

Mena3100 prosjektoppgave

Gruppe C - Halv-Heusler

Idun R. Osnes, Furkan Kaya, Nora M, Refsum & Heine H. Ness

May 2016

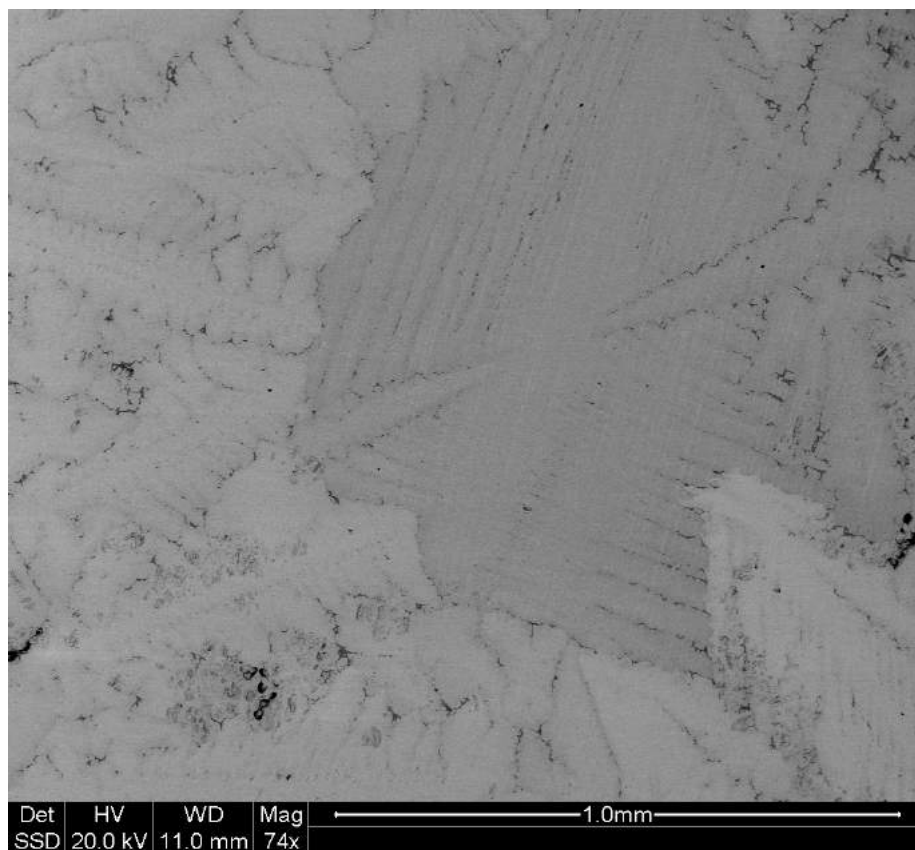


Figure 1: SEM-bilde av varmebehandlet prøve

Contents

1	Introduction	3
1.1	Motivasjon	3
2	Teori	3
2.1	Heusler, halv-Heusler generelt	3
3	Generelle observasjoner	5
3.1	Vår prøve, $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})CoSb$	5
3.2	Forventede egenskaper	5
4	Eksperimentelle metoder	5
4.1	Syntese	5
4.1.1	Sintring	5
4.1.2	Lysbuesmelte	6
4.2	Forberedelse	6
4.3	Lysmikroskopi	6
4.4	Sveipelektronmikroskopi	7
4.4.1	Energidispersibelspektroskopi	8
4.5	Pulverrøntgendiffraksjon	8
4.5.1	Forberedelse XRD	8
4.5.2	XRD	8
5	Resultater og diskusjon	9
5.1	Lysmikroskopi	9
5.2	SEM	11
5.2.1	Ubehandlet	15
5.2.2	Behandlet	16
5.3	XRD	18
5.4	Diskusjon og sammenligninger	18
6	Konklusjon	19
7	Referanser	20

1 Introduction

Denne oppgaven drøfter og studerer forskjeller i en halv-Heusler delt i to, hvor den ene halvdelen ble varmebehandlet, og den andre ikke. Gjennom forskjellige karakteriseringsmetoder ble komposisjonen studert i begge halvdelene. Metodene brukt er lysmikroskopi, sveipelektronmikroskop og pulverrøntgendiffraksjon. Både hvordan disse metodene fungerer, og hvordan vi har brukt dem, drøftes også gjennom oppgaven.

1.1 Motivasjon

Det finnes en gruppe halvedere som består av flere grunnstoffer der de fleste av disse er metaller. En slik gruppe er halv-Heuslere (mer om dette i senere kapitler). Når en syntetiserer en slik halv-Heusler gjøres dette grovt sett i to steg. I første steg smeltes elementene sammen og i andre steg homogeniseres sammensetningen ved varmebehandling over lengre tid på moderat høy varme.

Målinger viser at halv-heusleren ikke har like gode termoelektriske egenskaper før den andre varmebehandlingen som den har etter. Vi antar at i det varmebehandlede materiale vil være økt mengde på den ønskede halv-heusler strukturen. [1]

Dette er dermed vår motivasjon for å undersøke en halv-heusler før og etter den andre varmebehandlingen. Vi vil se på struktur og sammensetning for å bestemme hvilke forskjeller som faktisk eksisterer.

2 Teori

2.1 Heusler, halv-Heusler generelt

Historien til heuslere kan spores tilbake til 1903, da Fritz Heusler oppdaget at Cu_2MnAl hadde ferromagnetiske egenskaper, til tross for at ingen av dets komponenter var magnetiske i seg selv. Det finnes per dags dato utallige former for Heuslere og den kanskje viktigste av dem er halv-Heuslere, på grunn av dens termoelektriske egenskaper. Halvheuslere begynte først å tiltrekke seg oppmerksomhet på slutten av 90-tallet og gjennomgår nå en form for renessanse.

