

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūts

Kristaps RUBENIS
Doktora studiju programmas „Materiālzinātne” doktorants

**UZ ALVAS DIOKSĪDA BĀZĒTU MATERIĀLU
IEGŪŠANA, STRUKTŪRAS UN FIZIKĀLO ĪPAŠĪBU
PĒTĪJUMI**

Promocijas darbs

Zinātniskā vadītāja
Dr.sc.ing., docente
D. LOČA

Rīga 2017

Promocijas darbs izstrādāts Rīgas Tehniskās universitātes Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas
institūtā

Darba zinātniskā vadītāja:
Doc., *Dr.sc.ing.* Dagnija Loča

2017. gadā iesniegts aizstāvēšanai Rīgas Tehniskās universitātes
Materiālzinātnes nozares Promocijas padomē P-18

PATEICĪBA

Izsaku pateicību promocijas darba vadītājai Dagnijai Ločai par uzticību, dotajiem padomiem, motivēšanu un pamatoto kritiku promocijas darba izstrādes laikā. Liels paldies Jānim Ločam par atbalstu, konsultācijām un sniegtajām idejām eksperimentu realizēšanai. Īpaši vēlos pateikties arī profesorei Līgai Bērziņai-Cimdiņai par doto iespēju pievienoties VĶTI kolektīva saimei.

Paldies draudzīgajam VĶTI kolektīvam, kas mani atbalstīja promocijas darba izstrādes laikā. Jo īpaši vēlos pateikties Agnesei Pūrai.

Īpašs paldies RTU Elektroniskās aparatūras katedras darbiniekiem Valdim Teterim un Jānim Barloti par sniegto atbalstu un ieteikumiem promocijas darba izstrādes sākuma posmā.

Izsaku lielu pateicību *Dr. Sascha Populoh*, kurš bija mans mentors laikā, kamēr atrados *Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology* (Šveice), saistībā ar Latvijas-Šveices sadarbības programmu augstākajā izglītībā un zinātnē. Vēlos pateikties arī *Dr. Philipp Thiel*, *Dr. Songhak Yoon*, kā arī *Dr. Corsin Battaglia*.

Vissirsnīgākais paldies manai ģimenei, jo īpaši sieviņai Līgai, par atbalstu un manis pieciešanu visā promocijas darba tapšanas laikā.

ANOTĀCIJA

ALVAS DIOKSĪDS, HIDROTERMĀLĀ SINTĒZE, GĀZES SENSORI, DZIRKSTEĻIZLĀDES PLAZMAS SAĶEPINĀŠANAS METODE, STRUKTURĀLĀS ĪPAŠĪBAS, TERMOELEKTRISKĀS ĪPAŠĪBAS

Promocijas darbs veltīts uz alvas dioksīda bāzētu materiālu iegūšanai, to struktūras un fizikālo īpašību raksturošanai.

Literatūras apskata ietvaros izvērtēta zinātniskajā literatūrā pieejamā informācija par SnO_2 īpašībām un pielietojumu, hemorezistīvajiem materiāliem un gāzes sensoriem, uz SnO_2 bāzētu nano/mikro struktūru iegūšanas metodēm un to gāzes jutības īpašībām. Tāpat apskatīta zinātniskā literatūra par SnO_2 un uz SnO_2 bāzētu materiālu elektriskajām un termoelektriskajām īpašībām, galvenokārt, no keramisko materiālu skatupunkta.

Promocijas darba eksperimentālā daļa ietver divas apakšsadaļas, no kurām pirmā veltīta alvas dioksīda nano/mikrostruktūru sintēzei ar hidrotermālo metodi, iegūto materiālu struktūras un gāzes jutības īpašību raksturošanai. Pētījumu gaitā noskaidrota dažādu sintēzes parametru ietekme uz SnO_2 bāzētu nano/mikrostruktūru veidošanos, kā arī raksturota iegūto nano/mikro struktūru gāzes jutība pret etanola tvaikiem. Otra promocijas darba eksperimentālās daļas apakšsadaļa veltīta SnO_2 un ar Sb (1 līdz 5 mol%) leģētas SnO_2 keramikas iegūšanai ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi, saķepināšanas rezultātā iegūto materiālu struktūras un termoelektrisko īpašību raksturošanai. Pētījuma ietvaros noskaidrota paraugu Sb satura un dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas temperatūras ietekme uz iegūtās keramikas struktūru, kā arī siltuma un elektrovadītspēju. Papildus apskatīta atkvēlināšanas gaisa vidē ietekme uz iegūtās keramikas strukturālajām un termoelektriskajām īpašībām.

