

Syntese og karakterisering av p-type transparente ledende oksider

Sindre Østby Stub



Masteroppgave ved Kjemisk institutt

Studieprogram Materialer Energi og Nanoteknologi

UNIVERSITETET I OSLO

17.06.2013

Forord

Masteroppgaven ble påbegynt våren 2012 ved forskningsgruppen NAFUMA på Kjemisk Institutt, Universitet i Oslo. Oppgaven ville aldri ha hatt samme nivå uten de grundige tilbakemeldingene og de lange diskusjonene med mine veiledere, Helmer Fjellvåg og Anja Olafsen Sjøstad. Jeg setter stor pris på samarbeidet vi har hatt det siste året.

Jeg vil også rette en spesiell takk til Henrik Sønsteby, Kristin Bergum, Tor Bjørheim og min søster Hanna for utmerket jobb med å korrekturlese. Marius Ulv Nagel og Junshan Li fortjener en stor takk for hjelp med å ta ut prøver av ovnen. Til slutt vil jeg også takke alle øvrige på forskningsgruppen for samarbeidet de siste to årene.

Jeg vil rette en spesiell stor takk til min aller kjæreste Sigrid Skatteboe. Livet i bunkersen på Blindern hadde ikke vært det samme uten alle matpakker, ferdiglaget frokost eller alle oppmuntrende meldinger som har gjort at jeg har stått på ekstra mye det siste året. Jeg lover å stille opp det kommende året før OSCEn.

Til sist vil jeg takke mamma og pappa for omtanke og for at dere alltid stiller opp. Og nok en takk til Hanna, som har holdt ut å bo med meg de siste fire årene.

Oslo, 17. juni 2013

Sindre Østby Stub

Sammendrag

Mangel på gode transparente p-ledende oksider hindrer realisering av transparent elektronikk. Dette regnes derfor som et viktig forskningsmål internasjonalt. Hovedfokuset i denne oppgaven har vært å syntetisere og karakterisere transparente p-ledende oksidmaterialer ved hjelp av våtkjemiske lavtemperatursynteser. I oppgaven p-ledningsevnen i ZnCo_2O_4 og CuYO_2 studert.

Det er tidligere vist sammenheng mellom inversjonsgrad og p-type ledningsevne i ZnCo_2O_4 -spinellstrukturen. I denne oppgaven er nanopartikler av ZnCo_2O_4 syntetisert gjennom utfelling av Zn-Co-oksalater med påfølgende kalsinering. Ved hjelp av nøytrondiffraksjon og *in situ* synkrotrondiffraksjon er det blitt påvist en korrelasjon mellom kalsineringstemperatur og inversjonsgrad, og mellom partikkelstørrelse og inversjonsgrad.

Nanopartikler av den ikke-støkiometriske forbindelsen $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ er preparert med samme metode og er ved nøytrondiffraksjon og synkrotrondiffraksjon påvist å være faseren opp til 400 °C. Dette resulterte i en økt andel Zn^{2+} på oktaederplass i spinellstrukturen.

ZnCo_2O_4 er ikke stabil ved høyere temperaturer og dekomponerer til to faser bestående av ZnO og koboltrik spinell. Den termiske stabiliteten til ZnCo_2O_4 er studert med termogravimetrisk analyse og *ex situ* pulverrøntgendiffraksjon for å finne akselengder og partikkelvekst som funksjon av varmebehandlingstemperatur og -tid. Årsaken til at ZnCo_2O_4 dekomponerer til et tofaseprodukt, er kobolt sin evne til å stabiliseres som treverdige ved høye temperaturer under fravær av sterkt basiske kationer.

En ny fase av ZnCo-LDH ble fremstilt ved samfelling av kationer i basisk miljø. Fasen er bare stabil i vann, noe som kan forklare at den tidligere ikke er rapportert. Under *in situ* SXRD ble dekomponeringsforløpet av ZnCo-LDH studert. ZnCo-LDH dekomponerer til en ZnO-fase og en spinellfase rundt 180 °C. Ved 300 °C dekomponerer prøven til nesten faseren spinell.

Det har vist seg vanskelig å fremstille faserne prøver av CuYO_2 fra yttriumoksid og kobberoksid. I denne oppgaven er det vist at yttrium og kobberoksid vil forekomme i sluttproduktet dersom disse ikke blir løst fullstendig før kompleksbinding med sitronsyre i syntesen.

Forkortelser

Forkortelse	Beskrivelse
Ccp	cubic closed packed, kubisk tetteste kulepakning
CFSE	crystal field stabilization energy, krystallfeltstabiliseringsenergien
CN	coordination number, koordinasjonstall
CCS	Carbon capture and Storage, karbonsfangst og –lagring
FWHM	full width at half maximum, full vidde ved halve maksimum
IEA	International Energy Agency, Internasjonale energibyrådet
IR	Infrarød
Isopropanol	Propan-2-ol (I)
ITO	Indiumtinoksid
HT	high temperature, høytemperatur
kobbeacetat	Kobber (I)acetat monohydrat
koboltacetat	kobolt(II) tetrahydrat
koboltnitrat	kobolt(II)nitrat heksahydrat
LDH	lagdelte dobbelhydroksider
MPMS	Magnetic properties measurement system, magnetmålingssystem
NPD	Nøytronpulverdiffraksjon
PPMS	Physical properties measurement system, målesystem som måler fysikalske egenskaper
PXRD	Pulverrøntgendiffraksjon
RT	romtemperatur
sinkacetat	sinkacetat dihydrat
sinknitrat	sinknitrat heksahydrat
SNBL	Swiss-Norwegian beam line, Sveitsisk-Norske strålelinjen
SXRD	Synkrotrondiffraksjon

TCO	Transparent conducting oxide, transparent ledende oksid
TGA	Termogravimetrisk analyse
UV	ultrafiolett
WEO	World Energy Outlook, verdens energiutsikter
XRD	X-ray diffraction, røntgendiffraksjon

I oppgaven har Zn-Co-spineller med en Co/(Co+Zn)-sammensetning lik 0,62 blitt studert. For å øke lesbarheten av oppgaven er denne beskrevet som $Zn_{1,15}Co_{1,85}O_{4-\delta}$, selv om denne kjemiske beskrivelsen ikke nødvendigvis er kjemisk presis. Den kjemiske beskrivelsen av strukturen vil bli diskutert i kapittel 5.6

Innholdsfortegnelse

Forord	I
Sammendrag	III
Forkortelser	V
Innholdsfortegnelse	VII
1 Introduksjon	1
1.1 Introduksjon og motivasjon	1
1.2 TCO-materialer og kort historikk	5
1.3 Tidligere arbeid om p-type TCOer	7
1.3.1 Kobberbaserte delafossitter	8
1.3.2 ZnO	12
1.3.3 Spinell-type materialer	13
1.4 Definisjon av masteroppgaven	23
2 Teori og Metoder	25
2.1 Teori om transparente halvledere og p-type ledningsevne	25
2.2 Syntesemetoder	30
2.2.1 Kerammetoden	30
2.2.2 Syntesestrategi	31
2.2.3 Sol-gel-metoden	31
2.2.4 Oksalatmetoden	32
2.2.5 Våtkerammetoden	33
2.2.6 Hydrotalsitt-syntese (LDH-syntese)	34
2.2.7 Partikkelvekst	40
2.2.8 Rask termisk varmebehandling (RTP)	41
2.3 Karakterisering	41
2.3.1 Pulverrøntgendiffraksjon (PXRD)	41
2.3.2 Nøytrondiffraksjon	48
2.3.3 Rietveld-metoden	50
2.3.4 Le Bail-forfininger	51
2.3.5 Termogravimetri, TGA	51

2.3.6	Magnetiske egenskapsmålinger (MPMS og PPMS).....	52
2.3.7	Ledningsevne­målinger.....	54
3	Eksp­erimentelt.....	57
3.1	Kjemikalier benyttet i det eksperimentelle arbeidet.....	57
3.1.1	Bestemmelse av formel­vekt.....	58
3.2	Fremstilling av $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnCo}_2\text{O}_4$ -spinell.....	58
3.2.1	Sitrat­metoden.....	58
3.2.2	Våt­kerammetoden.....	59
3.2.3	Oksalat­metoden.....	60
3.2.4	LDH-syntesen.....	60
3.2.5	Fremstilling av CuYO_2	61
3.2.6	Sintring og partikkel­vekst av Zn-Co-spinell­systemet.....	62
3.3	Karakterisering.....	62
3.3.1	Røntgen­diffraksjon.....	62
3.3.2	Forfininger.....	63
3.3.3	Nøytron­diffraksjon.....	64
3.3.4	Rietveld­metoden.....	64
3.3.5	Termogravimetrisk analyse, TGA.....	64
3.3.6	Karbon­analyse og IPC-IOS.....	65
3.3.7	Magnetiske egenskaps­målinger (MPMS og PPMS).....	65
3.3.8	Ledningsevne­målinger.....	65
4	Resultater.....	66
4.1	$\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ -systemet.....	66
4.1.1	Fremstilling og karakterisering av $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnCo}_2\text{O}_4$ -spinell.....	66
4.1.2	Partikkel­vekst og sintring, termisk stabilitet.....	80
4.1.3	Inversjon i $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnCo}_2\text{O}_4$ -systemet.....	100
4.1.4	Ledningsevne­målinger i $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnCo}_2\text{O}_4$ -systemet.....	111
4.2	Fremstilling av CuYO_2	111
5	Diskusjon.....	114
5.1	Fremstilling av prøver i systemet $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnCo}_2\text{O}_4$	114
5.2	Fremstilling med sitrat­metoden.....	114
5.3	Fremstilling av ZnCo_2O_4 -spinell gjennom LDH-forløper.....	115
5.4	Stabiliteten til LDH-fasen ved romtemperatur.....	115

5.4.1	Dekomponering av LDH-fasen til spinell.....	116
5.4.2	Spinellprodukter fremstilt i LDH-syntesen.....	117
5.5	Stabiliteten til spinellforbindelsene.....	118
5.5.1	Termisk stabilitet for ZnCo ₂ O ₄	118
5.5.2	Stabiliteten til ZnCo ₂ O ₄ i ulike atmosfærer.....	120
5.5.3	Metastabilitet for sinkrike spinellprøver.....	120
5.6	Kjemisk beskrivelse av den sinkrike fasen.....	122
5.7	Inversjon i Co ₃ O ₄ - ZnCo ₂ O ₄ -systemet.....	123
5.7.1	Korrelasjon mellom enhetscelle og inversjonsgrad i ZnCo ₂ O ₄ funksjon av størrelsen på enhetscellen.....	123
5.7.2	Er inversjonsgraden synteseavhengig?.....	126
5.7.3	Inversjon i sinkrike spinellprøver, Zn _{1+x} Co _{2-x} O _{4-δ}	126
5.7.4	Ledningsevne målinger.....	127
6	Konklusjon.....	128
7	Etterord og veien videre.....	130
8	Referanser.....	131
	Vedlegg 1 Bestemmelse av formelvekt.....	137
	Vedlegg 2: Oversikt over Braggreflekser med tilhørende relative intensiteter.....	142
	Vedlegg 3 Oversikt over fremstilte prøver.....	145
	Vedlegg 4: Synkrotronrøntgendiffraktogrammer av ZnCo ₂ O ₄	150

1 Introduksjon

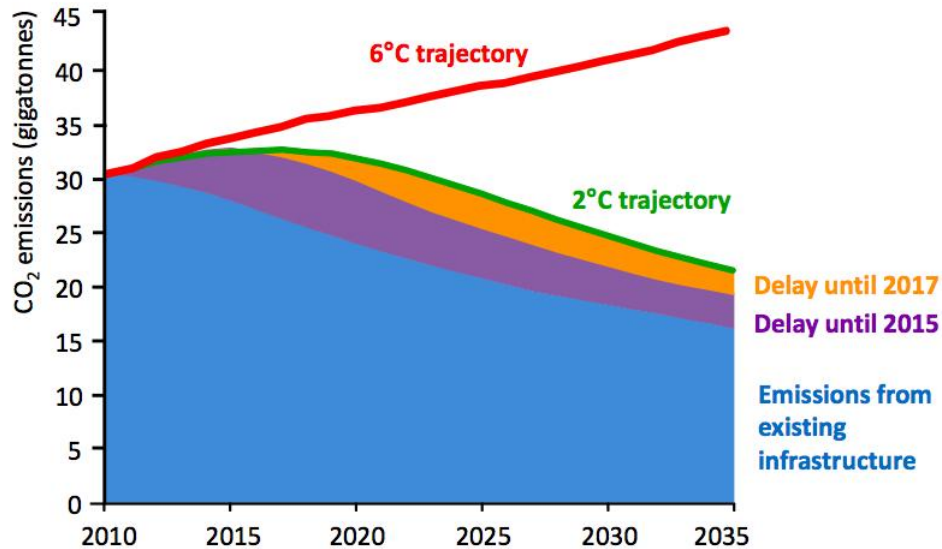
1.1 Introduksjon og motivasjon

Fram mot år 2050 står verden overfor mange store utfordringer samtidig. En stadig økende befolkning må kombineres med økt mat- og energiproduksjon. Millioner av mennesker skal løftes ut av fattigdom. Samtidig må utslippene av klimagasser reduseres med 50 - 85% på verdensbasis for å unngå irreversible klimaendringer. På enda lengre sikt må reduksjonene være større, trolig må mer klimagasser fjernes enn hva som tilføres atmosfæren [1].

Under klimatoppmøtet i København i 2009 ble det internasjonale togradersmålet vedtatt [2]. Dette innebærer å begrense utslippene av klimagasser for å begrense den varierende temperaturøkningen til under to °C. Dette er nivået hvoretter man antar at irreversible endringer vil finne sted [1]. Det internasjonale energibyrået (IEA) presenterte i 2012 oppsiktsvekkende tall i World Energy Outlook [3]:

“About two-thirds of today’s total carbon reserves of 2 860 Gt CO₂ – fossil-fuel reserves expressed in terms of their equivalent CO₂ emissions when combusted – are concentrated in only four regions: North America, the Middle East, China and Russia. Of these carbon reserves, 74% are publicly-owned. Less than 900 Gt CO₂ can be emitted up to 2050 in a 2 °C world, meaning that, in the absence of significant deployment of CCS, more than two-thirds of the current fossil-fuel reserves could not be commercialised before 2050. “

Verden er inne i en tidskritisk fase for å løse klimaproblemet. Tross de sterke advarslene vokser utslippene i verden år for år [3]. Det faktum at over to tredeler av de oppdagede fossile gjør at ressursene må bli værende i bakken har enorme konsekvenser for samfunnet. Alle investeringer i nåværende infrastruktur vil forurense ut sin levetid, og store deler av de framtidige utslippene er derfor låst. Dette fører ifølge IEA til at ”karbonvinduet” trolig lukkes i 2017. Utsettes utslippskutt i nye investeringer til etter 2017, må langt mer kostbare tiltak gjennomføres på eksisterende anlegg. Det haster med andre ord å levere fornybare løsninger som kan utkonkurrere de fossile løsningene. Behovet for nye materialer er stort, både med tanke på konstruksjonsmaterialer i fornybarteknologien og direkte i energiproduksjon som for eksempel til solceller. Nye materialer er en forutsetning, og dermed en sentral del av løsningen.



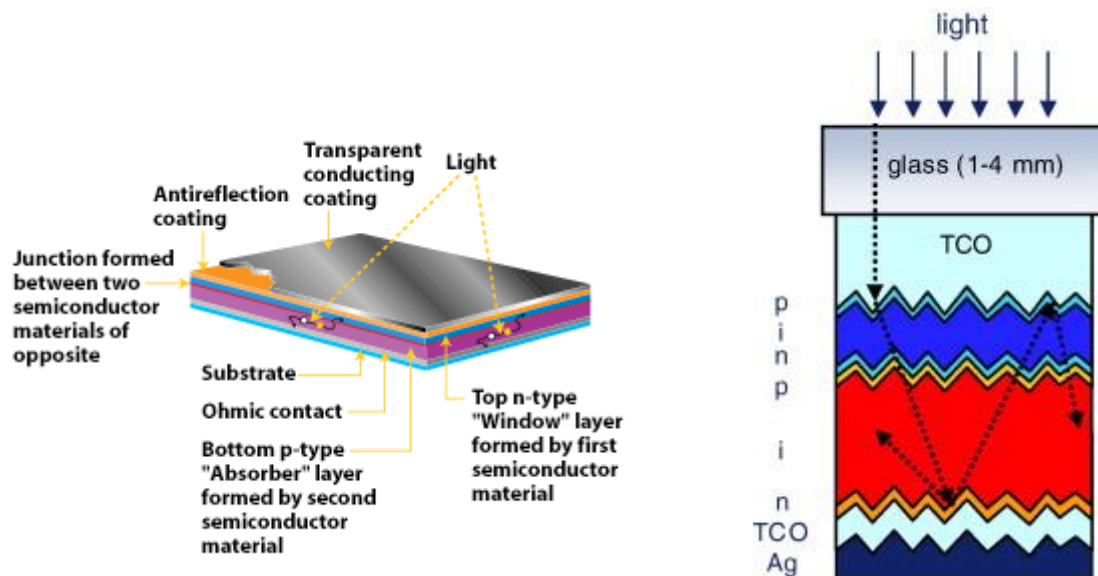
Figur 1. Grafen viser hvordan ”karbonvinduet” lukkes i årene mot 2017. Det blå området viser utslippsfremskrivningen for eksisterende anlegg justert for levetiden til anleggene. Det lilla og gule området viser hvordan utslippsfremskrivningen er for nye, forventede investeringer i anlegg uten gjennomføring av klimatiltak. Foretas alle investeringer uten klimatiltak i perioden frem mot 2017, må alle nye anlegg bygges med null utslipp for å innfri 2-gradersbanen. Det er dette som menes med at ”karbonvinduet” lukkes. Alternativt må langt mer kostbare tiltak gjennomføres på eksisterende anlegg. Figuren er hentet fra [4].

Økt produksjon av fornybar energi er en forutsetning for å fase ut eksisterende fossile utslipp og samtidig forsyne veksten i energiforbruket med fornybar energi. Samtidig er energieffektivisering i bygg, anlegg og infrastruktur nødvendig. I 2-graders-scenariot til IEA vil energieffektivisering utgjøre over halvparten av utslippsreduksjonene frem mot 2035 [3]. Utbygging av fornybarteknologier som sol-, vind- og bioenergi vil videre utgjøre om lag 20 %, og karbonfangst og lagring (CCS) rundt 21%.

Flere barrierer hindrer utbyggingen av solceller og CCS, å ta av. Felles for disse, er at de er teknologier med avanserte materialer. De største barrierene er for høye produksjonskostnader (spesielt materialkostnader), mangel på kapital for investeringer og manglende prising av karbon. Mindre kostbare materialer med lik effektivitet vil spille en nøkkelrolle for hvor stor utbyggingen vil være fremover.

Transparente ledende oksider (TCO) er en av mange materialklasser som kan vise seg viktige for å kunne løse klimautfordringen. Allerede i dag brukes transparente ledende oksider som overflateelektrode i solceller, og Størst er bruken i tynnfilmceller. At overflateelektroden er transparent gjør at mer lys slippes igjennom enn når det benyttes elektroder av metall (sølv). Virkningsgraden til solcellen vil derfor øke [5]. Transparente ledere kan også tenkes benyttes som energibesparende glass i varmt klima. 50 % av energien i lyset er i IR-området

(varmestråling), og TCO-materialer har lav transmittans for IR-stråling. Ved å kombinere transmittans med refleksjon av infrarødt lys, kan dette bidra til å redusere kjølebehovet i bygninger [6].



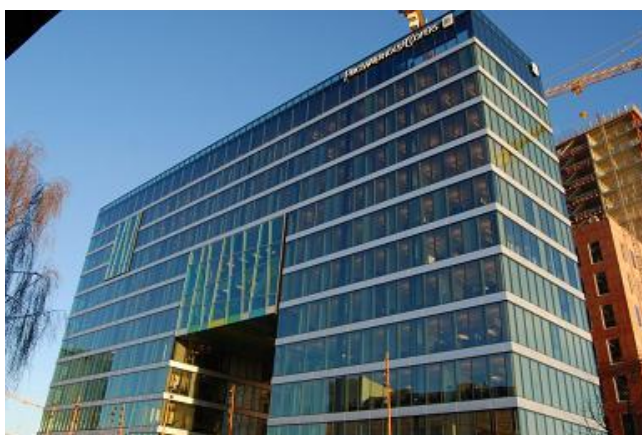
Figur 2. Figuren til venstre viser en prinsippskisse over hvordan en solcelle er bygget opp med en TCO som overflateelektrode. Figuren er hentet fra [7]. Figuren til høyre viser en skisse av en tynnfilm solcelle av amorf silisium med TCO overflateelektrode. Strukturen er bygd opp av to aktive pn-overganger (pin-overganger). Figuren er hentet fra [8].

Den klart største bruken av transparente ledende oksider er i dag innen elektronikk. Berøringskjermer er typisk utstyrt med en film av en transparent ledende oksid. Filmen er halvledende og har derfor temperaturavhengig ledningsevne, slik at en berøring av skjermen vil registreres ved at strømmen i materialet endres. Andre bruksområder av TCOer er til oppvarming av vinduer, spesielt i bilglass [6].



Figur 3. Bilde av en iPad med berøringsskjerm [9]. I iPader benyttes ITO som TCO-materiale. Bruk av TCO-materialer i mobiler og nettbrett er svært vanlig.

Nesten alle dagens applikasjoner benytter elektronledende (n-type) TCOer. Fraværet av hullledende (p-type) TCOer hindrer fremstillingen av en transparent p-n-overgang, og dermed en verden av muligheter med transparent elektronikk settes på vent. Realiseres dette, vil fremstilling av transparente tynnfilmtransistorer, solceller som opererer i UV-området og slipper gjennom synlig lys, lysemitterende dioder med UV-lys og UV-halvlederlasere bli viktige applikasjoner [10]. Interessen for gjennomsiktige og samtidig ledende materialer er derfor stor innenfor elektronikkbransjen.

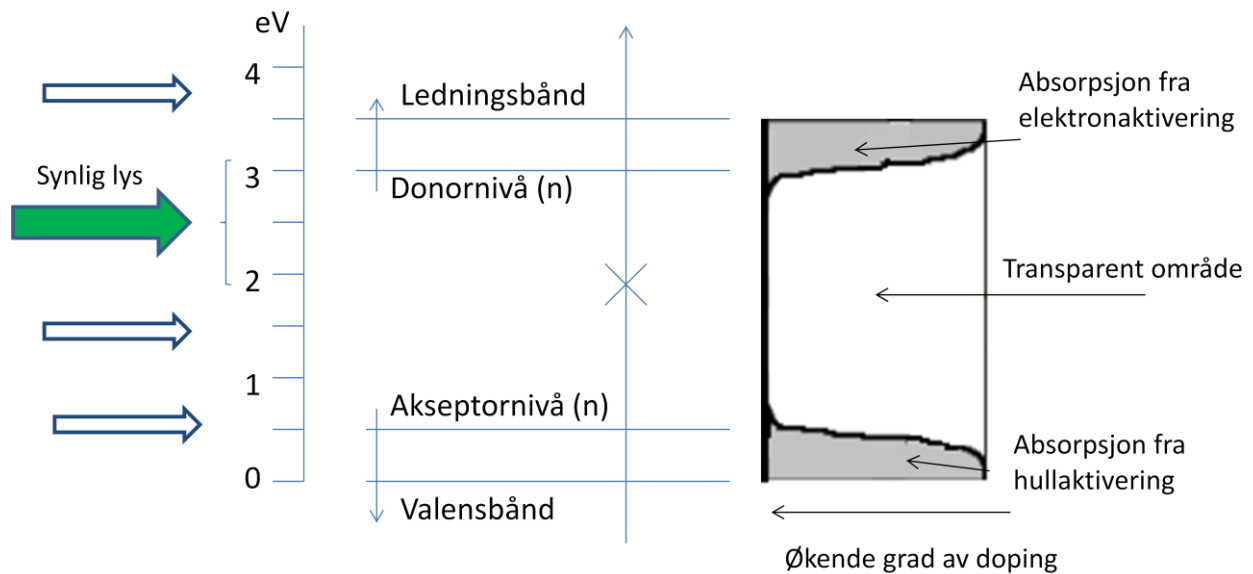


Figur 4. Bildet til venstre viser hvordan en mobiltelefon med transparent elektronikk kan se ut. Bildet er hentet fra [11]. Bildet til høyre viser PWC-bygget i Oslo. Med solceller transparente for synlig lys, kan solcellene dekke hele fasader mot sør og samtidig slippe gjennom lys. Bygget vil i tillegg til strømproduksjon få et lavere kjølebehov, som er en stor energipost i moderne bygg. Bildet er hentet fra [12].

1.2 TCO-materialer og kort historikk

Drømmen om en hundre prosent transparent leder er ikke realiserbar. Et hundre prosent transparent materiale ville være en isolator, der valensbåndet er helt fullt, mens ledningsbåndet er fritt for ladningsbærere. Motsatt vil en god leder (metallisk leder) ha ledige tilstander i valensbåndet og dermed god tilgang på ladningsbærere. Den vil absorbere alt innkommende lys. Et transparent ledende oksid representerer på et vis et kompromiss, der transparensten i det synlige området (400-700 nm (1,8-3,1 eV)) er god, mens den elektriske ledningsevnen er tilstrekkelig til å være praktisk brukbar. For at materialene skal være gjennomsiktige for synlig lys, må materialene ha et båndgap større enn 3,1 eV. Med et så stort båndgap er materialene ved romtemperatur nærmest isolerende, og doping av materialene er nødvendig for å oppnå en tilstrekkelig ledningsevne. Figur 5 viser en skisse over elektronstrukturen i TCOer, hvor tilhørende donor og akseptornivå er tegnet inn. Med økende

grad av doping og økt ledningsevne vil transparensen avta, se figur 5 [10]. En mer detaljert innføring i elektronstrukturen til halvledere vil bli gitt i kapittel 2.1.



Figur 5. Til venstre vises en skisse av elektronstrukturen til en TCO. Donor- og akseptornivået er skissert inn. Fotoner i det synlige området (1,8-3,1eV) har ikke nok energi til å eksitere elektroner fra valensbåndet til ledningsbåndet. Til høyre vises hvordan en økende doping av materialet effektivt reduserer båndgapet og transmittansen til materialet.

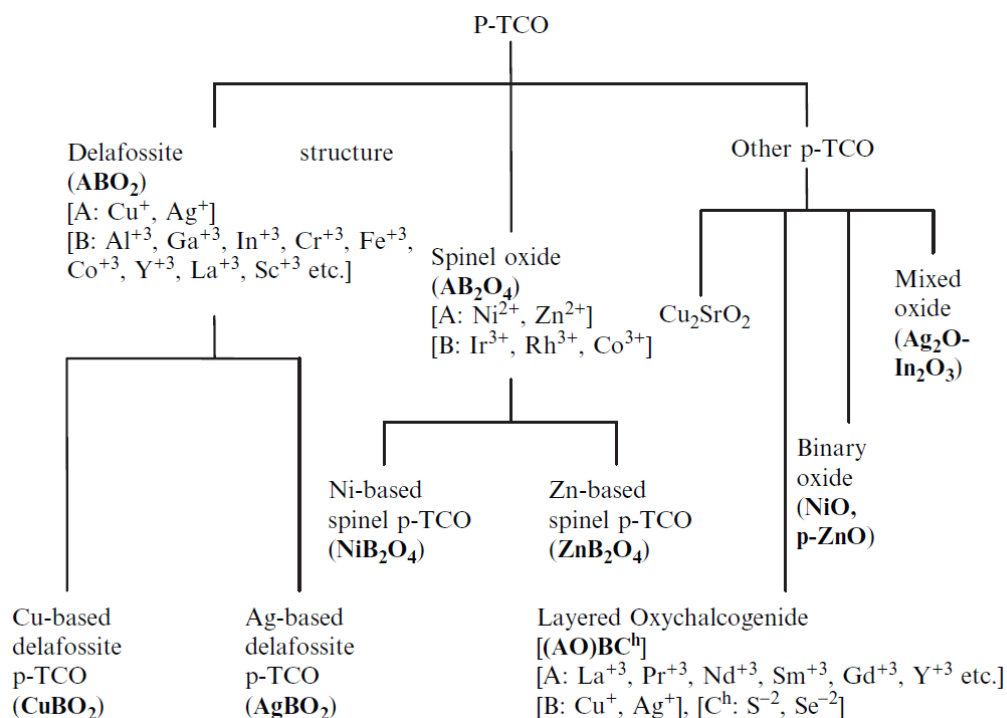
For å realisere transparent elektronikk som har den samme fulle funksjonaliteten som dagens elektronikk har, er det nødvendig med materialer som er både elektron- og hullledende. Til nå er ingen transparente ledende oksider observert å være bipolare (dopes til p- og n-type) med stabilitet over tid. Mange av elektronikkene kan likevel fremstilles ved å benytte to ulike materialer, et som kan n-dopes og et som kan p-dopes. Å fremstille materialer som er både transparente og ledende har vist seg lettere for elektronledende materialer enn for hullledende materialer. Til nå er det kun observert egnede n-type TCOer, og det forskes derfor etter å finne materialer som har god p-type ledningsevne og samtidig er transparente [10].

I 1907 rapporterte Badecker [13] at en tynn film av CdO var både transparent og elektrisk ledende. Siden den gang er mange ulike TCO-kandidater fremstilt. Tinndopet indiumoksid (ofte betegnet ITO) er den mest brukte TCOen i dagens applikasjoner [14]. På grunn av at indium er et sjeldent grunnstoff, forskes det på å finne likeverdige eller bedre alternativer som kan fremstilles rimeligere og i større skala i et langt tidsperspektiv. ZnO er en kandidat som de siste tiårene har blitt utviklet med bedre og bedre ledningsevne, sammenlignet med både SnO₂ og In₂O₃ hvor utviklingen har avtatt de siste tiårene. ZnO nærmer seg i dag ITO som egnet materiale brukt i applikasjoner [14].

Mesteparten bruk av TCOer er basert på n-type TCO-materialer. Det vakte derfor oppsikt da Kawazoe rapporterte om p-type ledningsevne i en transparent tynnfilm av i delafositten, CuAlO_2 , i Nature i 1997 [15]. I etterkant er en rekke andre materialer med delafosittstrukturen ($\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_2$) observert å ha p-type ledningsevne kombinert med transparens. Eksempler er CuYO_2 [10] og CuFeO_2 [16]. Laddningsmobiliteten i de kobberbaserte p-type TCOene er typisk under $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ved romtemperatur, mens de for n-type transparente ledende oksidene viser en ledningsevne i området $10\text{-}120 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ved romtemperatur [10]. De p-type TCOene som til nå er observert og utviklet egner seg derfor dårlig til bruk i applikasjoner, men er interessante for å forstå hvordan man kan utvikle materialer som senere kan egne seg.

1.3 Tidligere arbeid om p-type TCOer

CuAlO_2 med delafosittstruktur var, som tidligere nevnt, det første materialet som ble rapportert med p-type ledningsevne [15]. Etter den tid har man forsøkt å finne andre p-type oksider med bedre ledningsevne. Denne delen vil belyse tidligere arbeid for de viktigste klassene p-type TCOer og utdype arbeidet rundt delafositter og spineller som er valgt i oppgaven. Figur 6 viser en oversikt over ulike klasser p-type TCOer som per i dag er blitt undersøkt, klassifisert etter materialklasser. Tabell 1 viser en oversikt over de viktigste egenskapene til utvalgte n- og p-type TCOer.



Figur 6. Ulike klasser p-type TCOer som er undersøkt per i dag. Figuren er hentet fra [17].

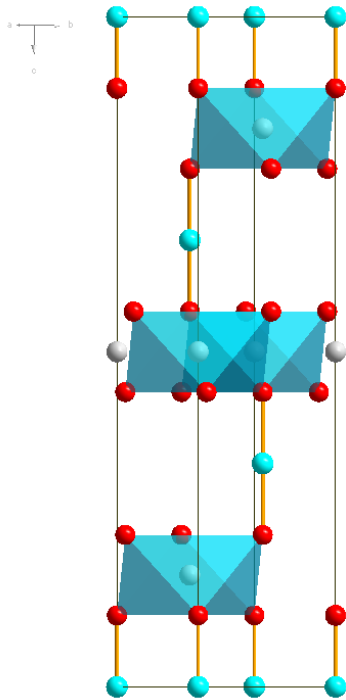
Material	n- eller p-type	Båndgap / eV	Ledningsevne / Scm^{-1} (RT)	Mobilitet/ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (RT)	Absorpsjons-koeffisient	Referanse
ZnO	n	3,3	150	<205-300	8-14	[14, 18-20]
Al-dopet ZnO	n	3,3	<5000	22-47	<20%	[14, 21]
ITO	n	3,7	<10000	30-103	<20%	[14, 22]
CuAlO ₂	p	3,5	0,34	<0,1	30	[15, 17]
CuYO ₂	p	3,5	0,025		40	[17]
CuFeO ₂	p	3,1-3,3	0.358	0,7	20-30	[23]
ZnCo ₂ O ₄	p	2,2	0,39	0,007	0,74	[17, 24]
NiCo ₂ O ₄	p		16-330		0,35-0,8	[17]
ZnRh ₂ O ₄	p	2,7	0,7		0,45	[17]
NiO	p	3,5-3,8	7	0,3	0,2-0,6	[10]

Tabell 1. Viser en systematisk oversikt over båndgap, ledningsevne, mobilitet, absorpsjonskoeffisient for utvalgte TCO-materialer ved romtemperatur. Verdiene er basert på tynne filmer av materialene.

1.3.1 Kobberbaserte delafossitter

Delafosittstrukturen; CuYO₂

Delafositt-type struktur har sitt navn etter mineralet delafositt, CuFeO₂. Strukturen til delafosittene er bygd opp av stablede lag av oksygen, A(I)-kationer, oksygen og B(III)-kationer, oksygen langs c-aksen, der A kan være Cu, Ag, Pd eller Pt og B er enten Cr, Fe, Co, Rh, Al, Ga, Sc, In eller Tl [25], se Figur 7. Strukturen krystalliserer i romgruppe R-3m. A-atomene er lineært koordinert til oksygen (dvs koordinasjonstall CN = 2), mens B-atomene er oktaedrisk koordinert til oksygen (CN=6). I heksagonal beskrivelse er a=b=3,5 Å og c=17,1 Å for CuYO₂.



Figur 7. Krystallstrukturen til CuYO_2 sett vinkelrett på c-aksen i heksagonal beskrivelse. Strukturen er bygd opp av stablede lag av oksygen, yttrium, oksygen, kobber og oksygen langs c-aksen. Yttrium er oktaederkoordinert til oksygen, mens kobber er lineært koordinert til oksygen. I heksagonal beskrivelse er $a=b=3,5 \text{ \AA}$ og $c=17,1 \text{ \AA}$ for CuYO_2 .

Kawazoe *et al.* forsto ved observasjonen av p-type CuAlO_2 at delafossittstrukturen egner seg som p-leder fordi man med denne strukturen kunne modifisere elektronstrukturen til den øvre delen av valensbåndet [15]. De mente grunnlaget for at det er vanskelig å finne transparente p-ledere skyldes den sterke lokaliseringen av elektroner til oksygenioner, som utgjør den øvre delen av valensbåndet. I tillegg var det nødvendig med en struktur bygd opp av atomer med full skall for å få god transmittans. Kawazoe *et al.* skriver videre at Cu, Ag og Au er atomer med d^{10} -konfigurasjon, og at delafossittstrukturen har med sin oppbygning, lineær koordinering til kobber og oksygen i tetraedergeometri til kationene, en stor grad av kovalent binding. Dette bidrar til å begrense lokaliseringen av elektronene til oksygenionene.

I arbeidet er det ikke sett på de Ag-baserte delafossittene, selv om de også er interessante med tanke på TCO-egenskaper, grunnet at de Ag-baserte delafossittene er mindre utforsket og det rapporteres mer krevende å syntetisere grunnet stabiliteten til metallisk sølv [17].

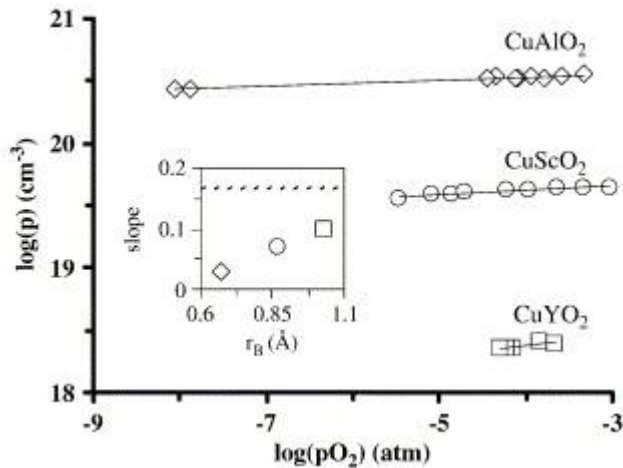
Opphav til p-ledningsevne i delafossitter

B. J. Ingram *et al.* rapporterte i 2004 [26] at opphavet til p-ledningsevnen i CuAlO_2 antas å stamme fra defektkomplekset ($\text{Al}_{\text{Cu}}2\text{O}_i$) (ikke-støkiometri av kationer). Ut fra ledningsevнемålinger utført under varierende oksygenatmosfære ble det funnet at økende partialtrykk av O_2 ikke økte ledningsevnen til CuAlO_2 nevneverdig. Dette bruker Ingram for å hevde at p-ledningsevnen må ha en annen opprinnelse enn interstitielle oksygenioner med elektronhull som kompenserende defekter. Gjennom nøytrondiffraksjon med påfølgende Rietveldanalyser ble det funnet at ikke-støkiometri for kationer, der aluminium opptar kobber sin plass i strukturen (Al_{Cu}) og stabiliseres med to interstitielle oksygenatomer ($\text{Al}_{\text{Cu}}2\text{O}_i$) ga opphav til p-ledningsevnen. Videre skriver Ingram *et al.* at aluminiumatomer generelt foretrekker høyere koordinasjonstall, og med de to ekstra interstitielle oksygenatomene dannes en pseudo-tetraedrisk plass for aluminium, slik at Al_{Cu} -defektene stabiliseres. P-ledningsevnen i CuAlO_2 er således uavhengig av partialtrykket av oksygen. Ut i fra ledningsevнемålingene versus temperatur finner Ingram *et al.* at mobiliteten i CuAlO_2 er beskjedne $0,0089 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ved romtemperatur og $0,062 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ved $800 \text{ }^\circ\text{C}$, og at ledningsevнемekanismen er polaroner (vil bli utdypende forklart i kap 2.1). Det hevdes at opphavet til dette skyldes at elektronhullene fanges av Cu^+ -atomene i strukturen slik at disse oksideres til Cu^{2+} og at elektronhullene dermed blir lokalisert på kobberet i strukturen.

B. J. Ingram *et al.* rapporterte i 2004 også om opphavet til p-ledningsevnen i CuScO_2 og CuYO_2 [27]. Mens p-ledningsevnen for CuAlO_2 forventes å stamme fra ikke-støkiometri av kationer og dannelsen av defektklusteret ($\text{Al}_{\text{Cu}}2\text{O}_i$), mener Ingram *et al.* at Y og Sc har for stor forskjell i ioneradius i forhold til Cu, slik at tilsvarende defektkluster ikke kan være det dominerende opphavet til p-ledningsevnen i CuScO_2 og CuYO_2 . Ingram *et al.* utførte ledningsevнемålinger under varierende oksygenatmosfære og fant at ledningsevnen økte med partialtrykket av oksygen på grunn av at interstitielle oksygenatomer danner elektronhull som kompenserende defekter. Videre hevder Ingram *et al.* at også kobbervakanser vil bidra til dannelsen av elektronhull i strukturen, uten at det er fremmet bevis. Videre skriver de at den totale ledningsevnen ventes å komme fra en kombinasjon av både kobbervakanser (v_{Cu}), interstitielt oksygen (O_i) og defektklusteret ($\text{Y/Sc}_{\text{Cu}}2\text{O}_i$). Også i CuYO_2 og CuScO_2 hevdes det videre at ledningsevнемekanismen er dominert av polaroner.

Ingram *et al.* sammenligner og ser på ledningsevnen videre i de tre delafossittene [28]. Mobiliteten i alle tre materialene preges av polaroner, og den høyest mulige mobiliteten ved

romtemperatur blir estimert til $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ for alle materialene på bakgrunn av dette. I denne sammenligningen vises også at CuYO_2 er det av de tre materialene der ledningsevnen øker mest med henhold til partialtrykket til oksygen, vist i figur 8.



Figur 8. Viser hvordan ledningsevnen øker som funksjon av partialtrykket til oksygen. Målingene er utført ved 740°C . Figuren viser at CuYO_2 er det materialet der ledningsevnen øker mest som funksjon av $p\text{O}_2$. Figuren er hentet fra [28].

Ingram *et al.* finner også ledningsevnen til de tre delafossittene. Målinger utført ved 740°C viser en ledningsevne på 6 S/cm for CuAlO_2 , 0.4 S/cm for CuScO_2 , og 0.02 S/cm for CuYO_2 . Ledningsevne oppgitt ved at 740°C og $p\text{O}_2=0,00013 \text{ atm}$.

Doping av CuYO_2

Ca-doping i CuYO_2 ble rapportert å realisere p-type allerede i 1985 [29], altså før intrinsisk CuYO_2 ble rapportert p-type. Etter funnet av delafossittene som intrinsiske p-ledere sent 1990-, tidlig 2000-tallet er det rapportert om flere divalente dopanter, blant annet Ca og Mg som substituenten for yttrium (Ca_Y, Mg_Y), for å øke hullkonsentrasjonen i CuYO_2 [28, 30]. Ingram *et al.* finner at løseligheten er under 1 mol% dopanter i bulkprøver av CuYO_2 , noe høyere for tynnfilmer [28]. Samtidig rapporterer de om betydelig økt ledningsevne som følge av doping, noe som de ikke finner for CuAlO_2 . 5 mol% Ca-dopet rapporteres å tidoble ledningsevnen i forhold til intrinsisk CuYO_2 , ($0,26 \text{ S/cm}$ i forhold til $0,02 \text{ S/cm}$). Manoj *et al.* studerte hvordan ledningsevnen og transmittansen endres for en 2 mol% Ca-dopet CuYO_2 -prøve ved endring av partialtrykket av oksygen. Det ble rapportert om ledningsevne på 8 Scm^{-1}

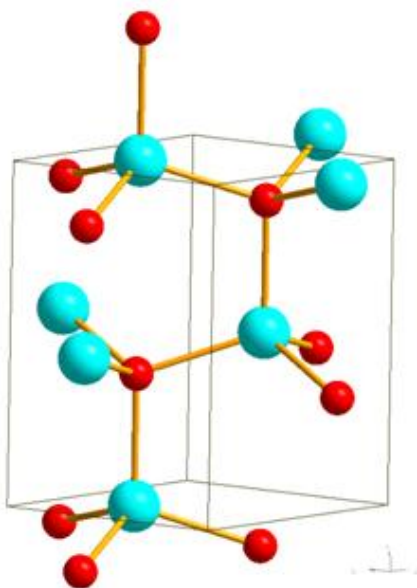
¹ ved romtemperatur på en film varmebehandlet ved 700°C i 10 minutter i 1 atm oksygen. Varmebehandling av den samme filmen førte til at transmittansen sank fra 60 % til 45 % [31].

Fremstilling av faserene prøver av CuYO₂

Nishio *et al.* rapporterte om at sitratmetoden egner seg til å fremstille faserene bulkprøver av CuYO₂ [32]. En sammenligning med kerammetoden viste at langt kortere tid og lavere temperaturer var nødvendig for en faseren fremstilling av CuYO₂. Cava *et al.* undersøkte mulighetene for oksygeninterkalering i CuYO_{2+δ} i 1993. Cu(I) kan oksideres fullt ut i strukturen til Cu (II) og danne Cu₂Y₂O₅, som er ortorombisk [33]. Kato *et al.* studerte oksygenlagringsegenskapene videre og finner ved hjelp av termogravimetri at det kan være vanskelig å fremstille CuYO₂ uten overskudd av oksygen (CuYO_{2+δ}) [34].

1.3.2 ZnO

Wurtsitttype struktur; sinkoksid



Figur 9. Krystallstrukturen til ZnO, sett vinkelrett på c-aksen.. De røde kulene viser oksygenatomene, mens de blå kulene viser sinkatomene i strukturen.

Sinkoksid krystalliserer i wurtsitttype struktur. Wurtsittstrukturen er heksagonal med romgruppe 186, P₆mc. Strukturen er bygget opp med oksygen som pakkekuler (hcp) og med sink i tetraederhull, som gjør at både oksygen og sink er 4-koordinert (CN=4) til hverandre. Gitterparameterne er a=b=3,25 Å og c=5,20 Å. Forholdet c/a=1,6, som er nær den ideelle tettpakkede strukturen.

Sinkoksid som p-leder

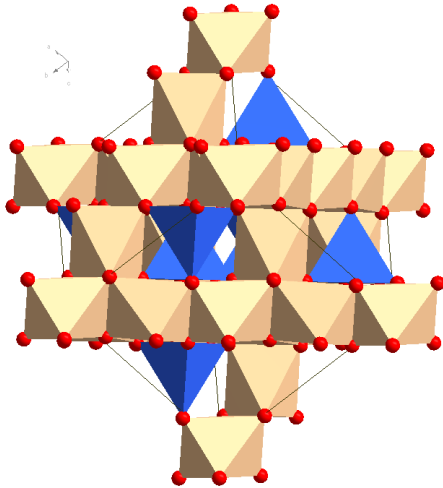
Sinkoksid er enkelt å donordope, lett å fremstille, billig, leder godt og har god transparens (se tabell 1) [10]. Svært mye arbeid er gjort for å finne p-type ZnO, men så langt med begrenset suksess. Problemet med å få materialet p-dopet skyldes i all hovedsak høy stabilitet av donordefektene (Zn_i, v_o, OH_o) som medfører en likevektsituasjon der ferminivået pinnes i n-type delen av båndgapet. Dette gir opphav til delokaliserte elektroner i strukturen [14, 18, 35]. Mange grunnstoffer er brukt som dopanter for å sikte mot p-dopet ZnO, blant disse Li, Na og K fra gruppe 1, og Cu og Ag fra gruppe 11 som substituent for Zn i strukturen. Verken Li, Na eller K har gitt ønsket resultat fordi Li, Na og K viser en tendens til å gå delvis interstitielt og dermed danne kompensierende defekter (elektroner) [18]. Volnianska *et al.* har utført DFT-beregninger som viser at Ag vil være en bedre akseptor enn Cu, og at ioniseringsenergien for Ag kun er 0,2 eV og således skulle egne seg som dopant i ZnO [36]. Samtidig påpekes det at utfelling av AgO som sekundærfase ventes ved høy Ag-konsentrasjon. Michelle A Myers *et al.* [37] rapporterte i 2012 om p-ledning i Ag-dopede filmer av ZnO, der filmene var fremstilt med deponering med pulserende laser ved 250 - 750 °C og med $pO_2 = 0,0033 - 0,0046$ atm. Filmene viste en hullmobilitet ved romtemperatur på rundt $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 100 ganger dårligere enn best rapporterte elektronmobilitet [20]. Ingen har enda tilbakevist dette funnet. Mye forskning er også gjort med å donordope ZnO ved bruk av ulike N-, P- og As-forbindelser (gruppe V), der N, P og As er substituenten for oksygen og følgelig kan forventes å gi opphav til p-ledningsevne. Både N, P og As viser begrenset løselighet i ZnO, og fremstilling av p-type ZnO med gruppe V-atomer viser seg derfor vanskelig [20]. I følge Ozgur *et al.* rapporteres det om over 50 tilfeller om vellykket p-doping av ZnO, som i ettertid ikke har latt seg reproducere [18]. Videre skriver de også at det rapporteres om vellykkede forsøk som viser p-ledningsevne, som ved senere varmebehandling viser n-ledningsevne. Gjennom en oversiktstudie om DFT-studier av punktdefekter i ZnO skriver Oba *et al.* at til tross flere studier har klart å overkomme barrierer med å fremstille p-type ZnO, er en effektiv metode for å fremstille p-type ZnO fortsatt aktivt debattert [38].

1.3.3 Spinell-type materialer

En annen klasse p-type oksider som har vakt oppsikt de senere årene er de spinellbaserte oksidene ZnM_2O_4 , der $M = \text{Co, Rh eller Ir}$. ($A^{II}B^{III}_2O_4$). Deres interessante egenskaper ble første gang rapportert i 2002 av Hosono som viste at $ZnRh_2O_4$ har p-type ledningsevne med et båndgap på rundt 2,1 eV [39]. I etterkant har både NiM_2O_4 og ZnM_2O_4 der M er Co, Rh og Ir

vist p-ledningsevne [10]. Med unntak av NiCo_2O_4 har de andre vist beskjeden p-ledningsevne, rundt 1 Scm^{-1} . P-ledningsevnen til NiCo_2O_4 er vist betydelig høyere, 16-330 Scm^{-1} , se tabell 1 for utfyllende verdier.

Spinell-type struktur; $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnCo}_2\text{O}_4$



Figur 10. Krystallstrukturen til ZnCo_2O_4 , sett langs (111)-planet, viser den lagvise oppbyggingen til strukturen. De røde kulene utgjør oksygen som pakkekuler (ccp). Kobolt er oktaederkoordinert i strukturen og vises her som de gule oktaedrene, mens sink er tetraederkoordinert og vises her som de blå tetraederne.

Spinellstrukturen har sitt navn etter mineralet spinell; MgAl_2O_4 . Spinellstrukturen er kubisk med romgruppe 227; Fd-3m . Den ideelle strukturen er bygget opp med oksygen som pakkekuler (ccp) og treverdige kationer i oktaederhull og toverdige i tetraederhull i strukturen. Akselengden for ZnCo_2O_4 er $a = 8,1 \text{ \AA}$. I figur 10 vises den lagvise oppbyggingen. Det første laget er fylt $\frac{3}{4}$ med Co^{3+} i oktaederhull, mens det i det andre av de to lagene er $\frac{1}{4}$ av oktaederhull fylt med Co^{3+} og $\frac{1}{4}$ av tetraederhullene i laget ($\frac{1}{8} \text{ T+}$ og $\frac{1}{8} \text{ T-}$) med Zn^{2+} . Til sammen i strukturen er halvparten av alle oktaederhull og $\frac{1}{8}$ av alle tetraederhull fylt. Spinellstrukturen kan også fylles med to- og fireverdige kationer, da vil de toverdige kationene fylles på oktaederplass og de fireverdige kationene på tetraederplass, for eksempel Mg_2TiO_4 [40].

Kationene i spinellstrukturen vil okkupere de generelle posisjonene 8b og 16c, mens oksygen vil okkupere den generelle posisjonen 32e med påfølgende parameter, u , som i spineller er kjent som oksygenparameteren. Denne ligger i spineller mellom 0,24 og 0,275 [41]. 8b, 16c og 32e referer til Wykoffposisjonene i den internasjonale tabellen for romgrupper. Hvis oksygenparameteren er eksakt 0,250 vil strukturen være perfekt kubisk tettpakket. Med et

økende oksygenparameter, vil oksygen forflyttes langs 111-retningene i krystallen, slik at oktaederhullene øker i størrelse på bekostning av tetraederhullene [41].

I spinellstrukturen fylles normalt de treverdige kationene (B-kationer) på oktaederplass, og de toverdige (A-kationer) kationene på tetraederplass, $(A)^{tet}(B_2)^{okt}O_4$. Dette omtales som normalspinell. A- og B-kationene i strukturen kan i enkelte forbindelser bytte plass, helt eller delvis, det vil si at det foreligger uorden. I spineller omtales dette som inversjon, der inversjonsgraden i strukturen defineres ut fra andel av A-kationer som er på oktaederplass. Inversjonsgraden, γ , defineres som $(B_\gamma A_{1-\gamma})^{tet}(A_\gamma B_{2-\gamma})^{okt}O_4$. γ er 0 er når alle A-kationer er på tetraederplass, $((A)^{tet}(B_2)^{okt}O_4)$ og 1 når alle A-kationer er på oktaederplass $((B)^{tet}(A,B)^{okt}O_4)$. Vanligvis er det ingen ordning mellom A- og B-kationene i de inverterte spinellene [42]. Generelt er inversjonsgraden i spineller funnet å være temperaturavhengig. Et eksempel på dette er $CoFe_2O_4$. Sawatzky *et al.* fant for $CoFe_2O_4$, som er en inverse spinell ved romtemperatur, at inversjonsgraden avtar med økende temperatur. Ved bråkjøling av en prøve fra 1200 °C ble inversjonsgraden beregnet å være 0,79 [43].

Det finnes 4 ulike typer spineller: normale, fullt inverterte, delvis inverterte og tilfeldige (random) spineller. Tilfeldige spineller er når inversjonsgraden er 1/3, slik at sannsynligheten for å finne et gitt kation på et sted er helt tilfeldig. Eksempler på ulike spineller er gitt i tabell 2. Systemet $Mn_xCo_{3-x}O_4$ er et eksempel på et spinellsystem der romgruppen endres fra kubisk til tetragonal når komposisjonen når Mn_3O_4 , på grunn av den delvis inverterte strukturen. Den bytter da romgruppe til tetragonal; romgruppe $I4_1/amd$ [44].

Type spinell	Kjemisk formel	Inversjons-grad	Eksempler	Referanse
Normal:	$(A)^{tet}(B_2)^{okt}O_4$	$\gamma=0$	$MgAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$	[42]
Invers:	$(B)^{tet}(A,B)^{okt}O_4$	$\gamma=1$	$NiFe_2O_4$, Mg_2TiO_4	[42, 45]
Delvis inversjon	$(B_x A_{1-x})^{tet}(A_x B_{2-x})^{okt}O_4$	$\gamma=x$	$MnFe_2O_4$	[42]
Tilfeldige:	$(B_{0,67}A_{0,33})^{tet}(A_{0,67}B_{1,33})^{okt}O_4$	$\gamma=0,67$	HT Fe_3O_4	[41]

Tabell 2. En oversikt over de ulike typene spineller med deres tilhørende kjemiske formel og eksempel på ulike forbindelser.

Krystallfeltstabiliseringsenergi kan ofte benyttes for å forutsi om en forbindelse vil være normal eller invers spinell. Et ion av et innskuddsmetall har en krystallfeltstabilisering (CFSE) i oktaedrisk koordinasjon som generelt er lavere enn i tetraedrisk koordinasjon. Unntaket er d^0 , d^5 og d^{10} konfigurasjon der krystallfeltstabiliseringsenergien er lik mellom

tetraedrisk og oktaedrisk koordinasjon. Forskjellen, ΔU i CFSE mellom de to involverte kationene A og B vil være en lineær funksjon,

$$\frac{\partial(\Delta U)}{\partial x} = \Delta \text{CFSE (A)} - \text{CFSE (B)} \quad \text{Ligning 1}$$

En forbindelse vil søke å minimere denne energien, slik at det i mange tilfeller kan forutsies om strukturen er normal eller invers. For forbindelsen CuFe_2O_4 kan denne teorien forklare hvorfor den er invers. Cu^{2+} vil ha lavere krystallfeltstabiliseringsenergi i oktaedrisk koordinering, mens Fe^{3+} har d^5 konfigurasjon og er således lik i både tetraedrisk og oktaedrisk koordinasjon. J. D. Dunitz og L. E. Orgel [46] benytter krystallfeltteori til underbygge hvorfor CuFe_2O_4 har tetragonal uorden (invers struktur, tetraedrisk romgruppe) under 760°C . Om dette tilfelle skriver de at den observerte tetragonale uordenen alltid vil finne sted for Cu^{2+} i oktaedrisk koordinering. Dette har sitt opphav fra energigevinsten ved Jahn-Teller-deformasjon.

I 1983 rapporterte O'Neill og Navrotsky om krystallografiske parametere, kationradius og kationdistribusjon i spineller [41]. De skriver at modellen om krystallfeltstabiliseringsenergi bare er presis i overkant av halvparten av tilfellene. Videre skriver de at mange av kationene som er vanlige i spineller heller ikke har noe CFSE, så O'Neill og Navrotsky søker andre strukturelle parametere for å kunne si noe om inversjonsgraden i en spinellforbindelse. O'Neill og Navrotsky [41] tar utgangspunkt i Prewitt og Shannons ioneradier [47, 48] og presenterer en modell som er best tilpasset spineller. Ved hjelp av ioneradier kan man beregne både akselengde og oksygenparameteren i strukturen. De skriver også at kationene med størst ioneradius i II-III spineller generelt kan forventes å være i tetraederposisjon i krystallen, mens det er motsatt for II-IV spineller. I tabell 3 vises en oversikt over ioneradiene til sink og kobolt.

Kation	Tetraedrisk koordinasjon		Oktaedrisk koordinasjon	
	Shannon (Å)	O'Neill og Navrotsky (Å)	Shannon (Å)	O'Neill og Navrotsky (Å)
Zn 2+	0.60	0.58	0.74	0.73
Co 2+	0.58	0.58	0.745	0.72
Co 3+ (LS)	0.45	-	0.545	0.53
O 2-	1,38	1,38	1,38	1,38

Tabell 3. Oversikt over ioneradier for sink, kobolt og oksygen, hentet fra [41].

p-type ZnCo₂O₄-spinell

In Song og Kim *et al.* publiserte i henholdsvis 2003 og 2004 de første resultatene for p-type ledningsevne i ZnCo₂O₄ [49, 50]. Kim *et al.* [50] produserte filmer av ZnCo₂O₄ preparert ved reaktiv magnetron sputtring framstilt med et arbeidstrykk på 10 mTorr, en substrattemperatur på 600 °C og med argon og oksygen som sputtringsgasser. Oksygenandelen ble variert med mellom 10 og 90 % av gassblandingen ved fremstillingen. Ledningsevne målinger ved romtemperatur viste n-ledningsevne for prøvene framstilt med et pO₂ på 10, 33 og 67 % og p-type ledningsevne ved pO₂ på 87 og 90 %. Mobiliteten til hull ble funnet å være over 0,2 cm²/Vs. Båndgapet ble i samme studie estimert til 2,63 eV og filmene viste en transparens på rundt 60 % for bølgelengder i området 1000-2700 nm, og nær sagt null transparens for bølgelengder i området 400-700 nm. Båndgapet i materialet kommer av oktaederfeltsplitting som følge av at kobolt er treverdig og i lavspinn, d⁶-konfigurasjon [10].