Heuslere følger X_2YZ , og en halv heusler har formel XYZ . Her er X et elektropositivt innskuddsmetall som Ti, Zr eller Hf. Y er innskuddsmetall som Co eller Ni. Z er et hovedgruppeelement som for eksempel Sb eller Sn. Til tross for at det kun er metalliske elementer som inngår i en halv-heusler, er denne familien av materialer halvledende.

Strukturen består av en kombinasjon av rock salt struktur, med XZ sammensetning og zink-blende struktur, som består av XY. Sammen utgjør disse en flatesentrert kubisk struktur med et senteratom, hvor halvdelen av tetraederhullene er fylt. Sammensetningen hører til romgruppe $F-43m$. [2]. Dette er illustrert i figur 2.

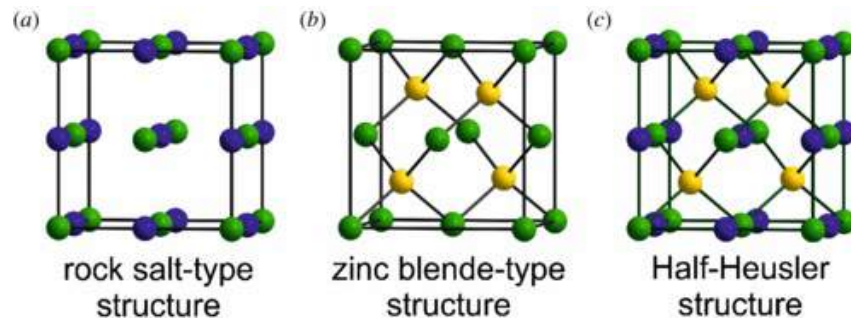


Figure 2: Illustrasjon av generell halv-heusler struktur (c) med rock salt (a) og zinc blende (b) strukturer. Her er X vist i grønn, Y i Gul og Z i blå farge. [3]

Denne spesielle anordningen fører til sterk hybridisering av d-orbitalene i X og Y som gir opphav til et båndgap som varierer med komposisjonen av X og Y. Gapet ligger mellom 0.1 eV og 3.7 eV. Antallet valenselektroner per enhetscelle er essensiell for hva båndgapet blir, og med 18 valenselektroner får man en stabil enhetscelle med båndgap på 0-1.1 eV. [3]

3 Generelle observasjoner

3.1 Vår prøve, $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})CoSb$

Prøven som ble studert her består av Titan (Ti), Zirkonium (Zr), Cobolt (Co) og Antimon (Sb). Her er Ti, Zr og Co innskuddsmetaller og Sb er hovedgruppeelement. Som nevnt i avsnitt 2, har halv-heuslere XYZ-sammensetning. Det forventes her at Ti og Zr legger seg jevnt fordelt på X-plassene, med Sb på Z-plasser i en rocksalt konfigurasjon, og hvor Co sitter på Y-plasser, som vist i figur 2.

3.2 Forventede egenskaper

Ut i fra faglitteraturen og andre eksperimentelle forsøk forventer vi at flere fenomener skal opptre. Vi går gjennom dem punktvis.

- Vi forventer Sb-rike faser i tillegg til halv-Heusler faser, ut i fra tidligere eksperimenter [5].
- Tempering fører til endring av strukturen og mulig segregering av halv-Heusler i sammensetninger med spesifikke mengdeforhold av Ti og Zr. Vi forventer å se en forskjell mellom den behandlede og den ubehandlede prøven på grunn av dette.
- Prøven bør være en halv-Heusler, ettersom det i følge teorien til Heuslere skal være slik at 18 valenselektroner fører til halv-Heusler egenskaper. For vår egen prøve er det slik at vi faktisk har 18 valenselektroner (Sb bidrar med 5 (kun S og P-skall), Co har 9, Ti/Zr har 4) [5]

4 Eksperimentelle metoder

I denne delen her skal det legges vekt på den teoretiske delen av analysemetodene som ble brukt i denne oppgaven. Analysemetodene er; lysmikroskopi, sveipeelektronmikroskop (SEM), Pulver Røntgendifraksjon (XRD) og Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

4.1 Syntese

Det finnes flere metoder å syntetisere en halv heusler på. De fleste elementene som inngår i halv-heuslere har relativt høye smeltepunkt (1500-3000°C), så syntesen må skje ved høye temperaturer.

4.1.1 Sintring

Sintring er en metode hvor pulver av stoffene blandes, før de presses til en pellet, settes i en ovn og varmebehandles over lengre tid ved høy temperatur (typisk 700-1000°C). Her fører faststoffdiffusjon til dannelsen av ønsket sammensetning.

4.1.2 Lysbuesmelte

Lysbuesmelte er en god metode hvor støkiometriske mengder materiale smeltes i en inert atmosfære, ved å sette en høy spenning over prøven. Fordelen med denne metoden er at det oppnås høye temperaturer, og raskt dannes en relativt homogen smelte. Det kan dessverre forekomme uønskede faser ved avkjøling av smelten, og de stoffene med lavt damptrykk begynner å fordampe og dette må tas høyde for ved å endre de støkiometriske blandingsforholdene før en starter. [3]. Vår prøve er laget ved denne metoden.