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms 121 lpp. Darbs satur 55 attēlus, 11 tabulas, 39 vienādojumus un tajā izmantoti 156 literatūras avoti.

ANNOTATION

TIN DIOXIDE, HYDROTHERMAL SYNTHESIS, GAS SENSORS, SPARK PLASMA SINTERING, STRUCTURAL PROPERTIES, THERMOELECTRIC PROPERTIES

The thesis is devoted to the obtaining of tin dioxide-based materials and studies of their structure and physical properties.

The literature review of the thesis contains information on properties (including gas sensing and thermoelectric properties) and applications of SnO_2 , synthesis methods of nanostructured materials, chemoresistive materials and factors that affects their properties, thermoelectric effects and methods to improve thermoelectric properties of the material, as well as sintering processes and methods used for sintering of difficult to sinter materials (like SnO_2).

Experimental part of the Doctoral Thesis contains two subsections. The first one is dedicated to the synthesis of tin dioxide nano/micro structures by hydrothermal synthesis method and characterization of the structure and gas sensing properties of the obtained materials. During the study, the effect of different synthesis parameters were evaluated on the formation of SnO_2 nano/micro structures, as well as gas sensing towards ethanol vapour was characterized. The second subsection of the thesis experimental part was dedicated to obtaining of SnO_2 and Sb (1 to 5 mole%) doped SnO_2 by spark plasma sintering method and characterization of the structure and thermoelectric properties of the obtained materials. During the study the effect of Sb content and sintering temperature on the obtained ceramic structure as well as thermal and electrical conductivity was evaluated. Additionally, the effect of annealing under air on structure and thermoelectrical properties of the material were characterized.

The Doctoral Thesis is written in Latvian language, is 121 pages long and contains 55 illustrations, 11 tables, 39 equations and 156 literature references.

SATURS

IEVADS	9
DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI	13
1. LITERATŪRAS APSKATS	14
1.1. Alvas dioksīds.....	14
1.2. Termoelektriskie efekti	16
1.3. Paņēmienu materiālu termoelektrisko īpašību uzlabošanai	19
1.4. Termoelektriskie materiāli uz metālu oksīdu bāzes.....	21
1.5. Uz SnO ₂ bāzētu materiālu termoelektriskās īpašības	23
1.6. Saķepšanas procesi keramikas materiālos	25
1.7. Dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metode	30
1.8. Hemorezistīvie gāzes sensori.....	32
1.8.1. Hemorezistīvo gāzes sensoru darbības princips	35
1.8.2. Hemorezistīvo gāzes sensoru raksturīpašības.....	38
1.8.3. Dažādu faktoru ietekme uz hemorezistīvo materiālu (sensoru) gāzes jutības īpašībām.....	39
1.8.4. SnO ₂ hemorezistīvajos gāzes sensoros	43
1.9. Oksīdu nanostruktūru sintēzes metodes.....	44
1.9.1. Ķīmiskās nogulsnešanas metode	45
1.9.2. Sonoķīmiskā metode.....	46
1.9.3. Sola-gēla metode	46
1.9.4. Hidro/solvo-termālā metode	47
LITERATŪRAS APSKATA KOPSAVILKUMS	48
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	51
2.1. Izmantotie materiāli un aprīkojums	51
2.2. SnO ₂ sintēze ar hidrotermālo metodi	53
2.3. Ar hidrotermālo metodi sintezētā SnO ₂ termiskā apstrāde gaisa vidē.....	54
2.4. Sn _{1-x} Sb _x O ₂ sintēze ar ķīmiskās nogulsnešanas metodi	54
2.5. Sn _{1-x} Sb _x O ₂ saķepināšana ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi.....	54
2.6. Ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi saķepināto Sn _{1-x} Sb _x O ₂ paraugu atkvēlināšana gaisa vidē	55
2.7. Analīzes metodes un aprēķini	55
2.7.1. Blīvuma noteikšana	55

