom struktur og den termiske ledningsevnen.

Ved termiske målinger er det avgjørende med høy tetthet i prøven for å eliminere effekten av porer. En prøve $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ med 93% tetthet fra Chemical Department, Ural State University, Russland er benyttet.

På grunn av manglende informasjon om syntesemetode og temperaturhistorikk er det blitt gjennomført en grundig materialkarakterisering ved bruk av sveipelektronmikroskopi (SEM), elektronmikrosonde, røntgendiffraksjon (XRD) og transmisjonselektronmikroskopi (TEM). Alle prøver har inntatt likevekt ved kjent temperatur og atmosfære før ledningsevne målinger er blitt utført.

Prøver med ulik oksygenkonsentrasjon er blitt lagd ved å oppnå likevekt ved høy temperatur (550°C og 900°C) i atmosfærer ved forskjellig partialtrykk av oksygen. Til dette er det blitt benyttet en ProbostatTM målecelle og oppsett for termogravimetri. Begge oppsettene var tilkoblet en gassmikser for å kontrollere atmosfæren. Prøvene ble raskt kjølt ned og målinger av termisk og elektrisk ledningsevne samt strukturstudier ble utført ved lave temperaturer (20°C -400°C) for å holde oksygenkonsentrasjonen i prøvene konstant under målingene. Termogravimetri er brukt for å kvantitativt bestemme prøvens oksygenkonsentrasjon.

Termisk ledningsevne er målt med ”laserflash” termisk diffusivitetsmetoden. For å kunne skille det elektriske og strukturelle bidraget er den elektriske ledningsevnen målt med van der Pauw oppsett.

For å studere forskjeller i struktur ved endring av oksygenkonsentrasjon ble XRD brukt for å undersøke gjennomsnittlig struktur og TEM brukt for å undersøke lokal struktur.

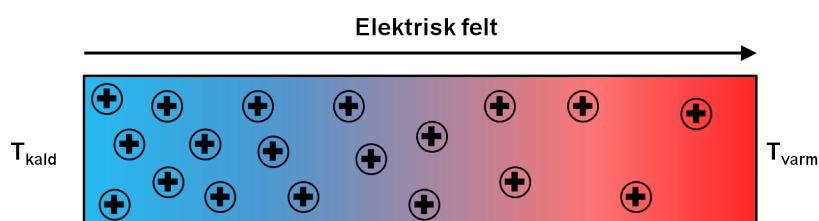
1.3 Mål og metode

2 Teori

2.1 Termoelektrisk effekt

2.1.1 Seebeckeffekten

Seebeck oppdaget at materialer med mobile ladningsbærere kan omgjøre varmeflyt i et materiale til elektrisk energi. Dette er fordi elektriske ladningsbærere vil diffundere raskere fra den varme enden mot den kalde enden. Dette fører til en høyere konsentrasjon av ladningsbærere på den kalde siden, som igjen gir opphav til et elektrisk felt. Ved likevekt vil kraften fra dette elektriske feltet balansere for diffusjonen, og det oppnås en konstant spenning kalt Seebeckspenning.



Figur 2.1: Et materiale med positive ladningsbærere i en temperaturgradient. Det oppstår et elektrisk felt fordi ladningsbærerne diffunderer raskere mot den kalde siden enn den varme.

Hvis to termoelektriske materialer er koblet sammen som vist i figur 2.2, vil spenningen være gitt av

$$V = S_{ab}(T_{varm} - T_{kald}) = (S_a - S_b)(T_{varm} - T_{kald}) \quad (2.1)$$

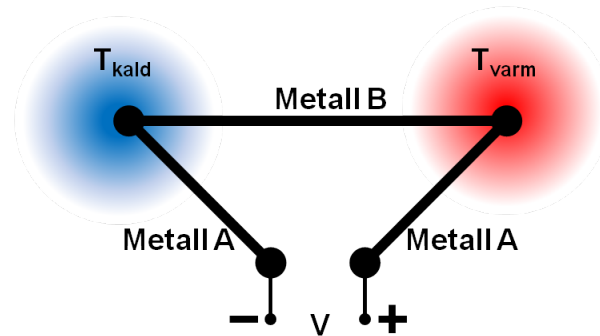
hvor S_a og S_b er Seebeckkoeffisienten for henholdsvis material A og material B. Seebeckkoeffisienten er et mål på hvor mye entropi som blir fraktet av ladningsbærerne og påvirkes av ladningsbærernes vekselvirkninger med seg selv, fononer og lokale magnetiske moment^[9].

Den omvendte effekten av Seebeckeffekten kalles Pelitereffekten. Ved å la strøm gå igjennom modulen vil varme genereres på den ene siden og absorberes på den andre, som fører til en varm og en kald side. Dersom strømretningen snus, vil også den varme og kalde siden bytte side. En siste termoelektrisk effekt kalles Thomsons effekten og fører til avkjøling eller oppvarming av materialet når en strøm går igjennom et materiale som befinner seg i en temperaturgradient.

2.1.2 Effekttallet

Andre viktige egenskaper materialet må inneha for å være et godt termoelektrisk materiale er lav varmeledningsevne, κ , og høy elektrisk ledningsevne, σ . Varmeledningsevnen er mer

2.1 Termoelektrisk effekt



Figur 2.2: Schematisk figur som viser Seebeckeffekten. To forskjellige metaller er koblet sammen ved to forskjellige temperaturer. Dette danner en spenning, V , over koblingen.

detaljert beskrevet i seksjon 2.4. Elektrisk ledningsevne er et produkt av ladningsbærerens ladning, konsentrasjon og mobilitet. Dette er igjen avhengig av faktorer som temperatur, båndgap og spredningsmekanismer. σ vil ikke bli diskutert i detalj i denne oppgaven. Alle disse verdiene inngår i uttrykket for det termoelektriske effektallet.

I en termoelektrisk generator er effektiviteten, η , gitt av hvor mye energi generatoren kan gi ut i forhold til hvor mye varme som blir absorbert ved den varme enden. Figur 1.1 a) viser et vanlig oppsett av en termoelektrisk modul. Hvis det antas konstant σ , κ og S for begge materialene og at kontaktresistansen er neglisjerbar i forhold til summen av resistansen igjennom armene i modulen, kan effektiviteten skrives som

$$\eta = \frac{\text{energi tilført lasten}}{\text{varmeenergi absorbert ved den varme enden}} = \frac{I^2 R}{\Delta T \kappa' - \frac{1}{2} I^2 R} \quad (2.2)$$

hvor ΔT er $T_h - T_c$, κ' er termisk ledningsevne parallellt over begge armene, I og R er henholdsvis strømmen og motstanden igjennom modulen^[9]. Det kan vises at

$$\eta_{maks} = \eta_c \gamma \quad (2.3)$$

hvor η_c er Carnot effektiviteten og γ er

$$\gamma = \frac{\sqrt{1 + ZT^g} - 1}{\sqrt{1 + ZT^g} + \frac{T_{kald}}{T_{varm}}} \quad (2.4)$$

her er T^g gjennomsnittet av T_{varm} og T_{kald} . Her er det totale *effektallet* ZT introdusert. Hvis begge materialene i modulen har like tilsvarende verdier for σ , κ og S kan effektallet for hvert materiale skrives som

$$zT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (2.5)$$

Fordi zT inngår direkte i uttrykket for effektivitet er det et vanlig mål på hvor bra et termoelektrisk materiale er. Et materiale som skal brukes kommersielt bør ha $zT > 1$.

2.2 Introduksjon til krystallografi

Materialer kan være amorfe eller krystallinske. I et amorft materiale er det kun en lokal ordning av atomer, mens det i et krystallinsk materiale vil være en minste repeterende enhet som gir en langtreckende orden. Denne minste repeterende enheten av atomer kan kalles en basis. For en komplett beskrivelse av krystallens symmetri må denne basisen tilknyttes gitterpunkter i et punktgitte. Alle krystaller kan beskrives med minst et av de 14 Bravaisgitterne som er vist i figur 2.3. Et Bravaisgitter kalles primitivt (P) om det er ett gitterpunkt per celle. Gitteret kan også ha flere gitterpunkter som kan være plassert på flatene (F, A, B og C)) og i senter (I) av cellen. Basisen og Bravaisgitteret danner til sammen enhetscellen for krystallen. Et atoms posisjon i en enhetscelle beskrives med en vektor \mathbf{r} og koordinatene x, y og z

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} \quad (2.6)$$

hvor \mathbf{a} , \mathbf{b} og \mathbf{c} er strukturens gitterparametere.

Krystallen innehar ulike symmetriegenskaper og klassifiseringen av krystallen er gitt av dets symmetri. Inversjon, speilplan og rotasjon er symmetrioperasjoner som ikke innebærer translasjon, mens skruakser og glideplan involverer translasjon. Når disse fem symmetrioperasjonene kombineres med Bravisgitterne, kan krystaller deles inn i 230 krystallografiske romgrupper. En mer detaljert beskrivelse av symmetrioperasjoner og romgrupper finnes i International Tabell for Krystallografi^[10].

2.2.1 Det resiproke rom

Det resiproke gitteret er en matematisk konstruksjon av krystallen i det resiproke rom, og er definert av \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* og \mathbf{c}^* hvor

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}, \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V}, \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V} \quad (2.7)$$

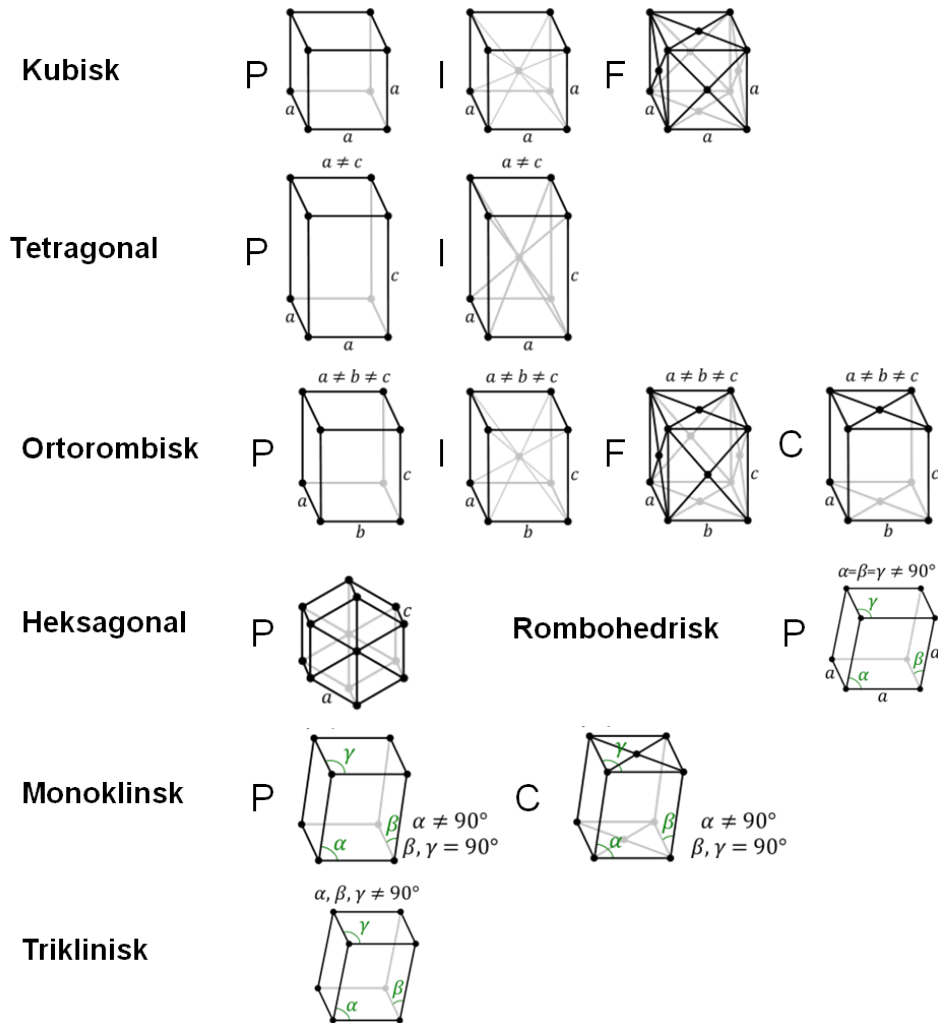
hvor V er volumet av enhetscellen med tilhørende celleparametere \mathbf{a} , \mathbf{b} og \mathbf{c} . I det reelle rom representerer gitterpunktene plassering av basisen, mens det i det resiproke gitteret representerer plan i krystallen. Det resiproke rom brukes for å gi et bilde av diffraksjonsgeometrien^[11].

2.2.2 Gitterplan

Millerindekser brukes vanligvis for å angi plan og retninger i en krystall. Indeksene (hkl) beskriver et plan hvor verdiene h , k og l viser hvor planet skjærer \mathbf{a} , \mathbf{b} og \mathbf{c} akse i henholdsvis $1/h$, $1/k$ og $1/l$. Om planet ikke skjærer en akse får den indeks 0. Negative indekser vises vanligvis med strek over tallet, eksempel ($\bar{1}00$). Ekvivalente plan representeres med $\{hkl\}$, for eksempel (100), (010) og (001) i det kubiske gittersystemet skrives som $\{100\}$. En retning i en krystall \mathbf{r}

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (2.8)$$

2.2 Introduksjon til krystallografi



Figur 2.3: Oversikt over de 14 forskjellige typene Bravaisgitter. P står for primitiv, I for romsentret, F for flatesentret og C for sidesentret.

hvor \mathbf{a} , \mathbf{b} og \mathbf{c} er enhetsvektorene, skrives som $[uvw]$. $[uvw]$ er en soneakse dersom den er ortogonal med normalvektorene til planene som er i sonen.

I denne oppgaven blir notasjonen hkl brukt ved indeksering av diffraksjonsmønster. En full oversikt over Millernotasjon finnes i tabell 2.1.

Avstanden d mellom to plan er gitt av

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\mathbf{g}_{hkl}|} \quad (2.9)$$

hvor den resiproke gittervektoren \mathbf{g}_{hkl} er normal til planet (hkl) og er definert som

$$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (2.10)$$

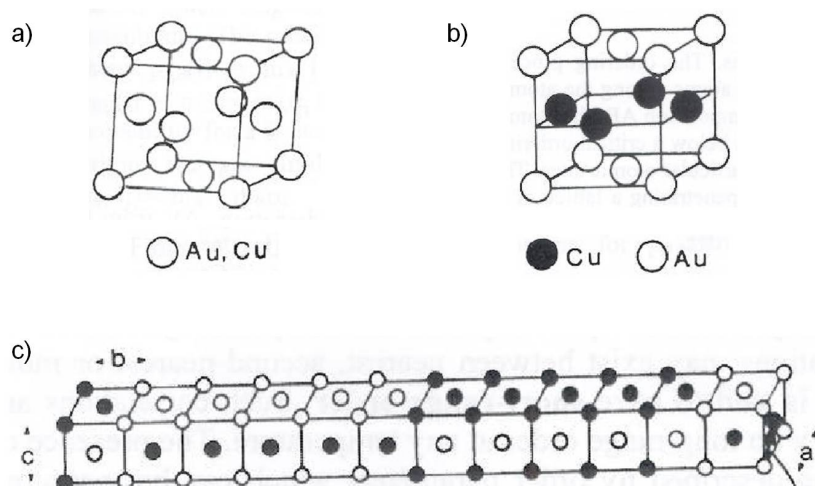
hvor \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* og \mathbf{c}^* er de resiproke gittervektorene.

Reelle rom	Notasjon
Retning	$[uvw]$
Ekvivalente retninger	$\langle uvw \rangle$
Plan	(hkl)
Ekvivalente plan	$\{hkl\}$

Tabell 2.1: Millernotasjon for plan og retninger i det reelle rom

2.2.3 Overstruktur

Overstruktur kan komme av at defekter i strukturen, som for eksempel substitusjonelle atomer eller vakanser, ordner seg. Overstrukturen kan være lagvis med en eller flere lag mellom ordningen og gjør seg synlige i diffraksjonsmønstre, hvor de kommer frem som ekstra reflekser. Fordi overstrukturen har en større enhetscelle enn den opprinnelige enhetscellen vil den resiproke cellen være mindre og reflekserne fra overstrukturen vil ligge i mellom de opprinnelige reflekserne^[11]. Figur 2.4 viser et eksempel på overstruktur i Cu-Au systemet. I 2.4 a) er Cu og Au tilfeldig fordelt i krystallen, mens de i b) har en ordnet overstruktur. En ytterligere ordning er vist i 2.4 c) hvor 10 CuAu enhetsceller som vist i b) er plassert langs **b**-aksen med et bytte av gull- og kobberatomene halvveis i overstrukturens enhetscelle.



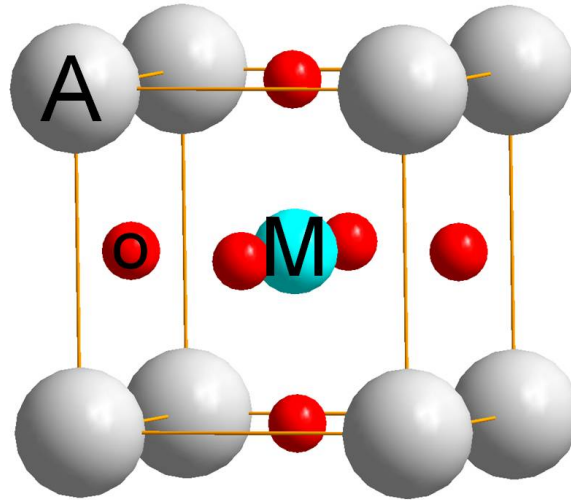
Figur 2.4: Overstruktur i Cu-Au systemet^[12].

2.2.4 Krystallografi i perovskitter

Perovskitt er en veldig fleksibel strukturtype navngitt etter mineralet perovskitt (CaTiO_3). Den generelle formellen kan skrives som AMO_3 , hvor A representerer et større kation og M ofte representerer et overgangsmetall. Figur 2.5 viser enhetscellen til en kubisk perovskitt, hvor A og oksygen danner en tettpakket flatesentrert kubisk lag og M sitter i oksygenets

2.2 Introduksjon til krystallografi

oktaederhull. På grunn av muligheten for rotasjon av oktaederhullet kan strukturen tilpasse seg forskjellige størrelsesratier av A, M og O og det finnes derfor mange mineraler med denne strukturen. Uten oktaederrotasjon er strukturen kubisk med romgruppe $Pm\bar{3}m$. Oktaederrotasjon kan skje i tre dimensjoner og dette fører til mange mulige romgrupper for denne strukturtypen. De mest vanlige romgruppene er den kubiske $Pm\bar{3}m$, den trigonale $R\bar{3}c$ og den ortorombiske $Pnma$.



Figur 2.5: Modell av enhetscellen til en kubisk perovskitt-type struktur hvor A og M er metaller og O er oksygen.

Toleransefaktoren t for perovskitter er en verdi som kan brukes for å estimere mengden oktaederrotasjon^[13], og er gitt av

$$t = \frac{d_{AX}}{\sqrt{2}d_{MX}} \quad (2.11)$$

hvor d_{AX} og d_{MX} er henholdsvis avstanden mellom A og X og avstanden mellom M og X. Om det antas ioniske bindinger kan den ioniske radiusen til atomene brukes for å finne avstanden. En kubisk struktur opptrer hvis $0,89 < t < 1$. For $0,8 < t < 0,89$ og $t > 1$ vil perovskitten få en annen struktur^[13]. Ettersom det er vanskelig og nøyaktig anslå avstanden mellom atomene er toleransefaktoren kun et estimat.

Rotasjonen av MO_6 oktaederet er ofte svært liten, og gir kun et lite avvik fra den kubiske perovskitten. Disse strukturene kalles derfor gjerne pseudokubiske. Pseudokubiske strukturer har et resiprokt gitter som minner om det kubiske resiproke gitteret og fordi en kubisk struktur er lettere å indeksere blir ofte disse krystallene indeksert i henhold til den pseudokubiske strukturen. I denne oppgaven vil $[hkl]_k$ og $[hkl]_r$ brukes for å indeksere i henhold til det kubiske eller romboedriske gitteret.

2.3 Diffraksjon

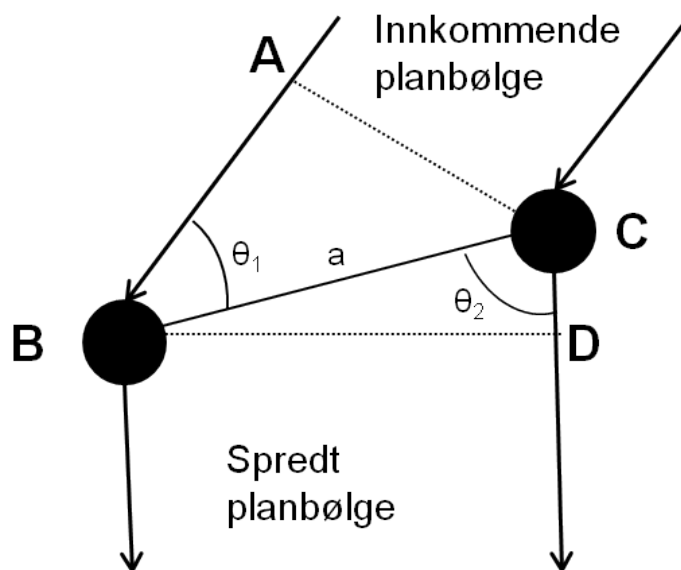
Diffraksjon er et fysisk fenomen som oppstår når bølger spres i periodiske gitter. Posisjonen til interferenspunktene er avhengig av bølgelengden og avstandene i gittene. I denne oppgaven er diffraksjon av både elektroner og røntgenstråler benyttet til materialkarakterisering.

2.3.1 Lauebetingelser og Braggs lov

Laue oppdaget i 1913 at diffraksjon kan brukes for å undersøke materialer^[11]. Han tok utgangspunkt i at to spredningssentre med avstand a vil føre til spredte bølger i fase hvis forskjellen i veilengden mellom dem er et helt tall av bølgelengden, $h\lambda$, som illustrert i figur 2.6. En bølge som kommer inn med en vinkel θ_1 og spres med en vinkel θ_2 ved to atomer, har en forskjell i veilengde $AB - CD$ gitt som

$$a(\cos\theta_1 - \cos\theta_2) = h\lambda \quad (2.12)$$

I tre dimensjoner vil det være ytterligere to avstander, b og c , med tilhørende vinkel θ_n . Dette gir totalt tre Laue ligninger som beskriver betingelser for konstruktiv interferens.



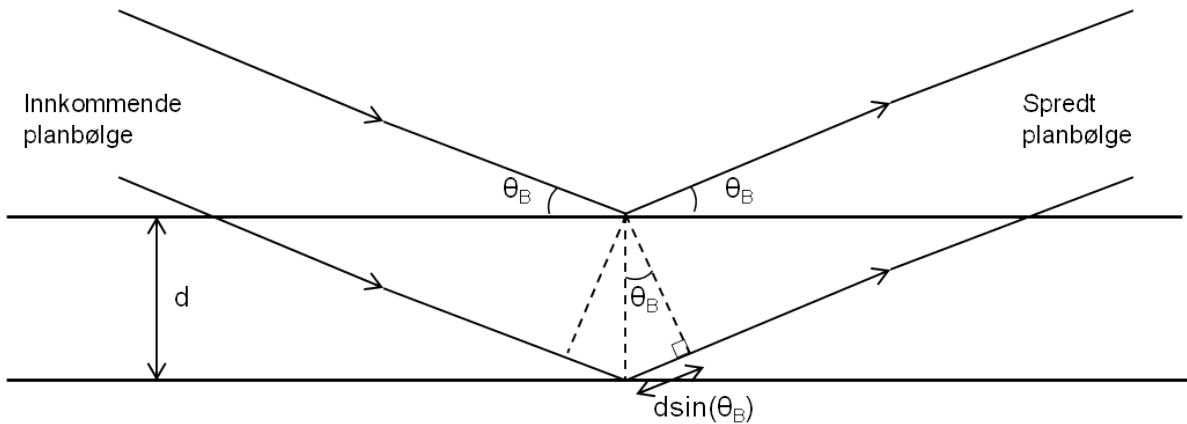
Figur 2.6: Illustrasjon av planbølge som blir spredt av to spredningssentre (B og C) med avstand a . Konstruktiv interferens vil kun inntreffe i en retning og er vist på figuren som spredte planbølger.

Samme år beskrev Bragg (både far og sønn) at konstruktiv interferens inntreffer når

$$2d \sin(\theta_B) = n\lambda \quad (2.13)$$

2.3 Diffraksjon

hvor d er avstand mellom gitterplan, θ_B er Braggvinkelen, n er et heltall og λ er bølgens bølgelengde. En illustrasjon av Bragg diffraksjon er vist i 2.7. Med andre ord vil spredningen gi konstruktiv interferens når avstanden $2d\sin(\theta_B)$ er lik et helt tall av bølgelengden.



Figur 2.7: Illustrasjon av Bragg diffraksjon av en innkommende bølge med vinkel θ_B og bølgelengde λ . Bølgen spres av to gitterplan med gitteravstand d og gir konstruktiv interferens når $2d\sin(\theta_B) = n\lambda$.

2.3.2 Kinematiske og dynamiske betingelser

Når en bølge går igjennom prøven kan den vekselvirke med prøven en eller flere ganger. Når bølgen kun vekselvirker med prøven en gang kalles dette kinematisk spredning, som beskrives med kinematisk teori. Ved bruk av kinematisk teori kan atomstrukturen i materialet bestemmes ved å analysere intensiteten til de spredte bølgene. For at kinematisk teori skal kunne brukes, må området som er undersøkt være tilstrekkelig tynt. Hvor tynn prøver må være er avhengig av bølgens midlere frie veilengde, som er gjennomsnittlig lengde mellom hver spredning. Midlere frie veilengde er avhengig av antall atomer per enhetsvolum, spredningsvinkelen og atomvekten og kan beregnes ved hjelp av Monte Carlo simuleringer^[11]. For elektroner er midlere frie veilengde typisk i størrelsesorden 10 nm og for å oppnå kinematiske betingelser bør ikke prøvens tykkelse være mer enn dette. Når prøven blir tykkere enn dette vil elektronene spres flere ganger og vil gi dynamisk spredning. Reflekser som har nullintensitet ved kinematiske betingelser vil kunne opptre i diffraksjonsmønstre på grunn av gunstige dynamiske betingelser.

2.3.3 Elektroner og røntgenstråler

Elektroner og røntgenstråler har forskjellige spredningsmekanismer fordi de vekselvirker forskjellig med materialet. Røntgenstråling blir spredt på grunn av vekselvirkning mellom elektronene og røntgenstrålingens elektromagnetiske felt. Atomets elektroner svarer ved å oscillere med samme periode som røntgenstrålingen, som igjen sender ut deres eget elektromagnetiske

felt med lik bølgelengde og fase som de innkommende røntgenstrålene. Det er dette utsendte feltet som kalles den spredte bølgen^[11]. Fordi elektronene har negativ ladning oppstår det Coulombkrefter mellom de innkommende elektronene og atomenes elektroner og kjerner. Dette fører til en mye sterkere vekselvirkning med prøven for elektroner enn for røntgenstråler.

2.3.4 Betingelser for reflekser

Som nevnt blir elektronene spredt av både elektronskyen og kjernen til atomene. Ved kinematisk spredning vil graden av spredning for hvert atom være gitt av formfaktoren f_i og er avhengig av spredningsvinkelen θ og atomnummeret Z . Desto høyere Z , desto sterkere spredning^[11]. I et krystallinsk materiale vil refleksenenes intensitet være gitt av strukturfaktoren $F(hkl)$ gitt i ligning 2.14. I ligningen summeres spredningen fra alle atomene i enhetscellen. Avhengig av atomposisjon i en krystall kan $F(\theta)$ få verdien 0 for visse hkl verdier. Dette medfører at disse refleksene vil være utslukket ved kinematiske betingelser.

$$I = |F(\theta)|^2 = \left| \sum_i f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} \right|^2 \quad (2.14)$$

hvor hkl betegner planet som er beskrevet i seksjon 2.2.2, x_i, y_i og z_i er posisjonen til atom i i enhetscellen.

2.4 Varmeledningsevne

Når et materiale blir varmet opp på en side vil varme strømme fra den varme til den kalde siden. Varmefluksen, Q , er gitt av temperaturgradienten i henhold til Fouriers lov

$$\mathbf{Q} = -\kappa(\nabla T) \quad (2.15)$$

hvor κ er varmeledningsevnen^[14]. I en enkrystall er κ i noen tilfeller retningsavhengig, for eksempel i heksagonale Cd er $\kappa = 83 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ parallell langs c-aksen og $\kappa = 104 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ langs a-aksen. I et polykrystalinsk materialet med tilstrekkelig tilfeldig orienterte korn vil κ være uavhengig av retning. Varme kan transporteres både av elektroner og strukturelle vibrasjoner, fononer. Om disse antas som uavhengige kan den totale termiske ledningsevnen uttrykkes som

$$\kappa_{tot} = \kappa_e + \kappa_f \quad (2.16)$$

der κ_e er varmetransport som kommer fra at elektronene og κ_f er varmetransport av fononer. I denne oppgaven bestemmes κ ved å måle den termiske diffusiviteten, a . Denne er proporsjonal til κ og relasjonen er gitt av

2.4 Varmeledningsevne

$$a = \frac{\kappa}{C_p \rho} \quad (2.17)$$

hvor C_p er spesifikk varmeledningsevne ved konstant trykk og ρ er massetettheten^[14].