4.2 Forberedelse

For å miske feilkilder ved observasjoner i både elektron og lysmikroskop, er det viktig å lage prøvene så flate og jevne som mulig. For å få til dette ble prøvene støpt inn i Demotec33, som er en støpemasse som er mulig å løse i acetone, og deretter slipt gjentatte ganger med sandpapir av finere og finere grad. Avslutningsvis med poleringsduk og diamantspray. Under sliping trengte lubrikanten fra prosessen seg inn i porene i prøven. Dette ble observert gjennom lysmikroskopet, som newton-ringer rundt porene. Forurensingene ble fjernet ved hjelp av ultralydbad.

4.3 Lysmikroskopi

Lysmikroskopi er en type mikroskopi hvor man bruker synlig lys for å se små detaljer. Hvor små detaljer man kan se er begrenset av bølgelengden på det synlige lyset (380-750nm). Dette har begrenset bruken i vår oppgave til å få oversikt over prøven, og til å finne områder som er interessante for videre observasjoner i blant annet SEM. En skjematisk oversikt over hvordan lyset beveger seg i et lysmikroskop er vist i figur 3.

"A specimen (object) is placed at a position A where it is between one and two focal lengths from an objective lens. Light rays from the object first converge at the objective lens and are then focused at a position B to form a magnified inverted image. the light rays are further converged by the second lens (projector lens) to form a final magnified image of an object at C".[6]

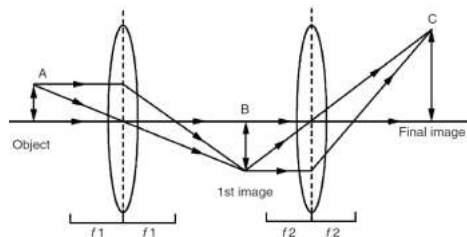


Figure 3: Lysgangen i et lysmikroskop [6]

4.4 Sveipelektronmikroskopi

Som navnet tilsier bruker dette mikroskopet en stråle av elektroner som sveipes over overflaten av materiale, til å registrere informasjon om komposisjon. Elektronene i strålen har en satt energi, og disse reagerer med atomene i materialet. Antallet og energien elektroner som fanges av detektorene sier oss noe om hvilket kjemisk sammensetning og topografi materialet har. Det er flere forskjellige måter som et elektron kan "sprette" tilbake på, man ser på sekundærelektroner, tilbakespettelektroner og karakteristisk røntgenstråling som illustrert i figur 4.

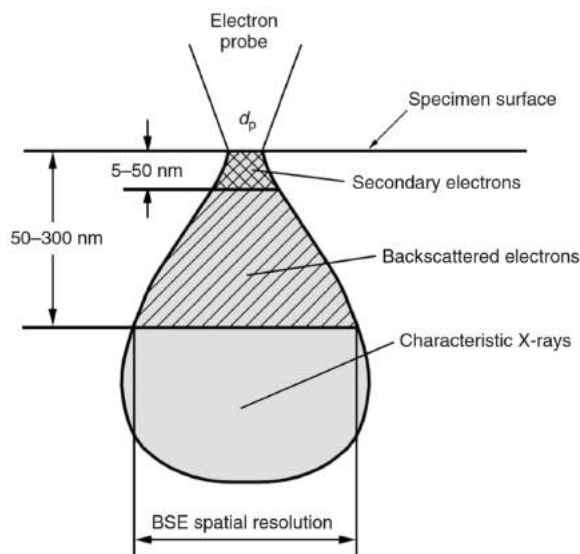


Figure 4: Illustrasjon over hvor de forskjellige elektrontypene stammer fra.[6]

For informasjon om topografi ser man på de sekundære elektronene. Disse reflekteres fra 5–50 nm inn i materialet. Disse elektronene kalles sekundære, fordi de reagerer med elektronskyen i materialet, og eksiterer elektroner som deretter "spretter" ut av overflaten og treffer en detektor (dette skjer overalt strålen treffer, også lenger inn i materialet, men kun de som er nære nok overflaten til å "stikke av" når nødvendigvis detektorene).

Sekundærlektroner oppstår når elektronstrålen eksiterer elektroner i atomene nær overflaten, med tilstrekkelig energi til at disse frigjøres. De har mindre energi enn tilbakespettelektroner, da de dannes gjennom enkel eller gjentatt eksitasjon og deeksitasjon av elektroner i materialet.[6]

Tilbakespettelektroner brukes til å se på komposisjon. Dette er de elektronene som blir reflektert av overflaten, uten et større energitap. Disse kommer fra en dybde inntil 300 nm inn i materialet. Disse elektronene har et energitap som reflekterer hvor høy elektrontetthet det er i området de reflekteres fra, slik kan man lese av hva slags komposisjon man har i overflaten.

4.4.1 Energidispersibelspektroskopi

I et sveipeelektronmikroskop er det også en røntgendetektor som fanger opp den karakteristiske røntgenstrålingen. Denne strålingen er karakteristisk for de atomene som finnes i materialet. EDS-detektoren registrerer røntgenstråling fra deeksitasjonen av elektronene som har blitt eksitert. Hvert energinivå kan kjennes igjen, fordi det er kun tillatt gitte energinivåer for elektronene i hvert atom, og i hvert skall. Dermed kan man ved å måle energi på strålingen som sendes ut, se hvilke atomer som er tilstede i hvilken grad.

4.5 Pulverrøntgendiffraksjon

4.5.1 Forberedelse XRD

En del fra hver av de innstøpte prøvene ble skåret av og på de uslipte delene ble Demotec33 fjernet med aceton. Prøvene ble knust hver for seg til fint pulver i en morter, med et papir over for beskyttelse. Da pulveret var tilstrekkelig finknust, ble det blandet med intern standard NIST Si 640d. Pulveret ble lagt på prøveholderen hvor det ble tifført to dråper etanol for å få spredt pulveret utover prøveholderen og sørge for at krystallenes orientering var så uordnet som mulig.