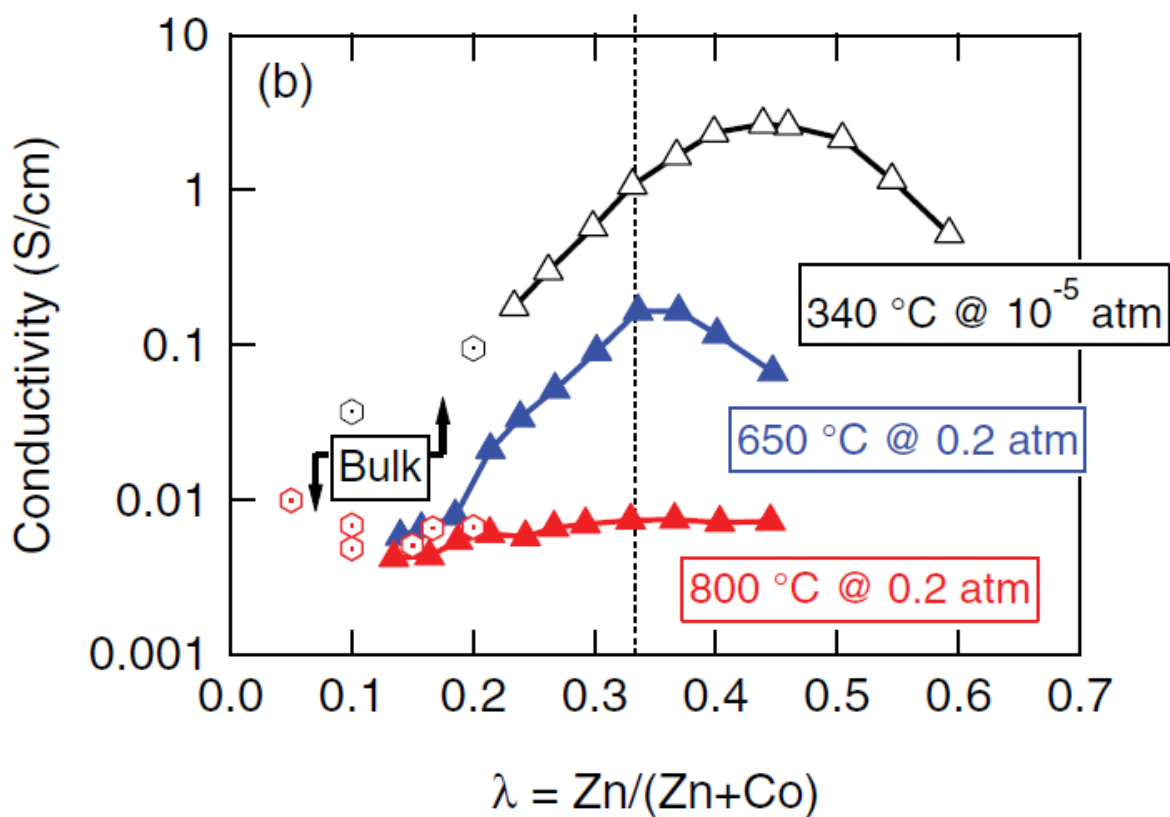
Opphav til p-ledningsevne i spineller

I 2011 rapporterte J. D. Perkins *et al.* [24] at p-type ledningsevne i ZnCo₂O₄ stammer fra inversjon i spinellstrukturen. De mente at spinellstrukturen egner seg som p-type leder fordi det er få intrinsiske hulldrepende defekter og at de intrinsiske defektene som finnes, gir opphav til p-type ledningsevne. I arbeidet kalkulerte J. D. Perkins *et al.* at Zn_{Co}-defekter ga opphav til et akseptornivå i båndgapet på 0,34 eV fra valensbåndkanten, mens Co_{Zn}-defekter ga opphav til tilstander i valensbåndet, og ikke som donortilstander i båndgapet som ventet. Co_{Zn}-defekter vil dermed ikke gi opphav til elektronhull, og en inversjon i ZnCo₂O₄ vil derfor generere en p-type ledningsevne i ZnCo₂O₄.

J. D. Perkins *et al.* [24] skriver også at andre defekter, som vakanser på kobolt og sink, har mye høyere dannelsesenergi enn plassbytte av sink og kobolt. De beregner dannelsesenergien for kationvakanser (v_{Co} og v_{Zn}) til å være 2,5-3,5 eV, mens dannelsesenergien til kobolt på sinkplass (Co_{Zn}) beregnes til å være 0 eV, og sink på koboltplass (Zn_{Co}) 1,3 eV. Inversjon vil derfor være de dominerende intrinsiske defektene.

J. D. Perkins *et al.* [24] skriver videre at de ser på tre mulige strategier for å øke dopingene i ZnCo₂O₄. Den ene muligheten er å fremstille sinkrike spinellfaser (Zn_{1+x}Co_{2-x}O_{4-δ}) under ikke-likevektsbetingelser slik at konsentrasjonen av Zn_{Oh}²⁺ øker. Den andre er å forsøke og fremstille ZnCo₂O₄ med M¹⁺ dopanter på tetraederplass eller M²⁺ på oktaederplass, og den tredje strategien de nevner er å søke full inversjon i systemet.

Videre i arbeidet rapporterer J. D. Perkins *et al.* [24] om p-type ledningsevne med en ledningsevne på 0,007 S/cm på for en bulkprøve av $Zn_{0,6}Co_{2,4}O_4$ ved romtemperatur. Prøven var preparert ved en blanding av sink- og koboltnitrater, som ble kokt inn og videre kalsinert ved 390 °C og videre som sintret pellet i 60 timer ved 800 °C. Tynnfilmprøver med sammensetninger $Co/(Zn+Co)$ på 0,4 til 0,8 ble fremstilt ved sputtring av CoO og ZnO, med et kammertrykk på 20mTorr og 50/50 O_2/Ar gassmiks, samt en temperatur på 340 °C. Filmene ble i ettertid varmebehandlet ved 650 °C eller 800 °C i luft i 30 minutter. Resultatene av ledningsevne målingene er vist under i figur 11.



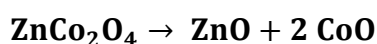
Figur 11. Ledningsevne mot relativt sinkinnhold. De åpne trianglene viser direkteponerte filmer uten en videre kalsinering. De lukkede trianglene viser resultatene for tynnfiler etter varmebehandling. Heksagonene viser resultater fra bulkprøver. $Zn/(Zn+Co)=0,33$ gir komposisjonen $ZnCo_2O_4$. Figuren er hentet fra [24].

N. H. Perry *et al.* [51] rapporterte i 2012 om elektriske målinger på prøver med sammensetning Co_3O_4 , $Zn_{0,15}Co_{2,85}O_4$, $Zn_{0,45}Co_{2,55}O_4$ og $Zn_{0,6}Co_{2,4}O_4$ ved 718 °C. Prøvene ble fremstilt ved å løse sink- og koboltnitrat i vann, som deretter ble dampet inn, kalsinert ved 390 °C for dannelse av spinellfase. Prøvene ble deretter kalsinert i 60 h ved 800 °C. Ledningsevnen i de ulike prøvene ble målt til henholdsvis 11,82, 5,74, 2,46 og 1,71 S/cm ved

716 °C for Co_3O_4 , $\text{Zn}_{0.15}\text{Co}_{2.85}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.45}\text{Co}_{2.55}\text{O}_4$ og $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{2.4}\text{O}_4$. Med økende sinkinnhold i prøven avtar ledningsevnen som følge av at antall ladningsbærere blir mindre.

Fremstilling og stabiliteten til ZnCo_2O_4

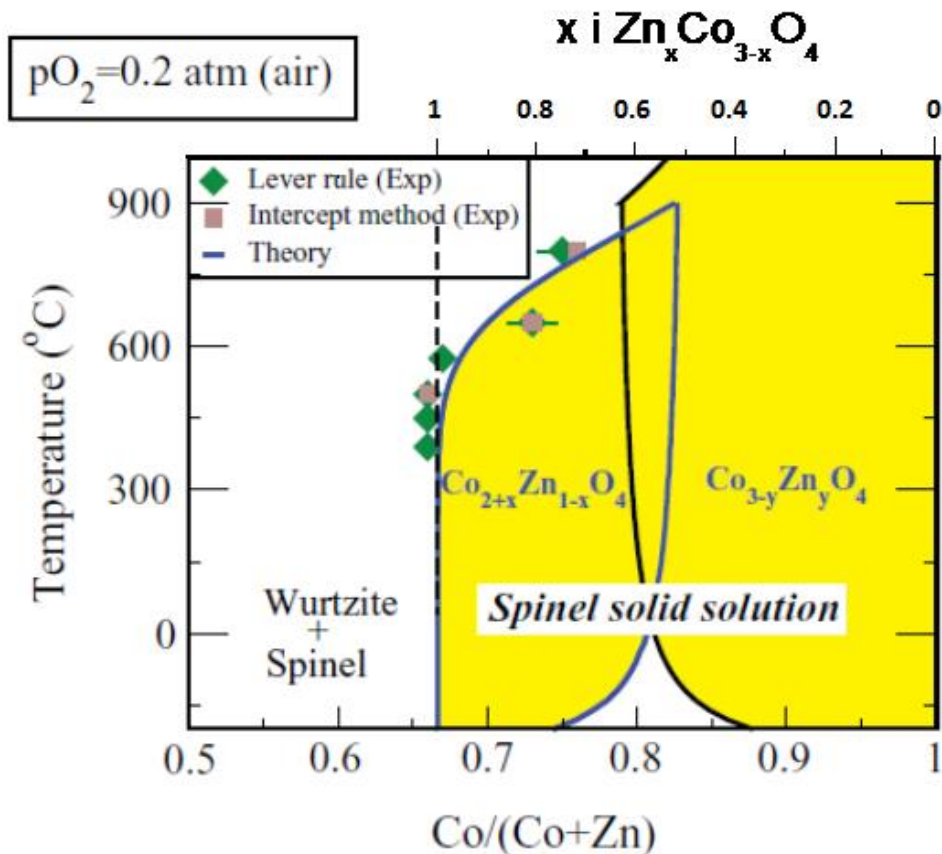
Fremstilling av ZnCo_2O_4 har blitt rapportert i litteraturen flere ganger [52-54]. Felles for alle disse er at støkiometriske mengder av sink- og koboltnitrat er felt ut som oksalater og kalsinert ved lave temperaturer, 250 - 450 °C. M. Peiteado *et al.* [55] så på den termiske stabiliteten til systemet og fant at ved 912 °C dekomponerer ZnCo_2O_4 fullstendig til ZnO og CoO:



Ligning 2

Samtidig finner de gjennom termogravimetrisk analyse at ZnCo_2O_4 ser ut til å gradvis dekomponere til koboltrik spinell og ZnO ved oppvarming fra rundt 400°C til fullstendig dekomponering oppstår ved 912 °C. Lignende resultat ble rapportert av P. Peshev *et al.* i 1988 der de fant at MCo_2O_4 (M= Zn, Mg og Ni) dekomponerte til koboltrik spinell og MO ved temperaturer over 400-600°C [52]. En gjennomgang av studier som har sett på stabiliteten til ZnCo_2O_4 og for prøver med sammensetning i systemet Co_3O_4 - ZnCo_2O_4 følger derfor videre.

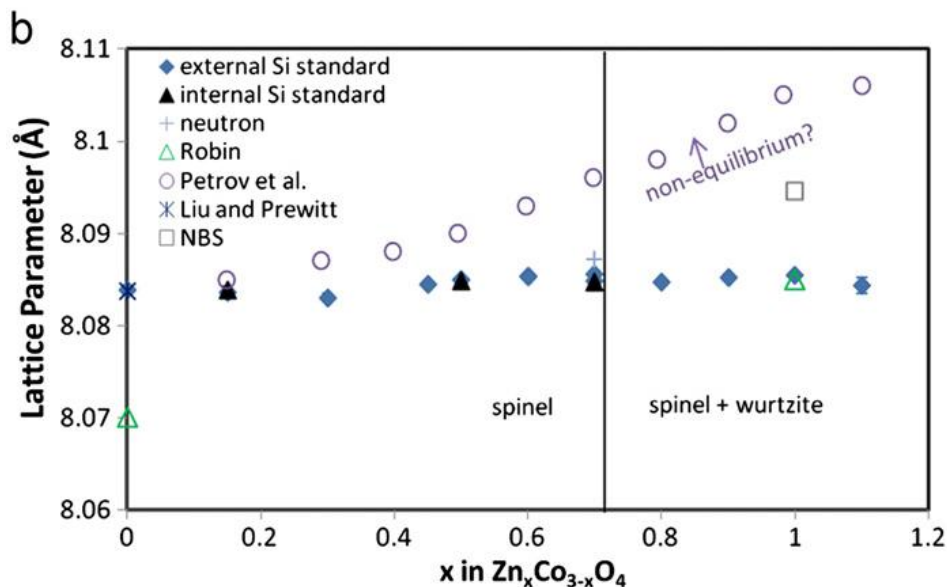
Tula R. Paudel *et al.* [40] rapporterte i 2011 om ikke-kationstøkiometri og plassokkupasjon i ZnCo_2O_4 . Det ble gjort både teoretiske beregninger og eksperimentelt arbeid for å se på stabiliteten til prøver med ulike sammensetninger i systemet Co_3O_4 - ZnCo_2O_4 . Prøvene ble fremstilt våtkjemisk ved utgangspunkt i blandinger av sink- og koboltnitrater. Det ble fremstilt en oppløsningsfase der Co (II) i Co_3O_4 byttes ut med Zn (II). I prinsippet kan denne tenkes å være fullstendig. Den fremstilte oppløsningsfasen ble videre dampet inn, kalsinert ved 390°C og med påfølgende sintring i temperaturområdet 450-800 °C. Beregningene som ble utført viste en temperaturavhengighet over stabiliteten til ZnCo_2O_4 -spinellen. Ut fra beregningene fant de at ZnCo_2O_4 vil være stabil opp til rundt 500 °C. For høyere temperaturer finner de at ZnCo_2O_4 vil dekomponere til ZnO (Würzite) og en koboltrik $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ -spinellfase. De gjorde beregninger for sammensetninger i hele Co_3O_4 - ZnCo_2O_4 og kalkulerer et fasediagram, vist i figur 12. Samtidig gjør de eksperimentelle målinger for å verifisere resultatene, også vist i figur 12.



Figur 12 Det gule området viser det stabile området for faserent spinell for prøver med sammensetning i systemet $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnCo}_2\text{O}_4$. Dette er gjort på bakgrunn av teoretiske kalkuleringer for systemet utført av Paudel *et al.* [40]. De grønne og røde prikkene er fremstilte prøver gjort av Paudel *et al.* Forholdet $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Zn})=0,67$ tilsvarer sammensetningen ZnCo_2O_4 . Figuren er modifisert på bakgrunn av figur hentet fra [40].

Nicola H. Perry *et al.* [51] publiserte i 2012 en artikkel der de så på faststoffløsning for systemet $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnCo}_2\text{O}_4$, hvor de så på opphavet til hvorfor systemet ikke viser full faststoffoppløsning. Både Zn^{2+} og Co^{2+} har nesten lik ioneradius i tetraederkonfigurasjon (0,74 Å og 0,72 Å [48]), og de rapporterte enhetscellene for Co_3O_4 og ZnCo_2O_4 er nesten helt identiske, 8,0837 Å og 8,0946Å. I Co_3O_4 er oksidasjonstrinnet til kobolt i gjennomsnitt 2,67, hvor av 2/3 er Co(III) og 1/3 er Co(II). Co(III) er d^6 lav-spinn, og uten noe magnetisk moment, mens Co(II) har 3 uparede elektroner. ZnCo_2O_4 uten inversjon vil derfor være diamagnetisk. Perry *et al.* mener at de observerte resultatene, med en ikke full faststoffløselighet, må skyldes andre effekter enn størrelsen på ionene [51]. Resultatet fra det eksperimentelle arbeidet (beskrevet tidligere) gir svært lik akselengde på enhetscelle for samtlige prøver med ulike sammensetninger i systemet $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnCo}_2\text{O}_4$, resultatene kan ses i Figur 13 [51]. Perry *et al.* finner et unntak, og det er resultater rapportert av Petrov *et al.* De har benyttet en syntesemetode med felling som hydroksonitrater påfølgende vasking av produkt og kalsinering ved 450 °C i 3 timer [56]. Et annet unntak fra de rapporterte

akselengden til Perry *et al.*, er akselengden funnet med nøytrondiffraksjon for prøver fremstilt med felling av oksalater med påfølgende kalsinering i temperaturområdet 350-450 °C av Kreshov og Konstantinov [53]. Akselengdene ble funnet å være 8,088 Å for $Zn_{0,58}Co_{2,42}O_4$, 8,094 Å for $Zn_{0,79}Co_{2,21}O_4$ og 8,102 Å for $Zn_{0,99}Co_{2,01}O_4$, en økning med økende sinkinnhold i prøvene.



Figur 13. Eksperimentell a-akse for $Zn_xCo_{3-x}O_4$ versus sammensetning til spinelfasen. Av figuren fremgår det at utfelling av ZnO skjer for $x > 0,72$ (800 °C). Figuren er hentet fra [51].

Stabiliteten til ternære koboltforbindelser

I arbeidet med å se på stabiliteten til $ZnCo_2O_4$ er det interessant å se på stabiliteten til de ternære koboltforbindelsene sett i lys av de binære. Co_3O_4 har som forklart i avsnittet over et gjennomsnittlig oksidasjonstrinn på 2,67, før det dekomponerer til CoO ved høye temperaturer. For at $ZnCo_2O_4$ skal være stabilt må kobolt ha et gjennomsnittlig oksidasjonstall på 3. I de kjente spinellene $FeCo_2O_4$ og $MnCo_2O_4$ kan $Mn(II)$ og $Fe(II)$ oksideres, slik at det gjennomsnittlige oksidasjonstallet til kobolt kan være lavere enn 3 [44, 57]. Kobolt er funnet i oksidasjonstrinn 3 i $CaCo_2O_4$ (ferrit-type struktur) [58] og oksidasjonstrinn 3,5 i $LiCoO_2$ (lagdelt struktur) [59], begge basiske grunnstoffer. Derimot kan ikke sink sies å være veldig basisk.

Inversjon i $ZnCo_2O_4$ og magnetiske data

Inversjonsgraden og strukturbestemmelsen til spineller bestemmes vanligvis ut fra Rietveld-raffinering på bakgrunn av høykvalitets røntgendata av prøver (se kapittel 2.3.3 for omtale om

Rietveld). O'Neill og Dollase har blant annet bestemt inversjonsgraden for MgCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 og Fe_3O_4 og MgAl_2O_4 ved hjelp av pulver-XRD med påfølgende Rietveld-raffineringer [60]. For bestemmelse av inversjonsgraden i ZnCo_2O_4 vil Rietveld-raffineringer på bakgrunn av XRD være umulig fordi spredningskontrasten til sink og kobolt fra røntgenstråler er for lik til å kunne benyttes, spredningsamplituden er henholdsvis 5,29 og 4,89 (vilkårlig enhet). Bestemmelse av inversjonsgraden i ZnCo_2O_4 må derfor gjøres med Rietveld-raffineringer på bakgrunn av nøytroner, der spredningskontrasten er større; 4,1 for sink og 5,6 for kobolt (vilkårlig enhet).

Inversjonsgraden i spineller kan også indirekte studeres gjennom magnetmålinger (se kapittel 2.3.6 for omtale om magnetmålinger). Da benyttes den magnetiske susceptibiliteten til å beregne spinn-tilstanden til kationene i spinellene gjennom "spin-only"- approksimasjonen. Dette er i de fleste tilfeller en god approksimasjon for 3d-innskuddsmetallene, med unntak for Co^{2+} og Ni^{2+} , hvor det også er nødvendig å ta hensyn til banespinnet [42]. Bestemmelse av inversjonsgrad er derfor å foretrekke på bakgrunn av nøytrondiffraksjon, men siden tilgangen på nøytronkilder er begrenset vil begge metoder benyttes i en kombinasjon i studien. En kombinasjon av begge metoder vil også gi kompletterende data. Under følger en gjennomgang av litteraturen om nøytrondiffraksjon og magnetmålinger om ZnCo_2O_4 .

Inversjonsgraden i prøver med sammensetning i systemet Co_3O_4 - ZnCo_2O_4 ble studert av Kreshov og Konstantinov [53]. De publiserte i 1993 en artikkel som så på inversjonsgraden i Co_3O_4 - ZnCo_2O_4 -systemet ved hjelp av nøytroner. Prøver med en sammensetning på $x = 0,576, 0,686, 0,79, 0,964$ og $0,99$ i systemet $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ble fremstilt ved felling av oksalater med en påfølgende kalsinering i området 350 - 450 °C. De fant at lineær sammenheng mellom inversjonsgrad og Zn-innhold i prøvene, med en inversjonsgrad på $0,04$ for $\text{Zn}_{0,58}\text{Co}_{2,42}\text{O}_4$ til en inversjon på $0,2$ for $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$. I arbeidet rapporteres også om en lineær sammenheng for oksygenparameteren i forhold til sinkinnholdet, fra $0,2364$ for prøven med sammensetning $\text{Zn}_{0,58}\text{Co}_{2,42}\text{O}_4$ til $0,2369$ ved prøven med sammensetning $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$. Akselengden ble for de samme prøvene funnet å være $8,088$ Å og $8,102$ Å.

Cossee rapporte så tidlig som i 1956 om magnetiske data for Co_3O_4 og ZnCo_2O_4 [61]. Fire ulike prøver av ZnCo_2O_4 ble fremstilt med felling av oksalater ved ulike temperaturer. Prøvene ble målt med et magnetometer ved temperaturer i området -193 til 246 °C. Benyttet feltstyrke er ikke oppgitt. En oversikt over syntesebetingelser og resultater er gitt i tabell 4.

Prøve	Sammensetning på prøve	Syntesesteg °C	μ (μ_B)
Prøve I	ZnCo ₂ O ₄	350 °C i 3h	-
Prøve II	ZnCo ₂ O ₄	300°C, videre 400 °C	1,83
Prøve III	ZnCo ₂ O ₄	Prøve II → 400 °C 20h i O ₂ (amp)	1,68
Prøve IV	ZnCo ₂ O ₄	Prøve II → 650 °C 1 h	1,61
Prøve V	ZnCo ₂ O ₄	600 °C raskt, 350 °C i O ₂ 3-4h	2,74
Prøve VI	ZnCo ₂ O ₄	750 °C i 5h	2,78

Tabell 4. Viser en oversikt over resultatene av de magnetiske målingene for Co₃O₄ og ZnCo₂O₄ utført av Cossee [61].

Inversjon og stabilitet til Zn_xFe_{3-x}O₄-systemet

Fremstilling av karakterisering av Zn_xFe_{3-x}O₄-systemet er bedre studert, og felles for Zn_xCo_{3-x}O₄ og Zn_xFe_{3-x}O₄-systemet er at kobolt og jern må være fullt oksidert i oksidasjonstrinn 3 for at forbindelsen skal eksistere. ZnFe₂O₄ er som bulk normalspinell og er stabilt til over 1200 °C [62], i motsetning i ZnCo₂O₄ som tidligere skrevet er vist å dekomponere ved langt lavere temperaturer. ZnFe₂O₄ fremstilt som metastabile nanopartikler viser derimot en stor grad av inversjon i strukturen, og at denne er størrelsesbetinget [63-67]. Rath *et al.* var de første til å relatere en endring i akselengder mellom bulk og nanopartikler til endringen i inversjonsgraden i Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄-systemet [64]. Gjennom magnetiske målinger og strukturforfininger av prøver med ulik sammensetning ble dette systemetisk kartlagt. Andre har videre studert og funnet samme tendens i Zn_xFe_{3-x}O₄-, Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄- og Zn_xFe_{3-x}O₄-systemene [65, 68, 69].

Makovec *et al.* har også undersøkt stabiliteten til Zn_xFe_{3-x}O₄-systemet med tanke på avvikende støkiometri [63, 70]. Det ble funnet at prøver av Zn_xFe_{3-x}O₄ der x er større enn 1, er mulig å fremstille som en faseren spinell, og at x avhenger av partikkelstørrelsen. En prøve av Zn_{1,1}Fe_{1,9}O_{4,6} ble funnet å først dekomponere til ZnO og spinell ved ~400 °C.

1.4 Definisjon av masteroppgaven

Gjennomsiktig elektronikk fascinerer mange og kan få mange viktige anvendelser, som i solceller og elektronikk. I denne sammenheng er utvikling av et godtransparent p-leder et viktig forskningsmål internasjonalt. ZnO som er både billig, enkelt å fremstille og har god transparens er utbredt studert som p-leder, men har er pr i dag ennå store uløste utfordringer. Selv med mange rapporteringer om p-type ZnO, har man enda til gode å

vise p-ledningsevne som holder seg over tid. Bare tiden vil vise om for eksempel den rapporterte sølv doping av ZnO kan føre frem.

P-type delafossitter og spineller er til sammenligning lite studert. I begge disse oksidsystemene gir de intrinsiske defekter opphav til p-ledningsevnen. Dette er derfor materialtypene er verdt å undersøke videre. I denne oppgaven vil CuYO_2 og ZnCo_2O_4 bli undersøkt for å forstå mekanismen bak deres p-ledningsevne.

Ledningsevnen i ZnCo_2O_4 kan styres ved å endre inversjonsgraden i spinellstrukturen. Selve forbindelsen ZnCo_2O_4 har vist seg ikke å være stabil ved høyere temperaturer; den endrer sammensetning og dekomponerer til en to-fase. I denne oppgaven vil derfor ulike lavtemperaturmetoder for å fremstille ZnCo_2O_4 som nanopartikler utforskes. Oppgaven vil søke å avklare årsaken til at ZnCo_2O_4 ikke er stabil ved høyere temperaturer. Til nå har ingen studert om nanopartikler av ZnCo_2O_4 kan vise noen av de samme egenskapene som ZnFe_2O_4 , nemlig at metastabile nanopartikler har en økt inversjonsgrad. Gjennom å benytte ulike synteseveier, der kinetikk spiller en stor rolle, skal det undersøkes om man via spesielle synteseveier kan oppnå metastabile produkter og derigjennom spineller med endret inversjonsgrad.

Det har vist seg vanskelig å fremstille faserne prøver av CuYO_2 som kan undersøkes strukturkjemisk for hvordan oksygeninterkalering påvirker både transparensen og ledningsevnen. I denne studien ligger derfor fokuset på å finne en metode for å fremstille faserne prøver av CuYO_2 .

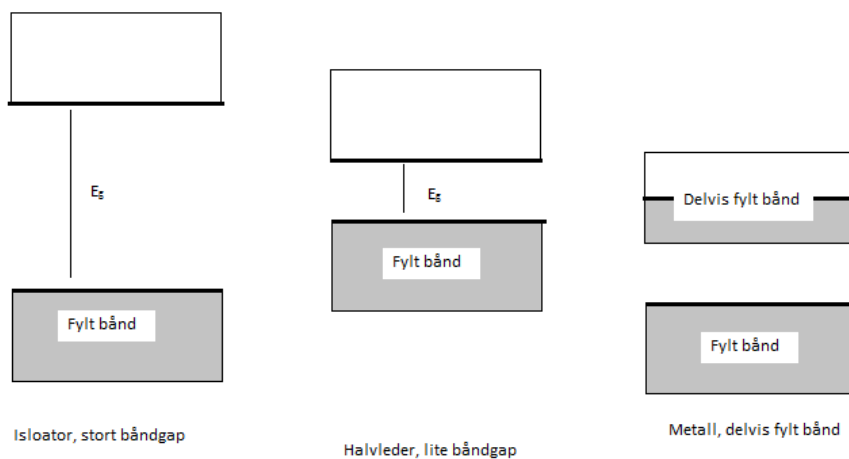
Gjennom økt innsikt om p-ledningsmekanismer i spineller og delafossitter er målet å få en bedre grunnleggende forståelse for hvordan p-ledningsevnen kan styres. Kanskje kan disse materialene fremstilles som tynne filmer? En drøm er at ny kunnskap, der også resultater fra denne oppgaven gir sitt lille bidrag, skal kunne utvikles til å gi det p-ledende oksidet ikke bare alle snakker om, men som alle har utenpå vinduet sitt til strømforsyning.

2 Teori og Metoder

Dette kapitlet omhandler teori og benyttede metoder i oppgaven. Det vil bli forklart hvorfor og hvordan de ulike metodene vil bli benyttet i oppgaven.

2.1 Teori om transparente halvledere og p-type ledningsevne

Det er vanlig å skille mellom tre kategorier av materialer ut fra deres elektroniske ledningsevne; metaller, halvledere og isolatorer, skjematisk vist i **Error! Reference source not found.**4.



Figur 14. Typisk elektronbånddiagram for isolator, halvleder og metall ved det absolutte nullpunkt, $-273,15^\circ \text{C}$.

Metall leder strøm på grunn av at ledningsbåndet bare er delvis fylt, og at det derfor er ledige tilstander for elektroner å bevege seg i. Isolatorer har fullt valensbånd og tomt ledningsbånd, og det store båndgapet gjør at det kreves høy temperatur for en eksitasjon av en betydelig andel elektroner fra valensbåndet til ledningsbåndet. Materialet leder derfor ikke, derav isolator. Halvledere har lignende elektronstruktur som isolatorer, men har mindre båndgap og dermed flere elektroner som er termisk eksistert fra valensbåndet til ledningsbåndet. Dette gir en viss ledningsevne ved romtemperatur. Et transparent ledende oksid har høyere båndgap enn vanlige halvledermaterialer. Silisium har båndgap på 1,1 eV. For full transparens i det synlige området må båndgapet være større enn 3,1 eV [71].

Ledningsevne er relatert til mobiliteten av hull og elektroner og til antall ladningsbærere gitt ved følgende sammenheng [71]:

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad \text{Ligning 3}$$

der σ er ledningsevnen til materialet, q er elementærladningen, n og p er antall ladningsbærere og μ_n og μ_p er mobiliteten til henholdsvis elektroner og hull. Antall ladningsbærere i intrinsiske TCOer vil, på grunn av at båndgapet er større enn i silisium, ha færre ladningsbærere. Den største forskjellen mellom TCOer og konvensjonelle halvledermaterialer er derimot at mobiliteten til hull og elektroner, særs hull, er langt lavere. Se tabell 1 for spesifikke verdier. I tillegg er forskjellen i mobiliteten mellom hull og elektroner langt større i TCOer.

Sted	Elektronmobilitet (cm ² /Vs)	Hullmobilitet (cm ² /Vs)
Silisium	1350	480
Ge	3900	1900
GaAs	8500	400
ZnO	205	-
In ₂ O ₃	112	-
CuAlO ₂	-	1

Tabell 5. Oversikten over elektron- og hullmobiliteten i noen utvalgte halvledermaterialer ved romtemperatur[10, 71, 72].

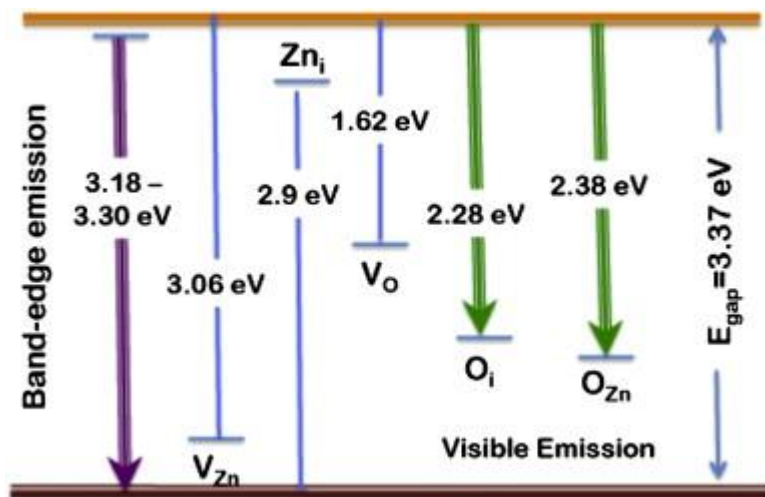
Som skrevet i kapittel 1 er hullmobiliteten vist å være opptil 100 ganger lavere enn elektronmobiliteten i TCO-materialer [10]. Den store forskjellen i mobiliteten mellom hull og elektroner har sitt opphav i at valensbåndet ofte utgjøres av høyt retningsorienterte p- eller d-orbitaler, mens ledningsbåndet utgjøres av diffuse, sfæriske s-orbitaler. Dette fører til dårligere overlapp av de atomiske orbitalene for valensbåndet enn for ledningsbåndet og således dårligere mobilitet for hull enn elektroner [10]. Den dårlige mobiliteten i TCOer forstrekkes på grunn av oksygenionenes sterke lokalisering av elektroner [15]. Elektroner og hull er i mange TCOer ikke delokaliserte, de er lokaliserte på atomer, som f.eks Cu²⁺-ladninger i CuYO₂-strukturen. Den sterke lokaliseringen fører til mindre deformasjoner i gitteret når hull og elektroner beveges i krystallen slik at mobiliteten avtar. Denne transportmekanismen er en aktivert hoppemekanisme hvor mindre deformasjoner i gitteret oppstår. Mekanismen omtales ofte som kvasipartikkelen *polaron* [73].

Som nevnt i kapittel 1 har Kawazoe påpekt at stor grad av kovalent binding er nødvendig for at et oksid skal fremvise høy p-ledningsevne [15]. De elementære halvlederne (f.eks Si og Ge) er nødvendigvis kovalent oppbygd, og III-V-halvlederne (f.eks GaAs) er kovalent oppbygd på grunn av liten forskjell i elektron-negativitet. Empiriske regler tilsier at med en forskjell i elektron-negativitet på 0,5- 1,6 vil materialet være polart kovalent oppbygd, men hvis forskjellen i elektron-negativitet er på 1,7 eller større vil materialet være oppbygd med ionebindinger. Oksygen er svært elektron-negativt, og oksider har derfor større innslag av ionebinding enn halvlederne nevnt over. Samtidig finnes det oksider som har stor grad av kovalent oppbygning.

Den lave mobiliteten av hull i TCO-materialer er et problem for realisering av applikasjoner. For transistorer er ladningsmobiliteten et svært kritisk punkt. Ladningsmobiliteten avgjør hvor rask respons som er mulig i transistoren, og dermed hvor raskt den kan skrues av eller på. For realiseringen av transparent elektronikk vil dette derfor være et problem. I dioder vil mobiliteten avgjøre hvor store strømstyrker det er mulig å oppnå. Dårlig mobilitet vil resultere i varmeavgivelse i materialet som i seg selv kan skape store problemer for applikasjonsenheten, i tillegg til at effektiviteten til applikasjonen vil bli lav. Dette er således et problem for realisering av lysemitterende dioder (LED) med UV-lys. Asymmetrien i mobiliteten mellom n- og p-ledere vil være et ytterligere problem for å realisere applikasjoner som krever balanse mellom injeksjon fra det elektron- og hull-dopede materialet [10]. Et eksempel på en applikasjon hvor dette kreves er en bipolar transistor som blant annet benyttes til forsterkning av signaler.

Doping, defekter og notasjon

Økt ladningsbærerkonsentrasjon kan oppveie noe for dårlig mobilitet. Doping av halvledermaterialer og TCOer er viktig for å oppnå god (og kontrollert) p- og n-ledningsevne. Doping av TCOer skiller seg vesentlig fra doping av silisium. En TCO er vanligvis et binært eller ternært oksid. Dopanter (substituenter) for TCOer kan inngå på oksygen- eller kationposisjon, eller interstisielt i strukturen. Relativt lik ioneradius er en forutsetning for at atomer skal kunne inngå substitusjonelt.



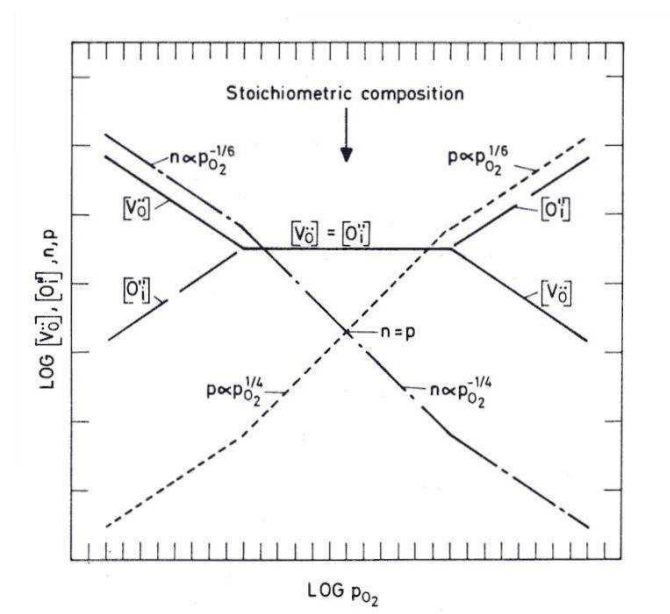
Figur 15 viser kalkuleerte energinivåer til de ulike intrinsiske defektene i ZnO. Nedre linje viser valensbåndkanten, øvre linje viser ledningsbåndkanten. Figuren er hentet fra [74].

Ved donordoping bør dopantene ha et energinivå som ligger nært ledningsbåndkanten, eksempelvis interstisielle zinkatomer (Zn_i) i figur 2. For akseptordoping bør energinivået til akseptorene ligge rett over valensbåndkanten. At nivåene ligger nært enten valens- eller ledningsbåndet muliggjør en enkel termisk eksitasjon av elektroner, slik at elektroner og hull blir delokalisert i strukturen og mobiliteten til ladningsbærerne er høy ved romtemperatur. Akseptorer og donorer som har høyere aktiveringsenergi, som ligger lengre fra båndkanten, kalles dype akseptorer eller donorer. Høyere aktiviseringsenergi fører til at elektron eller hull er lokalisert på atomer, og ikke fritt i strukturen. Dette gir opphav til en hoppebasert ledningsmekanisme, der hullene flyttes i takt med gittervibrasjoner (*polaronmekanismen*). Dette gir opphav til små deformasjoner i oksygengitteret, og mobiliteten er naturlig nok derfor langt mindre enn for frie hull i strukturen. Energinivåene til dopantene midt i båndgapet vil fungere som rekombinasjonssenter, slik at levetiden for hull og elektroner avtar og således også mobiliteten.

For ZnO vil det være naturlig å tro at atomer fra gruppe 1 som inngår på zinkplass vil gi opphav til p-ledningsevne. Grunnstoffer fra gruppe 1 har ett valenselektron, ett mindre enn sink. Av samme argument vil også atomer fra gruppe V på oksygenplass gi opphav til p-ledningsevne, de vil ha et valenselektron mer. Resultater fra litteraturen viser derimot at doping med atomer fra gruppe 1 gir blanding av interstitielle og substitusjonelle dopanter. Disse gir derfor opphav til både n- og p-doping, og man oppnår ikke den ønskede p-ledningsevnen. Resultater med doping av gruppe V på oksygenplass har heller ikke gitt opphav til ønsket p-ledningsevne i ZnO [18]. Dette er et eksempel som viser at de kompenserende

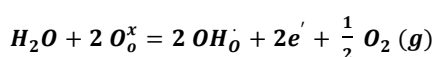
defektene for TCOer er flere og mer betydningsfulle enn man er vant til fra de konvensjonelle halvleder-materialene.

En annen prinsipiell forskjell mellom TCOer og de konvensjonelle halvleder-materialene (gruppe IV, III-V) er at partialtrykket av oksygen vil påvirke ledningsevnen i et TCO-materiale. I figur 3 vises et eksempel på et Brouwer-diagram som viser hvordan ledningsevnen til et oksid påvirkes av p_{O_2} -partialtrykket [73]. Figuren viser at ved lavt partialtrykk av oksygen vil materialet danne oksygenvakanser med elektroner som kompenserende defekter. Videre vil det ved høyt partialtrykk av oksygen kunne dannes interstitielle oksygenatomer i materialet, med elektronhull som kompenserende defekter. Ulike oksider vil være ulikt påvirket av partialtrykket av oksygen og vil ved likt partialtrykk ha ulik intrinsisk ledningsevne. For eksempel kan enkelte være p-type ledere, andre n-type.

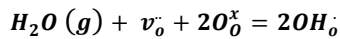


Figur 16 Viser et eksempel på et Brouwer-diagram for et MO_2 -oksid, der M er et kation. Oksidet vil ved ulikt p_{O_2} være henholdsvis n-leder (lave $\log p_{O_2}$), ioneleder av oksygen (midtre del på skalaen av $\log p_{O_2}$) og p-leder (høye $\log p_{O_2}$), ved økende partialtrykk av oksygen. I figuren vises type ledningsevne etter hvilken defekt som er den dominerende ved de ulike $\log p_{O_2}$. Det er stor forskjell mellom ulike oksider hvor oksidene er n-, ione- og p-ledende. Ved $p_{O_2} = 0,2$ atm. Figuren er hentet fra [73].

I tillegg til likevekt med oksygen-partialtrykket, vil eventuelt tilstedeværelse av andre gasser kunne påvirke defektstrukturen til materialet, og derigjennom ledningsevne. Det er velkjent at mange oksider vil kunne vekselvirke med vanndamp og innstille en likevekt der protoner inngår i materialet, gitt etter følgende to hovedtyper reaksjoner [73]:



Ligning 4



Ligning 5

I ligning 4 og 5 er det benyttet Kröger-Vink-notasjon. Med notasjonene oppe til høyre beskrives den effektive ladningen til de kjemiske speciene som inngår i defektligningen, der en prikk (·) er positiv effektiv ladning og der en strek (´) er negativ effektiv ladning på plassen i gitteret. Notasjonen ned til høyre viser hvilken plass i gitteret som beskrives.

Likevektene som innstilles med både vann og oksygen bidrar til et materiale med flere defekter. For sammenligningens skyld, er disse likevektene for de konvensjonelle halvleder-materialene ubetydelige. For TCOer er det i mange tilfeller en stor utfordring. Dette bidrar til at de mange defektene gjør materialene enten p- eller n-type, og vanskelig lar seg dope til begge type ledere. Som skrevet i innledningen er protondefekter en av årsakene til at ZnO ikke lar seg bli p-ledende [35]. For de helt rene oksidsystemene er det mulig å unngå dette problemet, det kommer an på hvordan man kan jobbe laboratoriemessig. For prøver syntetisert våtkjemisk eller ekvilibrent i luft med et partialtrykk av H₂O er det klart at dette er umulig. Teoretisk er det derfor mulig å unngå denne problemstillingen, men i praksis viser det seg ofte vanskeligere.

2.2 Syntesemetoder

Uorganiske materialer kan fremstilles via mange ulike synteseveier. For å undersøke og forstå ulike egenskaper for materialer, er det ønskelig med et faserent og homogent produkt. Det er derfor avgjørende å utvikle en velegnet og effektiv syntesemethode.

2.2.1 Kerammetoden

I den tradisjonelle faststoff kerammetoden, lar man støkiometriske utgangsstoffer reagere med hverandre for å danne ønsket produkt. Dannelsen av nye faser vil skje på overflaten mellom partikler av de ulike fasene. Når det skal dannes en ny fase mellom to opprinnelige, er man avhengig av diffusjon av reaktanter for at den nye fasen skal vokse. For fremstilling av en termodynamisk stabil fase er diffusjon derfor den begrensende faktoren. Det finnes flere måter for å øke diffusjonshastigheten, blant annet økt temperatur og trykk, samt å gjøre

diffusjonslengden mindre. Mindre partikler og større overflate på partiklene vil føre til kortere diffusjonsvei [75].

2.2.2 Syntesestrategi

I denne studien er målet å fremstille nanopartikler av spinell. Med fremstilling av nanopartikler vil det kunne være mulig å stabilisere sammensetninger og endrede atomfordelinger som ikke lar seg stabilisere for større partikler. Dette skyldes blant annet at overflateenergien til partiklene vil bety mye mer for nanopartikler enn for store partikler. Kerammetoden er således uegnet, fordi den bare egner seg til å fremstille termodynamisk stabile faser ved høy temperatur. I denne studien er det derfor brukt flere ulike væskebaserte syntese metoder. Alle de væskebaserte metodene har det til felles at man prøver å oppnå en homogen blanding av kationene på atomær skala, for deretter å reagere blandingene i luft ved lavere temperaturer enn hva som kreves for kerammetoden. Ved slike ulike syntese metoder kan man ved lave temperaturer oppnå høyst ulike produkter fordi kinetikken vil spille en avgjørende rolle ved dannelsen. Det vil ikke være nok temperatur til å nå den termodynamiske fasen. Det ventes derfor å kunne få metastabile produkter med lik kjemisk sammensetning, men med ulik strukturtype, atomfordeling eller nanostørrelse på partiklene. Som skrevet i litteraturgjennomgangen i kapittel 1.3 kan inversjonsgraden i ZnFe_2O_4 endres ved å fremstille disse som nanopartikler [76, 77]. Et annet eksempel på en metastabil fase er fremstillingen av den tetragonale fasen til perovskitten PbTiO_3 med lavtemperaturmetoden sol-gel [78]. Fremstilling av NiFe_2O_4 -nanopartikler via sol-gel-metoden er et annet eksempel [16]. Sol-gel-metoden forklares videre i kapittel 2.2.3. Produktene kan derfor ventes å ha ulike egenskaper basert på de ulike synteseveiene.

2.2.3 Sol-gel-metoden

Sol-gel-metoden er en væskebasert metode der materialet fremstilles via en suspensjon av faste, kolloidale partikler (sol) som deretter danner et sammenhengende, tredimensjonalt nettverk (gel) der løsningsmiddelet til slutt fordampes [75].

Sitratmetoden er en type sol-gel-metode. Med sitratmetoden blir salter av kationer, rene metaller eller oksider løst i sterk syre. Mens noen salter og oksider løses direkte i sitronsyren ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), løses de fleste først i vann og salpetersyre. Salpetersyre foretrekkes fremfor saltsyre, fordi saltsyre kan gi klorforurensinger i prøven. Nitrogenoksider kan enkelt dampes

av. Med sitratmetoden dannes komplekser mellom den smeltede sitronsyren og de ulike kationene, og det antas at det dannes en jevn fordeling på atomært nivå. Ved forsiktig varmebehandling (180-200 °C) under tilgang på luft polymeriserer kompleksene, og det dannes en gel. Deretter dekomponerer gelen, og når alt vannet er fordampet sitter man igjen med det som er en xerogel, ofte omtalt som organisk forløper. Ved videre oppvarming (300-450 °C) forbrennes alt organisk materiale, og man sitter igjen med den uorganiske forløperen.

Sol-gel-metoder og sitratmetoden sin største fordel er at kationene blir homogent fordelt på atomært nivå. Dette minsker diffusjonslengden slik at det enklere dannes et faserent produkt ved langt lavere temperaturer enn benyttet ved kerammetoden. Den lave temperaturen vil føre til mindre partikkelstørrelse, samtidig som det av samme årsak vil være mulig å fremstille metastabile faser. En ulempe med sitratmetoden er derimot at metoden er tidkrevende (og i stor skala mer kostbar) enn kerammetoden.

2.2.4 Oksalatmetoden

Oksalatmetoden er en væskebasert metode der materialet fremstilles via en fellingsreaksjon mellom metallsalter og oksalsyre. Denne metoden blir i noen tilfeller omtalt som en sol-gel metode fordi det utfelte produktet i væsken danner små partikler, og ikke bunnfall, og ved fordamping av løsningsmiddelet tykner produktet til en slags gel [54]. Andre steder omtales metoden som en utfellingsteknikk [75].

Salter av ønskede metaller løses i egnet løsningsmiddel; vann eller organiske løsemidler, for eksempel etanol. Oksalsyre løses i samme løsningsmiddel i eget kar. Det benyttes en molmengde oksalsyre slik at kationene felles ut fullstendig som oksalater. Det molare forholdet mellom kationer og oksalsyre som benyttes er nær 1:1, men det benyttes noe overskudd av oksalsyre for å sikre en fullstendig felling. Løseligheten til kationene og til oksalysuren vil være avhengig av løsningsmiddelet. For å danne et produkt (oksalat) der kationene er fordelt på atomær skala, må løseligheten av de ulike metalloksalatene være like. For stor forskjell kan føre til utfelling av ulike oksalater, slik at en ønsket homogen fordeling på atomært nivå ikke oppnås. Ved tilsetning av oksalysyra i kationløsningen skjer fellingen umiddelbart. Løsningsmiddelet fordampes under konstant røring til man sitter igjen med et pulver, en faststoffløsning.

Faststoffløsningen benyttes deretter som forløper for fremstilling av et oksid gjennom avbrenning av de organiske komponentene. 350 °C er tilstrekkelig temperatur for å brenne av karbonet. Mange oksider krever imidlertid høyere temperatur for å krystallisere. På grunn av den atomære fordelingen vil lavere temperatur enn ved bruk av kerammetoden være tilstrekkelig for at reaksjonen skal skje [75].

Partiklene av oksalatene er små, og er for fremstilling av for eksempel ZnCO_2O_4 med etanol som løsningsmiddel rapportert å være rundt 30 nm [54]. Dette gjør metoden egnet for produksjon av nanopartikler av oksider. Metoden kan i enkelte systemer benyttes for fremstilling av metastabile faser. Metoden er raskere enn sitratmetoden fordi færre varmebehandlinger er nødvendig. Samtidig dannes ikke nødvendigvis et fullstendig tredimensjonalt nettverk, man er avhengige av at partiklene har relativ løselighetsprodukt med oksalat. Med bruk av oksalatmetoden vil mindre karbon benyttes i syntesen i forhold til sitratmetoden, og en mindre mengde må brennes av. Ved vanlig prosedyre for sitratmetoden benyttes 100 gram sitronsyre monohydrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3,33 mol karbon) for 2 gram ferdig, mens ved oksalatmetoden benyttes 7 gram oksalsyre dihydrat ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,11 mol karbon) oksalsyre for fremstilling av tilsvarende mengde produkt. Avbrenning av karbon er en eksoterm reaksjon, og temperaturen kan derfor lokalt i prøven bli høyere enn ovnstemperaturen (oppgitt syntesetemperatur). Utformingen og varmeledningsevnen til benyttet digl og ovn vil også ha innvirkning på hvor stor denne effekten vil være. Oksalatmetoden kan derfor være en velegnet metode for fremstilling av metastabile oksider der lav syntesetemperatur er nødvendig.

2.2.5 Våtkerammetoden

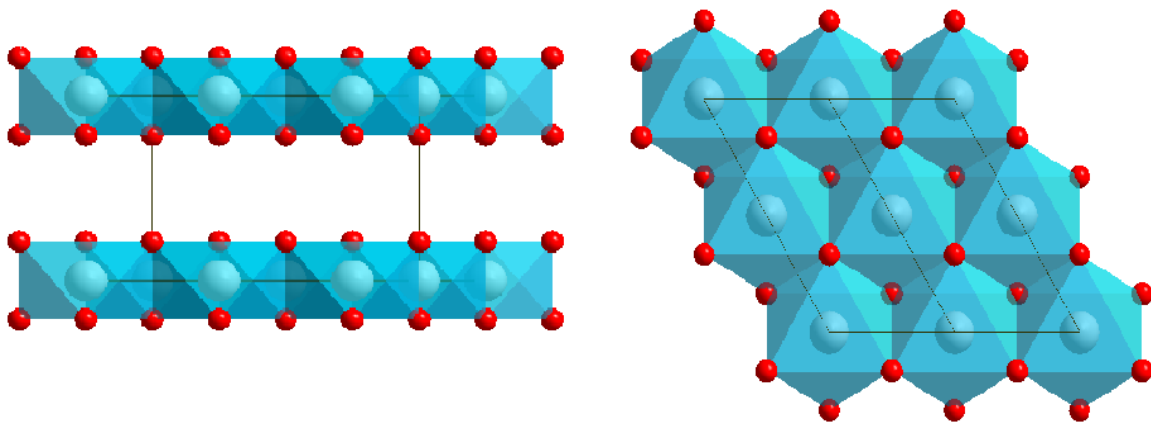
Nitrater er lettløselige i vann. Metoden går ut på å løse nitrater i en blanding av alkoholer og vann for deretter å koke den inn under konstant røring. Man antar man har en relativt homogen fordeling av kationer. Til forskjell fra sol-gel-metoden beskrevet i kapittel 2.2.1, benyttes ingen kompleksbinder som sikrer en homogen fordeling på atomært nivå. Utfellinger og flerfase pulver kan derfor bli et uønsket resultat av syntesen. Metoden kan egne seg for oksider som er svært stabile ved høy temperatur, der problemer med sekundære faser er små.

2.2.6 Hydrotalsitt-syntese (LDH-syntese)

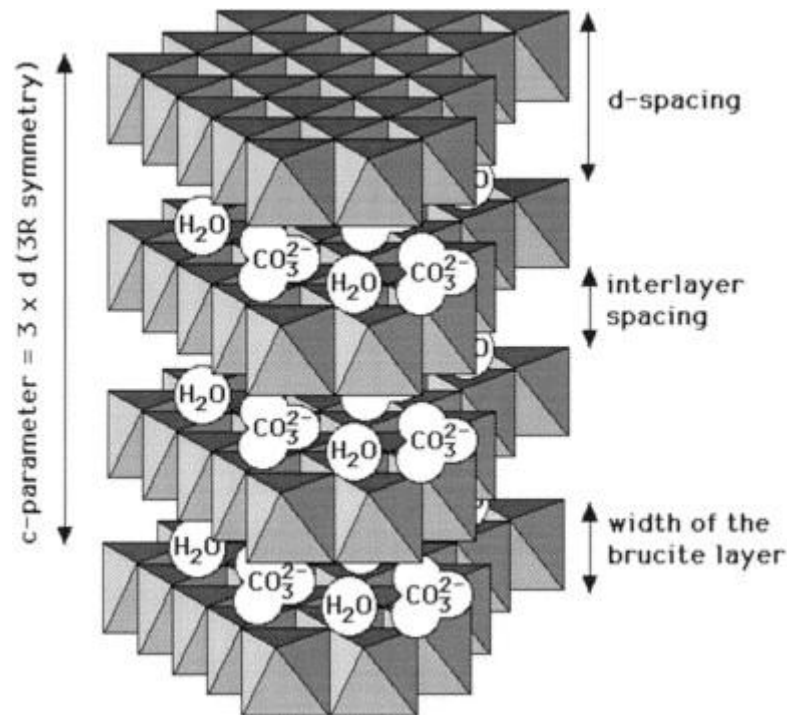
Multikomponentoksid med en homogen fordeling av kationer på atomært nivå kan blant annet syntetiseres ved termisk dekomponering av forløpere som er fremstilt ved en utfellingsreaksjon. Hydrotalsitt-syntese er en slik utfellingsreaksjon, der et kationer blir felt ut til et lagdelt dobbelhydroksid (LDH). Dobbelthydroksidet kan videre termisk dekomponere til oksider. I det følgende gis en beskrivelse av hvordan LDH-er kan syntetiseres, noen strukturelle betraktninger og karakteristiske trekk for en utvalgt LDHs termiske dekomponeringsforløp.

Strukturen til lagdelte dobbelhydroksider (LDH-er)

Lagdelt dobbelhydroksider, som også ofte benevnes som hydrotalsitter, har en krystallstruktur som kan tenkes avledet av mineralet brusitt, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. I brusitt er Mg^{2+} oktaederisk koordinert til hydrokylgrupper. $\text{Mg}(\text{OH})_6$ -oktaederene er bundet sammen ved kantdeling og danner todimensjonale sjikt. De todimensjonale $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -sjiktene holdes sammen av hydrogenbindinger, se figur 17.



Figur 17. Skjematisk presentasjon av krystallstrukturen til brusitt. De hvite og røde kulene representerer henholdsvis de toverdige Mg-kationene og OH^- -gruppene. Figuren til venstre viser strukturen sett vinkelrett på c-aksen, mens figuren til høyre viser strukturen sett langs c-aksen. Brusitt tilhører det heksagonale krystallsystemet.

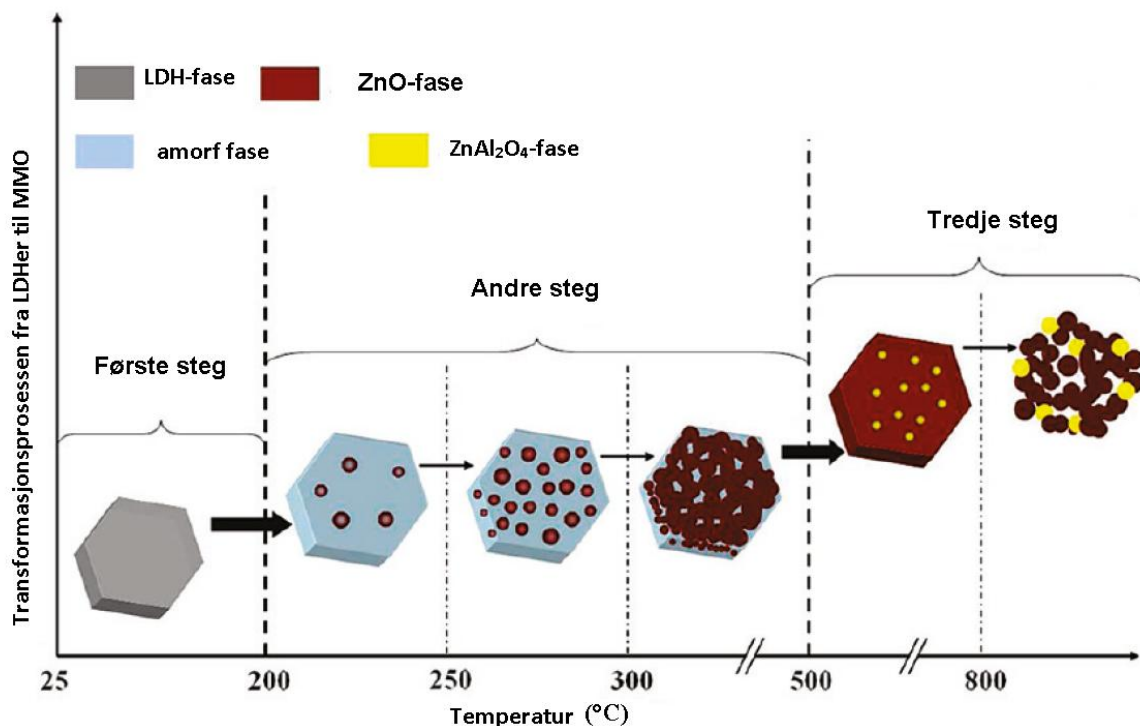


Figur 18. Skjematisk skisse av krystallstrukturen til mineralet hydrotaltsitt. M(II) og M(III) er oktaedrisk koordinert til hydroksylgruppene i brusittlagene mens vannmolekyler og CO_3^{2-} ligger mellom de positivt ladede brusittlagene og stabiliserer strukturen. Figuren er hentet fra [79].

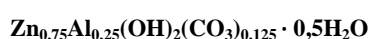
Lagdelt dobbelhydroksider, eller hydrotaltsittliknende forbindelser, skrives med den generelle formelen $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2(\text{A}_{x/n}^{n-}) \cdot y\text{H}_2\text{O}$, der M^{2+} og M^{3+} er kationer med en ioneradius som ikke er så forskjellig fra ioneradiusen til Mg^{2+} ($r_{\text{octa}} = 0,720 \text{ \AA}$ [48]), A^{n-} er som oftest et uorganisk anion (f.eks. CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} og Cl^-) og y er antall krystallvann ($y \sim 0,5$). LDHene har de samme todimensjonale brusitt-type lagene som vi finner i $\text{Mg}(\text{OH})_2$, men noen av M^{2+} -ionene er substituert med M^{3+} -ioner ($0,2 \leq x \leq 0,33$) [79]. Dette resulterer i positivt ladede brusittlag, som i strukturen ladningskompenseres ved at anioner interkaleres mellom lagene sammen med vann. De to- og tre-verdige kationene er tilfeldig fordelt i brusittlagene, som gjør denne metoden egnet som en forløper der en homogen fordeling av kationene på atomær skala er nødvendig. Mineralet hydrotaltsitt er en LDH med kjemisk sammensetning $\text{Mg}_{0,75}\text{M}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Krystallstrukturen til hydrotaltsitt er vist i figur 18. Hydrotaltsitt beskrives med en rombohedrisk enhetscelle (3R polytype), der det inngår 3 brusitt-type lag i den minste repeterende enheten. LDH-er har mange polytyper, avhengig av hvordan brusittlagene er stablet i krystallstrukturen og hvor mange brusittlag som er med i stablesekvensen [80]. En LDH-struktur beskrives med notasjon, som vist over, der 1, 2 eller 3 indiserer antall brusittlag i strukturen og R, H eller O angir krystallsystemet. Rhombohedral (R), heksagonal (H) eller Ortorombisk (O) er de aktuelle krystallsystemene.