2.4.1 Ledningsevne fra gitteret κ_f

Foner er kvantiserte gittervibrasjoner og spredningen av de er karakterisert av fononenes midlere frie veilengde, l . Dette er avstanden mellom kollisjoner fononene har med strukturen og analogt med elektroner øker ledningsevnen med l . Dette kommer inn i uttrykket for κ_f

$$\kappa_f = \frac{1}{3} C_p v l \quad (2.18)$$

hvor C_p er varmekapasiteten og v er fononets gjennomsnittlige hastighet. Ved temperaturer over Debyetemperaturen, θ_B , kan C_p estimeres til å være $3k_b$ for hvert atom i enhetscellen. Den midlere frie veilengde er definert som $l = v\tau$, hvor τ er relaksjonstiden for fononet, med andre ord tiden mellom hver kollisjon. Spredning av fonon-fonon interaksjon, punktdefekter, partikler og korngrenser bidrar til å redusere relaksjonstiden. Den totale relaksjonstiden kan summeres ved

$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + .. \quad (2.19)$$

hvor τ_1, τ_2 og så videre er relaksjonstiden fra de ulike spredningsprosessene.

Fonon-fonon interaksjon

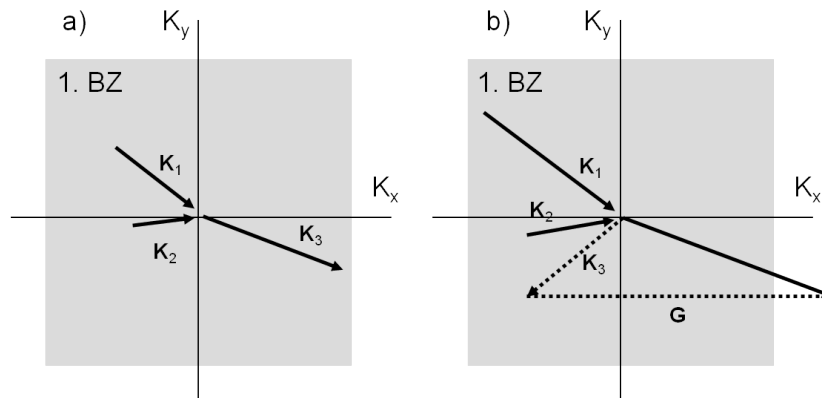
Kreftene mellom atomer fører til både harmoniske og anharmoniske svingninger av atomene i materialet. Om materialer kun besto av harmoniske svingninger ville fonontransporten kun begrenses av korngransen til krystallen og urenheter^[15]. De anharmoniske svingningene fører til en prosess som kan uttrykkes ved at to fononer kolliderer og dannet et tredje fonon. Det kan da oppstå to situasjoner

$$\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_3 \quad (2.20)$$

$$\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_3 + \mathbf{G} \quad (2.21)$$

Hvor \mathbf{K}_i er bølgevektorene og \mathbf{G} er en resiprok gittervektor. Prosessene er vist i figur 2.8. I den første prosessen ligger \mathbf{K}_3 i den første Brillouin sonen og kalles en N-prosess. Her er bevegelsesmengden bevart og påvirker ikke varmeledningsevnen direkte. Prosess nummer to kalles Umklapp og er en spredningskilde som øker den termiske resistiviteten og dermed senker varmeledningsevnen. Her kolliderer to fononer slik at summen, \mathbf{K}_3 , havner utenfor Brillouin-sonen. Fordi krystallen er periodisk bringes \mathbf{K}_3 tilbake til Brillouin-sonen med den resiproke vektoren \mathbf{G} . På denne måten kan to fononer med negativ \mathbf{K}_x lage et fonon med positiv \mathbf{K}_x .

For perfekt og nesten perfekte krystaller er Umklapp hovedkilden til termisk resistans ved temperaturer over Debye temperaturen. Umklapp-spredning har en temperaturavhengighet på T^{-1} .



Figur 2.8: a) To fononer kolliderer og danner et tredje innenfor første Brillouinsone. b) Umklapp-spredning hvor to fononer kolliderer og danner et tredje fonon utenfor Brillouinsonen, som transformeres inn med vektor \mathbf{G} .

Spredning fra punktdefekter og korngrenser

Punktdefekter sperrer fononer fordi de er avvik fra den periodiske strukturen. Dette gjelder også for korngrenser og er dermed med på å redusere varmeledningsevnen. Økning av antall korngrenser i et materiale er blitt brukt for å øke κT fordi det ofte ikke påvirker Seebeck-koeffisienten og ledningsevnen^[16]. Ved lave temperaturer er den midlere frie veilengden for fononer i samme størrelsesorden som prøvens dimensjon, men ved høyere temperaturer spiller ikke prøvens størrelse like stor rolle^[15].

I et dopet materiale med tilstrekkelig store korn, vil spredning fra punktdefekter være mer dominerende enn korngrensespredning ved høyere temperaturer. Hvis defektspredning dominerer vil κ_f være gitt av

$$\kappa_f = \frac{k_B}{4\pi v_s (ACT)^{-\frac{1}{2}}} \quad (2.22)$$

hvor A og C er karakteristisk for materialet og v_s er lydshastigheten^[17]. Fononspredningen er avhengig av defektens masse, størrelse og kreftene som virker mellom atomene. For å maksimere spredningen bør defektene ha så stor masse og størrelsesforskjell som mulig^[18].

2.4.2 Elektronenes bidrag til den termiske ledningsevnen κ_e

Wiedemann og Franz oppdaget i 1853 en proporsjonalitet mellom κ og den elektriske konduktiviteten, σ , når de gjorde målinger på metaller. Kort tid etter oppdaget Lorentz at dette forholdet var proporsjonalt med T . I metaller er κ_f liten i forhold til κ_e og proporsjonaliteten

2.5 Defektkjemi

Wiedemann og Franz oppdaget ble i utgangspunktet antatt å gjelde κ_{tot} . Senere er dette forholdet blitt endret til å gjelde kun for elektronenes bidrag, κ_e , og denne sammenhengen kalles Widermann-Franz lov

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = L_e T \quad (2.23)$$

hvor L_e er Lorentzallet. Ved bruk av fri elektrongassmodell med parabolisk dispersjon nær Fermienergien kan L_e beregnes til $L_0 = 2,44 \times 10^{-8} W \Omega K^{-2}$ om det antas kun elastisk spredning. Disse antagelsene gjelder bra for de fleste metaller og degenererte halvledere for temperaturer over Debye-temperaturen. For disse materialene avviker vanligvis ikke L_e mer enn 20% fra L_0 ^[15]. En eksperimentell bestemmelse av L krever kjent κ_f som er vanskelig å beregne nøyaktig. L_0 benyttes derfor ofte som verdi for L_e .

2.5 Defektkjemi

Defektkjemi er viktig for mange materialers egenskaper og spesielt i materialet undersøkt i denne oppgaven. Derfor gis det en kort introduksjon til defektkjemi. Store deler av denne seksjonen er hentet fra *Defects and Transport in Crystalline Solids* av Kofstad og Nordby^[19].

Et perfekt krystallinsk materiale eksisterer kun ved 0 K, for ved høyere temperaturer vil entropigevinsten av å ha defekter tilstede gi en lavere Gibbs energi. Defekter kan være punktdefekter som vakanser, fremmedatom i substitusjon eller interstitielle atomer. De påvirker materialet på grunn av deres forskjellig størrelse og/eller ladning fra det som opprinnelig skulle vært der, som henholdsvis kalles effektiv størrelse og ladning. Det fins også en-, to- og tredimensjonale defekter som dislokasjoner, korn grenser og utfelte faser. I tillegg til krystallinske defekter kan også materialet inneholde elektroniske defekter i form av mobile elektroner eller hull. Disse kan dannes ved eksitasjon av valenselektroner internt i materialet eller i forbindelse med dannelse av punktdefekter.

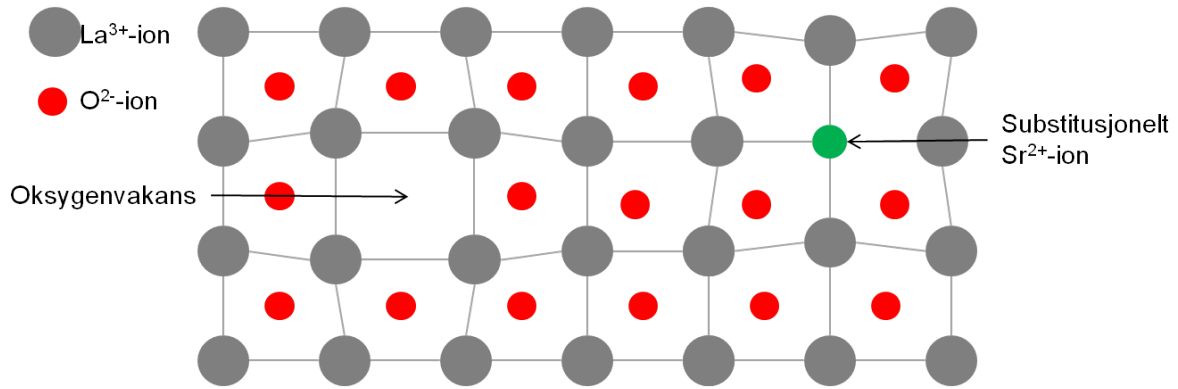
I denne oppgavene benyttes Kröger-Vink nomenklatur^[20]. De mest aktuelle defektene i denne oppgaven er gitt i tabell 2.2 og illustrert i figur 2.9.

Defekt	Notasjon
Substituert strontium	Sr'_{La}
Oksygenvakans	$V_{O}^{\bullet\bullet}$
Elektronhull	h^{\bullet}

Tabell 2.2: Notasjon for aktuelle defekter i denne oppgaven

2.5.1 Defektreaksjoner og likevekt

Defekter er tilstede i alle materialer ved temperaturer over 0 K. Defektkonsentrasjon og hvilke defekter som er dominerende er bestemt av materialets betingelser, som temperatur



Figur 2.9: En skisse av to av de mest aktuelle defektene i denne oppgaven. Defektene er illustrert i et todimensjonalt gitter av oksygen- og lantanioner.

og atmosfære. Dannelsen av defekter kan behandles på samme måte som kjemiske reaksjoner og kan illustreres ved hjelp av reaksjonsligninger. Ligning 2.24 er et eksempel på dannelsen av en defekt. Her dannes en oksygenvakans fra et oksygenion og to elektronhull i oksidet.



Som alle kjemiske reaksjoner er dette en reaksjon i likevekt og kan uttrykkes med en likevektskonstant K . Likevektskonstanten uttrykkes av forholdet mellom reaktantenes og produktenes aktivitet når likevekt er oppnådd ved en gitt temperatur. Aktiviteten er gitt av molfraksjonen/plassfraksjonen til defekten, og for ligning 2.24 blir likevektskonstanten

$$K_{v_\text{O}^{\bullet\bullet}} = \frac{\frac{[v_\text{O}^{\bullet\bullet}]}{[\text{O}]} \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0}\right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{[\text{O}_\text{O}^X]}{[\text{O}]} \left(\frac{p}{N_V}\right)^2} = \frac{\frac{[v_\text{O}^{\bullet\bullet}]}{[\text{O}_\text{O}^X]} \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{p}{N_V}\right)^2} \quad (2.25)$$

hvor p er hullkonsentrasjon, N_V er tilstandstettheten i valensbåndet, $p_{\text{O}_2}^0$ er referansepartialtrykket på 1 atm og $[\text{O}_\text{O}^X]$ er plassfraksjonen av oksygen på oksygenplass i stukturen. Ved lave vakanskonsentrasjoner antas ofte $[\text{O}_\text{O}^X] = 1$. Det er usikkert om hullene i LSCO er delokalisererte eller sitter på koboltionene, men her er det antatt delokalisererte hull. Ved å inkludere N_V i likevektskonstanten fås

$$K'_{v_\text{O}^{\bullet\bullet}} = \frac{[v_\text{O}^{\bullet\bullet}] p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{p^2} \quad (2.26)$$

Ligning 2.26 viser hvordan konsentrasjon av oksygen og elektroner er avhengig av partialtrykket til oksygen. Her er det antatt lav defektkonsentrasjon.

Likevektskonstanten er relatert til Gibbs energi igjennom

$$\Delta G^0 = RT \ln K \quad (2.27)$$

hvor $\Delta G^0 = -T\Delta S + \Delta H$ og R er gasskonstanten. Temperaturavhengigheten til likevektskonstanten K kan derfor gis ved

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT}\right) \quad (2.28)$$

2.5 Defektkjemi

Defektkonsentrasjonenes temperaturavhengighet kommer frem ved å kombinere ligning 2.25 og 2.28. Dannelse av oksygenvakanser er en endoterm reaksjon, som betyr $\Delta H < 0$. Dette fører til at høyere temperatur vil gi høyere vakanskonsentrasjon om oksygenpartialtrykket holdes likt.

Ved tilførsel av Sr til LaCoO_3 vil Sr ha en effektiv negativ ladning og om materialet antas å være ladningsnøytralt vil denne elektronnøytraliteten gjelde i materialet:

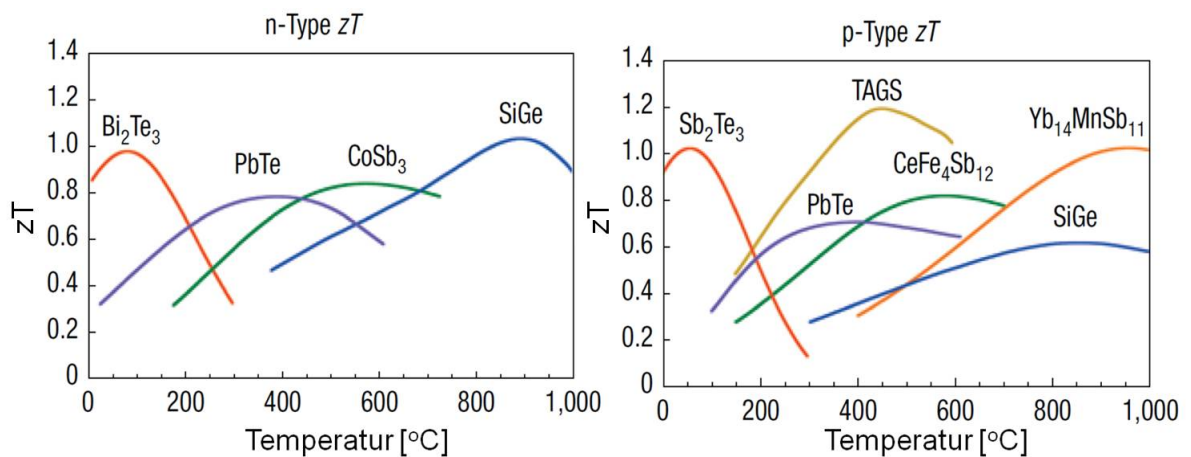
$$[\text{Sr}_{\text{La}}^{\cdot-}] = [\text{h}^{\bullet}] + 2[\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (2.29)$$

3 Litteratur

3.1 Termoelektriske materialer og nanostruktur

3.1.1 Termoelektriske materialer

Fenomenet termoelektrisitet ble først oppdaget i enkle metaller, som for eksempel platina. Disse brukes fremdeles i termoelementer for å måle temperaturer, men for bruk til energi-konvertering er ikke disse materialene effektive nok^[21]. Ioffe skrev i 1957 at det er kraftig dopede halvledere som utgjør de beste materialene, og denne typen materialer benyttes også i dag^[22]. Bi_2Te_3 og Sb_2Te_3 er de mest brukte termoelektriske materialene^[23] og har et relativt høyt effektall rundt romtemperatur (figur 3.1 viser effektallet for kommersielle legeringer fra Marlow Industires^[23]). Disse materialenes termoelektriske potensial ble oppdaget på 50-tallet og er siden blitt brukt i applikasjoner som utnytter Peltiereffekten^[24]. For bruksområder som krever høyere temperaturer benyttes for eksempel telleruider (PbTe) og forskjellige SiGe legeringer^[23]. Utvikling de siste årene har ført til bruk av mer komplekse materialer som skutteruditter^[25,26,27] og klatrater^[28] som termoelektriske materialer.



Figur 3.1: Effekttallet zT for noen typiske termoelektriske materialer, både p- og n-type^[23]. TAGS står for Te-Ag-Ge-Sb legeringer.

Skutteruditter ble først oppdaget i Skuterud i 1928, derav navnet^[29]. Dette er en klasse materialer som har romsentrert kubisk gitter med romgruppe $Im\bar{3}$ og komposisjon MX_3 , hvor M er et metallatom og X er et grunnstoff fra gruppe 5. Strukturen inneholder to tomrom og det er disse tomrommene som gjør materialet spesielt egnet som TE-materiale^[26]. Ved å fylle denne åpne strukturen med sjeldne jordartsmaterialer kan både de elektriske- og termiske egenskapene forbedres og gi en økt zT . Et eksempel på et slikt materialer er $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ som var vist zT opp mot 1 ved 800K^[27].

3.1 Termoelektriske materialer og nanostruktur

Klatrater har en kompleks atomstruktur som i likhet med skutteruditter har hulrom som kan fylles med mange ulike grunnstoffer. De har derfor et stort potensial for å kunne danne et godt termoelektrisk materiale. Eksempler er $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ og $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ som har zT på henholdsvis 0,7 og 0,87^[28]. For å kunne utnytte klatratenes potensial kreves prøver med høy kvalitet^[9].

Mange av eksemplene nevnt hittil er materialer som inneholder ett eller flere sjeldne grunnstoffer. Dette fører til høye produksjonskostnader og gjør masseproduksjon problematisk. Noen av grunnstoffene er i tillegg giftige. Det er derfor mye fokus på å finne andre materialgrupper som har høy zT , men som samtidig er miljøvennlige og billige. Oksider innehar de sistnevnte egenskapene, og det forskes derfor mye på hvordan oksider kan få høyere effekttall.

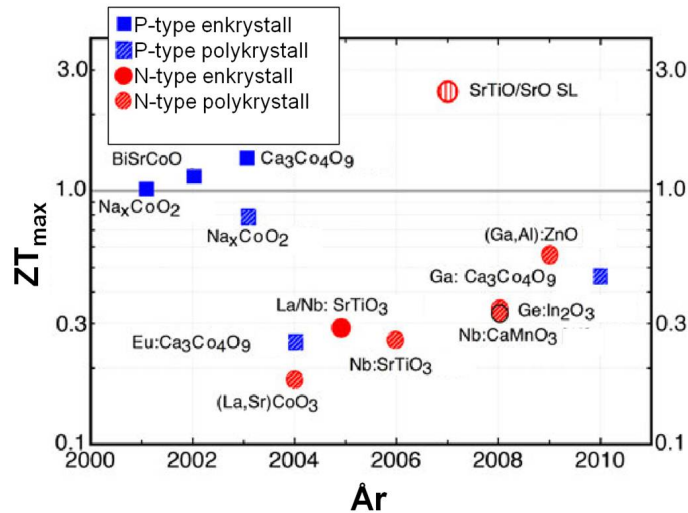
3.1.2 Termoelektriske oksider

Mange oksider er i utgangspunktet ganske dårlige termoelektriske materialer. For eksempel vil ioniske bindinger og lokaliserte ladningsbærere gi lav ladningsbærermobilitet, som igjen gir lav elektrisk ledningsevne^[5]. De har også generelt høy κ_f på grunn oksygenets lave masse og sterke bindingsenergi mellom atomene^[5]. Oksider er til gjengjeld stabile ved høye temperaturer og kan dermed tåle en stor temperaturgradient. Det gir en høyere Carnot effektivitet, som til noen grad kompenserer for lav zT ^[5]. Som figur 3.2 viser har lagdelte kobaltater vist seg å være gode p-type TE-materialer, mens det fremdeles gjenstår å finne flere gode n-type materialer.

For å kunne forbedre zT er det nødvendig å kontrollere både elektron- og fonontransporten. I enkle krystaller er det derimot vanskelig å kontrollere begge typer transport^[9]. I noen kompliserte krystaller som består av flere typer sammensetninger kan elektron og fonontransporten kontrolleres hver for seg, og dermed gjøre det lettere å optimalisere de termoelektriske egenskapene^[5]. Disse krystallene kalles "hybrid krystaller". Lagdelte kobaltater er eksempler på slike krystaller, hvor todimensjonale CoO_2 -lag gir gode elektriske egenskaper og lag av Na eller CaCoO fungerer som gode fononspredere. Na_xCoO_2 ble først syntetisert på 70-tallet, men dets potensial innenfor termoelektrisitet ble ikke oppdaget før i 1997 av Terasaki et al^[30]. Høyeste målt zT for en polykrystallinsk prøve er 0,8^[31], men denne verdien er ikke blitt rapportert senere. Som figur 3.2 viser er det senere kommet mer komplekse kobaltater med høyere zT verdier. Et annet eksempel på lagdelte strukturer er $(\text{SrO})(\text{SrTiO}_3)_m$, bestående av SrO og SrTiO_3 -lag. Disse betraktes som overstrukturer som sprer fononer godt^[32]. De elektriske egenskapene til SrTiO_3 kan forbedres ved doping med for eksempel niobium^[9]. Det finnes også andre oksider som er potensielle kandidater, men effektiviteten er enda for lav og det kreves mer forskning før de kan tas kommersielt i bruk^[9].

3.1.3 Bruk av nanostrukturering

Mye arbeid er gjort for å forbedre termoelektriske egenskaper ved å nanostrukturere materialer^[4,5,6,33,34]. Nanostrukturering er for eksempel blitt brukt for å senke den termiske



Figur 3.2: Maksimal zT for noen termoelektriske oksider og tidspunkt for oppdagelse.^[5]

ledningsevnen og fremdeles holde en høy elektrisk ledningsevne og Seebeck koeffisient^[35,36]. Ved å danne nanostrukturer i materialet kan tilstandstetthetene tilpasses for å øke for σS^2 . For eksempel har Hicks og Dresselhaus gjort beregninger som viser at bruk av kvantebjørner vil øke σS^2 ^[37]. Et annet eksempel på nanostrukturering er Bi_2Te_3 som med lagdelt nanostruktur er rapportert å oppnå $zT = 1,35$ ^[38].

Nanostruktur er også benyttet for å forbedre zT for mange termoelektriske oksider^[6]. I det allerede nevnte $SrTiO_3$ -systemet er for eksempel en høyere Seebeck-koeffisient oppnådd ved lage $SrTiO_3$ som tyntfilm, og fordi σ fremdeles hadde en høy verdi kunne zT estimeres til 2,4^[39]. Mange teknikker er blitt brukt for å senke κ med bruk av nanostrukturering, men effekten av å benytte nanostrukturering er materialavhengig og kan ikke forutsis av en universell modell^[6].

3.2 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$

3.2.1 Defektstruktur

Økt strontium substitusjon for lantan fører til flere oksygenvakanser og hull. Petrov et al. har vist at ved lav Sr-substitusjon ($x < 0,4$) vil h^\bullet være den dominerende defekten som kompenserer for den negative ladningen i strontium^[40]. Hittil er notasjonen h^\bullet brukt som kompenserende defekt for Sr_{La} i tillegg til v_O^\bullet . Skrevet som h^\bullet antas ladningen delokalisert, men den kan også skrives som lokalisert på et kobolt atom, Co_{Co}^\bullet , som gjort av Petrov^[40]. Zuev et al. har ved hjelp av defektkjemi undersøkt hvorvidt elektronhullet er delokalisert eller lokalisert på Co-ionet^[41]. De to forskjellige modellene passet eksperimentelle data like godt og begge modellene er dermed mulig.

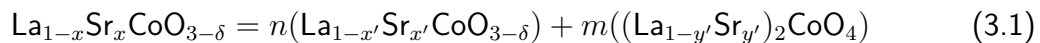
Defektkjemien i seksjon 2.5 antar både lav defektkonsentrasjon og at defektene ikke veksel-

3.2 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$

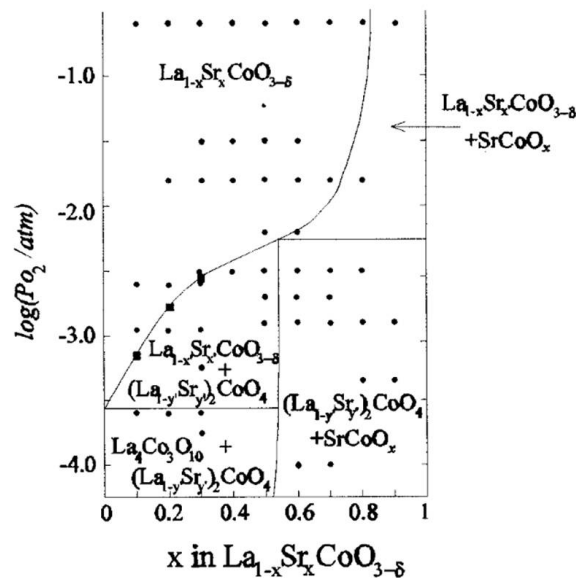
virker med hverandre. Dette er ofte en god antakelse ved konsentrasjoner mindre enn 1%^[40], men i $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_{3-\delta}$ er defektkonsentrasjonene så høye at klustere av defekter og dannelse av mikrodomener av ordnede defekter kan oppstå. Petrov et al forslår mulige defektkluster av $(Sr_{La}V_{O}Sr_{La})^x$ som kan danne nye perovskittrelaterte faser med lavere oksygeninnhold^[40].

3.2.2 Kjemisk stabilitet

Figur 3.3 viser fasediagrammet for $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ som funksjon av oksygenpartialtrykk, p_{O_2} , ved 1100°C^[42]. Dekomponeringen for $x < 0,5$ er gitt ved



hvor $n = \frac{x-2y'}{x'-2y}$ og $m = \frac{x-x'}{2y'-x'}$. Figuren viser at dekomponeringstrykket for $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_{3-\delta}$ er $10^{-2,5}$ atm. Prøvene i dette arbeidet er holdt ved 1100°C, for og så bli bråkjølt ved konstant p_{O_2} . Reaksjonen ovenfor er en endoterm reaksjon, som betyr at ved lavere temperaturer vil dekomponeringstrykket være lavere enn vist i figur 3.3

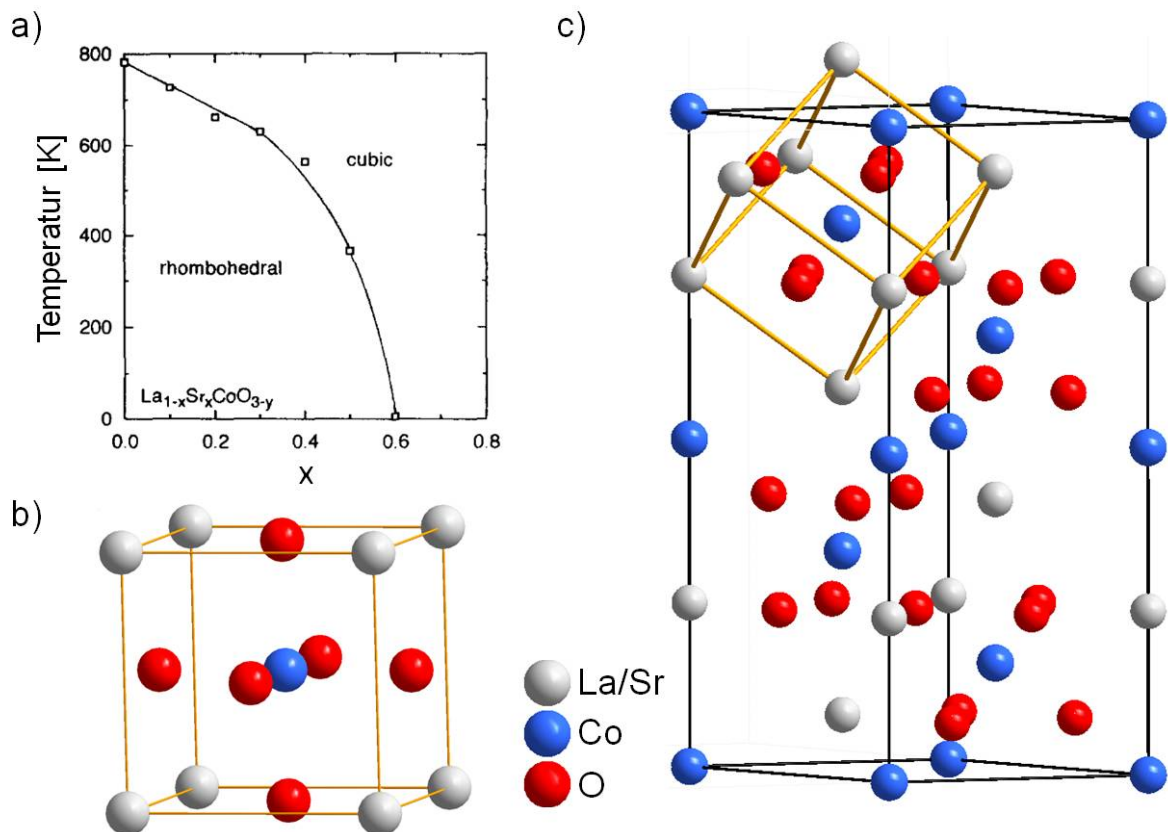


Figur 3.3: Fasediagram av $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ som funksjon av p_{O_2} .