4.5.2 XRD

XRD blir brukt til å bestemme materialets oppbygning ved utgangspunkt i enhetscellen og dens dimensjoner og struktur, ikke på bakgrunn av kjemiske byggesteiner som materialet består av. Det vil si at en slik analysemetode ikke gir informasjon om kjemiske egenskaper, derimot gir den en god beskrivelse av det strukturelle.

Røntgenstråling er elektromagnetiske stråler med en bølgelengde rundt 0,1 nm som lager interferens, der det er perfekt positiv interferens får man en dobling av intensiteten, mens der det er perfekt negativ interferens oppleves det en utslukning. Denne interferensen gir opphav til et resiprokt rom og en resiprok krystall som har en klar sammenheng med den krystallstrukturen som undersøkes. En av de mest brukte formlene for å kunne regne ut dette er Braggs lov: $2d \sin(\theta) = n\lambda$ Hvor λ er bølgelengden til røntgen strålen og n er et heltall. Denne kan brukes til å kalkulere avstanden (d) mellom to parallelle plan i en krystall [6].

I et pulverrøntgendifraktometer blir en monokromatisk stråle brukt til å analysere et pulver. Røntgenstrålene blir sendt ut av en monokromator og ned på pulveret, og en detektor sitter på andre siden og registrerer de reflekterte signalene fra prøven. Hele oppsettet har Bragg-brentano geometri hvor kilde og detektor alltid har samme vinkel mellom flaten prøven ligger på og detektor/kilde som vist i figur 5. Detektor og røntgenkilde beveger seg slik at man får en stor variasjon i vinkler på ca. $70 < \theta < 160$.

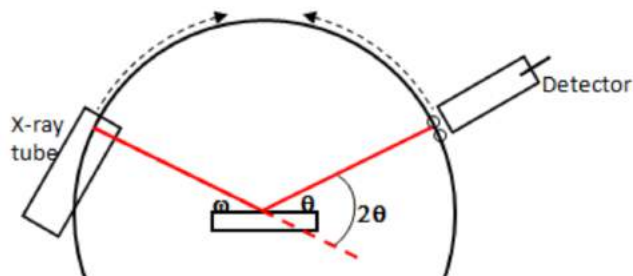


Figure 5: Bragg-Brentano geometrisk oppsett for pulverrøntgendiffraksjon. [7]

Resultatene justeres ut fra diffraktogrammet til den interne standarden slik at toppene havner på riktig plass. Deretter noteres diffraktogrammets topper som korresponderer til prøven og 2θ -verdiene som tilhører toppene. De noterte verdiene sjekkes opp mot databaser (powder diffraction file) med kjente diffraksjonsmønstre. Fra denne prosessen får en et godt estimat for hvilke struktur prøven hovedsakelig består av. [6]

5 Resultater og diskusjon

Den opprinnelige prøven ble delt i to deler. Den ene ble varmebehandlet ved 850°C i to dager, mens den andre ikke ble gjort noe med.

5.1 Lysmikroskopi

Prøvene ble polert etter alle kunstens regler. Prøvene ble studert i lysmikroskop for å få et overblikk. Der så vi at det var en liten fargeforskjell mellom den behandlede og den ubehandlede prøven, ved at den behandlede var mørkere. Ser dette tydelig i figur 6.

Man kunne også tydelig se fargeforskjeller over forskjellige områder i den ubehandlede prøven. Disse var og synlig i den behandlede, men det var ikke like stor kontrast. Vi benyttet lysmikroskop og undersøkte overflatene på både den ubehandlede og den behandlede prøven som vist under figur 7 og 8. her ser vi også forskjeller i topografi hvor øvre del av prøvene er mer hullete enn nedre del. Dette fenomenet finnes i begge prøvene, se figur 7 og 8.



Figure 6: Viser behandlet prøve til venstre og ubehandlet til høyre. Med tydelig fargeendring på den ubehandlede.

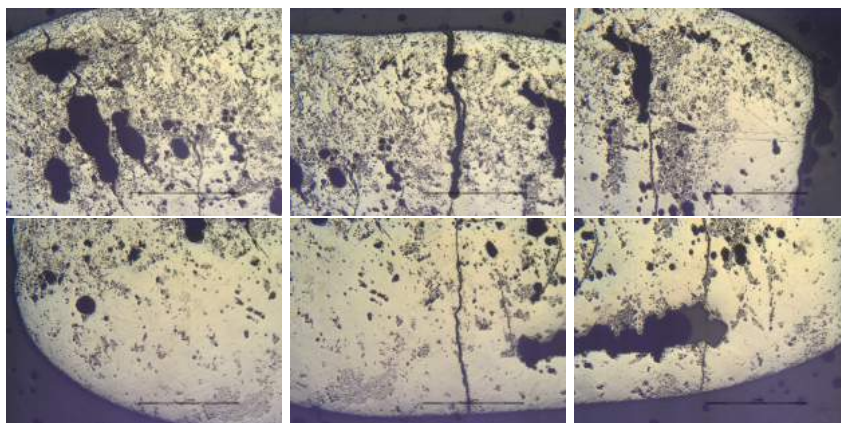


Figure 7: Oversiktsbilde av den ubehandlede prøven etter polering. Tatt med lysmikroskop.