2.7.2. Diferenciāli termiskā - termogravimetriskā analīze	55
2.7.3. Kristālstruktūras raksturošana	56
2.7.4. Siltuma vadītspējas aprēķināšana	57
2.7.5. Termodifuzivitātes vērtības noteikšana	58
2.7.6. Īpatnējās siltumietilpības noteikšana	59
2.7.7. Paraugu virsmas un lūzumu virsmas morfoloģijas raksturošana.....	59
2.7.8. Furjē transformāciju infrasarkanā spektroskopija	59
2.7.9. Ramana spektroskopija	60
2.7.10. Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija	60
2.7.11. Īpatnējā virsmas laukuma noteikšana.....	61
2.7.12. Gāzes jutības īpašību raksturošana.....	62
2.7.13. Elektrovadītspējas un Zēbeka koeficienta noteikšana.....	63
2.7.14. Termoelektriskā labuma skaitļa aprēķināšana.....	65
3. IEGŪTIE REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	66
3.1. SnO ₂ sintēze ar hidrotermālo metodi, iegūto materiālu raksturojums	66
3.1.1. Hidrotermālās sintēzes izejas šķīdumam pievienotās HCl/NaOH ietekme uz sintēzes rezultātā iegūtā SnO ₂ strukturālajām un gāzes jutības īpašībām.....	66
3.1.2. Hidrotermālās sintēzes parametru ietekme uz hierarhiālo SnO ₂ struktūru veidošanos 73	
3.1.3. Papildu šķīdinātāju ietekme uz hierarhiālo SnO ₂ struktūru veidošanos hidrotermālās sintēzes laikā.....	76
3.2. SnO ₂ un ar Sb leģētas SnO ₂ keramikas iegūšana ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi, iegūto paraugu raksturojums.....	83
3.2.1. Ar ķīmiskās nogulsnešanas metodi sintezēto pulverveida Sn _{1-x} Sb _x O ₂ kompozīciju raksturojums	83
3.2.2. SnO ₂ saķepināšana ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi.....	87
3.2.3. Ar Sb (1 – 5 mol%) leģēta SnO ₂ saķepināšana ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi.....	90
3.2.4. 1223 un 1298 K temperatūrā saķepināto Sn _{1-x} Sb _x O ₂ paraugu elektrovadītspēja un siltuma vadītspēja	95
3.2.5. Atkvēlināšanas gaisa vidē ietekme uz 1298 K temperatūrā saķepināto Sn _{1-x} Sb _x O ₂ paraugu termoelektriskajām un strukturālajām īpašībām	98
SECINĀJUMI	108

IZMANTOTĀ LITERATŪRA	109
----------------------------	-----

IEVADS

SnO_2 , pateicoties tā unikālajām ķīmiskajām un fizikālajām īpašībām, ir viens no visplašāk izmantotajiem pusvadītāju oksīdiem. Viena no galvenajām SnO_2 pielietojuma jomām ir hemorezistīvie gāzes sensori. SnO_2 ir visbiežāk lietotais hemorezistīvais materiāls komercializētajos hemorezistīvajos gāzes sensoros, kuru darbības pamatā ir hemorezistīvā materiāla elektriskās pretestības izmaiņas, kas rodas, detektējamajai gāzei mijiedarbojoties ar skābekli, kurš jonosorbēts (*ionosorbed*) uz hemorezistīvā materiāla (piemēram, SnO_2) virsmas.