Termisk dekomponering

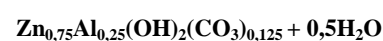
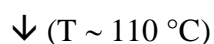
LDHer dekomponerer i flere trinn ved oppvarming, og gir et eller flere blandoksider som sluttprodukt. Dekomponeringsforløpet til LDHene er svært systemspesifikt. Her er det valgt å beskrive dekomponeringsforløpet til Zn-Al-LDH fordi dette forløpet har et lignende forløp som observeres for det fremstilte produktet i denne oppgaven, presentert i kapittel 4.1.1.3. Dekomponeringsforløpet for Zn-Co-LDHen som tidligere er presentert i litteraturen [81], er heller ikke studert. For ZnAl-LDH er dekomponeringsforløpet kartlagt og kan skjematisk sies å dekomponere som vist i figur 19 og beskrevet i ligningene 6-10.



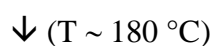
Figur 19. Dekomponeringsforløpet for ZnAl-LDH som funksjon av temperatur. Figuren er modifisert på bakgrunn av figur hentet fra [82].



Ligning 6



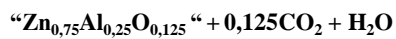
Ligning 7



Røntgenamorf fase

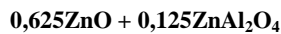
Ligning 8

↓ (T ~ 200-300 °C)



Ligning 9

↓ (T ~ 700-800 °C)

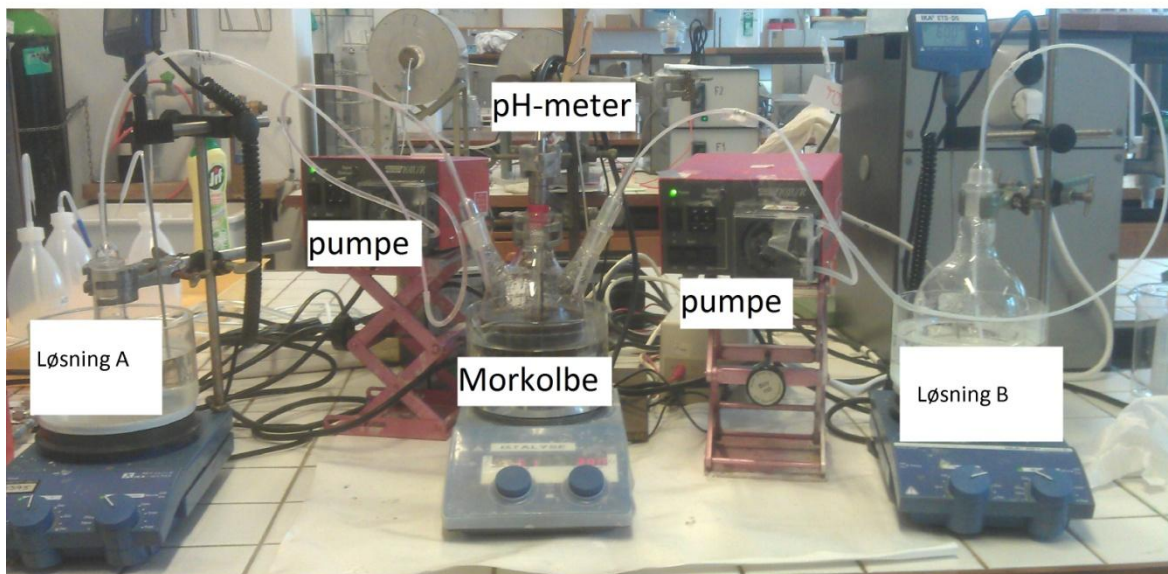


Ligning 10

Syntesen

LDH-forbindelser kan fremstilles på mange ulike måter. En fellesnevner for syntesemetodene er at man gjør en utfellingsreaksjon av de kationene man ønsker at skal inngå i brusittlaget i basisk miljø, og med et overskudd av det ønskede ladningskompenserende anionet. I dette arbeidet er LDHene fremstilt ved samfelling ved konstant pH og temperatur, og i figur x vises et bilde av synteseoppsettet brukt i dette arbeidet..

Samfelling ved konstant pH gjøres ved kontrollert tilsetning av to løsninger, løsning A og løsning B, til en morløsning som er tilsatt ekstra ladningskompenserende anionløsning. Løsning A består de ønskede kationene som LDHen skal inneholde (som oftest nitrat- eller kloridsalter), mens løsning B består av en kaliumhydroksidløsning. Kaliumhydroksid brukes som OH⁻-kilde fremfor natriumhydroksid fordi K⁺-ionene er for store (r_{octa} = 1,52 Å [48]) til å gå inn i brusittlagene, og kan dermed ikke inngå i brusittlagene. Kationløsningen er ofte svakt sur på grunn av at kationene kan være kationsyrer, og hydroksidløsningen er sterkt basisk.

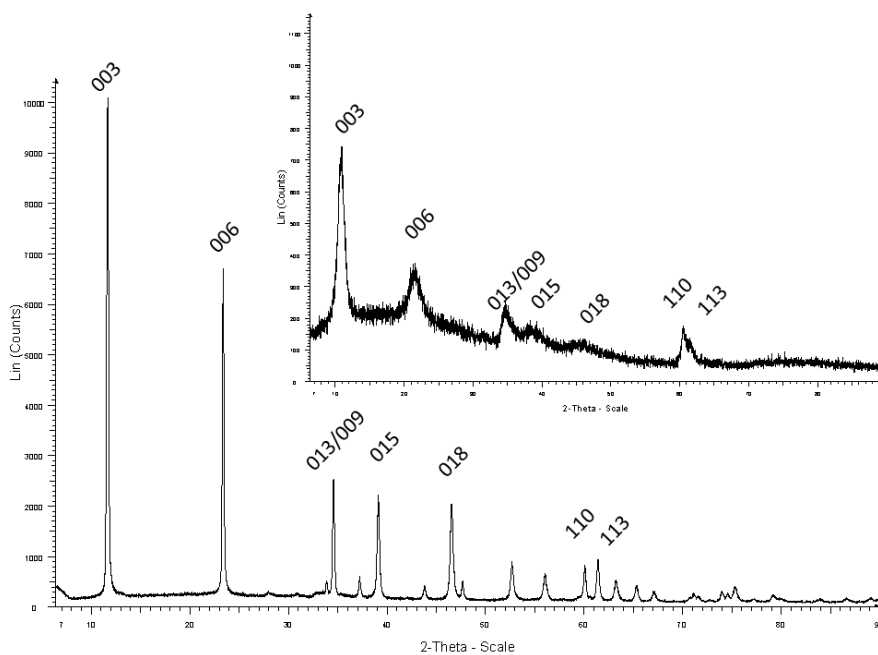


Figur 20. Oppsett for LDH-syntese. I midten er morkolben hvor samfellingsreaksjonen foregår i basisk miljø ved konstant pH, tilført ekstra anioner. Kationløsning en pumpes med konstant hastighet over i morkolben. Via et pH-meter styres tilførselen av hydroksidløsningen til morkolben slik at utfellingsreaksjonen hele tiden foregår ved konstant pH.

Syntesen foregår ved dråpevis tilsetting av kationløsningen til morkolben ved hjelp av en peristaltisk pumpe. Tilsetting av hydroksidløsningen til morkolben reguleres ved hjelp av et pH-meter slik at pH holdes konstant i morkolben. Slik tilsettes kation- og hydroksidløsningen dråpevis til alt er felt ut, og danner et lagdelt hydroksid i morkolben. Produktet som dannes i morkolben settes til eterrøring for partikkelvekst før det sentrifugeres og vaskes med deionisert vann for å fjerne kaliumnitrat fra den fremstilte hydrotalsitten. Er produktet sensitivt for tilstedeværelse av karbonater under syntese, syntetiseres den i inert atmosfære. Produktet tørkes deretter i luft eller ved frysetørking, og lagres i stabiliserende atmosfære.

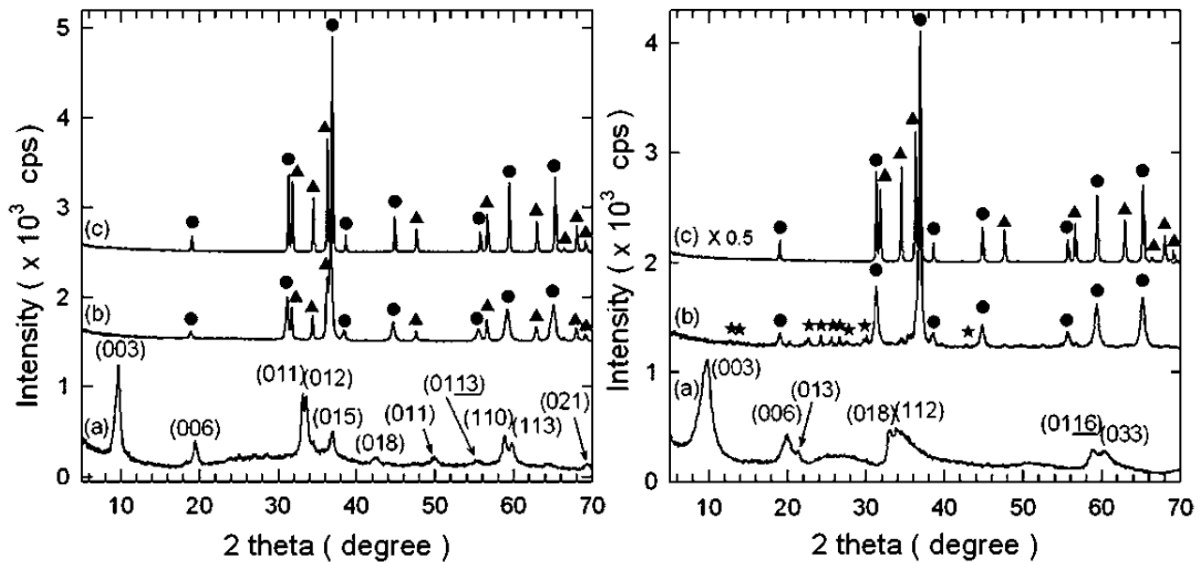
For å oppnå en vellykket LDH-syntese må en rekke variabler kontrolleres nøye. Parametere som temperatur på løsningene, pH i morkolben, relativt mengdeforhold mellom to- og treverdige kationer, pumpehastighet og eterrøringstiden påvirker resultatet. For å fremstille ønsket LDH-produkt er det nødvendig å jobbe innenfor pH-området hvor kationene er stabile som hydroksider. En viss temperatur er nødvendig for at den dannede LDH-fasen skal krystallisere. Tiden på eterrøringen er ofte ikke avgjørende for et godt resultat, men generelt forventes partikkelvekst ved lengre eterrøringstid. Samfelling ved konstant pH, som beskrevet her, gir ofte LDH-er med svært små krystallitter og dårlig krystallinitet. Krystallittstørrelsen og krystalliniteten kan forbedres ved en hydrotermal etterbehandling

[83]. Velkrystallinske LDH-forbindelser kan også fremstilles ved for eksempel den såkalte ”urea-teknikken” [84]. I figur 21 er karakteristiske røntgendiffraktogram av en MgAl-LDH fremstilt ved samfelling ved konstant pH og ved ureateknikken. Røntgendiffraktogrammet for MgAl-LDH syntetisert ved ureateknikken gir tydelig et godt røntgendiffraktogram.



Figur 21 Pulverrøntgendiffraksjon ($\text{CuK}\alpha 1$; $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) av en MgAl-LDH fremstilt ved ureateknikken (hovedbilde) og ved samfelling ved konstant pH (innsatt bilde) [85]. LDHen er indisert med en heksagonal enhetscelle der 3 brusittlag inngår i den minste repeterende enheten.

Woo *et al.* var den første til å rapportere fremstillingen av ZnCo-LDH med et molforhold Zn:Co 1:1 [81]. LDHen ble fremstilt med samfellingsteknikken. For fremstilling ble det benyttet $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ og $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ eller CoSO_4 og ZnSO_4 med et overskudd av tilhørende NaNO_3 eller Na_2SO_4 . Utfellingen ble utført ved $\text{pH} = 8 \pm 1$ og som fellingsløsning ble NaOH benyttet. For å kunne stabilisere en LDH fase må forholdet mellom to- og treverdige kationer som inngår være i intervallet $0,2 \leq x \leq 0,33$). For å tilfredsstille dette kravet ble deler av Co(II) oksidert til Co(III) ved bruk av 30% H_2O_2 i et molforhold $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{Zn} + \text{Co}) = 0,5$. Røntgenrøntgendiffraktogram av de fremstilte ZnCo-produktene er vist i figur 22.



Figur 22. Røntgendiffraktogram (CuK α 1, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) av fremstilte ZnCoNO₃-LDH (venstre) og ZnCoSO₄-LDH (høyre) med påfølgende kalsinerte produkter ved 600 °C (midtre) og 800 °C (topp). Prikkene indikerer spinellfase (ZnCo₂O₄-i referansen), trekantene ZnO og stjernene Zn₃O(SO₄)₂. Figuren er hentet fra [81].

Den fremstilte Zn-CO-LDHen er en 3R-polytype. Brusittlaget og med mellomliggende stabiliseringslag ble funnet å ha en lengde på 9,11 Å og 8,87 Å for henholdsvis ZnCoNO₃-LDH og ZnCoSO₄-LDH [81]. De tilhørende c-aksene er 27,34 Å og 26,62 Å, som er svært lange c-akser til en LDH og være. Dette er tidligere også rapportert for nitratbaserte MgAl-LDHer [86]. De indiserte Braggrefleksene i figur 22 samsvarer ikke med Braggrefleksene for MgAl-LDH, vist i figur 21. For fremstilling av ZnCoNO₃-LDH ble det videre rapportert at det var nødvendig med et overskudd av nitrater for å fremstille LDHen. Den rapporterte kjemiske sammensetningen for materialet er $(Zn_{0,5}^{2+} Co_{0,28}^{2+} Co_{0,22}^{3+} (OH)_2)(0,22NO_3) \cdot 0,55H_2O$.

2.2.7 Partikkelvekst

Partiklene etter en syntese er ofte av små størrelser. Dette vil variere mye mellom de ulike syntesemetodene. Kerametoden vil gi relativt store partikler (1-100 μm), mens lavtemperatur synteseveier, som presenteres videre i kapitlet, vil danne små partikler (10-100 nm). For å få frem rene bulkeegenskaper til materialet ønsker man stor kornstørrelse på partiklene. Ved for eksempel ledningsevne målinger vil det å ha en godt sintret prøve være avgjørende for et korrekt og godt resultat. Sintring av prøver gjøres ved å temperaturbehandle prøven over tid. En tommelfingerregel er at temperaturen bør være to tredeler av smeltepunktet for en effektiv sintring. Mekanismen bak sintring er at kornene vokser og overflaten avtar. Prøven minsker totalenergien gjennom å redusere overflaten [75].

2.2.8 Rask termisk varmebehandling (RTP)

Rask termisk varmebehandling (RTP) er en teknikk som opprinnelig ble utviklet for å varmebehandle tynnfilmer etter donorimplantering. Det benyttes varmelamper av wolfram-halogen med svært høy effekt, slik at prøven hurtig kan varmes opp. Formålet bak teknikken er at man ønsker å aktivere dopanter i prøven eller få kornvekst og samtidig unngå diffusjon av atomer. Teknikken brukes mye i halvlederteknologi, der høy temperatur er nødvendig samtidig som de ulike komponentene er i nanometerskala og minimal diffusjon er kritisk påkrevd [87]. I denne oppgaven vil teknikken benyttes til partikkelvekst på fremstilte faser uten at utfelling av sekundærfaser oppstår.

2.3 Karakterisering

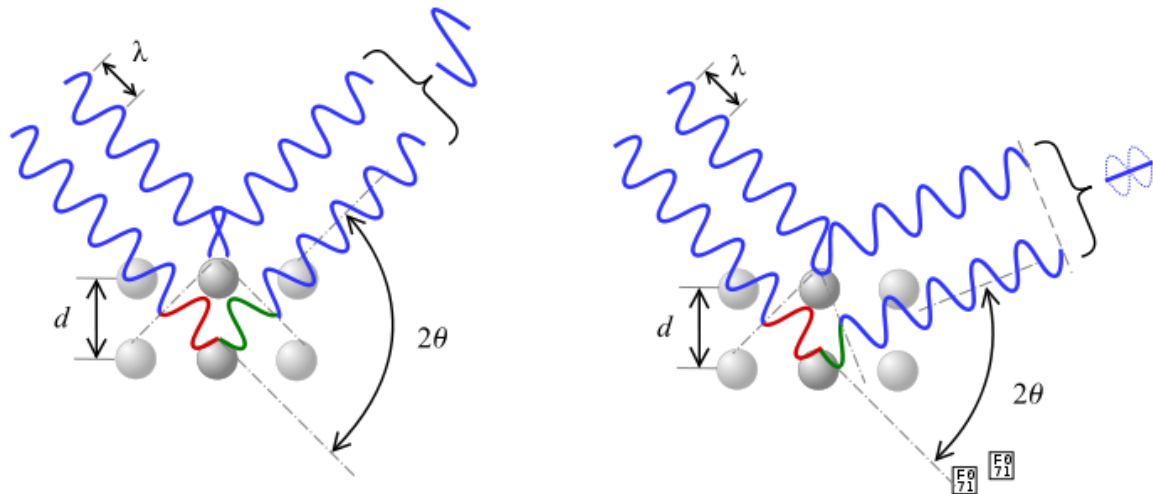
2.3.1 Pulverrøntgendiffraksjon (PXRD)

Pulverrøntgendiffraksjon er en svært utbredt, enkel og effektiv karakteriseringsteknikk for uorganiske materialer. William Bragg og Max von Laue beskrev på samme tid rundt 1912 atomenes periodiske oppbygging av krystaller ved hjelp av røntgendiffraksjon. Arbeidet ledet fram til det som er kjent som Braggs lov [88, 89], nemlig de matematiske betingelsene for diffraksjon av elektromagnetisk stråling:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin \theta$$

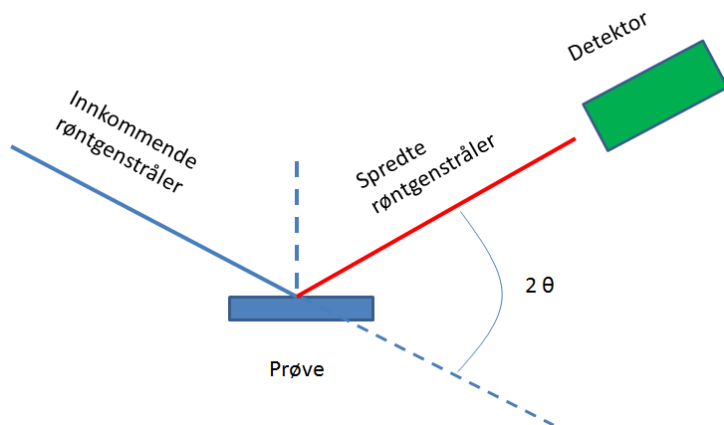
Ligning 11

der n er et heltall, λ er bølgelengden til røntgenkilden, d_{hkl} er avstanden mellom gitterplanene i krystallen gitt ved Millerindeksene h,k,l og θ er spredningsvinkelen der diffraksjonsignalet observeres. Ved å endre vinkelen mellom den innkommende strålen og detektoren, vil de ulike planavstandene etter tur og orden oppfylle diffraksjonsbetingelsen. Figur 23 viser et eksempel på når diffraksjonsbetingelsen blir oppfylt.

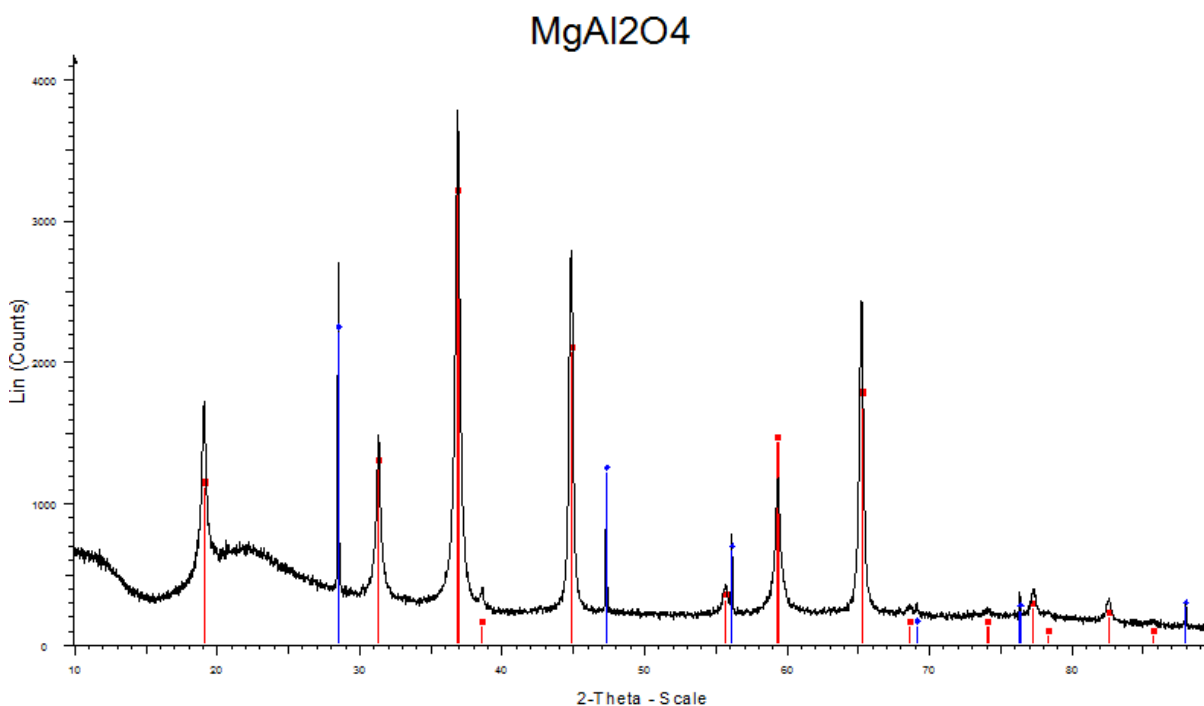


Figur 23. Figuren til venstre viser når diffraksjonsbetingelsen er oppfylt, mens figuren til høyre viser når diffraksjonsbetingelsen ikke er oppfylt. Figuren er hentet fra [90].

Røntgenkilden som er mest utbredt for pulverrøntgendiffraksjon er et røntgenrør med en kobberanode. Det er vanlig å benytte en monokromator for kun å skille ut en bølgelengde, slik at kun Cu-K α 1-stråling (overgangen fra L- til K-skallet, 1,5406 Å) benyttes. Andre vanlig røntgenkilder er krom, jern og molybden. Disse benyttes gjerne når det er problemer med fluoressens eller at bølgelengden vil være uegnet for å se ønsket struktur. Jern, kobolt og nikkell gir for eksempel opphav til mye fluoressens fra kobberstråling. Det mest utbredte oppsettet som benyttes i dag har Bragg-Brentano-geometri, der selve røntgenrøret er fastmontert og posisjonen til detektoren varieres med 2θ -vinkler mellom innkommende stråling ned på prøveplaten og utgående, reflektert stråling fra prøven til detektor. Detektoren roteres i en fast avstand fra prøvepalten. En skisse vises i figur 11.



Figur 24. Viser en skisse av et pulverrøntgenoppsett med Bragg-Brentano-geometri.



Figur 25. Et eksempel på et røntgendiffraktogram av MgAl_2O_4 . De vertikale strekene er fra PDF-databasen. De viser posisjoner og relativ intensitet for Braggreflekser til to faser som er tilstede i prøven, de røde strekene indikerer MgAl_2O_4 -spinellfase og blå indikerer silisium. Silisium er brukt som intern standard, for høydekorrigering.

Detektoren teller antall innkommende fotoner, og måledataene plottes i form av et diffraktogram som intensitet (antall fotoner) versus 2θ . Figur 7 viser et eksempel.

Bestemmelse av enhetscelle

Med de innsamlede data får man informasjon om planavstandene, d_{hkl} , i krystallen. Det er sammenheng mellom planavstanden, Millerindeksene h , k og l og vinklene α , β og γ til strukturen gitt ved:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2hkabc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)} + \frac{2kla^2 bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2hlab^2 c(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}{a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)}$$

Ligning 12

For kubiske partikler studert i spinellsystemet, der alle vinklene er 90° , forenkles ligningen til:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Ligning 13

Hvis symmetrien til systemet er kjent, kan man ved hjelp av ligning 5 eller 6 beregne hvilke atomplan (hkl -verdier) som gir opphav til de ulike Braggrefleksene i diffraktogrammet. Er symmetrien ukjent, benyttes et indekseringsprogram for dette. Denne metoden vil bli forklart i kapittel 2.3.4.

Med instrumenter med Bragg-Brentano-geometri, der det måles påkrevd refleksjon, vil det være nødvendig å korrigere resultatet for høydefeil fra prøven. Ligning 5 og 6 vil få et tilleggsledd. Her vist med omskriving av ligning 6.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} + \cos^2 \theta \sin \theta$$

Ligning 14

For korrigering av høydefeil benyttes en velkrystallinsk intern standard med kjente akselengder, som blandes med den aktuelle prøven. Røntgendiffraktogrammet kan dermed korrigeres mot Braggrefleksene fra den interne standarden. I enkelte tilfeller vil det også være nødvendig med korrigering av 2θ -nullpunktet. I motsetning til høydefeil er dette konstant over

tid, med mindre det gjennomføres endringer på instrumentet. For korrigerings av nullpunkt er det vanlig å benytte Rietveld- eller Le Bail-forfininger. Disse metodene er omtalt i kapittel 2.3.3 og 2.3.5.

Strukturfaktorer

I en krystall er atomene periodisk oppbygd; de former et gitter. De ulike atomplanene i krystallen vil oppfylle Braggs lov som forklart over. Med krystaller oppbygd med basis i flere atomer eller som er side-, rom- eller flatesentrert vil man i tillegg måtte ta hensyn til at spredning fra atomplanene kan resultere delvis eller helt destruktiv interferens. Det er nødvendig å ta hensyn til strukturfaktoren for krystallen. Utrykket for strukturfaktoren er;

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n \exp^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad \text{Ligning 15}$$

der f_n er spredningsamplituden til atom n i enhetscella, x_n , y_n , z_n er posisjonen til atom n og h , k , l er de ulike Millerindeksene. For røntgendiffraksjon er spredningsamplituden proporsjonal med kvadratroten til antall elektroner for atomet. Strukturfaktoren for de ulike Millerindeksene summeres så over alle atomene i enhetscellen. Fra ligning 15 er det nå enkelt å se at primitive krystaller aldri vil få destruktiv interferens. ZnCo_2O_4 , som er studert i denne oppgaven, er kubisk med 64 atomer i enhetscellen. Den økte symmetrien, som følge av en kubisk struktur, gir opphav til at flere av de ulike atomene i krystallen sprer i fase og motfase; noe som gir opphav til delvis destruktiv interferens.

Faseidentifikasjon

Enhver krystallinsk fase vil på grunn av den unike krystalloppbyggingen ha unike plasseringer og intensiteter av Braggrefleksene. Dette utgjør forbindelsens fingeravtrykk. Alle fremstilte og publiserte faser er samlet i den internasjonale pulverrøntgendiffraksjonsdatabasen (PDF-databasen). De innsamlede dataene kan derfor sammenlignes med kjente stoffer for faseidentifikasjon. Ved å sammenligne intensiteten fra PDF-databasen med de målte dataene får man kvantitativ informasjon om fasesammensetningen i prøven. Figur 25 viser et eksempel der silisium er brukt som intern standard for høydekorrigerings og MgAl_2O_4 er identifisert som den eneste fremstilte fasen.

Forbredning av Braggrefleksene og beregning av krystallittstørrelse

Ved en uendelig krystall tilsier teorien at Braggrefleksene fra de ulike krystallplanene skal være uendelig tynne, deltaformet. Flere faktorer spiller inn slik at man får en forbredning av refleksene. De skiller seg i to klasser, instrumentell forbredning og forbredning fra prøven. De viktigste instrumentelle kildene til forbredning er at røntgenkilden har en viss utstrekning som medfører at strålen har et visst areal og ikke bare treffer sentrum av prøven. Dette medfører også at man får en aksial forbredning på innkommende og reflektert stråle. I tillegg vil ikke monokromatoren være perfekt slik at røntgenstråler av litt ulik bølgelengde slippes igjennom og skaper en forbredning. De viktigste kildene til forbredning fra prøven er at krystallstørrelsen er endelig og at man dermed ikke har uendelig langtrekkende orden, i tillegg til stablefeil i krystallen og konsentrasjonsgradienter.

Forbredningen av Braggrefleksene gir svært nyttig informasjon om krystallittstørrelse. Under forutsetning av at andre parametere ikke dominerer kan krystallittstørrelse kan beregnes på bakgrunn av Scherrer-ligningen [91];

$$D = \frac{k\lambda}{\beta} \cos \theta \quad \text{Ligning 16}$$

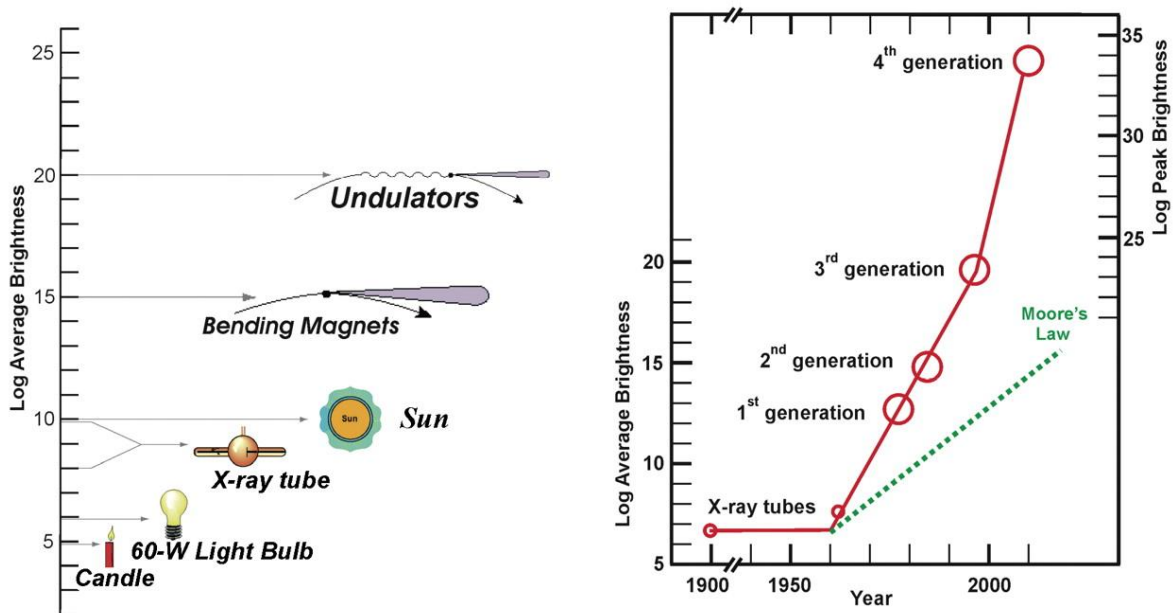
der D er krystallittstørrelsen og k er en konstant avhengig av partikkelformen. Med kubiske partikler er denne 0,89. λ er benyttet bølgelengde. Av ligningen ser man at partikkelstørrelsen er invers proporsjonal med β , som er et mål på den fulle vidden av en diffraksjonsrefleks målt ved halve høyden (FWHM). Forbredningen øker med vinkelen θ , og dette korrigeres det for med leddet $\cos\theta$. Siden forbredningen, β , har opphav fra både instrumentet og prøven, er det nødvendig å skille disse for å finne gjennomsnittlig krystallittstørrelse. Man benytter seg derfor av en velkrystallinsk intern standard som måles ved eksakt samme betingelser, og bruker følgende sammenheng:

$$\beta^2 = B_0^2 - b^2 \quad \text{Ligning 17}$$

I ligningen er β forbredningen som skyldes prøven, B_0 den målte FWHM for prøven og b målt FWHM for den interne standarden, målt for en refleks nær den benyttede Braggrefleksen for prøven.

Synkrotronstråling

For høykvalitets pulverrøntgenanalyse kan røntgenstråler fra synkrotron benyttes. Elektronmagnetisk stråling (røntgenstråler) fra synkrotronen stammer fra den magnetiske avbøyningen av elektronene i synkrotronen. Avbøyningen gjøres for å skape en sirkulær bane for elektronene i synkrotronen. Dette resulterer i en høykvalitets, intens røntgenstråling med typisk variabel bølgelengde mellom 0,5 og 2 Å. Synkrotronstråling er opptil 1 million ganger mer brilliant (fotons/s/mm²/mrad²/0.1%BW) enn røntgenstråler fra et vanlig røntgenrør ved hjemmelaboratoriet.



Figur 26. Figuren til venstre viser en sammenligning av brilliansen til ulike typer elektromagnetisk stråling. Synkrotronstråling stammer fra avbøyningen fra magneter (bending magnets). Røntgenstråler fra synkrotron er en million ganger mer brilliant enn røntgenstrålene ved hjemmelaboratoriet, like mye som forskjellen mellom et talglys og sola. Figuren til høyre viser hvordan utviklingen av røntgenkilder har vært siden oppdagelsen av røntgenrøret på slutten av 1800-tallet. ESRF omtales som en tredjegerasjons synkrotron. Hentet fra [92].

Samtidig er den benyttede optikken av en langt bedre kvalitet, slik at feilkildene minimeres. Dataene er derfor av svært god kvalitet og egnet til å studere nanomaterialer, bestemme partikkelstørrelsen og indisering av nye faser med høy presisjon. På grunn av den høye intensiteten og den lave bakgrunnen kan det ventes å se refleksjon fra partikler med mindre partikkelstørrelse enn det kan oppdages ved røntgenstråler på et hjemmelaboratorium. Synkrotronstråling er også spesielt egnet for å studere in-situ eksperimenter under

oppvarming på grunn av den korte tiden, grunnet intensiteten, som benyttes for datainnsamling (om lag 10 sekunder).

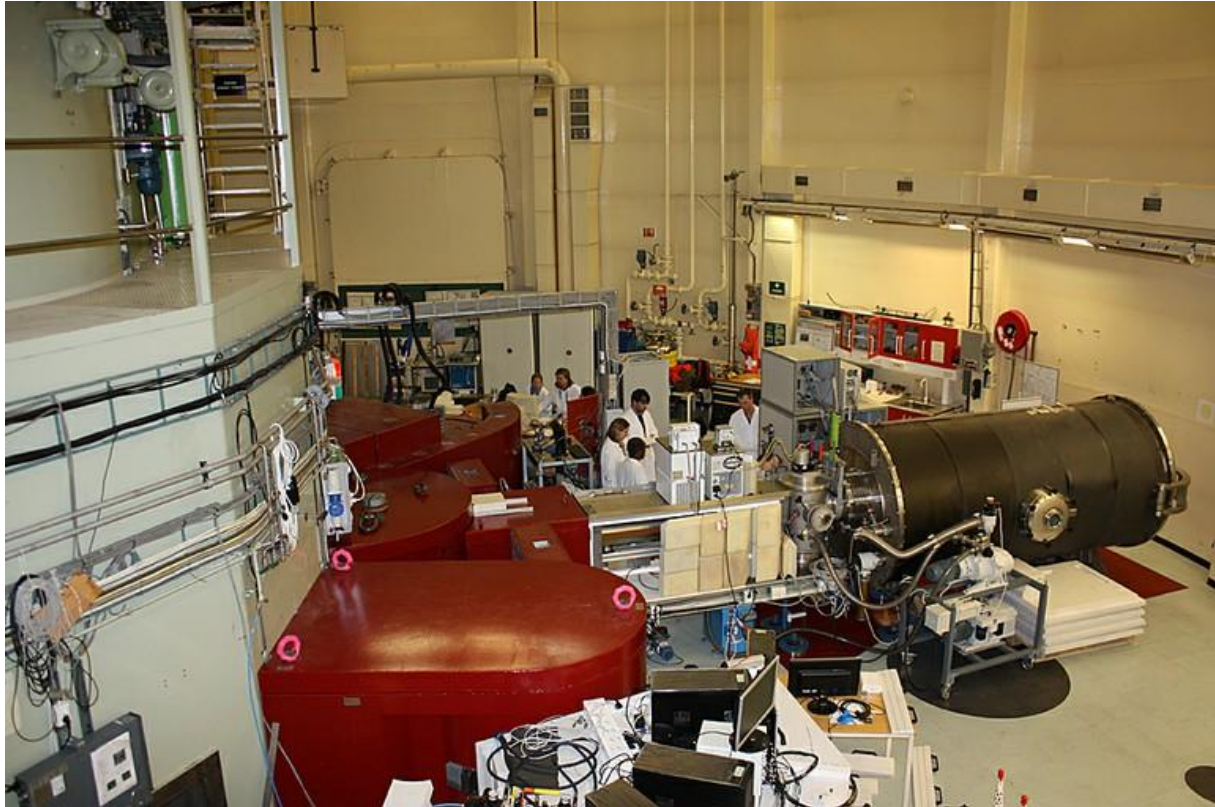


Figur 27. Bilde av ESRF, Grenoble, Frankrike. ESRF er en felles Europeisk fasilitet for synkrotronstråling for 18 europeiske land, Sør-Afrika og Israel. Selve synkrotronringen er 844 meter og elektronstrålen operer med en energi på 6GeV. Bildet er hentet fra [93].

UiO benytter seg av de sveitsisk-norske strålelinjene (SNBL) ved ESRF. Den består av to stasjoner, A og B med ulik instrumentasjon.

2.3.2 Nøytrondiffraksjon

Nøytrondiffraksjon er en viktig teknikk for å studere oppbygningen til krystaller med lette grunnstoffer, som hydrogen og karbon, og krystaller med atomer med relativt likt antall elektroner, for eksempel kobolt og zink. Teknikken er naturlig nok langt mindre utbredt enn røntgendiffraksjon fordi tilgang til en nøytronkilde (reaktor) er nødvendig.



Figur 28. Bilde fra nøytronreaktoren på Kjeller, JEEP II, som benyttes til nøytronkarakterisering av materialer. Den hvite, store klossen til venstre på bildet er selve reaktoren. Bildet viser ulike instrumenter som benyttes til materialkarakterisering. Det lange svarte røret er et smalvinkelnøytrondiffraksjons- instrument (SANS). Bildet er hentet fra IFEs hjemmesider [94].



Figur 29. Bilde av PUS-detektoren som benyttes til pulverdiffraksjon. Denne består av to posisjonsensitive ^3He -detektorer med innsamlingsområde for data på 2θ - vinkler mellom $10\text{-}130^\circ$ [95].

Mens røntgenstrålene spres av elektronene i strukturen, spres nøytronene av atomkjernene i krystallen. Formfaktoren (spredningsamplituden) til røntgenstråling er i hovedtrekk proporsjonal til kvadratet av antall elektroner. For nøytroner er derimot spredningsamplituden ikke proporsjonal med antall kjernepartikler, den varierer relativt usystematisk gjennom hele periodesystemet, og er isotopavhengig. Det er nettopp denne forskjellen som gjør nøytroner utmerket til å studere biologiske krystaller, hydrogenlagringsmaterialer og krystaller oppbygd av atomer som er naboer i periodesystemet. For grunnstoffene zink og kobolt er spredningsamplituden for røntgen 5,29 og 4,89 (vilkårlig enhet), mens spredningsamplituden for nøytroner er henholdsvis 4,1 og 5,6 (vilkårlig enheter) [96]. For nøytroner vil derfor forskjellen i spredningsamplitude være betydelig. Dette muliggjør å beskrive atomoppbygningen av krystaller av zink og kobolt ved nøytrondiffraksjon. Nøytroner har i tillegg spinn og et magnetisk moment som vekselvirker med uparede elektroner i strukturen. Dette gjør teknikken egnet til å studere magnetiske materialer [97].

2.3.3 Rietveld-metoden

Rietveld presenterte i 1967-69 computerbaserte metoder for å forfine pulvernøytrondiffraksjonsdata [98, 99] og få kvalitativ informasjon om krystallstrukturen. Metoden benyttes for pulverrøntgendata både fra nøytron- og røntgenstråling. Metoden bruker den fulle informasjonen fra pulverdiagrammet, benytter de observerte intensiteter og sammenligner med beregnede intensiteter for strukturen i en minstekvadraters metode:

$$\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{W}_i (y_i(\text{obs}) - \frac{1}{c} y_i(\text{cal}))^2 \quad \text{Ligning 18}$$

der $y_i(\text{obs})$ er den observerte intensiteten for et punkt i og $y_i(\text{cal})$ er den kalkulerte intensiteten for det samme punktet basert på inputvariabler gitt i beregningene. Disse omtales nedenfor. \mathbf{W}_i er en statistisk vektingsfaktor. c er en skaleringsfaktor, slik at $y_i(\text{cal}) = cy_i(\text{obs})$.

Programmet raffinerer valgte parametere og gir informasjon om blant annet atomplassering, okkupasjonstall, akselengder, partikkelstørrelse og kvantitativ faseinformasjon [100].

Det kan raffineres en rekke parametere samtidig, både globale og lokale for de aktuelle fasene. De viktigste globale parametrene er; høydefeil, bakgrunn, 2θ -nullpunkt, profil asymmetri og instrumentelle data. De viktigste parametrene for hver fase er romgruppe,

akselengder, atomkoordinater, temperaturfaktorer (gjelder hver Wykoff-sekvens) og om prøven har en preferert orientering [11]. For å utføre en rietveld-raffinering er det nødvendig å gi inputinformasjon om benyttet bølgelengde, romgruppene med tilhørende atomkoordinater til de aktuelle fasene. For kjente faser hentes informasjon om type romgruppe og atomkoordinater fra litteratur, mens for nye faser vil et indekseringsprogram benyttes for å finne type romgruppe. Lokale minimum kan forekomme i beregningene og det er derfor viktig å gi så god inputinformasjon som mulig, samt søke etter globalt minimum for de variable parametere. Når mange parametere raffineres samtidig, er det nødvendig med god datakvalitet. Diffraksjonsdata samles inn ved å endre 2θ -vinkelen i små steg. For å kunne betegnes som god datakvalitet, må det minimum være 5 innsamlede datapunkter over halve høyden (FWHM) av en Braggrefleks [101].

2.3.4 Le Bail-forfininger

Pawley publiserte i 1981 en metode for å forfine enhetscellen fra et pulverrøntgendiagram uten bruk av strukturinformasjon [102] og Le Bail et al. publiserte i 1988 en forbedret metode som i dag benyttes til forfininger av røntgendata for å finne akselengder og partikkelstørrelse [103]. Metoden er en ren profiltilpassing som benytter en minstekvadraters metode etter de samme prinsipper som Rietveld-forfingering, der observerte intensiteter sammenlignes med beregnede intensiteter, bortsett fra at metoden ikke beregner intensiteter på bakgrunn av strukturinformasjon (atomer).

2.3.5 Termogravimetri, TGA

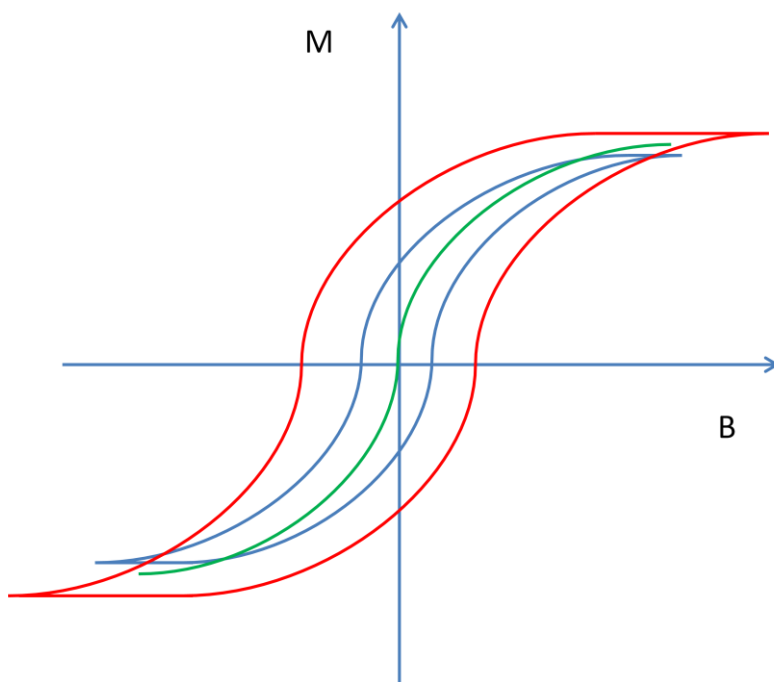
Ved termogravimetrisk analyse måles vektendringer som funksjon av temperaturer under en valgt atmosfære. Vekten som benyttes er svært følsom, ofte med en nøyaktighet på 0,1 μg . Metoden benyttes for å måle vektendringer knyttet til for eksempel dekomponering, reduksjon eller forbrenning. For nøyaktige og konsise målinger må vann og karbonater fjernes fra overflaten av vektsystemet, slik at disse ikke innvirker på målingene. Vann og karbonater fordampes fra overflaten ved å varme opp systemet til 1000 °C. For å holde systemet tørt mellom målinger ble det latt gasser med høy renhet drive gjennom systemet. Dette hindrer fuktig luft å trenge inn i systemet. For at de utførte målingene skal bli nøyaktige må det utføres en bakgrunnskorreksjon. Forsøket utføres først med en tom analyseskål, og gjentas

deretter med prøve i analyseskålen. Bakgrunnskorreksjonen trekkes så fra prøveresultatene. På denne måten elimineres vektendringer som skyldes målesystemet fra de målte dataene.

Systemet bør jevnlig kalibreres mot kjente stoffer med ulike smeltepunkter. Ved UiO benyttes blant annet KClO_4 , Ag_2SO_4 , CsCl og BaCO_3 , alle stoffer av høy renhet.

2.3.6 Magnetiske egenskapsmålinger (MPMS og PPMS)

Magnetiske egenskaper kan måles med et magnetometer. Instrumentene benytter høye magnetfelt, og ved hjelp av flytende helium oppnås temperaturer ned mot $-269\text{ }^\circ\text{C}$. Målinger kan gjennomføres på to ulike måter, enten magnetisk susceptibilitet versus temperatur eller magnetisk susceptibilitet versus magnetfelt. De to målemetodene vil gi ulik informasjon, men felles for begge er at de vil gi informasjon om hvorvidt materialet er para- ferro- eller antiferromagnetisk. Feltavhengig magnetisering vil gi informasjon om hvordan permeabiliteten avhenger av magnetfeltet. Hysteresekurver kan plottes.



Figur 30. Viser eksempler på hysteresekurver. Den røde kurven er et eksempel på en hard magnet, den blå et eksempel på en bløt magnet og den grønne et eksempel på et paramagnetisk materiale. For å snu retningen på det magnetiske momentet i en hard magnet trengs et kraftigere magnetfelt enn for bløte magneter. Harde magneter egner seg derfor som lagringsmedier i harddisker, mens bløte magneter egner seg til bruk i induktive spoler der man ønsker en rask endring av det magnetiske momentet. For paramagnetiske materialer vil det ikke dannes en hysteresekurve.

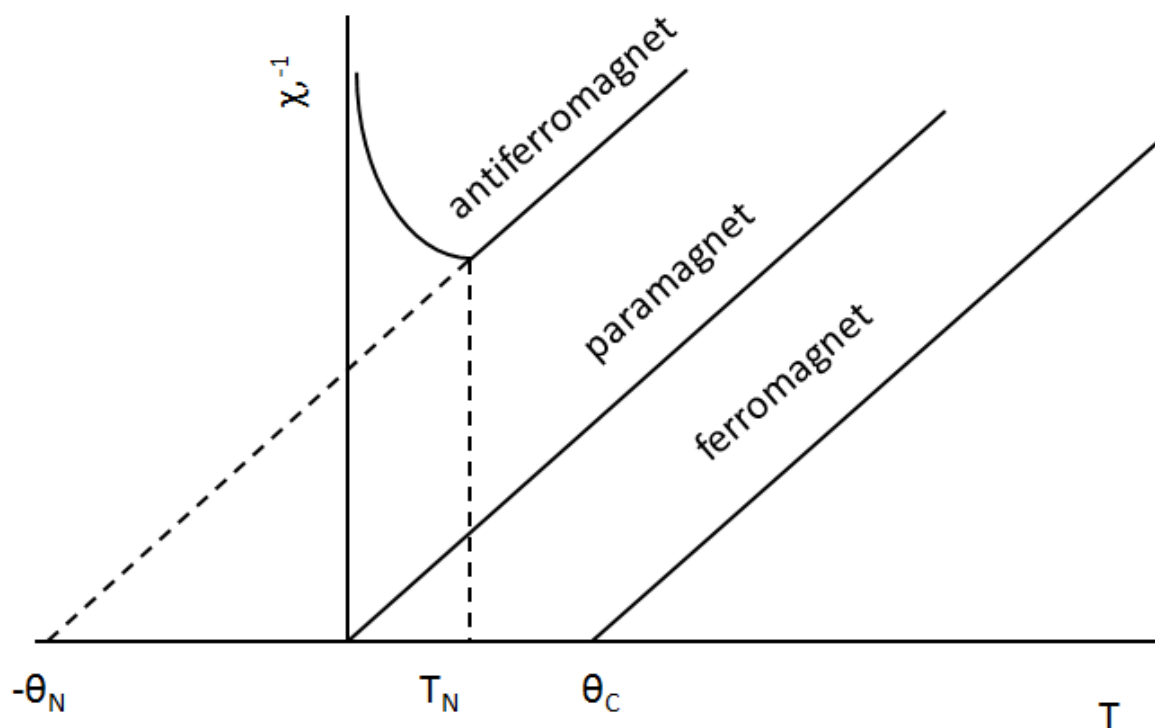
Temperaturavhengig magnetisering vil gi informasjon om Curie-Weiss-paramagnetisme, magnetiske faseomvendinger og Curie/Neel-temperatur. I det paramagnetiske

temperaturområdet kan Curie-Weiss-lov benyttes til å beregne den magnetiske susceptibiliteten, χ , til materialene [42], gitt ved;

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}$$

Ligning 19

der θ er Weiss konstant og T er temperaturen i K. Ved plotting av den inverse susceptibiliteten mot temperaturen vil C^{-1} være stigningstallet til grafen. Et skjematisk eksempel vises i figur 8.



Figur 31. En skjematisk figur over hvordan et typisk plott av den inverse susceptibiliteten mot temperatur ser ut for antiferro- para- og ferromagnetiske materialer. θ er Weiss konstant. T_N er Neel-temperaturen der materialet får en antiferromagnetisk ordning. C^{-1} er stigningstallet til grafen.

Den magnetiske susceptibiliteten kan videre benyttes til å beregne antall uparede spinn i strukturen ved følgende sammenheng [42];

$$m_{eksperimentelt} = 2,83\sqrt{\chi T \mu_B}$$

Ligning 20

der m er det magnetiske momentet i prøven. For å kalkulere det totale magnetiske spinnmomentet i prøver benyttes videre:

$$m_{teori} = \mu_B g \sqrt{S(S+1)} \quad (\text{"spin-only"-approksimasjonen}) \quad \text{Ligning 21}$$

der g er den gyromagnetiske konstanten, og er approksimert lik 2 for kobolt Co^{3+} (som hovedsaklig er studert her). "Spin-only"-approksimasjonen er god approksimasjon for 3-d-metallene med unntak av Co^{2+} og Ni^{2+} , som har spin-bane-kobling. Da må det totale magnetiske dipolmomentet beregnes ved å ta hensyn til banespinn, L-quantetallet og egenspinnet, S-quantetallet. I tillegg må den gyromagnetiske faktoren kalkuleres spesifikt i hvert tilfelle. Ved benyttelse av "spin-only"-approksimasjonen kan ligning 14 omskrives til:

$$S = \frac{-1 + \sqrt{1 + m_{teori}^2}}{2} \quad \text{Ligning 22}$$

som gir det totale spinnmomentet, S , og antall uparede elektroner i strukturen finnes enkelt ved å dele S på to. Informasjon om antall uparede spinn kan så videre brukes til å gi informasjon om oppbyggingen av krystallstrukturen ved at man da vet hvilken spinnstilstand og koordinasjonsgeometri ulike innskuddsmetaller vil befinne seg i. For kobolt i tetraederposisjon er $S=3/2$, mens kobolt i oktaederposisjon befinner seg i lavspinn der $S=0$.

Det vil være mulig å se et skifte mellom paramagnetiske og antiferromagnetiske egenskaper, og mellom paramagnetiske og ferromagnetiske egenskaper som følge av temperaturmålingene [42]. For å få best mulig data for slike vurderinger er det vanlig å gjennomføre to sett av målinger, begge under oppvarming, men en der prøven er kjølt ned i påsatt felt (feltavkjølt, FC), og en med kjøling i null felt (zero field cooled, ZFC).

2.3.7 Ledningsevнемålinger.

Den elektriske ledningsevne i resistive materialer er summen av ledningsevnen til alle ladningsbærerne i materialet [73]. For halvledende oksider vil ledningsevnen til hull og elektroner være mye større enn ledningsevnebidraget fra de ioniske spesiene. Dette gjør at uttrykket for ledningsevnen til halvledende oksider kan forenkles til:

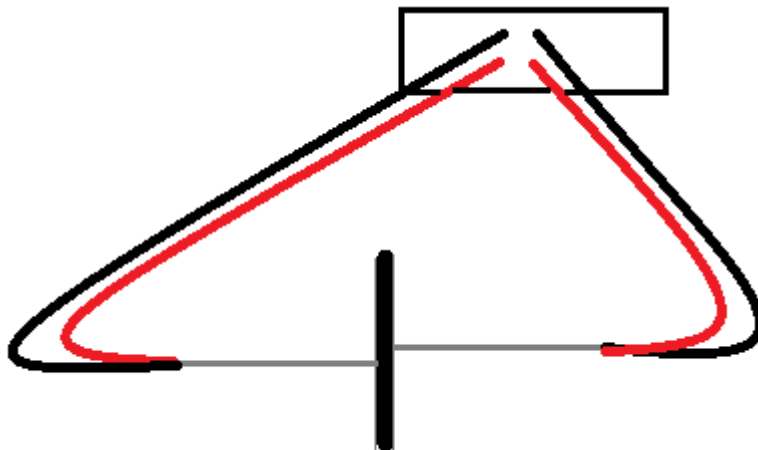
$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad \text{Ligning 23}$$

der σ er ledningsevnen, q er elementærladningen, n og p er antall ladningsbærere og μ_n og μ_p er mobiliteten av henholdsvis elektroner og hull. Ledningsevnen til materialet måles ved å måle motstanden til materialet ved et påsatt elektrisk felt ved bruk av følgende sammenheng:

$$\mathbf{R}(\mathbf{x}) = \frac{U(\mathbf{x})}{\mathbf{J}(\mathbf{x})A} \quad \text{Ligning 24}$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}) = \varepsilon(\mathbf{x})\boldsymbol{\sigma} = \varepsilon(\mathbf{x})\mathbf{q}(n\mu_n + p\mu_p) \quad \text{Ligning 25}$$

Den målte motstanden vil være summen av motstanden til prøven og kontaktene. Er materialet en god leder vil derfor motstanden fra kontaktene ha en større innvikning på resultatet. I slike tilfeller er et firepunkts oppsett nødvendig, der spenning og strøm måles over to separate kretser. I denne oppgaven studeres materialer med høy motstand, og motstanden i ledningene vil være ubetydelig. Det benyttes derfor et firepunkts oppsett med topunkt kontakt over prøven. Se figur 32 for detaljert oppsett.



Figur 32. Oppsett brukt for motstandsmålinger. Den svarte boksen illustrer multimeteret med tilhørende røde og svarte ledninger for strøm og spenning. Den svarte streken illustrer pellet som er dekt med sølvmaling. Til pelleten er det festet platinatråder, grå. I platinatrådene kobles ledningene sammen, slik at man måler med et topunkts oppsett over selve prøven.

Ved ledningsevнемålinger på krystallinske bulkmaterialer er det nødvendig med en høy sintringsgrad av materialet, for at man skal være sikker på at man måler ledningsevnen gjennom kornene og ikke ledningsevnen over korn grensene. Sekundærfaser kan være tilstede i små mengder, så lenge de ikke utgjør et sammenhengende nettverk gjennom prøven.

Tettheten måles ved Arkimedes metode eller ved å måle størrelsen på prøven og finne vekten. Dette sammenlignes videre med røntgentettheten. Den oppgitte tettheten bør rapporteres med målingene. For god kontakt mellom prøven og kontaktene benyttes sølv- eller platinamaling.

3 Eksperimentelt

I dette kapitlet beskrives det eksperimentelle arbeidet som er gjort i oppgaven. Det innledes med et generelt kapittel om kjemikaliene som er benyttet i oppgaven slik at det videre i kapitlet bare henvises til kortnavn. I tilfeller der det er nødvendig vil fullt navn benyttes. Etterpå beskrives i detalj hvordan eksperimentene er utført. En detaljert liste over de ulike syntesene vil finnes i vedlegg 3.

3.1 Kjemikalier benyttet i det eksperimentelle arbeidet

I dette underkapitlet presenteres en oversikt over alle kjemikaliene som er benyttet i det eksperimentelle arbeidet. Det vil også bli gitt generell informasjon om formelvektbestemmelse av kjemikaliene. Videre i kapitlet vil det bare henvises til kortnavnene vist i tabell 6.

Navn	Strukturformel	Kortnavn	Renhet	Produsent
Kobolt(II)acetat tetrahydrat	$\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	koboltacetat	Reagent grade	Sigma Aldrich
Sinkacetat dihydrat	$\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	sinkacetat	$\geq 99,0\%$	Fluka
Kobolt(II)nitrat heksahydrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	koboltnitrat	Reagent grade	Sigma Aldrich
Sinknitrat heksahydrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	sinknitrat	Reagent grade	Sigma Aldrich
Oksalsyre dihydrat	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	oksalsyre	$\geq 99,0\%$	Sigma Aldrich
Etanol Absolutt	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	etanol	$\geq 99,8\%$	Sigma Aldrich
Propan-2-ol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	isopropanol	$\geq 99,8\%$	Sigma Aldrich
Kaliumhydroksid	KOH	kaliumhydroksid	AnalaR®	VWR
Kaliumnitrat	KNO_3	kaliumnitrat	$\geq 99,0\%$	Sigma Aldrich
Kobber(I)oksid	Cu_2O	kobberoksid	$\geq 97,0\%$	Fluka
Kobber(II)acetat monohydrat	$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	kobberacetat	$\geq 99,0\%$	Fluka
Yttriumoksid	Y_2O_3	yttriumoksid	$\geq 99,99\%$	Unocal Molycorp
Salpetersyre	HNO_3	salpetersyre	GPR Rectapur	VWR
Sitronsyre monohydrat	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	sitronsyre	$\geq 99,5\%$	Sigma Aldrich
Syntetisk luft 4.0 Instrument	$(20,9\% \text{O}_2, 79,1\% \text{N}_2)$ N_2	Syntetisk luft Nitrogen 5.0	$\geq 99,99\%$ $\geq 99,999\%$	AGA AGA

nitrogen 5.0				
Nitrogen 4.0	N ₂	Nitrogen 4.0	≥ 99,99%	AGA
Kjemisk oksygen 3.5	O ₂	Oksygen 3.5	≥ 99,95%	AGA

Tabell 6. Oversikt over kjemikalier og gasser benyttet i studien.