3.2.3 Strukturelle egenskaper

Perovskitten-typen $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_{3-\delta}$ (LSCO) er i litteraturen beskrevet som en trigonal struktur med romgruppe $R\bar{3}$ ved temperaturer opp til 500°C^[40]. Ved omtrent 500°C er det en

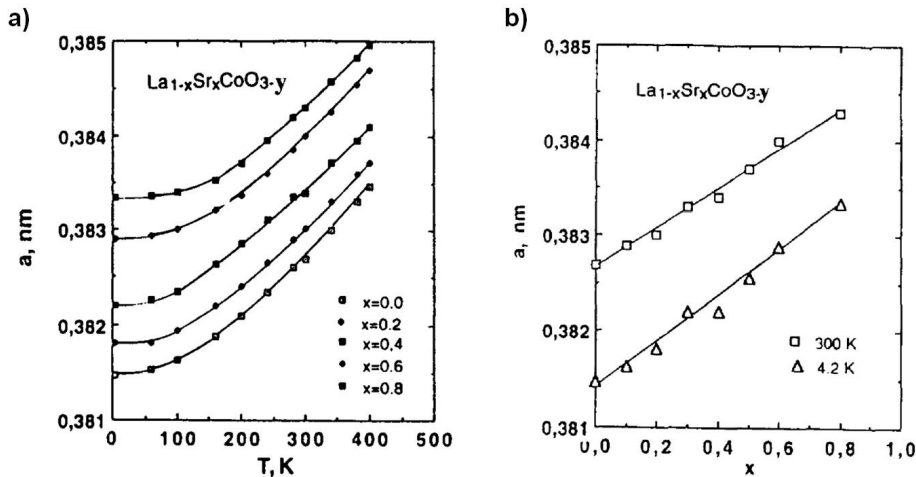
faseovergang til en kubisk struktur med romgruppe $Pm\bar{3}m$. Petrov et al. har rapportert overgangen fra trigonal til kubisk struktur for ulike støkiometri for $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ og resultatene er gitt i figur 3.4 a). Ved økt strontium substitusjon synker overgangstemperaturen. Høyere overgangstemperaturer er rapportert av Mastin et al. [43], hvor $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_{3-\delta}$ er rapportert til å bli kubisk ved $700^\circ C$. Petrov et al. har ekstrapolert overgangstemperaturene fra XRD resultater tatt opp til 400K for den romhoderiske vinkelen, mens resultater fra Mastin er oppnådd ved høytemperatur XRD. LSCO er en trigonal perovskitt-relatert struktur ved lavere temperaturer på grunn av en rotasjon i CO_6 -oktaedraene som ved romtemperatur er på 7° [43]. Orienteringen av oktaedraene kan med Glazer notasjon beskrives som $a^-a^-a^-$ [44]. Figur 3.4 b) viser den kubiske enhetscellen og c) viser den romboedriske enhetscellen.



Figur 3.4: a) Fasediagrammet for $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSCO) som funksjon av strontiumsubstitusjon og temperatur^[40]. b) Enhetscellen til kubisk fase av LSCO, romgruppe $Pm\bar{3}m$. c) Enhetscellen til trigonal fase av LSCO, romgruppe $R\bar{3}$ og pseudokubisk enhetscelle markert med farget cellekant.

Figur 3.5 viser hvordan den pseudokubiske og kubiske enhetscellestørrelsen øker med økt strontiuminnhold^[40] og temperatur^[43]. Petrov et al^[45] har rapportert at for $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_{3-\delta}$ er de romboedriske celleparametrene ved romtemperatur $a_r = 5,4406 \text{ \AA}$ og $c_r = 13,1950 \text{ \AA}$. Dette tilsvarer en pseudokubisk enhetscelle med $a_k = 3,8471 \text{ \AA}$. Hvorfor denne verdien er ulik a_k rapportert i fig 3.5 b) er uvisst.

3.2 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$



Figur 3.5: Den pseudokubiske gitterparameteren a [nm] med hensyn på a) temperatur og b) strontium substitusjon^[40].

3.2.4 Overstruktur

Flere har rapportert om observasjoner av overstrukturer i $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ for $0,2 < x < 0,9$. For $x > 0,7$ er overstrukturen forklart med oksygenvakansordning mens det for lavere substitusjonsnivåer er brukt andre forklaringer.

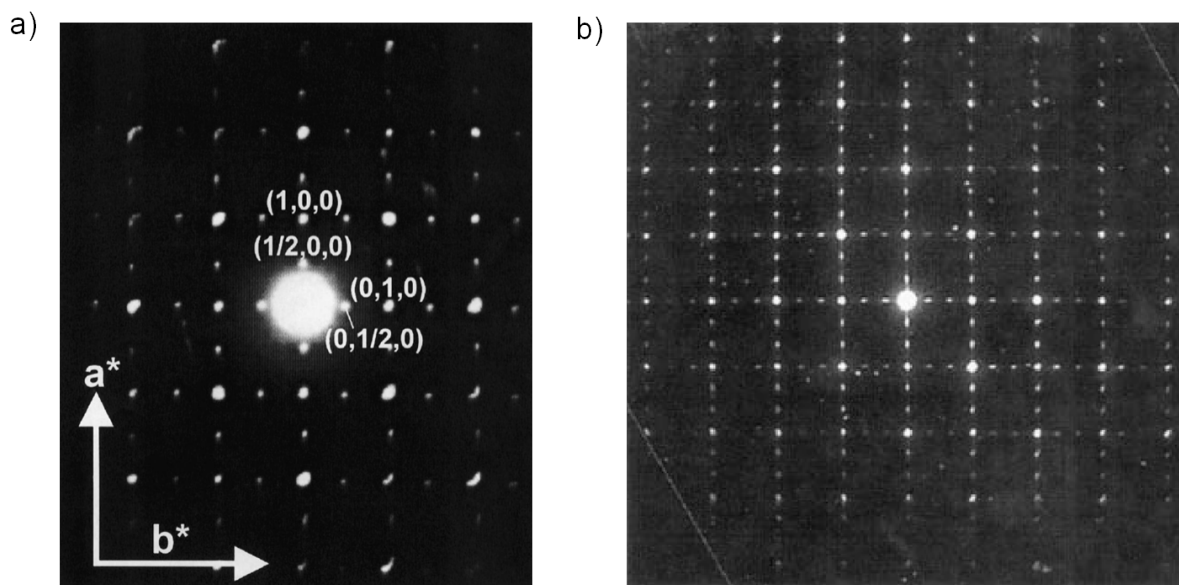
Doorn et al. rapporterer en overstruktur for $x = 0,7$ som opptrer i omtrent 40% av materialet^[46]. Noen svake reflekser ble observert fra XRD, mens nøytrondiffraksjon ikke viste tegn til overstruktur. De rapporterer ekstra reflekser i diffraksjonsmønsteret som kan indekseres som $0\frac{1}{2}0$ og $\frac{1}{2}00$, som er vist i figur 3.6 a). Dette indikerer at a -aksen og b -aksen er dobbelt så lang som c . Ved TEM-høyoppløsning (HRTEM) kommer det frem at overstrukturen kommer fra domener men en størrelse på ~ 5 nm for bråkjølte prøver og større for prøver som var avkjølt sakte. Disse domene har ulik orientering. "Selected area" diffraksjon (SAD) får bidrag fra mange domener og gir reflekser i både a og b retning, mens det egentlig kun er doubling av aksene i en retning innen et domene. Disse observasjonene forklares ved en ordning i oksygenvakansene i alternerende (100)-plan i den kubiske strukturen. Konklusjonen begrunnes ved simuleringer av HRTEM bilder, som stemmer med bilder tatt av prøven. Tolkning av laveenergispktroskopi indikerer en høyere oksygenkonsentrasjon i områder uten overstruktur. James et al. har observert samme overstruktur ved SAD^[47,48]. I motsetning til arbeidet gjort av Doorn var ikke overstrukturen synlig ved XRD, men ved nøytrondiffraksjon. Ved dataanalyser av nøytrondiffratogrammet kunne det anslås at oksygen i posisjon $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ i den tetragonale enhetscellen hadde fyllingsgrad på 0,65, som tyder på vakansordning i [001] planet ved $z = 1/2$.

Ovenstone med medarbeidere har også rapportert en oksygenvakansordning i LSCO-systemet^[49]. Dette er observert ved høytemperatur XRD for $La_{0,3}Sr_{0,7}CoO_{3-\delta}$ under lavt oksygentrykk (10^{-5} atm). Ved bruk av Ritveldanalyse ble strukturen med vakansordning karakterisert som en fase lik Brownmillerite-strukturen med støkiometri $ABO_{2,5}$ og romgruppe $Ima2$. Denne

ordningen ble også observert for $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$ og $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$, men da kun under reduserende betingelser (4% H_2).

Walmsley et al. rapporterer en overstruktur i $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ for $x = 0,2$ som kun er tilstede like etter sintring og som forsvinner ved høyere temperaturer^[50]. Diffraksjonsmønsteret vist i figur 3.6 b) viser mange ekstra reflekser som forklares ved stress i strukturen som igjen fører til periodiske feil som gir opphav til ekstra reflekser.

Vullum et al. har observert samme diffraksjonsmønster av $La_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$ ^[51] som Petrov^[40] og Mastin^[43] har gjort i $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$. På grunn av for lav oksygenvakans-konsentrasjon til å kunne skyldes oksygenvakansordning forklares overstrukturen med tvillingdannelse på atomskala, med alternerende tvillingdomener av trigonale domener. Den nye symmetrien er beskrevet med romgruppe $P2_1/m$.

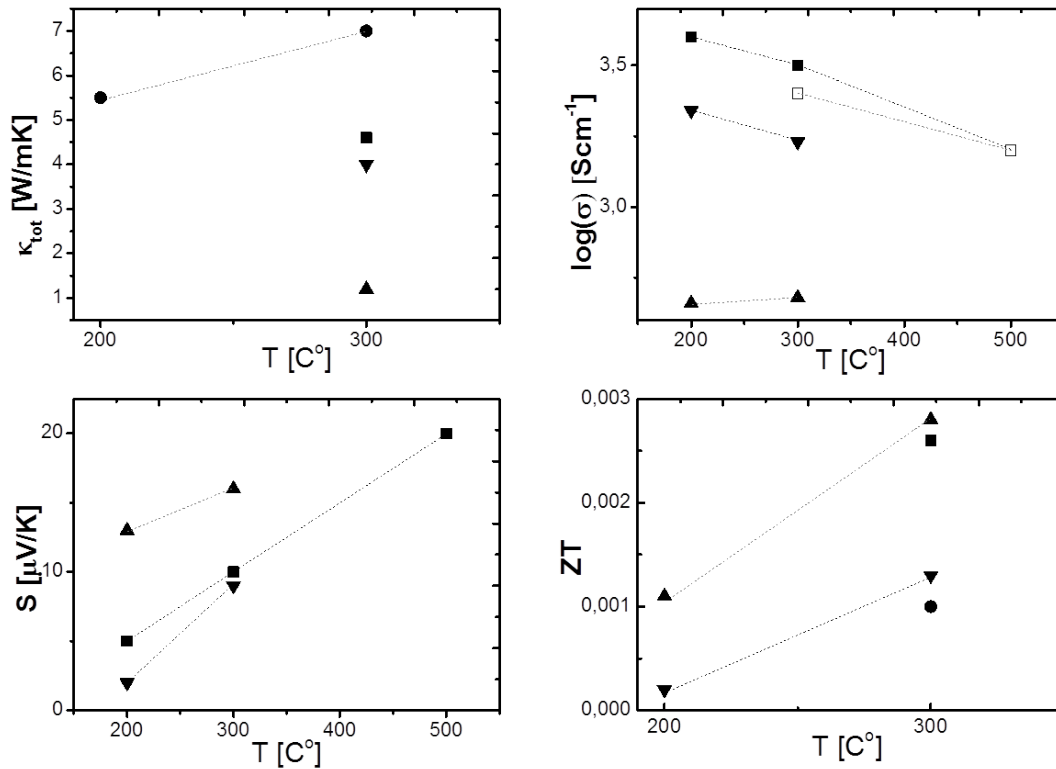


Figur 3.6: SAD diffraksjonsmønster som viser overstruktur i a) $La_{0,3}Sr_{0,7}CoO_{3-\delta}$ ^[46] og b) $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_{3-\delta}$ ^[50].

Som en oppsummering kan det sies at overstrukturer i $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ som er forklart med oksygenvakansordning ved romtemperatur har alle vært ved høy Sr-substitusjon ($x < 0,7$). Ved lavere Sr-substitusjon er overstrukturen begrunnet ved tvillingdannelse.

3.2.5 Termoelektriske egenskaper

Sammenlignet med andre termoelektriske materialer som Bi_2Te_3 og Na_xCoO_2 er ikke LSCO et effektivt termoelektrisk materiale. Figur 3.7 viser rapporterte verdier for κ , σ , S og zT ved en substitusjon på $x = 0,3$. Tross høy elektrisk ledningsevne er Seebeckkoeffisienten for lav til å kunne gi høyere verdier for zT . Forsøk på å redusere κ er gjort ved å redusere kornstørrelsen ned til 26 nm^[16]. Dette gir en betydelig lavere κ , som resulter i høyere zT .

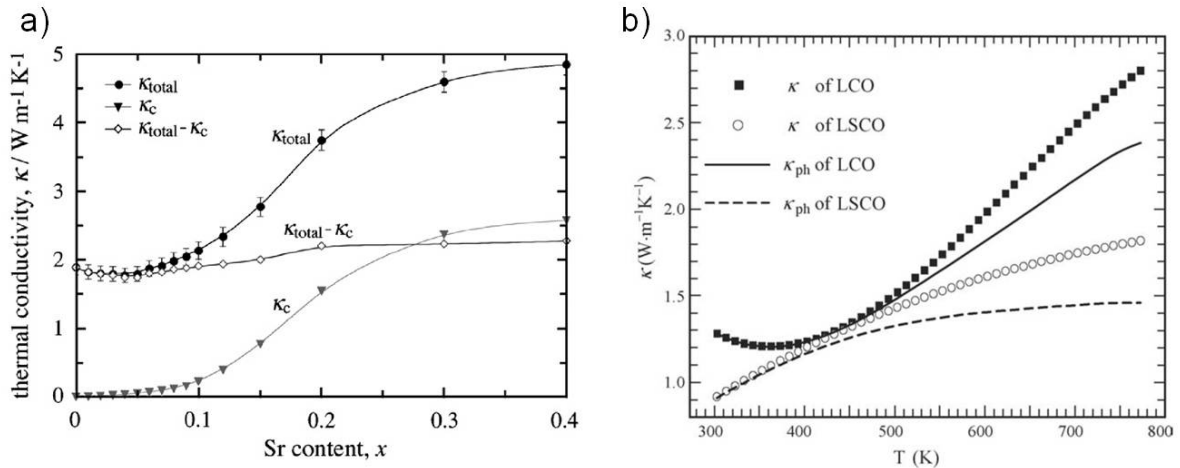


Figur 3.7: Rapporterte verdier for de termoelektriske egenskapene til $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_{3-\delta}$. ■ - polykrystallinsk^[52], □ - polykrystallinsk^[40], ● - enkeltkristall^[53], ▼ - mikrokrystallinsk^[16], ▲ - nanopartikler 26nm^[16]

Høyere zT er rapportert for andre dopingkonsentrasjoner. For $x = 0,01$ rapporterer Androulakis et al. $zT = 0,18$ ved 300 K^[7]. Denne høye verdien kommer av en høy Seebeckkoeffisient som ikke er blitt rapportert senere. Andre rapporterer zT ved $x = 0,09$ og $x = 0,125$ med henholdsvis $zT = 0,025$ og $0,048$ ^[52,53] ved 300 K og 230 K. Wang et al. har oppnådd $zT = 0,19$ ved RT ved å lage nanotråder med en diameter på 83 nm av $La_{0,9}Sr_{0,1}CoO_{3-\delta}$ ^[54]. Dette gir en veldig lav varmeledningsevne og en høyere Seebeckkoeffisient enn i bulk. I likhet med resultatet fra Dura et al. synker σ etter hvert som diameteren til nanotrådene reduseres.

Termisk ledningsevne

Figur 3.8 a) viser målinger av κ som funksjon av Sr-substitusjon målt ved 300 K av Iwasaki et al.^[52]. Resultatene viser at κ_{tot} øker med økende x , hvor økningen i hovedsak skyldes en økning av κ_e (her skrevet som κ_c). κ_e er beregnet ved bruk av Wiedemann-Franz lov, med $L_e = 2,45 \cdot 10^{-8} V^2 K^{-2}$. Dette viser at substitusjon med strontium ikke fører til en reduksjon av κ_f .



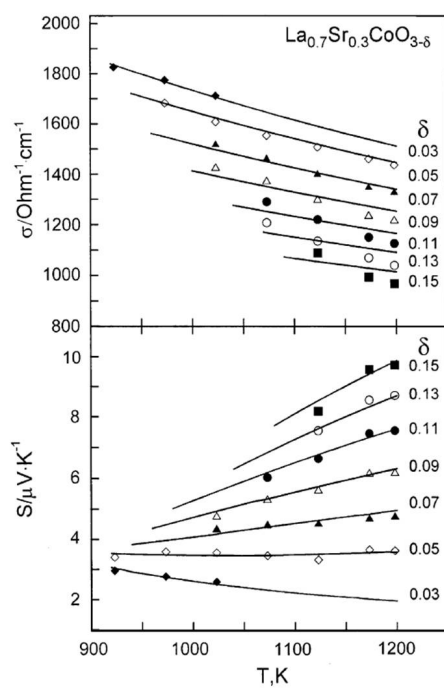
Figur 3.8: a) κ som funksjon av Sr-substitusjon^[52], b) κ som funksjon av temperatur i $La_{0,9}Sr_{0,1}CoO_{3-\delta}$ ^[55].

Figur 3.8 b) viser κ som funksjon av temperatur for $La_{0,9}Sr_{0,1}CoO_{3-\delta}$ målt av Zhou et al.^[55]. κ_f er markert med en stiplet linje og er beregnet ved å benytte $L_e = 1,5 \cdot 10^{-8} V^2 K^{-2}$. Det er ikke forklart hvorfor de har valgt å benytte en lavere verdi for L_e i stedet for L_0 som vanligvis benyttes. Ved 300 K har κ lavere verdi enn hva som er målt av Iwasaki et al. Dette kan forklares ved at prøven benyttet av Zhou var mer porøs (70% tetthet) enn prøven brukt av Iwasaki (92-97% tetthet).

Termoelektriske egenskaper med hensyn til oksygeninnhold

Seebeckkoeffisient, elektrisk og termisk ledningsevne er avhengig av prøvens oksygeninnhold. Det er derfor viktig å gjøre alle målinger i kontrollert atmosfære og ha kontroll over prøveprepareringens påvirkning av oksygeninnholdet. Kozhevnikov et al har undersøkt σ og S ved ulike oksygentrykk og temperaturer (650°C - 925°C) for $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_{3-\delta}$. Resultatene gitt i figur 3.9 viser at ledningsevnen synker med økende δ . Samtidig øker S med økende δ og høyeste verdi for S er målt til 10 $\mu V/K$ ved 925°C. Gitt den høye elektriske ledningsevnen målt for alle prøvene i figur 3.7 er det trolig at $[h^{\bullet}]$ er stor. Av ligning 2.29 innebærer det at det er et oksygenrikt materiale. I skrivende stund er det ingen som har rapportert termoelektriske egenskaper for $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_{3-\delta}$ ved forskjellige verdier av δ målt ved romtemperatur.

3.2 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$



Figur 3.9: Temperaturavhengighet for elektrisk ledningsevne og Seebeckkoeffisient for forskjellige verdier av δ ^[8].

4 Eksperimentelle Metoder

4.1 Transmisjonselektronmikroskopi (TEM)

Elektronmikroskop kan sammenlignes med et optisk mikroskop hvor det brukes elektroner i stedet for lys for å belyse prøven og linsene er regulerbare magnetfelt i stedet for glass. Elektronmikroskop har en mye høyere oppløsning, men er også adskillig mer komplisert. Elektronene går igjennom en tynn prøve (~ 100 nm) og når elektronene vekselvirker med prøven blir det produsert ulike typer signaler. De mest brukte signalene er transmitterte og spredte elektroner samt røntgenstråler som genereres fra uelastisk spredning av elektronene i prøven.

Mikroskopet består av en strålingskilde, elektromagnetiske lenser, blendere, deflektorer, en fluorescerende skjerm og detektorer. For avbildning benyttes fotografisk film eller CCD-kamera, hvor sistnevnte er mest vanlig i nyere mikroskoper. Elektronene akselereres fra et filament og ned til prøven av en negativ anode med høy spenning (100-400 keV). Som filament benyttes hårnålformet wolfram, en LaB_6 krystall eller en feltemisjonskilde (FEG). Linsene over prøven fokuserer strålen på prøven og linsene under prøven fokuserer og forstørrer bildet. Blendere benyttes for å bestemme hvilke elektroner som passerer og har ulike bruksområder avhengig av hvor de er plassert i kolumnen. Disse spiller en viktig rolle i de ulike diffraksjons- og avbildningsteknikkene.

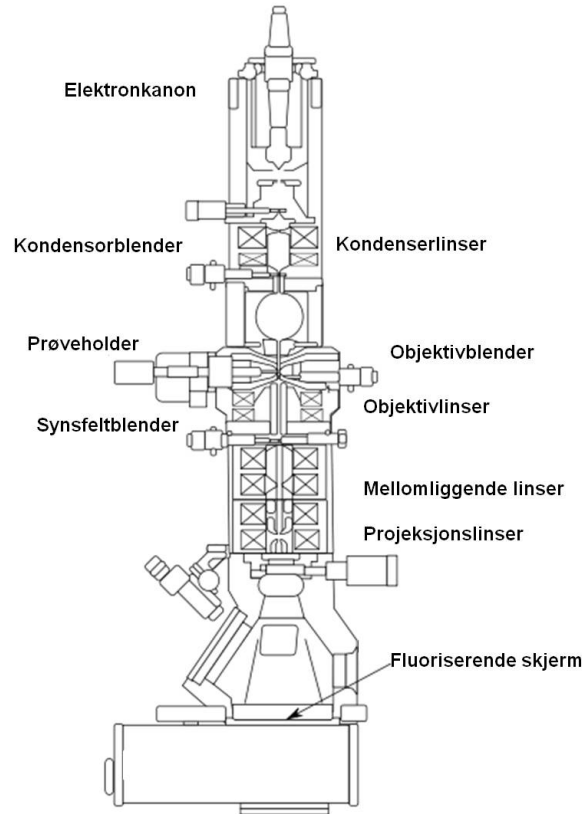
Figur 4.2 viser et forenklet bilde av elektronsstrålens gang etter den ha gått igjennom prøven. Elektroner som blir spredd fra et punkt på prøven møtes igjen i bildeplanet og gir et forstørret bilde av prøven. Elektroner som er blitt spredd med samme vinkel møtes i et punkt i bakre fokalplan. Begge planene kan avbildes på den fluorescerende skjermen ved å endre linsestrømmen til de mellomliggende linsene.

Instrument

To transmisjonselektronmikroskop ble brukt i denne oppgaven. Den første var en JEOL 2010F FEG mikroskop, videre kalt 2010F. Instrumentet ble operert ved en akselerasjonsspenning på 200 kV ($\lambda = 0,00251$). Det andre mikroskopet var en JEOL JEM 2000FX, videre kalt 2000FX. Filamentet i 2000FX er en LaB_6 krystall og instrumentet opereres også ved en akselerasjonsspenning på 200 kV ($\lambda = 0,00251$ nm).

2000FX mikroskopet ble hovedsaklig brukt til SAD undersøkelser av prøvene ved romtemperatur. For in-situ oppvarming av prøven ble 2010F brukt. Dette mikroskopet ble også brukt for høyoppløsningsmikroskopi (HRTEM).

4.1 Transmisjonselektronmikroskopi (TEM)



Figur 4.1: Skematisk oppsett som viser de viktigste komponentene i en TEM^[56].

4.1.1 "Selected area" diffraksjon (SAD)

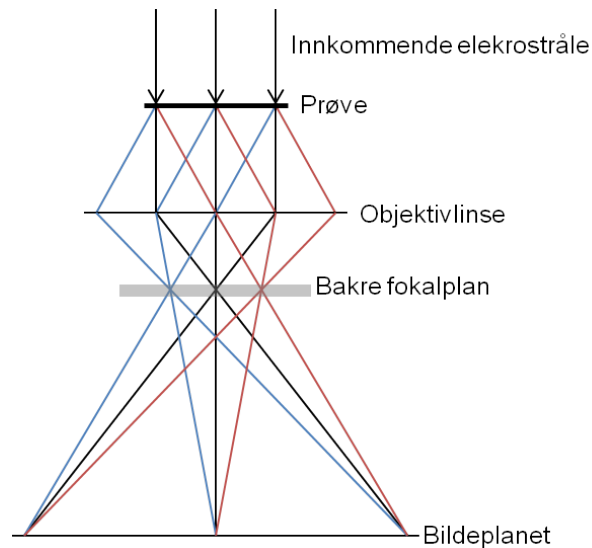
SAD er en diffraksjonsteknikk hvor det dannes et diffraksjonsmønster fra et begrenset område på prøven ved bruk av en SAD blander. Størrelsen på området er avhengig av blanderens størrelse og er typisk 1-10 μm i diameter^[11]. Prøven belyses med en parallell elektronstråle for å fokusere strålen i bakre fokalplan. Om området som analyseres er krystallinsk, kan diffraksjonsmønsteret sees på som et snitt av det resiproke gitteret til krystallen i retning normalt på den innkomne strålen. Det resulterende bildet vil da være et mønster bestående av tydelige punkter, som kalles reflekser.

Hver refleks i diffraksjonsbildet tilsvarer et plan i krystallen i det reelle rom. Planavstander i krystallen kan beregnes fra målt avstand mellom refleksene. Sammenhengen mellom Braggvinkelen θ_B og avstanden R mellom sentralstrålen og en refleks i et diffraksjonsbilde er gitt ved

$$\frac{R}{L} = \tan 2\theta_B \approx 2 \tan \theta_B \approx 2 \sin \theta_B \quad (4.1)$$

hvor L er en fiktiv avstand mellom prøven og platen, kalt kameralengden. Kombinasjon av Bragg ligningen 2.13 og ligning 4.1 gir forholdet

$$\frac{R}{L} = \frac{\lambda}{d} \Rightarrow d = \frac{\lambda L}{R} \quad (4.2)$$



Figur 4.2: Forenklet bilde av elektronstrålens gang i TEM.

λL kalles kamerakonstanten K og må finnes eksperimentelt ved kalibrering av instrumentet.

4.1.2 Prøvepreparering

Prøvepreparering er ofte en av de mer tidkrevende delene av en TEM studie. For en optimal TEM-prøve er det ønskelig med store elektrontransparente (~ 100 nm) områder som er representative for prøven og minst mulig påvirket av prøveprepareringen. Det er ulike måter å oppnå gode TEM prøver på og i denne oppgaven er det blitt brukt to forskjellige måter: knusing og ioneetsing.

Ioneetsing kan være en tidkrevende prosess, men gir ofte gode prøver med store områder som er tilstrekkelig tynne. Det er fordelaktig at prøven tilbringer minst mulig tid i ioneetseren og prøven må derfor først slipes ned. Optimal prøvetykkelse før start av ioneetsing er < 50 μm . Det ble først forsøkt å slippe den ned til 30 μm med SiC slipepapir før ioneetsing. Dette førte til store sprekker i prøven fordi materialet er veldig sprøtt. Det ble derfor besluttet å bruke dimpling som siste del av slipeprosessen. Ioneetsing kan påvirke prøvens kjemi og det ble derfor også lagd prøver ved knusing for å avgjøre om ioneetsingen hadde en signifikant effekt på prøvens krystallstruktur.

Knusing

Knusing er den raskeste og enkleste måten å preparere en TEM-prøve på og egner seg for sprø materialer. Knusing gir ofte tilfeldig orienterte korn som er spredt tilfeldig utover og vil derfor ikke egne seg om det er avgjørende hvilken del av prøven som studeres. Knusing kan for eksempel ikke brukes ved tverrsnittsanalyse av en prøve.

4.2 Måling av termisk ledningsevne

En liten bit av prøven knuses med etanol i en agate morter inntil blandingen ser ut som sølevann. Ved bruk av pipette dryppes en dråpe av blandingen ned på et kobbernett dekket med hullede karbonfilm. Etter at alkoholen har fordampet kan de små gjenværende partiklene analyseres i TEM.