Mūsdienās aktuālā miniaturizācija skārusi arī hemorezistīvo gāzes sensoru jomu, jo, samazinot sensorelementa dimensijas, iespējams samazināt sensora darbības nodrošināšanai (paaugstinātas sensorelementa temperatūras uzturēšana) nepieciešamo elektroenerģiju. Pēdējās desmitgadēs hemorezistīvajos gāzes sensoros aizvien plašāk sāk izmantot nanostrukturētus materiālus, jo tie uzrāda labākas gāzes jutības īpašības kā identiski materiāli ar dimensijām mikronu diapazonā. Īpaši aktuāla kļuvusi dažādu 2D un 3D nano/mikrostrukturēto izmantošana, kuras, piemēram, salīdzinot ar nanodaļiņām, mazāk aglomerējas un detektējamajai gāzei ļauj brīvāk difundēt uz sensorelementa uznestās hemorezistīvā materiāla kārtiņas tilpumā. Viena no šobrīd aktuālākajām metodēm šādu struktūru iegūšanai ir hidro/solvotermālās sintēzes metode. Sintēzes rezultātā iegūtā materiāla struktūru un īpašības ietekmē gan sintēzes izejas šķīduma sastāvs, gan sintēzes temperatūra un laiks. Lai gan pēdējos gados publicēts daudz pētījumu par jaunu hemorezistīvo materiālu iegūšanu un esošo materiālu īpašību uzlabošanu, to sintēzei izmantojot hidro/solvotermālo metodi, aizvien pastāv iespēja tos pilnveidot tālāk, piemēram, modificējot iepriekš minētos hidro/solvotermālās sintēzes parametrus.

Tāpat pēdējā laikā SnO_2 un uz tā bāzēti materiāli rod pielietojumu jomās, kurās agrāk netika izmantoti. Piemēram, vairāki pētījumi liecina, ka SnO_2 varētu būt perspektīvas uz oksīdiem bāzētu termoelektrisko materiālu jomā, tomēr praktiskam pielietojumam būtu nepieciešams samazināt materiāla siltuma vadītspēju, kā arī, keramisko materiālu kontekstā, paaugstināt iegūstamā materiāla blīvumu.

Promocijas darba mērķis

Noskaidrot sintēzes parametru ietekmi uz hidrotermāli sintezēta SnO_2 strukturālajām un gāzes jutības īpašībām, kā arī noskaidrot dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodes ietekmi uz SnO_2 un Sb (1 – 5 mol%) leģēta SnO_2 strukturālajām un termoelektriskajām īpašībām.

Promocijas darba uzdevumi

1. Apkopot zinātniskajā literatūrā atrodamo informāciju par SnO_2 gāzes jutības un termoelektriskajām īpašībām, faktoriem, kuri tās ietekmē, SnO_2 sintēzes metodēm, tajā skaitā hidrotermālās sintēzes metodi, kā arī SnO_2 saķepināšanu.
2. Ar hidrotermālās sintēzes metodi, variējot sintēzes parametrus (izejas šķīduma sastāvu, sintēzes laiku un temperatūru), sintezēt SnO_2 .
3. Raksturot hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO_2 strukturālās un gāzes jutības īpašības;
4. Ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi iegūt blīvus (relatīvais blīvums $>90\%$) SnO_2 un ar Sb (1 – 5 mol%) leģētas SnO_2 keramikas paraugus, veikt iegūto keramikas paraugu atkvēlināšanu gaisa vidē.
5. Raksturot ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi iegūto SnO_2 un ar Sb leģēto SnO_2 paraugu strukturālās un termoelektriskās īpašības pirms un pēc atkvēlināšanas gaisa vidē.

Promocijas darba zinātniskā nozīme un novitāte

Izvērtēta vairāku līdz šim salīdzinoši maz pētītu sintēzes parametru, (piemēram, citu papildu šķīdinātāju, izņemot etanolu) ietekme uz hidrotermāli sintezēta SnO_2 strukturālajām un gāzes jutības īpašībām. Tāpat pirmo reizi pētīta dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodes ietekme uz SnO_2 un ar Sb (1 – 5 mol%) leģēta SnO_2 strukturālajām un termoelektriskajām īpašībām (ietverot paraugu siltuma vadītspēju un termoelektrisko labuma skaitli).

Promocijas darba praktiskā nozīme

Promocijas darba ietvaros iegūtie un raksturotie materiāli potenciāli pielietojami hemorezistīvajos gāzes sensoros, kā arī izmantojami kā termoelektriskie materiāli.

Aizstāvējamās tēzes

1. Mainot SnO_2 hidrotermālās sintēzes izejas šķīdumam pievienotā spirta veidu uz citu ar garāku oglekļa atomu virkni un otrādi, rindā metanols>etanols>izopropanols, iespējams samazināt/palielināt sintēzes rezultātā iegūtā materiāla īpatnējo virsmas laukumu un palielināt/samazināt kristālītu izmēru.
2. Ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi iegūtas Sb (1 – 5 mol%) leģētas SnO_2 keramikas termoelektrisko jaudas faktoru iespējams palielināt, to atkvēlinot gaisa

vidē – atkvēlināšanas laikā notiek Sb^{3+} oksidācija uz Sb^{5+} , kas palielina materiāla elektrovadītspēju, kompensējot Zēbeka koeficienta samazināšanos.