3.1.1 Bestemmelse av formelvekt

Formelvekten for acetater og nitrater ble bestemt ved å varmebehandle fire parallelle digler med kjent mengde av det aktuelle kjemikaliet til 800 °C med en oppvarmingshastighet på 2 °C/min. Vekttapet før og etter varmebehandling vil være lik avdampingen av krystallvannet og avbrenning av den organiske fasen. Diglene var på forhånd varmet opp til 800 °C to ganger for bestemmelse av konstant vekt. Vektbestemmelse ble utført på en *Mettler Toledo*-vekt (samme vekt brukt gjennom hele studiet). Avkjølinger av diglene ved samtlige varmebehandlinger ble gjort i desikator for å sikre så vannfrie betingelser som mulig. For formelvektbestemmelse av sink ble det i studien kun benyttet en temperatur på 600 °C fordi det var problem med kryping av kjemikalier. For kobberacetat var det et problem at reaksjonen skjedde noe voldsomt, slik at noe av stoffet sprutet gjennom kvartsullen og ut av digelen. Det ble derfor benyttet en oppvarmingshastighet på 0,5 °C /min opp til 500 °C, og 2 °C /min videre til 800 °C.

For å bestemme formelvekten av rene oksider er det nok å varmebehandle oksidene ved høy temperatur for sikre vann og karbonatfrie betingelser. For yttriumoksid ble det brukt en varmebehandling på 800 °C, med påfølgende avkjøling i desikator. Yttriumoksid ble oppbevart i desikatoren og ble antatt vannfritt om syntesene ble gjennomført 4 dager etter varmebehandlingen. Kobber(I)oksid dekomponerer i luft til CuO ved temperatur rundt 300 °C, og det ble derfor ikke varmebehandlet.

3.2 Fremstilling av Co₃O₄-ZnCo₂O₄-spinell

3.2.1 Sitratmetoden

For fremstilling av ZnCo₂O₄ ble støkiometriske mengder av sinkacetat og koboltacetat veid inn. Koboltacetat ble løst i deionisert vann, mens sinkacetat ble løst i uttynnet salpetersyre. Løsningene ble slått sammen og sitronsyre ble tilsatt. For vanlig prosedyre ble 50 gram

sitronsyre tilsatt for 1 gram ferdig produkt. Løsningen ble under konstant røring kokt inn til vann og nitrogenoksid var dampet av.

Den fremstilte solen ble videre satt i varmeskap på 180 °C over natta for gelifisering og dannelse av den organiske forløperen. Forløperen ble mortret til pulver og kalsinert i muffelovn ved 450 °C i 12-18 timer. Normalt ved sitratmetoden vil man omtale produktet som dannes som en uorganisk forløper. Ved fremstilling av sink-kobolt-spinellene dannes krystallinsk produkt allerede ved dette steget.

Det ble videre presset pellet (100 bar) av det syntetiserte produktet (uorganiske forløperen), før ulike prøver ble kalsinert og sintret i temperaturområdet 600-1000 °C for utvalgte tider. Flere av prøvene ble mortret og sintret 2 ganger.

Etter flere forsøk på å fremstille faserent $ZnCo_2O_4$ ble det forsøkt å kalsinere den organiske forløperen ved 350 °C. Det ble også forsøkt med kalsinering i rørovn ved 300 °C med 1 bar oksygenatmosfære (oksygen 3.5). Prøven ble avkjølt i oksygenatmosfæren.

Oppsummerte syntesesteg ved sitratmetoden for $ZnCo_2O_4$

Våtkjemi → sol-gel, 180 °C i varmeskap → xerogel dannet, 300-450 °C i muffelovn (rørovn) → krystallinsk produkt dannet (uorganisk forløper), kalsinering ved 600-1000 °C → ferdig produkt

Figur 33. Figuren viser en skjematisk oversikt over syntesestegene i sol-gel-metoden benyttet for fremstilling av $ZnCo_2O_4$.

3.2.2 Våtkerammetoden

Støkiometriske mengder sinknitrat og koboltnitrat ble veid inn og løst i en 1:1-blanding av deionisert vann og isopropanol. Det ble benyttet 1 mL løsemiddel per gram nitratsalter. Under konstant røring ble løsningen dampet inn ved en temperatur på varmeplaten på 160 °C til produktet tyknet. Produktet ble deretter satt i tørkeskap ved 150 °C i 26 timer. Videre ble produktet kalsinert i rørovn med 1 bar oksygenatmosfære (oksygen 3.5) ved 300 °C i 18 timer med en oppvarmingshastighet på 5 °C /min. Prøven ble avkjølt i oksygenatmosfære.

3.2.3 Oksalatmetoden

Med oksalatmetoden ble forbindelsene Co_3O_4 , $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{O}_4$, ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{0,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ fremstilt. Den beregnede usikkerheten i kationstøkiometrien er anslått å være ± 2 prosent.

En 0,15 mol/L etanolløsning med støkiometriske mengder sinknitrat og koboltnitrat og en 0,15 mol/L etanolløsning med oksalsyre ble målt opp. Oksalsyreløsningen ble forsiktig tilsatt sink- og koboltnitratløsningen under konstant røring. Det felte produktet ble i de første syntesene satt på etterrøring over natten, resten ble tatt i bruk umiddelbart. Under konstant røring (røremagnet og teflonstav) ved en temperatur på 80 °C i løsningen, ble så etanolen dampet av. Nitrogenoksid ble dampet av ved 120 °C, og oksalatforløperen var fremstilt. Produktet ble satt i tørkeskap ved 120 °C over natten.

Oksalatforløperen ble overført en porselensdigel og kalsinert i muffelovn ved 350 °C i 2 timer. Det ble benyttet en oppvarmingshastighet av prøven på 1,5 °C/min fra romtemperatur til 350 °C.

3.2.4 LDH-syntesen

For LDH-syntesen ble det lagd tre ulike løsninger. En 1 mol/L løsning med støkiometriske mengder av sink- og koboltnitrater (løsning A), en 0,5 mol/L eller 1 mol/L kaliumhydroksidløsning (løsning B) og en 0,5 mol/L kaliumnitratløsning. H_2O_2 ble brukt som oksidasjonsmiddel for å oksidere en andel av kobolt (II) til kobolt (III), for å få en blanding av to- og treverdige kationer innenfor stabilitetsområdet kjent for LDH-er, presentert i kapittel 2.2.6. Konsentrasjonen av H_2O_2 i kationløsningen var en viktig syntesebetingelse og det ble arbeidet med et molforhold mellom H_2O_2 og kationer i området 0,1 – 1 av antall mol kationer. Det ble benyttet 50 mL, 1 mol/L kationløsning i forsøkene, betegnet som løsning A i kapittel 2.2.6. 100 mL 0,5 mol/L kaliumnitratløsning ble tilsatt morkolben før syntesestart. I tillegg ble det målt opp 150 mL 1 mol/L (300 mL 0,5 mol/L) kaliumhydroksidløsning gjengitt som løsning B i kapittel 2.2.6.

Syntesen foregikk ved dråpevis tilsetning av kationløsningen til morkolben ved hjelp av en peristaltisk pumpe med en dryppehastighet på ca 2 drypp i sekundet. pH i reaksjonen (morkolben) ble holdt konstant gjennom syntesen ved at et pH-meter av typen *Mettler Toledo GmbH* styrte tilsetningen av hydroksidløsning. Forsøkene ble utført med pH i reaksjonen på

7,5 eller 8. Pumper av merket *Watson Marlow 101 U/R* ble benyttet. Syntesetemperaturen varierte mellom 25-60 °C. Temperaturen på kationkolben ble for de senere syntesene holdt rundt 25 °C for å hindre dekomponering av hydrogenperoksidet.

Etter at all kationløsning var overført morkolben ble løsningen satt til etterrøring i minimum 30 minutter. Produktet ble deretter sentrifugert og vasket med deionisert vann 5 ganger. LDH-fasen var fremstilt, og ble videre brukt som forløper i fremstilling av $ZnCo_2O_4$ -spinell. Det fremstilte produktet ble forsøkt oppbevart på ulike metoder; frysetørking av produktet med påfølgende oppbevaring i luft ved romtemperatur, tørking i tørkeskap med påfølgende oppbevaring i luft ved romtemperatur, i hanskeboks eller i deionisert vann.

For å fremstille spinellen ble LDH-produktet overført en porselensdigel og kalsinert i muffelovn ved 350 °C i 2 timer. Det ble benyttet en oppvarmingshastighet av prøven på 1,5 °C/min fra romtemperatur til 350 °C.

3.2.5 Fremstilling av $CuYO_2$

For fremstilling av $CuYO_2$ ble det veid inn støkiometriske mengder av yttriumoksid og kobberacetat eller kobberoksid som ble løst i konsentrert salpetersyre (1:1 deionisert vann og salpetersyre) i hvert sitt begerglass. I ett forsøk ble det benyttet reflux ved 120 °C for å yttriumoksid og kobberacetat. Kobber- og yttriumløsningene ble slått sammen, og sitronsyren ble tilsatt. Løsningen ble deretter kokt inn, til vann og nitrater var dampet av.

Produktet ble videre satt i tørkeskap på 200 °C over natten for dannelse av den organiske forløperen. Den organiske forløperen ble satt i muffelovn ved 450-500 °C for 12 til 18 timer for å brenne av alt organisk materiale. Det ble videre presset tabletter av den uorganiske forløperen som ble kalsinert ved 800-1000 °C i 48 timer i luft to ganger. Fasen $Cu_2Y_2O_5$ ble dannet. Prøven ble deretter redusert i nitrogenatmosfære ved 1000 °C i 24 timer.

Oppsummerte syntesesteg ved sitratmetoden for $CuYO_2$.

Våtkjemi → sol-gel, 200 °C i varmeskap → organisk forløper, 450 °C i 12-18 h i muffelovn → uorganisk forløper, kalsinering 800-1000 °C 48 h x 1-2 → $Cu_2Y_2O_5$, 1000 °C 24 h i N_2 → $CuYO_2$
--

Figur 34 Figuren viser en skjematisk oversikt over syntesestegene i sol-gel-metoden benyttet for fremstilling av CuYO_2 .

3.2.6 Sintring og partikkelvekst av Zn-Co-spinellsystemet

For måling av ledningsevne er det, som beskrevet i kapittel 2.3.7 Ledningsevne målinger, nødvendig med en pellet med høy tetthet for å måle ledningsevnen til bulkeegenskapene av fasen. Det er derfor benyttet ulike metoder for sintring av spinellene. Sintringsegenskapene ble også brukt til å studere stabiliteten til systemet.

Normal sintring

Prøver av Co_3O_4 , $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$, ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{0,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ ble sintret i muffelovn i temperaturområdet 350-800 °C ved ulike tider mellom 5 timer og 3 uker. Som standard ble bare litt pulver benyttet, ved enkelte av forsøkene ble det presset tabletter (100 bar).

RTP

Det ble foretatt en varmebehandling av to mindre biter av en pellet av ZnCo_2O_4 ved hjelp av et RTP-instrument av typen MTI CORPORATION OTF-1200X. Formålet var å se om RTP kunne brukes som teknikk for sintring av ZnCo_2O_4 , for å øke partikkelstørrelsen uten dekomponering av prøven. Det ble brukt to ulike programmer. Oppvarmingshastighet på 50 °C/min fra romtemperatur til 730 °C var lik for begge, mens de to ulike prøven ble holdt ved 730 °C i henholdsvis 10 og 60 sekunder før nedkjøling.

Varmpressing

Det ble forsøkt varmpressing av en kaldpresset pellet av $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$ ved hjelp av en varmpresse av typen Degussa Wolfgang fra 1974. Tabletten ble presset i 60 minutter ved 700 °C med et trykk på 47MPa og et vakuum rundt prøven på 0,2 mbar.

3.3 Karakterisering

3.3.1 Røntgendiffraksjon

Røntgendiffraksjon var den mest brukte teknikken til å karakterisere produktene i denne studien. De innsamlede dataene ble brukt til å studere faserenhet, partikkelstørrelse og akselengder. Partikkelstørrelse og akselengder ble funnet med forfininger. Forfininger omtales senere i dette kapitlet.

Det ble benyttet to ulike diffraktometere, et med Cu $K\alpha_1$ -stråling og et med Cr $K\alpha_1$ -stråling. Instrumentet med Cu $K\alpha_1$ -stråling er et *Bruker D8 Discover instrument* med Ge(111)-monokromator og LynxEye-detektor (omtales videre som Diff5), mens instrumentet med Cr $K\alpha_1$ -stråling er et *Siemens Bruker D5000 instrument* med Ge(111)-monokromator og PSD-detektor (omtales videre som Diff3). Begge instrumentene har Bragg-Brentano-oppsett.

Det ble typisk samlet inn data for vinkler mellom $10-90^\circ 2\theta$ på Diff 5 og $20-95^\circ 2\theta$ på Diff3. Nist-Silisium ble benyttet som intern standard for korrigerings av høydefeil på begge diffraktometerene og 0-punktfeil på Diff3. Dataene ble analysert ved hjelp av programvaren DiffrakPLUS EVA fra Bruker-AXS og sammenlignet med PDF-databasen (powder diffraction files), som er en database utarbeidet av det Internasjonale senteret for diffraksjonsdata.

Synkrotronmålingene ble utført ved European Synchrotron Radiation Facility, ESRF, i Grenoble ved den sveitsisk – norske strålelinjen (SNBL) stasjon A og B. Personer fra forskningsgruppen utførte målingene. På stasjon A ble det benyttet en bølgelengde på 0,69396 Å og samlet inn data for 2θ -vinkler mellom $3-62^\circ 2\theta$, mens det på stasjon B ble benyttet en bølgelengde på 0,504856 Å og 0,168285 Å med en intensitetsfordeling på 0,992 og 0,008 og samlet inn data for 2θ -vinkler mellom $1-36^\circ 2\theta$. Det ble gjennomført 2 in-situ eksperimenter med oppvarming i temperaturområdet 25 til 755 °C, ett på stasjon A og ett på stasjon B.

3.3.2 Forfininger

TOPAS versjon 4.2 fra Bruker AXS ble brukt til forfininger av både røntgen- og synkrotrondata i oppgaven. Data for detektor og diffraktometer, romgruppe, tilnærmede akselenger, akselengder på den interne standarden og bølgelengden ble lagt inn som parametere. Parameterne som ble optimert var bakgrunnsbidrag, høyde- og nullpunktfeil, profil asymmetri, akselengder og krystalittstørrelse. For data innsamlet fra diff 3 ble hele dataområdet benyttet i forfiningene. For synkrotrondataene ble data i området $22-56^\circ 2\theta$ fra stasjon A og data i området $9-34^\circ 2\theta$ fra stasjon B benyttet i forfiningene. Usikkerheten

oppgitt for akselengder er den reelle usikkerheten. For partikkelstørrelse er det den matematiske usikkerheten ved bruk av Scherrer-ligningen fra programvaren som er oppgitt.

3.3.3 Nøytrondiffraksjon

Nøytrondiffraksjon ble benyttet for å studere inversjon i prøver med Co/(Co+Zn)-sammensetning på 0,67 (ZnCo_2O_4) og 0,62. Eksperimentene ble utført på *pulverdiffraksjonsoppsettet (PUS) ved JEEP II-reaktoren* ved IFE på Kjeller. I studien ble det benyttet en bølglengde på 1.5555 Å med en Ge(511)-monokromator og to posisjonssensitive ^3He -detektorer, som hver dekker 40° , med en oppløsning på $\sim 0.045^\circ$. Det ble samlet inn data for 2θ -vinkler mellom 10 - 130° .

3.3.4 Rietveldmetoden

Rietveldmetoden ble brukt til å analysere data fra nøytrondiffraksjon. Til dette ble programmet *TOPAS VERSJON 4.2* fra Bruker AXS benyttet. Romgruppe, tilnærmede akselenger, atomkoordinater og bølglengden ble lagt inn som parametere. Med rietveldforfiningen ble dataene optimert for bakgrunnsbidrag, profil asymmetri, akselengder, atomposisjoner og oksygenparameter, inversjonsgrad og temperaturfaktorer.

Følgende koblede ligninger ble benyttet for å raffinere inversjonsgraden (okkupasjonen) i ZnCo_2O_4 :

Kobolt på oktaderplass: x

Kobolt på tetraederplass: $2 \cdot (1-x)$

Sink på oktaederplass: $1-x$

Sink på tetraederplass: $1-(2 \cdot (1-x))$

3.3.5 Termogravimetrisk analyse, TGA

Termogravimetrisk analyse ble benyttet for å studere stabiliteten til de ulike forløperne og produktene som ble framstilt under ulike atmosfærer og temperaturer.

For TGA ble en *NETZSCH STA449F1 Jupiter* benyttet med plantina-rhodium-digler med en deteksjonsgrense på $0,005\mu\text{g}$. Det ble i forkant kjørt korreksjoner for bakgrunn. Det ble i alle

forsøk benyttet en gassflyt på 50 mL/min prøven og 25 mL/min nitrogen 5.0 over vekta. Det ble benyttet både syntetisk luft 4.0, oksygen 5.0 og nitrogen 5.0 over prøven. Prøver ble analysert i temperaturintervallet 25-1000 °C. Normal temperaturøkning var 10 °C/min.

3.3.6 Karbonanalyse og IPC-IOS

Fire prøver av ZnCo_2O_4 ble sendt til karbonanalyse ved Mikroanalytisches Labor Kolbe, Mülheim i Tyskland. Prøvene ble analysert for vekt% karbon ved reaksjon med V_2O_5 . For to av prøvene ble det relative også kationforholdet studert.

3.3.7 Magnetiske egenskapsmålinger (MPMS og PPMS)

Magnetiske målinger ble utført på Zn-Co-spinellsystemet for å undersøke graden av inversjon. Målingene av magnetisering versus temperatur ble utført på *Quantum Design ac-dc Squid measurement system (MPMS)* magnetometer med en feltstyrke på 500 Oe og scanlengde på 1 cm og på *Quantum Design Physical property measurement system (PPMS)* med en feltstyrke på 1000 Oe eller 50000 Oe og scanlengde på 1 cm. Det ble gjennomført to sett målinger på MPMS, begge under oppvarming fra -268 til 25 °C, hvorav den én der prøven er kjølt ned i påsatt felt (feltavkjølt, FC), og én med kjøling i null felt (zero field cooled, ZFC). Med PPMS-målingene ble det bare fortatt målinger på prøver kjølt i null felt (ZFC) i temperaturområdet -271 til 27 °C.

3.3.8 Ledningsevne målinger

Ledningsevne målinger ble utført med et firepunkts oppsett på en *Fluke 8846 A 6-1/2 Digit precision* multimeter med en topunkt måling over selve prøven. Kobbermetall med ledende teip eller tråder av platina festet med sølvmaling ble brukt som kontakt mot målt pellet. Tettheten til de aktuelle pelletene ble målt ved hjelp av *Mettler Toledo* vekt og ISO-sertifisert metermåler med presisjon på 0,00 mm. Tettheten ble sammenlignet med røntgentettheten til de aktuelle prøvene. Instrumentet var kalibrert 19.04.2012.

4 Resultater

I dette kapitlet presenteres resultater fra studien av spinellsystemet og av fremstillingen av CuYO_2 . Enkelte av resultatene vil også bli diskutert her. Der det kreves at en større mengde resultater settes i sammenheng, vil resultatene bli drøftet i diskusjonskapitlet. I mange av røntgendiffraktogrammene som er vist i kapitlet er posisjon for Braggrefleksene til de kjente fasene markert med linjer nederst på figuren. Hvilke faser de ulike linjene tilhører er beskrevet i teksten på figuren. En fullstendig liste over Braggrefleksjoner med tilhørende relative intensiteter for ZnCo_2O_4 , ZnO og CuYO_2 er gitt i vedlegg 2.

4.1 ZnCo_2O_4 - Co_3O_4 -systemet

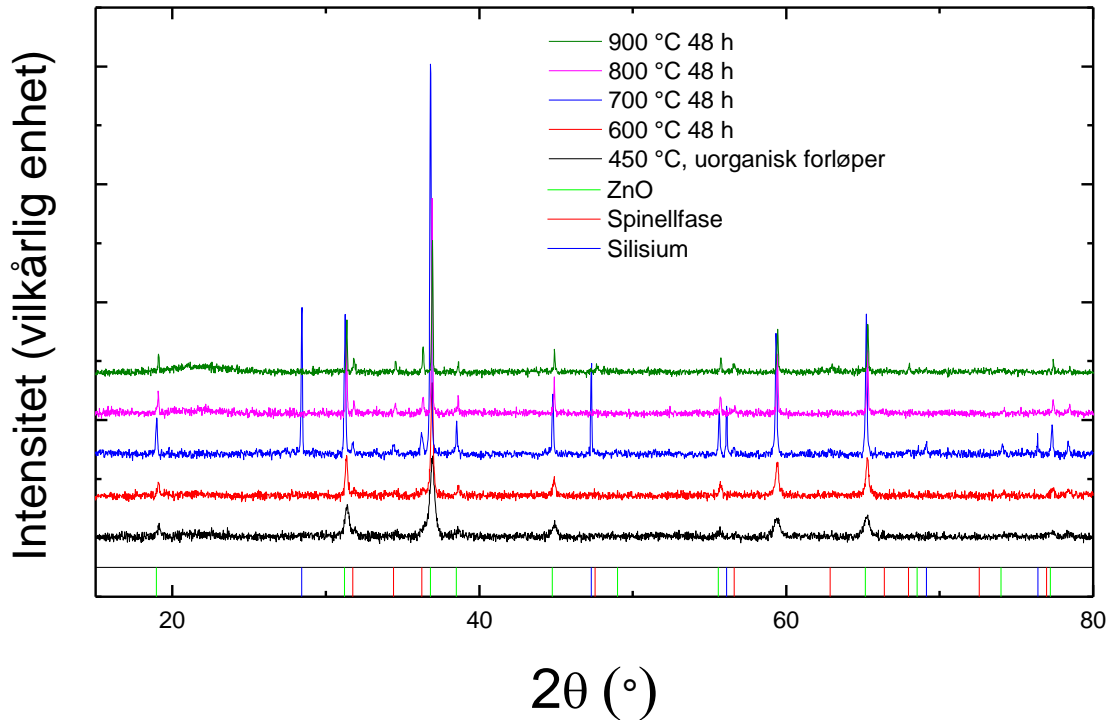
Resultatene for spinellsystemet presenteres separat i fire deler. Første del tar for seg fremstilling av spinellsystemet, andre del tar for seg stabiliteten til systemet, tredje del resultater for å undersøke inversjonen i systemet, før ledningsevne målingene presenteres i siste del.

4.1.1 Fremstilling og karakterisering av Co_3O_4 - ZnCo_2O_4 -spinell

Målet med oppgaven er, som redegjort for i kapitel 1.4, å se om det er mulig å styre inversjonsgraden og derigjennom ledningsevnen til ZnCo_2O_4 gjennom ulike syntesemetoder av nanopartikler. 4 ulike metoder for å fremstille nanopartikler av ZnCo_2O_4 er benyttet. Oksalatmetoden, som var den mest vellykkede av metodene, er benyttet videre til å lage interessante prøver i blandsystemet Co_3O_4 - ZnCo_2O_4 . En prøve av $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$, som ligger utenfor det stabile området til spineller, ble også fremstilt.

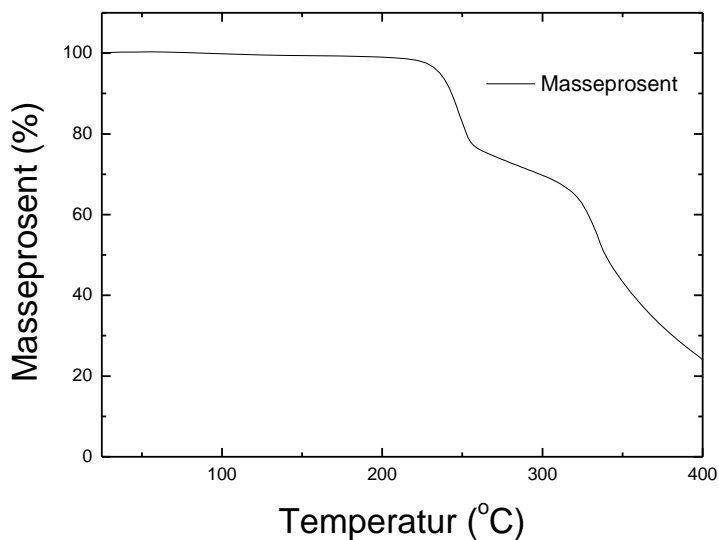
Sitratmetoden

ZnCo_2O_4 ble forsøkt fremstilt med sitratmetoden. Resultater for bestemmelse av formelvekt finnes i vedlegg 1. Forsøkene viste tydelig dekomponering av ZnCo_2O_4 til ZnO og en koboltrik spinellfase ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$). I figur 35 vises diffraktogrammer for noen av prøvene som ble forsøkt fremstilt med sitratmetoden. Diffraktogrammene viser den generelle tendensen for alle prøvene fremstilt med sitratmetoden; økende grad av dekomponering med økende temperatur. En oversikt over samtlige prøver finnes i vedlegg 3.



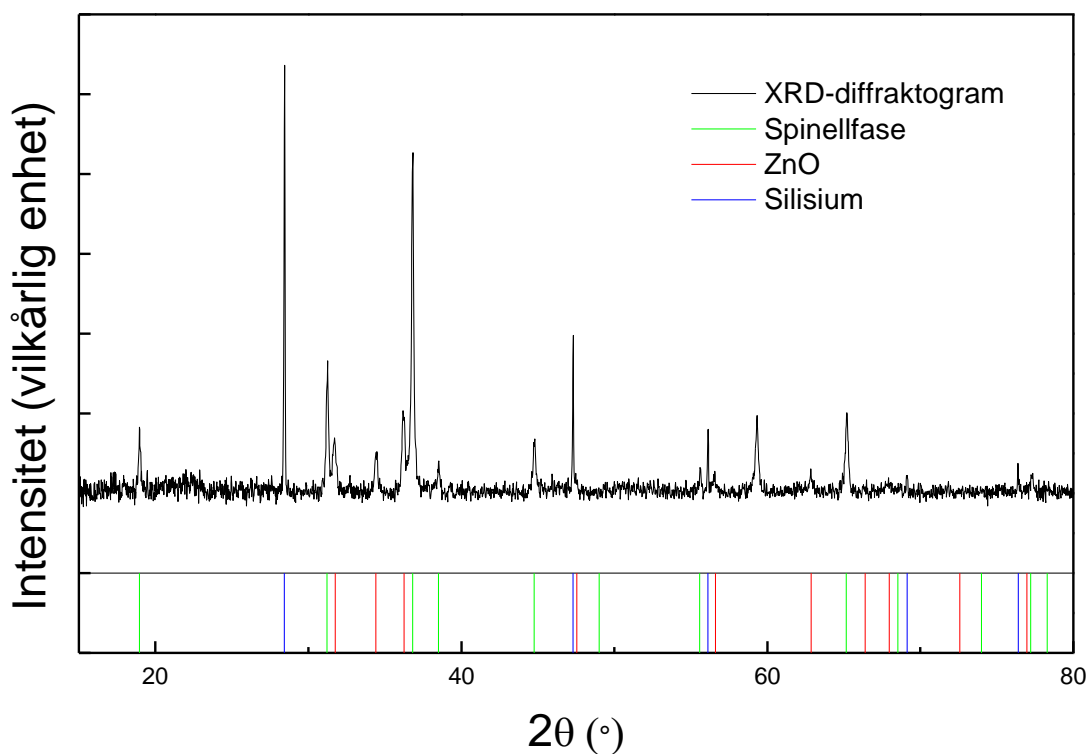
Figur 35. Diffraktogram ($\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda=1,5406\text{\AA}$) over et utvalg av prøver der det ble forsøkt fremstilt faserent ZnCo_2O_4 . Intensitet som funksjon av 2θ .

Sitratforløperen ble undersøkt ved TGA for å undersøke om kalsinerings temperaturen kunne reduseres. Resultatet av TGA er vist i figur 36. Temperaturforløpet viser at den organiske forløperen ser ut til å dekomponere i to steg, det første starter rundt 230 °C og det videre steget ser ut til å tilta ved en temperatur på i overkant av 300 °C.



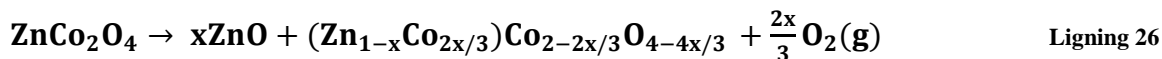
Figur 36. TGA av den organiske sitratforløperen til ZnCo_2O_4 . Masseprosent vist som funksjon av temperatur.

For å forsøke å holde temperaturen så lav som mulig, ble faserent ZnCo_2O_4 derfor forsøkt fremstilt ved sitratmetoden med en kalsineringsstemperatur på $300\text{ }^\circ\text{C}$. Det ble også benyttet oksygen for å forsøke å stabilisere kobolt som treverdig, for å unngå dekomponering av spinellfasen. Resultatet er vist i figur 37. Også dette forsøket viser en tydelig dekomponering av ZnCo_2O_4 til ZnO og koboltrik spinellfase.



Figur 37. Diffraktogram ($\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda=1,5406\text{ \AA}$) av prøve med forsøk på å fremstille ZnCo_2O_4 ved $300\text{ }^\circ\text{C}$ i oksygenatmosfære, vist som prøve 4 i tabellen nedenfor. Intensitet vist som funksjon av 2θ .

Følgende reaksjon ved dekomponering tok sted:



Partikkelstørrelse og akselengde for spinellfasene i prøvene fremstilt ved sitratmetoden er beregnet ved hjelp av Scherrerligningen og Le-Bailforfininger. Resultatene er gitt i tabell 7. Resultatene viser at partikkelstørrelsen øker med økende kalsineringsstemperatur i temperaturområdet $600 - 900\text{ }^\circ\text{C}$. Samtidig reduseres a-aksen med økende kalsineringsstemperatur. Resultatene gitt i tabellen viser at prøven (prøve 4) der den organiske

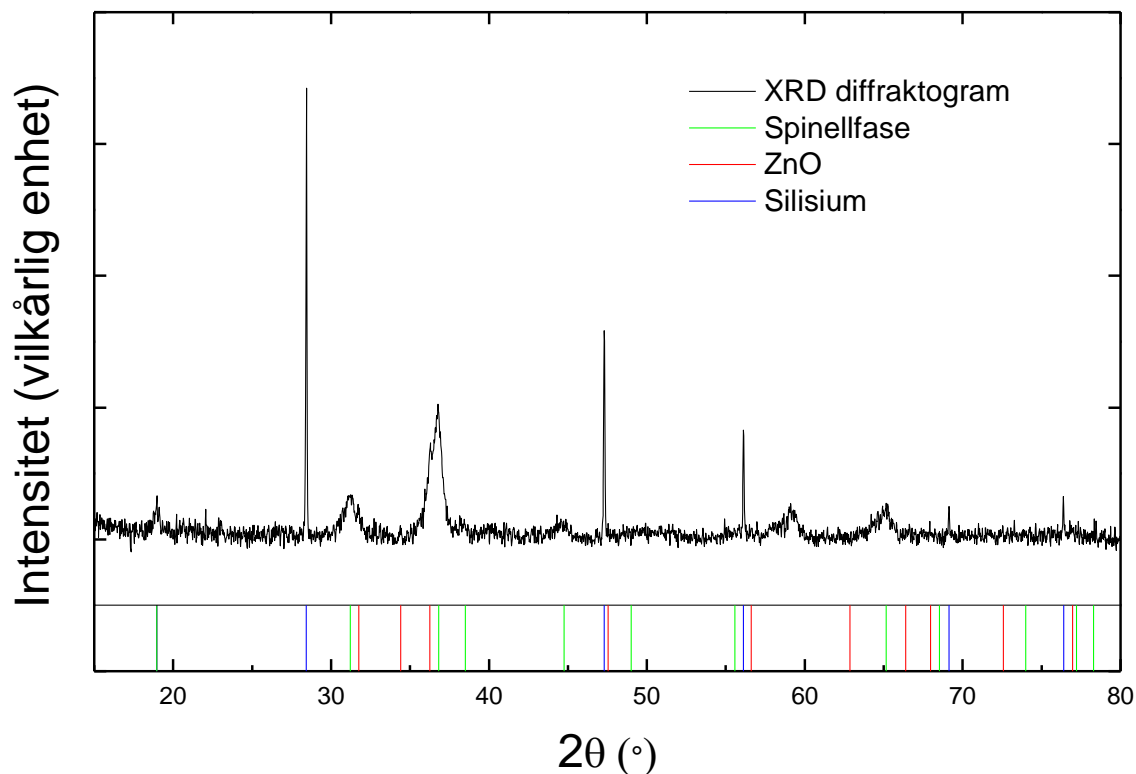
fasen er brent av i oksygen, har langt større partikler enn prøven (prøve 2) som er avbrent ved høyere temperatur i luft. a-aksen for prøve 4 er også betydelig mindre enn for prøve 2.

Prøve	Kalsineringsstemperatur (°C)	a-akse (Å)	Partikkelstørrelse (nm)
Prøve 1	900	8,086 ±0,001	111 ±6
Prøve 2	450 (avbrenning org. fase)	8,100 ±0,00	23 ±2
Prøve 2	600	8,089 ±0,004	52 ±4
Prøve 2	700	8,086 ±0,001	120 ±6
Prøve 3	800	8,087 ±0,001	177 ±15
Prøve 3	900	8,086 ±0,001	172 ±20
Prøve 4	300 (O ₂)	8,088 ±0,001	78 ±8
Prøve 5	350 luft	8,106 ±0,001	31 ±2

Tabell 7. Beregning av a-akse og partikkelstørrelse for spinellfasen i de presenterte prøvene fremstilt med sitratmetoden.

Syntese og karakterisering av prøve fremstilt med våtkerammetoden

En prøve med ZnCo₂O₄ ble også forsøkt fremstilt ved hjelp av en våtkerammetoden. Prøven viser tydelige tegn til dekomponering til ZnO og koboltrik spinell. Partikkelstørrelse og akselengde for spinellfasen er beregnet ved hjelp av Scherrerligningen og Le-Bailforfininger og viser en a-akse på 8,108 ± 0,002 Å og en partikkelstørrelse på 10 ±1 nm.



Figur 38. Røntgendiffraktogram ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) av prøven fremstilt ved våtkerammetoden, kalsinert ved 350 °C i 2 timer. Intensitet som funksjon av 2θ .

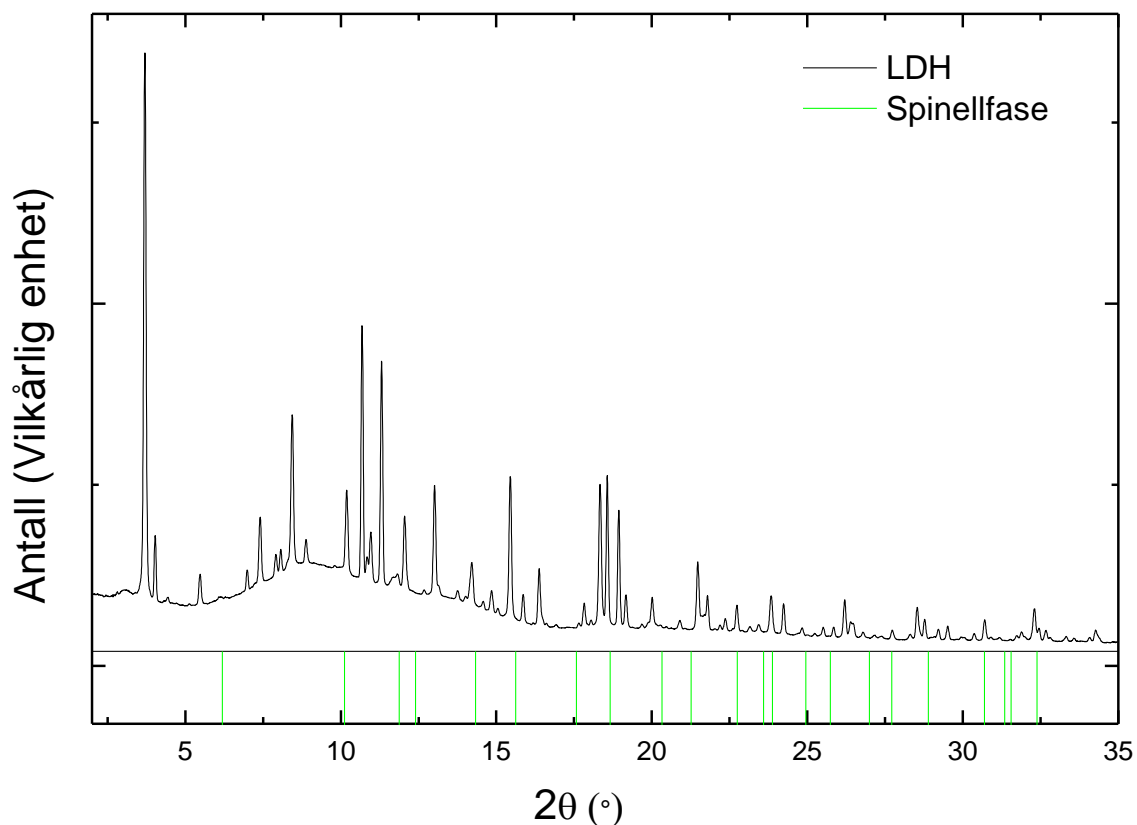
Fremstilling av ZnCo₂O₄-spinell gjennom LDH-forløper

I denne delen vil resultatene av fremstillingen av ZnCo-LDH-liknende fase bli presentert, med påfølgende kalsinering og dannelse av ZnCo₂O₄-spinell. Den fremstilte prøven besto av to ulike fraksjoner som ble analysert hver for seg, et svart tynt lag og en brun tydelig leiredel.

Analyse av leirefraksjonen

Samfelling av kobolt/sink kationløsning med kaliumhydroksid ved pH = 8, og med et overskudd av kaliumnitrat gir et vått sediment som ved PXRD av prøven gir et røntgendiffraktogram som vist i figur 39. Den fremstilte fasen viser ikke et typisk fingeravtrykk for en hydrotalsitt fremstilt med samfellingsteknikken, jmf figurene 21 og 22 i kapittel 2.2.5. Røntgendiffraktogrammet viser en langt mer krystallinsk fase enn forventet. Fasen har en planavstand på 7,8 Å, som er en typisk planavstand for et brusittlag med tilhørende anion- og vanninterlater [79]. Planavstand er derfor betydelig kortere enn for den tidligere rapporterte ZnCo-LDHen [81], presentert i kapittel 2.2.6. En liste over Braggrefleksene med tilhørende d-verdier, 2θ-verdier og deres relative intensiteter i 2θ-området < 20,1 ° 2θ er gitt i tabell 8. Braggrefleksene med de aller svakeste intensitetene er utelatt. Til tross for at fasen ikke samsvarer med fingeravtrykket til en hydrotalsitt, er dette trolig et LDH-lignende materiale grunnet den typiske planavstanden for brusittlaget med tilhørende anion- og vanninterlater. Om dette er riktig, vil det tilsvare at LDHen kun har ett brusittlag i stablesekvensen. Det er ikke gjort et systematisk forsøk på å bestemme enhetscellen i denne oppgaven.

Sammen med den LDH-lignende fasen vises forurensinger av en dannet spinellfase i syntesen. Det er ikke funnet andre kjente faser i det fremstilte produktet, og det antas derfor at produktet er tilnærmet faserent. Materialet er ikke karakterisert med henhold til Co-Zn-innhold (ICP-OES) eller tilstedeværelse av nitranioner (IR). Fargen på den fremstilte ZnCo-LDH er brun, og konsistensen er tydelig leireaktig.



Figur 39. SXR-diffraktogram ($\lambda=0,5048 \text{ \AA}$) av den fremstilte ZnCo-LDH-fasen målt ved SNBL stasjon B, intensitet vist som funksjon av 2θ . Den 3. grønne linjen fra venstre er den sterkeste refleksjonen til spinellen, der spinellfasen er tydelig. Den brede toppen i området 7 til $15^\circ 2\theta$ skyldes støy fra vannet rundt prøven.

d-verdi	2 theta	Intensitet	Kommentar	d-verdi	2 theta	Intensitet	Kommentar
7,823	3,7	733	Avstand brusittlag + mellomliggende lag	2,451	11,82	20	Spinell
7,166	4,04	73		2,404	12,06	98	
5,283	5,28	36		2,228	13,02	150	
4,14	6,99	26		2,041	14,21	55	
3,909	7,41	90		1,954	14,85	28	
3,665	7,91	28		1,878	15,45	133	
3,585	8,09	28		1,828	15,87	29	
3,434	8,45	202		1,772	16,38	77	
3,259	8,9	28		1,631	17,84	32	
2,843	10,2	106		1,585	18,343	186	
2,721	10,68	347		1,565	18,58	159	
2,67	10,85	32		1,534	18,95	147	
2,642	10,98	56		1,516	19,2	40	
2,561	11,32	307		1,454	20,03	40	

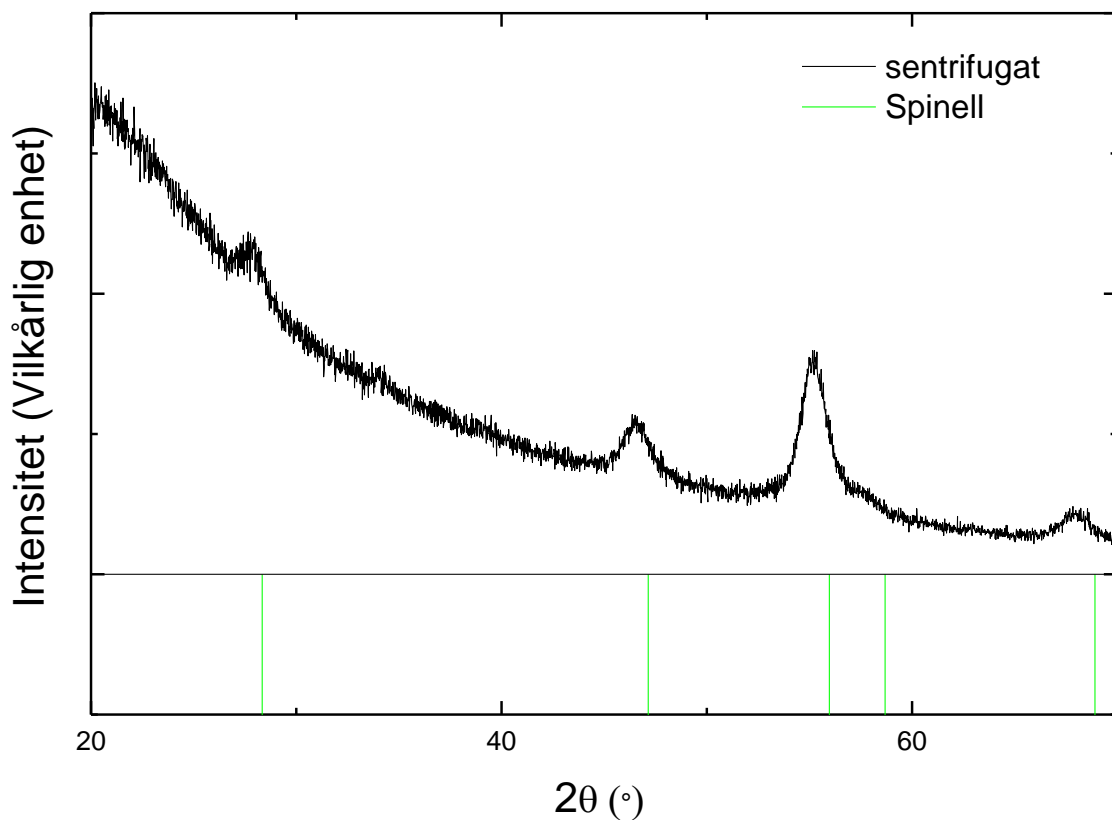
Tabell 8. Oversikt over d-verdier og deres relative intensiteter for den fremstilte ZnCo-LDH

For fremstilling av ZnCo-LDH ble det funnet at en syntesetemperatur på 60°C var nødvendig for å danne et krystallinsk produkt. Kationløsningen ble holdt ved 25°C for å hindre

dekomponering av H_2O_2 . Det ble ikke funnet vesentlige forskjeller på produktene om pH 7,5 eller 8,0 ble benyttet ved samfellingingen. For en fullstendig kartlegging av dette må videre syntese der pH endres, produktene karakteriseres og sammenlignes til. Derimot ble det funnet at mengden oksidasjonsmiddel, H_2O_2 , er en kritisk parameter for fremstilling av fasen og krystallinsk LDH. Mengden oksidasjonsmiddel styrer forholdet mellom Co(II) og Co(III) i den baskiske fellingsreaksjonen. Andelen kationer som forelår som treverdige kationer i syntesen, Co (III), var 0,1. Andelen treverdige kationer ligger derfor betydelig utenfor det som regnes for det stabile området ($0,2 \leq x \leq 0,33$) for hydrotalsitter [79].

Den svarte fraksjonen

Over det brune og leireaktige stoffet lå det et tynt svart lag. Dette stoffet forelår også som en suspensjon i sentrifugatet, slik at det ved videre sentrifugering lot seg gjøre å få nok av denne fasen til å kunne analysere denne med PXRD. Pulverrøntgendiffraktogrammet av det finpartikulære svarte stoffet, gitt i figur 40, viser tydelig et fingeravtrykk som korresponderer med en spinell.



Figur 40. XRDdiffraktogram (Cr α 1-stråling: $\lambda=2,2897\text{\AA}$) av sentrifugatet ved fremstillingen av LDH, intensitet som funksjon av 2θ . Tydelig påvisning av spinell i produktet.

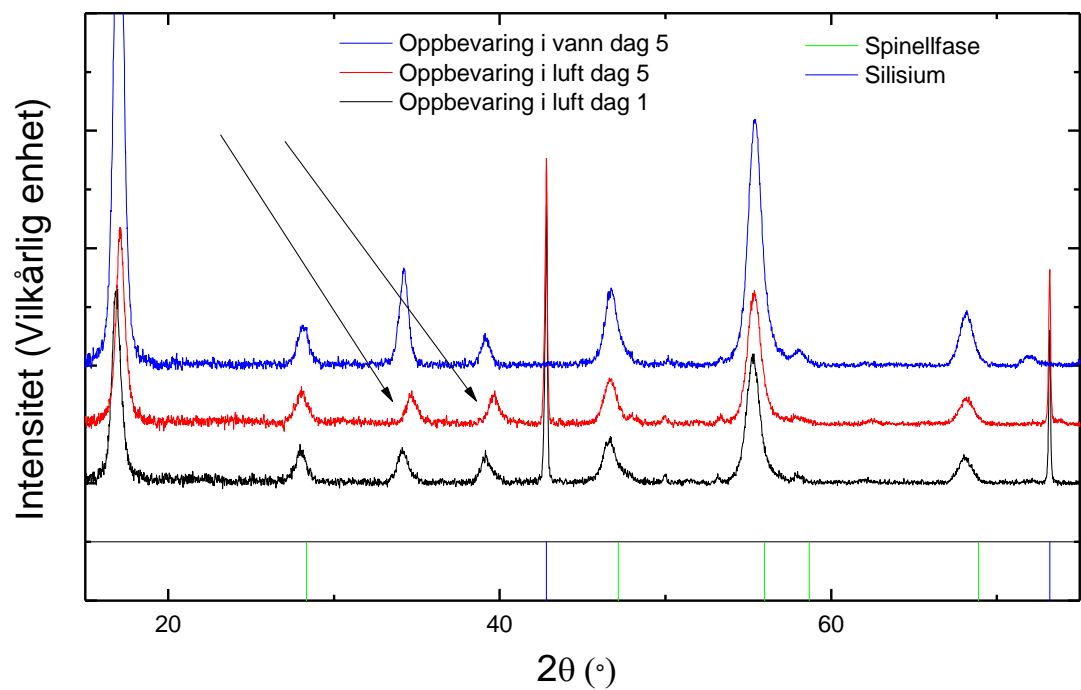
Røntgendiffraktogrammet vist i figur 40 indikerer at dette er $Zn_xCo_{3-x}O_4$ -spinell. Siden det i denne diffraksjonsanalysen ikke ble benyttet silisium som intern standard, er det ikke mulig å tallfeste akselengden med stor nøyaktighet.

Ved noen av de mindre vellykkede forsøkene på å fremstille LDH ble det indikert betydelige mengder $Zn_xCo_{3-x}O_4$ -spinell i det fremstilte produktet. Fasene forelå da i større grad som en uskillbar prøve. Røntgendiffraktogrammet for en slik typisk prøve er vist i figur 41. Ved Le-Bail-tilpassinger og bruk av Scherrer-ligningen på spinellfasen viser denne imidlertid høyst overraskende og interessante resultater, sammenlignet med prøvene syntetisert med oksalatmetoden, som presenteres i kapittel 4.1.1. Den dannede spinellfasen, vist i figur 41, har en akselengde på $8,168 \pm 0,005 \text{ \AA}$ som derfor skiller seg betydelig fra det som presenteres med oksalatmetoden. Partikkelstørrelse er beregnet til $13,8 \pm 0,5 \text{ nm}$.

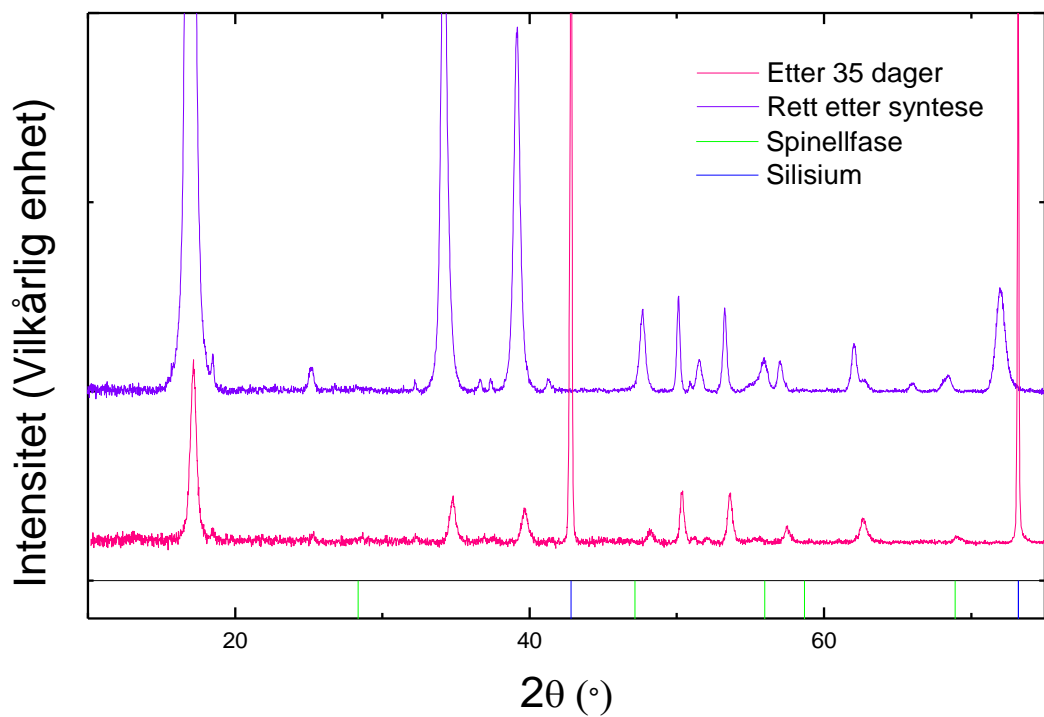
Stabiliteten til ZnCo-LDH

Stabiliteten til den fremstilte ZnCo-LDHen viser seg å være påvirket av det omliggende vanninnholdet, noe som kan forklare hvorfor denne fasen ikke finnes beskrevet i litteraturen. Stabiliteten ble kartlagt ved å undersøke ulike prøver oppbevart i hanskeboks ($pH_2O < 1$ ppm), desikator, luft, en desikator fylt med vann (metningstrykk på 0,023 bar ved 20 °C) og i deionisert vann. Prøvene ble karakterisert med PXRD rett etter syntese, og etter fem dager. Prøven oppbevart i vann var inntakt, mens de resterende prøvene var delvis dekomponerte. Pulverrøntgendiffraktogrammer til prøver oppbevart i vann og i luft vises i figur 41. Enhetscellen til LDH-fasen avtar som følge av at krystallvannet fjernes når prøven oppbevares i luft. De aktuelle Braggrefleksene som øker, er markert med piler i figur 41.

Stabiliteten til LDHen ble også undersøkt over tid. En syntese ble undersøkt med PXRD rett etter syntetisering, og etter 35 dager. Prøven ble i mellomtiden oppbevart i luft ved romtemperatur. Røntgendiffraktogrammer er vist i figur 42. LDH-fasen dekomponerer over tid, men det observeres ingen tydelig krystallisering av en spinellfase ved så lave temperaturer.



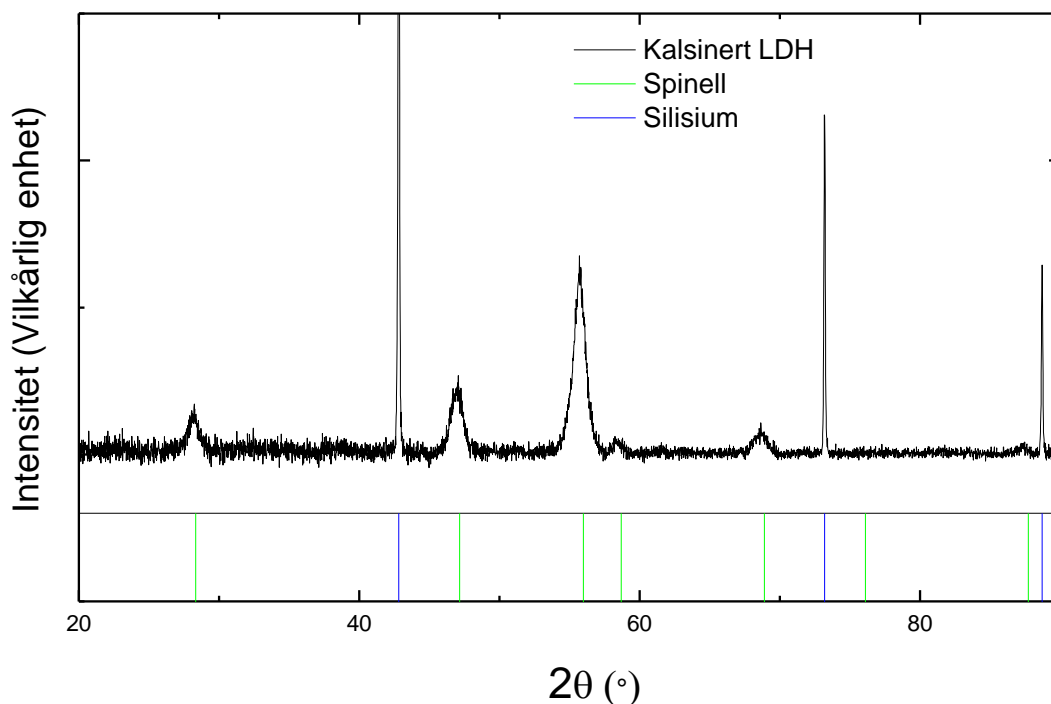
Figur 41. PXRD ($\text{CrK}\alpha_1, \lambda=2,2897\text{\AA}$) for påvisning av at LDH-fasen er stabil i vann, intensitet vist som funksjon av 2θ . PXRD av LDH-syntesen etter syntese (dag 1) og samme prøve oppbevart i vann (dag 5) og luft (dag 5). Braggrefleksene til LDH-fasen som er oppbevart i luft flytter seg tydelig mot høyre. Dette er markert med piler i figuren.



Figur 42. Røntgendiffraktogram ($\text{CrK}\alpha_1, \lambda=2,2897\text{\AA}$) av syntetisert LDH rett etter syntese og etter oppbevaring i luft i 35 dager, intensitet vist som funksjon av 2θ .

Termisk dekomponering av ZnCo-LDH til spinellfase (ZnCo₂O₄)

Termisk dekomponering og påfølgende varmebehandling av Zn-Co-LDHen ved 350 °C i 2 timer i luft gir et oksid som gir et røntgendiffraktogram som korresponderer med ZnCo₂O₄, vist i figur 43. Det er ingen tegn som tilsier at prøven inneholder ZnO eller andre krystallinske faser. Fasen er indisert som Zn_xCo_{3-x}O₄. Ved Le-Bail-forfininger og bruk av Scherrer-ligningen ble det funnet en a-akse på 8,124 ± 0,001 Å og en partikkelstørrelse på 11,7 ± 0,4

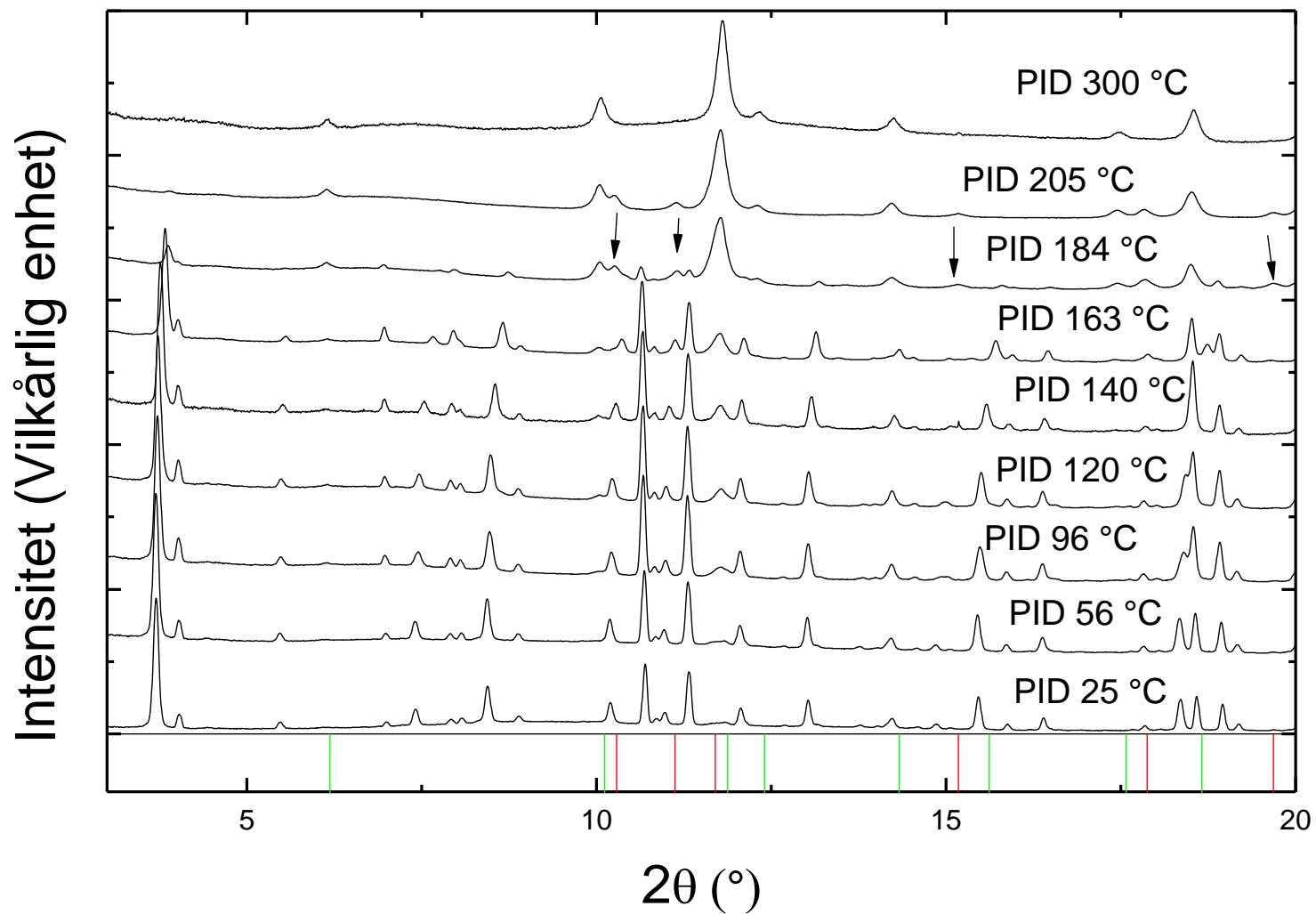


nm.