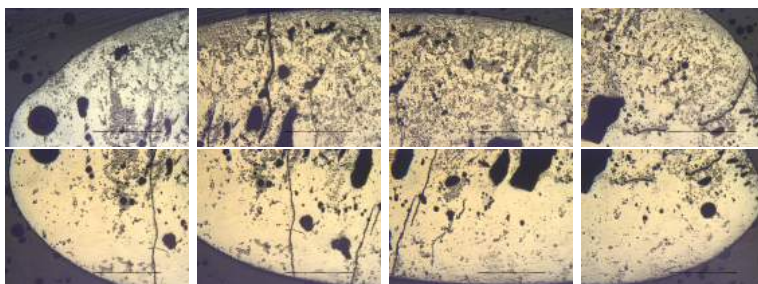


Figure 8: Oversiktsbilde av den behandlede prøven etter polering. Tatt med lysmikroskop.

5.2 SEM

Prøven ble studert i SEM. Første gang før prøven ble slipt, så overflaten var ujevn. Men kan se tydelige korn i prøven før den ble slipt, se figur 11. Disse områdene finner vi igjen som dendritter også etter sliping, som i figur 13.

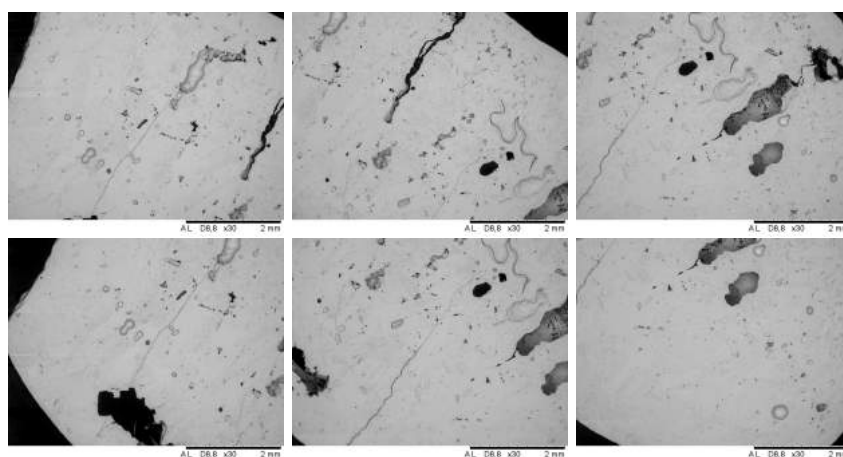


Figure 9: Oversiktsbilde av den ubehandlede prøven etter polering. Tatt med SEM.

Prøven hadde jevnt over en homogen farge. Se oversikt i figur 9.

Den behandlede prøven hadde tydelige faseskiller, og det ble observert en ganske lys fase. Det ble tatt en spot-analyse av denne og funnet at den var rik på Sb og Co. Dette gir mening siden Sb og Co har lavest smeltepunkt. Se figur 11.

I en annen del av prøven var kornene jevnere og mindre. Det ble tatt en spot-analyse av det mørkere feltet, og funnet at denne fasen var rik på Ti og Zr. Se figur 11.

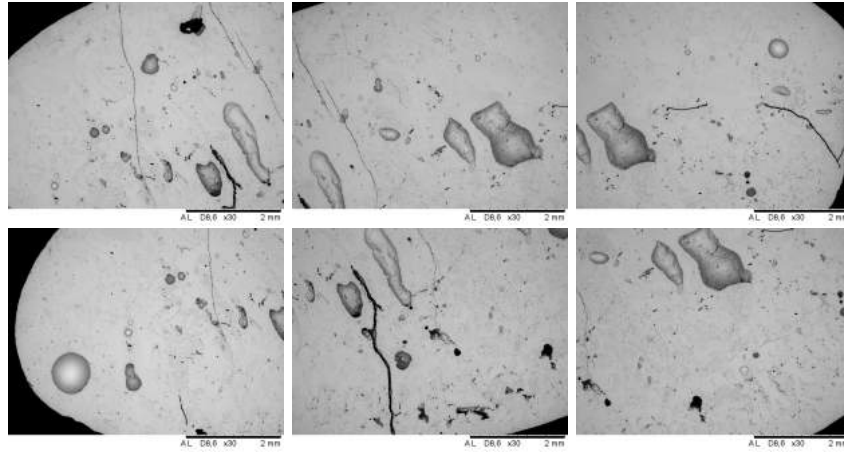


Figure 10: Oversiktsbilde av den behandlede prøven etter polering. Tatt med SEM.

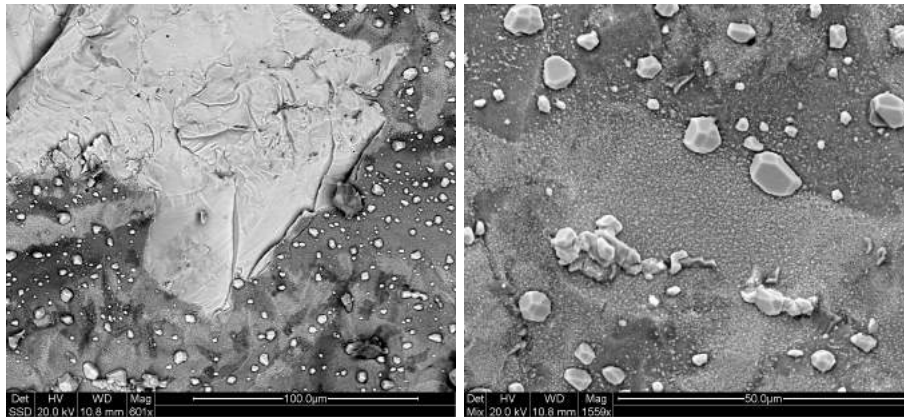


Figure 11: Tydelige korn med Sb/Co til venstre, zoomet inn til høyre hvor vi ser tydelig skille mellom de lysere (Sb/Co-rike) fasene og de mørkere områdene.