Autora ieguldījums

Visu promocijas darbā aprakstīto materiālu sintēzi, saķepināšanu ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi (*spark plasma sintering*), blīvuma, diferenciāli skenējošās kalorimetrijas, diferenciāli termiskās analīzes/termogravimetrijas, rentgendifrakcijas, skenējošās elektronu mikroskopijas, termodifuzivitātes, Zēbeka koeficienta, elektriskās pretestības un gāzes jutības mērījumus, kā arī iegūto rezultātu apstrādi un interpretāciju veicis darba autors.

Paraugu Ramana spektrus uzņēmis M.Sc. Andrii Voznyi (Rīgas Tehniskā universitāte, *Sumy State University*, Ukraina), Furjē transformāciju infrasarkanās absorbcijas spektrus Dr. sc. ing. Līga Stīpniece (Rīgas Tehniskā universitāte), savukārt rentgenstaru fotoelektronu spektroskopiju veicis Dr. Ulrich Müller (*Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology*, Šveice).

Darba aprobācija

Promocijas darba izstrādes laikā sagatavotas un publicētas 3 ar promocijas darba tēmu saistītas pilna teksta zinātniskās publikācijas, kā arī 2 nesaistītas publikācijas. Tāpat ņemta dalība 8 starptautiskās zinātniskajās konferencēs:

Pilna teksta zinātniskās publikācijas (ar promocijas darba tēmu saistītās):

1. K. Rubenis, S. Populoh, P. Thiel, S. Yoon, U. Müller, J. Locs. Thermoelectric properties of dense Sb-doped SnO_2 ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, Vol. 692, pp. 515-521;
2. K. Rubenis, J. Locs. Hydrothermal synthesis of SnO_2 structures with various morphologies in the presence of different alcoholic co-solvents. *Key Engineering Materials*, 2017, Vol. 721, pp. 87-91;
3. K. Rubenis, J. Locs, J. Mironova, R. Merijs-Meri. Influence of phase separation on thermal conductivity of $\text{Ti}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ ceramics. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2016, Vol. 7(1), pp. 135-138.

Pilna teksta zinātniskās publikācijas (ar promocijas darba tēmu nesaistītās):

4. P. Thiel, S. Populoh, S. Yoon, G. Saucke, K. Rubenis, A. Weidenkaff. Charge-carrier hopping in highly conductive $\text{CaMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, Vol. 119(38), pp. 21860-21867;

5. K. Rubenis, A. Pura, V. Teteris, J. Locs, J. Ozolins. Effect of shaping method and heat treatment on microstructure and thermoelectric properties of titanium dioxide. *Key Engineering Materials*, 2014, Vol. 604, pp. 240-244.

Ziņojumi starptautiskās zinātniskajās konferencēs:

1. K. Rubenis, J. Locs. Hydro/Solvothermal synthesis of various SnO₂ nano/microstructures. *COST – TO-BE Spring Meeting 2017*, Luksemburga, Luksemburga, 3 – 5. aprīlis, 2017;
2. K. Rubenis, J. Locs, S. Populoh. “Thermoelectric properties of Sb doped SnO₂ ceramics”. *Electronic Materials and Applications 2017*, Orlando, ASV, 18 - 20. janvāris, 2017;
3. K. Rubenis, J. Locs. Hydrothermal synthesis of SnO₂ structures with various morphologies in the presence of different alcoholic co-solvents. *BALTMATTRIB 2016: The 25th International Conference of Engineering Materials & Tribology*, Rīga, Latvija, 3 – 4. novembris, 2016;
4. K. Rubenis, J. Ločs. Ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi iegūtas Sb aizvietotas SnO₂ keramikas termoelektriskās īpašības. *LU Cietvielu fizikas institūta 32. zinātniskā konference*, Rīga, Latvija, 17 – 19. februāris, 2016;
5. J. Locs, K. Rubenis. Thermoelectric properties of TiO₂ based materials. *CIMTEC 2014: 13th International Conference on Modern Materials and Technologies*, Montekatīni – Terme, Toskāna, Itālija, 8 – 20. jūnijs, 2014;
6. K. Rubenis, J. Ločs, L. Bērziņa-Cimdiņa. Uz TiO₂ bāzētu materiālu sintēze ar sola-gēla metodi. *LU Cietvielu fizikas institūta 30. zinātniskā konference*. Rīga, Latvija, 19 – 21. februāris, 2016;
7. K. Rubenis, A. Pura, V. Teteris, J. Locs, J. Ozolins. Effect of shaping method and heat treatment on microsturcture and thermoelectric properties of titanium dioxide. *BALTMATTRIB 2013: The 22nd International Conference of Engineering Materials & Tribology*, Rīga, Latvija, 14 – 15. novembris, 2013;
8. K. Rubenis, J. Locs, V. Teteris, J. Barloti, L. Berzina-Cimdina. Thermoelectric properties of nonstoichiometric titanium dioxide formed by die pressing and extrusion. *Shaping 5: 5th International Conference on Shaping of Advanced Ceramics*, Monsa, Beļģija, 29 – 31. janvāris, 2013.

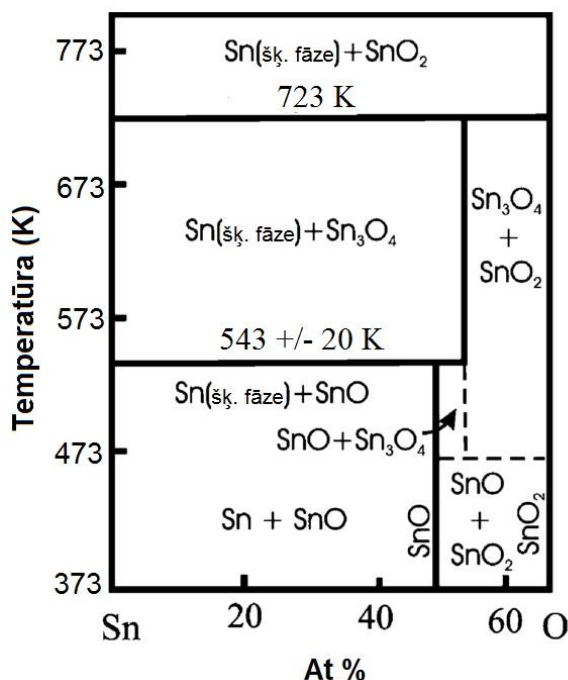
DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI

S	Zēbeka koeficients
ΔU	potenciālu starpība (spriegums)
ΔT	temperatūras gradients
Q	siltuma daudzums
Π	Peltjē koeficients
I	elektriskā strāva
σ	elektrovadītspēja
λ	materiāla siltuma vadītspēja
λ_{el}	lādiņnesēju ieguldījums materiāla siltuma vadītspējā
λ_{kr}	kristālrežģa ieguldījums siltuma materiāla vadītspējā
Z	termoelektriskais labuma skaitlis
T	absolūtā temperatūra
L	Lorenca skaitlis ($2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$)
SPS	dzirksteļizlādes plazmas saķepināšana
k_B	Bolcmaņa konstante ($1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$)
γ_s	virsmas brīvā enerģija
IS	infrasarkanais starojums
RCF	relatīvais centrbēdzes spēks
SEM	skenējošā elektronu mikroskopija
XRD	rentgendifrakcijas metode
SPS	dzirksteļizlādes plazmas saķepināšana
FWHM	difrakcijas refleksu platums pie pusintensitātes
DTA	diferenciāli termiskā analīze
TG	termogravimetriskā analīze
ppm	miljonās daļas
FT-IS	Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija
XPS	Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija
EtOH	etanols
MeOH	metanols
iPrOH	izopropanols
Glic	glicerīns
Et.gl.	etilēnglikols