Figur 43. XRD-diffraktogram (CrKα₁, λ=2,2897Å) av den fremstilte spinellfasen ved kalsinering av LDH-fasen i 2 timer ved 350 °C. Intensitet vist som funksjon av 2θ.

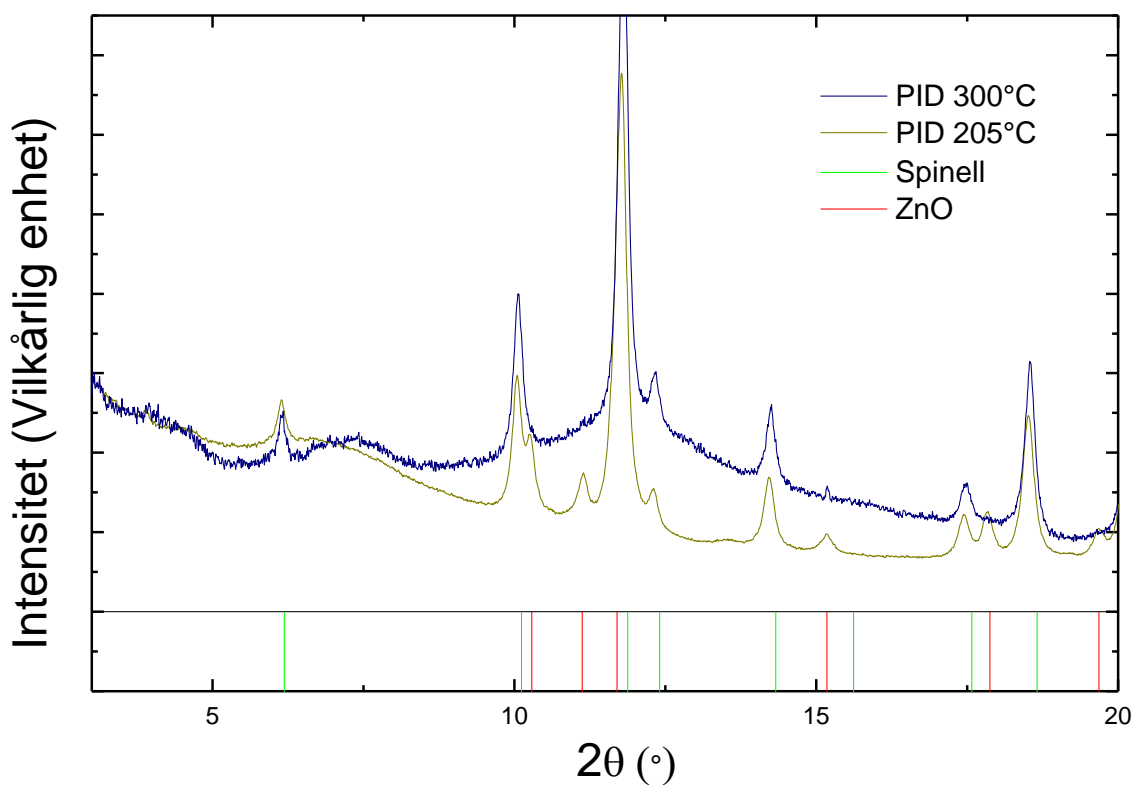
In-situ studie av dekomponering av ZnCo-LDH til spinell

Den fremstilte ZnCo-LDHen ble undersøkt ved hjelp av in-situ SXRD fra romtemperatur til 300 °C med den hensikt å studere dekomponeringsforløpet til LDHen. I figur 44 er det vist utvalgte røntgendiffraktogrammer i dekomponeringsforløpet. De presenterte resultatene er ikke temperaturkalibrert, og de foreløpige resultatene presenteres med den innstilte temperaturen til ovnen. Tidligere eksperimenter har vist at det kun er små avvik mellom innstilt og reell temperatur (<5-10 °C) i temperaturintervallet 25-300 °C [104]. Det benyttetes derfor ”~” foran temperaturen for å markere at det er innstilt ovntemperatur i kommende omtale om dekomponeringen av LDHen.



Figur 44. Oversiktfigur over SXR (λ=0,5048Å) for utvalgte PID-temperaturer under dekomponeringsforløpet. Intensitet plottet som funksjon av 2θ . De grønne strekene nederst i figuren viser hvor Braggrefleksene til spinellfasen og de røde linjene Braggrefleksene til ZnO er. Pilene i figuren markerer indiseringen av ZnO ved ~184°.

Dekomponeringsforløpet til ZnCo-LDHen viser at Braggrefleksene til LDH-fasen forskyves til høyre med økende temperatur, som betyr at akselengdene i enhetscellen avtar. Strukturen kolliderer fullstendig ved en temperatur på ~ 184 °C. Den tydeligste Braggrefleksen til spinellfasen, markert med en firkant i figur 44, er så vidt synlig ved romtemperatur, noe som indikerer at prøven ikke er faseren. LDH-fasen dekomponerer og krystalliserer til spinell ved videre temperaturøkning, og ved en temperatur på ~ 96 °C kan flere spinellreflekser indikeres. I det LDH-fasen kolliderer kommer en ny fase til syne. Ved en temperatur på ~ 184 °C indikeres denne fasen som ZnO, markert med piler i figur 44. Pulverrøntgendiffraktogrammene for temperaturene ~ 205 og ~ 300 °C er vist forstørret i figur 45. I temperaturområdet mellom ~ 205 og ~ 300 °C blir Braggrefleksene fra spinellfasen tydeligere og tydeligere, mens Braggrefleksene fra ZnO avtar i styrke. Ved en temperatur på ~ 300 °C indikerer pulverrøntgendataene at prøven tilnærmet kun inneholder spinellen.



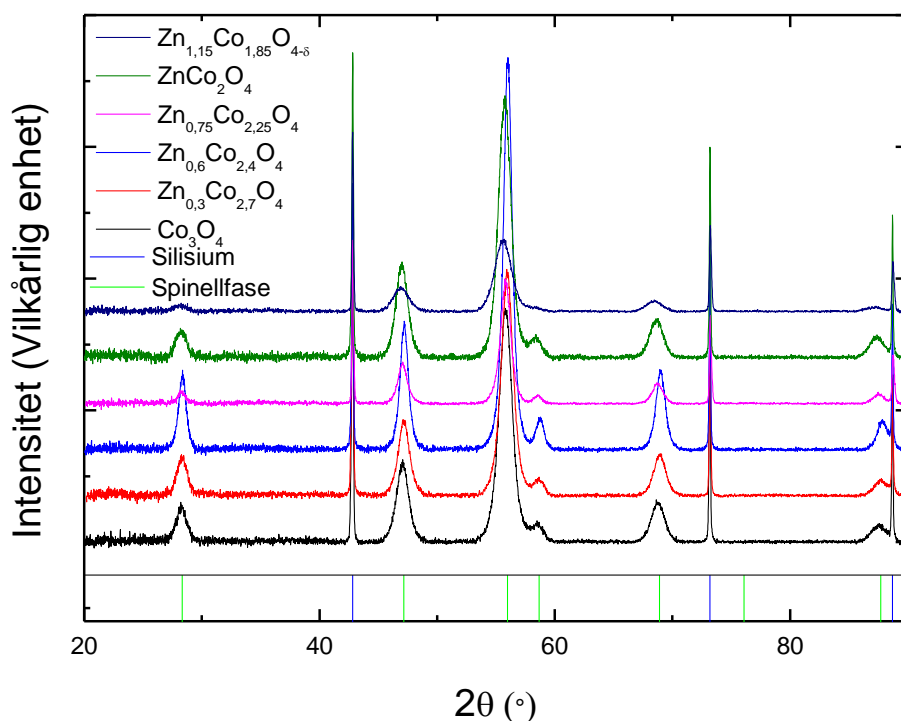
Figur 45. SXR-diffraktogram ($\lambda=0,5048\text{\AA}$) av PID-temperatur 205 °C og 300 °C under dekomponeringsforløpet til LDH-fasen studert in-situ med SXR. Indikerer en ZnO-fase og spinellfase.

Akselengden og partikkelstørrelsen for det dekomponerte LDH-produktet er beregnet ved hjelp av henholdsvis Le-Bail profiltilpasning og Scherrer ligningen. Ved PID-temperatur 205 °C er akselengden til spinellfasen $8,156 \pm 0,001$ Å og partikkelstørrelsen er $13,8 \pm 0,3$ nm. For

ZnO-fasen er a-aksen beregnet til $3,256 \pm 0,001 \text{ \AA}$, c-aksen til $5,200 \pm 0,001 \text{ \AA}$ og partikkelstørrelsen beregnet å være $11,5 \pm 0,7 \text{ nm}$. Ved PID-temperatur $300 \text{ }^\circ\text{C}$ avtar akselengden til spinellfasen til $8,142 \pm 0,001 \text{ \AA}$ og partikkelstørrelsen øker til $15,0 \pm 0,3 \text{ nm}$.

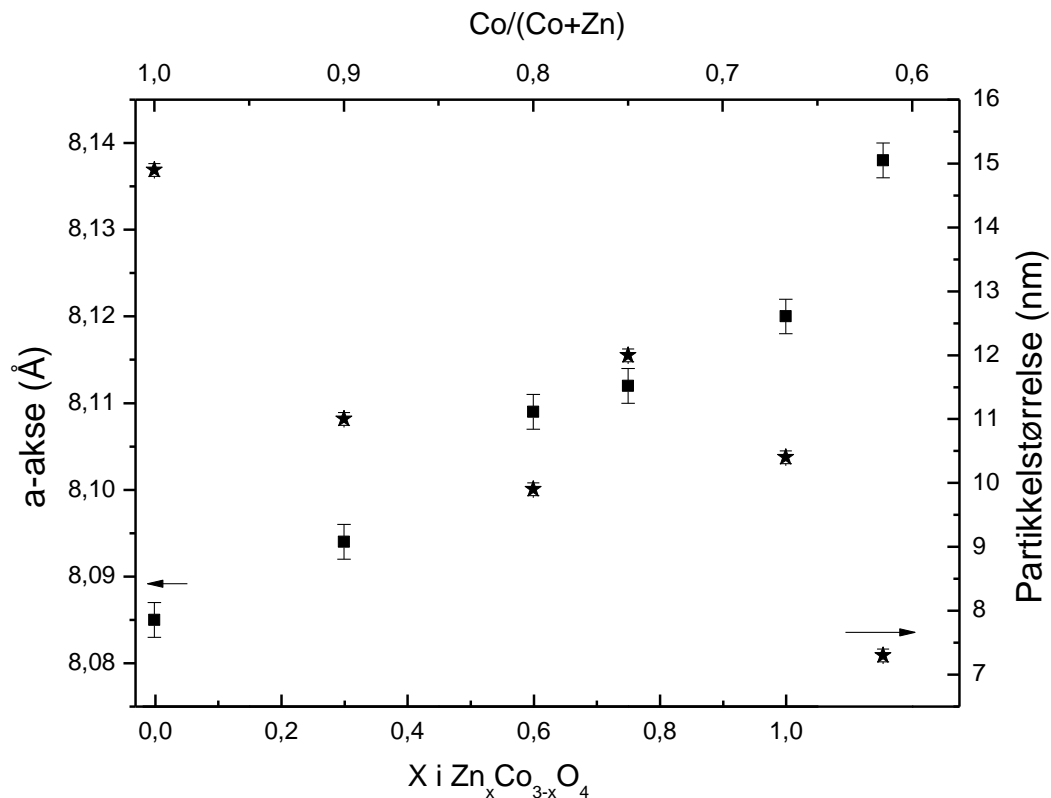
Syntese og karakterisering av prøver fremstilt med oksalatmetoden

Prøver av Co_3O_4 , $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{O}_4$, ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ ble fremstilt ved oksalatmetoden etter syntesebetingelsene beskrevet i kapittel 3.2.3. Røntgendiffraktogrammer for prøvene er vist i figur 46.



Figur 46. Pulverrøntgendiffraktogram ($\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda=2,2897 \text{ \AA}$) for Co_3O_4 , $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{O}_4$, ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ fremstilt med oksalatmetoden. Intensitet plottet som funksjon av 2θ .

Akselengdene til prøvene er tilpasset med Le-Bail-tilpassing og partikkelstørrelsene er beregnet med Scherrer-ligningen. Disse resultatene er vist i figur 47.



Figur 47 Prøver fremstilt med oksalatmetoden. a-akse og partikkelstørrelse plottet som funksjon av $Co/(Co+Zn)$ -sammensetning og $Zn_xCo_{3-x}O_4$ (venstre akse) og partikkelstørrelse (høyre akse). Feilestimatene er markert med barer.

Akselengden til spinell-nanopartikler

Den observerte tilnærmet lineære økningen i akselengden, som funksjon av økende andel sink i forbindelsene, er også tidligere rapportert for $Zn_xCo_{3-x}O_4$, der $x \leq 1$ [56]. For x -verdier større enn 1, ble det rapportert om et tofaseprodukt av ZnO og spinell, der akselengden til spinellfasen var lik akselengden til $ZnCo_2O_4$. Den observerte enfase av $Zn_{1,15}Co_{1,85}O_{4-\delta}$ er derfor ikke tidligere rapportert. Årsaken til at det i denne studien har latt seg gjøre å fremstille $Zn_{1,15}Co_{1,85}O_{4-\delta}$ som enfase, er trolig at den benyttede kalsinerings temperaturen har vært 350 °C, mot 450 °C rapportert i [56].

Den økende akselengden som observeres med økende andel sink i Zn-Co-spinellsystemet er betydelig større enn hva som kan forklares med endringen i ioneradius for Zn^{2+} og Co^{2+} i tetraederposisjon, henholdsvis 0,60 Å og 0,58 Å [48]. Nanopartikler av Zn-Co-spinellsystemet ser ut til å stabilisere en delvis tilfeldig kationfordeling mellom tetraeder- og oktaederposisjon. Dette er i tråd med observerte resultater for fremstilte nanopartikler i spinellsystemene $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ og $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ [64, 65, 68, 69]. Med en delvis tilfeldig kationfordeling i Zn-Co-spinellsystemet vil akselengden øke som en følge av økte bindingslengder på grunn av plassbytte av sink og kobolt i strukturen.

Partikkelstørrelse

Størrelsen på nanopartiklene fremstilt med oksalatmetoden varierer fra 7 til 15 nm. Det er i alle forsøkene, med unntak for ZnCo_2O_4 , benyttet like syntesebetingelser. For ZnCo_2O_4 var kalsineringstiden ti timer, mens den var 2 timer for resterende prøver. Ved å studere partikkelstørrelsen som funksjon av sinkandel i prøven, ses en trend der partikkelstørrelsen avtar med økende andel sink i prøven, selv om den ikke er entydig. Spesielt er det store avvik for $\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{O}_4$ og ZnCo_2O_4 .

Den avtagende partikkelstørrelsen med økende andel sink i ZnCo-spinellsystemet kan forklares med at Zn^{2+} foretrekker å sitte i tetraederhull og dermed tvinger Co^{3+} til å okkupere oktaederhull, slik at partikkelveksten avtar. Man får dermed ikke fullstendig metastabil vekst. Når $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ -systemet fremstilles som nanopartikler vil altså to mekanismer virke mot hverandre, en ren metastabil fordeling av kationene ved nukleering og partikkelvekst på nanonivå, den andre at Zn^{2+} foretrekker å sitte i tetraederhull. Slik forklares det samme vekstfremløpet i $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ - og $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -systemene [64, 68]. Det er en mulig forklaring. Samtidig er forklaringen lite underbygd med observasjoner i litteraturen til å bekrefte om dette er den virkelige mekanismene for hvorfor det dannes nanopartikler av ZnCo_2O_4 med en betydelig inversjonsgrad. Uansett ser det ut til at nanometerstørrelse på partiklene og lave syntesetemperaturer ser ut til å stabilisere fremstilling av ZnCo_2O_4 . Oksalatmetoden, med lave syntesetemperaturer, utfelling av nanopartikler fra forløper [54], er derfor egnet til fremstilling av faserent ZnCo_2O_4 .

4.1.2 Partikkelvekst og sintring, termisk stabilitet

For å måle ledningsevne for de ulike produktene er det nødvendig med bulkprøver av høy tetthet. Det har således vært nødvendig å se på ulike metoder for partikkelvekst og sintring. Disse vil presenteres i dette delkapitlet. Samtidig har partikkelveksten og endringer i akselengdene til spinellene blitt studert for å undersøke den termiske stabiliteten til forbindelsene. Det ble derfor gjennomført en større *ex situ* studie av partikkelvekst, presentert i detalj i det påfølgende delkapittel.

Ex situ studier av partikkelvekst

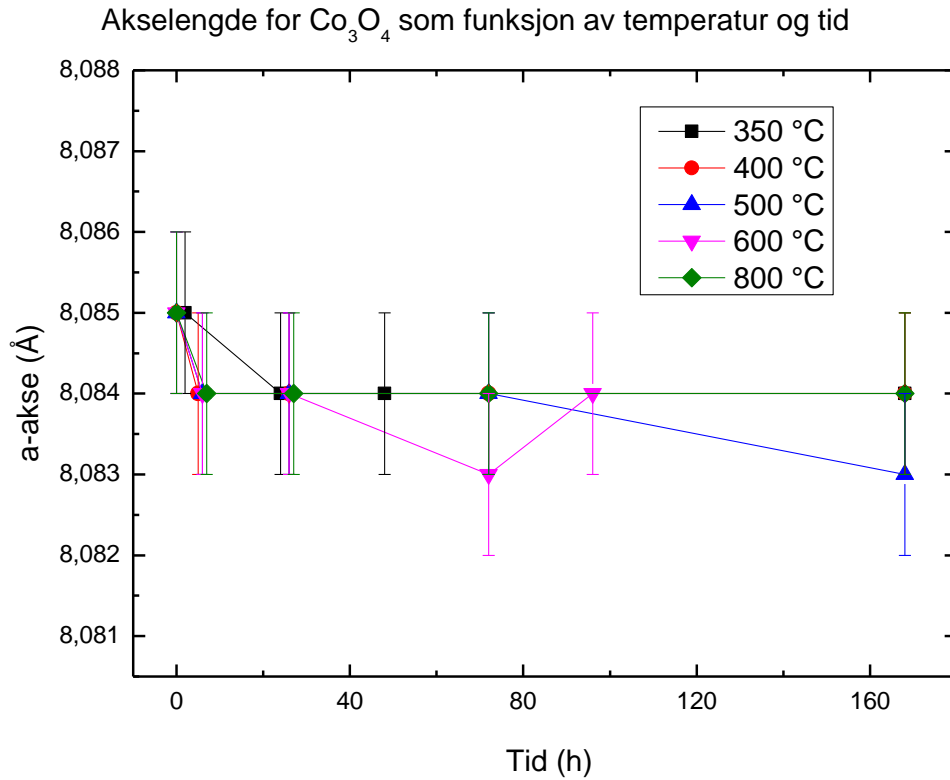
Det ble gjennomført en *ex situ* studie av partikkelveksten og endring i akselengder som funksjon av tid og temperatur i luft for forbindelsene Co_3O_4 , $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$,

ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{0,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$. Ved hjelp av Scherrer-ligningen og Le-Bail-forfininger er akselengder og partikkelstørrelse beregnet. Feilestimatet for akselengdene er plottet i figurene, mens feilestimater for partikkelstørrelsen er ikke beregnet spesifikt. Det matematiske feilestimatet i Le-Bail-tilpassingen for partikkelstørrelsen er undersøkt mer generelt for noen utvalgte prøver. Tendensen er at det matematiske feilestimatet for partikkelstørrelsen for partikler med størrelse under 20 nm er beregnet å være ca 2 %, mens det matematiske feilestimatet øker med økende størrelse på partiklene til rundt 5 % for partikler med en størrelse på 100 nm.

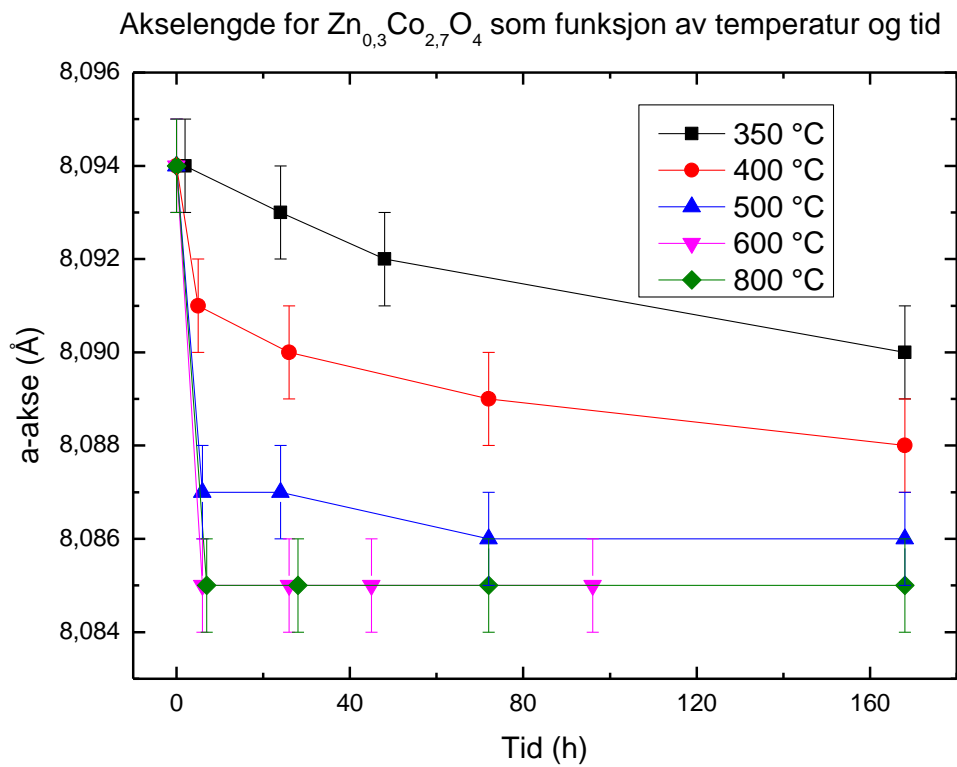
Variasjonen i akselengde og partikkelstørrelse er vist for Co_3O_4 , $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$, ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{0,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ ved ulike holdetemperaturer og ulike tider (5 - 168 timer) i henholdsvis figurene 48 - 52 og 53 - 57..

Ex situ-studien ble utørt med det formål å se på partikkelvekst og studere variasjonen i akselengder for de angitte prøvene. Det ble ønsket å se på om både partikkelstørrelse og de avvikende litteraturverdiene for de rapporterte akselengdene for $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ i litteraturen (figur 12 i kapittel 1.3.3) [51, 53] kan relateres til inversjonsgraden for forbindelsene. Forsøkene ble også utført for å kartlegge om partikkelstørrelse, akselengder og den observerte termiske ustabiliteten kan forklares.

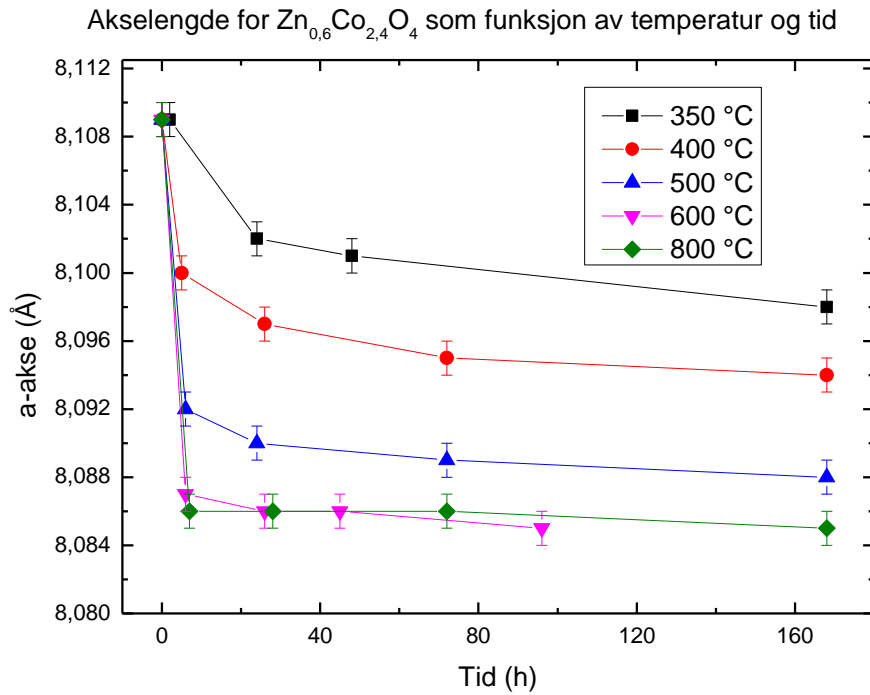
Alle prøvene benyttet i *ex situ*-studien, for å studere endring i akselengde og partikkelstørrelse som funksjon av tid og temperatur, tar utgangspunkt i prøvene fremstilt med oksalatmetoden presentert i kapittel 4.1.1. Det er disse verdiene for akselengde og partikkelstørrelse som blir rapportert etter 0 timer i figurene 48 til 52.



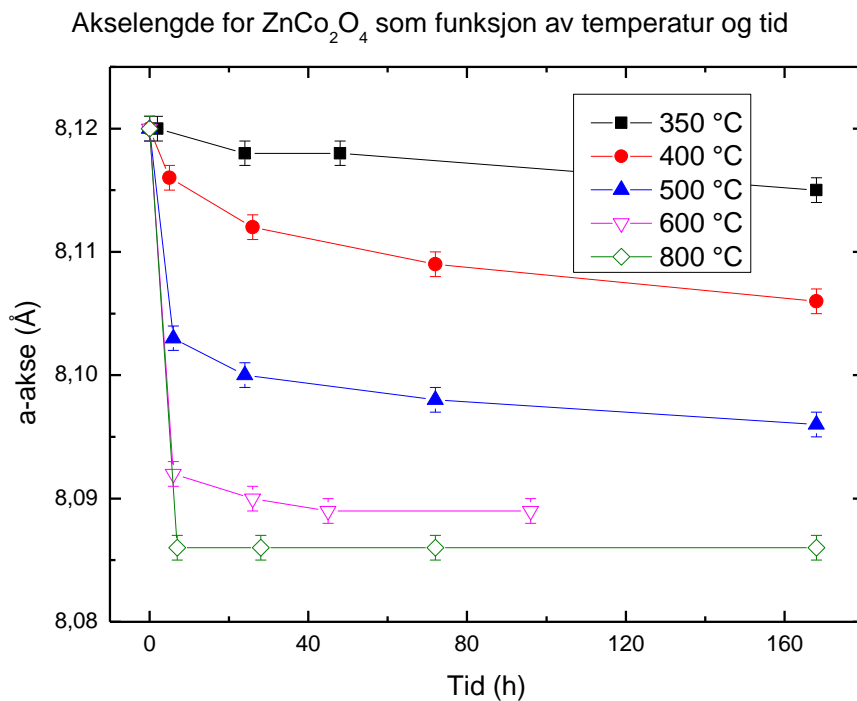
Figur 48. Endring i akselengde for prøver med Co_3O_4 som funksjon av holdetid og temperatur.



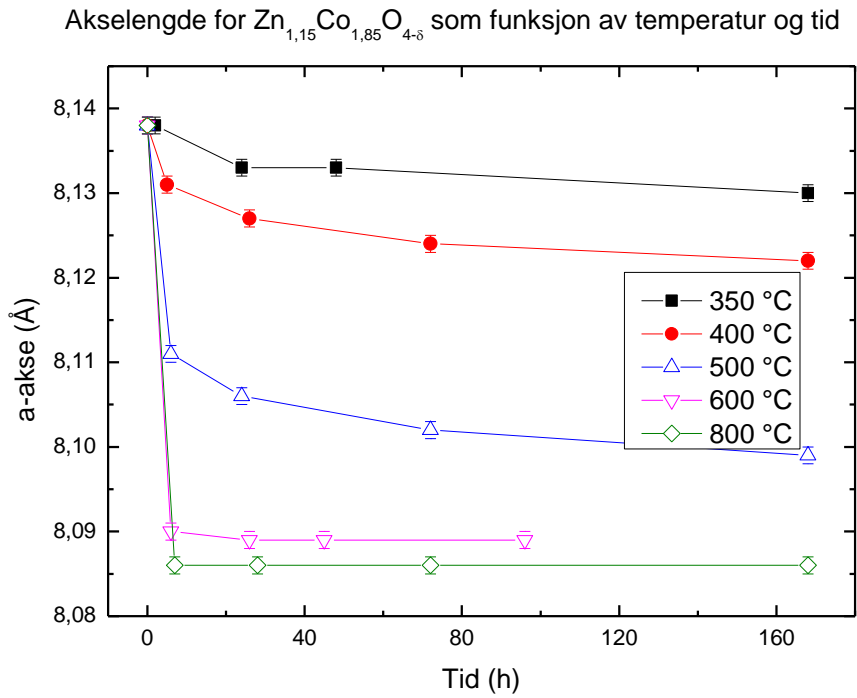
Figur 49. Endring i akselengden for prøver med $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$ som funksjon av holdetid og temperatur.



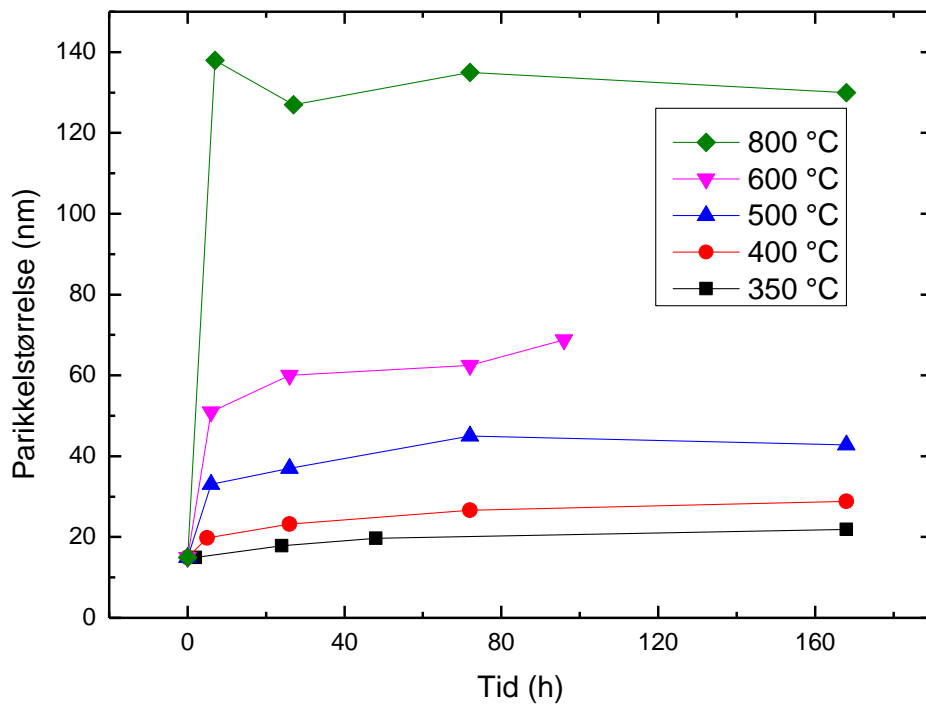
Figur 50. Endring i akselengde for prøver med $Zn_{0,6}Co_{2,4}O_4$ som funksjon av holdetid og temperatur.



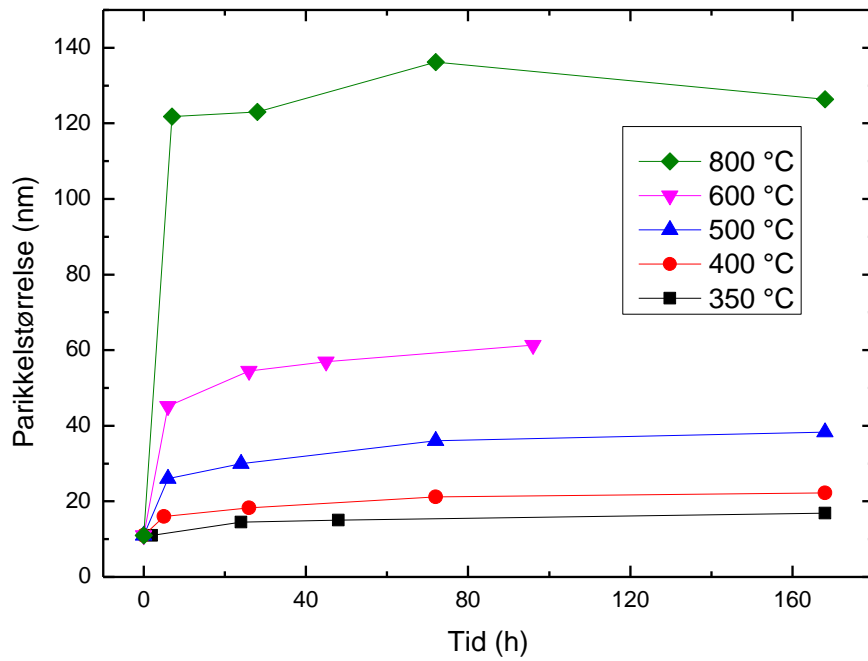
Figur 51. Endring i akselengde for prøver med $ZnCo_2O_4$ som funksjon av holdetid og temperatur. Ved 600 og 800 °C er resultatene plottet med åpne prikker for å markere at spinellfasen har dekomponert.



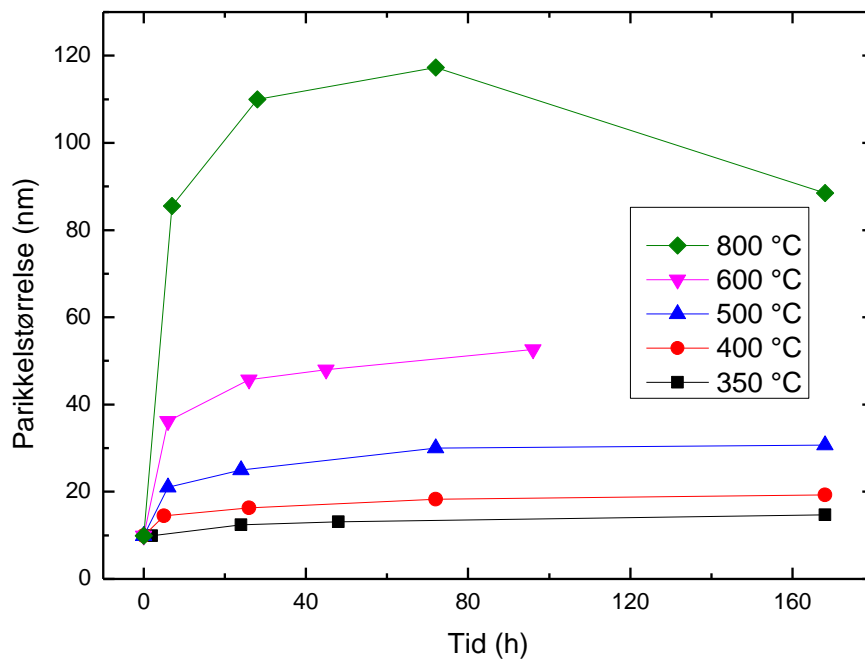
Figur 52 Endring i akselengde for prøver med $Zn_{1,15}Co_{1,85}O_{4-6}$ som funksjon av holdetid og temperatur. Ved 500, 600 og 800°C er resultatene plottet med åpne prikker for å markere at spinellfasen har dekomponert.



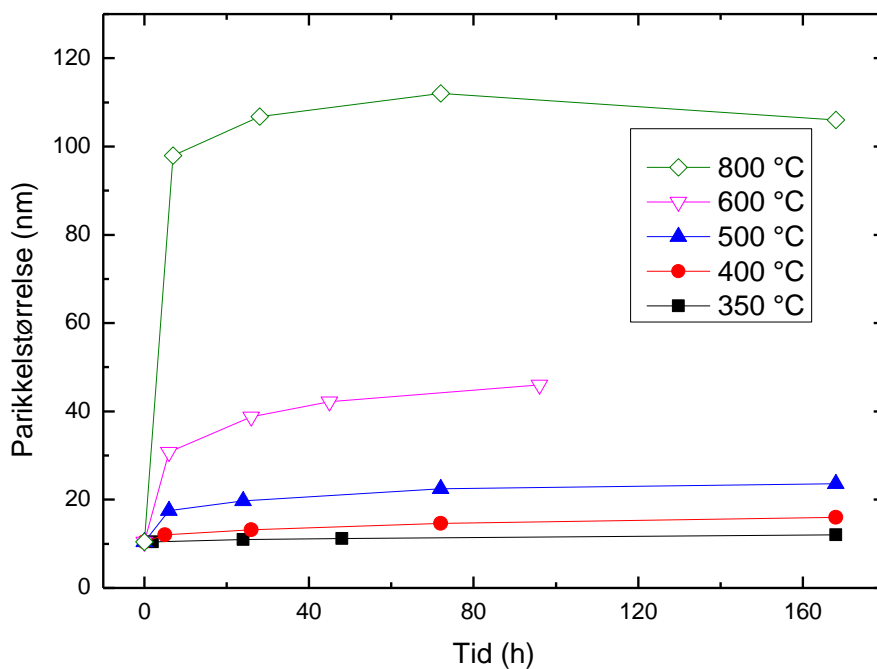
Figur 53. Partikkelstørrelse til prøver med Co_3O_4 som funksjon av holdetid og temperatur.



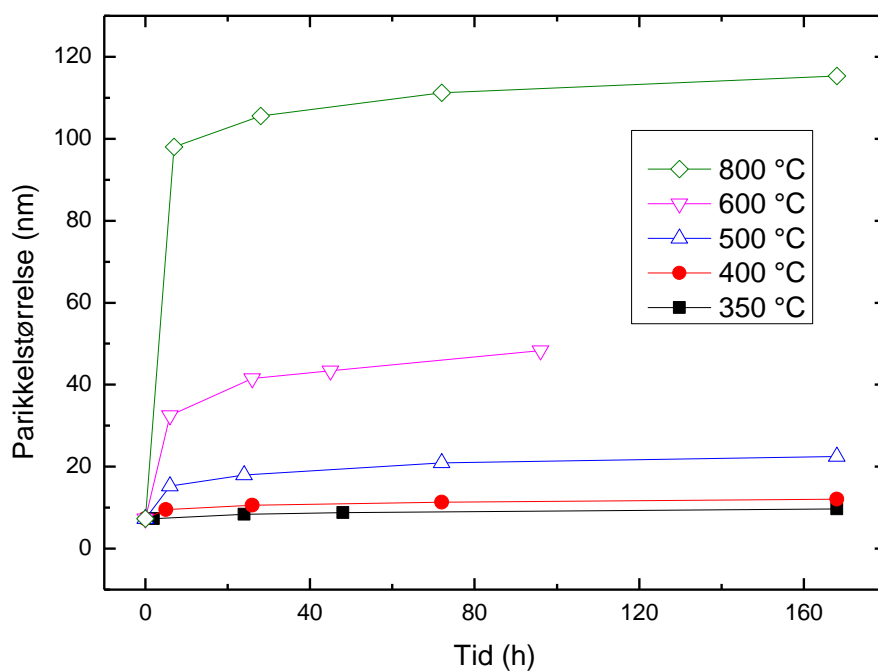
Figur 54 Partikkelstørrelse til prøver med $Zn_{0,3}Co_{2,7}O_4$ som funksjon av holdetid og temperatur.



Figur 55. Partikkelstørrelse til prøver med $Zn_{0,6}Co_{2,4}O_4$ som funksjon av holdetid og temperatur.



Figur 56 Partikkelstørrelse til prøver med ZnCo₂O₄ som funksjon av holdetid og temperatur. Ved 600 og 800 °C er resultatene plottet med åpne prikker for å markere at spinellfasen har dekomponert.



Figur 57. Partikkelstørrelse til prøver med Zn_{1.15}Co_{1.85}O_{4.5} som funksjon av holdetid og temperatur. Ved 500, 600 og 800 °C er resultatene plottet med åpne prikker for å markere at spinellfasen har dekomponert.

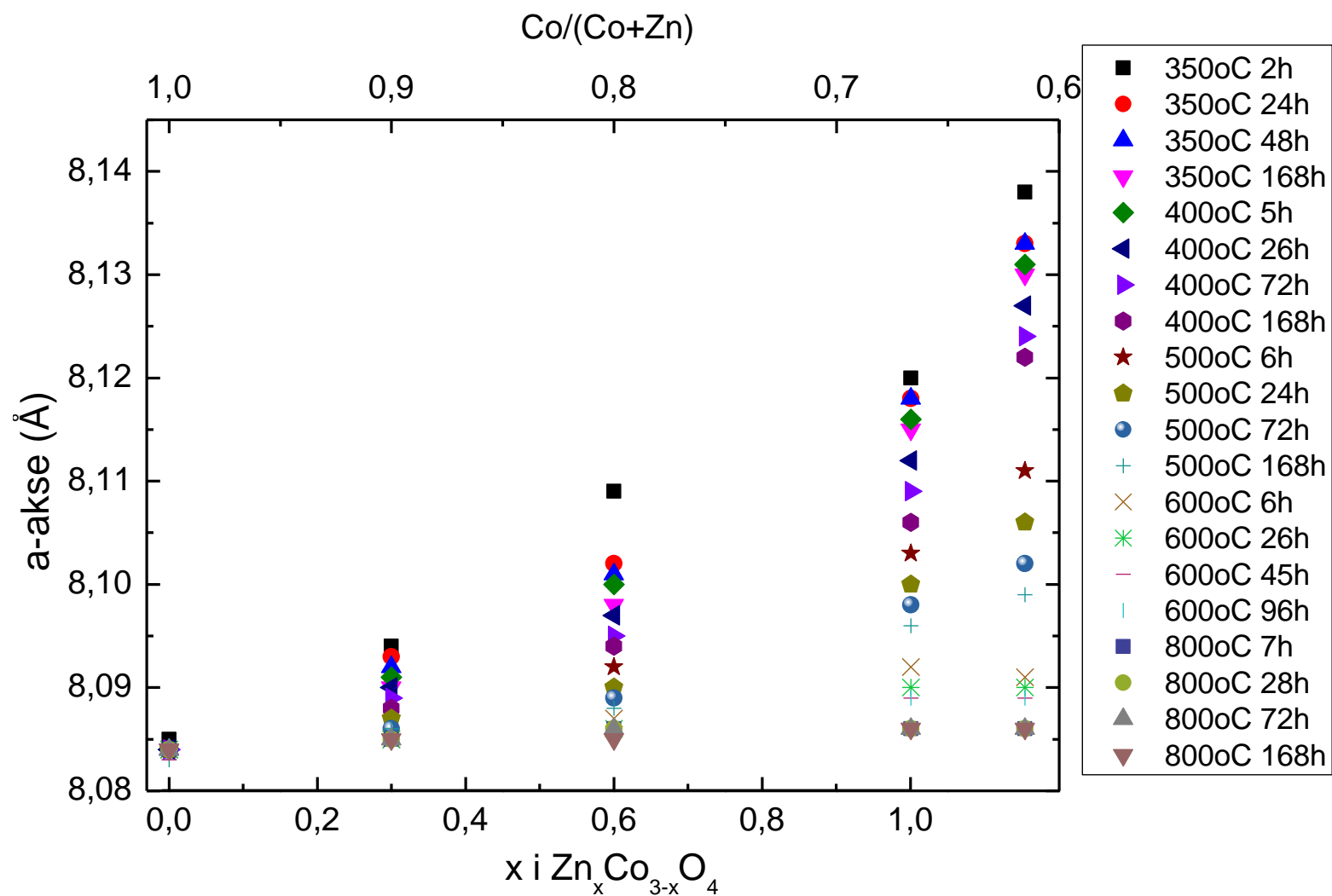
Det observeres en vekst av partiklene for alle forbindelsene med økende temperatur og økende holdetid. Partikkelveksten er svært liten ved varmebehandling ved 350, 400 og 500 °C, sammenlignet med partikkelveksten ved 600 og 800 °C.

For ZnCo_2O_4 varmebehandlet ved 500 °C i 168 timer kan en mindre fargeendring på prøven observeres. Pulveret skifter farge fra svart til mer brunsvart. Samme fargeending ses på samtlige prøver kalsinert og varmebehandlet ved 600 og 800 °C. Ut fra røntgendiffraktogrammet for ZnCo_2O_4 varmebehandlet ved 500 °C i 168 timer vises ingen tegn til dekomponering i røntgendiffraktogrammet.

For ZnCo_2O_4 observeres en dekomponering av prøven ved både 600 og 800 °C. Dekomponeringen observeres gjennom Braggrefleksjoner av ZnO, samt gjennom noe endrede d-verdier for spinellfasen. For $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ observeres dekomponering også ved 500 °C. Denne prøven er utenfor det stabile området for spineller, og en dekomponering ventes dermed å oppstå ved lavere temperaturer. Co_3O_4 , $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$ og $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$ er stabile som enfaser i hele det studerte temperaturområdet.

Ved 800 °C observeres nesten lik akselengde for spinellfasen i alle prøvene, ved alle de ulike holdetidene; fra 8,084 Å for Co_3O_4 til 8,086 Å for spinellfasen i prøvene av den dekomponerte ZnCo_2O_4 . Fasegrensen for et enfaseprodukt ved 800 °C, er rapportert å ligge ved $x=0,72$ i $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ [51]. Det observeres derfor bare en endring i akselengden for Co_3O_4 , fra 8,085 Å for prøven kalsinert ved 350 °C i 2 timer til 8,085 Å ved en hver ytterligere kalsinering. Denne observerte endringen ligger innenfor feilestimatet for beregningen, slik at forskjellen ikke kan hevdes å være reell. For de andre prøvene ses derimot en betydelig endring i akselengdene. For ZnCo_2O_4 observeres en endring fra 8,120 Å etter kalsinering i to timer ved 350 °C til 8,086 Å etter en kalsinering ved 800 °C. Som forklart i kapittel 4.1.1 må dette skyldes en endring i inversjonsgraden. Både temperatur og holdetid påvirker inversjonsgraden betydelig.

I figur 58 er en samlet oversikt over akselengdene til forsøkene i *ex situ*-studien av partikkelvekst og endring av akselengde som funksjon av holdetid og temperatur. Det observeres en tydelig spredning i akselengden for de ulike forbindelsene som funksjon av tid og temperatur. Resultatene viser at det er mulig å fremstille de ulike forbindelsene med den ønskede akselengden innenfor en betydelig spredning ved å endre temperaturer og holdetider.



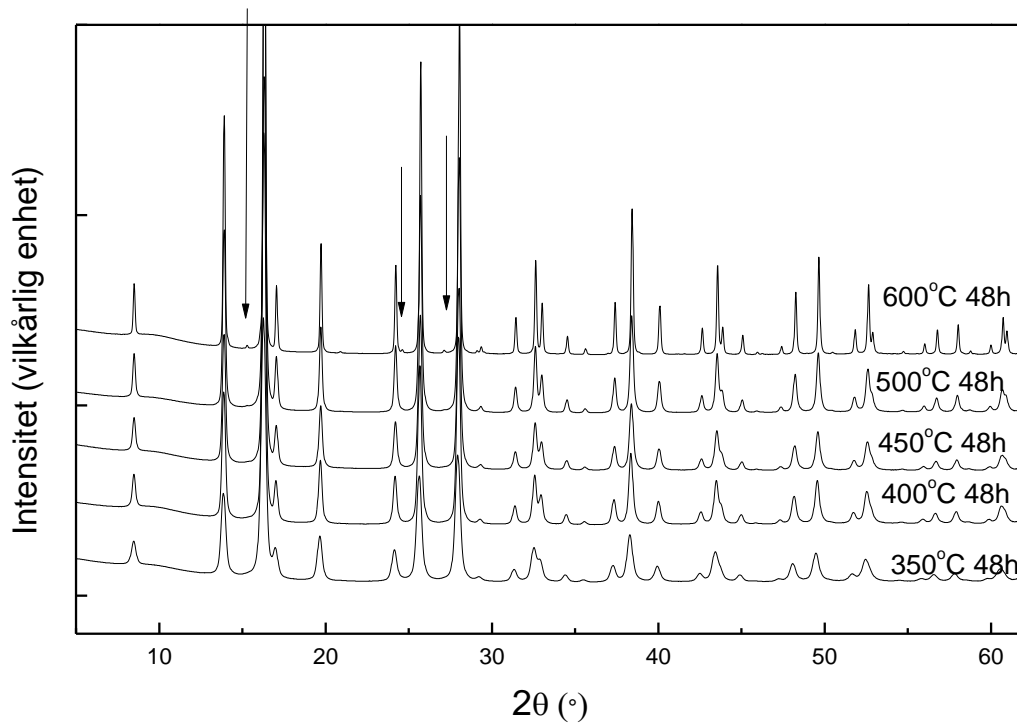
Figur 58. En samlet oversikt over a-aksen som funksjon av Co/(Co+Zn)-sammensetning for samtlige prøver studert i ex situ-studien, der lengden av a-aksen er studert med henhold til tid og temperatur.

For å undersøke den termiske stabiliteten til ZnCo_2O_4 ytterligere over tid, ble en prøve med ZnCo_2O_4 varmebehandlet i 3 uker ved $500\text{ }^\circ\text{C}$ i luft. Røntgendiffraktogrammet bekrefter fasen prøve. Ved hjelp av Le-Bail og Scherrer-ligningen er a-aksen funnet å være $8,094 \pm 0,001\text{ \AA}$ og partikkelstørrelsen $29,0 \pm 0,2\text{ nm}$. En annen prøve varmebehandlet i 1 uke ved $500\text{ }^\circ\text{C}$ hadde en akselengde på $8,096 \pm 0,001\text{ \AA}$ og en partikkelstørrelse på $23,6 \pm 0,2\text{ nm}$. Siden begge resultatene for akselengden er innenfor samme usikkerhetsområde er det vanskelig å si om akselengden har avtatt ytterligere. Resultatene viser imidlertid tydelig partikkelvekst som funksjon av økt holdetid.

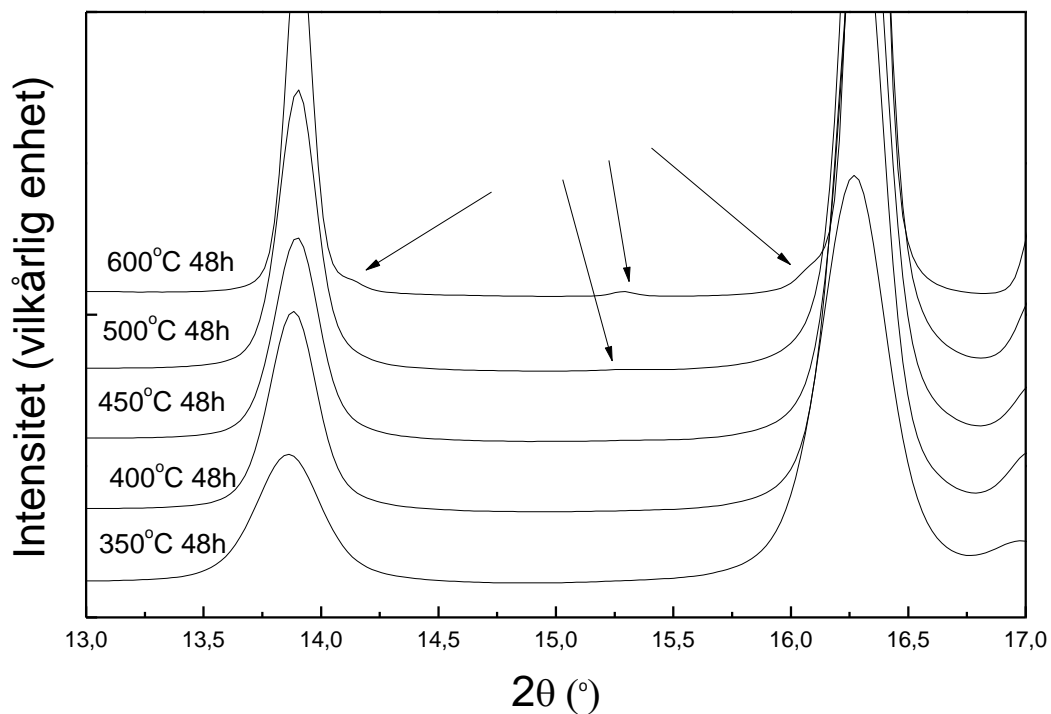
Prøver med ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ ble også karakterisert med synkrotronrøntgendiffraksjon ved SNBL i Grenoble for å se om det var mulig å observere reflekser fra ZnO som sekundærfase. ZnCo_2O_4 ved SNBL stasjon A og $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ ved SNBL stasjon B. Den økte intensitet, og dermed forholdet mellom intensitet og støy, gjør synkrotronstråling mer egnet for å lete etter sekundærfaser i prøvene enn vanlig XRD ved hjemmelaboratoriet.

Prøvene som ble undersøkt av ZnCo_2O_4 var varmebehandlet i 48 timer ved henholdsvis 350 , 400 , 450 , 500 og $600\text{ }^\circ\text{C}$. SXR-diffraktogrammer er vist i figur 59, og deler av det vist forstørret i figur 60. Prøven varmebehandlet ved $600\text{ }^\circ\text{C}$ viser tydelig et tofaseprodukt bestående av ZnO og en spinellfase. For prøven varmebehandlet ved $500\text{ }^\circ\text{C}$ indikerer pilen i figuren at skulderen til den ene spinellrefleksjonen er økt. Denne overlapper med den ene Braggrefleksjonen til ZnO. Dette indikerer en liten dekomponering ved varmebehandling ved $500\text{ }^\circ\text{C}$.

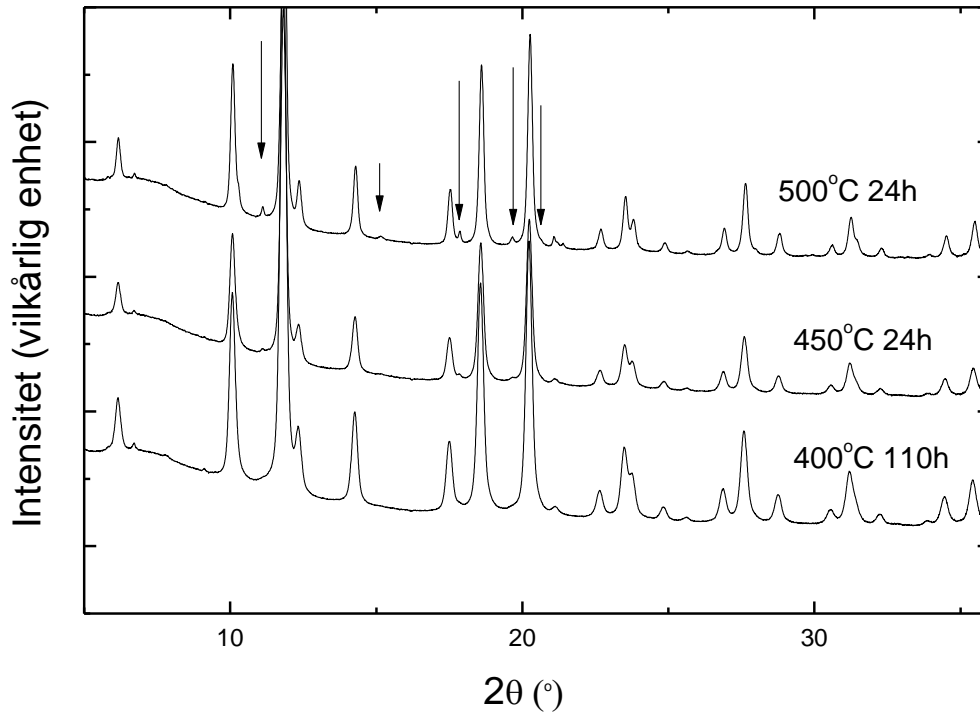
De tre prøvene som ble undersøkt med forbindelsen $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$, var varmebehandlet i henholdsvis 110 timer ved $400\text{ }^\circ\text{C}$ og 24 timer ved 450 og $500\text{ }^\circ\text{C}$. SXR-diffraktogramene er vist i figur 61. Tydelige Braggrefleksjoner fra ZnO, som sekundærfase, kan indiseres ved $450\text{ }^\circ\text{C}$ og $500\text{ }^\circ\text{C}$. SXR-diffraktogrammet for prøven varmebehandlet ved $400\text{ }^\circ\text{C}$ viser ingen tegn til et tofaseprodukt.



Figur 59. SXRD-diffraktogram ($\lambda=0,6939$) av ZnCo_2O_4 varmebehandlet i 48 timer ved 350, 400, 450, 500 og 600 °C. Pilene på figuren peker mot de mest synlige ZnO-refleksene.