Mekanisk sliping

SiC-papir ble i denne oppgaven benyttet for og mekanisk slipe ned prøven til en tykkelse på $\sim 100 \mu\text{m}$. En disk med 3mm diameter ble skjært ut med en Gatan model 601 Ultrasonic diskutter.

Prøven ble videre tynnet ved bruk av en Gatan model 656 Dimple Grinder. Dimpling er en prosess hvor det slipes en grop i prøven, som gir et tynt område i midten av prøven og mer solide kanter rundt.

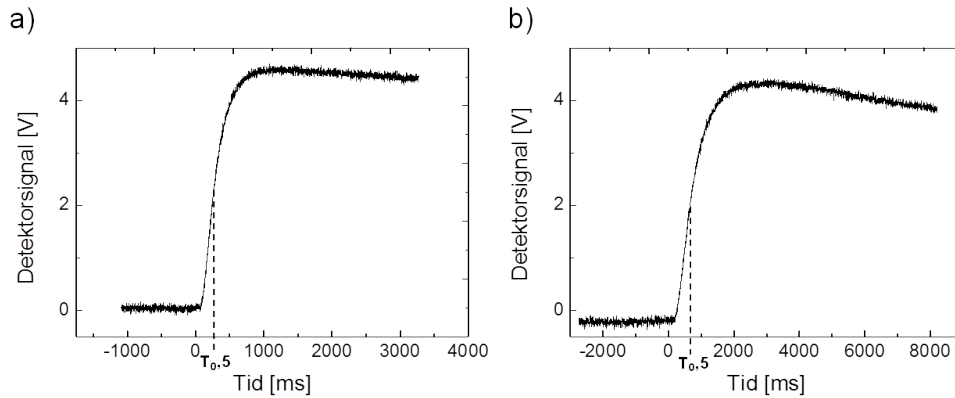
Prøven ble plassert i senter på et roterende bord med et roterende slipehjul plassert over. Diamantpasta med $6 \mu\text{m} - 0,25 \mu\text{m}$ kornstørrelse ble benyttet som slipemiddel. Dybden på gropen lagd av slipehjulet ble beregnet ved å måle gropens diameter. Etter dimpling ble prøven limt på en 3 mm kobbering med 2 mm x 1,5 mm slot for å øke prøvens styre før prøven ble ionetset.

Ioneetsing

Ioneetseren Gatan Model 691 Precision ion polishing system ble benyttet i denne oppgaven. Ar^+ ioner med vinkel 10° (over) og 6° (under) med en energi på 5,0 keV ble sendt mot prøven inntil et hull hadde oppstått. For å minimere skadene/amorfisering av prøveoverflaten fra ioneetseprosessen ble strålens energi og vinkel redusert til henholdsvis 4,0 keV og 8° (over) og 4° (under) mot slutten av ioneetsingen.

4.2 Måling av termisk ledningsevne

Termisk ledningsevne ble målt ved laserflash termiskdiffusivitetmetoden, LFTD. LFTD måler både termisk diffusivitet, a og kan ved bruk av referanseprøve beregne spesifikk varmekapasitet, C_p . En ufokusert laserpuls treffer prøvens parallelle flate og varmer den opp homogent. Den induserte varmen går igjennom prøven og fører til en varmeøkning på den andre siden av prøven, hvor en infrarød detektor brukes til å måle varmeutviklingen som funksjon av tid. Det målte signalet brukes til å beregne prøvens termiske diffusivitet. Et eksempel på hva detektoren måler er vist i figur 4.3, hvor a) er fra en prøve med høyere termisk diffusivitet enn prøven i b).



Figur 4.3: Detektorsignalet som brukes for å beregne termisk diffusivitet. Målingen vist i a) har høyere termisk diffusivitet enn målingen vist i b).

For adiabatisk betingelser er diffusiviteten gitt ved

$$a = 0,1388 \frac{l^2}{t_{0,5}} \quad (4.3)$$

hvor a er diffusiviteten i cm^2/s , l er prøvens tykkelse i cm og $t_{0,5}$ er tid ved 50% av temperaturøkningen på baksiden av prøven målt i sekunder^[57]. Ettersom målingene ikke er gjort under adiabatisk betingelser er Cape Lehmann modellen brukt for å ta hensyn til varmetap og endelig pulseffekt. Sammenhengen mellom diffusivitet og konduktivitet er gitt ved ligning 2.17.

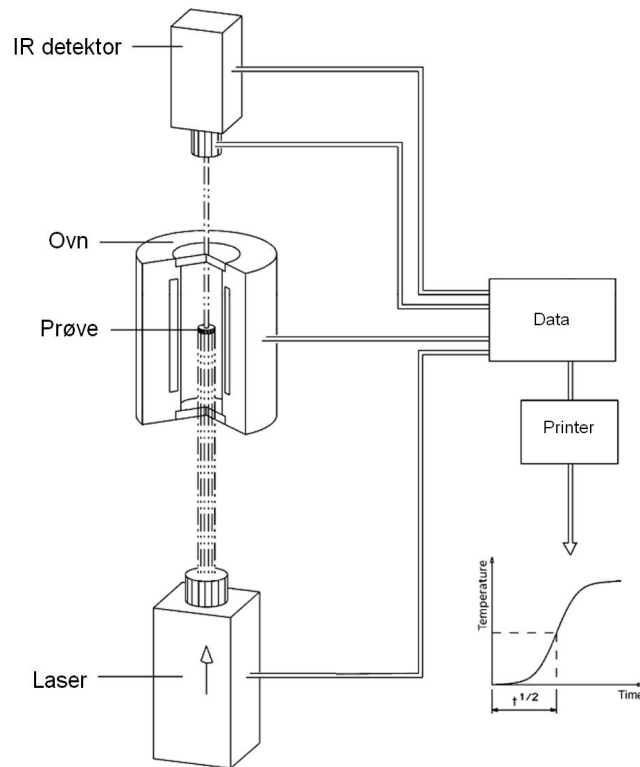
Instrument

LFTD ble gjort på instrumentet Netzsch LFA 457 *Microflash*. Figur 4.4 viser skjematisk oppsett av instrumentet. Laseren er en Nd-YAG laser med maksimal pulsenergi 0-18,5 J og pulselengde på 0,5 ms. Detektoren er en MKT (kvikksølv kadmium tellurid) IR detektor.

Eksperimentelt

For å passe prøveholderen må prøvedimensjonen være sirkulær med diameter på 12,7 mm og ha en tykkelse på mellom 1-3 mm. Målinger er blitt gjort i temperaturområdet 50 - 400°C med tre målinger per temperaturnivå. For å sikre lik absorpsjon av laserpulsen på prøve og referanseprøve ble karbon brukt som belegg på begge sider. Målingene ble gjort i nitrogenatmosfære med gjennomstrøm på 100 ml/min. Polyceram er brukt som referanseprøve fordi dets ledningsevne er i samme størrelsesorden som $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$.

4.3 Van der Pauw måling



Figur 4.4: Illustrasjon av oppsettet i Netzsch LFA 457 Microflash.

4.3 Van der Pauw måling

Van der Pauws metode benyttes for å måle prøvens resistivitet ved hjelp av fire kontakter som plasseres på prøvens overflate^[58]. For optimalt resultat med denne metoden må prøven være uniform, flat og med lik tykkelse over hele prøven. Kontaktene bør være plassert helt ytterst på prøvens kant og kontaktarealet bør være minst mulig. Strøm sendes igjennom to av kontaktene (for eksempel punkt 1 og 2 som vist i figur 4.6 c) og spenningen måles med de to resterende kontaktene (punkt 3 og 4). Resistansen kan da beregnes ved Ohms lov

$$R_{12,34} = \frac{U_{34}}{I_{12}} \quad (4.4)$$

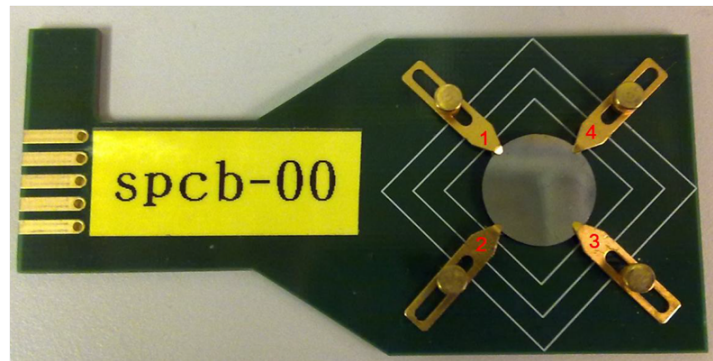
Van der Pauw viste at ved å snu oppsettet 90° og måle $R_{23,41}$ kan resistansen relateres til resistiviteten ved

$$e^{-\frac{\pi d}{\rho} R_{12,34}} + e^{-\frac{\pi d}{\rho} R_{23,41}} = 1 \quad (4.5)$$

hvor d er prøvens tykkelse og ρ er prøvens resistivitet. Resistiviteten beregnes ved numerisk metode. $R_{21,43}$ og $R_{32,14}$ måles også for å eliminere mulig unøyaktigheter i målingene på grunn av Thomson effekten.

Instrument

Tre forskjellige oppsett for van der Pauw målinger ble brukt i denne oppgaven. For målinger gjort fra 50°C til 400°C er ble det brukt to forskjellige oppsett, et MMR Technologies variabel temperatur Hall system og en ProbostatTM målecelle. Førstnevnte ble kun brukt på en prøve på grunn av problemer med kontaktmotstanden mellom prøven og elektrodene. Kontrollmålinger ved romtemperatur ble gjort av et Lake Shore Hall oppsett vist i figur 4.5 med tilhørende Kelthley voltmeter, strømkilde og kanal regulator.



Figur 4.5: Kontakter i Lake Shore Hall-oppsettet. Bildet er tatt av Xin Song.

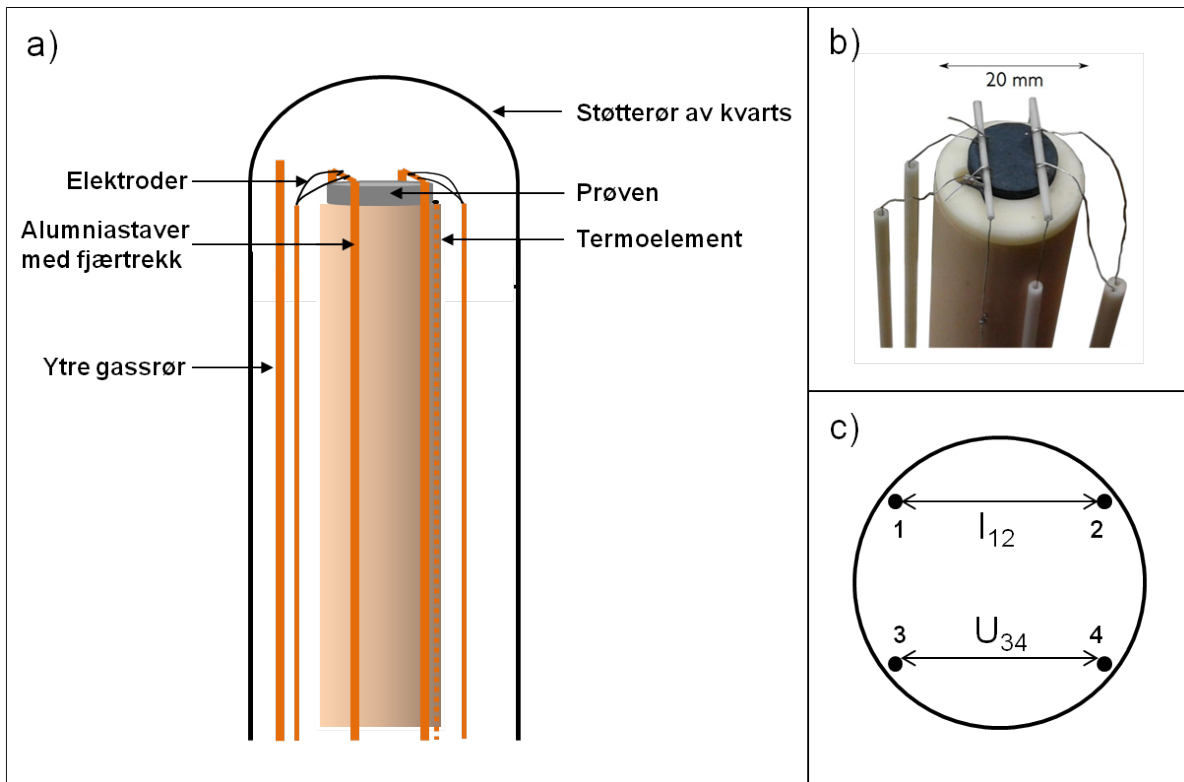
Figur 4.6 a) viser skjematisk tegning av oppsettet i målecellen. Målecellen ble plassert i en ovn og temperaturen ble kontrollert av et S-type Pt/Rh termoelement plassert ved prøven. Ved å koble målecellen til en gassblander som kontrollerer atmosfæren rundt prøven, var det mulig å redusere og oksidere prøven ved høy temperatur og samtidig måle σ over ønsket temperaturintervall. Figur 4.6 b) viser et bilde av plasseringen av elektrodene på prøven. Elektrodene holdes i kontakt med prøven ved fjærbelastning. Atmosfæren kontrolleres ved to gassinganger som sørger for gassforskyning over og under prøven. Cellen forsegles med et ytre kvartsrør og en O-ring i gummi.

Eksperimentelt

Målinger med MMR Technologies variabel temperatur Hall system ble kun benyttet på prøven med navn LSCO-red-TG. Målinger ble tatt under oppvarming fra 50°C til 300°C med temperaturintervall på 50°C . Påsatt strøm fra 0-0,05 A ble brukt.

For de resterende prøvene ble σ målt ved bruk av en ProbostatTM målecelle. Målinger ble tatt fra 50°C til 400°C med temperaturintervaller på 50°C . Påsatt strøm fra 0-0,1 A ble brukt.

4.4 Termogravimetri



Figur 4.6: Oppsett for Van der Pauw måling i målecelle. a) Skematisk oppsett av målecelle. b) Elektrodenes plassering på prøven, bildet er tatt av Matthias Schrade. c) Nummerering av kontaktene.

4.4 Termogravimetri

For å kontrollere prøvens oksygeninnhold ble termogravimetri (TG) benyttet under oppvarming og avkjøling av prøven. Termogravimetri måler prøvens vekt som funksjon av tid, og oksygenopptak i prøven kan dermed bestemmes kvantitativt. Både temperatur og atmosfære kan kontrolleres og endres under en måling.

Instrument

For termogravimetrisk måling er en CI Electronics MK2 Microbalance brukt. Platina tråd er brukt til å holde prøven i et aluminiarør tilkoblet en vertikal AC ovn. Motvekten er holdt i et glassrør, tilkoblet vekten med platina og ble holdt ved romtemperatur. For å kunne kontrollere atmosfæren var en gassmikser påkoblet instrumentet og sørget for en flyt av kontrollert gass igjennom instrumentet.

Eksperimentelt

Prøver som ble brukt i ledningsevne målinger ble hengt opp med platinatråd bunnet rundt prøven og festet til vekten. For å holde fast prøver til strukturkarakterisering ble en liten kurv av platina brukt. Hvis en hengende prøve er i kontakt med veggene i ovnen vil dette gi feil resultater. For å sjekke om prøven henger fritt i ovnen ble ovnen varmet opp til 800°C . Ved denne temperaturen er prøven glødende og dermed også synlig.

For å kunne sammenligne effekten av oksygeninnhold med hensyn på nanostrukturering og termisk ledningsevne ble prøver behandlet under reduserende og oksiderende betingelser. For reduserende betingelser ble He(g) brukt ved 900°C . O₂(g) ved 550°C ble brukt for å oksidere prøven. Prøvenavn for de ulike betingelsene er gitt i 4.1. LSCO ble holdt ved disse betingelse inntil vekten viste konstant vekt, det vil si uendret oksygenkonsentrasjon. Ovnen ble så skrudd av og prøvene ble kjølt ned med 3-4°C /min. Målenøyaktigheten er avhengig av type atmosfære og støy i omgivelsene, derfor er helium brukt som inert gass samtidig som at målingene fikk stå over natten for å minimere ytre støy.

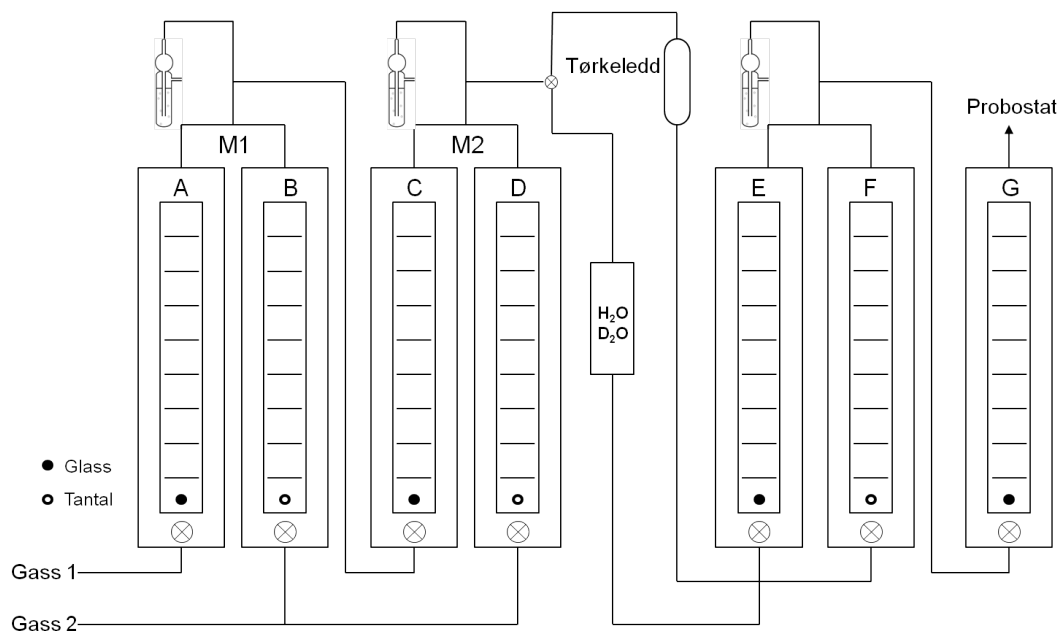
Navn	Atmosfære	Temperatur
LSCO-oks	O ₂ (g)	550°C
LSCO-red	He (g)	900°C

Tabell 4.1: Oversikt over temperatur- og atmosfære benyttet under TG målinger.

4.5 Gassblander

Atmosfæren i målecellen og under TG ble kontrollert ved en gassblander, illustrert i figur 4.7. I denne oppgaven ble O₂ og en inert gass brukt (Ar for målecelle og He for TG) som gass 1 og gass 2. Gassblander besto av 7 strømningsmålere, hvorav 6 ble brukt i denne oppgaven. Den siste strømningsmåleren er tilkoblet et fukteledd som ikke ble benyttet. Strømningsmålerne A-D er koblet i to par som gav mulighet for to trinn av gassblanding, M1 og M2. Et overskudd av hver blanding boblet over i en kolonne av dibutylftalat (B1-B3) og dette sørget for et konstant overtrykk i systemet. Gassblanding M2 ble ført igjennom et tørkeledd bestående av P₂O₅-pulver, før den ble ført inn til prøven.

4.6 Sveipelektronmikroskopi



Figur 4.7: Illustrasjon av gassblander brukt for å kontrollere atmosfæren i målecellen og under TG.

4.6 Sveipelektronmikroskopi

Kornstørrelse ble bestemt med sveipelektronmikroskopi. Kjemisk sammensetning ble undersøkt ved EDS punktanalyse, som innebærer en analyse av karakteristiske røntgenstråler som genereres når elektronene vekselvirker med prøven.

Instrument

Det ble benyttet en FEG-SEM, Quanta 200F, (FEI Company, USA). Mikroskopet har to detektorer for sekundærelektroner; Everhart-Thornley detektor ETD ved høyvakuum og Large-field detektor LFD ved lavvakuum. I tillegg har mikroskopet en detektor for tilbakespredte elektroner, Solid-state detektor SSD, samt Energy-Dispersive detektor EDS for kvantitativ undersøkelse av kjemisk sammensetning.

Eksperimentelt

Før undersøkelse med SEM ble prøven slipt med # 4000 SiC-slipepapir og vasket i isopropanol. En akselerasjonsspenning på 15kV ble brukt.

4.7 Røntgendiffraksjon

Gjennomsnittlig krystalstruktur og faserenhet ble karakterisert ved røntgendiffraksjon (XRD). XRD baseres på Braggspredning som er introdusert i kapittel 2.3.1. Fordi røntgenstråler vekselvirker svakt med prøven kan kinematisk spredning antas^[11]. Ved bruk av referanse i målingene kan celleparametere beregnes med svært god nøyaktighet.

Instrument

Det ble benyttet et Bruker D8 Discover diffraktometer, med monokromatisk Cu-K_{α1}-stråling og Bragg Brentano geometri. Diffraktogrammene ble analysert i programmet EVA (Bruker AXS Inc., USA) og sammenlignet med informasjon fra International Centre for Diffraction Data's database.

Eksperimentelt

En liten del av prøven ble knust i en morter til et fint pulver. Pulveret ble så spredd gjevnt utover på en glassplante ved hjelp av etanol. Al₂O₃ ble brukt som referanse for og korrigere for mulig forskyvning i diffraktogrammet i alle prøver bortsett fra en hvor Si ble brukt. Målinger ble tatt fra 2° til 90° med 0,5 sek/målepunkt.

4.8 Elektronmikrosonde

Mikrosonde er benyttet for å bestemme prøvens støkiometri med høy nøyaktighet. En fokusert elektronstråle ble sendt ned på prøvens overflate. Elektronene vekselvirket med prøven og sendte ut røntgenstråling med energi karakteristisk for grunnstoffene som er i prøven. Både bølglengde og intensitet kan måles med stor nøyaktighet ved å benytte krystalspektrometre kalibrert for grunnstoffene av interesse.

Instrument

Det ble brukt en Cameca SX100 elektronmikrosonde med fem bølglengdedispersive spektrometre, ved geologisk institutt ved universitetet i Oslo. Data ble analysert med et energidispersivt analysesystem fra Bruker.

Eksperimentelt

Prøven ble først støpt i epoxy og så slipt med # 4000 SiC slipepapir og polert med 1/4 μm diamantspray. Et karbonlag ble pådampet for å minimere oppladning under målingene. Fire

4.9 Feilkilder og usikkerhet

ulike områder på prøven ble analysert. Målingene ble utført av Muriel Erambert, forsker ved UiO.

4.9 Feilkilder og usikkerhet

I alle eksperimentelle forsøk gjort i denne oppgaven vil det være usikkerheter. I denne seksjonen er det valgt å trekke frem usikkerhet knyttet til van der Pauw målingene og statistikk brukt for å bestemme usikkerheten i termisk ledningsevne målinger. Det kan også nevnes at på grunn av usikkerhet i kamerakonstanten for 2000FX og ved måling av refleksavstanden (d) i diffraksjonsmønstrene er XRD benyttet for å finne gitteravstander.

4.9.1 Van der pauw målinger

Van der Pauw antar uendelig små punktelektroder i kontakt med prøvens omkrets. De tre oppsettene brukt i denne oppgaven har en endelig kontaktoverflate mellom prøve og elektrode og plasseringen av elektroden er ikke langs prøvens omkrets, men plassert et lite stykke inn på prøven. Van der Pauw utledet en tilnærmet formel for å beregne den relative feilen i resistiviteten som følge av ikke-ideele elektrodeareal og plasseringer. For eksempel er den relative feilen for en punktelektrode plassert en avstand d fra omkrets

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \approx \frac{-l^2}{2D^2\ln 2} \quad (4.6)$$

hvor l er lengden fra prøvens kant inn til kontaktpunktet og D er prøvens diameter. Om flere punktelektroder avviker fra en ideell plassering kan den relative feilen gitt ovenfor summeres over alle elektrodene. MMR Technologies variabel temperatur Hall systemet er det oppsettet brukt i denne oppgaven med størst avstand mellom omkrets og elektrodekontaktpunkt, på 2,7 mm. Med en prøvediameter på 12,5 mm gir dette total relativ feil $\frac{\delta\rho}{\rho} = 0,137$. For å justere for dette er det blitt gjort en kontrollmåling med Lake Shore Hall oppsettet som har mer optimal elektrodoplassering.

4.9.2 Laserflashmålinger

For hver temperatur ble det gjort 3 målinger av både prøven og referanseprøven. C_p og κ ble beregnet for hver måling og gjennomsnittet av de tre verdiene er brukt videre. Videre er standardavviket til κ beregnet for de tre målepunktene. Ved å anta at verdiene for κ ved en temperatur er normalfordelt kan et konfidensintervall for gjennomsnittet beregnes ved en t-distribusjon^[59]. Et 95% konfidensintervall er da beregnet ved

$$\frac{4,303s}{\sqrt{3}} \quad (4.7)$$

som betyr at verdien for κ_{tot} befinner seg med 95% sikkerhet innenfor \pm dette intervallet.

5 Resultater

5.1 Krystallstruktur, støkiometri og kornstørrelse

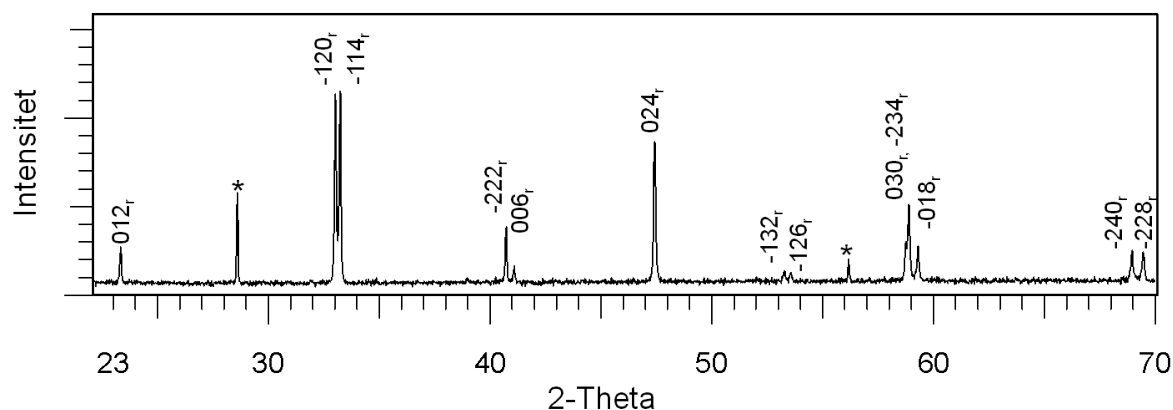
Prøven lagd ved Ural State University, Russland, ble karakterisert ved XRD og elektronmikroskopie for å fastslå krystallstruktur og støkiometri. Kornstørrelse og faserenhet ble undersøkt ved SEM.

5.1.1 Faserenhet og kornstørrelse

Bilder fra SEM viser en gjennomsnittlig kornstørrelse på $4 \mu\text{m}$, målt ved å beregne gjennomsnitt av flere korn langs en rekke i bildet. Analyser i SEM viste at prøven besto av en fase. En prøve viste derimot noen få korn med en mer kobboltrik fase med ukjent støkiometri og krystallstruktur. Fordi dette kun ble observert på en av prøvene som ikke brukes i videre analyser og kornene kun befant seg ved kanten på prøven er det ikke blitt tatt hensyn til denne fasen videre i oppgaven. Prøvens tetthet er beregnet til 93% av teoretisk tetthet.

5.1.2 Krystallstruktur

Figur 5.1 viser diffraktogrammet fra XRD. De smale toppene er i overensstemmelse med en krystallinsk prøve med store korn, som er i samsvar med observasjoner gjort med SEM. Refleksenes posisjon og intensitet samsvarer med et romboedrisk krystallgitter med romgruppe $R\bar{3}^{[45]}$. Bortsett fra toppene som stammer fra referansen (Si), viser diffraktogrammet ingen andre krystallinske faser.



Figur 5.1: Diffraktogram av LSCO. Reflekser tilhørende referansen (silisium) er markert med stjerner.

5.2 Endring av oksygenkonsentrasjon i LSCO

5.1.3 Støkiometri

Tabell 5.1 viser resultatet fra den kjemiske analysen av prøven ved hjelp av elektronmikrosonde. En gjennomsnittlig atomprosent for La, Sr og Co er beregnet etter målinger av fire forskjellige korn. Det er ikke mulig og nøyaktig bestemme prøvens oksygeninnhold med denne metoden. Støkiometri er funnet ved å ta utgangspunkt i et koboltatom per enhet slik at støkiometrien blir $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{CoO}_3$.

Atom	Atomprosent	Støkiometri
La	16,41	0,735 (0,017)
Sr	7,16	0,321 (0,016)
Co	22,33	1 (0,021)

Tabell 5.1: Atomprosent og støkiometri funnet ved mikrosonde. Fire forskjellige korn er blitt analysert og tabellen viser gjennomsnittet av disse målingene. Støkiometriens standardavvik er i parentes.