Etter dette ble prøvene slipt (se forberedelser). I den ubehandlede prøven ble det observert sprekker og porer, og det var tydelige faseskiller. Se figur 9.

Disse ble tatt analyse av med EDS, og det så ut som at Ti og Zr var fordelt ujevnt på forskjellige steder i prøven. Se EDS under. Se figur 12.

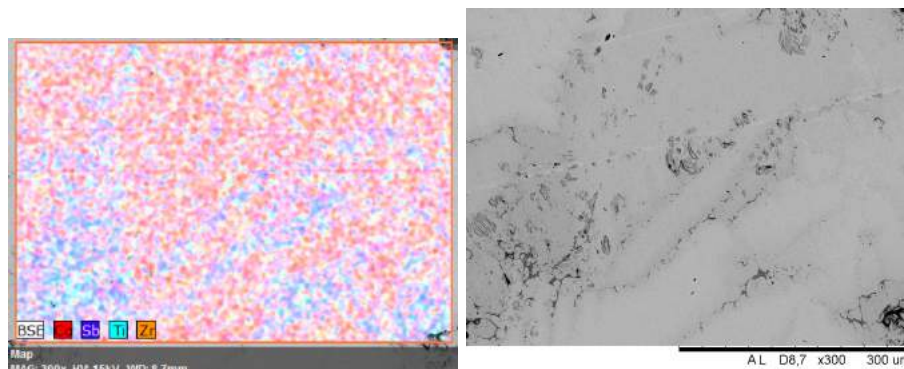


Figure 12: EDS av faseskiller, ser at de mørkere årene er rikere på Ti enn områdene rundt.

I den behandlede prøven observeres at det er omtrent dobbelt så mye Ti som Zr i den homogene fasen, og at de lyseste flekkene består av en fase som er rik på Sb og Co. Se figur 13 og tabell 1.

Grunnstoff	Atomnr	Serie	Atomprosent
Antimon	51	L-serie	45.6
Kobolt	27	K-serie	45.5
Titan	22	K-serie	5.37
Zirkonium	40	L-serie	5.53

Table 1: Resultater fra spotanalyser av dendritten sett i figur 13 fra behandlet prøve, ser lite Ti og Zr.

Observasjoner i SEM-en av den behandlede prøven viste at den hadde relativt lite kontrast mellom faser, noe som antyder en ganske homogen prøve. Ser at området her består av forventet sammensetning tilnærmet Sb, Co og en blanding av Zr og Ti. Merker oss at det er mer Ti enn Zr i atomprosent.

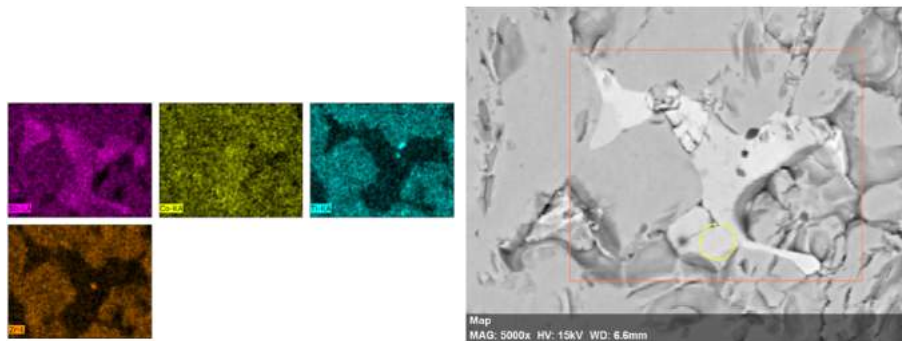


Figure 13: Område i behandlet prøve som er rikt på Sb og Co, svært lite Ti og Zr i denne dendritten. Se tabell 1.

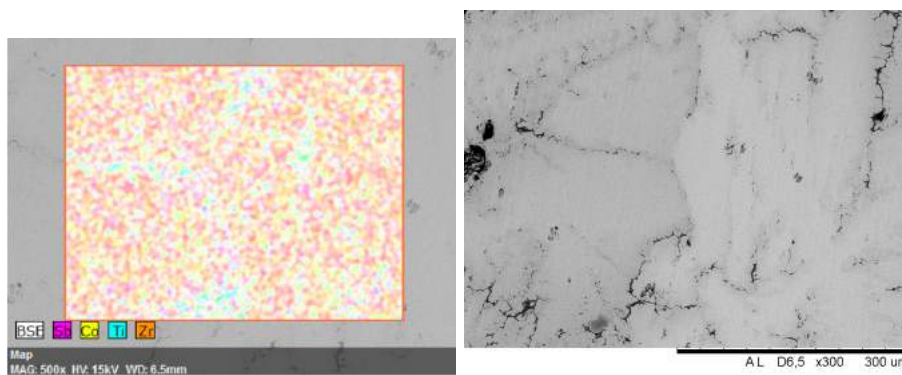


Figure 14: Ser at det ligger Ti i grenseflatene.