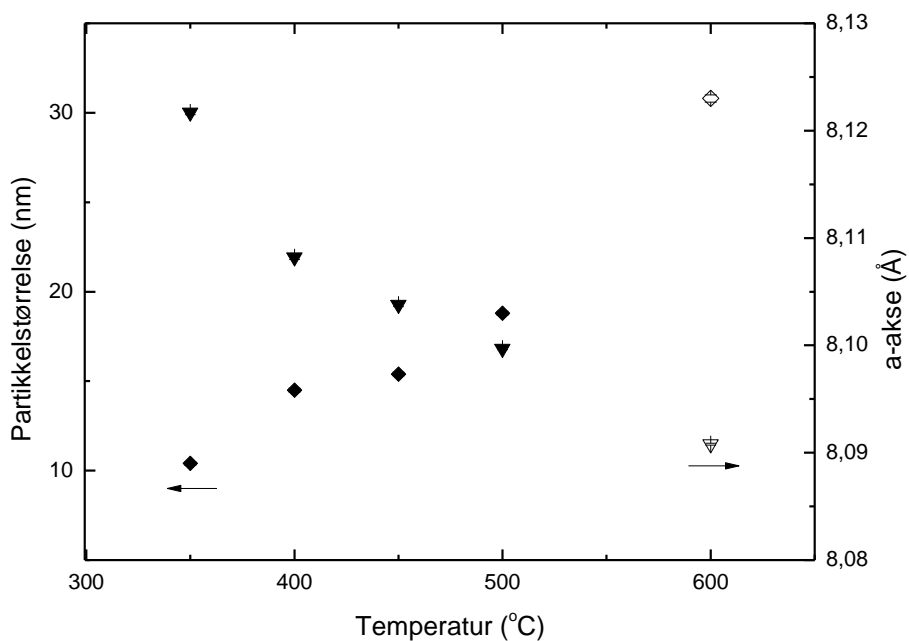


Figur 60. SXRD-diffraktogram ($\lambda=0,6939$) av ZnCo_2O_4 varmebehandlet i 48 timer ved 350, 400, 450, 500 og 600 °C, vist forstørret i 2θ -området mellom 13 og 17 °. I figuren observeres tydelig Braggreflekser fra ZnO for prøven varmebehandlet ved 600 °C, markert med piler. For prøven varmebehandlet ved 500 °C kan det observeres at skulderen til den ene toppen (markert med pil) øker i styrke der, som trolig er reflekser fra en sekundær ZnO-fase.

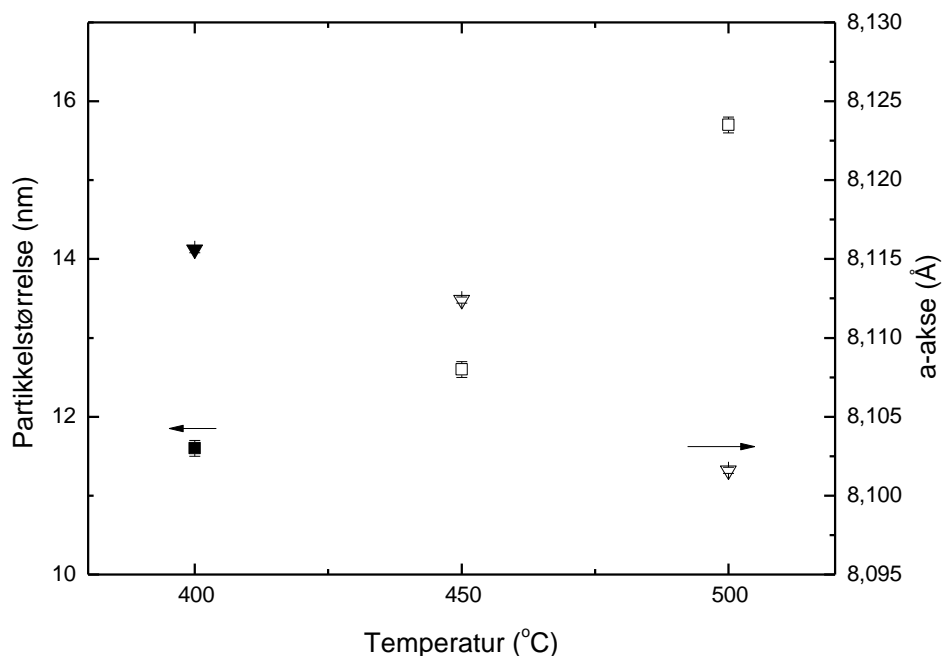


Figur 61 SXR-diffraktogram ($\lambda=0,5048\text{\AA}$) av prøver med Co/(Co+Zn)-sammensetning på 0,62 kalsinert i 110 timer ved 400 °C og 24 timer ved 450 og 500 °C. Intensitet plottet som funksjon av 2θ . Pilene på figuren peker mot de mest synlige ZnO-refleksene.

Ved hjelp av Le-Bail-raffineringer ble akselengdene for prøvene forfinet, og ved hjelp av Scherrer-ligningen ble partikkelstørrelsen estimert. Resultatene av dette er vist i figur 62 og 63. Feilestimatet for partikkelstørrelsen er betydelig mindre ved synkrotronstråling, fordi forholdet mellom intensitet og bakgrunn er mye mindre og at optikken som benyttes generelt er mye bedre. Akselengdene og partikkelstørrelsene som observeres er i godt samsvar med observerte resultater presentert i *ex situ*-studien, studert ved hjemmelaboratoriet.



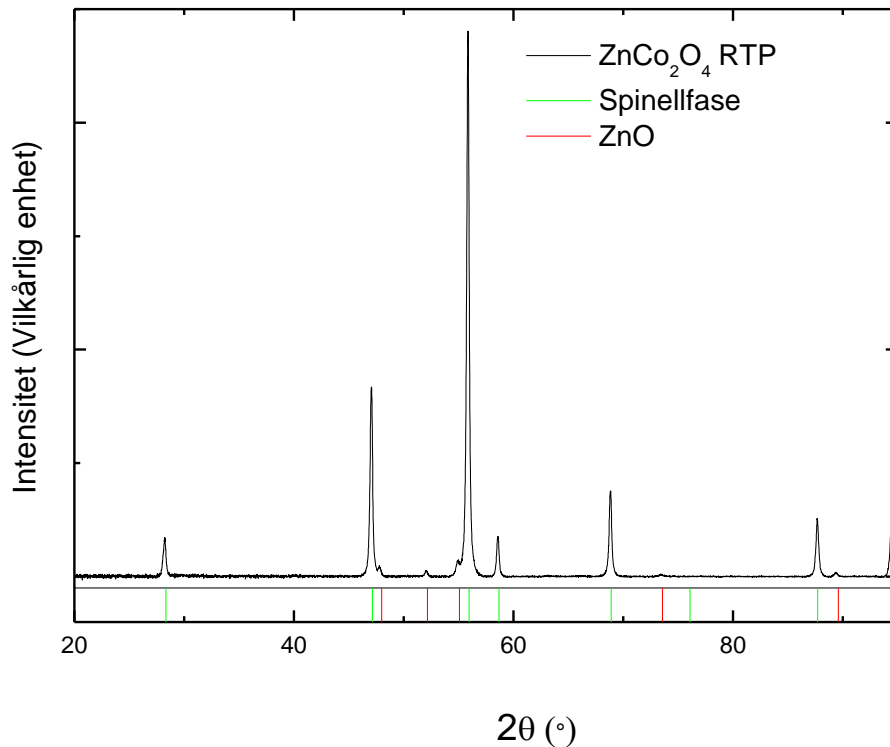
Figur 62. Partikkelstørrelse og a-akse som funksjon av kalsineringsstemperatur for prøvene av $ZnCo_2O_4$ varmebehandlet i 48 timer ved 350, 400, 450, 500 og 600 °C. Resultatene er plottet med feilestimat som ikke er tydelig, grunnet at feilestimatene med synkrotronstråling antas å være liten. Symbolene for prøven ved 600 °C er åpne for å markere at spinellfasen tydelig har dekomponert.



Figur 63. Partikkelstørrelse og a-akse som funksjon av varmebehandlingstemperatur for prøvene av $Zn_{1,15}Co_{1,85}O_{4.6}$ varmebehandlet ved 400 °C (110h), 450 °C (48h), 500 °C (48h). Resultatene er plottet med feilestimat som ikke er tydelig, grunnet at feilestimatene med synkrotronstråling antas å være liten. Prikkene for prøvene ved 450 og 500 °C er åpne for å markere at spinellfasen tydelig har dekomponert.

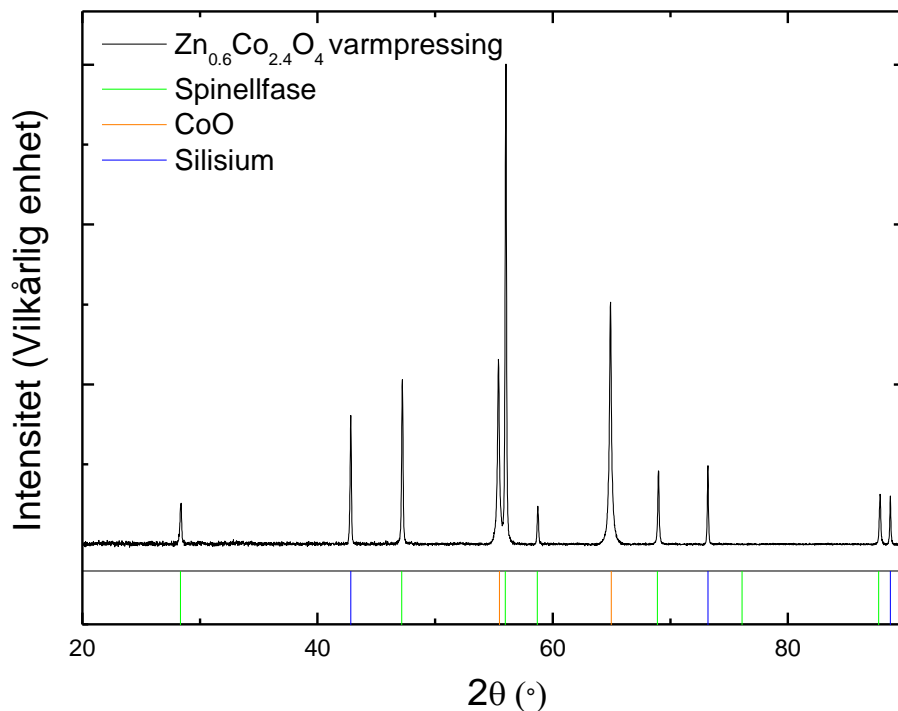
Partikkelvekst med rask termisk varmebehandling og varmpressing

Det ble forsøkt sintring og partikkelvekst med RTP av ZnCo_2O_4 for å se om det var mulig å øke partikkelstørrelsen uten at prøven dekomponerer. I figur 64 vises røntgendiffraktogram av prøven etter en varmebehandling ved $730\text{ }^\circ\text{C}$ i 10 sekunder. Prøven har tydelig dekomponert til ZnO og koboltrik spinell.



Figur 64. XRD-diffraktogram ($\lambda=2,2897\text{\AA}$) av ZnCo_2O_4 -prøven etter sintring med RTP. Intensitet plottet som funksjon av 2θ .

Det ble forsøkt sintring med varmpressing av $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$ for å få pelletter med høy tetthet for ledningsevne målinger. I figur 65 vises røntgendiffraktogram av prøven etter varmpressingen. Her observeres en annen type dekomponering av spinellfasen, der CoO er skilt ut som en sekundær fase, med det resultat at spinellfasen har blitt mer sinkrik.



Figur 65. Røntgendiffraktogram ($\lambda=2,2897\text{\AA}$) av $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$ etter varmpressing ved $700\text{ }^\circ\text{C}$ med trykk på 47MPa og vakuum på 2mbar . Intensitet er plottet som funksjon av 2θ .

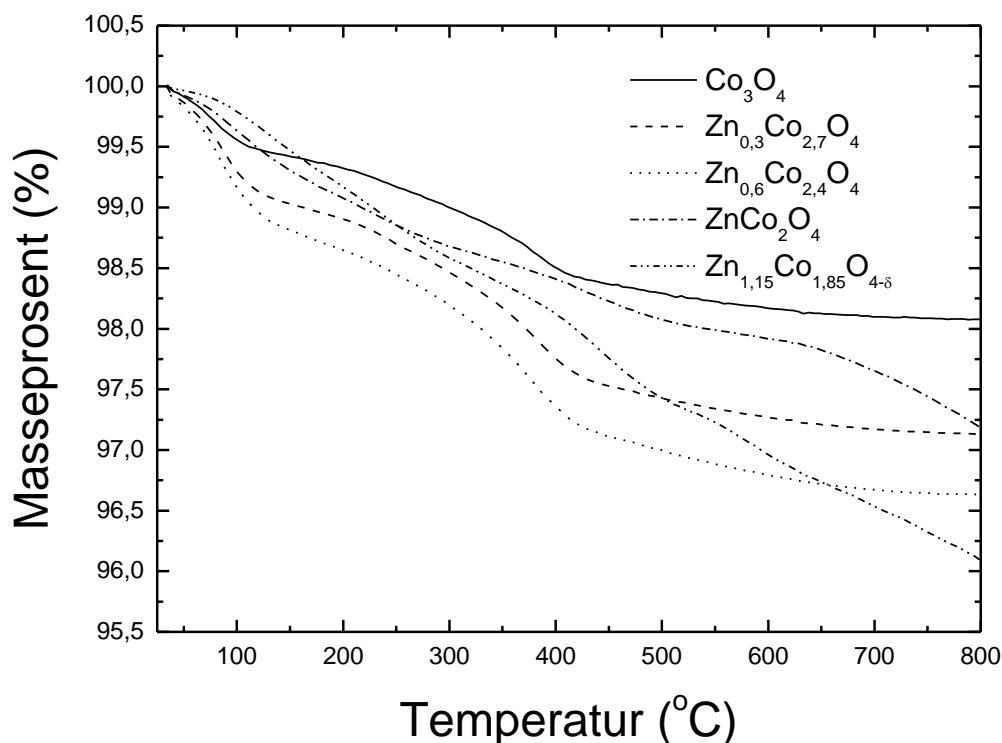
Stabiliteten til forbindelsene studert ved termogravimetri

Det ble foretatt termogravimetrisk analyse for å undersøke stabiliteten til prøver av Co_3O_4 , $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$, ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{0,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$. Den første analysen som presenteres er en TG-måling av de benyttede oksidene brukt i *ex situ*-eksperimentet. Alle prøvene ble undersøkt med likt temperaturprogram, hvor temperaturen ble økt fra romtemperatur til $800\text{ }^\circ\text{C}$ med en økning på $10\text{ }^\circ\text{C}$ per minuttet, for deretter å avkjøles igjen til romtemperatur med en hastighet på $10\text{ }^\circ\text{C}$ i minuttet. Forsøkene ble utført med et partialtrykk av oksygen på $0,13\text{ bar}$. Resultatene er vist i figur 66 og 67.

Under oppvarmingen viser samtlige prøver en vektreduksjon med økende temperatur. Siden de studerte prøvene er nanopartikler med en krystallittstørrelse på $7\text{-}15\text{ nm}$, er overflatearealet for prøvene mye større enn for tilsvarende prøver i bulkstørrelsen. Partikler med en størrelse rundt 10 nm har ca 15% av atomene på overflaten. Dette fører til at vann på overflaten utgjør en stor vektandel for slike prøver. Tidligere utførte TG-studier kombinert med IR, viser at vann spaltes av overflaten til prøver med ZnCo_2O_4 helt opp til $700\text{ }^\circ\text{C}$ for ZnCo_2O_4 [105].

Masseendringen som observeres i temperaturområdet mellom romtemperatur og 500 °C, skyldes derfor trolig fordamping av vann. Partikkelstørrelsen for de undersøkte prøvene varierer betydelig, 7 nm for $\text{Zn}_{0,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ og 15 nm for Co_3O_4 . Deler av forskjellen i vekttapet for prøvene med disse forbindelsene kan derfor forklares med andel vann på overflaten. Partikkelstørrelsene for de andre prøvene ligger innenfor dette intervallet.

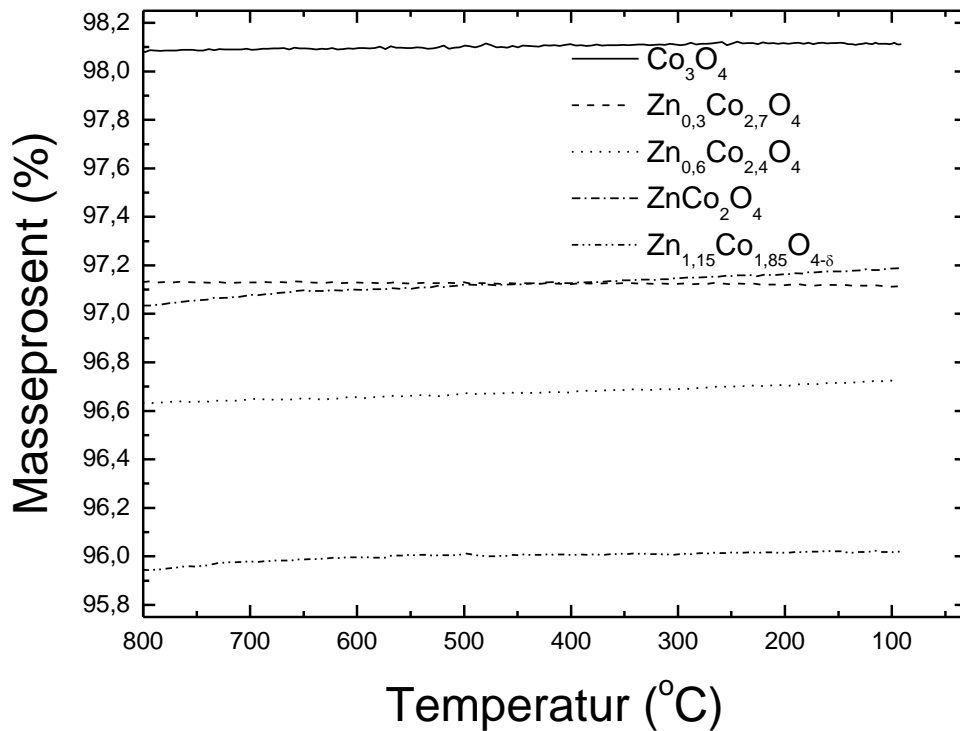
Masseforløpet til prøvene med ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{0,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ fortøner seg imidlertid annerledes enn for prøvene med Co_3O_4 , $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$ og $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$. For ZnCo_2O_4 -prøven øker massetapet markant mer i temperaturområdet 600 – 800 °C, og for $\text{Zn}_{0,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ -prøven øker massetapet markant mer enn de andre prøvene allerede ved 400 °C. Som tidligere vist med ex situ-studien vet man at dekomponeringen tiltar betydelig rundt 600 °C, så vekttapet over denne temperaturen kan delvis relateres til dette.



Figur 66. TGA-målinger av prøver av Co_3O_4 , $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$, ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{0,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ under oppvarming fra 30 til 800 °C. Masseprosent plottet som funksjon av temperatur.

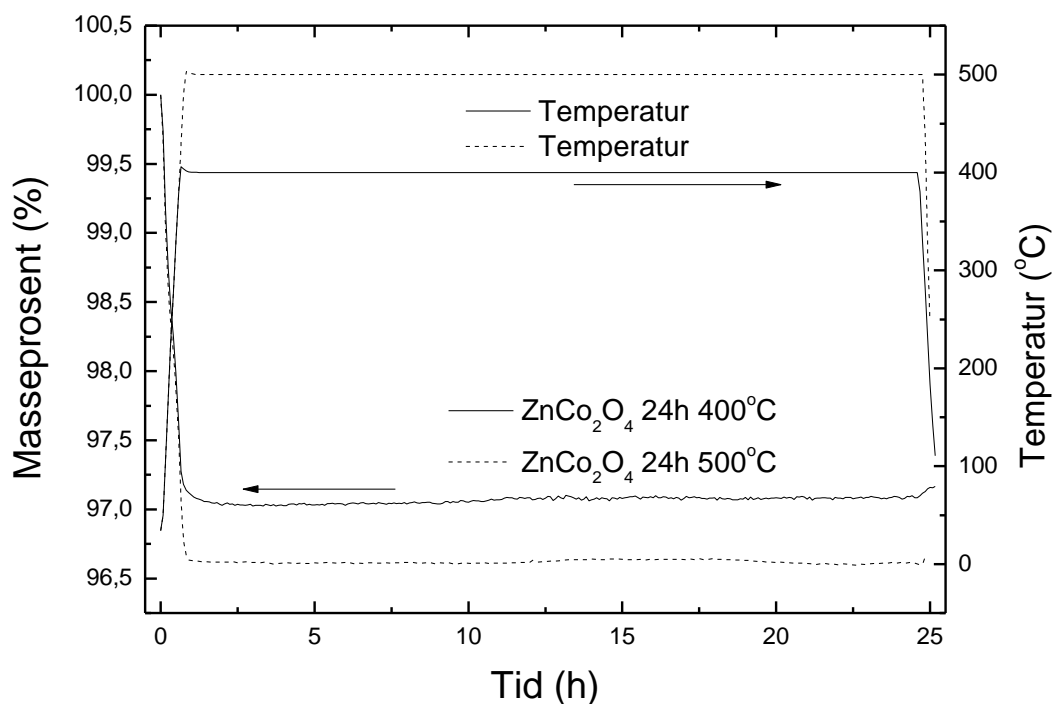
Under nedkjølingen øker massen for alle prøver, men også her forløper masseforløpet seg annerledes for ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{0,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$. Disse prøvene har en tydelig større vektøkning i temperaturområdet 800 – 650 °C. Siden de andre forbindelsene er stabile ved 800 °C, er den observerte masseendringen ved høye temperaturer, der diffusjonshastigheten er størst, et

resultat av en delvis reversering av prosessen. Vektøkningen som observeres for de andre prøvene er trolig et resultat av absorpsjon av vann fra den benyttede gassmiksen.



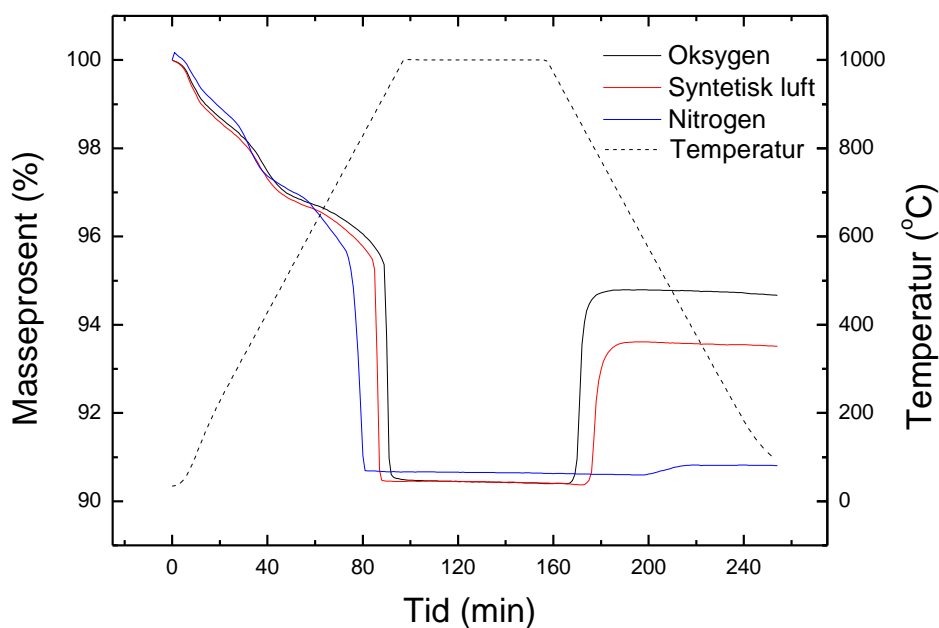
Figur 67 TGA-målinger av prøver av Co_3O_4 , $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$, ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ under nedkjøling fra 800 til 30 °C. Masseprosent plottet som funksjon av temperatur.

Prøven med ZnCo_2O_4 ble også analysert med TGA for undersøke stabilitet for forbindelsen over tid, for å se om dekomponeringen skjer momentant eller er kinetikkavhengig. To prøver av samme batch ble derfor undersøkt med en holdetid på 24 timer ved henholdsvis 400 og 500 °C med $p\text{O}_2 = 0,13$ bar. Resultatene er vist i figur 68. Observerte vektfluktuasjoner under den isoterme varmebehandlingen er innenfor måleusikkerheten. Dette tyder på at stabiliteten til ZnCo_2O_4 ikke avtar med økende holdetider på varmebehandlingen. Også i dette eksperimentet viser prøvene en vektreduksjon ved temperaturøkning og en liten vektoppgang ved avkjøling. Dette kan trolig relateres til fordampning av vann med påfølgende absorpsjon ved avkjøling.



Figur 68 TGA-målinger av prøver av ZnCo_2O_4 underøkt ved isoterm varmebehandling ved 400 og 500 °C i 24 timer. Masseprosent vist som funksjon av tid (venstre akse), temperatur plottet som funksjon av tid (høyre akse).

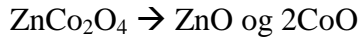
Stabiliteten til ZnCo_2O_4 ble også undersøkt i ulike atmosfærer; i nitrogen, syntetisk luft ($p\text{O}_2 = 0,13$ bar) og i oksygen ($p\text{O}_2 = 0,67$ bar). Resultatene av de ulike TG-analysene er vist i figur 69. Den observerte vektøkningen for prøven analysert i nitrogen, skyldes at det ved eksperimentstart ble byttet analysegass (fra syntetisk luft til nitrogen), som resulterte i en endring av det innstilte nullpunktet for vekten.



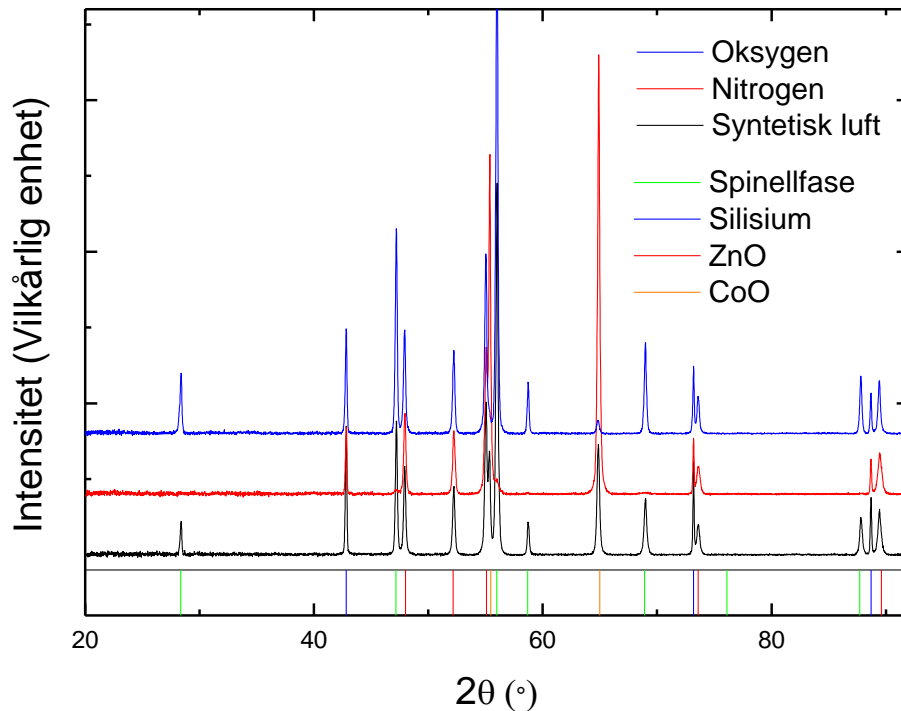
Figur 69. TGA-målinger av ZnCo_2O_4 i ulike atmosfærer i temperaturområdet 30 til 1000 °C med påfølgende avkjøling til romtemperatur. Masseprosent plottet som funksjon av tid (venstre akse), temperatur plottet som funksjon av tid (høyre akse).

Vektendringen forløper seg relativt likt for alle prøvene fra romtemperatur til rundt 600 °C. I dette temperaturområdet forventes en betydelig andel av den observerte masseendringen å stamme fra fordamping av vann og karbonater. Tidligere utførte TG-analyser kombinert med IR har påvist avspalting av vann helt opp til 700 °C [105]. En liten vektforskjell mellom de ulike prøvene kan likevel observeres. Forskjellen øker med økende temperatur mellom prøvene analysert i oksygen og prøvene analysert i syntetisk luft. Siden prøvene stammer fra samme batch, tyder dette på at den observerte endringen skyldes at dekomponeringsforløpet endres som funksjon av partialtrykket av oksygen. Videre vises det en markant vektforskjell, som er tegn på dekomponering, rundt 800 °C i nitrogenatmosfære, rundt 850 °C i syntetisk luft og over 900 °C i oksygenatmosfære. Ved avkjøling av prøvene får prøvene i atmosfære med oksygen et helt annet forløp enn prøven i nitrogenatmosfære. Disse tar opp igjen store deler av vekttapet ved oppvarmingen, mens vekten til prøven avkjølt i nitrogenatmosfære holdes rimelig konstant helt ned til romtemperatur.

Røntgendiffraktogram av alle tre prøvene etter TGA-forsøkernes slutt er vist i figur 70. Røntgendiffraktogrammet til prøven analysert under nitrogenatmosfære viser en fullstendig dekomponering for av ZnCo_2O_4 :



Diffraktogrammene av prøvene analysert i syntetisk luft og oksygen viser både spinellfase, CoO og ZnO. Dette viser at den observerte vektøkningen for prøvene analysert i oksygenholdig atmosfære skyldes en reversjon av reaksjonen.



Figur 70. XRD-diffraktogram ($\text{CrK}\alpha_1$, $\lambda=2,2897 \text{ \AA}$) av prøverestene etter TGA-målinger foretatt i forskjellige atmosfærer. Intensitet vist som funksjon av 2θ .

ICP-OES-analyse og karbonanalyse av ZnCo_2O_4

En prøve av ZnCo_2O_4 kalsinert i 2 timer ved $350 \text{ }^\circ\text{C}$, og den samme prøven varmebehandlet i ytterligere $350 \text{ }^\circ\text{C}$ i 24 timer ble undersøkt for karboninnhold med den hensikt å undersøke opphavet til det observerte vekttapet i de termogravimetriske analysene. Resultatene viser et karboninnhold på henholdsvis 0,155 og 0,13 vekt%. Prøvene ble på forhånd oppbevart i hanskeboks, og fraktet til analyse i lukkede ampuller, for å opprettholde så like betingelser som mulig. Dette viser at karboninnholdet i prøvene er lavt, slik at det observerte vekttapet i TGA-målingene ikke kan skyldes forbrenning av karbon eller dekomponering av karbonater på overflaten. Lange holdetider ved lave temperaturer er ikke nok for å fjerne alt karbonet i prøven.

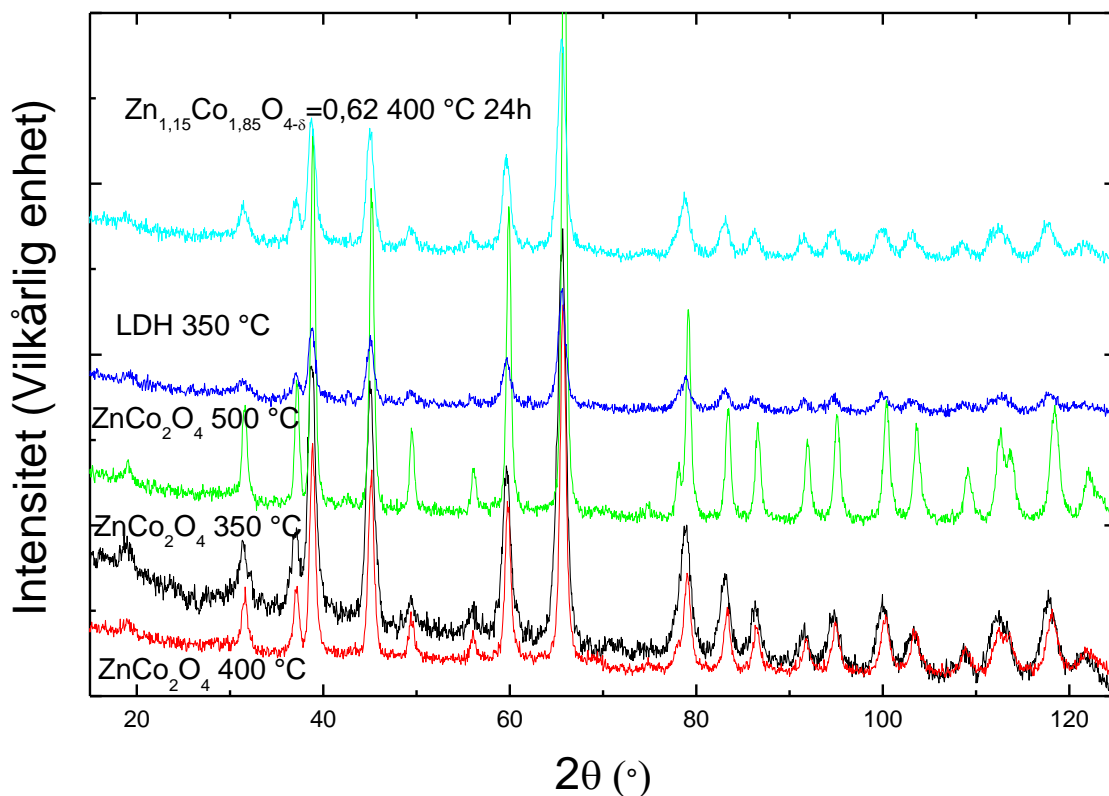
To prøver av ZnCo_2O_4 fra samme batch, hvorav begge var kalsinert i 2 timer ved $350\text{ }^\circ\text{C}$ og den ene av dem varmebehandlet i ytterligere tre uker ved $500\text{ }^\circ\text{C}$, ble undersøkt for karbon-, sink- og koboltinnhold for å undersøke eventuell avdamping av kationer. Resultatene viser et karboninnhold på henholdsvis 0,23 og 0,10 vekt%. Kobolt- og sinkinnholdet ble funnet å være henholdsvis 45,46 og 25,37 vekt% for prøven kalsinert i to timer, og 46,57 og 26,09 vekt% for prøven varmebehandlet i ytterligere i 3 uker. Sink-koboltforholdet er nesten identisk etter tre uker; 0,558 initielt mot 0,560 etter tre uker. Denne forskjellen må tolkes innenfor usikkerheten til analysen, slik at det kan konkluderes at ulik kationdamping ikke forekommer, og dermed ikke vil påvirke resultatene.

4.1.3 Inversjon i Co_3O_4 - ZnCo_2O_4 -systemet

I oppgaven er prøver med Co_3O_4 , $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{O}_4$, ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4,8}$ og det kalsinerte ZnCo -LDHproduktet blitt studert for å undersøke inversjonsgraden i systemet. I dette arbeidet er nøytrondiffraksjon, magnetmålinger og *in situ* synkrotronrøntgendiffraksjon benyttet. Gjennom Rietveldanalyser av pulverrøntgendiffraksjon av prøver kan man få temmelig nøyaktige resultater for inversjonsgraden i enkelte prøver. Med bruk av *in situ* synkrotron kan en endring i akselengden og studeres som funksjon av temperatur. Magnetmålinger vil kunne gi informasjon om spinnstilstanden i materialet, og indirekte gi informasjon om inversjonsgraden. I innledningen ble det forklart at inversjonsgraden er essensiell for å kunne styre ledningsevnen i ZnCo_2O_4 . Kunnskap om hvordan nettopp denne endres som funksjon av partikkelstørrelse, temperatur og syntesebetingelser er derfor svært interessant.

Inversjonsstudier fra nøytroneksperimenter

En prøve med ZnCo_2O_4 ble undersøkt med pulvernøytrondiffraksjon for å analysere inversjonsgraden i prøven. Prøven ble undersøkt etter fremstilling ved $350\text{ }^\circ\text{C}$ i 2 timer, etter videre varmebehandling i 51 timer ved $400\text{ }^\circ\text{C}$ og til slutt etter ytterligere varmebehandling ved $500\text{ }^\circ\text{C}$ i 24 timer. Pulvernøytrondiffraktogrammene er vist i figur 71. Resultatene av Rietveldraffineringsene er vist i tabell 9. Ved raffinering av resultatene er det antatt at prøvene forlegger som enfase, med nøyaktig kationstøkiometri 1:2.



Figur 71. Pulverrøntgendiffraktogram ($\lambda=1,5555\text{\AA}$) av prøvene undersøkt med nøytrondiffraksjon. Intensiteten er vist som funksjon av 2θ .

Ved økende varmebehandlingstemperatur øker krystalliniteten i prøvene. Dataene av LDH-prøven er basert på mindre prøvemengder, slik at forholdet mellom signal og støy derfor er betydelig større for denne.

Varmebehandlings-temperatur	350°C		400°C		500°C	
a-akse (Å)	8,128±0,001		8,112±0,001		8,102±0,001	
Oksygenparameter, u	0,2370		0,2362		0,2361	
Partikkelstørrelse (nm)	8,7±0,2		12,6±0,3		16,3±0,3	
Rwp	2,730		4,567		4,698	
	Okkupasjon	B-faktor	Okkupasjon	B-faktor	Okkupasjon	B-faktor
Tet Zn ²⁺	0,81±0,01	1,71	0,86±0,01	1,09	0,91±0,01	1
Tet Co ³⁺	0,19±0,01	1,71	0,14±0,01	1,09	0,09±0,01	1
Okt Zn ²⁺	0,19±0,01	1,32	0,14±0,01	1	0,09±0,01	1
Okt Co ³⁺	1,81±0,01	1,32	1,86±0,01	1	1,91±0,01	1
O ²⁻	1	1	1	1	1	1

Tabell 9. Resultatene av Rietveld-raffineringene av samme prøve fremstilt med oksalatmetoden hvorav den første raffineringen er etter fremstilling ved kalsinering i 2 timer ved 350 °C, den andre etter ytterligere varmebehandling i 51 timer ved 400 °C, og siste etter varmebehandling i enda ytterligere 48 timer ved 500 °C.

Den fremstilte ZnCo-LDHen ble kalsinert ved 350 °C i 2 timer og undersøkt ved nøytrondiffraksjon for å se om en endret syntesemetode gir endret inversjonsgrad. Nøytrondiffraktogrammet er vist i figur 71. Resultatene er gitt i tabell 10. For denne prøven er det antatt et Zn:Co-forhold på 1:2, da dette er ukjent. Dette forholdet kan er det mulig å finne ved å foreta en varmebehandling av prøven med påfølgende Rietveldanalyse. Man må da anta at en sinkandel i prøven gitt ut fra fasediagram gitt i litteraturen. Eventuelt kan også prøven sendes til ICP-IO- analyse.

Det hadde vært svært interessant å studere det svarte laget som ble funnet og analysert LDH-fasen med nøytrondiffraksjon. Denne spinellfasen viste en akselengde på hele 8,168 Å, der inversjonsgraden ved hjelp av nøytronresultatene presentert over kunne estimeres å rundt 37 %. På grunn av at denne spinellfasen blandet seg med LDH-fasen, og bare en liten andel forelå som suspensjon i sentrifugatet, var ikke mulig å få nok prøvemengde til verken nøytrondiffraksjonmålinger eller magnetmålinger.

Varmebehandlingstemperatur		350°C	
a-akse (Å)	8,129±0,002		
Oksygenparameter, u	0,2366		
Partikkelstørrelse (nm)	9,8±0,4		
Rwp	4,878		
	Okkupasjonsandel	B-iso	
Tet Zn ²⁺	0,80±0,02	1,17	
Tet Co ³⁺	0,20±0,02	1,17	
Okt Zn ²⁺	0,20±0,02	1,36	
Okt Co ³⁺	1,80±0,02	1,36	
O ²⁻	1	1,09	

Tabell 10. Resultater fra Rietveld-raffienringen av den kalsinerte ZnCo-LDHen.

En prøve med Zn_{1,15}Co_{1,85}O₄₋₆ som var kalsinert i 24 timer ved 400°C ble også undersøkt med pulvernøytrondiffraksjon. Pulvernøytrondiffraktogrammet er plottet i figur 71. Denne kationstøkiometrien ligger utenfor det stabile området for en spinell, og PND vil derfor gi viktig informasjon for å kunne beskrive den kjemiske sammensetningen og hvordan strukturen til denne metastabile strukturen er bygd opp. PXR- studier er ikke tilstrekkelige i dette tilfellet, da spredningsamplituden for sink og kobolt er for like. For denne strukturen er det uklart hvordan denne skal beskrives kjemisk presist. Det er uklart hvordan de overstøkiometriske mengdene sink inngår i strukturen. Det er derfor utført Rietveldanalyser med fire ulike måter å beskrive strukturen med overstøkiometriske mengder av sink:

- 1) Dannelse av oksygenvakanser som kompenserende defekt; $Zn_{1+x}Co_{2-x}O_{4-\delta}$
- 2) Ladningsbalanse ved at en andel Co^{3+} ble oksidert til Co^{4+} ; $Zn_{1+x}Co_{2-x}Co(III)_xO_4$
- 3) Interstitielle kationer i strukturen; $Zn_{x_i}ZnCo_2O_4$
- 4) ZnO som amorft eller skallag utenpå spinellpartiklene

For modell 1 og 2 ble inversjonsgraden bestemt ved å modifisere ligningssettet gitt i kapittel 3.3.4 til det innveide molforholdet mellom sink og kobolt (1,25:2). For modell 4, er det antatt at alt overskudd av sink befinner seg ZnO (amorft/skall) utenfor spinellstrukturen. Det er det samme som å anta at spinellstrukturen som undersøkes har sammensetningen $ZnCo_2O_4$. Ligningssettet gitt i kapittel 3.3.4, ble derfor benyttet uten modifikasjoner. Resultatene av den best tilpassede fordelingen for hver av de fire modellene er gitt i tabell 11.

Rietveldforfiningene ga en a-akse lik $8,134 \pm 0,001 \text{ \AA}$ og partikkelstørrelse på $9,2 \pm 0,2 \text{ nm}$ beregnet med Scherrerligningen. 4 ulike modeller ble benyttet for å undersøke kationfordelingen i strukturen:

	oksygenvakanser		Andel Co^{4+}		Interstitielle atomer		ZnO amorft/skjell	
	Okkupasjon	B-faktor	Okkupasjon	B-faktor	Okkupasjon	B-faktor	Okkupasjon	B-faktor
Tet Zn^{2+} (8b)	0,90±0,01	1,36	0,91±0,02	1,23	0,96	1,60	0,84±0,01	1,01
Tet Co^{3+} (8b)	0,10±0,01	1,36	0,09±0,02	1,23	0,04	1,60	0,16±0,01	1,01
Okt Zn^{2+} (16c)	0,25±0,01	1,48	0,25±0,02	1,31	0,10	1,39	0,08±0,01	1,102
Okt Co^{3+} (16c)	1,75±0,01	1,48	1,75±0,02	1,31	0,90	1,39	0,92±0,01	1,102
O^{2-} (32e)	0,98	1	1	1	1	1	1	1
Int Zn^{2+} (48f)					0,01	4		
Int Co^{3+} (48f)					0,03	4		
Int Zn^{2+} (16d)					0,01	2,55		
Int Zn^{2+} (8a)					0,01	1		
O-parameter, u	0,2363±0,0001		0,2363±0,0001		0,2362±0,0001		0,2362±0,0001	
RWp	4,243		4,215		4,195		4,181	
Rexp	4,52		4,52		4,52		4,52	
GOF	0,94		0,94		0,93		0,92	

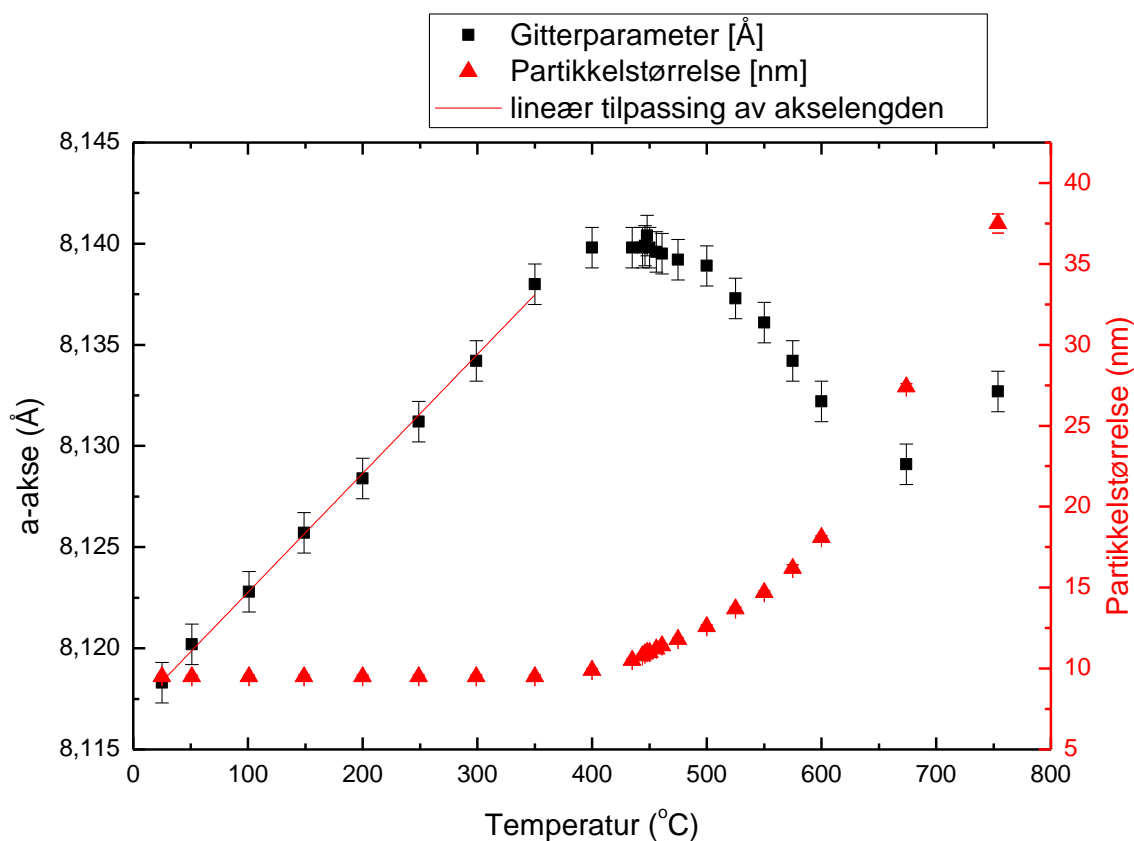
Tabell 11. Viser resultatene av Rietveldraffiningen basert på fire ulike modeller. At overstøkiometriske mengder sink enten ble kompensert med oksygenvakanser, en andel Co^{4+} eller interstitielle atomer. I den fjerde modellen ble det antatt at de overstøkiometriske mengdene sink lå som et amorft lag eller skall utenpå partiklene. I Wyckoffposisjonen 48f ble x raffinert til 0,437.

Hvor god de ulike tilpassingene er, beskrives med flere verdier, blant annet RWp, GOF og Rexp. For alle de fire ulike beskrivelsene av strukturen, er forskjellen i disse verdiene svært

små. R_{exp} -verdiene er identisk for alle, GOF varierer noe, mens R_{Wp} -verdiene varierer noe mer. Forskjellen i verdiene som forteller hvor god tilpassingen er svært små, slik at det på dette grunnlaget ikke er mulig å implisere hvilken av de fire modellene som beskriver strukturen kjemisk korrekt. Det henvises til videre diskusjon rundt temaet i kapittel 5.6

In situ synkrotronrøntgendiffraksjon av $ZnCo_2O_4$

$ZnCo_2O_4$ ble studert ved hjelp av synkrotronrøntgendiffraksjon under oppvarming fra 25 til 750 °C. Resultatene er vist i figur 72. Ved lineær regresjon i temperaturområdet 25 til 350 °C ble den termiske utvidelseskoeffisienten for a-aksen i prøven funnet. Den termiske utvidelseskoeffisienten, $\alpha(T) = 5,88 \cdot 10^{-5} \pm 1,04 \cdot 10^{-6} \cdot T$. Siden prøven er fremstilt ved 350 °C ved kalsinering i to timer, er det en god antakelse at den observerte endringen i a-aksen i det angitte temperaturintervallet bare stammer fra termisk utvidelse av systemet. Det observeres videre en nedgang i a-aksen etter en varmebehandlingstemperatur på 450 °C. Det observeres også en tydelig sammenheng mellom varmebehandlingstemperatur og partikkelstørrelsen. De utarbeidede røntgendiffraktogrammene viser ingen tegn til Braggreflekser fra ZnO før det analyserte diffraktogrammet ved 600 °C. Røntgendiffraktogrammene er presentert i vedlegg 4. Den observerte akselengden kan derfor ikke skyldes dekomponeringer i prøven.



Figur 72. Viser hvordan a-aksen og partikkelstørrelsen til ZnCo_2O_4 , fremstilt ved hjelp av oksalatmetoden, endres som følge av temperaturbehandling i området 25 – 754 °C.

De observerte akselengdene er gitt i tabell 12., sammen med resultatet av de temperaturkorrigerede akselengder beregnet ved hjelp av den termiske utvidelseskoeffisienten. Den observerte akselengden er videre sammenlignet med den antatte akselengden for en stabil bulkfase av ZnCo_2O_4 uten inversjon. Denne er antatt å være 8,086 Å ut i fra å interpolere resultatene fra de beregnede akselengden for Co_3O_4 , $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$ og $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$ funnet ved *ex situ*-studien av akselengder. Den benyttede verdien for a-aksen avviker med 0,002 Å med rapporterte litteraturverdier [51]. Det har likevel liten betydning for tolkingen av resultatet.

Temp (°C)	a observert (Å)	A-akse, korrigert til RT (Å)	Bulk T korr. (Å)	a(obs) - a(bulk), T korr. (Å)	partikkelstr (nm)
25	8,1183	8,1183	8,0860	0,0323	9,5
51	8,1202	8,1187	8,0875	0,0327	9,5
101	8,1228	8,1183	8,0905	0,0323	9,5
149	8,1257	8,1184	8,0933	0,0324	9,5
200	8,1284	8,1181	8,0963	0,0321	9,5
249	8,1312	8,1180	8,0992	0,0320	9,5
299	8,1342	8,1181	8,1021	0,0321	9,5
350	8,138	8,1189	8,1051	0,0329	9,5
400	8,1398	8,1178	8,1080	0,0318	9,9
435	8,1398	8,1157	8,1101	0,0297	10,5

444	8,1398	8,1152	8,1106	0,0292	10,8
446	8,1399	8,1151	8,1108	0,0291	10,9
448	8,1404	8,1155	8,1109	0,0295	11
450	8,1398	8,1148	8,1110	0,0288	11
456	8,1396	8,1143	8,1113	0,0283	11,2
461	8,1395	8,1139	8,1116	0,0279	11,4
475	8,1392	8,1127	8,1125	0,0267	11,8
500	8,1389	8,1110	8,1139	0,0250	12,6
525	8,1373	8,1079	8,1154	0,0219	13,7
550	8,1361	8,1052	8,1169	0,0192	14,7
575	8,1342	8,1019	8,1183	0,0159	16,2
600	8,1322	8,0984	8,1198	0,0124	18,1
674	8,1291	8,0909	8,1242	0,0049	27,4
754	8,1327	8,0898	8,1289	0,0038	37,5

Tabell 12. Tabellen viser en oversikt over observert akselengde (in-situ) som funksjon av temperatur, akselengde korrigert til RT, akselengde for tilsvarende bulkfase korrigert til in-situ temperatur, differanse i akselengden mellom den observerte og bulksammensetningen som funksjon av temperatur og en partikkelstørrelse som funksjon av temperatur.

Dekomponering av ZnCo_2O_4 til et tofase produkt bestående av ZnO og en koboltrik spinellfase kunne tenke å påvirke resultatene. Akselengden for en antatt bulkfase (ingen inversjon) er som beskrevet i avsnittet over interpolert til 8,086 Å. Akselengden for spinellfasen i den dekomponerte prøver av ZnCo_2O_4 er i *ex situ*-studien maks observert å være 8,086 Å. Således vil bare en dekomponering av ZnCo_2O_4 kun medføre mindre endringer i observert a-akse for spinellfasen, 0 - 0,001 Å. ZnCo_2O_4 er også rapportert å være termisk stabil opp til ~500°C [51, 56]. I *in situ*-forsøket er det heller ikke observert Braggreflekser fra ZnO før diffraktogrammet ved 600 °C. Den observerte endringen i akselengden ved økende temperatur kan derfor ikke skyldes annet enn endring i inversjonsgrad i systemet.

Ved å foreta *in situ* SXR D analyser av flere sammensetninger i blandsystemet Co_3O_4 - ZnCo_2O_4 , kunne man undersøkt om inversjonsgraden observert for flere av forbindelser har lik temperaturavhengighet. Da kunne en også trekke ut informasjon om det finnes en tydeligere kobling mellom partikkelstørrelse og inversjonsgrad.

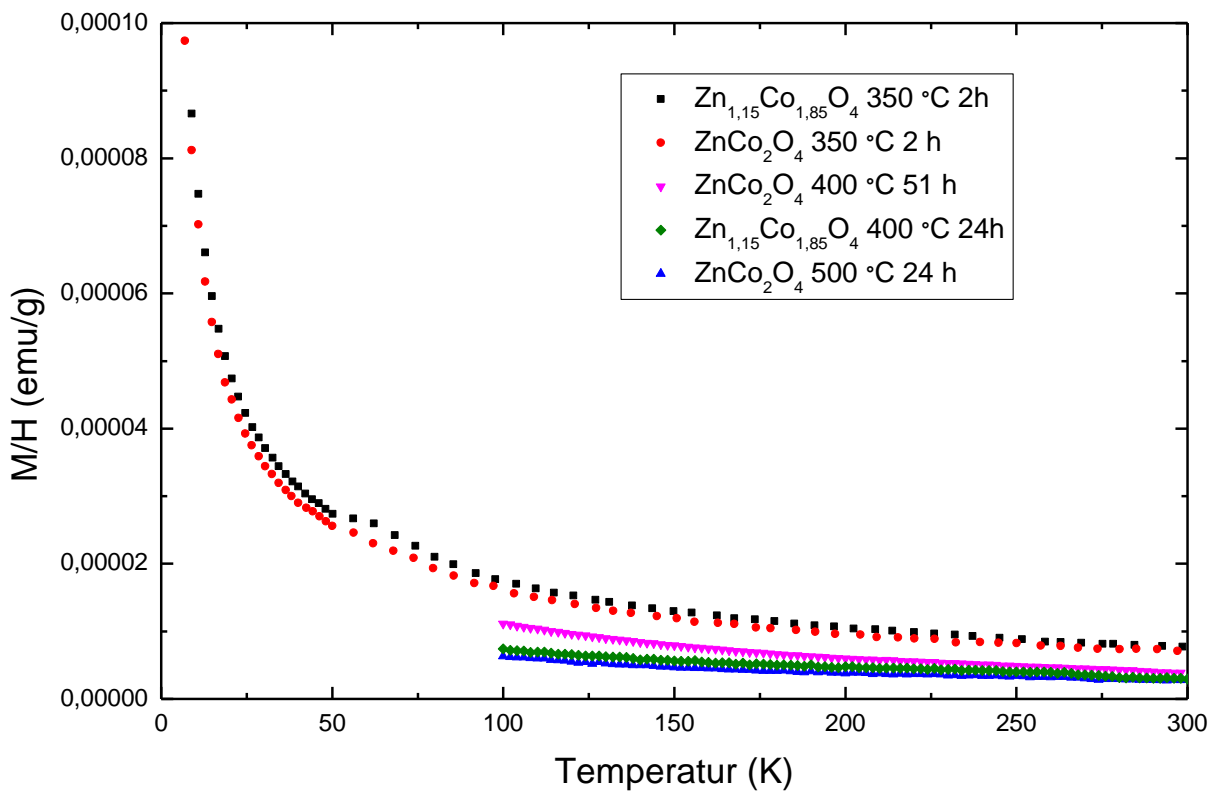
Inversjonsgrad bestemt gjennom magnetiske målinger

På grunn av begrenset kapasitet på nøytronmålinger er det benyttet supplerende magnetmålinger med en hensikt å beregne inversjonsgraden i $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{O}_4$, ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$. Som presentert i kapittel 2.3.6, kan den målte magnetiske susceptibiliteten, benyttes for å kalkulere spinnstilstanden i prøvene. Dette er gjort for prøver av ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$. For de resterende forbindelsene er bare det effektive

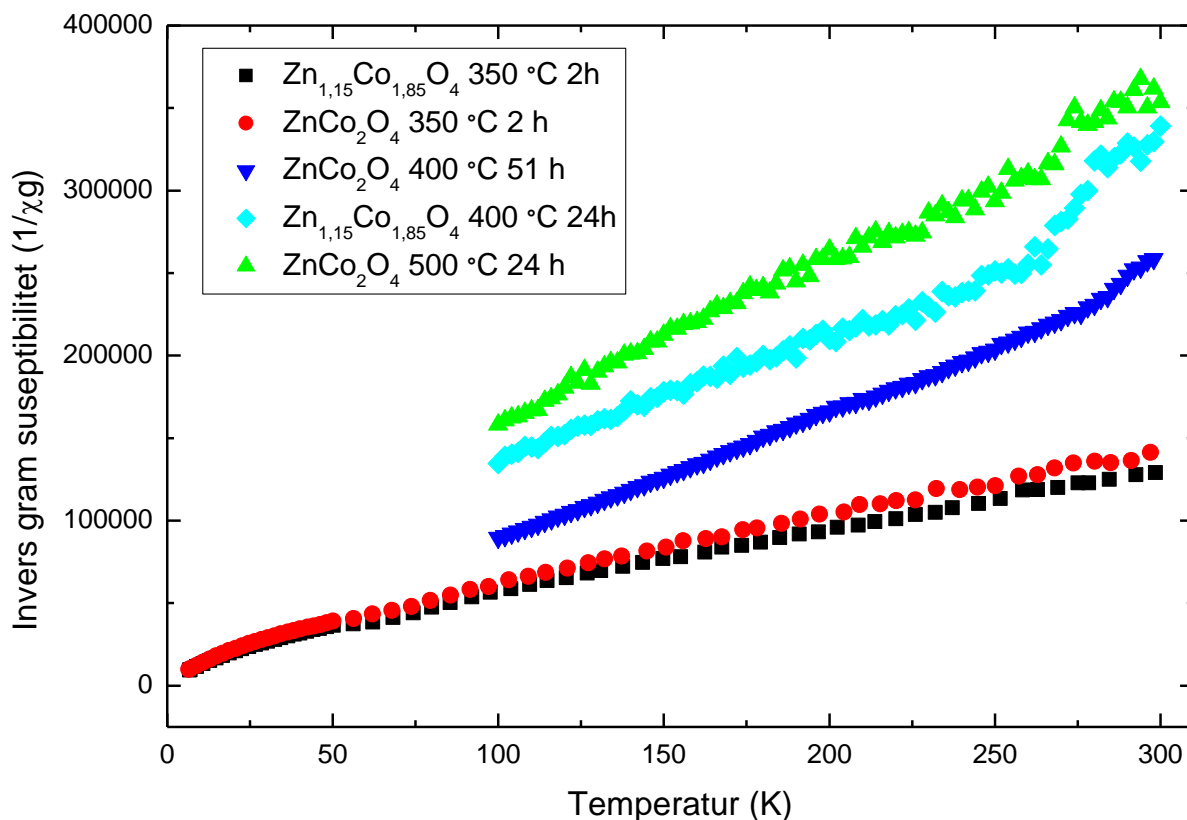
paramagnetiske momentet regnet ut, grunnet at spinn-banekobling i Co^{2+} gir opphav til et effektivt paramagnetisk moment som varierer, slik at dette kompleksere de videre beregninger.

Presentasjon av magnetdata for ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$

Resultatene for den magnetiske susceptibiliteten versus absolutt temperatur er vist i figur 73 for prøvene av ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$. Videre er den inverse magnetisk susceptibiliteten versus absolutt temperatur vist i figur 74 og påfølgende utregninger av spinnstilstand og andel Co^{3+} i tetraederposisjon for de samme prøvene.



Figur 73. DC-magnetmålinger av prøvene av ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$. Magnetisering (emu/g) plottet som funksjon av absolutt temperatur.