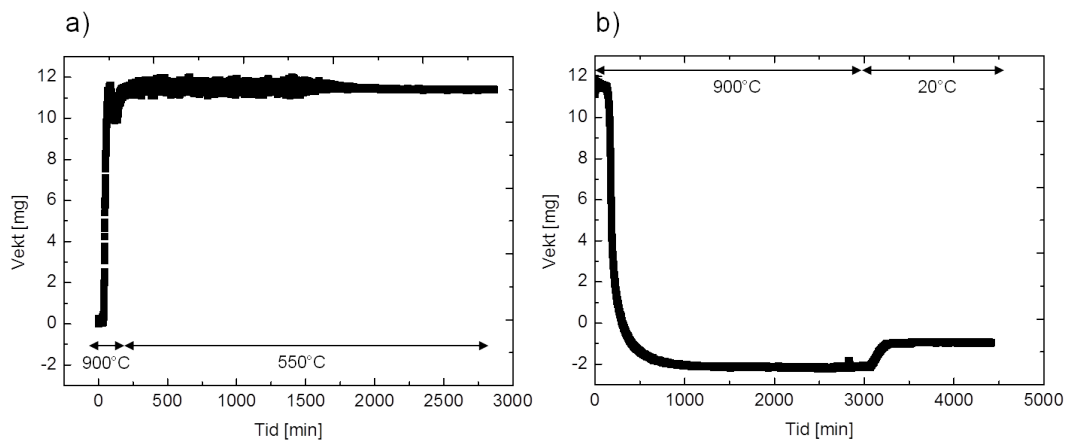
Tabell 5.1 viser at prøvens støkiometri er $\text{La}_{0,74}\text{Sr}_{0,32}\text{CoO}_3$. Et relativt lite standardavvik viser god presisjon i målingene, men ikke nødvendigvis hvor nøyaktige målingene er. Det kan være usikkerheter som gir systematiske feil, som igjen vil gi feil støkiometri. Resultatene fra mikrosonden indikerer interstisielle metallatomer. Det kan også hende at strukturen består av koboltvakanser, som vil gi for mye La og Sr når koboltstøkiometrien settes til 1. På grunn av disse unøyaktighetene er ikke dette blitt diskutert videre i oppgaven.

5.2 Endring av oksygenkonsentrasjon i LSCO

For å undersøke hvordan prøvens termiske ledningsevne er avhengig av oksygenkonsentrasjonen ble prøven behandlet ved ulike temperaturer og oksygentrykk. Termogravimetri ble benyttet for å kontrollere prøvens oksygenkonsentrasjon under endring av temperatur og atmosfære for prøver brukt til strukturkarakterisering og to av prøvene som ble brukt til ledningsevne målinger. For de resterende prøvene ble oksygenkonsentrasjonen endret ved bruk av en elektrokjemisk målecelle beskrevet i seksjon 4.3. Prøvenavn, instrument, atmosfære og temperatur for de ulike prøvene er gitt i tabell 5.2.

Prøver til ledningsevne målinger				
Prøvenavn	Instrument	Atmosfære	Temperatur	δ
LSCO-oks	TG	O ₂ (g)	550°C	≈ 0
LSCO-red-TG	TG	He (g)	900°C	0,15
LSCO-red-MC	Målecelle	He (g)	900°C	-
LSCO-p _{O₂} 10 ⁰	Målecelle	p _{O₂} = 1 atm	900°C	-
LSCO-p _{O₂} 10 ⁻¹	Målecelle	p _{O₂} = 0,11 atm	900°C	-
LSCO-p _{O₂} 10 ⁻²	Målecelle	p _{O₂} = 10 ^{-1,96} atm	900°C	-
Prøver til struktur karakterisering				
Prøvenavn	Instrument	Atmosfære	Temperatur	δ
LSCO-oks	TG	O ₂ (g)	550°C	≈ 0
LSCO-red	TG	He (g)	900°C	0,15

Tabell 5.2: Oversikt over prøvenavn, instrument, atmosfære og temperatur brukt for de forskjellige prøvene.



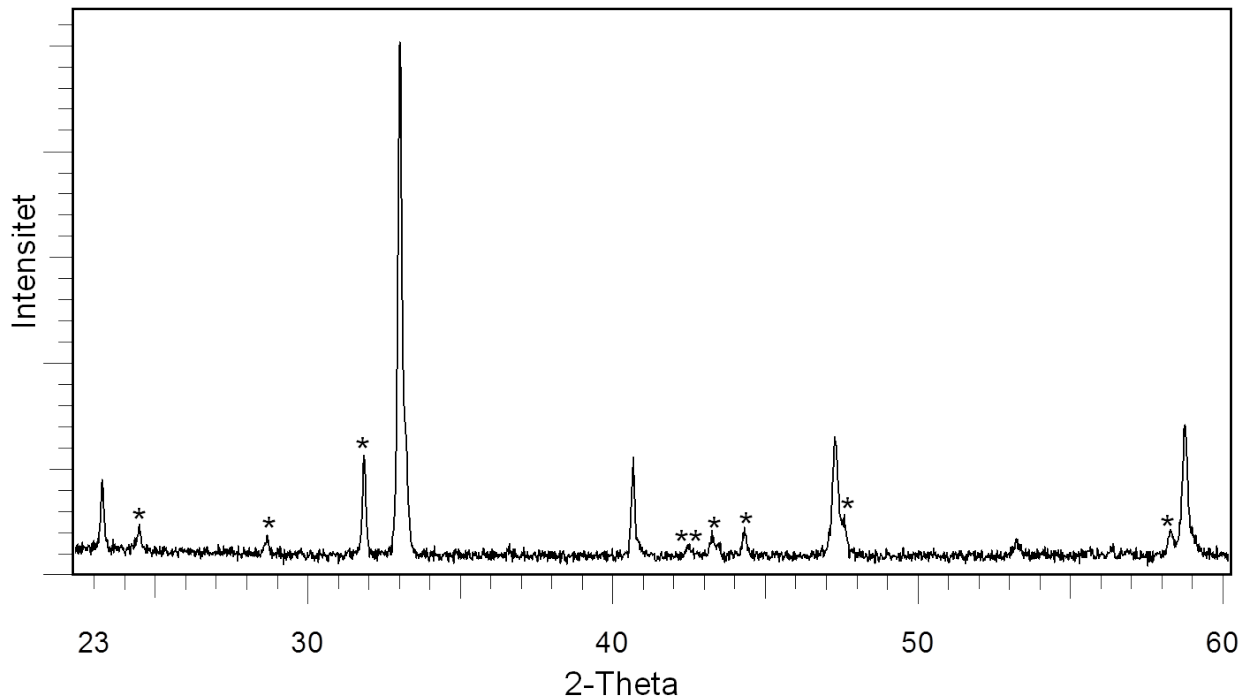
Figur 5.2: Vektendring når prøven går fra a) redusert til oksidert og b) oksidert til redusert. Pilene indikerer tidsintervallene en gitt temperatur ble holdt, inkludert temperaturendringen til gitt temperatur. Variasjonen i vekt i tidsperioden 250 - 1500 min i a) skyldes ytre faktorer (støy).

5.2 Endring av oksygenkonsentrasjon i LSCO

Figur 5.2 a) viser prøvens vektøkning ved inntak av oksygen. Den omvendte prosessen hvor oksygen går ut av prøven og fører til høyere oksygenvakanskonsentrasjon (δ øker) er vist i 5.2 b). Pilene viser tidsintervallet hvor gitt temperatur ble holdt. Tidsintervallet inkluderer også tiden hvor temperaturen endrer seg fra foregående til gitt temperatur. Under oksidering ble prøven holdt ved 550°C inntil likevekt ble oppnådd. Etter 1750 min er det mindre støy i målingene, dette er fordi det var natt som innebærer at det er færre forstyrrelser fra omgivelsene. I reduserende atmosfære (figur 5.2 b), øker oksygeninnholdet noe under nedkjøling fra 900°C til RT. Det er mindre gunstig med vakanser ved lavere temperaturer og derfor vil noe oksygen gå inn igjen i prøven. For å beregne δ er det blitt tatt utgangspunkt i at prøven har støkiometri $\text{La}_{0,74}\text{Sr}_{0,32}\text{CoO}_{3-\delta}$, etter resultater fra elektronmikrosonden. Det er så antatt at for oksidert prøve er $\delta \approx 0$. For LSCO-red-TG blir da $\delta \approx 0,15$.

Fordi atmosfæren ikke kan endres under laserflashmålingene var det viktig og finne et temperaturintervall hvor $[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ holder seg uendret under målingene. For å bestemme maksimal temperatur som kan brukes ble det gjort termogravimetrisk målinger ved ulike temperaturer under skifting av atmosfære fra oksygen til helium. Ved 400°C ble det ikke observert noen vektforandring i prøven etter tre døgn, og ble derfor satt som øvre temperatur for målinger av termisk og elektrisk ledningsevne.

For prøvene hvor oksygenkonsentrasjonen ble endret i en målecelle er det vanskelig og kvantitativt vite prøvens oksygeninnhold. Målecellen hadde færre lekkasjer enn oppsettet for TG og det antas derfor at partialtrykket for oksygen var lavere under reduksjon med helium i målecellen enn ved TG. Prøver som ble redusert i målecellen vil derfor ha høyere $[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ enn den som ble redusert i TG. Ved lavere p_{O_2} øker også sjansen for dekomponering av LSCO. Figur 5.3 viser diffraktogram av LSCO-red-MC etter reduksjon i målecellen. Figuren viser at strukturen var blitt kubisk, som vil bli diskutert senere. I tillegg til refleksene for LSCO var det ekstra topper som viser at prøven hadde begynt å dekomponere til LaSrCoO_4 , som er rapportert som produkt av LSCO dekomponering^[42?]. En svak topp antyder også at noe ble dekomponert til CoO. På grunn av dette er ikke rene inerte gasser brukt videre for endring av $[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ i målecellen. Det ble ikke observert dekomponering ved reduksjon ved TG. Dette er på grunn av lekkasjer i oppsettet, som fører til høyere p_{O_2} enn under reduksjon i målecelle.



Figur 5.3: Diffraktogram fra LSCO-red-MC. Reflekser merket med * tilhører LaSrCoO_4 og viser dekomponering av prøven. Refleks markert med ** kan stamme fra CoO_6 . Reflekser uten markør tilhører $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$.

5.3 Strukturkarakterisering med hensyn på δ

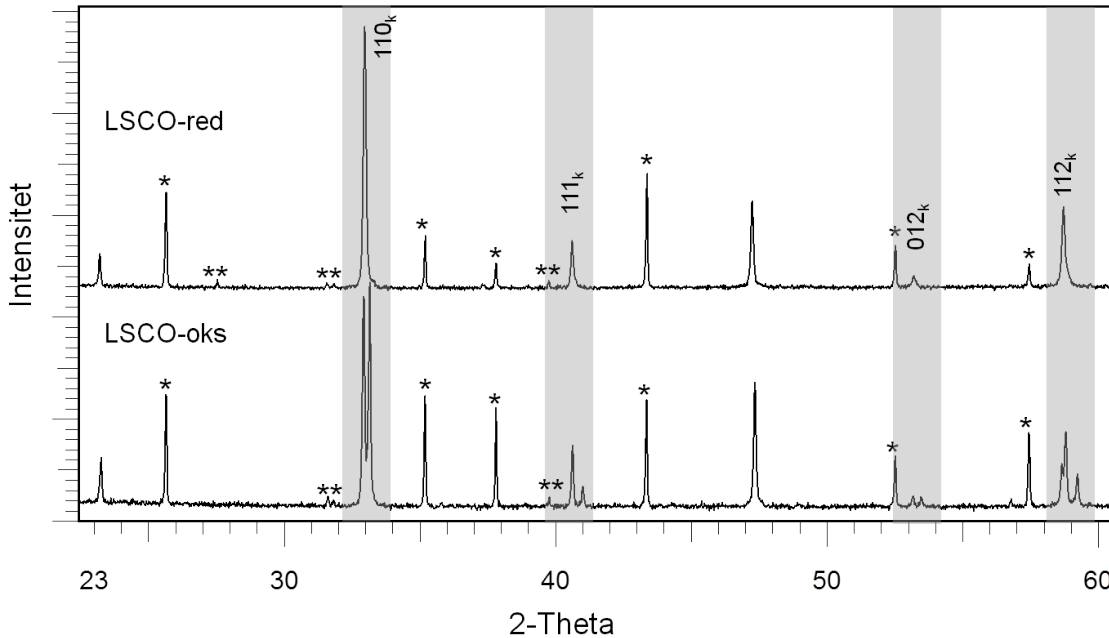
I denne seksjonen sammenlignes LSCO-red og LSCO-oks og de strukturelle forskjellene mellom prøvene er undersøkt ved XRD og TEM.

5.3.1 Røntgendiffraksjon

Røntgendiffraksjon ble brukt for å undersøke gjennomsnittlig struktur i de to prøvene med henholdsvis $\delta \approx 0,15$ og $\delta \approx 0$. Figur 5.4 viser at LSCO-red ($\delta \approx 0,15$) har kubisk struktur og LSCO-oks ($\delta \approx 0$) har trigonal struktur. Dette kan sees ved en splitting toppene $(110)_k$, $(111)_k$, $(012)_k$ og $(112)_k$ i LSCO-oks som ikke er tilstede i LSCO-red. De aktuelle toppene er markert med et farget område i figuren. Noen d-verdier er listet opp i tabell 5.3. Tabellen viser at enhetscellen til LSCO-red er større enn den pseudokubiske enhetscellen til LSCO-oks. Noen ekstra topper markert med to stjerner i figur 5.4 kan vise antydning til dekomponering til LaSrCoO_4 , men både antall topper og den svake intensiteten gjør det vanskelig og usikkert å identifisere dem. Dekomponering av LSCO skjer ikke under oksidering, og LaSrCoO_4 bør

5.3 Strukturkarakterisering med hensyn på δ

dermed ikke være tilstedet i LSCO-oks. De ekstra reflekserne kan også skyldes forurensinger fra platinakurven brukt i oppsettet for TG.

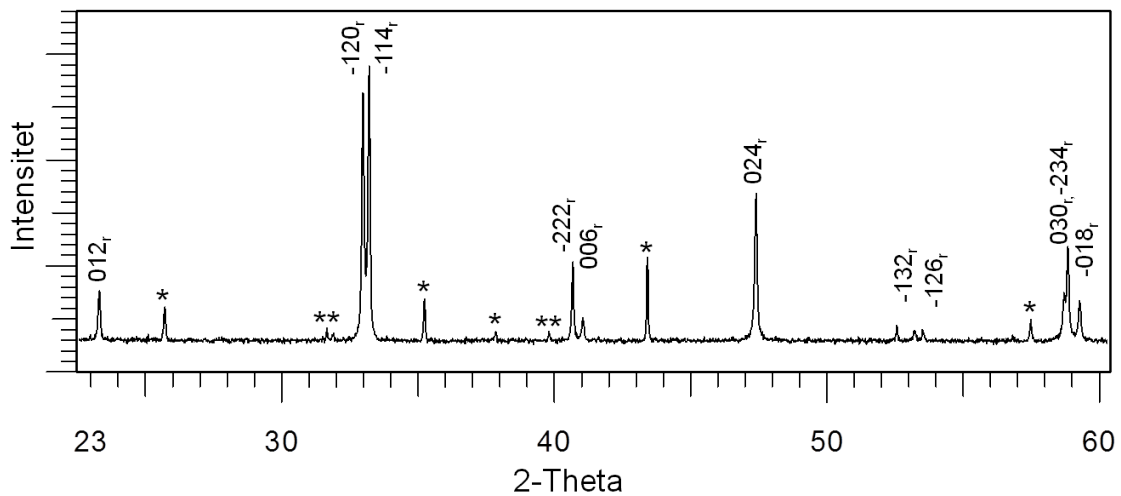


Figur 5.4: Diffraktogram av LSCO-red og LSCO-oks, begge behandlet i TG. Al_2O_3 er brukt som referanse, tilhørende reflekser er markert med *. Reflekser uten markør tilhører LSCO. LSCO-oks viser splitting av $(110)_k$, $(111)_k$, $(012)_k$ og $(112)_k$ som er markert med grå bakgrunn. ** markerer svake uidentifiserte reflekser tilstede i begge prøvene.

For å avkrefte at strukturforskjellen mellom de to prøvene skyldes forskjellig temperaturbehandling ble en prøve som først var blitt oksidert ved 550°C varmet opp og holdt ved 900°C i tre timer i O_2 , for så og avkjøles med samme hastighet som LSCO-red. Hvis den kubiske strukturen til LSCO-red skyldes rask nedkjøling fra 900°C burde også den oksiderte prøven som var blitt holdt ved 900°C vise en kubisk struktur tross høyere oksygeninnhold. Figur 5.5 viser at prøven fremdeles hadde romgruppe $R\bar{3}$ og at forskjell i struktur ikke skyldes forskjellig temperaturbehandling, men forskjell i oksygeninnhold.

Plan	LSCO-red	LSCO-oks	
$\{100\}_k$	3,843	3,835	
$\{110\}_k$	2,718	2,721	2,703
$\{111\}_k$	2,220	2,219	2,200

Tabell 5.3: Tre d-verdier fra LSCO-red og LSCO-oks. LSCO-oks er trigonal og vil derfor ha to forskjellige verdier for $\{110\}_k$ og $\{111\}_k$ indekstert med hensyn på en pseudokubisk enhetscelle.



Figur 5.5: Diffraktogram av LSCO-oks varmet opp og holdt ved 900°C i tre timer. Avkjølingshastighet lik som for LSCO-red. Al_2O_3 er brukt som referanse og tilhørende reflekser er markert med *. Reflekser uten markør tilhører LSCO-red. ** markerer svake uidentifiserte reflekser.

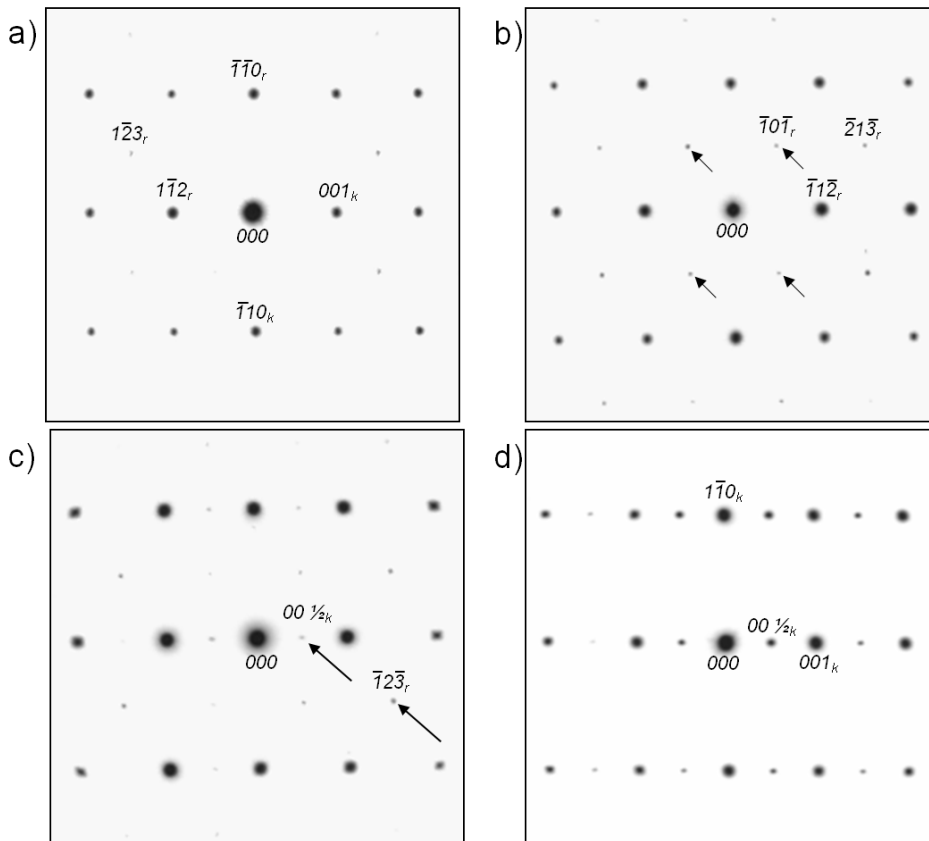
5.3.2 Transmisjonselektronmikroskopi

LSCO-red og LSCO-oks ble studert i TEM i både avbildning (BF og HRTEM) og diffraksjonsmodus (SAD). BF-avbildning av de to prøvene viste ingen tydelige strukturelle forskjeller, hverken for ioneetsede- eller pulverprøver. I diffraksjonsmodus kommer det frem to tydelige forskjeller mellom de to strukturene som vil bli presentert i denne seksjonen. På grunn av overstrukturen observert i LSCO-red er LSCO-red blitt undersøkt i større grad enn LSCO-oks.

Litteraturen rapporterer tvillinger i $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sr}, \text{Ca}$)^[51,50,60]. Det ble ikke observert tvillinger i denne oppgaven.

Trigonal og kubisk struktur

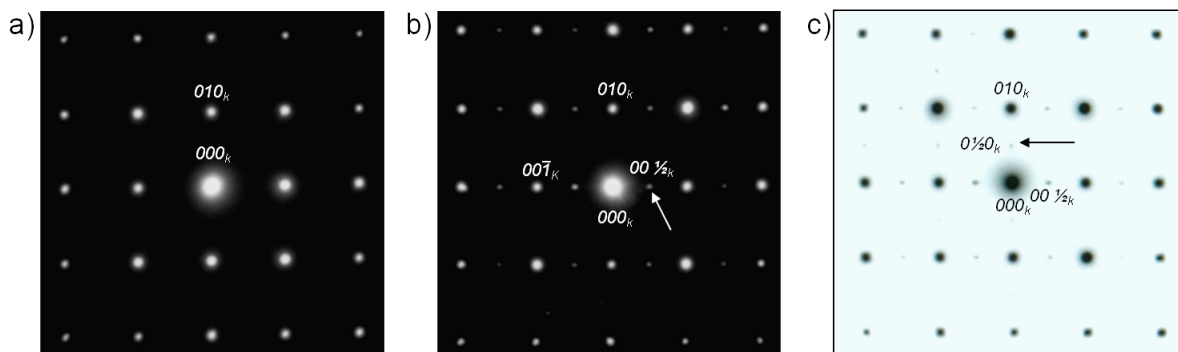
Den trigonale og den kubiske strukturen til LSCO kan skilles ved at det i det romboedriske gitteret ikke er 90° mellom 100_k og 010_k . Når vinkelen likevel er veldig nær 90° , som i LSCO, er det lettere å skille de ved at $R\bar{3}$ har $1\bar{2}3_r$ -type reflekser tilstede i $[\bar{1}11]_r$ projeksjonen. Figur 5.6 viser at disse refleksene er tilstede i både LSCO-red og LSCO-oks. Altså er det trigonale faser også i LSCO-red, selv om dette ikke kom frem fra resultater fra XRD. Det tyder på at den kubiske strukturen likevel er dominerende. De fire markerte refleksene i 5.6 b) er kinematisk utslukkede reflekser som kommer frem på grunn av dynamisk spredning. Reflekser indeksert med $00\frac{1}{2}_k$ stammer fra overstruktur som omtales mer i neste avsnitt. Fra disse resultatene er det vanskelig å fastslå størrelsen på de trigonale domenene. Det er heller ikke blitt gjort mange nok undersøkelser av LSCO-red til å bestemme mengde trigonale domener.



Figur 5.6: Inverterte SAD-bilder sett langs $[\bar{1}11]_r$ eller tilsvarende $[110]_k$. a) bilde av LSCO-oks, b)-d) bilder av LSCO-red. a)-c) viser reflekser i samsvar med romgruppen $R\bar{3}$. c) og d) viser overstrukturreflekser. Pilene i b) viser reflekser som skyldes dynamisk spredning.

Overstruktur

Figur 5.7 viser karakteristiske diffraksjonsbilder fra LSCO-oks og LSCO-red sett ned langs $[100]_k$ soneaksen. I LSCO-oks ses kun de refleksene som er forventet ut ifra både en kubisk og trigonal struktur. Figur 5.7 b) og c) viser diffraksjonsmønster fra LSCO-red. I tillegg til de forventede refleksene som er i 5.7 a), er det ekstra refleks som tyder på en overstruktur. En ekstra refleks er markert med pil i 5.7 og er indeksert $00\frac{1}{2}k$ som tyder på en dobling av enhetscellen i kun en retning. 5.7 b) viser $0\frac{1}{2}0_k$ type reflekser i tillegg til $00\frac{1}{2}k$ type, men med ulik intensitet. Dette kan tyde på at det er ulike domener som har dobling i henholdsvis **b** og **c**-aksen som fører til at både $00\frac{1}{2}k$ og $0\frac{1}{2}0_k$ er tilstede i diffraksjonsmønsteret. For å undersøke dette ble det utført HRTEM på et område med overstruktur. Denne overstrukturen var tilstede i både den ioneetsede og knuste prøven, og er derfor ikke et resultat av ioneetsing. For å undersøke hyppigheten ble flere korn undersøkt, og overstrukturen ble funnet i omtrent halvparten av kornene. Over 10 korn ble undersøkt i LSCO-oks, hvor ingen viste overstruktur. Figur 5.6 c) viser at overstrukturen i LSCO-red er observert samtidig med trigonal fase. Fordi ordningen som gir ekstra refleks er veldig lokal er det vanskelig å si med SAD om overstrukturen er knyttet til den trigonale strukturen eller om det er diffraksjonsbidrag fra den kubiske strukturen med overstruktur. Figur 5.6 d) viser diffraksjonsmønster fra et kubisk område som inneholder overstruktur. Dette betyr at overstrukturen er tilstede i de kubiske områdene i LSCO-red.



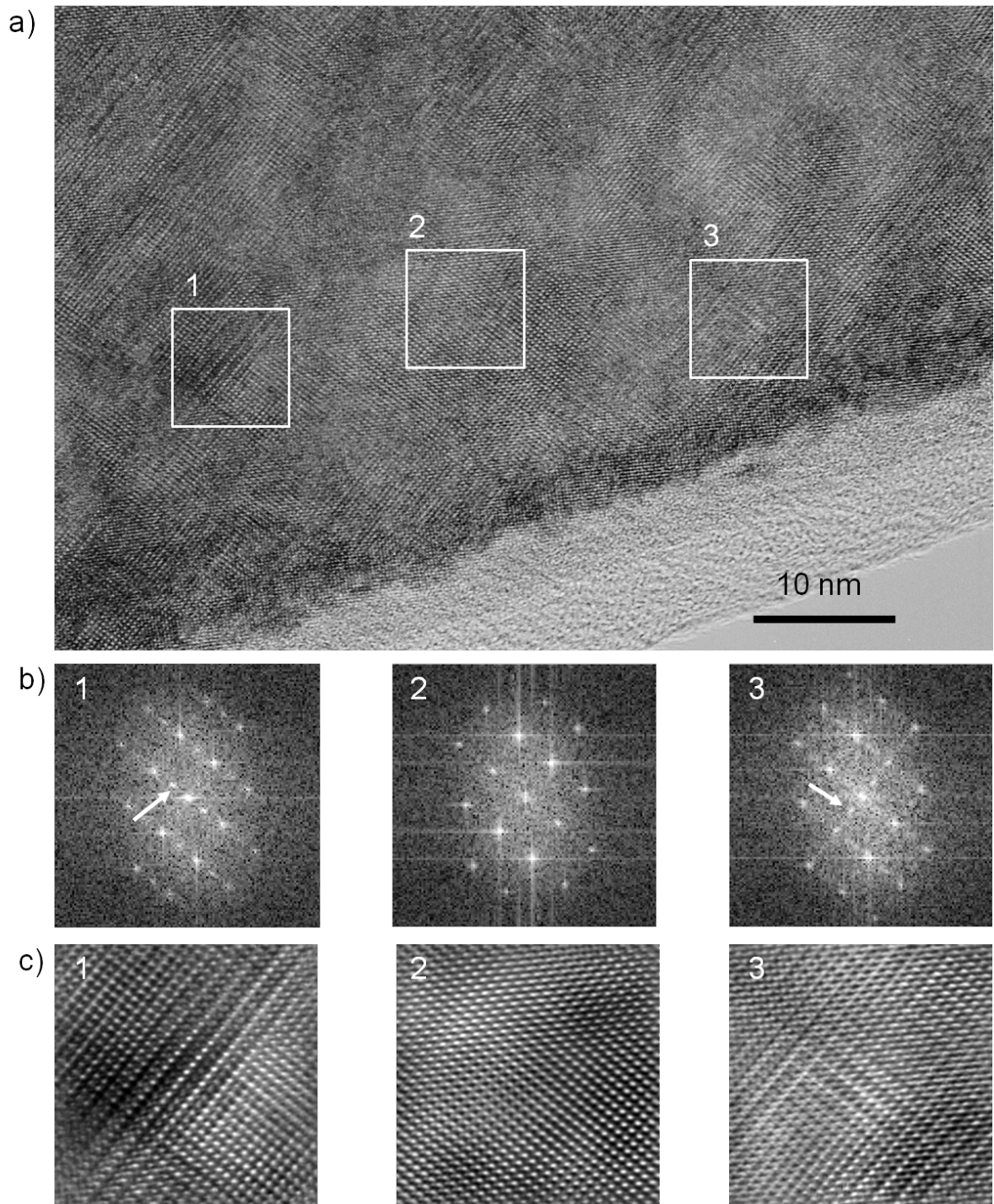
Figur 5.7: SAD-bilder langs $[100]_k$ soneakse i a) LSCO-oks, b) og c) LSCO-red. Ekstra refleks i b) indeksert $00\frac{1}{2}k$ er markert med pil. c) Viser både $00\frac{1}{2}k$ og $0\frac{1}{2}0_k$ hvor sistnevnte er markert med en pil.