5.2.1 Ubehandlet

Trekker her frem to områder figur 15 og 16 hvor vi tydelig ser hvordan Ti og Co legger seg på samme plasser og Sb legger seg sammen med Zr. Altså har vi tilløp til segregering og sannsynligvis ikke like mye av den ønskede halv-Heusleren. Se også tabell 2

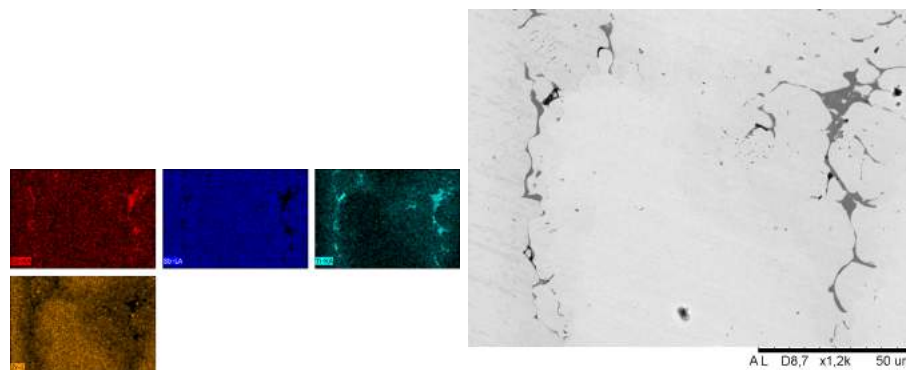


Figure 15: SEM og EDS bilde fra ubehandlet prøve.

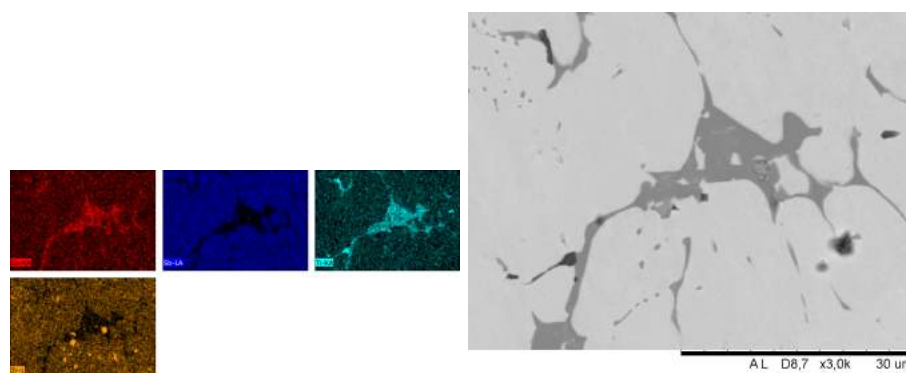


Figure 16: SEM og EDS bilde fra ubehandlet prøve.

Grunnstoff	Atomnr	Serie	Atomprosent(1)	Atomprosent(2)	Atomprosent(3)
Kobolt	27	K-serie	34.70	35.73	35.73
Antimon	51	L-serie	28.16	31.27	30.33
Titan	22	K-serie	27.53	15.1	13.19
Zirkonium	40	L-serie	9.61	17.90	20.75

Table 2: Resultater fra spotanalyser av tre områder. Fra figur 15

5.2.2 Behandlet

Trekker her frem to områder hvor vi ser en mer homogen blanding i prøven som kan tyde på at vi får rene halv_{Heusler}områder. Se figur 17 og 18 samt tabell 19.

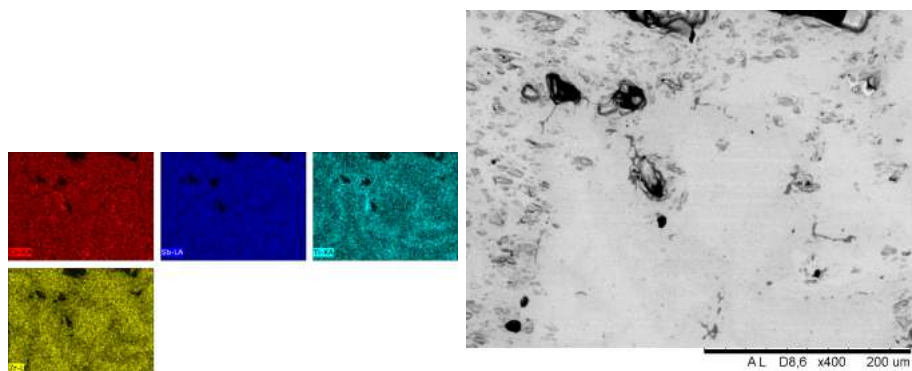


Figure 17: SEM og EDS bilde fra behandlet prøve.

Grunnstoff	Atomnr	Serie	Atomprosent(1)	Atomprosent(2)	Atomprosent(3)
Titan	22	K-serie	36.62	14.89	18.08
Kobolt	27	K-serie	29.75	34.98	36.74
Zirkonium	40	L-serie	19.22	19.95	13.16
Antimon	51	L-serie	14.40	30.18	32.06

Table 3: Resultater fra spotanalyser av tre områder. (1) mørkt område øverst i venstre hjørne, (2) lyst område under (1), (3) mørkt område til høyre i bildet. Bilde vist i figur 19

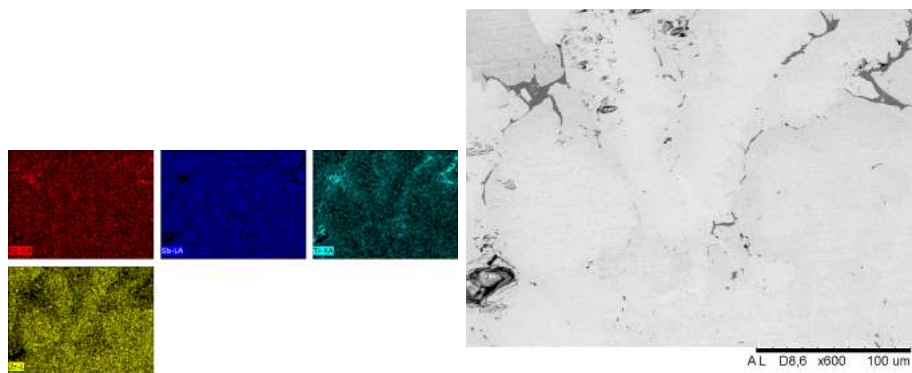


Figure 18: SEM og EDS bilde fra behandlet prøve.