Figur 74 Invers susceptibilitet plottet som funksjon av absolutt temperatur for prøvene ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$. Prøvene som bare er målt i temperaturintervallet 100 – 300 K er målt om igjen på grunn av dårlige målinger, benyttet felt var 0,5 T prøvene plottet i lysegrønne og turkise, og 5 T for prøven plottet mørkeblå.

Prøve	C^{-1}	C	Cmol	μ_{eff} (BM)	S	Andel Co^{3+} i tet	Partikkel str.
ZnCo_2O_4 350 °C 2h	411	0,002433	0,60	2,19	1,41	0,18	9 nm
ZnCo_2O_4 400 °C 51h	807	0,001239	0,31	1,57	0,86	0,11	13 nm
ZnCo_2O_4 500 °C 24h	981	0,001019	0,25	1,42	0,74	0,09	16 nm
$\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ 350 °C 2h	371	0,002695	0,67	2,31	1,52	0,19	9 nm
$\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ 400 °C 24h	893	0,001120	0,28	1,49	0,79	0,10	13 nm

Tabell 13 Oversikt over utregningen for det effektive magnetiske momentet, spinnstilstand og andel Co^{3+} i tetraederposisjon for prøvene med $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Zn})$ -sammensetning lik 0,67 og 0,62.

Prøvene med ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ viser klar paramagnetisk oppførsel og følger Curie-Weiss-lov over ~ 50 K. For prøven med $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ varmebehandlet ved 400 °C og prøvene med ZnCo_2O_4 varmebehandlet ved 400 og 500 °C kan det observeres knekkpunkter rundt 270 K. Disse knekkpunktene trolig reelle, siden all de tre prøvene ble målt om igjen i sterkere felt, 5 T for prøven med ZnCo_2O_4 varmebehandlet ved 500 °C. En mulig forklaring er på knekkpunktene er spinnflipp i strukturen. Dette bør undersøkes videre.

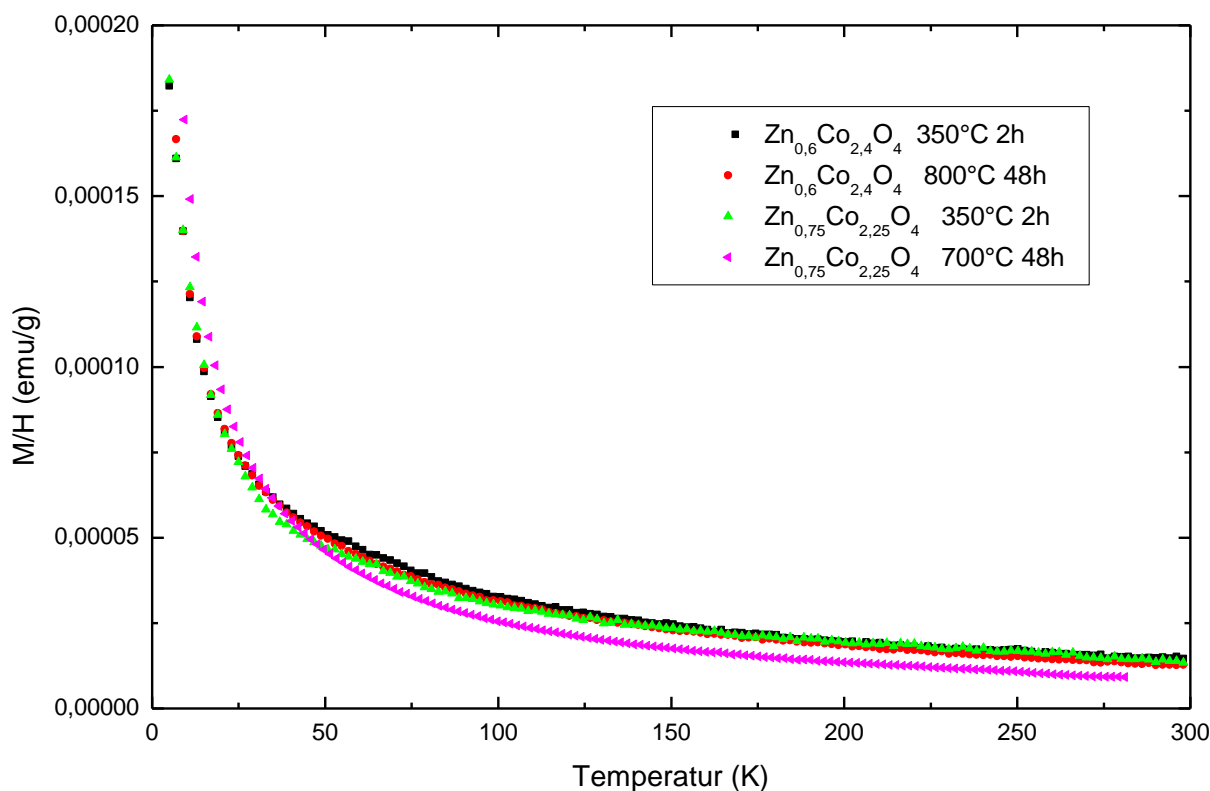
Det effektive paramagnetiske momentet avtar med økende temperaturbehandling av prøvene, som kan relateres til en endring i inversjonsgrad som følge av temperaturbehandlingen av

prøven. Andel Co^{3+} i tetraederposisjon er også like for både ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ varmebehandlet ved samme temperaturene. Dette kan muligens indikere at det er andelen kobolt i tetraederposisjon som påvirker inversjonsgraden.

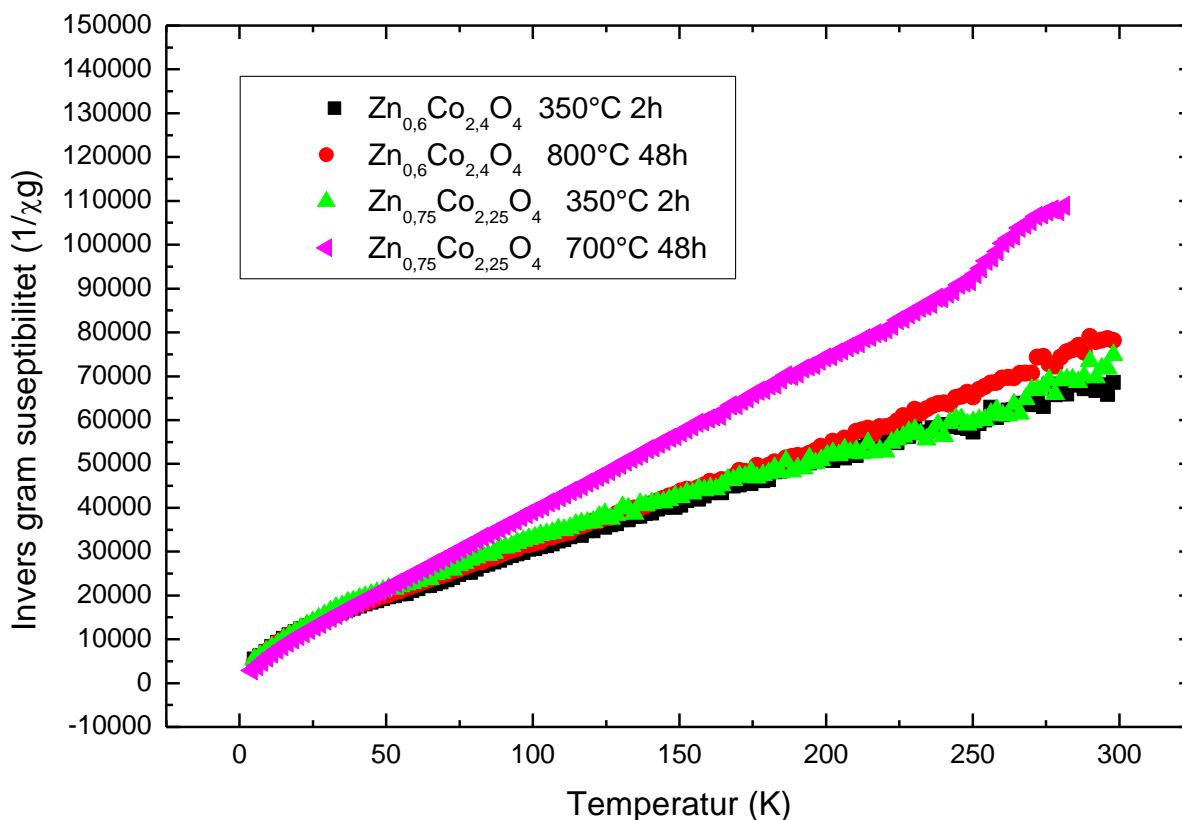
Alle prøvene er nanopartikler, som det kan ventes betydelig magnetisk moment av ordningen fra overflaten. En 10 nm partikkel vil ha rundt 16% av atomene på overflaten om partiklene antas sfæriske. Det beregnede feilestimatet for tilpassingene er beregnet å ligge i intervallet $\pm 0,02\text{BM}$. Usikkerheten for å bestemme inversjonsgraden antas likevel å være mange ganger større, grunnet at det er nanopartikler som studeres. For nanopartikler ventes ukompenserte spinn å øke det paramagnetiske momentet.

Inversjon i kobilrike spinellprøver, $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

For prøvene av $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$ og $\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{O}_4$, er den magnetiske susceptibiliteten versus temperatur (K) vist i figur 75, invers magnetisk susceptibilitet versus absolutt temperatur vist i figur 76 og utregning av det effektive magnetiske momentet gitt i tabell 14.



Figur 75. DC-magnetmålinger av prøvene med $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$ og $\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{O}_4$. Magnetisering (emu/g) plottet som funksjon av absolutt temperatur.



Figur 76 Inverse susceptibilitet plottet som funksjon av absolutt temperatur for prøvene av forbindelsene $Zn_{0,6}Co_{2,4}O_4$ og $Zn_{0,75}Co_{2,25}O_4$.

Prøve	C^{-1}	C	Cmol	μ_{eff} (BM)	Partikkel str.
$Zn_{0,6}Co_{2,4}O_4$ 350 °C 2h	199	0,005025	1,23	3,14	10 nm
$Zn_{0,6}Co_{2,4}O_4$ 800 °C 48h	234	0,004274	1,05	2,89	115 nm
$Zn_{0,75}Co_{2,25}O_4$ 350 °C 2h	195	0,005128	1,26	3,18	12 nm
$Zn_{0,75}Co_{2,25}O_4$ 700 °C 48h	350	0,002857	0,70	2,37	97 nm

Tabell 14 Oversikt over utregningen for det effektive magnetiske momentet for prøver av forbindelsen $Zn_{0,6}Co_{2,4}O_4$ og $Zn_{0,75}Co_{2,25}O_4$.

Prøvene med $Zn_{0,6}Co_{2,4}O_4$, $Zn_{0,75}Co_{2,25}O_4$ viser klar paramagnetisk oppførsel og følger Curie-Weiss lov ved temperaturer over ~ 50 K. Samtidig observeres det for $Zn_{0,75}Co_{2,25}O_4$ varmebehandlet ved 700 °C en knekk i grafen rundt 250 K. Denne observasjonen kan således relateres til like observasjoner presentert for $ZnCo_2O_4$ og $Zn_{1,15}Co_{1,85}O_{4-\delta}$.

Disse resultatene er målt på prøvene med både nanopartikler og bulkpartikler av den samme forbindelse. Feilestimatene basert på kurvetilpassingen er beregnet til $\pm 0,01$ BM for prøvene.

Usikkerheten for å bestemme inversjonsgraden antas likevel å være mange ganger større, grunnet at det både er nanopartikler som studeres og at det er en betydelig andel Co^{2+} i prøvene.

Spinn-banekobling i Co^{2+} gir opphav til et effektivt paramagnetisk moment som varierer, slik at dette kompleksere de videre beregninger av en strukturoppbygging. Trendene kan likevel forstås.

For de koboltrike prøvene $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$ og $\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{O}_4$ observeres det for begge sammensetningene at det effektive magnetiske momentet avtar for prøvene når de foreligger som nanopartikler (kalsinert ved $350\text{ }^\circ\text{C}$ i 2 timer) sammenlignet med når de samme forbindelsene er varmebehandlet og foreligger i bulktilstand (varmebehandlet ved henholdsvis 800 og $700\text{ }^\circ\text{C}$ i 48 timer). Det skyldes antakelig en endring i inversjonsgraden for partiklene. Ved lavere inversjonsgrad, vil andelen Co^{3+} i tetraederposisjon avta. Co^{3+} (lavspinn) i oktaederposisjon vil være diamagnetisk, så en endring vil medføre endring i de et effektive paramagnetiske momentet. Samtidig kan det ikke utelukkes at ukompenserte bindinger på grunn av nanostørrelse på partiklene også i dette tilfellet kan ha påvirket resultatene. Disse er likevel såpass tydelige at en ending av kationfordelingen ser ut til å være årsaken. Resultatene viser også at endringen i det effektive paramagnetisk momentet er større for prøven med $\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{O}_4$ enn for $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$. Dette samsvarer med tidlige funn om at inversjonsgraden er funnet å øke tilnærmet lineært med økende x i $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ [53].

4.1.4 Ledningsevne målinger i Co_3O_4 - ZnCo_2O_4 -systemet

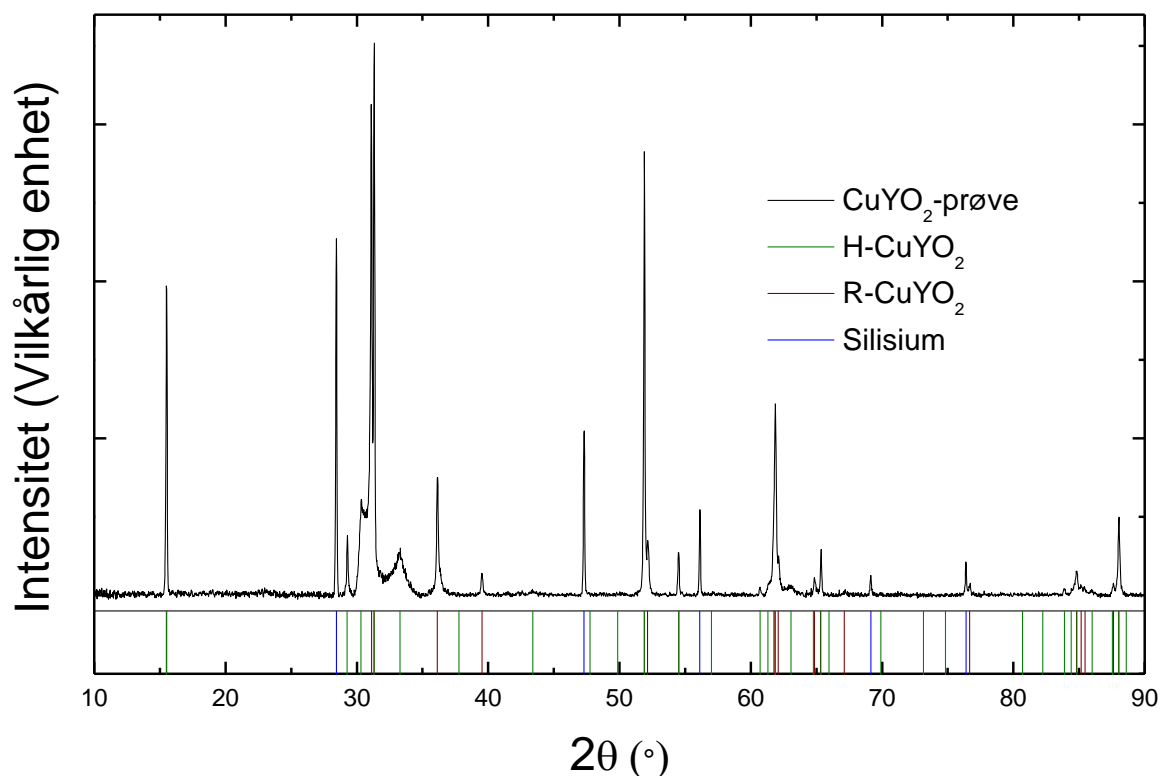
Det ble foretatt en ledningsevne måling på en pellet av $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$ som var sintret i 3 ganger 48 timer. Ved hjelp av PXRD ble prøven påvist å være faseren. Tettheten av pelleten ble målt til $53 \pm 2\%$. Den målte motstanden var $0,183 \pm 0,10\text{ M}\Omega$, som gir en ledningsevne på $0,000032 \pm 0,000002\text{ S/cm}$. Tidligere rapporterte resultater for ledningsevnen $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$ utført med AC- impedanspektroskopi viser en ledningsevne $0,007\text{ S/cm}$ [24].

Ledningsevnen ble også målt på den varmpressede pellet av $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$. Ved PXRD, vist i figur 70 har tabletten delvis dekomponert til CoO og sinkrik spinell. Tettheten av pelleten ble målt til $70 \pm 2\%$. Den målte motstanden var $50,2 + 1\text{ k}\Omega$, som gir en ledningsevne på $0,00012 \pm 0,000002\text{ S/cm}$.

4.2 Fremstilling av CuYO_2

Faserent CuYO_2 ble fremstilt fra yttriumoksid og kobberacetat etter reflux av kationene i 24 timer med sitratmetoden. I figur 77 vises diffraktogrammet etter reduksjon av det faserene

mellomproduktet $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ i 24 timer i 1 atm nitrogen. Diffraktogrammet viser en blanding av heksagonal og rombohedral CuYO_2 . Disse strukturene er like med hensyn på nærorden i strukturen. De skiller seg ved at de er ulike stablesekvenser av de sentrale byggesteinene i strukturen, slik at de har svært lik krystalliseringsenergi.



Figur 77. Diffraktogram ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) av fremstilling av CuYO_2 . Intensitet vist som funksjon av 2θ . Diffraktogrammet viser en blanding av heksagonal og rombohedral CuYO_2 .

Ved fremstillingen av den intermediære fasen, $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$, ble det i de første forsøkene observert Braggreflekser fra CuO og Y_2O_3 i røntgendiffraktogrammene. Ved løsning av Cu_2O i syre, med påfølgende etterrøring, ble det observert partikler av CuO i løsningen. Disse hadde en tendes til å krype langs kanten, slik at de ikke kunne løses. For de videre syntesene ble det derfor benyttet kobberacetat, som viste seg å være lettløselig. Ved studier av røntgendiffraktogrammene var det ingen synlige Braggreflekser fra CuO . De ble imidlertid fortsatt observert mindre utfellinger av yttriumoksid i røntgendiffraktogrammene av prøven, til tross for at yttriumoksidet så løst ut. Ved gjentatte varmebehandlinger av prøven, ble det fortsatt indisert Braggreflekser fra yttriumoksid. Det ble antatt at dette skyldtes uløst yttriumoksid i syntesen. Det ble deretter forsøkt å løse yttriumoksidet under reflux ved $120 \text{ }^\circ\text{C}$ i salpetersyre i 24 timer. Etter første varmebehandling ved $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ i 24 timer i luft ble det

i pulverrøntgendiffraktogrammet av den målte prøven indisert som faseren $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$. Det var tydelig at årsaken til de observerte utfellingene lå i at kationene ikke var fullstendig løst før sitronsyren ble tilsatt.

En fullstendig kompleksbinding med sitronsyre er også tidligere rapportert å være essensielt for å syntetisere faseren $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ -forløper under samme syntesebetingelser [32]. Ved videre varmebehandling ved 1000 °C i 24 timer i 1 atm nitrogen ble det fremstilt en CuYO_2 -prøve, bestående av en blanding av rombohedral og heksagonal fase.

5 Diskusjon

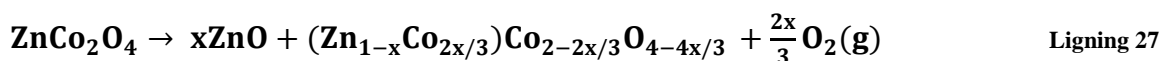
I dette kapitlet vil funnene som krever at større mengder resultater diskuteres og settes i sammenheng.

5.1 Fremstilling av prøver i systemet $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnCo}_2\text{O}_4$

Faserene prøver av Co_3O_4 , $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{O}_4$, ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{0,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ ble fremstilt ved oksalatmetoden. Spinell ble også fremstilt med LDH-metoden. Kationforholdet mellom sink og kobolt er ikke blitt undersøkt. Forsøk på å fremstille støkiometrisk ZnCo_2O_4 med sitratmetoden og ved våtkerammetoden resulterte i et tofaseprodukt med ZnO og en koboltrik spinellfase, som er i tråd med funn beskrevet i litteraturen [40, 51]. Felles for metodene som resulterer i et faserent produkt er dekomponering av en forløper under lav temperatur, der kationene er bundet på atomært nivå. Opphavet til hvorfor den kompleksbindende sitratforløperen ikke resulterer i faseren spinell har derfor sannsynligvis sin forklaring ut fra andre årsaker.

5.2 Fremstilling med sitratmetoden

Forsøk på å fremstille ZnCo_2O_4 med sitratmetoden fører til dekomponering av spinellfasen til ZnO og en koboltrik spinellfase, beskrevet som følgende:



Resultatene for prøver fremstilt med sitratmetoden (figur 35) viser en økende andel ZnO med økende kalsineringsstemperatur av forløperen, og er således i tråd med resultatene rapportert om at ZnCo_2O_4 dekomponerer til ZnO og koboltrik spinell i temperaturområdet $400\text{-}600^\circ\text{C}$ [51, 52, 55]. Dette kan forklare hvorfor det ikke lot seg gjøre å fremstille faserene prøver i temperaturområdet $450\text{-}900^\circ\text{C}$.

Forsøket på å preparere ZnCo_2O_4 ved å redusere avbrenningstemperaturen til 300°C i oksygenatmosfære resulterte også i et tofaseprodukt av koboltrik spinell og ZnO (figur 37). Beregningene av partikkelstørrelsen til spinellfasen, vist i tabell 7, viser at partikkelstørrelsen øker med økende varmebehandlingstemperatur, fra 23 ± 2 nm ved 450°C til 172 ± 20 nm ved 900°C . Samtidig avtar lengden på a-aksen fra til spinellfasen fra $8,100 \pm 0,001$ Å til $8,086 \pm$

0,001 Å for de samme temperaturene. Ved å redusere avbrenningstemperatur i oksygenatmosfære avvek man fra denne trenden, i dette tilfellet er a-aksen $8,088 \pm 0,001$ Å og partikkelstørrelsen 78 ± 8 nm.

Dataene presentert i in situ studien for ZnCo_2O_4 varmebehandlet ved 600 °C i 96 timer viser at spinellfasen i dette tofaseproduktet har en akselengde på $8,089 \pm 0,001$ Å og en partikkelstørrelse 47 nm. En sammenligning mellom disse to prøvene viser at spinellfasen i prøven kalsinert i oksygen har kortere akselengde og større partikkelstørrelse.

Årsaken til at det ikke lar seg gjøre å fremstille ZnCo_2O_4 med sitratmetoden skyldes trolig at forbrenningen av karbonet i syntesen medfører for høye temperaturer lokalt i prøven. Forbrenning av karbon er en eksoterm reaksjon. Ved å benytte $p\text{O}_2=1$ atm under kalsineringen vil forbrenningshastigheten til karbonet øke, slik at den lokale temperaturen i prøven også vil øke. Ved avbrenning av den organiske fasen er det vanskelig å fastslå eksakt temperatur i systemet da dette vil avhenge av utformingen på digel, gassgjennomstrømmingen, varmeledningsevnen til digelen og hvor raskt karbonet brennes av. I dette tilfellet impliserer sammenligningen i avsnittet over at temperaturen trolig har vært over 600 °C i prøven. Dette kan forklare at både partikkelstørrelsen er større, og den observerte akselengde er mindre enn prøver kalsinert ved tilsvarende temperaturer i luft.

Benyttet karbonmengde i sitratmetoden er opptil 30 ganger større enn benyttet karbonmengde i oksalatsyntesen, som kan forklare hvorfor det ikke lar seg gjøre å fremstille ZnCo_2O_4 med sitratmetoden. En langsom avbrenning ved lave $p\text{O}_2$ -verdier kunne muligens realisert en fremstilling av ZnCo_2O_4 ved sitratmetoden.

5.3 Fremstilling av ZnCo_2O_4 -spinell gjennom LDH-forløper

I kapittel 4.1.1 er resultatene av en ny fase, som foreløpig er klassifisert som LDH presentert og beskrevet. En fullstendig karakterisering og beskrivelse av den nye forbindelsen er utenfor rammen for dette prosjektet. Dette delkapittelet vil kun beskrive og diskutere stabiliteten og dekomponeringen av LDH-fasen til spinell.

5.4 Stabiliteten til LDH-fasen ved romtemperatur

ZnCo-LDH-fasen viser seg kun å være stabil i vann, hvilket kan forklare hvorfor vi ikke finner denne fasen beskrevet i litteraturen. Ved å oppbevare noe av LDH-fasen i ulike atmosfærer og vann, ble det ved PRXD vist at størrelsen på enhetscellen til LDHen (figur 44) oppbevart i luft avtar. Krystallvannet ligger mellom lagene og stabiliserer strukturen, og når dette fordampes krymper samtidig enhetscellen. Materialet er trolig så ustabil at det er avhengig av krystallvannet for å være stabil som en krystallinsk fase. Som vist (figur 42) dekomponerer strukturen over tid til spinell, men omdanningshastigheten er ikke kartlagt. Etter 35 dager er fortsatt ikke spinellfasen den dominerende delen av prøven.

5.4.1 Dekomponering av LDH-fasen til spinell.

Fra *in situ* SXR under varmebehandling av LDHen ser man en korresponderende trend; at størrelsen på enhetscellen avtar. Dette skyldes trolig avspalting av krystallvannet, som er det første steget i dekomponeringen av ZnAl-LDH [82]. Med økende temperatur vil det videre ventes en dehydroksylering av LDHen, deretter og i delvis parallell, en dekomponering av nitrationene og eventuelle karbonater. Rundt 180°C er LDH-strukturen nesten fullstendig kollapset og røntgenamorf. Til sammenligning er ZnAl-CO₃-LDH ikke røntgenamorf før 240°C og MgAl-CO₃-LDH ikke før 420°C [106].

Resultatene fra *in situ* SXR under varmebehandling av LDH-fasen viser spor av spinell fra syntesen. Spinellfasen vokser tydelig ved oppvarming av LDH. Samtidig som spinellfasen fortsetter å krystallisere, begynner også en ZnO-fase å utkrystallisere seg. Tydelige reflekser vises i diffraktogrammet ved ~184°C (figur 44). Spinellfasen og ZnO-fasen krystalliserer parallelt i temperaturområdet ~180-200°C. Ved ytterligere varmebehandling vokser spinellfasen på bekostning av ZnO-fasen, og både sink- og oksygenatomer må da migrere for at denne prosessen skal skje. Ved ~300°C er prøven nesten faseren med henhold til spinell. Utkrystalliseringen av faserent produkt allerede ved ~300°C er betydelig lavere temperatur enn ved dekomponering av ZnAl-LDH [82]. Det observerte dekomponeringsforløpet har store likehetstrekk med måten ZnAl-LDH dekomponerer på [82], men ZnCo-LDHen dekomponerer som ventet ved lavere temperaturer grunnet den lave stabiliteten til materialet.

Den utkrystalliserte ZnO-fasen har ved en temperatur på ~205°C en a-akse=3,256±0,001Å og c-akse=5,200±0,001Å. Størrelsen på enhetscellen til bulkfase av ZnO er a=3,250Å og 5,206Å ved romtemperatur [107]. Den beregnede c-aksen for ZnO er kortere, og ved oppvarming ventes generelt en utvidelse av enhetscellen. Akselengden til 4 nm store ZnO-partikler er

rapportert å være noe større enn bulkfasen, $a = 3,255 \text{ \AA}$, $c = 5,225 \text{ \AA}$ [108], så den observerte endringen kan derfor ikke skyldes at de undersøkte partiklene foreligger som nanopartikler. Den observerte kortere c-aksen er derfor trolig et resultat av kobolt i strukturen. Avtagende partikkelstørrelse er rapportert å øke løseligheten av CoO i ZnO fra rundt 2% i bulk til over 50 % i 10 nm kronstørrelse i tynne filmer av ZnO [109].

5.4.2 Spinellprodukter fremstilt i LDH-syntesen

Ved kalsinering og varmebehandling av LDH ved 350°C i to timer ble det fremstilt fasen spinell med en akselengde på $8,124 \pm 0,001 \text{ \AA}$ og en partikkelstørrelse på $11,7 \pm 0,4 \text{ nm}$. Dette er lignende akselengde som ZnCo_2O_4 fremstilt med oksalmetoden.

Spinellfasen som ble dannet direkte i LDH-syntesen viser derimot en akselengde på $8,168 \pm 0,005 \text{ \AA}$ og en partikkelstørrelse på $13,8 \pm 0,5 \text{ nm}$. Den betydelige endringen i akselengden må skyldes endring i inversjonsgraden ved nukleering og krystallvekst som følge av temperatur og kjemiske omgivelser. Zn-Co-sammensetningen for spinellen dannet i LDH-syntesen er ukjent. Som tidligere skrevet er ioneradiusen for sink og kobolt tilnærmet like ($0,6 \text{ \AA}$ og $0,58 \text{ \AA}$ [48]). Dette kan således ikke forklare den observerte endringen. Det er en betydelig forskjell på syntesetemperaturen mellom spinellen fremstilt med oksalatmetoden og i LDH-syntesen, noe som tydelig påvirker på inversjonsgraden i Zn-Co-spinellene. Dette er tydelig vist gjennom PND diffraksjon av ZnCo_2O_4 varmebehandlet ved 350, 400 og 500°C . De kjemiske omgivelsene er også veldig forskjellige, den dekomponerte spinellen krystalliserer i luft, mens spinellfasen dannet i LDH-syntesen er i et svakt baskisk miljø.

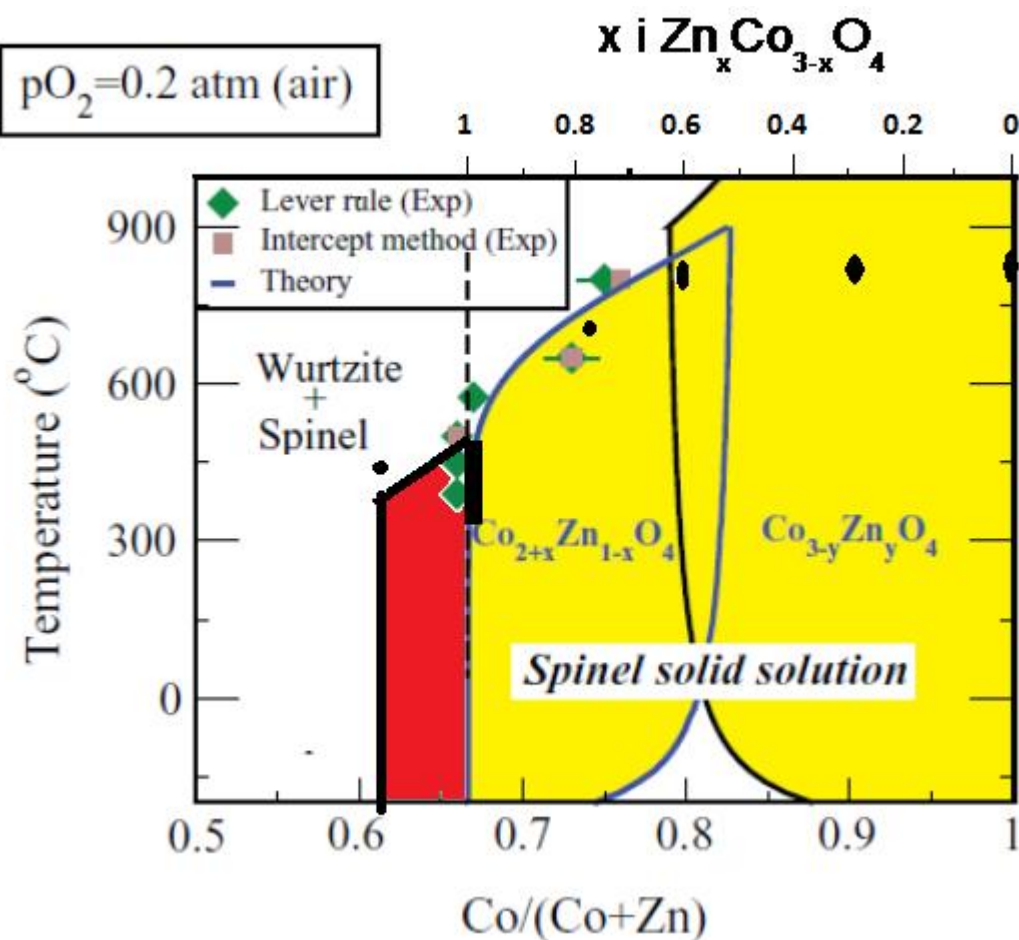
De beregnede akselengdene under oppvarmingen av LDH-fasen viser at akselengden avtar fra $8,156 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ved $\sim 205^\circ\text{C}$ til $8,142 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ved $\sim 300^\circ\text{C}$. Den termiske utvidelsen skulle tilsi at akselengden øker, og en vekst av spinellfasen på bekostning av ZnO-fasen skulle tilsi en ytterligere økning. Dette begrunnes med at veksthastigheten for spinellpartiklene er vist å avta med andelen sink i prøven [64]. Den observerte endringen i akselengden til spinellfasen ved dekomponering av LDH-en skyldes derfor sannsynligvis endring i inversjonsgrad.

På bakgrunn av dataene fra nøytrondiffraksjon og synkrotronstudien av endring i akselengden som funksjon av inversjonsgrad, kan inversjonsgraden i for spinellen dannet i LDH-syntesen estimeres å være 37%. Inversjonsgraden i spinellfasen observert ved termisk dekomponering av LDH-fasen kan estimeres å være 27% ved $\sim 205^\circ\text{C}$ og 18% ved $\sim 300^\circ\text{C}$.

5.5 Stabiliteten til spinellforbindelsene

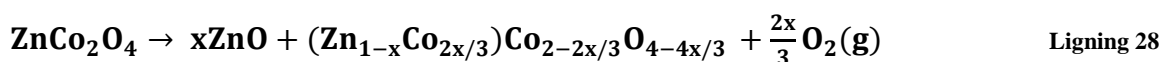
5.5.1 Termisk stabilitet for ZnCo₂O₄.

I litteraturen er det beskrevet at Prøver av ZnCo₂O₄ er funnet å dekomponere til en tofase bestående av ZnO og koboltrik spinell rundt 500 °C [40, 51, 52]. Samme observasjon er gjort for NiCo₂O₄. Derimot er kobolt funnet å være stabilt i oksidasjonstrinn 3 og 3,5 ved høyere temperaturer for de basiske oksidene som CaCo₂O₄ og LiCoO₂ [58, 59]. Et faseagrammet for Zn_xCo_{3-x}O₄ vist i innledningen i oppgaven, er vist under med de mest sentrale prøvene knyttet til fasegrensene til dette diagrammet, vist i figur 78. De svarte prikkene er prøver fremstilt i denne studien, og det røde området markerer et nytt område hvor spinellen er funnet å være metastabil.



Figur 78 Faseagram for Co/(Co+Zn)-spineller. Prøver syntetisert i denne studien er markert med en svart prikk. Det røde området markerer et nytt område hvor spinellen er funnet å være metastabil som en fase.

En prøve med ZnCo_2O_4 ble varmebehandlet i 48 timer ved $500\text{ }^\circ\text{C}$ og studert ved SXRD ved ESRF. Røntgendiffraktogrammet (figur 60) indikeres en antydning til Braggreflekser fra ZnO, ved en bredere skulder enn hva som er tydelig for prøvene varmebehandlet ved lavere temperaturer. De utførte ICP-ISO-analyser avkrefter også at avdampning av ZnO kan være årsaken til at ZnO ikke kan påvises tydeligere i alle de undersøkte prøvene ved og under $500\text{ }^\circ\text{C}$. Disse resultatene indikerer derfor at dekomponeringen av ZnCo_2O_4 til ZnO og koboltrik spinell skjer for temperaturer høyere enn i underkant av $500\text{ }^\circ\text{C}$. Den kjemiske ligningen for dekomponeringen kan beskrives slik:



TG-resultatene gir heller ingen klar indikasjon på når dekomponeringen starter. Vann er vist å spaltes av helt opp til $700\text{ }^\circ\text{C}$ [105]. Karbonanalysene viser en også en liten andel karbon i prøvene. Dette foreligger trolig som karbonater på overflaten. At betydelige mengder vannmolekyler og karbonater spaltes av under oppvarming til høyere temperaturer enn observert dekomponeringstemperatur, gjør også at det er vanskelig å trekke ut noe mer detaljert informasjon om en mer nøyaktig dekomponeringstemperatur med TG-målingene.

Både de isoterme TG-målingene og den observerte dekomponeringen som følge av en varmebehandling i RTP i 10 sekunder ved $730\text{ }^\circ\text{C}$ indikerer et dekomponeringsforløp som er veldig temperatursensitivt. Dette indikerer at mekanismen bak dekomponering av ZnCo_2O_4 til ZnO og koboltrik spinell, trolig skyldes kobolt sin evne til å stabiliseres fullstendig som treverdige kobolt. Ved en gitt temperatur vil en andel kobolt reduseres fra treverdig til toverdige, med faseutskillelse av ZnO for å opprettholde ladningsbalansen i spinellstrukturen. Ved økende temperatur avtar stabiliteten ytterligere og en økende andel kobolt reduseres fra treverdig til toverdige. Dette forklaringen er også i tråd med observerte resultater i fra *ex situ* studien av ZnCo_2O_4 , at en økende andel ZnO observeres når temperaturen øker fra 600 til $800\text{ }^\circ\text{C}$. *In situ* SXRD av ZnCo_2O_4 indikerer også samme funn.

Verken NiCo_2O_4 eller ZnCo_2O_4 kan sies å være veldig basiske eller elektronegative, som alkalie og jordalkaliene er. At kobolt kan stabiliseres som treverdig i enkelte ternære strukturer ser derfor også ut til å være en funksjon av syre/base-egenskapene til det andre kationet, hvor basiske kationer stabiliserer kobolt i høyere oksidasjonstrinn.

5.5.2 Stabiliteten til ZnCo_2O_4 i ulike atmosfærer

TG-undersøkelser i ulike atmosfærer viser at ZnCo_2O_4 stabiliseres ved høyere temperatur og høyere partialtrykk av oksygen. Likevekten i ligning 28 vil bli skjøvet mot venstre.

Ved sintring av $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$ i varmpresse viser resultatene en dekomponering av spinellen til CoO og mer sinkrik spinell. Det observerte resultatet kan ikke forklares på annen måte enn med det lave partialtrykket av oksygen benyttet under varmpressingen. Dette må ha ført til at stabiliteten til høyere oksidasjonstrinn av kobolt (>2) avtar, som gjorde at det ble skilt ut en CoO -fase. Det observeres derfor to typer dekomponering for i Zn-Co -spinellsystemet. Nye forsøk der man studerer varmebehandling i inert atmosfære ved ulike temperaturer kan indikere mer om årsaken, og ved hvilke temperaturer dette oppstår. I TG-eksperimentene utført i denne studien er det ikke benyttet reduserende (inert) atmosfære.

5.5.3 Metastabilitet for sinkrike spinellprøver

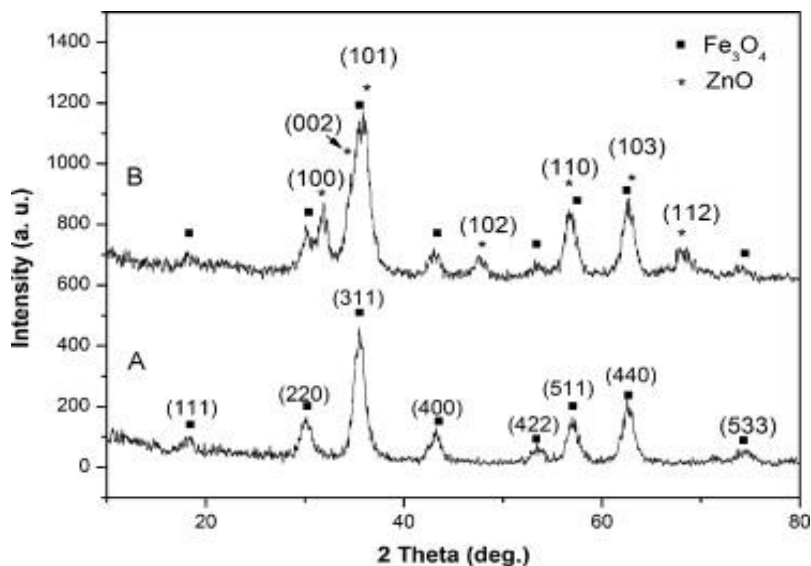
Forbindeler av $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ er fremstilt som en faseren spinell-type forbindelse ved våtkjemiske syntesemetoder i denne studien. Dette er bekreftet for en prøve varmebehandlet i 110 timer ved 400°C , som deretter er studert med SXRDR ved ESRF. Tilsvarende observasjoner av Zn-rike sammensetninger er tidligere rapportert for ZnFe -spinell [63, 70]. Det ser altså ut til at det er mulig å inkorporere 25 mol% mer sink i spinellstrukturen enn det man ved første øyekast ville forvente. Dette reiser noen sentrale spørsmål.

- 1) Tillater metastabile partikler at forholdet mellom 2- og 3-verdige kationer ikke er ideell lik 1:2?
- 2) Hvis ikke ekstra ZnO inkorporeres i spinellfasen, vil eventuelt ZnO opptre som en amorf fase eller vil partiklene være så små at de ikke er synlige med XRD?

Partikkelveksten for $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ er gjennom *ex situ* studien observert å være mindre enn for ZnCo_2O_4 . Dette følger den generelle trenden som er funnet, at partikkelveksten avtar med økende andel sink i prøvene. Mekanismen bak dette er ikke fullt ut forstått. Resultatet kan likevel tyde på at sink inkorporeres i strukturen.

En annen mulighet er at spinellpartiklene vokser, og at det dannes et skallag med ZnO utenpå spinellpartiklene. Partikkelveksten bør ventes å være saktere også i dette tilfellet, da ZnO vil foreligge som en diffusjonssperre. Et eventuelt ZnO -lag må da være så tynt at det ikke er

mulig å se med SXRD. 7 nm store Fe_3O_4 -partikler er fremstilt med et 3 nm tykt ZnO til total partikkelstørrelse på 10 nm, bekreftet med transmisjonselektroskopi, har tydelige reflekser fra begge faser med PXRD med kobberstråling [110]. Diffraktogrammet er vist i figur 79.



Figur 79. Pulverrøntgendiffraktogram av 7 nm store Fe_3O_4 -partikler fremstilt med et 3 nm tykt ZnO-lag vist øverst. Pulverrøntgendiffraktogram av kun Fe_3O_4 -partiklene vist nederst. Figuren hentet fra [110].

Dette tyder på at det skulle være mulig å indisere et eventuelt ZnO-lag med synkrotronstråling. En eventuell amorf fase med ZnO er også lite trolig, ut i fra *in situ* studien av dekomponeringsforløpet av ZnCo-LDH, der ZnO krystalliserer ved langt lavere temperaturer enn temperaturer benyttet ved varmebehandling av prøver med $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-6}$. Et siste alternativ er at små klustere av ZnO i prøven, som heller ikke er synlige med synkrotrondiffraksjon. Ikke-støkiometrien med henhold til sink er trolig for stor til at det kan være tilfellet.

Resultatene fra Rietveldforfiningene av nøytrondiffraktogrammet for prøven $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-6}$ er presentert med fire mulige kjemiske beskrivelser av prøven. Prøven der overskuddet av ZnO er amorf eller ikke synlig for diffraksjon gir beste tilpassing med en Co^{3+} -andel besatt i tetraederhull som er 16 %. Verdiene som forteller hvor god tilpassingene er, er ganske like for alle prøvene, og ingen klare konklusjoner kan uansett trekkes på bakgrunn av disse. Magnetmåling av samme prøve tyder på at andelen ligger rundt 10 %. De andre måtene å forklare strukturoppbyggingen på, samsvarer bedre med de målte magnetdataene. Det må tas et forbehold om at magnetmålingene er beheftet med betydelig større usikkerhet enn nøytrondataene. Både en tilstedeværelse av eventuell Co^{2+} , som er vanskelig å analysere med

magnetmålinger, at prøvene består av nanopartikler som har betydelig overflatespinn, og at koordinasjonen er uavklart, gjør at det ikke kan trekkes skarpe konklusjoner ut av dem.

Dette resultatet, og de andre diskuterte resultatene, gir derfor noen indikasjoner på at den spinellfasen er metastabil for stor ikke-støkiometri av sink $Zn_{1,15}Co_{1,85}O_{4-\delta}$. Dette vil være et punkt som er interessant å undersøke videre.

5.6 Kjemisk beskrivelse av den sinkrike fasen

Som argumentert for over, viser resultatene at overstøkiometriske mengder sink inkorporeres i den metastabile spinellstrukturen. Overstøkiometri med henhold til sink i Zn-Fe-spinellen beskrives i litteraturen med at det dannes oksygenvakanser som kompenserende defekter, $Zn_{1+x}Fe_{2-x}O_{4-\delta}$ [63, 70], men det er i ingen av tilfellene ført tilstrekkelig bevis for at så er tilfelle. I [63] postuleres det bare, mens i [70] er strukturen undersøkt med EXAFS uten å kunne kvantifisere at oksygenvakanser er den dominerende kompenserende defekten. I denne studien er det ikke gjort funn som kan bekrefte eller avkrefte dette. De ulike mulighetene vil derfor diskuteres kort i denne oppgaven, presentert under:

- 1) Det dannes en spinellstruktur kompensert med protondefekter. $Zn_{1+x}Co_{2-x}O_{4-x}(OH)_x$
- 2) En andel kobolt oksideres til fireverdige kobolt i strukturen $Zn_{1+x}Co_{2-x}Co(III)_xO_4$
- 3) Ekstra kationer inngår interstitielt i spinellstrukturen, og en andel kobolt reduseres til toverdige kobolt. $Zn_{x_i}ZnCo_2O_4$
- 4) Det dannes en spinellstruktur med oksygenvakanser, $Zn_{1+x}Co_{2-x}O_{4-\delta}$

Prøvene er syntetisert våtkjemisk, så at strukturen er hydratisert og dermed kompensert med protondefekter er en mulighet. Ved nøytrondiffraksjon gir protondefekter opphav til en betydelig bakgrunn grunnet at hydrogenatomene er tilfeldig plassert på oksygenatomene i strukturen og er derfor ikke periodisk plassert i gitteret, og at hydrogen har en betydelig spredningsamplitude for nøytroner. Med mengden protoner nødvendig for å kompensere for overflødig sink i det studerte tilfellet i denne studien, forventer man å se betydelig mer bakgrunn i nøytrondiffraktogrammene fra denne prøven enn fra de andre prøvene. Det er ikke tilfellet, og protondefekter kan således ikke forklare dette.

Det er også en mulighet at en andel av kobolt befinner seg som fireverdige i strukturen. Som argumentert for over, dekomponerer $ZnCo_2O_4$ ved temperaturer rundt $500^\circ C$ fordi stabiliteten

til treverdig kobolt avtar. Ved varmebehandling ved 400 °C er $Zn_{1,15}Co_{1,85}O_{4-6}$ funnet faseren. Det antas derfor lite sannsynlig at en andel kobolt befinner seg som fireverdig i strukturen.

Den tredje muligheten som er skissert er at ekstra kationer inngår interstitielt i strukturen, og at en andel kobolt befinner seg som toverdig. For å undersøke om dette er en mulighet er det sett på bindingslengdene ved at ekstra kationer befinner seg i tomme tetraeder- eller oktaederhull. Bindingslengden til nærmeste kation er funnet å være henholdsvis 1,5 - 1,6 Å og 1,7 Å, som vil gi store elektrostatiske frastøtninger og resultere i lokale atomforflytninger. kationene Det burde også forventes en større økning av akselengden enn observert, spesielt om en andel treverdig kobolt reduseres til toverdig kobolt. $R_{octa} = 0,545 \text{ Å}$ mot $R_{okta} = 0,65 \text{ Å}$, begge oppgitt i lavspinn [48]. For en grundigere analyse bør det gjennomføres en Rietveldforfining som ser på mulig defektkluster i strukturen.

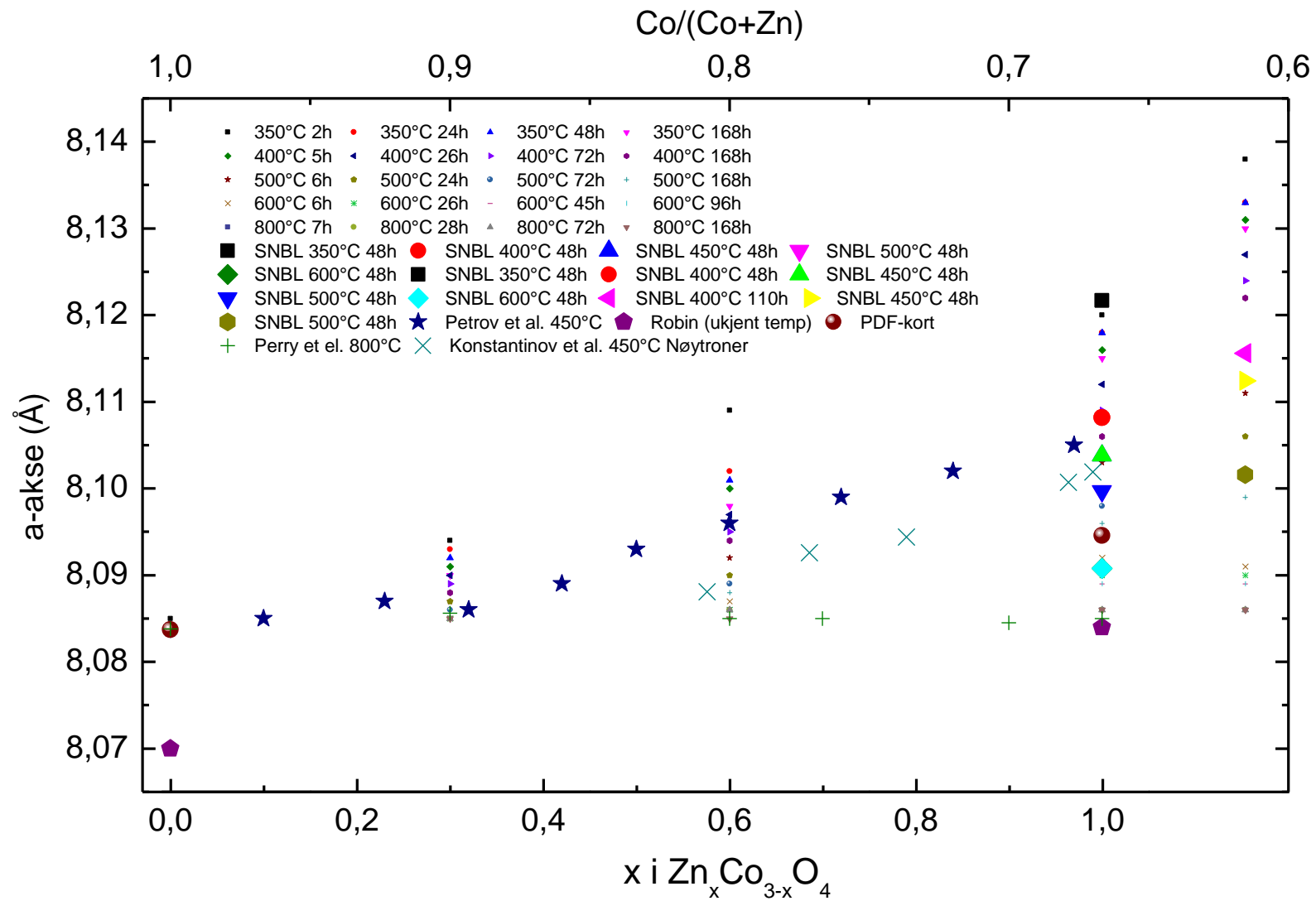
Fjerde og siste hypotese er at oksygenvakanser vil være kompenserende defekter. Som skrevet over, er det vist med EXAFS at det er oksygenvakanser i $ZnFe_2O_4$, men andelen er ikke kvantifisert [70].

En beskrivelse av spinellpartiklene med enten interstitielle kationer, protondefekter eller at en andel kobolt er fireverdig ser ut til å være en dårligere kjemisk beskrivelse av spinellfasen med overstøkiometri av sink. Temaet bør grundig undersøkes mer før en endelig konklusjon trekkes. Blant annet bør det utføres en bredere Rietveldanalyse av nøytrondata, og det bør samtidig sette i et større system med flere prøver med ikke-støkiometri ved flere temperaturer. På nåværende tidspunkt ser det ut til at $Zn_{1,15}Co_{1,85}O_{4-6}$ vil være den mest presise beskrivelsen av strukturen.

5.7 Inversjon i Co_3O_4 - $ZnCo_2O_4$ -systemet

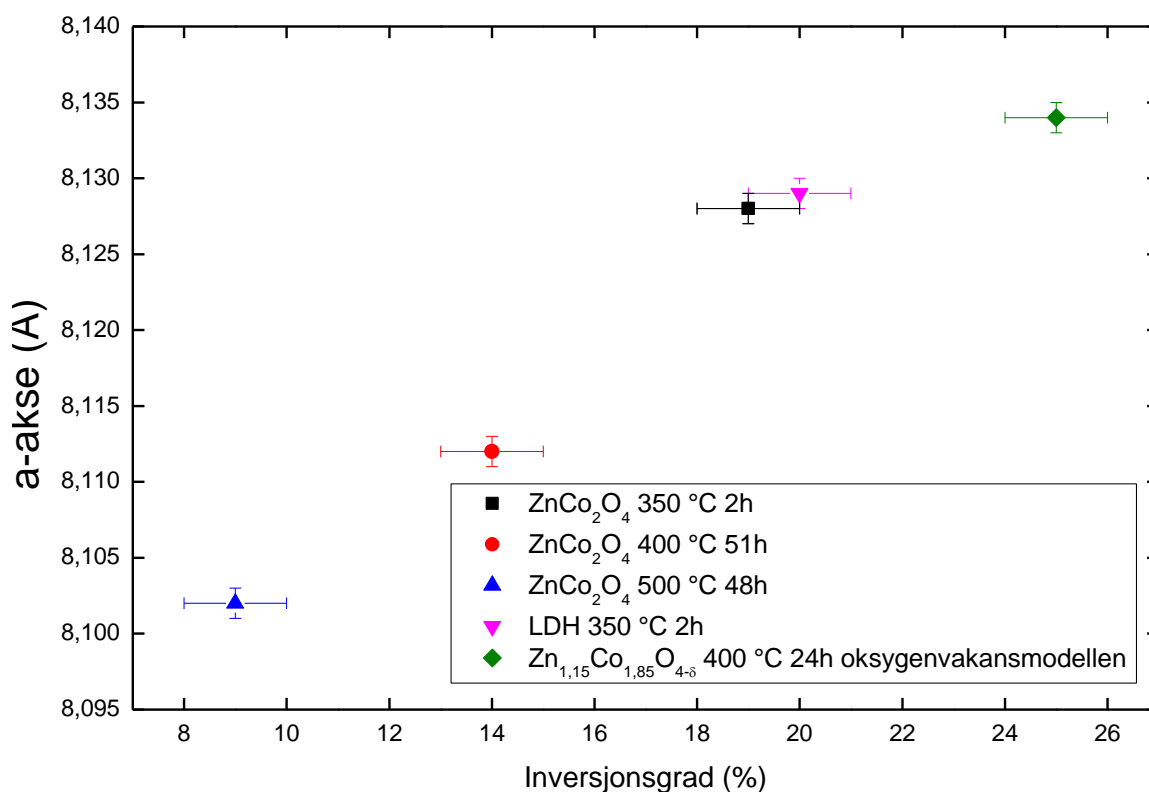
5.7.1 Korrelasjon mellom enhetscelle og inversjonsgrad i $ZnCo_2O_4$ funksjon av størrelsen på enhetscellen

I innledningen ble det presentert at ulike akselengder rapportert for blandsystemet Co_3O_4 - $ZnCo_2O_4$ i litteraturen varierer betydelig med syntesebetingelsene. I figur 80 er resultatene av de observerte akselengden fra *ex situ* studien og SXRDR fra SNBL vist sammen med de ulike litteraturverdiene for systemet.



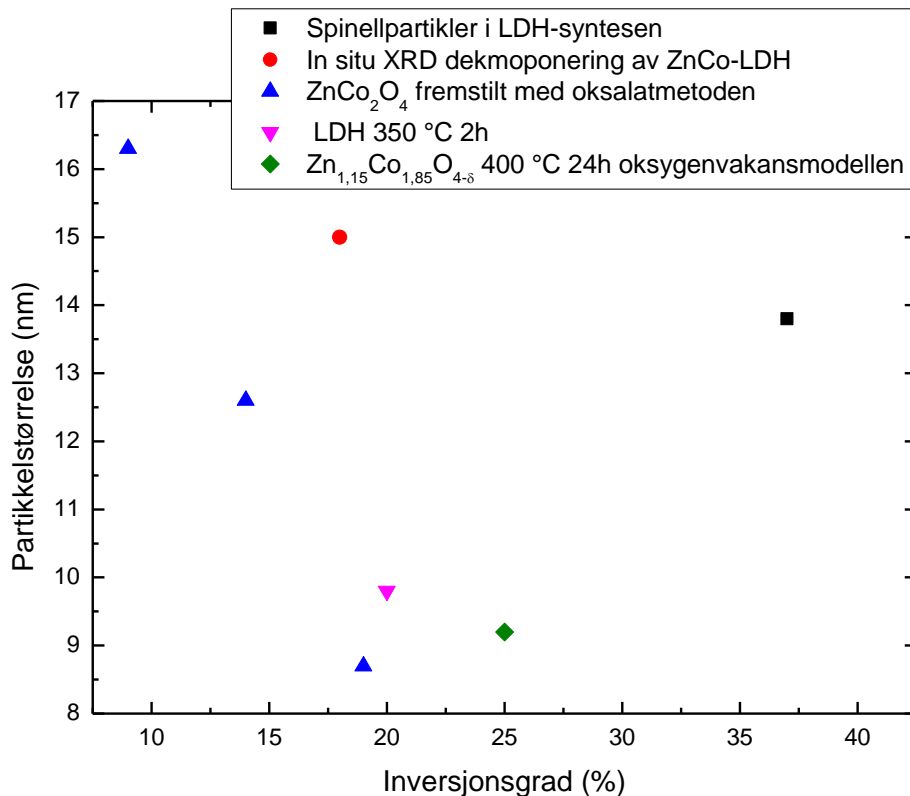
Figur 80 A-akse for spinellfasen i studerte prøver i denne studien og litteraturverdier [51, 53, 56, 111] vist som funksjon av x i $Zn_xCo_{3-x}O_4$ og holdetemperatur.

Inversjonsgraden fra de fem ulike prøvene studert med pulvernøytrondiffraksjon er vist i figur som funksjon av temperatur er vist i figur 81. Figuren viser en tydelig korrelasjon mellom inversjonsgraden og lengden på a-aksen i ZnCo_2O_4 ; med avtagende lengde på a-aksen avtar inversjonsgraden. Teoretiske beregninger av akselengden basert på ioneradiene til kobolt og sink [41, 48] er tidligere vist å gi opphav til en svært liten endring sammenlignet med de observerte forskjellene i akselengden til ZnCo_2O_4 , vist i figur 80. Disse resultatene viser blant annet at det er mulig å fremstille ulike sammensetninger med en betydelig forskjell i akselengde og inversjonsgrad.