Figur 5.8 viser resultater fra HRTEM av et korn som ved SAD viste overstruktur. For og tydelig kunne se både $00\frac{1}{2}k$ og $0\frac{1}{2}0_k$ er kornet orientert langs $[100]_k$ soneakse (5.8 a)). HRTEM i fig 5.8 viser kornet og den amorf kanten mot hullet av prøven. For å identifisere hvilke områder som gir opphav til ekstra refleks er det blitt gjort fouriertransformering (FFT) av bildet ved bruk av programmet Digital Micrograph. Fouriertransformering av tre forskjellige områder er vist i figur 5.8 b). De tre forskjellige områdene er markert med 1, 2 og 3 i 5.8 a), og er forstørret i 5.8 c). Område 2 viser ingen ekstra refleks, mens område 1 og 3 har ekstra refleks som er markert med piler på bildet. Områdene 1 og 3 gir refleks som går langs henholdsvis $[010]_k$ og $[001]_k$ sett ned langs $[100]_k$ -soneaksen 5.8. c) viser at alle tre områdene

5.3 Strukturkarakterisering med hensyn på δ

ser strukturelt forskjellige ut. Område 1 og 3 inneholder gitter som går i hver sin retning og har en dobbel periodisitet i forhold til område 2. Hvorvidt denne doblingen kommer tydelig frem varierer over områdene som gir ekstra reflekser i FFT. Dette kan skyldes at det er en lavere mengde [$v\ddot{O}$] som har ordnet seg eller at det er områder over eller under som ikke har denne ordningen. Bilder fra HRTEM viser at domenene har en størrelsesorden på ned til 5 nm og er små i forhold til kornstørrelsen på 4 μm .

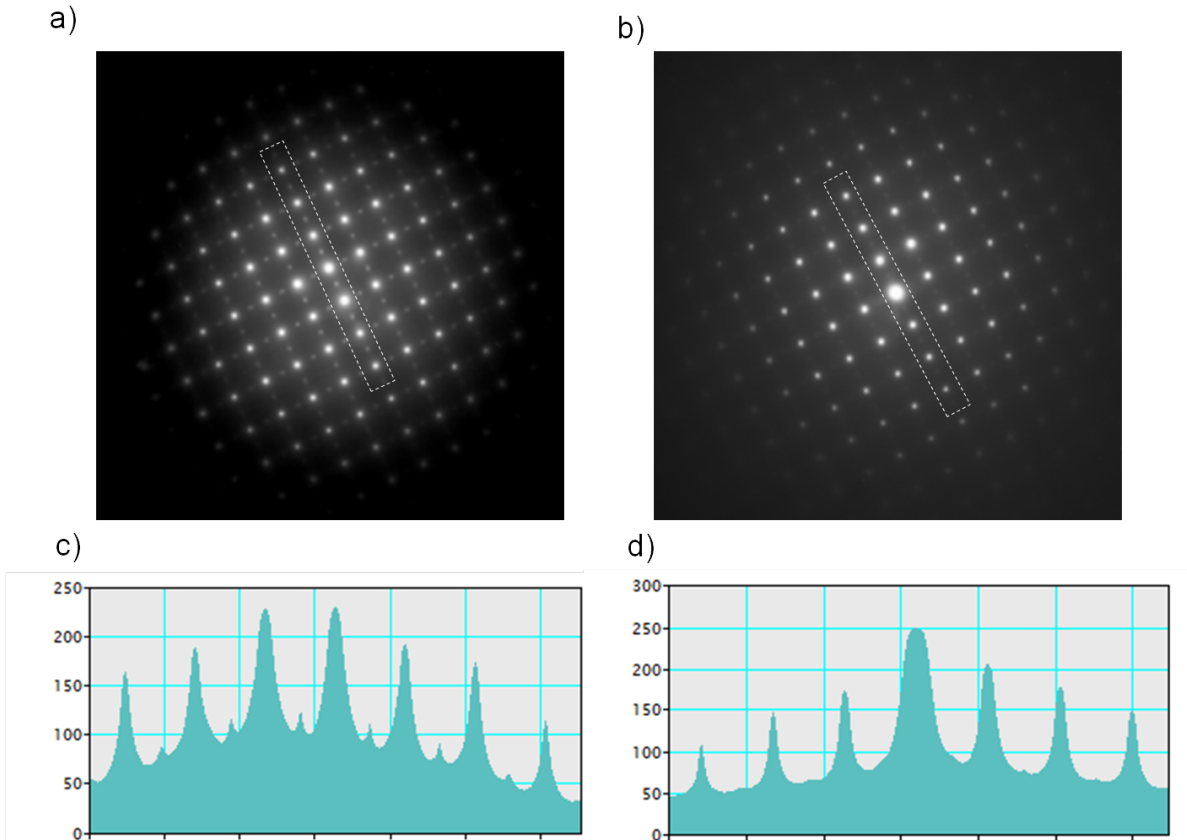
For undersøkelse av effekten av reduksjon i målecelle sammenlignet med reduksjon i oppsettet for TG ble prøver redusert med begge oppsettene. Prøvene fra målecelle ble tatt ut av ovnen ved 200°C og fikk en raskere avkjøling enn prøvene redusert i oppsett for TG. Undersøkelse av prøvene viste at det var færre korn som viste en overstruktur i SAD-bildene i prøven som ble redusert i målecellen. Dette kan skyldes den raske nedkjølingen, men forskjell som følge av TEM-prøvepreparering kan ikke utelukkes.



Figur 5.8: a) Høyoppløsningsbilde tatt langs $[100]$ soneakse i LSCO-red. b) Fouriertransformering av bildet. Reflekser som stammer fra overstruktur er markert med en pil. c) Filtrede bilder av områdene markert i a).

5.3.3 In-situ oppvarming av LSCO-red

For å undersøke hvordan overstrukturen påvirkes av temperatur ble LSCO-red oppvarmet in-situ i JEOL 2010FX. Det samme kornet som ble avbildet ved hjelp av HRTEM (figur 5.8) ble studert under varmebehandlingen. Diffraksjonsmønsteret av dette kornet før oppvarming er vist i figur 5.9. Her vises tydelig reflekser av typen $0\frac{1}{2}0_k$ og $00\frac{1}{2}k$.



Figur 5.9: a) og b) diffraksjonsmønster langs soneakse $[100]_k$ ved henholdsvis RT og 400°C . c) og d) viser refleksenenes intensiteten i området som er markert i henholdsvis a) og b).

Under oppvarming av prøven ble det observert en gradvis reduksjon i overstrukturefleksenenes intensitet. Ved 400°C (figur 5.9 b) er både $0\frac{1}{2}0_k$ og $00\frac{1}{2}k$ sterkt svekket i intensitet. For å tydeliggjøre forskjellen i intensiteten til overstrukturefleksene ved de to forskjellige temperatuorene er det gjort en linjeskanning av en rekke med reflekser. De stiplede linjene i 5.9 a) og b) viser hvilke områder som er blitt skannet og resultatet er vist i c) og d). På begge bildene er intensiteten sterkest nær sentralstrålen og de sterkeste refleksene kommer fra hovedstrukturen $\langle 100 \rangle_k$. 5.9 c) viser noen mindre topper i mellom de sterke og disse svarer til intensiteten til refleksene fra overstrukturen. Forholdet mellom reflekser fra overstruktur og ”vanlig” struktur er 14% ved RT og 3% ved 400°C .

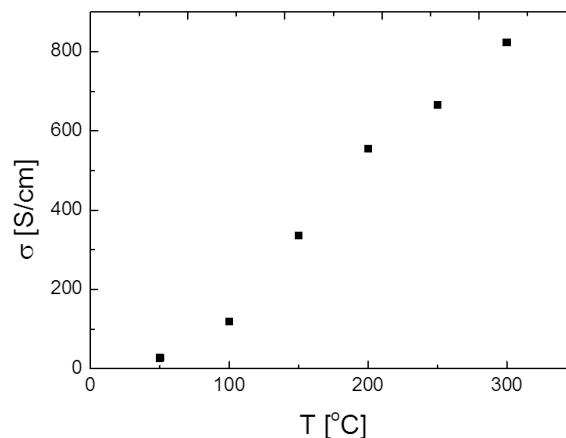
Etter rask nedkjøling fra 400°C kom ikke overstrukturefleksene tilbake. For å sjekke om de ville komme tilbake over tid ble prøven holdt ved 50°C i en time uten at dette gav noen

intensitetsøkning.

5.4 Elektrisk ledningsevne, σ

5.4.1 σ målt for LSCO-red og LSCO-oks

Måling av σ for prøven som ble redusert i TG (LSCO-red-TG) ble gjort på MMR Technologies variabel temperatur Hall system. Dette oppsettet ble kun benyttet på denne prøven på grunn av kontaktproblemer mellom prøver og elektrode. Fordi elektrodene var plassert et stykke inn på prøven, ble verdiene justert for å ta hensyn til dette. Det ble gjort ved å måle σ ved romtemperatur på Lake Shore Hall oppsettet, og så bruke forholdet mellom de to målingene for å justere verdiene. Det ble antatt at forholdet var konstant som funksjon av T . Forholdet brukt for å justere for geometri var 0,85, som ved høyere temperaturer gir en endring på over 100 S/cm. Om det ble gjort noen målefeil ved RT vil det derfor gi store utslag ved høyere temperaturer. Dette vil igjen kunne gi feil når κ_e beregnes i videre resultater. Resultatet fra målingene er vist i figur 5.10, hvor σ øker fra 28 S/cm ved 50°C til 823 S/cm ved 300°C .



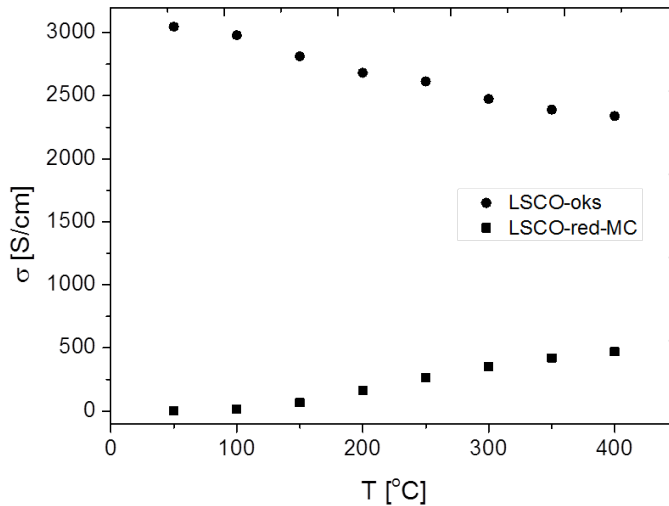
Figur 5.10: Elektrisk ledningsevne i LSCO-red-TG. Grunnet elektrodens geometri er verdiene korrigert deretter.

På grunn av kontaktproblemer mellom prøver og MMR Technologies variabel temperatur Hall system, ble σ for LSCO-oks målt i målecelle. Etter målingene ble prøven redusert i målecellen med samme betingelser som i TG (LSCO-red-MC) og σ ble målt direkte etterpå. Figur 5.11 viser σ som funksjon av temperatur for målinger av LSCO-oks og LSCO-red-MC fra 50°C til 400°C med 50°C temperaturintervaller.

LSCO-oks viser en mye høyere ledningsevne enn LSCO-red-MC og LSCO-red-TG. Dette kan forklares ved at LSCO-oks har en høyere elektronhullkonsentrasjon og dermed flere ladningsbærere. LSCO-red-MC og LSCO-red-TG har en temperaturavhengighet som er karakteristisk for en halvleder og ligner på målinger gjort av $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$ ^[61]. LSCO med $\delta \approx 0$ viser

5.4 Elektrisk ledningsevne, σ

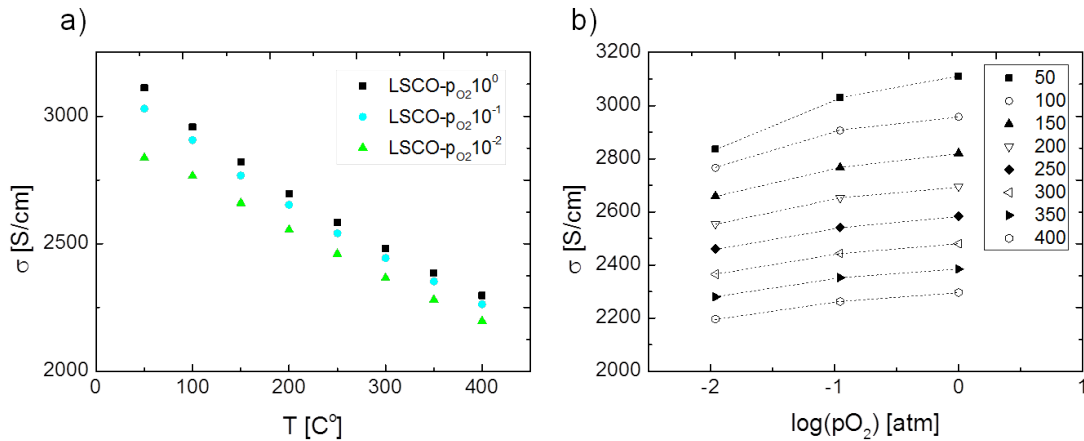
en ledningsevne typisk for metaller og karakteristikken ligner tidligere rapporterte målinger av $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ ^[61]. Målingene av σ for $x = 0,3$ og $x = 0,1$ kan forklares ved at en økt substitusjon vil gi flere ladningsbærere og ledningsevnen øker deretter. Forskjellen mellom LSCO-oks og LSCO-red forklares av sammenhengen mellom $[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ og $[h^{\bullet}]$ gitt i ligning 2.29. En høy verdi for $[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ vil bety lav $[h^{\bullet}]$ og dermed også lav σ .



Figur 5.11: Elektrisk ledningsevne i LSCO-oks og LSCO-red-MC.

5.4.2 σ målt for LSCO- p_{O_2}

Figur 5.12 viser ledningsevnen til prøvene $\text{LSCO-}p_{\text{O}_2}10^0$, $\text{LSCO-}p_{\text{O}_2}10^{-1}$ og $\text{LSCO-}p_{\text{O}_2}10^{-2}$ som funksjon av temperatur (a) og p_{O_2} (b). σ reduseres med minkende oksygentrykk, for eksempel er σ for $\text{LSCO-}p_{\text{O}_2}10^0$ 3111 S/cm ved 50°C, mens σ for $\text{LSCO-}p_{\text{O}_2}10^{-2}$ er 2836 S/cm. Dette gir en forskjell på 275 S/cm for de to prøvene ved 50°C, ved 400°C er forskjellen mellom prøvene 100 S/cm. Altså er forskjellen i elektrisk ledningsevne for de to prøvene mindre ved høyere temperaturer. Figur 5.12 viser at dette også gjelder for $\text{LSCO-}p_{\text{O}_2}10^{-1}$.



Figur 5.12: Elektrisk ledningsevne i LSCO- $p_{O_2}10^0$, LSCO- $p_{O_2}10^{-1}$ og LSCO- $p_{O_2}10^{-2}$. a) σ med hensyn på temperatur og b) σ med hensyn på p_{O_2} , veiledende linjer er lagt til.

5.5 Termisk ledningsevne, κ

Ved bruk av referanseprøve er spesifikk varmeledningsevne, C_p , beregnet for alle målepunkter som er målt under oppvarming av prøvene. Med kjent C_p er termisk ledningsevne beregnet etter ligning 2.17. For beregning av det elektriske bidraget til ledningsevnen, κ_e , er ligning 2.23 brukt med $L_e = 2,44 * 10^{-8} \text{ W } \Omega\text{K}^{-2}$. I figurene 5.13 og 5.14 er κ_e trekt fra κ_{tot} og viser derfor κ_f .

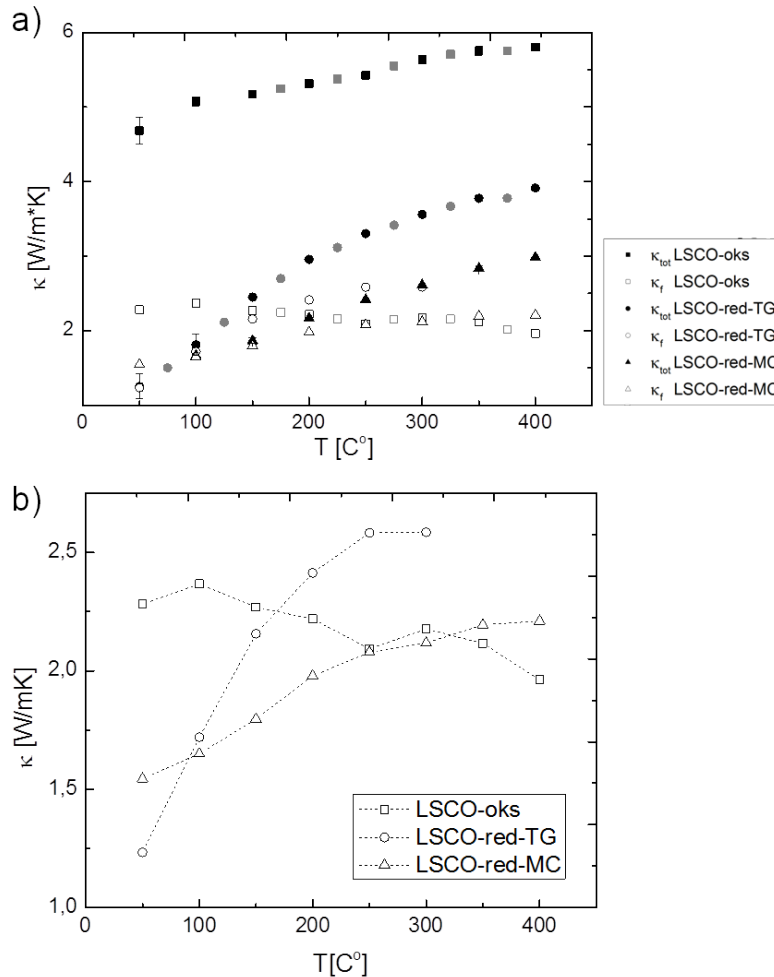
5.5.1 κ målt for LSCO-red og LSCO-oks

Figur 5.13 a) viser κ_{tot} og κ_f for den oksiderte (LSCO-oks) og de reduserte prøvene (LSCO-red-MC og LSCO-red-TG). Punkter som er målt under nedkjøling av prøven er markert med en lysere farge, og viser at ingen irreversibel forandring som påvirker κ_{tot} har skjedd ved oppvarming til 400°C. LSCO-oks og LSCO-red-TG har kjent mengde oksygenvakanser ($\delta \approx 0$ og $\delta \approx 0,15$), mens LSCO-red-MC har en høyere mengde oksygenvakanser enn LSCO-red-TG og noe av prøven har dekomponert til LaSrCoO_4 . LSCO-oks har en høyere total termiske ledningsevne enn de reduserte prøvene. Dette er i hovedsak på grunn av en høyere elektrisk ledningsevne i LSCO-oks. LSCO-red-TG har høyere verdi for κ_{tot} enn LSCO-red-MC, dette kan forklares ved at LSCO-red-MC har høyere $[v_{O^{\bullet\bullet}}]$ enn LSCO-red-TG og derfor har lavere σ . Dekomponering av LSCO-red-MC har gitt områder med annen struktur i prøven, og disse områdene vil også fungere som spredningssenter og kan bidra til å redusere κ_{tot} ytterligere.

Figur 5.13 b) viser κ_f for den oksiderte (LSCO-oks) og de reduserte prøvene (LSCO-red-MC og LSCO-red-TG). Ved lavere temperaturer har LSCO-red-TG lavere verdi for κ_f , men etter hvert som temperaturen øker til 200°C ligger den over κ_f for LSCO-oks. Usikkerheter i målinger av σ for LSCO-red-TG vil gi større utslag ved høyere temperaturer, og kan dermed gi feil verdier av κ_f . På grunn av dette er det usikkert om forskjellen i κ_f for LSCO-red-TG

5.5 Termisk ledningsevne, κ

og LSCO-oks ved høyere temperaturer skyldes en reell effekt eller målefeil. For de reduserte prøvene vil $\kappa_{tot} \approx \kappa_f$ ved $T < 150^\circ\text{C}$. Forskjell i temperaturavhengighet for LSCO-oks (minker med økning i T) og reduserte prøver (øker med økning i T) er derfor reell og kan skyldes forskjellige spreningsmekanismer i prøvene. Temperaturavhengigheten til κ_f for de reduserte prøvene vil bli diskutert senere.

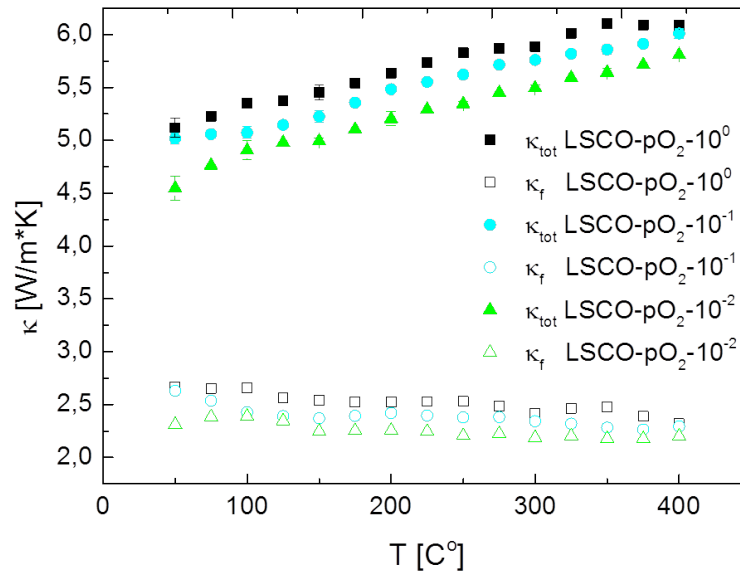


Figur 5.13: Termisk ledningsevne målt for LSCO-oks, LSCO-red-TG og LSCO-red-MC, a) κ_{tot} og κ_f , b) κ_f . Punkter målt ved nedkjøling er markert med en lysere farge. Der usikkerheten er større enn punktet er den indikert.

5.5.2 κ målt for LSCO-pO₂

Figur 5.14 viser målinger av κ_{tot} og verdier beregnet for κ_f som funksjon av temperatur for prøvene LSCO-pO₂10⁰, LSCO-pO₂10⁻¹ og LSCO-pO₂10⁻². Der usikkerheten ved målingen av κ_{tot} er større enn punktet i figuren er feilmarginen indikert. Prøvene som har oppnådd likevekt

ved lavere oksygenpartialtrykk vil ha en større konsentrasjon av oksygenvakanser. Figur 5.14 viser at en nedgang i κ_{tot} ved økt $[v_{O^{\bullet\bullet}}]$ ikke bare er grunnet en nedgang i σ , men at også κ_f reduseres og at denne reduksjonen minker ved høyere temperatur ($T > 350^\circ\text{C}$).

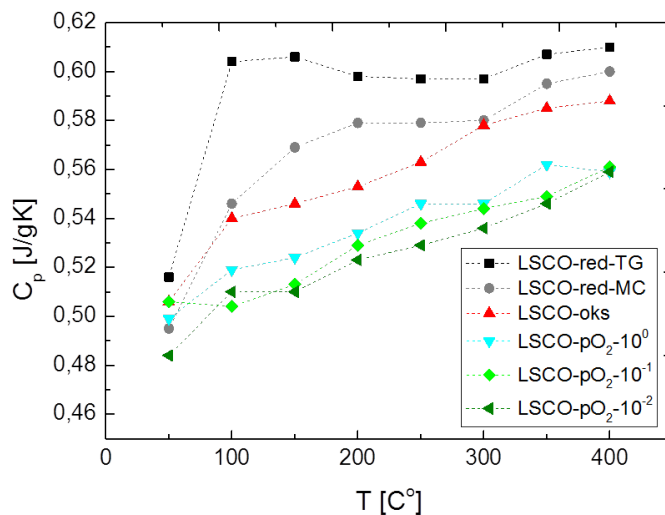


Figur 5.14: Termisk ledningsevne målt for prøvene LSCO- $p_{O_2}10^0$, LSCO- $p_{O_2}10^{-1}$ og LSCO- $p_{O_2}10^{-2}$.

5.5.3 Spesifikk varmeledningsevne beregnet fra laserflashmålinger

Figur 5.15 viser verdier for C_p som funksjon av temperatur. Figuren viser ingen sammenheng mellom $[v_{O^{\bullet\bullet}}]$ og C_p . Ved 50°C har alle prøvene tilnærmet lik verdi for C_p , men ved 100°C er differansen mellom verdien for LSCO-red-TG og $p_{O_2}10^{-1}$ på $\approx 0,10$ J/gK. Om dette er grunnet unøyaktighet i måling av prøven eller referansen, eller om forskjellen er grunnet materialet er vanskelig å si. κ_{tot} er direkte proporsjonal med verdiene som beregnes for C_p igjennom ligning 2.17. Hvor stor påvirkning forskjellene i C_p har på κ_{tot} blir diskutert senere.

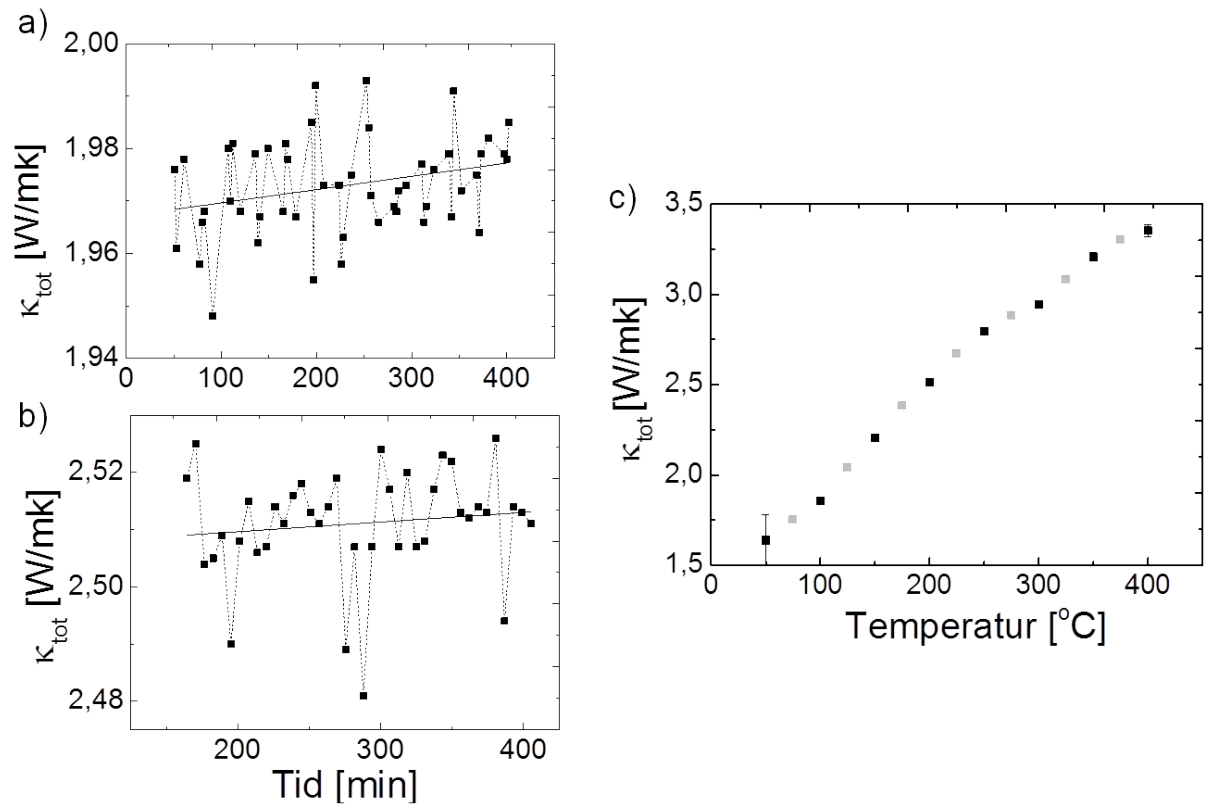
5.5 Termisk ledningsevne, κ



Figur 5.15: Spesifikk varmekapasitet beregnet ved bruk av referanseprøve i laserflash for alle målte prøver.