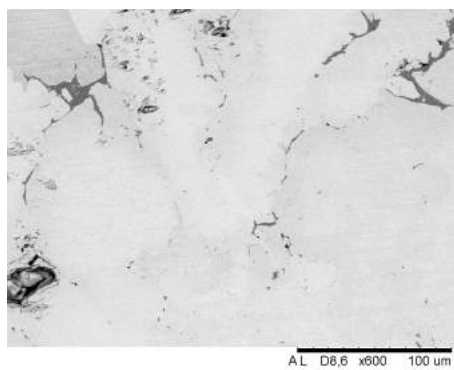


Figure 19: Det ble tatt spotanalyse av området helt øverst til venstre, det lysere området, og ved dendritten til høyre i bildet.

5.3 XRD

Det ble skåret av en liten bit av begge prøvene, som senere ble knust og brukt til pulverdiffraksjon, som er beskrevet tidligere. Fra resultatene ble størrelsen på enhetscellen regnet ut, og funnet til å være tilnærmet $5.9994 \pm 0.0028 \text{ \AA}$ for den ubehandlede og 5.9984 ± 0.0032 for den behandlede. Se tabell 4. Det er

påvist en sammenheng mellom gitterparameter (a) og hvorvidt komposisjonen svarer til en Heusler, eller en halv-Heusler. I artikkelen til Bos Downie [5], antas det at med $a \approx 6.06 \text{ \AA}$, tilsvarer komposisjonen en halv-Heusler. [4] Dette er ikke langt ifra det vi finner i våre prøver. Altså er det rimelig grunn til å anta at vi har denne komposisjonen. (Se tabell 4.)

Ubehandlet[d]	Behandlet[d]	h	k	l	Ubehandlet [\AA]	Behandlet [\AA]	2θ
3.4630	3.4610	1	1	1	5.9981	5.9946	25.7044
2.9990	2.9980	2	0	0	5.9980	5.9960	29.7667
2.1210	2.1210	2	2	0	5.9991	5.9991	42.5910
1.8090	1.8100	3	1	1	5.9998	6.0031	50.4046
1.7310	1.7310	2	2	2	5.9964	5.9964	52.8471
1.4990	1.4990	4	0	0	5.9960	5.9960	61.8447
1.3760	1.3760	3	3	1	5.9978	5.9978	68.0855
1.3410	1.3410	4	2	0	5.9971	5.9971	70.1184
1.2250	1.2240	4	2	2	6.0012	5.9964	77.9257
1.1550	1.1540	5	1	1	6.0016	5.9964	83.6606
1.0610	1.0600	4	4	0	6.0019	5.9963	93.1064
1.0140	1.0140	5	3	1	5.9989	5.9989	98.8693
1.0000	1.0000	4	4	2	6.0000	6.0000	100.7617
0.9500	0.9500	6	2	0	6.0083	6.0083	108.3566
0.9040	0.9040	6	2	2	5.9965	5.9965	116.8820
0.8660	0.8660	4	4	4	5.9998	5.9998	125.6190
0.8320	0.8320	6	4	0	5.9996	5.9996	135.5912
Snitt:					5.9994	5.9984	
St.avik:					0.0028	0.0032	

Table 4: Pulverrøntgendiffraksjonsresultater og utregnede a -verdier for planene.

5.4 Diskusjon og sammenligninger

Gjennom forskjellige analysemetoder har vi sett på forskjellene mellom to like prøver, hvor den ene ble varmebehandlet over lang tid, mens den andre ikke ble det. Gjennom flere forskjellige analysemetoder ble det funnet at komposisjonen i den varmebehandlede prøven var jevnere enn i den som ikke var blitt behandlet. Det ble også funnet tydelige korn med Sb og Co rike områder. Det ble observert at Ti la seg i korngrenser, og at det jevnt over var mer Zr i halv-Heusler fasene enn Ti, selv om disse forventes å være fordelt 50/50.

6 Konklusjon

Resultatene våre antyder at den varmebehandlede prøven har en jevnere fordeling av stoffene, og dermed mulig flere rene halv-Heuslerfaser. Det er også svakere skiller mellom de fasene vi kan se, kontrasten er mindre. Dette underbygges av spot-analyser av den ubehandlede og den behandlede, hvor vi ser at i den ubehandlede er det mye større forskjeller i prosentvis fordeling av grunnstoffene på forskjellige steder i prøven. I begge prøvene ser vi en slags todeling av prøven, hvor en del har større konsentrasjon av hull enn den andre. Vi ser også at gitterparameterene i begge prøvene våre ligger på rundt 6 Å.

7 Referanser

- [1] Personlig kommunikasjon med Ole B. Karlsen og Mathias Schrade. 03.05.2016
- [2] Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications. F Casper, T Graf, et al. IOPscience. Semiconductor science and technology nr. 27. 2012
- [3] Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications. Shuo Chen og Zhifeng Ren. Materials Today Vol. 16 Nr. 10 oktober 2013
- [4] Half heusler thermoelectrics: a complex class of materials. Jan-Willem G Bos og Ruth A Downie. Journal of Physics: condensed matter nr.26, 2014
- [5] Simple rules for the understanding of Heusler compounds. Tanja Graf, Claudia Felser og Stuart S.P. Parkin. Progress in Solid State Chemistry 39 (2011) 1-50.
- [6] Material Characterisation. Yang Leng 2.nd edition 2013.
- [7] <http://nptel.ac.in/courses/104103019/module5/lec32/7.html>. sist besøkt 29.05.2016.