Figur 81 Akselengde som funksjon av inversjonsgrad (andel sink i oktaederposisjon) for prøvene studert ved nøytrondiffraksjon.

5.7.2 Er inversjonsgraden synteseavhengig?



Figur 82 Inversjonsgraden i ulike prøver vist som funksjon av partikkelstørrelse.

En korrelasjon mellom inversjonsgrad og partikkelstørrelse, viss man legger korrelasjonen mellom akselengde og inversjonsgrad til grunn, kan ikke observeres for ZnCo-spinellsystemet. Spinellpartiklene som er dannet i syntesen under lav temperatur, en inversjonsgrad totalt forskjellig fra prøvene fremstilt med oksalmetoden. Dette indikerer at sammenhengen mellom inversjonsgrad og partikkelstørrelse ikke eksisterer. De tre prøvene med ZnCo₂O₄ (vist som oksalatmetoden) som er studert med nøytrondiffraksjon viser derimot en tydelig korrelasjon mellom partikkelstørrelse og inversjonsgrad. Syntesemetode, syntese- og kalsineringsstemperatur, lengden på varmebehandlingen påvirker graden av inversjon i systemet. Like resultater er funnet for inversjonsgraden i nanopartikler av ZnFe₂O₄ [66] og CoFe₂O₄ [112].

5.7.3 Inversjon i sinkrike spinellprøver, Zn_{1+x}Co_{2-x}O_{4-δ}

Det er tidligere rapportert om økt ledningsevne i tynnfiler av ZnCo-spinell som følge av ikke-støkiometriske mengder sink i filmene [24, 113]. I denne oppgaven viser nøytrondiffraksjonsdata og resultatene fra magnetmålingene en god korrelasjon, hvor den

beregnete andelen Co^{3+} i tetraederhull stemmer godt overens for resultatene for ”oksygenvakansmodellen” presentert i kapittel 4.1.3.1. Graden av Zn^{2+} på oktaederplass er som følge av ikke-støkiometrien høyere, enn andelen Co^{3+} på tetraederplass. For prøven kalsinert og varmebehandlet i 2 timer ved 350°C er inversjonsgraden, bestemt ved magnetiske målinger, å være enda større. Resultatene gir en andel Co^{3+} i tetraederhull på 19 %. Andelen Zn^{2+} som da må befinne seg i oktaederhull er 34 %. Det tas et forbehold om nøyaktigheten i magnetmålingene. Andelen Zn^{2+} på oktaederposisjon er for begge de målte prøvene derfor høyere enn for tilsvarende prøver av ZnCo_2O_4 . Dette viser at ikke-støkiometriske prøver med hensyn til sink er effektivt for å kunne styre ledningsevnen i ZnCo-spineller.

5.7.4 Ledningsevнемålinger

Det ble foretatt to ledningsevнемålinger på pellet av $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$, hvorav den ene ikke var faseren. Tidligere rapporterte resultater av ledningsevнемålinger utført med AC-impedansspektroskopi på en sintret pellet av $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$ viser en ledningsevne på $0,007\text{S/cm}$ [24]. De målte ledningsevnene på $0,000032 \pm 0,000002\text{ S/cm}$ og $0,00012 \pm 0,000002\text{ S/cm}$ for henholdsvis den varmpressede og den sintrede prøven, er derfor ca 50 og 200 ganger dårligere enn de rapporterte litteraturverdiene. I begge tilfeller var tettheten lav, noe som gjør ledningsevnen dårligere. Den varmpressede prøven hadde dekomponert til et tofase produkt av CoO og spinell. Siden CoO er en isolator [114], vil dette påvirke ledningsevneresultatene lite, selv om mengden CoO i røntgendiffraktogrammet figur 65 ser ut til å være betydelig. Avviket fra litteraturverdiene skyldes høyst trolig at måleteknikkene var ulike. Materialer med en høy korn grensemotstand er uegnet å måle med et vanlig firepunkts oppsett, AC-impedansspektroskopi er nødvendig. Den lave korn grense størrelsen observert for partikkelveksten for forbindelsen i *ex situ* studien, bekrefter således dette. For å få konsise og gode målinger må derfor bør derfra AC-impedansspektroskopi prøves. Da kan det også forsøkes å måles ledningsevne på ZnCo_2O_4 , varmebehandlet over lengre tid i det stabile området, for å se om det kan la seg gjøre å få noen fornuftige målinger.

6 Konklusjon

Nanopartikler av Co_3O_4 , $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{O}_4$, ZnCo_2O_4 og $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4,6}$ med en partikkelstørrelse på 7-15 nm er vellykket syntetisert ved utfelling av oksalater med påfølgende kalsinering ved lave temperaturer. Sitratmetoden ble funnet uegnet som metode for å fremstille ZnCo_2O_4 , da den eksoterme forbrenningsreaksjonen under kalsinering avga for mye varme som medførte en dekomponering av ZnCo_2O_4 til ZnO og koboltrik spinell.

Partikkelvekst og endringer i akselengden til forbindelsene er studert ved *ex situ* pulverrøntgendiffraksjon som funksjon av temperatur og holdetid. Med økende temperaturer og holdetider øker partikkelstørrelsen, mens akselengden for partiklene avtar. Nanopartiklene er funnet å ha en delvis invertert kationfordeling. Den observerte reduksjonen i akselengden som funksjon av termisk varmebehandling er et resultat av at inversjonsgraden i spinellene avtar.

Med synkrotronstudier av er ved SXRD kartlagt at ZnCo_2O_4 dekomponerer til ZnO og en koboltrik spinellfase ved 500 °C. Gjennom termogravimetrisk analyse og *ex situ* studien av partikkelvekst og endring i akselengde, er det funnet at årsaken til at ZnCo_2O_4 dekomponerer til et tofaseprodukt, er kobolt sin evne til å stabiliseres som treverdige ved høye temperaturer under fravær av sterkt basiske kationer.

ZnCo-LDH ble fremstilt ved samfelling av kobolt/sink med kaliumhydroksid i konstant basisk miljø ved pH 8 til en velkrystallinsk fase. Fasen er kun stabil i vann, noe som kan forklare at den tidligere ikke er rapportert. Fasen har en planavstand på 7,8 Å for et brusittlag med tilhørende anion- og vanninterlater, og det ser ut til at stablesekvensen bare består av ett lag. Strukturen er ikke fullstendig kartlagt, grunnet at dette lå utenfor ramme av prosjektet. H_2O_2 ble benyttet som oksidasjonsmiddel til å oksidere Co^{2+} til Co^{3+} , og 10 % kationene forelå som treverdige kationer i syntesen. Dette er betydelig utenfor det som regnes for det stabile området ($0,2 \leq x \leq 0,33$) for LDH.

Dekomponeringsforløpet til LDH-produktet er studert under *in situ* SXR. Braggreflekser fra en spinellfase indikerer at denne er tilstede i prøven ved romtemperatur. Spinellfasen krystalliserer videre med økende temperatur. Ved ca 180 °C kollapser LDH-fasen og en ZnO-fase krystalliserer. Ved 300 °C består produktet av nesten faseren spinell.

Den delvis inverterte kationfordelingen i nanopartikler av ZnCo_2O_4 er studert ved pulvernøytrondiffraksjon. Det er en tydelig korrelasjon mellom akselengde og inversjonsgrad. Det er også en tydelig korrelasjon mellom partikkelstørrelse og inversjonsgrad for partikler fremstilt med samme syntese metode. Spinellfasen som ble observert som en forurensing i LDH-syntesen er ved hjelp av korrelasjonen mellom akselengde og inversjonsgrad estimert å ha en tilnærmet "random" inversjonsgrad, dobbelt så stor som partiklene fremstilt ved oksalatmetoden. Det er dermed påvist at det ikke er en direkte sammenheng mellom partikkelstørrelse og inversjonsgrad. Inversjonsgraden er avhengig av syntese metode, varmebehandlingstemperatur og partikkelstørrelse.

Nanopartikler av $\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$ er metastabil som én fase opp til 400 °C. Gjennom nøytronstudier og magnetmålinger er det funnet at overstøkiometri av sink resulterer i økt andel Zn^{2+} på oktaederplass i strukturen. Det er dermed vist at det for nanopartikler er mulig å dope ZnCo_2O_4 til å øke p-ledningsevnen i materialet.

Faserene prøver av CuYO_2 er fremstilt fra yttriumoksid og kobberacetat med sitratmetoden. I denne oppgaven er det vist at yttrium og kobberoksid vil forekomme i sluttproduktet dersom disse ikke blir løst fullstendig før kompleksbinding med sitronsyre i syntesen. For å løse yttriumoksid fullstendig er det nødvendig med refluks av yttriumoksid med salpetersyre.

7 Etterord og veien videre

Gjennom arbeidet med oppgaven er det kommet fram til mange spennende funn det har vært interessant å studere videre for å forstå de bakenforliggende kjemiske mekanismene. Her diskuteres noen muligheter for videre undersøkelser som kan supplere denne studien.

Det mest opplagte å gå videre med er å karakterisere den nye syntetiserte LDH-fasen. Gjennom synkrotronrøntgendiffraksjon er det funnet at fasen har en planavstand på 7,8 Å for et brusittlag med tilhørende anion- og vanninterlater. Gjennom IR og ICP-OES vil det være mulig å kartlegge tilstedeværelsen av nitrater og kationforholdet i strukturen. Analyser med formål å finne romgruppen vil være et første steg på veien for å finne den fullstendige strukturen.

Ikke minst er dekomponeringen av LDH-fasen interessant å studere videre. LDH-fasen dekomponerer til spinell og en ZnO-aktig fase. Videre studier av ZnO-fasen, med tanke på kationfordeling er interessant. De observerte intensitetene til ZnO-fasen ble svakere og svakere, mens intensiteten til spinellfasen påtok i styrke. Noe må skje med ZnO-fasen? Trolig vil videre studier av dette dekomponeringsforløpet bidra til å kartlegge noen av årsakene til den observerte partikkelveksten, nukleeringen og metastabiliteten til spinellfasen.

Synkrotrondiffraksjon har gitt klare indikasjoner på at prøver av ikke-støkiometriske ZnCo-spinell foreligger som et énfaseprodukt. For å forstå denne metastabiliteten som observeres for små partikkelstørrelser og lave temperaturer, foreslå en mer systematisk kartlegging med ulike sammensetning i det metastabile området som studeres som funksjon av temperatur og holdetider. Dette kan antakelig også gi informasjon om defektsituasjonen i strukturen. En utstrakt Rietveldanalyse kan også utføres.

8 Referanser

1. Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.), *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007*. 2007, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.: Cambridge University Press,.
2. *Copenhagen Accord in United Nations Climate Change Conference 2009*. 2009.
3. IEA, *World Energy Outlook 2012*. 2012: OECD Publishing.
4. IEA, *World Energy Outlook 2011*. 2011: OECD Publishing.
5. Nelson, J., *the Physics of Solar Cells*. 2004, London: Imperial College Press.
6. Granqvist, C.G., *Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007. **91**(17): p. 1529-1598.
7. *Transparent conducting film, ASI THRU Glass 2013* [cited 2013 29.05]; Available from:
http://en.wikipedia.org/wiki/Transparent_conducting_oxide#Transparent_conducting_oxides.
8. Beyer, W., J. Hüpkes, and H. Stiebig, *Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics*. *Thin Solid Films*, 2007. **516**(2–4): p. 147-154.
9. <http://www.storm.no/nyheter/stormno-paa-ipad-3358803.html>. 22.04.2013.
10. Antonio Facchetti, T.J.M., *Transparent electronics : from synthesis to applications*. 2010: John Wiley & Sons Ltd.
11. <http://www.yankodesign.com/2010/11/17/i-can-see-through-your-juice/>. 22.04.2013.
12. <http://www.smlys.no/9Swp1QYM.ips>. 22.04.2013.
13. Badecker, K., *Ann. Phys (Leipzig)*, 1907. **22**: p. 749.
14. Minami, T., *Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes*. *Semiconductor Science and Technology*, 2005. **20**(4): p. S35.
15. Kawazoe, H., Yasukawa, Masahiro, Hyodo, Hiroyuki, Kurita, Masaaki, Yanagi, Hiroshi, Hosono, Hideo, *P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂*. *Nature*, 1997. **389**(6654): p. 939-342.
16. Chen, D.-H. and X.-R. He, *Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method*. *Materials Research Bulletin*, 2001. **36**(7–8): p. 1369-1377.
17. Chattopadhyay, A.N.B.a.K.K., *Reactive Sputter Deposition*. 2008, Berlin: Springer-Verlag.
18. Ozgur, U., et al., *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. *Journal of Applied Physics*, 2005. **98**(4): p. 041301.
19. Luka, G., et al., *Transparent and conductive undoped zinc oxide thin films grown by atomic layer deposition*. *physica status solidi (a)*, 2010. **207**(7): p. 1568-1571.
20. Maksimov, O., *Recent Advances and Novel Approaches of P-Type Doping of Zinc Oxide*. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2010. **24**(1-2): p. 26-34.
21. Zhao, L., *Development on transparent conductive ZnO thin films doped with various impurity elements*. *Rare metals*, 2011. **30**(2): p. 175.
22. Granqvist, C.G. and A. Hultåker, *Transparent and conducting ITO films: new developments and applications*. *Thin Solid Films*, 2002. **411**(1): p. 1-5.
23. Chen, H.-Y. and J.-H. Wu, *Transparent conductive CuFeO₂ thin films prepared by sol-gel processing*. *Applied Surface Science*, 2012. **258**(11): p. 4844-4847.

24. Perkins, J.D., et al., *Inverse design approach to hole doping in ternary oxides: Enhancing p-type conductivity in cobalt oxide spinels*. Physical Review B, 2011. **84**(20): p. 205207.
25. Shannon, R.D., D.B. Rogers, and C.T. Prewitt, *Chemistry of noble metal oxides. I. Syntheses and properties of ABO₂ delafossite compounds*. Inorganic Chemistry, 1971. **10**(4): p. 713-718.
26. Ingram, B.J., et al., *Transport and Defect Mechanisms in Cuprous Delafossites. I. Comparison of Hydrothermal and Standard Solid-State Synthesis in CuAlO₂*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(26): p. 5616-5622.
27. Ingram J. Brian, B.J.H., Nikolas W. Hrabec, and Thomas O. Mason, *Transport and Defect Mechanisms in Cuprous Delafossites. 2. CuScO₂ and CuYO₂*. Chemistry of materials, 2004. **16**(26): p. 5623.
28. Ingram, B.J.a., M.I. Bertonia, K.R. Poeppelmeierb, T.O. Mason, *Point defects and transport mechanisms in transparent conducting oxides of intermediate conductivity*. Thin solid films, 2005. **486**(1-2): p. 86.
29. Benko, F. and Benko, *The optical bandgap and band-edge positions of semiconducting p-type copper yttrium oxide (CuYO₂)*. Canadian Journal of Physics, 1985. **63**(10): p. 1306.
30. Zhao, Q., *Preparation and electrical and optical properties of CuScO₂:Mg (4.5%) films in quartz by rf sputtering International Symposium on Photonic Glass (ISPG 2002)*. Proceedings of SPIE--the international society for optical engineering, 2003. **5061**(Photonic Glass (ISPG 2002)): p. 248.
31. Manoj, R., et al., *Effect of oxygen intercalation on properties of sputtered CuYO₂ for potential use as p-type transparent conducting films*. Bulletin of Materials Science, 2008. **31**(1): p. 49-53.
32. Nishio, K., et al., *Preparation of Delafossite CuYO₂ by Metal-citric Acid Complex Decomposition Method*. MRS Online Proceedings Library, 2009. **1166**: p. null-null.
33. Cava, R. and Cava, *Lanthanum cuprate (LaCuO_{2.5+x}) and yttrium cuprate (YCuO_{2.5+x}) delafossites: materials with triangular Cu²⁺ planes*. Journal of Solid State Chemistry, 1993. **104**(2): p. 437.
34. Kato, S., et al., *Oxygen storage capacity of delafossite-type CuLnO₂ (Ln = La, Y) and their stability under oxidative/reductive atmosphere*. Solid State Sciences, 2012. **14**(1): p. 177-181.
35. Bjørheim, T.S., et al., *H and Li Related Defects in ZnO and Their Effect on Electrical Properties*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(44): p. 23764-23772.
36. Volnianska, O., et al., *Theory of doping properties of Ag acceptors in ZnO*. Physical Review B, 2009. **80**(24): p. 245212.
37. Myers, M.A., et al., *High quality p-type Ag-doped ZnO thin films achieved under elevated growth temperatures*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2012. **24**(14): p. 145802.
38. Oba, F., et al., *Point defects in ZnO: an approach from first principles*. Science and Technology of Advanced Materials, 2011. **12**(3): p. 034302.
39. Mizoguchi, H., et al., *ZnRh₂O₄: A p-type semiconducting oxide with a valence band composed of a low spin state of Rh³⁺ in a 4d⁶ configuration*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(7): p. 1207-1209.
40. Paudel, T.R., et al., *Asymmetric cation nonstoichiometry in spinels: Site occupancy in Co₂ZnO₄ and Rh₂ZnO₄*. Physical Review B, 2011. **84**(6): p. 064109.
41. Navrotsky, H.S.C.O.N.a.A., *Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution*. American Mineralogist, 1983. **68**: p. 181-194.

42. West, A.R., *Solid State Chemistry and its applications*. 1984, Aberdeen: John Wiley & sons.
43. Sawatzky, G.A., F.V.D. Woude, and A.H. Morrish, *Cation Distributions in Octahedral and Tetrahedral Sites of the Ferrimagnetic Spinel CoFe₂O₄*. *Journal of Applied Physics*, 1968. **39**(2): p. 1204-1205.
44. Bordeneuve, H., et al., *Structural variations and cation distributions in Mn_{3-x}Co_xO₄ (0 ≤ x ≤ 3) dense ceramics using neutron diffraction data*. *Solid State Sciences*, 2010. **12**(3): p. 379-386.
45. Ivanov, V.G., et al., *Short-range B-site ordering in the inverse spinel ferrite NiFe₂O₄*. *Physical Review B*, 2010. **82**(2).
46. Orgel, J.D.D.a.L.E., *Electronic properties of transition-metal oxides-I*. *J. Phys. Chem. Solids*, Pergamon Press 1957. **3**: p. 20-29.
47. Shannon, R.D. and C.T. Prewitt, *Revised values of effective ionic radii*. *Acta Crystallographica Section B*, 1970. **26**(7): p. 1046-1048.
48. Shannon, R., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. *Acta Crystallographica Section A*, 1976. **32**(5): p. 751-767.
49. Song, I., *Growth and electrical properties of spinel-type ZnCo₂O₄ thin films by reactive magnetron sputtering*. *한국재료학회지*, 2003. **13**(8): p. 519.
50. Kim, H.J., et al., *Electrical and magnetic properties of spinel-type magnetic semiconductor ZnCo₂O₄ grown by reactive magnetron sputtering*. *Journal of Applied Physics*, 2004. **95**(11): p. 7387-7389.
51. Perry, N.H., et al., *Co₃O₄-Co₂ZnO₄ spinels: The case for a solid solution*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012. **190**(0): p. 143-149.
52. Peshev, P., A. Toshev, and G. Gyurov, *Preparation of high-dispersity MCo₂O₄ (M = magnesium, nickel, zinc) spinels by thermal dissociation of coprecipitated oxalates*. *Materials research bulletin*, 1989. **24**(1): p. 33.
53. Konstantinov, K.K.a., *On the cationic distribution in zinc-cobalt oxide spinels*. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1993. **5**: p. 9287-9294.
54. Wei, X., D. Chen, and W. Tang, *Preparation and characterization of the spinel oxide ZnCo₂O₄ obtained by sol-gel method*. *Materials Chemistry and Physics*, 2007. **103**(1): p. 54-58.
55. Peiteado, M., A.C. Caballero, and D. Makovec, *Thermal evolution of ZnCo₂O₄ spinel phase in air*. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2010. **118**(1377): p. 337-340.
56. K. PETROV, L.M., R. IONCHEVA, *Preparation of zinc cobaltites by thermal decomposition of mixed zinc(II)-cobalt(II) hydroxonitrates*. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS* 1985. **4**: p. 711-714.
57. Ferreira, T.A.S., et al., *Structural and morphological characterization of FeCo₂O₄ and CoFe₂O₄ spinels prepared by a coprecipitation method*. *Solid State Sciences*, 2003. **5**(2): p. 383-392.
58. Shizuya, M., M. Isobe, and E. Takayama-Muromachi, *Structure and properties of the CaFe₂O₄-type cobalt oxide CaCo₂O₄*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007. **180**(9): p. 2550-2557.
59. Manthiram, S.C.a.A., *Synthesis and Electrochemical properties of LiCo₂O₄ spinel cathodes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002. **14** (2): p. A162-A166.
60. O'Neill, H.S.C. and W.A. Dollase, *Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements: MgCr₂O₄, ZnCr₂O₄, Fe₃O₄ and the temperature dependence of the cation distribution in ZnAl₂O₄*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1994. **20**(8): p. 541-555.

61. Cossee, P., *Structure and magnetic properties of Co₃O₄ and ZnCo₂O₄*. Recueil, 1956: p. 1089-1096.
62. Schiessl, W., et al., *Magnetic properties of the ZnFe₂O₄ spinel*. Physical Review B, 1996. **53**(14): p. 9143-9152.
63. Makovec, D. and M. Drofenik, *Non-stoichiometric zinc-ferrite spinel nanoparticles*. Journal of Nanoparticle Research, 2008. **10**(1): p. 131-141.
64. Rath, C., et al., *Dependence on cation distribution of particle size, lattice parameter, and magnetic properties in nanosize Mn²⁺/Zn ferrite*. Journal of Applied Physics, 2002. **91**(4): p. 2211-2215.
65. Arulmurugan, R., et al., *Effect of zinc substitution on Co-Zn and Mn-Zn ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005. **288**(0): p. 470-477.
66. Blanco-Gutierrez, V., et al., *Neutron diffraction study and superparamagnetic behavior of ZnFe₂O₄ nanoparticles obtained with different conditions*. Journal of Solid State Chemistry, 2011. **184**(7): p. 1608-1613.
67. Li, F.S., et al., *Site preference of Fe in nanoparticles of ZnFe₂O₄*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004. **268**(3): p. 332-339.
68. Zélis, P.M., et al., *Structural and magnetic study of zinc-doped magnetite nanoparticles and ferrofluids for hyperthermia applications*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013. **46**(12): p. 125006.
69. Kumar, S., et al., *Monodisperse Co, Zn-Ferrite nanocrystals: Controlled synthesis, characterization and magnetic properties*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012. **324**(22): p. 3683-3689.
70. Makovec, D., et al., *The structure of compositionally constrained zinc-ferrite spinel nanoparticles*. Journal of Nanoparticle Research, 2011. **13**(4): p. 1781-1790.
71. Banerjee, B.G.S.a.S.K., *Solide State Electronic Devices sixth edition*. 2010, Upper Saddle River, New Jersey: Pearson Prentice Hall.
72. Newhouse, P.F., et al., *High electron mobility W-doped In₂O₃ thin films by pulsed laser deposition*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(11): p. 112108.
73. Norby, P.K.a.T., *Defects and Transport in Crystalline Solids*. 2012, University of Oslo.
74. Haglund Jr, R.F., B.J. Lawrie, and R. Mu, *Coupling of photoluminescent centers in ZnO to localized and propagating surface plasmons*. Thin Solid Films, 2010. **518**(16): p. 4637-4643.
75. Ulrich Schubert, N.H., *Synthesis of Inorganic Materials, Second, Revised and Updated Edition*. 2005: Die Deutsche Bibliothek.
76. Goya, G.F. and H.R. Rechenberg, *Ionic disorder and Néel temperature in ZnFe₂O₄ nanoparticles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999. **196-197**(0): p. 191-192.
77. Oliver, S.A., et al., *Large zinc cation occupancy of octahedral sites in mechanically activated zinc ferrite powders*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(19): p. 2761-2763.
78. Blum, J.B. and S.R. Gurkovich, *Sol-gel-derived PbTiO₃*. Journal of Materials Science, 1985. **20**(12): p. 4479-4483.
79. Rives, V. and M.a. Angeles Ulibarri, *Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates*. Coordination Chemistry Reviews, 1999. **181**(1): p. 61-120.
80. Hofmeister, W. and H.V. Platen, *Crystal Chemistry and Atomic Order in Brucite-related Double-layer Structures*. Crystallography Reviews, 1992. **3**(1): p. 3-26.

81. Woo, M.A., et al., *Mixed valence Zn-Co-layered double hydroxides and their exfoliated nanosheets with electrode functionality*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(12): p. 4286-4292.
82. Zhao, X., et al., *From Layered Double Hydroxides to ZnO-based Mixed Metal Oxides by Thermal Decomposition: Transformation Mechanism and UV-Blocking Properties of the Product*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(13): p. 3933-3942.
83. Karthikeyan, J., et al., *Manuscript in preparation*. 2013: UiO.
84. Umberto Costantino*, F.M., Morena Nocchetti, and Riccardo Vivani, *New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds 2 Characterisation and Properties of the Obtained Materials*. Eur. J. Inorg. Chem., 1998: p. 1439-1446.
85. Karthikeyan, J., *Manuscript in preparation*. 2013: UiO.
86. Wang, S.-L. and P.-C. Wang, *In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **292**(2-3): p. 131-138.
87. Campbell, S.A., *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*. Vol. Second edition. 2001, Oxford: OXFORD UNIVERSITY PRESS.
88. Bragg, W.L., *The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal*. Proc. Cambridge Philos. Soc., 1912. **17**.
89. Laue, M.V., *Röntgenstrahl-Interferenzen*. J. W. Edwards: p. 375.
90. http://en.wikipedia.org/wiki/Bragg's_law. 13.04.2013.
91. Scherrer, P., *Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of Rontgen rays*. Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, 1918. **96**.
92. <http://beamteam.usask.ca/beamteam-research/advanced-light-source.html>. 17.04.2013.
93. http://en.wikipedia.org/wiki/File:Esrf_grenoble.jpg. 16.04.2013.
94. http://www.ife.no/no/ife/ife_nyheter/2013/studenter-laerer-om-noytronspredning-i-jeep-ii-reaktoren. 16.04.2013.
95. http://www.ife.no/en/ife/ife_images/news/Oldalbum/PUS-StorHy/image_view_fullscreen. 17.04.2013.
96. <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/index.html>. 11.04.2013.
97. Fitch, J.K.C.a.A.N., *Powder Diffraction Theory and Practice*. 2008, Cambridge The Royal Society of Chemistry.
98. Rietveld, H., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography, 1969. **2**(2): p. 65-71.
99. Rietveld, H.M., *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*. Acta Crystallographica, 1967. **22**(1): p. 151-152.
100. Young, R.A., *The Rietveld Method*. 1993, Oxford: Oxford University Press.
101. L. B. McCusker, R.B.V.D., D. E. Cox, D. LouËrd and P. Scardie, *Rietveld refinement guidelines*. J. Appl. Cryst., 1999. **32**: p. 36-50.
102. Pawley, G., *Unit-cell refinement from powder diffraction scans*. Journal of Applied Crystallography, 1981. **14**(6): p. 357-361.
103. Le, B.A., H. Duroy, and J.L. Fourquet, *The ab-initio structure determination of lithium antimony tungstate (LiSbWO6) by x-ray powder diffraction*. Mater. Res. Bull., 1988. **23**(3): p. 447-52.
104. samtaler med personell på SNBL, G., Frankrike. Feb 2013.
105. Kustova, G.N., et al., *IR spectroscopic investigation of cation distribution in Zn-Co oxide catalysts with spinel type structure*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000. **158**(1): p. 293-296.

106. Britto, S., et al., *Solution decomposition of the layered double hydroxide (LDH) of Zn with Al*. Solid State Sciences, 2007. **9**(3–4): p. 279-286.
107. Abrahams, S.C., Bernstein, J.L., *Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO*. Acta Crystallographica B, 1969. **25**: p. 1233-1236.
108. Kumpf, C., *Structure determination of very small (1–5 nm) nano-particles*. Applied Physics A, 2006. **85**(4): p. 337-343.
109. Straumal, B.B., et al., *Increase of Co solubility with decreasing grain size in ZnO*. Acta Materialia, 2008. **56**(20): p. 6246-6256.
110. Wan, J., H. Li, and K. Chen, *Synthesis and characterization of Fe₃O₄@ZnO core–shell structured nanoparticles*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **114**(1): p. 30-32.
111. Robin, J., *The constitution and the stability of several solid solutions based on cobalt oxide*. Ann. de Chim. (Paris), 1955. **12** (10).
112. Gyergyek, S., et al., *Influence of synthesis method on structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles*. Journal of Nanoparticle Research, 2010. **12**(4): p. 1263-1273.
113. Zakutayev, A., et al., *Cation off-stoichiometry leads to high p-type conductivity and enhanced transparency in Co₂ZnO₄ and Co₂NiO₄ thin films*. Physical Review B, 2012. **85**(8): p. 085204.
114. Zheng, H., *Electronic structure of CoO*. Physica B: Condensed Matter, 1995. **212**(2): p. 125-138.

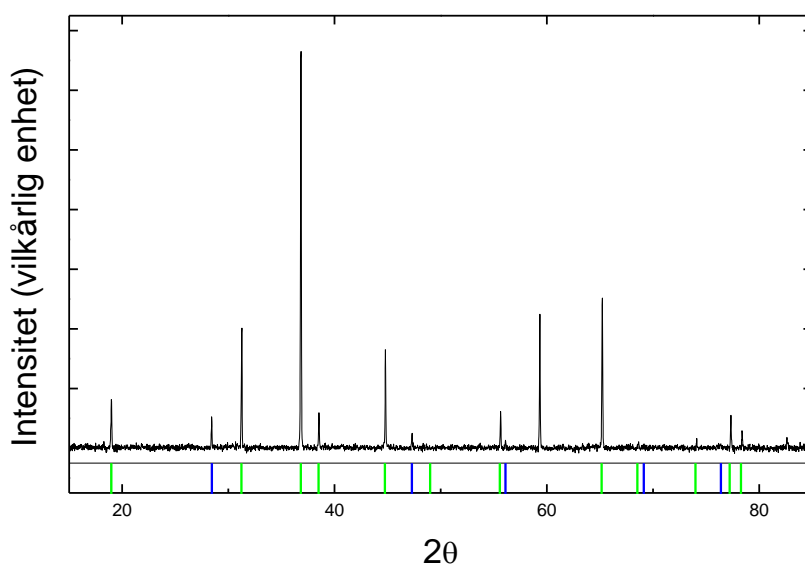
Vedlegg 1 Bestemmelse av formelvekt

Bestemmelse av formelvekt for Kobolt(II)Acetat tetrahydrat.

	Skål 1	Skål 2	Skål 3	Skål 4
1.veing	27,5979	29,6702	27,1727	27,8337
2.veing	27,6002	29,6721	27,1728	27,8331
Differanse	-0,0023	-0,0019	-0,0001	0,0006
Skål tom	27,6045	29,6746	27,171	27,8375
Skål med CoAc	30,7171	33,0484	30,9495	30,9212
Stoffvekt CoAc, hydratisert	3,1126	3,3738	3,7785	3,0837
Skål med CoAc og kvartsull	31,5456	34,094	31,8506	31,8769
Vekt kvartsull	0,8285	1,0456	0,9011	0,9557
vekt etter varmebehandling CoAc	29,4343	31,8048	29,2976	29,7838
2. varmebehandling	29,438	31,81	29,2993	29,7894
3. varmebehandling	29,4342	31,807	29,2918	29,7827
<i>DIFF 1 og 3. gang</i>	0,0001	-0,0022	0,0058	0,0011
Vekt av Co ₃ O ₄	1,0056	1,0871	1,2237	0,995
Stoffmengde Co ₃ O ₄	0,00418	0,00451	0,00508	0,00413
Formelvekt	248,446	249,1058	247,844	248,7614
Gjennomsnitt +/- st.avvik	248,5393	0,536		

Tabell 15. Målte verdier og utregning for bestemmelse av formelvekt for Coacetat tetrahydrat.

XRD-diffraktogram som bekrefter fasen Co₃O₄.



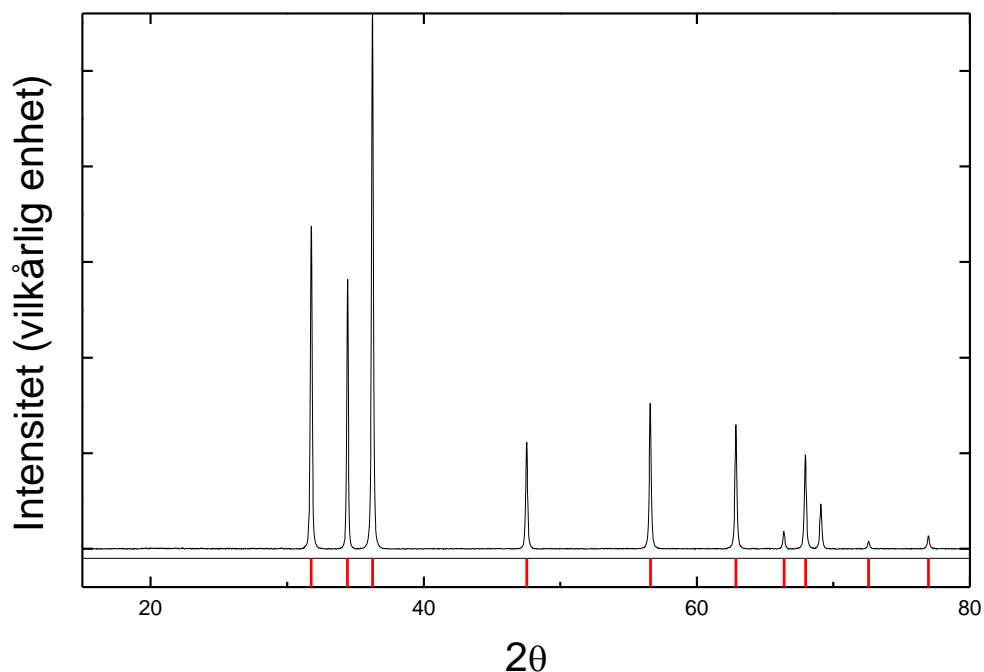
Figur 83. XRD-diffraktogram av kalsinert Coacetat tetrahydrat etter formelvektbestemmelse ved 800°C. De blå linjene marker Si-fase og de grønne linjene Co₃O₄-fase fra pdf-kort. Diffraktogrammet viser faserent Co₃O₄.

Bestemmelse av formelvekt for zinkacetat dihydrat.

	Skål 1	Skål 2	Skål 3	Skål 4
Dag 1	30,9463	26,842	30,9397	31,9554
dag 2	30,9457	26,8436	30,9426	31,953
Differanse dag	-0,0006	0,0016	0,0029	-0,0024
Skål tom	30,9492	26,8458	30,9463	31,958
Skål med ZnAc	34,1835	29,9735	34,0096	35,0418
Stoffvekt ZnAc, hydratisert	3,2343	3,1277	3,0633	3,0838
Skål med ZnAc og kvartsull	34,6786	30,7391	34,4219	35,5378
Vekt kvartsull	0,4951	0,7656	0,4123	0,496
vekt etter varmebehandling	32,6425	28,7704	32,4937	33,5951
Vekt av ZnO	1,2017	1,1612	1,1388	1,1461
Stoffmengde ZnO	0,014767	0,014269	0,013994	0,014083
Formelvekt, test:	219,0292	219,1976	218,9071	218,9684
Gjennomsnitt +/- Stavvik	219,0255	0,125056		

Tabell 16 Målte verdier og utregning for bestemmelse av formelvekt for zinkacetat dihydrat.

XRD-diffraktogram som bekrefter faseren ZnO.



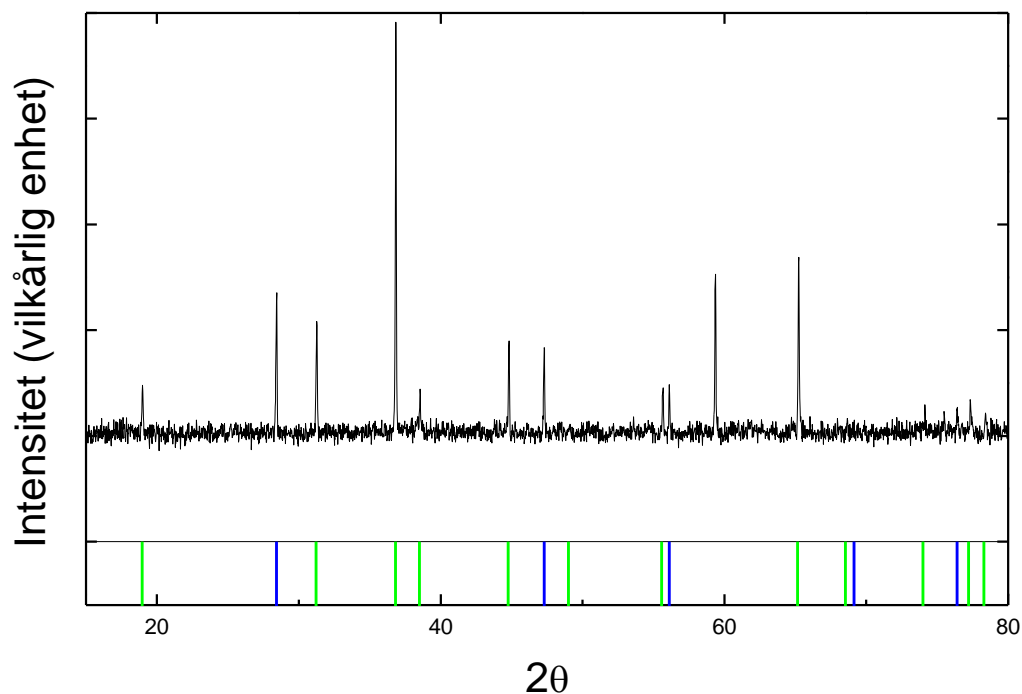
Figur 84. XRD-diffraktogram av kalsinerte Znacetat dihydrat etter formelvektbestemmelse ved 600°C. De røde linjene markerer refleksene til ZnO fra PDF-kort. Diffraktogrammet viser faserent ZnO

Formelvektbestemmelse av Kobolt(II)nitrat heksahydrat

	Skål 1	Skål 2	Skål 3	Skål 4
1. veiing	34,6864	31,8157	24,1147	32,5851
2. veiing	34,6878	31,8169	24,116	32,586
Differanse	-0,0014	-0,0012	-0,0013	-0,0009
Skål tom	34,688	31,8172	24,1161	32,5865
Skål med CoNit	38,3697	35,7032	27,3527	36,4088
Stoffvekt CoNit, hydratisert	3,6817	3,886	3,2366	3,8223
Skål med CoNit og kvartsull	38,4807	35,8394	27,4577	36,6212
Vekt kvartsull	0,111	0,1362	0,105	0,2124
vekt etter varmebehandling	35,8048	33,0141	25,1041	33,8455
CoAc				
2. varmebehandling	35,8034	33,0124	25,1028	33,8432
Differanse	0,0014	0,0017	0,0013	0,0023
Vekt av Co3O4	1,0074	1,0622	0,8844	1,048
Stoffmengde Co3O4	0,004184	0,004411	0,003673	0,004352
Formelvekt	293,35	293,65	293,75	292,75
Gjennomsnitt +/- st.avvik	293,37	0,45		

Tabell 17 Målte verdier og utregning for bestemmelse av formelvekt for CoNitrat heksahydrat.

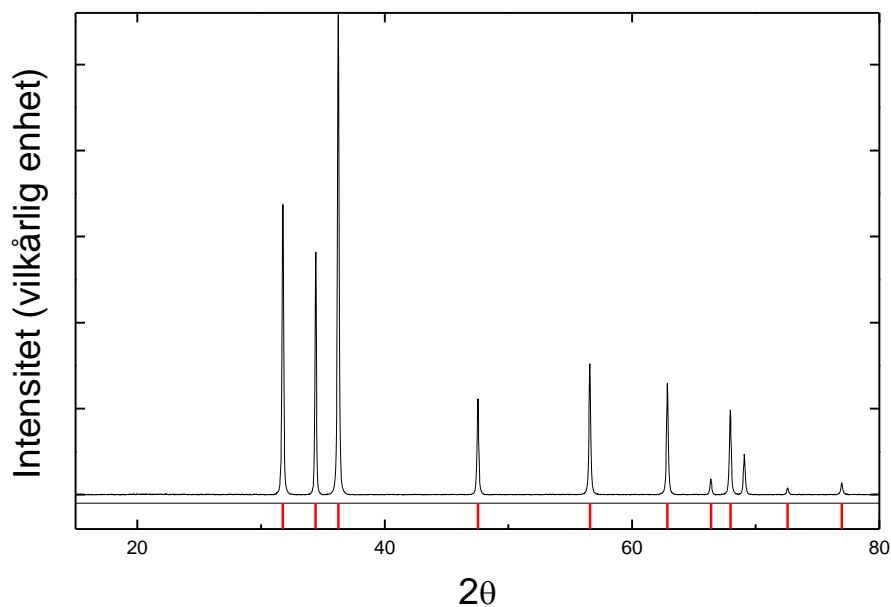
XRD-diffraktogram som bekrefter fasen Co_3O_4 .



Figur 85 XRD-diffraktogram av kalsinert Co(II)nitrat heksahydrat etter formelvektbestemmelse ved 800°C . De blå linjene marker Si-fase og de grønne linjene Co_3O_4 -fase fra pdf-kort. Diffraktogrammet viser faserent Co_3O_4 .

1. veiing	30,9439	26,8415	27,2534	31,9505
2. veiing	30,9444	26,8418	27,2536	31,9505
Differanse	-0,0005	-0,0003	-0,0002	0
Skål tom	30,9445	26,8424	27,2544	31,9512
Skål med ZnNit	34,3544	30,4121	31,3938	37,6798
Stoffvekt ZnNit, hydratisert	3,4099	3,5697	4,1394	5,7286
Skål med ZnNit og kvartsull	34,4507	30,4804	31,5462	37,7861
Vekt kvartsull	0,0963	0,0683	0,1524	0,1063
vekt etter varmebehandling ZnNit	31,9582	27,8614	28,5188	33,5966
2. varmebehandling	31,9557	27,8593	28,5164	33,5939
Differanse	0,0025	0,0021	0,0024	0,0027
Vekt av ZnO	0,918	0,9516	1,113	1,5398
Stoffmengde ZnO	0,01128	0,01169	0,01368	0,01892
Formelvekt	302,29	305,28	302,66	302,76
Gjennomsnitt +/- st.avvik	302,57	0,25		

Tabell 18. Målte verdier og utregning for bestemmelse av formelvekt for ZnNitrat. Skål 2 utelatt fra beregningen fordi det ble funnet ZnO på utsiden av skålen.

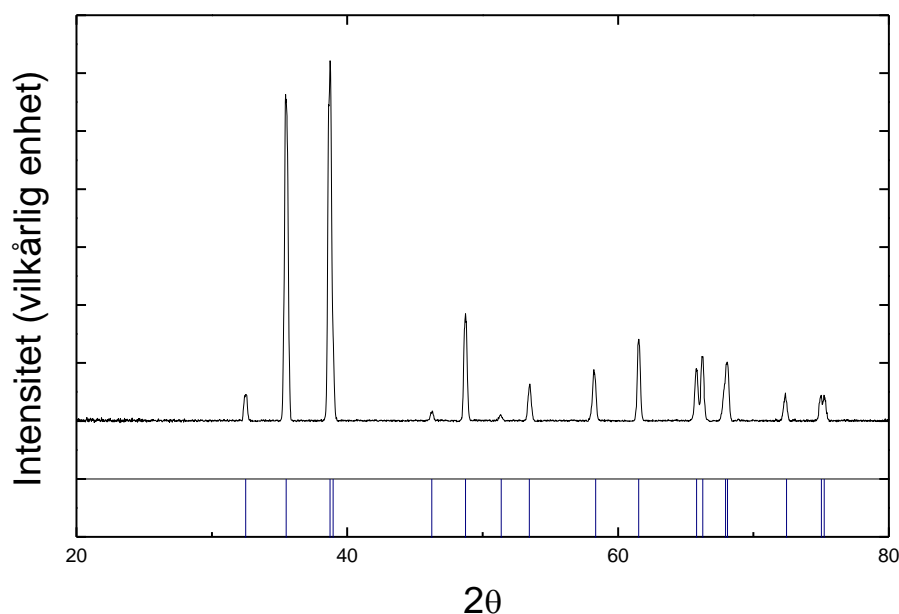


Figur 86 XRD-diffraktogram av kalsinert Znnitrat heksahydrat etter formelvektbestemmelse ved 600°C. De røde linjene markerer refleksene til ZnO fra PDF-kort. Diffraktogrammet viser faserent ZnO

Formelvektbestemmelse av CuAcetat monohydrat

	Skål 1	Skål 2	Skål 3	Skål 4
1. veiing	28,6868	27,7502	27,6309	27,1854
2. veiing	28,6866	27,7507	27,6312	27,1854
Differanse	0,0002	-0,0005	-0,0003	0
Skål tom	28,6871	27,7502	27,6312	27,1859
Skål med CuAc	31,3338	30,5826	30,6648	30,0053
Stoffvekt CuAc, hydratisert	2,6467	2,8324	3,0336	2,8194
Skål med CuAc og kvartsull	31,7741	30,9953	31,217	30,5673
Vekt kvartsull	0,4403	0,4127	0,5522	0,562
Vekt etter varmebehandling CuAc	30,1779	29,2853	29,3772	28,8648
2. varmebehandling	30,1779	29,2857	29,378	28,8648
Differanse	0	-0,0004	-0,0008	0
Vekt av CuAc	1,0508	1,1224	1,1941	1,1174
Stoffmengde CuAc	0,01321	0,01411	0,01501	0,01405
Formelvekt	200,36	200,74	202,09	200,71
Gjennomsnitt +/- st.avvik	200,60	0,21		

Tabell 19. Målte verdier og utregning for bestemmelse av formelvekt for CuAcetat monohydrat. Skål 3 utelatt fra beregningene av formelvekt fordi kvartsulla ble funnet svært svart, som tyder på at noe av stoffet har forlatt skålen, i samsvar med vektobservasjon.



Figur 87 XRD-diffraktogram av kalsinert kobberacetat monohydrat etter formelvektbestemmelse ved 800°C. De mørke blå linjene markerer refleksene til CuO fra PDF-kort. Diffraktogrammet viser faserent CuO.

Vedlegg 2: Oversikt over Braggreflekser med tilhørende relative intensiteter

Braggreflekser fra ZnO med deres relative intensiteter

Cr : 2.2897		Cu Ka1 : 1.540598		åv@ : 0.50486	
2th	I	2th	I	2th	I
47.993	57	31.761	57	10.289	57
52.164	44	34.413	44	11.126	44
55.071	100	36.245	100	11.701	100
73.593	23	47.534	23	15.178	23
89.599	32	56.602	32	17.876	32
101.622	29	62.865	29	19.680	29
108.906	4	66.384	4	20.670	4
112.339	23	67.962	23	21.108	23
114.913	11	69.109	11	21.424	11
123.188	2	72.574	2	22.366	2
135.301	4	76.968	4	23.534	4
151.283	1	81.358	1	24.667	1
		89.605	7	26.703	7
				27.451	3
				28.033	6
				28.776	4
				29.710	2
				29.959	5
				30.632	1
				31.218	3
				32.319	8
				33.239	4
				33.829	1
				35.101	3
				35.442	1
				35.694	2
				36.199	3

Braggreflekser fra $\text{ZnCO}_3\cdot\text{O}_4$ med deres relative intensiteter

Cr Ka1 : 2.28970		Cu Ka1 : 1.540598		Åv@ : 0.50486	
2th	I	2th	I	2th	I
28.345	10	18.964	10	6.189	10
47.153	35	31.223	35	10.119	35
55.976	100	36.813	100	11.879	100
58.677	9	38.498	9	12.404	9
68.904	18	44.746	18	14.331	18
76.094	1	48.998	1	15.620	1
87.719	12	55.576	12	17.576	12
94.631	35	59.287	35	18.656	35
106.302	35	65.152	35	20.325	35
113.615	1	68.535	1	21.266	1
126.867	3	73.997	3	22.748	3
136.065	8	77.216	8	23.598	8
139.535	5	78.295	5	23.880	5
157.010	2	82.500	2	24.957	2
		85.633	1	25.738	1
		90.826	4	26.993	4
		93.940	11	27.720	11
				28.893	4
				30.690	2
				31.343	7
				31.548	2
				32.385	2

Braggreflekser fra CuYO_2 med deres relative intensiteter; heksagonal, rombohedral

Cu: 1.5406		
2th	I	f
15.499	18	
29.259	9	
30.307	51	
31.313	27	
33.287	100	
37.768	4	
43.398	16	
47.746	1	
49.852	8	
51.904	29	
54.507	3	
56.994	24	
60.705	1	
61.306	4	
61.883	17	
63.067	12	
64.769	4	
65.331	3	
65.947	1	
69.896	3	
73.163	2	
74.836	1	
80.706	6	
82.242	1	
83.883	2	
84.405	2	
84.843	1	
85.986	8	
87.528	1	
88.036	6	
88.607	1	

Cu: 1.5406		
2th	I	f
15.520	12	
31.111	100	
31.313	20	
36.132	40	
39.527	7	
51.880	30	
52.144	25	
54.507	3	
61.757	12	
61.858	18	
62.084	18	
64.846	7	
65.306	3	
67.133	1	
76.665	7	
84.813	10	
85.164	6	
85.457	3	
87.618	6	
88.036	8	

Vedlegg 3 Oversikt over fremstilte prøver

Oversikt over prøver fremstilt med oksalatmetoden

Prøvenummer	Forbindelse
Prøve 1	ZnCo_2O_4
prøve 2	ZnCo_2O_4
Prøve 3	ZnCo_2O_4
Prøve 4	ZnCo_2O_4
Prøve 5	ZnCo_2O_4
Prøve 6	ZnCo_2O_4
Prøve 7	$\text{Zn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{O}_4$
Prøve 8	$\text{Zn}_{1,15}\text{Co}_{1,85}\text{O}_{4-\delta}$
Prøve 9	ZnCo_2O_4
Prøve 10	ZnCo_2O_4
Prøve 11	Co_3O_4
Prøve 12	$\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$
Prøve 13	$\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$
Prøve 14	Co_3O_4
Prøve 15	$\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$
Prøve 16	ZnCo_2O_4

Alle fremstilt på lik måte

Oversikt over prøver fremstilt med sitratmetoden (ZnCo_2O_4)

Prøve	Kommentar	Avbrenningstemp [°C]	Kalsinering [°C]	Faseren ved XRD
Prøve 1	Feil støkiometri	450	1000 24 h	Utfelling CoO, ZnO,
Prøve 2	Normale betingelser	450	800 48 h	Nei, ZnO tilstede
Prøve 3	Noe dekomp under syn.	450	800 48 h	Nei, ZnO tilstede
Prøve 4	Normale betingelser	450	ingen	Faseuren uorg forløper, ZnO
Prøve 5	Normale betingelser Prøve deles i 2	450	600 x 48hx2 700 x 48hx2	Nei, ZnO tilstede Nei, ZnO tilstede
Prøve 6	Normale betingelser Prøve deles i 2	450	800 x 48hx2 900 x 48hx2	Nei, ZnO tilstede Nei, ZnO tilstede
Prøve 7	O ₂ -atmosfære benyttet	450	600 x 48 x2 i O ₂ - atm	Nei, ZnO tilstede
Prøve 8	Normale bet, ikke benyttet videre			Ikke undersøkt
Prøve 9	1/3 mengde sitronsyre	300 i O ₂ -atm		Nei, ZnO tilstede
Prøve 10	½ mengde sitronsyre			Ikke undersøkt
Prøve 11	Normale bet	350		Nei, ZnO tilstede
Prøve 12	Uten HNO ₃	350		Nei, ZnO tilstede

Tabell 20 Prøvenummer ikke i henhold til numrene brukt i oppgaven.

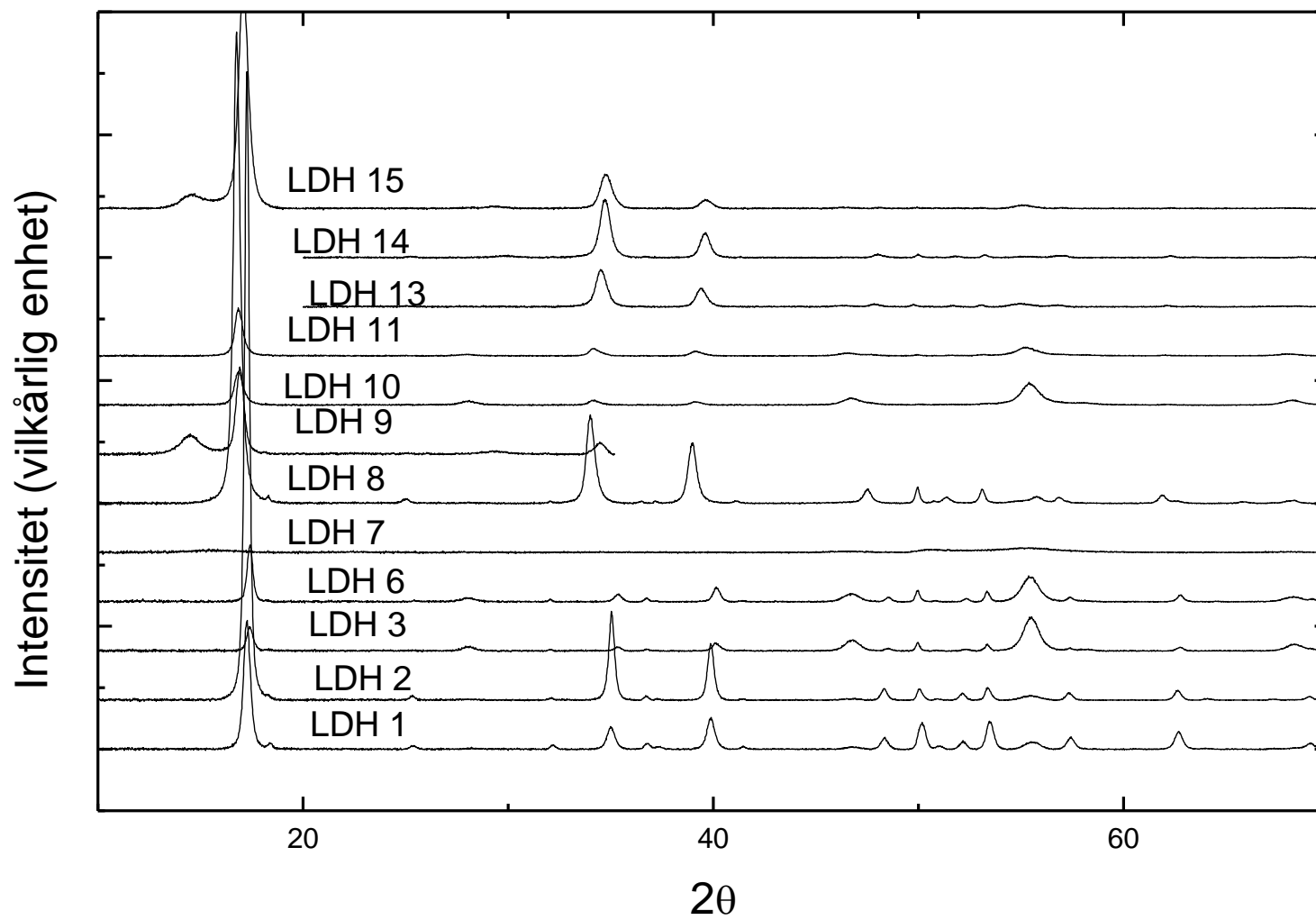
Oversikt over prøver fremstilt med sitratmetoden (CuYO₂)

Prøve	Kommentar	Avbrenningstemp [°C]	Kalsinering [°C]	Faseren ved XRD
Prøve 1	CuO og Y ₂ O ₃ Dekmopnerte i syntesen	450		Utfelling CuO og Y ₂ O ₃
Prøve 2	CuO og Y ₂ O ₃	450	800 48 h luft	Utfelling CuO og Y ₂ O ₃
Prøve 3	CuO og Y ₂ O ₃ Rørt lenge	450	800 48 h luft	Utfelling CuO og Y ₂ O ₃
Prøve 4	CuO og Y ₂ O ₃	450	800 48 h luft	Utfelling CuO og Y ₂ O ₃
Prøve 5	CuO og Y ₂ O ₃	450	800 48 h luft	Utfelling CuO og Y ₂ O ₃
Prøve 6	CuAc og Y ₂ O ₃	450	800 48 h luft	Utfelling Y ₂ O ₃
Prøve 7	CuAc og Y ₂ O ₃	450	800 48 h luft	Utfelling Y ₂ O ₃
Prøve 8	CuAc og Y ₂ O ₃	450	800 11 dager	Utfelling Y ₂ O ₃
Prøve 9	CuAc og Y ₂ O ₃	450	1000 48 h luft x2	Utfelling Y ₂ O ₃
Prøve 10	CuAc og Y ₂ O ₃ Refluks	450	1000 48 h luft 1000 24 h N ₂	Faseren

Oversikt over LDH-syntesene

Prøve	Hovedløsning (midtkolben)				Kationløsning				Anionløsning			
	ml vann	pH	T	pumpehast.	mol KNO ₃	gram KNO ₃	mL løsning	gram ZnNit	gram CoNit	g H ₂ O ₂ (30 vekt%)	[KOH]	ml løsning
LDH1	100	8	60	15/65	0,0250	1,6600	50	5,0423	9,7795	0,8503	1	150
LDH2	100	7,5	60	15/75	0,0250	1,6600	50	5,0423	9,7795	0,8550	0,5	150
LDH3	100	8	60	15/65	0,0250	2,5276	50	5,0423	9,7795	2,8345	1	150
LDH6	100	7,5	60	15/75	0,0250	2,5276	50	5,0423	9,7795	2,8345	0,5	150
LDH7	100	8	25	15/65	0,0250	2,5276	50	5,0423	9,7795	2,8345	1	150
LDH8	100	8	60	15/65	0,0250	2,5276	50	5,0423	9,7795	2,4296	1	150
LDH9	100	8	40	15/65	0,0250	2,5276	50	5,0423	9,7795	2,4296	1	150
LDH10	100	8	60	15/65	0,0250	2,5276	50	5,0423	9,7795	4,8591	1	150
LDH11	100	8	60	15/65	0,0250	2,5276	50	5,0423	9,7795	3,6443	1	150
LDH13	100	7,5	60	15/65	0,0250	2,5276	50	5,0423	9,7795	1,2148	1	150
LDH14	100	7,5	60	15/65	0,0250	2,5276	50	5,0423	9,7795	0,4859	1	150
LDh15	100	7,5	60	15/65	0,0250	2,5276	50	5,0423	9,7795	1,6197	1	150
LDH16	100	8	60/25	15/65	0,0250	2,5276	50	5,0423	9,7795	2,8345	1	150
LDH17	100	8	60/25	15/65	0,0250	2,5276	50	5,0423	9,7795	0,5669	1	150
LDH 17 er undersøkt med SXR												

PXRD data over de LDH-syntesene



Vedlegg 4: Synkrotronrøntgendiffraktogrammer av ZnCo_2O_4