5.5.4 Termiske målinger på bråkjølt prøve

Undersøkelse av effekten av temperatur på overstruktur under oppvarming i TEM gav grunn til å tro at overstrukturen ikke ordner seg i like stor grad ved rask nedkjøling fra 400°C, sammenlignet med en sakte nedkjøling av prøven. For å undersøke om en eventuell ordning påvirker den termiske ledningsevnen ble det preparert en prøve som først ble redusert i He for så å bli bråkjølt fra 900°C til rom temperatur. Dette ville gi en prøve med høy $[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$, men med trolig lite overstruktur på grunn av den korte nedkjølingstiden. Under bråkjølingen sprakk prøven og sølvlim ble brukt for å holde den sammen under målingene. Fordi sølvlimet kun ble brukt på undersiden og oversiden av prøven, og målingen blir gjort uniformt over hele prøven, har dette sannsynligvis ingen innvirkning på resultatet. Det ble utført målinger ved henholdsvis 100°C og 200°C i over 3 timer, resultatene er vist i figur 5.16 a) og b). Målingene viser veldig tilfeldig spredte målinger som gir en indikasjon på en svak økning av κ_{tot} under målingene, men denne økningen er liten i forhold til målepunktene spredning. Det ble også gjort målinger under oppvarming fra 50°C til 400°C. Disse resultatene er vist i figur 5.16 c) hvor de grå punktene er målt under nedkjøling. Punktene målt under nedkjøling viser at ingen irreversibel forranding som påvirker κ_{tot} har skjedd ved oppvarmingen til 400°C.



Figur 5.16: Termisk ledningsevne målt på LSCO-bråkjølt. a) Målt ved 100°C , b) målt ved 200°C og c) målt fra 50°C til 400°C , målepunkter målt under nedkjøling er markert i en lysere farge. Der feilen er større en punktet i figuren er den indikert.

5.5 Termisk ledningsevne, κ

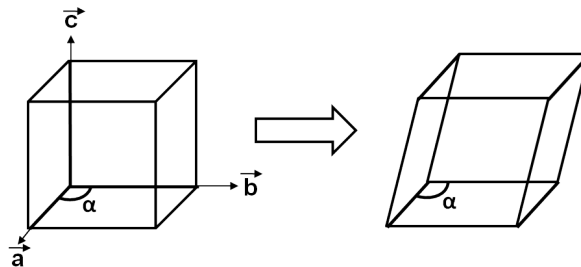
6 Diskusjon

For å få innsikt i hvorvidt overstrukturen i LSCO med $\delta \approx 0,15$ påvirker den termiske ledningsevnen er det viktig å forstå opphavet til overstrukturen og hvordan strukturen forandrer seg med endring av δ . For å kunne sammenligne κ_f for de ulike prøvene senere i diskusjonen, diskuteres først usikkerheten som ligger i beregningen av κ_f . En mulig sammenheng mellom overstruktur og κ_f vil bli foreslått og tilslutt diskuteres oksygenvakanskonsentrasjonens innvirkning på effektallet (zT).

6.1 Strukturelle egenskaper ved endring av oksygenkonsentrasjon

6.1.1 Endring fra trigonal til kubisk struktur

Forskjellen i diffraktogrammet til LSCO-oks og LSCO-red (figur 5.4) skyldes en rotasjon av CoO_6 -oktaederet, hvor LSCO-oks har en større vinkel, α , mellom \mathbf{a}_k og \mathbf{b}_k . Figur 6.1 viser hvordan endring i α gir en pseudokubisk enhetscelle. Ved å bruke d-verdiene for $\{\bar{1}20\}_r$ og $\{\bar{1}14\}_r$ kan α i LSCO-oks beregnes til $90,40^\circ$. Da den hovedsaklige forskjellen mellom disse to prøvene er oksygenkonsentrasjonen er det naturlig å knytte en overgang fra et romboedrisk til et kubisk gitter, til prøvens $[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$.



Figur 6.1: Vinkelen α i kubisk og pseudokubisk enhetscelle.

Petrov et al.^[40] viser en lineær sammenheng mellom vinkelen α og mengde Sr-substitusjon, x . Ved $x = 0$ er $\alpha = 90,7^\circ$ og etter hvert som x øker nærmer α seg gradvis 90° , og for $x \geq 0,6$ er strukturen kubisk ved romtemperatur. En økning av x vil også gi en høyere $[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ ^[43] og $[\text{Co}^{+4}]$. For eksempel har $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ $\delta=0,7$ ved romtemperatur^[62], og er rapportert kubisk ved $\sim 100^\circ\text{C}$ ^[40]. Overgangen til kubisk struktur kan skyldes størrelsesforskjellen mellom Sr og La, oksygenvakanser og størrelsesforskjellen mellom Co^{+3} og Co^{+4} . For å undersøke dette er Goldschmidts toleransefaktor beregnet. Som forklart i seksjon 2.2.4 vil en toleransefaktor som avviker fra 1 antyde en vridning av CoO_6 -oktaederne og strukturen vil dermed ikke være kubisk. For denne strukturen vil toleransefaktoren gis av

6.1 Strukturelle egenskaper ved endring av oksygenkonsentrasjon

$$t = \frac{(1-x)d_{\text{La-O}} + xd_{\text{Sr-O}}}{\sqrt{2}((1-y)d_{\text{Co}^{+3}\text{-O}} + yd_{\text{Co}^{+4}\text{-O}})} \quad (6.1)$$

hvor x er mengde Sr-substitusjon, y er andel Co^{+4} . Avstanden d mellom atomene er beregnet ved å summere ioneradius gitt av Shannon^[63] og oksygenvakanser er antatt å ha lik størrelse som oksygenioner. Det er diskutert hvorvidt Co^{+3} er i høyspinn eller lavspinn^[43] og toleransefaktoren, t , er derfor beregnet for begge. Ved en reduksjon av prøven (δ øker) vil mengden $[\text{Co}^{+4}]$ reduseres, og dette vil endre toleransefaktoren. Tabell 6.1 viser toleransefaktor for ulike forbindelser for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.

Forbindelse	Spinntilstand Co^{+3}	y	Toleransefaktor
LaCoO_3	Høyspinn	0	0,971
	Lavspinn		1,003
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CoO}_3$	Høyspinn	0,6	1,012
	Lavspinn		1,025
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$	Høyspinn	0,3	0,991
	Lavspinn		1,014
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{2,85}$	Høyspinn	0	0,979
	Lavspinn		1,012

Tabell 6.1: Toleransefaktor for ulike forbindelser

Fordi strontium (1,44 Å) har en større ioneradius lantan (1,36 Å) vil økt Sr-substitusjon gi en økning i t . Om koboltionet er i høyspinn vil dette føre til at t nærmer seg 1. Hvis koboltionet er i lavspinn kan ikke Sr-substitusjon forklare overgangen til kubisk fordi da vil t avvike ytterligere fra 1. En reduksjon av $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ betyr at $[\text{Co}^{+4}]$ reduseres og gir en større mengde $[\text{Co}^{+3}]$. Co^{+4} har en mindre ioneradius enn Co^{+3} og en økning i $[\text{Co}^{+3}]$ vil derfor minke t . Som tabell 6.1 viser vil redusering av $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ gi en lavere verdi for t . Hvorvidt dette fører til en mer kubisk struktur ($t \approx 1$) er avhengig av spinntilstanden til kobolt. I disse beregningene er det antatt ioniske bindinger. Dette er ikke nødvendigvis tilfellet og toleransefaktoren er derfor kun et estimat. Fordi verdiene som er beregnet ≈ 1 og det er stor usikkerhet i kobolts spinntilstand kan ikke toleransefaktoren brukes til å begrunne hvorfor $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ er kubisk ved $\delta \approx 0,15$.

En annen mulig forklaring på en kubisk struktur ved høyere oksygenvakanskonsentrasjon er at oksygenvakansene gir koboltionet mulighet til å flytte på seg. Denne forflytningen kan føre til at oktaederrotasjon av CoO_6 ikke lenger er nødvendig. Ved tilfeldig orienterte oksygenvakanser vil forflytningen skje i alle retninger og gjennomsnittlig posisjon for Co vil være i (0,5 0,5 0,5) i romgruppen $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$.

6.1.2 Dannelse av overstruktur ved høy oksygenvakanskonsentrasjon

Figur 5.7 og 5.8 viser ekstra reflekser i soneakse $[100]_k$ som indikerer ekstra plan langs henholdsvis $(001)_k$ og $(010)_k$. Refleksene er indeksert til $0\frac{1}{2}0_k$ og $00\frac{1}{2}k$ som betyr at planene har planavstand $2a_k$. Dette svarer til en dobling av henholdsvis \mathbf{b}_k og \mathbf{c}_k . Resultater fra HRTEM (figur 5.8) viser at doblingen kun skjer i en av retning av gangen og at domene kan komme ned i en størrelse på ~ 5 nm. Fordi bildet fra HRTEM dekker et begrenset område kan ikke størrelsen på de største områdene bestemmes. Videre vil ulike forklaringer på overstrukturen blir diskutert, etterfulgt av et forslag til mulig struktur.

Mulige forklaringer på overstruktur

En mulig forklaring på en overstruktur er en ordning av lantan- og strontiumioner. En ordning som gir opphav til en dobling av den kubiske enhetscellen må bety at strontium og lantan sitter lagvis i alternerende lag med et 1:1 forhold. Dette krever en støkiometri med $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$. Områder med denne støkiometrien ville føre til andre områder med en mer lantanrik fase og dette er ikke observert. En slik ordning kan ikke forklare hvorfor overstrukturen observeres i LSCO-red og ikke i LSCO-oks.

En annen mulig kationordning er en ordning av Co^{+4} og Co^{+3} . I elektronmikroskopi kan ladningsordning gi samme effekt som kation- og vakansordning^[51]. Dette er derimot ikke blitt rapportert tidligere for dette materialet. Fordi overstrukturen opptrer i LSCO-red, hvor konsentrasjonen av Co^{+4} er veldig liten kan ladningsordning utelukkes som forklaring av overstrukturen.

Tvillinger på enhetscelleskala som beskrevet av Vullum et al. innebærer en monoklinsk struktur med romgruppe $P2_1/m$ ^[51] som er dannet av to trigonale domener med forskjellig kompresjonsakser. Dette gir en dobling av den pseudokubiske enhetscellen og gir samme type reflekser som er observert i denne oppgaven (figur 2.4). De trigonale domene vil gi oppgav til $\bar{1}\bar{2}3_r$ -type reflekser. Figur 5.6 d) viser at disse refleksene ikke er synlig samtidig med overstrukturen. Om overstrukturen i denne oppgaven skyldes tvillinger på atomær skala burde den like gjerne opptre i LSCO-oks, som i LSCO-red. På grunn av dette utelukkes også tvillinger av trigonale domener som forklaring på overstrukturen.

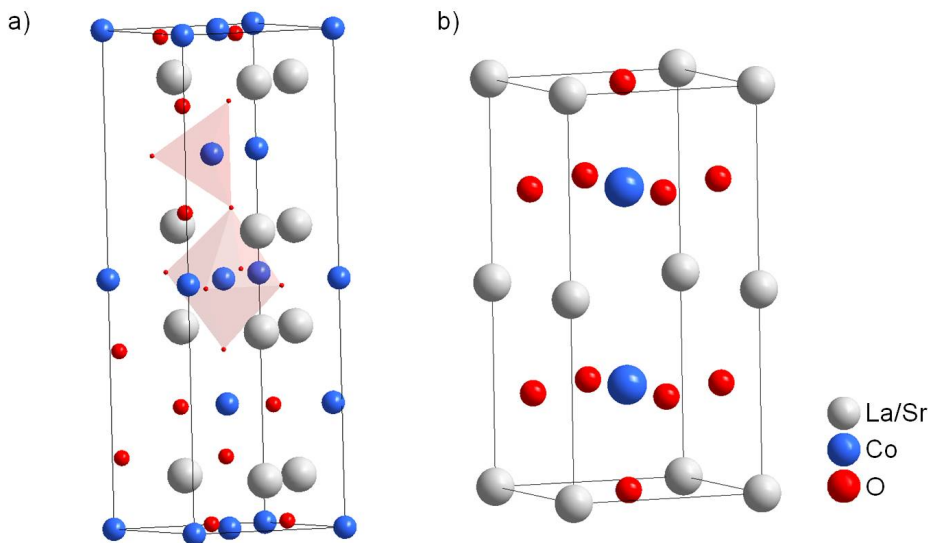
Den siste mulige forklaringen er en ordning av oksygenvakanser. Oksygenvakansordning krever en høy $[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$, som gjelder for LSCO-red og forklarer hvorfor de ekstra refleksene ikke er tilstede i diffraksjonsmønstrene av LSCO-oks. Doorn og James har forklart tilsvarende overstruktur med oksygenvakansordning^[46,48], men den er kun rapportert for høyere verdier av x ettersom en høy Sr-substitusjon innebærer en høy oksygenvakanskonsentrasjon^[64]. Oksygen er et atom som vekselvirker svakere med røntgenstråler enn de tyngre grunnstoffene i forbindelsen. Reflekser grunnet oksygenvakansordning vil derfor ha en lavere intensitet. Dette kan forklare hvorfor overstrukturen ikke kommer frem av XRD. Oksygenvakansordning kan også forklare temperaturavhengigheten vist ved in-situ oppvarming (figur 5.9). Hvorvidt en ordning av oksygenvakanser er energetisk gunstig for materialet er avhengig av Gibbs frie

6.1 Strukturelle egenskaper ved endring av oksygenkonsentrasjon

energi ($G = H - TS$). Ved høyere T vil det, på grunn av entropi, være mer gunstig å være uordnet.

Forslag til overstruktur

Figur 6.2 viser to tidligere rapporterte strukturer med oksygenvakansordning i $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. 6.2 a) viser en Brownmellerite-type struktur observert av Ovenstone et al. Denne strukturen har avstander og plan som ikke svarer til det observert ved XRD og SAD for LSCO-red. Den kan derfor ekskluderes som en mulig overstruktur. Doorn og James beskriver ordningen observert i $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ med en tetragonal struktur med romgruppe $P4/mmm$ vist i figur 6.2, hvor oksygenvakansen sitter i $(0,5, 0,5, 0,5)$ ^[46,48].

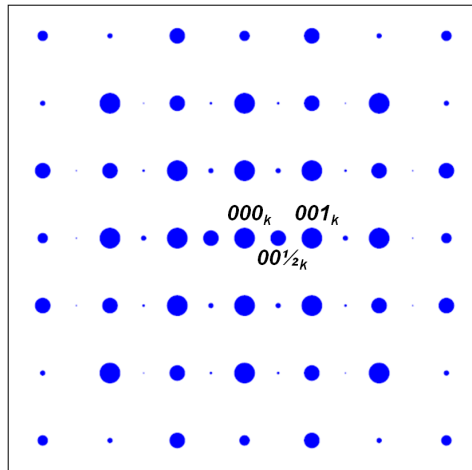


Figur 6.2: To rapporterte oksygenvakansmodeller. a) Brownmilleritt struktur^[49], b) tetragonal struktur med manglende oksygenion i $(1/2, 1/2, 1/2)$ ^[46,48].

Den tetragonale strukturen i figur 6.2 b) har plan og avstander som stemmer med data fra XRD og SAD for LSCO-red. Simulering av SAD diffraksjonsmønster langs soneakse $[100]_k$ for den tetragonale strukturen er vist i figur 6.3. Her kommer de ekstra refleksene observert i denne oppgaven tydelig frem. Modelleringen som gjøres er kinematisk og forutsetter at hele strukturen er tetragonal.

De fleste SAD diffraksjonsmønstrene i oppgaven er ikke tatt under kinematiske betingelser, og kun en andel av strukturen er tetragonal. Det kan forklare at diffraksjonsmønsteret vist i figur 5.7 b) viser svakere intensitet i $00\frac{1}{2}k$ refleksene enn hva modelleringen viser. Dette viser at domener med overstruktur i denne oppgaven trolig skyldes tetragonale domener med oksygenvakansordning. For å undersøke om den tetragonale strukturen kan gi oppgav i høyoppløsningsbildet vist i figur 5.8 må videre simuleringer gjøres.

James et al. har ved bruk av datatilpassning av nøytrondiffraktogram, funnet at koboltionet



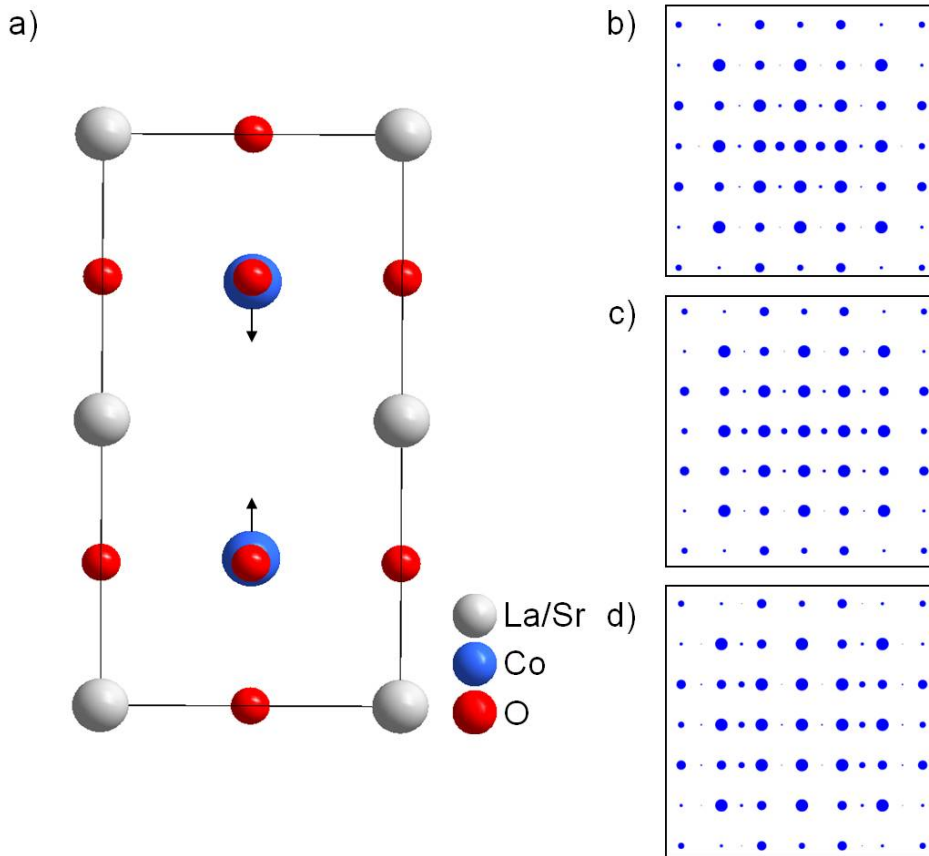
Figur 6.3: Modellering av diffraksjonsmønster for tetragonal struktur lang soneakse [100]. Modellering gjort med WebEmaps^[65].

ikke lenger sitter i $[0,5 \ 0,5 \ 0,25]$ men i $[0,5 \ 0,5 \ 0,258]$, som innebærer, at koboltionet flytter seg inn mot oksygenvakansen (figur 6.4 a). Studiet utført av James et al viser gjennomsnittlig forflytning av koboltionet når fyllingsgrader til oksygenplassen er 0,65. For dette er den gjennomsnittlige forflytningen vil det sannsynligvis være en enda større forflytning når fyllingsgraden er 0. Figur 6.4 b), c) og d) viser simulert diffraksjonsmønster under kinematiske betingelser for den tetragonale enhetscellen med ingen oksygen i $(0,5 \ 0,5 \ 0,5)$ for koboltionet i henholdsvis $z=0,250$, $z=0,258$ og $z=0,270$. Dette viser at forflytning av kobolt vil endre intensiteten i $0\frac{1}{2}0_k$ -type refleksene observert i oppgaven. Det er lite trolig at noen av diffraksjonsbildene i oppgaven er tatt ved kinematiske betingelser og refleksenenes intensitet kan dermed ikke brukes til å anslå koboltionenes posisjon.

Vakansordning som gir den tetragonale strukturen i figur 6.3 b) krever at støkiometrien i LSCO er $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{2,5}$ ($\delta = 0,5$). Ettersom δ er målt til 0,15 i LSCO-red innebærer dette at det vil være noen områder som inneholder en større $[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ enn andre. Om overstrukturen antas å ha $\delta = 0,5$ vil 30% av LSCO-red kunne ha overstruktur og 70% vil ha $\delta = 0$. Dette kan forklare observerte områder med trigonal struktur i LSCO-red vist i figur 5.6. Likevel viser XRD at strukturen hovedsaklig er kubisk, ikke trigonal. Altså er det usannsynlig at 70% av prøven består av trigonale domener.

$\{\frac{1}{2}00\}_k$ -refleksene oppstår idet oksygenvakanser begynner å ordne seg og intensiteten til refleksene vil øke etter hvert som flere vakanser ordner seg. Det er derfor ikke nødvendig at alle oksygenplassene i (002) i den tetragonale cellen er tomme, for å kunne se refleksene fra dette planet. Dette betyr at områdene som gir opphav til ekstra reflekser kan være større enn 30% av prøven. Overstrukturen ble observert i $\sim 50\%$ av de undersøkte kornene og den lave intensiteten i overstrukturerefleksene indikerer at de observerte områdene ikke besto av en ren tetragonal $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{2,5}$ fase. Oksygenkonsentrasjonen ellers i strukturen er derfor sannsynligvis høyere enn $\delta = 0$. Dette forklarer at materialet med høy oksygenvakanskonsentrasjon kan ha oksygenvakansordning i tetragonale domener, men likevel fremstår som kubisk

6.2 Termisk ledningsevne ved endring av δ



Figur 6.4: a) Forflytning av koboltionet mot oksygenvakansen. b), c) og d) simulert diffraksjonsmønster for tetragonal enhetscelle langs soneakse [100] med koboltionet i henholdsvis (0,5 0,5 0,25), (0,5, 0,5, 0,258) og (0,5, 0,5, 0,27). Modellering gjort med WebE-maps^[65].

ved XRD.

6.2 Termisk ledningsevne ved endring av δ

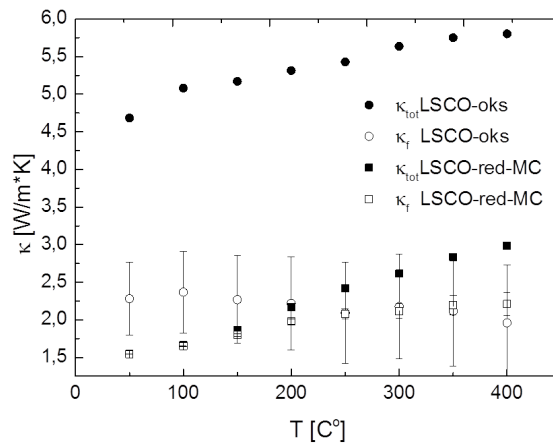
6.2.1 Usikkerhet i beregning av κ_f

Lorenztallet

For å beregne korrekt κ_e er det nødvendig å anslå riktig verdi for L_e . For metaller og degenererte halvledere vil L_0 være et godt estimat, men det er likevel viktig å drøfte faktorer som påvirker L_e . Ved lav ladningsbærerkonsentrasjon vil ikke L_0 lenger være et godt estimat og det vil være stor usikkerhet i beregningen for κ_e . I denne oppgaven gjelder dette spesielt for de reduserte prøvene (LSCO-red-MC, LSCO-red-TG) hvor elektronhullkonsentrasjonen er lav. Denne usikkerheten vil ikke spille en stor rolle ved lavere temperaturer ($T < 150^\circ\text{C}$) da

σ er så lav at κ_e beregnet med L_0 kun utgjør 0,9% og 3,6% av κ_{tot} for LSCO-red-MC og 0,5% og 1,5% for LSCO-red-TG ved henholdsvis 100°C og 150°C .

De oksiderte prøvene har metallisk oppførsel og høy $[h^*]$. L_0 kan derfor brukes som et godt anslag. Tidligere rapporter viser at L_e likevel kan avvike fra L_0 med opptil 20%, også for metaller. Figur 6.5 viser usikkerheten dette medfører på κ_f for LSCO-oks og LSCO-red-MC, om usikkerheten i L_e er på 20%.

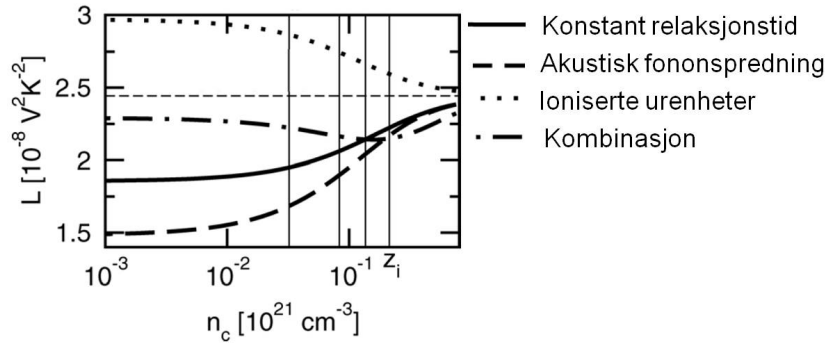


Figur 6.5: Usikkerheten i beregnet κ_f ved en 20% usikkerhet i L_e

For å kunne mer nøyaktig kunne anslå verdien for L_e er det blitt gjort teoretiske beregninger som anslår L_e som funksjon av ladningsbærerkonsentrasjon og type spredningsmekanisme^[66]. Her er det antatt paraboliske elektronbånd. Figur 6.6 viser hvordan Lorenz-tallet nærmer seg L_0 ved høy ladningsbærerkonsentrasjon. Ved lavere ladningsbærerkonsentrasjoner er L_e avhengig av hvilken elektronspredningsmekanisme som dominerer.

Ladningsbærerkonsentrasjonen til $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ er beregnet til $1,7 \cdot 10^{22} \text{ n/cm}^3$. Figur 6.6 viser at da vil $L_e \approx L_0$. De reduserte prøvene har en lavere ladningsbærerkonsentrasjon og som figur 6.6 viser, vil Lorenz-tallet være betraktelig mer avhengig av elektronspredningsmekanismen. Spredning fra urenheter vil være høy på grunn av en høy $[v_0^*]$ og Sr-substitusjon, som vil bidra til å øke verdien til L_e . Fordi κ_e er liten ved lave temperaturer vil ikke den store usikkerheten i L_e være av betydning, men ved høyere temperaturer må den tas hensyn til.

6.2 Termisk ledningsevne ved endring av δ



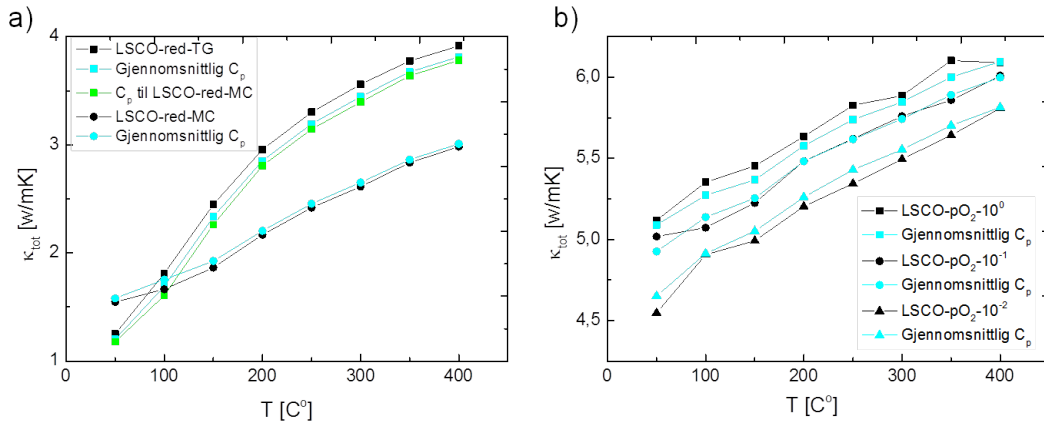
Figur 6.6: Lorenz-tallet ved ladningsbærerkonsentrasjon for tre forskjellige elektronspredningsmekanismer: konstant relaksjonstid (hel linje), akustisk fononspredning (stiplet linje) og ionisert urenheter (prikket linje).^[66]

Beregning av spesifikk varmekapasitet

Figur 5.15 viser at verdien beregnet for spesifikk varmekapasitet, C_p , varierer for de ulike prøvene. Ved sammenligning av LSCO- p_{O_2} - 10^0 , LSCO- p_{O_2} - 10^{-1} og LSCO- p_{O_2} - 10^{-2} kan det tyde på at C_p reduseres med redusert oksygeninnhold, men de høye verdiene for de reduserte prøvene tyder på at det ikke nødvendigvis er tilfelle. C_p øker med økende temperatur for alle prøvene bortsett fra LSCO-red-TG, hvor den for $T > 100^\circ\text{C}$ holder seg tilnærmet konstant. En økning i C_p med økt T er også observert ved lavere temperaturer^[67]. Tidligere rapporterte verdier for C_p for $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ ved 300K er på 0,48 J/gK som stemmer godt med verdier brukt i denne oppgaven ved 50°C som ligger litt over 0,48 J/gK^[68].