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Alvas dioksīds

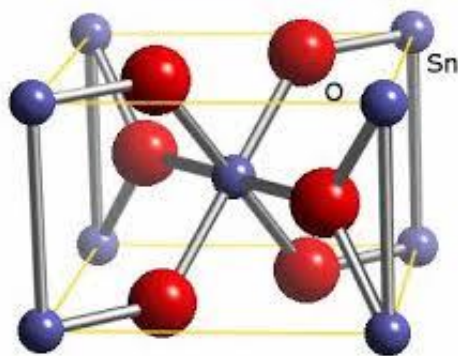
Tā kā alvas oksidēšanās pakāpe savienojumos var būt gan Sn^{4+} , gan Sn^{2+} , eksistē vairākas alvas oksīdu fāzes, no kurām būtiskākās ir SnO un SnO_2 . SnO raksturīga zilgani melna nokrāsa, savukārt SnO_2 – balta. Paaugstinātās temperatūrās, atkarībā no alvas un skābekļa attiecības savienojumā (1.1. attēls), var veidoties SnO un SnO_2 starpfāžu oksīdi, piemēram, Sn_3O_4 vai Sn_2O_3 , kuru struktūrā ietilpst gan Sn^{2+} , gan Sn^{4+} .



1.1. attēls. Sn-O fāžu diagramma [1].

SnO_2 ir stabilākā un tehnoloģiski nozīmīgākā alvas oksīdu fāze. Visizplatītākā alvas dioksīda kristāliskā modifikācija ir rutils, taču augstā spiedienā iespējams inducēt fāžu pāreju no SnO_2 rutila modifikācijas uz, piemēram, CaCl_2 vai $\alpha\text{-PbO}_2$ tipa alvas dioksīda kristāliskajām modifikācijām [2].

Rutila kristāliskā struktūra pieder tetragonālajai singonijai, telpiskās grupas simetrijai $P4_2/mnm$. Alvas dioksīda rutila fāzei raksturīgie kristālrežģa parametri ir $a = b = 4,7374 \text{ \AA}$ un $c = 3,1864 \text{ \AA}$ ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Rutila elementāršūna sastāv no diviem alvas atomiem un četriem skābekļa atomiem. Katrs alvas atoms rutila struktūrā koordinēts ar sešiem skābekļa atomiem, kuri savukārt koordinēti ar trīs alvas atomiem (1.2. attēls).



1.2. attēls. Alvas dioksīda rutila fāzes elementāršūnas shematisks attēlojums [3].

SnO_2 ir tiešas aizliegtās zonas ($\sim 3,6$ eV) n -tipa pusvadītājs. N -tipa raksturs izriet no tam raksturīgās nestehiometrijas – skābekļa vakanču klātbūtnes alvas dioksīda struktūrā. Stehiometrisks alvas dioksīds ir labs izolators, savukārt nestehiometriskam SnO_2 raksturīga augsta elektrovadītspēja. Nestehiometriskā SnO_2 elektrovadītspēju nosaka skābekļa vakanču skaits materiāla struktūrā, taču to ir sarežģīti kontrolēt. SnO_2 ir viens no nedaudziem materiāliem, kurš vienlaikus var būt gan optiski caurspīdīgs, gan uzrādīt augstu elektrovadītspēju, taču attiecīgo īpašību līdzaspastāvēšana nav pilnībā izprasta [4].

Mainoties SnO_2 virsmas sastāvam (veidojoties nestehiometrijai), mainās arī tā elektroniskās īpašības. Reducēšanas rezultātā daļa no oksīdu veidojošajiem Sn^{4+} katjoniem var tikt reducēti uz Sn^{2+} . Sn 5s līmenis, kurš Sn^{4+} gadījumā nav aizpildīts, šādā gadījumā tiek daļēji aizpildīts un veido daļu no valences zonas. Nestehiometriskā SnO_2 virsmas slāņos veidojas ierobežoti Sn 5s nesaistītu elektronu pāri (*lone pair*), kas ir līdzīgi SnO raksturīgajiem Sn 5s līmeņiem [1]. Skābekļa vakanču un kristālrežģa starpmezglu pozīcijās novietojušos Sn jonu veidošanās enerģija alvas dioksīdā ir ļoti zema, kas izskaidro augsto nestehiometriskā SnO_2 elektrovadītspēju. Skābekļa vakanču radītie defektu līmeņi atrodas 114 meV zem vadītspējas zonas, savukārt starpmezglu pozīcijās novietojušos Sn jonu radītie defektu līmeņi – 203 meV zem vadītspējas zonas. Sn joni, kuri novietojušies SnO_2 kristālrežģa starpmezglu pozīcijās, spēlē būtisku lomu nestehiometriskā SnO_2 augstajā elektrovadītspējā [5].