C_p øker med T for alle prøver målt, bortsett fra LSCO-red-TG. Fra 50°C til 100°C hopper verdien med 0,09 J/gK, for så og ikke endre seg med temperatur. Hvorvidt det er målefeil eller om forandringen er reell er vanskelig å si. Om C_p egentlig har høyere verdi for LSCO-red-TG ved 50°C vil dette av ligning 2.17 gi en høyere verdi for κ_{tot} . Det vil gi en mindre forskjell mellom κ_{tot} i LSCO-red-TG og LSCO-red-MC ved 50°C . For å undersøke betydningen av usikkerheten i C_p er κ_{tot} beregnet for LSCO-red-TG og LSCO-red-MC for ulike verdier av C_p . Som figur 6.7 a) viser har usikkerhet C_p ingen stor innvirkning på κ_{tot} for de to reduserte prøvene.

For å undersøke om trenden observert i figur 5.14 ikke kun er et resultat av unøyaktigheter i beregning av C_p er κ_{tot} beregnet med gjennomsnittlig C_p for prøvene LSCO- p_{O_2} - 10^0 , LSCO- p_{O_2} - 10^{-1} og LSCO- p_{O_2} - 10^{-2} . Figur 6.7 viser at bruk av gjennomsnittlig C_p gir en mindre forskjell blant de tre prøvene, men at trenden fremdeles er tilstede.



Figur 6.7: Innvirkningen av ulike verdier for C_p for κ_{tot} for a) reduserte prøver og b) prøver ved kontrollert p_{O_2} . Gjennomsnittlig C_p inkluderer C_p målt for de aktuelle prøvene på hvert temperaturintervall.

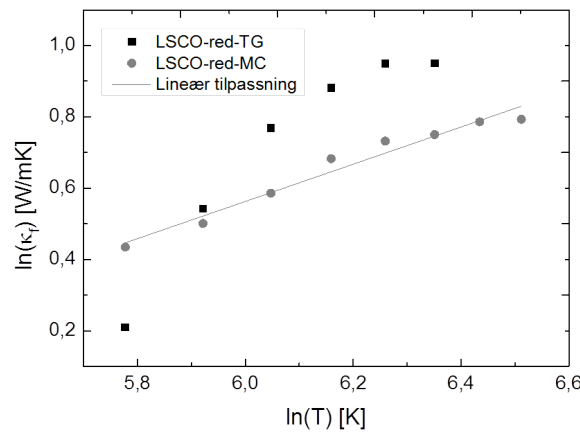
6.2.2 Sammenheng mellom κ_f og δ

For å sammenligne κ_f for ulike δ er det nødvendig å minimere usikkerhet knyttet til måling av σ . Figur 5.14 viser termisk ledningsevne for prøver holdt ved forskjellig oksygentrykk og hvor σ er målt med lik elektrodeposisjon for alle oksygentrykk. Disse resultatene viser at en økning i oksygenvakanskonsentrasjon vil gi en synlig endring av κ_f . Dette stemmer med tidligere teori, hvor oksygenvakanser øker fononspredningen i et materiale. Figur 5.13 viser at κ_f for $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_{3-\delta}$ med $\delta \approx 0,15$ er høyere enn for $\delta \approx 0$. Dette skyldes trolig målefeil i σ .

Det er tidligere nevnt at ulike temperaturavhengighet i κ_f for oksidert og redusert materiale skyldes ulike spredningsmekanismer. For å undersøke om temperaturavhengigheten til κ_f i LSCO-red-MC og LSCO-red-TG skyldes fononspredning på grunn av oksygenvakanser er $\ln(\kappa_f)$ plottet mot $\ln(T)$. Ligning 2.22 viser at om vakansspredning er dominerende vil $\ln(\kappa_f) \propto \frac{1}{2}\ln(T)$. Lineær tilpassning av kurvene vist i figur 6.8 viser at LSCO-red-MC har et stigningstall på 0,52 som passer godt med at spredningen hovedsakelig skyldes oksygenvakanser.

Figur 6.8 viser at κ_f for LSCO-red-TG ikke passer den lineære tilpassningen gjort for LSCO-red-MC. Dette tyder på at andre spredningsmekanismer er involvert. LSCO-red-TG har en høyere oksygenvakanskonsentrasjon og kan føre til at andre spredningsmekanismer blir mer dominerende. En lavere $[v_O^{\bullet\bullet}]$ vil gi mindre fononspredning av oksygenvakanser og dette forklarer ikke de lave verdiene ved 50°C og 100°C for LSCO-red-TG. Det er nevnt i avsnitt 5.5.3 at det er ganske stor usikkerhet i beregningen av κ_e på grunn av kontaktgeometrien til van der Pauw oppsettet. Denne usikkerheten kommer kun inn ved høyere temperaturer ($> 150^\circ\text{C}$) og kan derfor ikke være en mulig forklaring på at temperaturavhengigheten for $T < 150^\circ\text{C}$ ikke følger $\ln(\kappa_f) \propto \frac{1}{2}\ln(T)$. Figur 6.7 viser at forskjellen mellom de to reduserte prøvene heller ikke er på grunn av usikkerhet i C_p , altså må det være noen andre spredningsmekanismer som gir en lavere κ_f .

6.3 Domener med oksygenvakanser og innvirkning på κ_f



Figur 6.8: $\ln(\kappa_f)$ mot $\ln(T)$ for LSCO-red-TG og LSCO-red-MC med lineær tilpassning for LSCO-red-MC.

6.3 Domener med oksygenvakanser og innvirkning på κ_f

Som nevnt i seksjon 5.3.2 viste prøven som ble redusert i målecelle mindre mengde domener som kan knyttes til oksygenvakansordning enn prøven som ble redusert i oppsettet for TG. De lave verdiene for κ_f for LSCO-red-TG er foreslått å skyldes større mengde nanostruktur i LSCO-red-TG.

Som forklart i seksjon 2.4.1 fører Umklapp-spredning til redusert κ ved at en kollisjon av to fononer med bølgevektor \mathbf{k} gir en ny bølgevektor som havner utenfor den første Brillouinonen (1.BZ). Overstrukturen foreslått ovenfor vil doble enhetscellen langs en av aksene. I det resiproke rom innebærer dette en halvering av den tilsvarende aksene. Dette gir en mindre BZ og dermed vil flere kollisjoner havne utenfor 1. BZ. Dette øker mengden Umklapp-spredning og på denne måten kan overstrukturen redusere κ_f .

Umklapp-spredning har en temperaturavhengighet på T^{-1} og kan derfor ikke forklare temperaturavhengigheten i LSCO-red-TG. Økningen av κ_f med temperatur kan derimot forklares med at ordningen av oksygenvakanser reduseres ved økende T (figur 5.9), som fører til en reduksjon av Umklapp-spredning og økning av κ_f . Altså kan temperaturavhengigheten i LSCO-red-TG skyldes domener med nanostruktur.

Ved in-situ oppvarming av LSCO-red i TEM hadde refleksene fra overstrukturen en lavere intensitet etter oppvarming enn de hadde før og det ble antatt at mangelen i overstruktur kunne skyldes rask nedkjøling. Seksjon 5.5.4 viser resultatene fra termiske målinger av bråkjølt prøve som ble gjort for og undersøke om en eventuell ordning av vakansene ville finne sted ved en gitt temperatur og om dette samtidig ville påvirke den termiske ledningsevnen. Figur 5.16 a) og b) viser ingen tegn til reduksjon av κ_f etter hvert som prøven blir holdt ved henholdsvis 100°C og 200°C over lengre tid. Figur 5.16 c) viser heller ingen endring i κ_{tot} etter oppvarming til 400°C. Ettersom det ikke ble lagd noen TEM-prøver av bråkjølt LSCO er

det vanskelig å avgjøre om manglende effekt på κ_f av bråkjølingen skyldes at de tetragonale domeneene likevel var tilstede tross bråkjøling, eller om nanostrukturen ikke påvirker κ_{tot} .

6.4 Endring av oksygenkonsentrasjon og effektallet

Høy oksygenvakanskonsentrasjon bidrar til lavere termisk ledningsevne som er gunstig for et termoelektrisk materiale. Økende $[v_{O^{\bullet\bullet}}]$ reduserer σ og motvirker effekten av den reduserte κ , men en reduksjon av σ gir en høyere verdi for Seebeck-koeffisienten, S , som vil gi et høyere effektall.

Ved å bruke en verdi for S på $10 \mu\text{V/K}$ ^[52] vil $zT = 0,002$ ved 50°C for LSCO-oks. Tross en lavere termisk ledningsevne i LSCO-red-TG og LSCO-red-MC er zT på henholdsvis $7,2 \cdot 10^{-5}$ og $6,6 \cdot 10^{-6}$, på grunn av lav den lave elektriske ledningsevnen. Verdien brukt for S er nok et godt estimat for LSCO-oks ettersom den høye elektriske ledningsevnen målt av Iwasaki et al. tilsvarer den målt for LSCO-oks og tyder på tilsvarende $[v_{O^{\bullet\bullet}}]$. Fordi ladningsbærerkonsentrasjonen påvirker S , vil $S = 10 \mu\text{V/K}$ være et dårlig estimat for de reduserte prøvene. Færre ladningsbærer vil gi høyere S og ettersom en høy $[v_{O^{\bullet\bullet}}]$ fører til lav $[h^{\bullet}]$ vil S for de reduserte prøvene være høyere og derav vil også zT være høyere. For å finne den optimale oksygenvakanskonsentrasjonen i forhold til den termoelektriske effekten må også S måles.

For å kunne dra nytte av en eventuell oksygenvakansordning i $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$, må modulen opereres omkring romtemperatur. Høyeste zT for $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ er målt ved romtemperatur^[7] og S minker ved økende T . Altså vil temperaturområdet hvor overstrukturen er stabil være det optimale temperaturområdet for dette materialet. En utnyttelse av oksygenvakansordningen er reduksjonen av ladningsbærere som dette medfører. Ved å øke mengde Sr-substitusjon vil mengden oksygenvakanser og hull øke (av ligning 2.29). Altså kan en økt Sr-substitusjon gi en større mengde vakanser uten å måtte redusere $[h^{\bullet}]$ og derav σ . På denne måten kan $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ optimaliseres både med hensyn på Sr-substitusjon og $[v_{O^{\bullet\bullet}}]$. En slik optimering mellom dopant, hullkonsentrasjon og oksygenvakanskonsentrasjon for å forbedre oksidets effektall kan gjøres for alle oksider hvor dopanten har effektiv negativ ladning.

6.5 Videre arbeid

6.5.1 Forståelse av overstruktur

I denne oppgaven er oksygenvakanser forslått som årsak til tetragonale domener på størrelse ned til 5nm i $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ ved høy δ . En slik ordning innebærer at områdene med overstruktur vil inneholde mindre oksygen enn områdene uten overstruktur. Denne forskjellen kan muligens detekteres ved energitapsspektroskopi. Antatt konstant enhetscellevolum vil oksygenvakanser endre valenselektrontettheten. Dette vil kunne gi en endring i plasmonenergi som er gitt av

$$E_p = \hbar^2 \omega_p = \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}} \quad (6.2)$$

når det er antatt en fri elektronmodell, hvor e er elektronets ladning, m er elektronets masse og n er valenselektron tettheten^[69]. Om endringen i plasmonenergi er stor nok kan den observeres som en forandring i plasmonenergien. Ved å bruke ligning 6.2 er plasmonenergien for $\delta = 0$ beregnet til 23,85eV og for $\delta = 0,5$ er $E_p = 22,27$ eV. Da er det antatt konstant enhetscellevolum og tetragonal enhetscelle med verdier funnet for LSCO-red ved XRD. Domenene med oksygenvakansordning vil sannsynligvis ha $\delta < 0,5$, og endringen i plasmonenergi vil derfor være mindre enn beregnet. Endringen kan likevel være stor nok til å kunne detekteres.

En mer kvantitativ bestemmelse av mengde trigonal og kubisk fase i materialet med høy oksygenvakanskonsentrasjon krever flere systematiske undersøkelser av LSCO-red ved SAD og mørkfeltavbildning med den karakteristiske $I\bar{2}3_r$ -type reflekser for å skille de kubiske og trigonale domenene.

Resultater fra XRD viser at LSCO er trigonal og kubisk ved henholdsvis $\delta = 0$ og $\delta = 0,15$ og det er foreslått at strukturforskjellen skyldes oksygenvakanser. SAD viser også at overstruktur er tilstede ved kubisk struktur, og overstrukturen er derfor blitt foreslått å være tetragonal. For å undersøke begge disse hypotesene kan strukturen studeres langs soneakse $\{110\}_k$ med HRTEM, ettersom dette er en soneakse hvor de to romgruppene kan skilles ved ekstra reflekser (blant annet $I\bar{2}3_k$) som kun vil være tilstede i $R\bar{3}$. Ved Fouriertransformering av bildet kan det bestemmes om krystallstrukturen er kubisk eller trigonal i domenene med overstruktur. Sammen med informasjon fra energitapspektroskopi kan det oppnås større forståelse av den kubiske strukturen og sammenhengen med oksygenvakanser.

6.5.2 Videre forbedring av termoelektriske egenskaper i $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

For å undersøke om overstrukturen i materialet påvirker den termiske ledningsevnen er det nødvendig med en større forståelse for dannelsen av overstrukturen. Et eksempel på en faktor som kan påvirke dannelsen av overstruktur er betingelser for nedkjøling. For å undersøke dette må det gjøres systematiske TEM-studier av forskjellige prøver som er behandlet ulikt og in-situ oppvarming og nedkjøling av prøven ved forskjellige oppvarmings- og nedkjølingshastigheter. Ved å kunne lage prøver med kjent mengde overstruktur kan den termiske ledningsevnen sammenlignes ved de ulike prøvene.

Måling av Seebeck-koeffisienten er avgjørende for å kunne vurdere den termoelektriske effekten til materialet. Videre undersøkelse av hvordan oksygenkonsentrasjonen påvirker zT for $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ må derfor inkludere målinger av S . Som diskutert i seksjon 6.4 kan også effekten av endring i oksygenkonsentrasjon for prøver med ulik mengde Sr-substitusjon undersøkes.

7 Konklusjon

Denne oppgaven har vist at oksygenvakanskonsentrasjonen i $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ påvirker materialets termoelektriske egenskaper og struktur.

Ved $\delta \approx 0,15$ er $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ kubisk med romgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ved romtemperatur, mens strukturen ved $\delta \approx 0$ er trigonal med romgruppe $\text{R}\bar{3}$. TEM-studier av prøven med $\delta \approx 0,15$ viser domener med overstruktur som ikke er tilstede i prøver med $\delta \approx 0$. Overstrukturen skyldes ordning av oksygenvakanser i annenhvert (100)-plan som gir dobling av den kubiske cellen og gir en tetragonal struktur med romgruppe $\text{P4}/\text{mmm}$. HRTEM har vist at de tetragonale domenene har størrelse på ned til 5 nm. In-situ oppvarming fra romtemperatur til 400°C viser at ordningen gradvis reduseres ved økende temperatur.

Den elektriske ledningsevnen minker med økende δ . Ved $\delta \approx 0$ er $\sigma = 3,05 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$ ved 50°C og reduseres med økende temperatur og viser en metallisk oppførsel. Ved $\delta \approx 0,15$ er $\sigma = 27 \text{ S/cm}$, med tilsvarende temperaturavhengighet som en halvleder hvor σ øker med økende temperatur.

Den termiske ledningsevnen, κ , reduseres ved en økning av δ . For eksempel er κ_{tot} ved 50°C $2,28 \text{ W/mK}$ og $1,25 \text{ W/mK}$ for henholdsvis $\delta \approx 0$ og $\delta \approx 0,15$. Denne reduksjonen skyldes både redusert σ som reduserer det elektriske bidraget til κ , men også på grunn av økt fononspredning forårsaket av oksygenvakanser. Økt fononspredning gjenspeiles i en reduksjon av κ_f fra $2,28 \text{ W/mK}$ for $\delta \approx 0$ til $1,23 \text{ W/mK}$ for $\delta \approx 0,15$. Resultater i denne oppgaven indikerer også at nanostruktur som følge av oksygenvakansordning gir lavere termisk ledningsevne. En dobling av enhetscellevolumet i de tetragonale domenene gir økt Umklappspredning, og dette kan forklare den økte fononspredningen.

Økt konsentrasjon av oksygenvakanser vil gi en lavere termisk ledningsevne, men vil samtidig redusere elektronhullkonsentrasjonen. For å kunne øke zT ved å dra nytte av fononspredning på grunn av oksygenvakanser og muligens overstruktur, men samtidig opprettholde ladningsbærerkonsentrasjonen er videre studier av $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ -systemet nødvendig. Dette bør gjøres ved å undersøke Sr-substitusjon og δ for å optimere κ , σ og Seebeck-koeffisienten med hensyn på zT .

Referanser

- [1] IPCC, "Ipccl fourth assessment report: Climate change," tech. rep., IPCC, 2007.
- [2] H. E. H. Geir Sollesnes, "Potensialstudie for utnyttelse av spillvarme fra norsk industri," tech. rep., ENOVA, 2009.
- [3] L. E. Bell, "Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems," *Science*, vol. 321, no. 5895, pp. 1457–1461, 2008.
- [4] A. Shakouri, "Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials," in *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, pp. 399–431, 2011.
- [5] J. He, Y. Liu, and R. Funahashi, "Oxide thermoelectrics: The challenges, progress, and outlook," *Journal of Materials Research*, vol. 26, pp. 1762–1772, 2011.
- [6] K. Koumoto, Y. Wang, R. Zhang, A. Kosuga, and R. Funahashi, "Oxide Thermoelectric Materials: A Nanostructuring Approach," in *Annual Review of Materials Research*, vol. 40, pp. 363–394, 2010.
- [7] J. Androulakis, P. Migiakis, and J. Giapintzakis, " $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$: An efficient room-temperature thermoelectric oxide," *Applied Physics Letters*, vol. 84, pp. 1099–1101, 2004.
- [8] V. Kozhevnikov, I. Leonidov, E. Mitberg, M. Patrakeev, A. Petrov, and K. Poeppelmeier, "Conductivity and carrier traps in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.3$; $z=0$ and 0.25)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 172, pp. 296–304, 2003.
- [9] D. M. Rowe, ed., *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano*. Taylor and Francis Group, 2006.
- [10] T. Hahn, ed., *International Tables of Crystallography, Vol. A, Space-group symmetry*. Chester: International Union of Crystallography, 2006.
- [11] D. Williams and C. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. Springer, 2009.
- [12] A. Olsen, "The theory and practice of analytical electron microscopy in materials science." Department of Physics, University of Oslo, Norway, 2008.
- [13] U. Muller, *Inorganic Structural Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [14] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*. North-Holland Physics Publishing, 1986.
- [15] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [16] O. J. Dura, P. Rogl, M. Falmbigl, G. Hilscher, and E. Bauer, "Thermoelectric and mag-

- netic properties of nanocrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 063722, 2012.
- [17] J. Callaway and H. Vonbaeyer, "Effect of point imperfections on lattice thermal conductivity," *Physical Review*, vol. 120, pp. 1149–1154, 1960.
- [18] B. Abeles, "Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperatures," *Physical Review*, vol. 131, pp. 1906–1911, 1963.
- [19] P. Kofstad and T. Norby, *Defects and Transport in Crystalline Solids, Compendium for the advanced level course: Defect Chemistry and Reactions in Solids KJM5120, University of Oslo*. 2012.
- [20] F. Kroger and H. Vink, "Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids," *Solid State Physics-Advances in Research and Applications*, vol. 3, pp. 307–435, 1956.
- [21] C. Wood, "Materials for thermoelectric energy-conversion," *Reports on Progress in Physics*, vol. 51, pp. 459–539, 1988.
- [22] A. Ioffe, *Semiconductor thermoelements, and Thermoelectric cooling*. Infosearch Ltd, London, 1957.
- [23] G. J. Snyder and E. S. Toberer, "Complex thermoelectric materials," *Nature Materials*, vol. 7, pp. 105–114, 2008.
- [24] H. Goldsmid and G. Nolas, "A review of the new thermoelectric materials," in *Twentieth International Conference on Thermoelectrics, Proceedings*, 2001.
- [25] C. Uher, "Skutterudites: Prospective novel thermoelectrics," in *Recent Trends In Thermoelectric Materials Research I*, vol. 69 of *Semiconductors and Semimetals*, pp. 139–253, 2001.
- [26] W. Jeitschko and D. Braun, "LaFe₄P₁₂ with filled CoAs₃-type structure and isotopic lanthanoid-transition metal polyphosphides," *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, vol. 33, pp. 3401–3406, 1977.
- [27] B. Sales, D. Mandrus, and R. Williams, "Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials," *Science*, vol. 272, pp. 1325–1328, 1996.
- [28] V. Kuznetsov, L. Kuznetsova, A. Kaliazin, and D. Rowe, "Preparation and thermoelectric properties of $\text{A}_8^{\text{II}}\text{B}_{16}^{\text{III}}\text{B}_{30}^{\text{IV}}$ clathrate compounds," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, pp. 7871–7875, 2000.
- [29] I. Oftedal, "The crystal structure of skutterudite and smaltine chloanthite.," *Zeitschrift fur Kristallographie*, vol. 66, pp. 517–546, 1928.
- [30] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, "Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals," *Physical Review B*, vol. 56, pp. 12685–12687, 1997.

- [31] M. Ito, T. Nagira, D. Furumoto, S. Katsuyama, and H. Nagai, "Synthesis of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ thermoelectric oxides by the polymerized complex method," *Scripta Materialia*, vol. 48, pp. 403–408, 2003.
- [32] J. Haeni, C. Theis, D. Schlom, W. Tian, X. Pan, H. Chang, I. Takeuchi, and X. Xiang, "Epitaxial growth of the first five members of the $\text{Sr}_n^{+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n}^{+1}$ Ruddlesden-Popper homologous series," *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 3292–3294, 2001.
- [33] P. Pichanusakorn and P. Bandaru, "Nanostructured thermoelectrics," *Materials Science & Engineering R-Reports*, vol. 67, pp. 19–63, 2010.
- [34] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, and M. G. Kanatzidis, "Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 3970–3980, 2010.
- [35] K. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. Polychroniadis, and M. Kanatzidis, "Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_m^{2+}$: Bulk thermoelectric materials with high figure of merit," *Science*, vol. 303, pp. 818–821, 2004.
- [36] G. H. Zhu, H. Lee, Y. C. Lan, X. W. Wang, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, D. Vashaee, H. Guilbert, A. Pillitteri, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. F. Ren, "Increased Phonon Scattering by Nanograins and Point Defects in Nanostructured Silicon with a Low Concentration of Germanium," *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 196803, 2009.
- [37] L. Hicks and M. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit," *Physical Review B*, vol. 47, no. 12727, 1993.
- [38] X. Tang, W. Xie, H. Li, W. Zhao, Q. Zhang, and M. Niino, "Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type Bi_2Te_3 with layered nanostructure," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 012102, 2007.
- [39] H. Ohta, S. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, and K. Koumoto, "Giant thermoelectric Seebeck coefficient of two-dimensional electron gas in SrTiO_3 ," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 129–134, 2007.
- [40] A. Petrov, O. Kononchuk, A. Andreev, V. Cherepanov, and P. Kofstad, "Crystal-structure, electrical and magnetic-properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$," *Solid State Ionics*, vol. 80, pp. 189–199, 1995.
- [41] A. Y. Zuev, A. N. Petrov, A. I. Vylkov, and D. S. Tsvetkov, "Oxygen nonstoichiometry and defect structure of undoped and doped lanthanum cobaltites," *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 1901–1908, 2007.
- [42] V. A. Cherepanov, L. Y. Gavrilova, L. Y. Barkhatova, V. I. Voronin, M. V. Trifonova, and O. A. Bukhner, "Phase Equilibria in the La-Me-Co-O ($\text{Me}=\text{Ca, Sr, Ba}$) Systems," *Ionics*, vol. 4, pp. 309–315, 1998.
- [43] J. Mastin, M.-A. Einarsrud, and T. Grande, "Structural and thermal properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$," *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 6047–6053, 2006.

- [44] A. Glazer, "Classification of tilted octahedra in perovskites," *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, vol. 28, pp. 3384–3392, 1972.
- [45] A. Petrov, V. Voronin, T. Norby, and P. Kofstad, "Crystal structure of the mixed oxides $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-z}\text{Mn}_z\text{O}_{3+/-y}$ ($0 \leq z \leq 1$)," *Journal Of Solid State Chemistry*, vol. 143, pp. 52–57, 1999.
- [46] R. van Doorn and A. Burggraaf, "Structural aspects of the ionic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$," *Solid State Ionics*, vol. 128, pp. 65 – 78, 2000.
- [47] M. James, D. Cassidy, D. Goossens, and R. Withers, "The phase diagram and tetragonal superstructures of the rare earth cobaltate phases $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ and Yb^{3+})," *Journal Of Solid State Chemistry*, vol. 177, pp. 1886–1895, 2004.
- [48] M. James, T. Tedesco, D. Cassidy, and R. Withers, "Oxygen vacancy ordering in strontium doped rare earth cobaltate perovskites $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ and Nd ; $x > 0.60$)," *Materials Research Bulletin*, vol. 40, pp. 990–1000, 2005.
- [49] J. Ovenstone, J. S. White, and S. T. Misture, "Phase transitions and phase decomposition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ in low oxygen partial pressures," *Journal of Power Sources*, vol. 181, pp. 56–61, 2008.
- [50] J. Walmsley, A. Bardal, K. Kleveland, M. Einarsrud, and T. Grande, "Microstructure and the influence of spontaneous strain in LaCoO_3 , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$," *Journal of Materials Science*, vol. 35, pp. 4251–4260, 2000.
- [51] P. E. Vullum, H. L. Lein, M. A. Einarsrud, T. Grande, and R. Holmestad, "TEM observations of rhombohedral and monoclinic domains in LaCoO_3 -based ceramics," *Philosophical Magazine*, vol. 88, pp. 1187–1208, 2008.
- [52] K. Iwasaki, T. Ito, T. Nagasaki, Y. Arita, M. Yoshino, and T. Matsui, "Thermoelectric properties of polycrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, pp. 3145–3150, 2008.
- [53] K. Berggold, M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, M. Reuther, R. Muller, A. Freimuth, and T. Lorenz, "Thermal conductivity, thermopower, and figure of merit of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$," *Physical Review B*, vol. 72, no. 155116, 2005.
- [54] Y. Wang and H. J. Fan, "Improved Thermoelectric Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Nanowires," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 13947–13953, 2010.
- [55] A. Zhou, T. Zhu, and X. Zhao, "Thermoelectric properties of perovskite-type oxide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0, 0.1$) prepared by solid state reactions," *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, vol. 128, pp. 174–178, 2006.
- [56] http://en.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron_microscopy. Sitert 09.10.12.

- [57] W. Parker, R. Jenkins, G. Abbott, and C. Butler, "Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, pp. 1679–1684, 1961.
- [58] L. Pauw, "A method of measuring the resistivity and hall coefficient of lamellae of arbitrary shape," *Phillips Technical Review*, vol. 20, pp. 220–224, 1958.
- [59] J. Rice, *Mathematical Statistics and Data Analysis*. Brooks/Cole, 2006.
- [60] N. Orlovskaya, N. Browning, and A. Nicholls, "Ferroelasticity in mixed conducting LaCoO_3 based perovskites: a ferroelastic phase transition," *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 5063–5071, 2003.
- [61] A. Mineshige, M. Inaba, T. Yao, Z. Ogumi, K. Kikuchi, and M. Kawase, "Crystal structure and metal insulator transition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 121, pp. 423 – 429, 1996.
- [62] H. L. Lein, K. Wiik, and T. Grande, "Thermal and chemical expansion of mixed conducting $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ materials," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 1795–1798, 2006.
- [63] R. Shannon, "Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, pp. 751–767, 1976.
- [64] A. Petrov, V. Cherepanov, O. Kononchuk, and L. Gavrilova, "Oxygen nonstoichiometry of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.6$)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 87, pp. 69–76, 1990.
- [65] J. M. Zuo and J. C. Mabon, "Web-based electron microscopy application software: Web-emaps." <http://emaps.mrl.uiuc.edu/>, 2004.
- [66] E. Flage-Larsen and O. Prytz, "The Lorenz function: Its properties at optimum thermoelectric figure-of-merit," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 202108, 2011.
- [67] C. He, S. Eisenberg, C. Jan, H. Zheng, J. F. Mitchell, and C. Leighton, "Heat capacity study of magnetoelectronic phase separation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ single crystals," *Physical Review B*, vol. 80, no. 214411, 2009.
- [68] S. Tsubouchi, T. Kyomen, and M. Itoh, "Calorimetric study of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$): Evidence for long-range ferromagnetic ordering for $x \geq 0.3$," *Physical Review B*, vol. 67, no. 094437, 2003.
- [69] M. M. Disko, C. C. Ahn, and B. Fultz, eds., *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science*. The Minerals, Metals and Materials Society, 1992.