Praktiskam pielietojumam SnO_2 elektrovadītspēju parasti papildus uzlabo ar dažādiem legējošajiem elementiem, šādā gadījumā brīvo lādiņnesēju koncentrācijai materiālā saniedzot $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Elektrovadītspējas uzlabošanai SnO_2 kristālrežģī Sn^{4+} var aizvietot ar Sb^{5+} , Sb^{3+} , In^{3+} , P^{5+} vai As^{3+} , savukārt O^{2-} – ar F^- vai Cl^- , kā rezultātā tā aizliegtajā zonā veidojas papildu donoru vai akceptoru līmeņi [1], [6], [7].

Pateicoties unikālajām optiskajām, elektriskajām un virsmas īpašībām, galvenās SnO₂ pielietojuma jomas ir optiski caurspīdīgie elektrovadošie pārklājumi, oksidēšanas katalizatori un gāzes sensori [1].

Noteiktas SnO₂ īpašības (piemēram, gāzes jutības īpašības), līdzīgi kā daudzu citu materiālu gadījumā, iespējams uzlabot ar nanostrukturēšanas palīdzību. Pēdējā desmitgadē daudzi pētījumi tiek veltīti dažāda veida SnO₂ nanostruktūru iegūšanai un to īpašību izpētei [8], [9].

Pēdējos gados veiktie pētījumi liecina, ka SnO₂, papildus iepriekš minētajām pielietojuma sfērām, ir liels potenciāls arī jomās, kurās tas agrāk netika pielietots. Piemēram, tas tiek uzskatīts par perspektīvu materiālu (anodu) jaunās paaudzes litija jonu baterijās, kā arī superkondensatoros [10], [11]. Tāpat vairāki pētījumi liecina, ka SnO₂ varētu būt perspektīvas termoelektrisko materiālu jomā [12], [13].

1.2. Termoelektriskie efekti

Zēbeka un Peltjē efekti ir nozīmīgākie termoelektriskie efekti, kuri apraksta sakarības starp siltuma izplatīšanos un lādiņnesēju pārvietošanos materiālā [14]. Uz šiem efektiem balstīts termoelektrisko generatoru un Peltjē tipa dzesēšanas elementu darbības princips.

Zēbeka efekts apraksta potenciālu starpības, ΔU , veidošanos materiālā, ja tas pakļauts temperatūras gradientam, ΔT . Vienkāršoti skaidrojot, materiāla viena gala karsēšana paaugstina tajā esošo elektronu termodinamisko potenciālu, kā rezultātā elektroni no materiāla karstā gala difundē uz tā auksto galu. Lādiņnesēju difūzija apstājas brīdī, kad Kulona mijiedarbības spēki līdzsvaro termiskās difūzijas spēkus, kā rezultātā starp materiāla karsto un auksto galu izveidojas noteikta potenciālu starpība. Zēbeka efektu var novērot, izveidojot savienojumu starp divu dažādu metālu (piemēram, vara un dzelzs) stieplīšu galiem, savukārt citus stieplīšu galus pievienojot galvanometram. Ja stieplīšu savienojuma vieta tiek sildīta, galvanometrs uzrāda nelielu potenciālu starpību. Potenciālu starpības izmaiņa ir proporcionāla temperatūras gradientam un to apraksta Zēbeka koeficients, S (vienādojums 1.1). *N-tipa* pusvadītājiem Zēbeka koeficients ir negatīvs, savukārt *p-tipa* – pozitīvs.

$$S = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (1.1)$$

Peltjē efekts apraksta siltuma absorbciju vai emisiju divu dažādu vadītāju savienojumu vietās, ja caur tām plūst elektriskā strāva [15]. Peltjē efekta pamatā ir atšķirības savienojumu veidojošo materiālu Fermi līmeņos (ķīmiskajos potenciālos). Lai elektrons ātrēja elektriskā lauka iedarbībā pārvietotos no materiāla ar zemāku Fermi līmeni uz materiālu ar augstāku Fermi

līmeni, tam “jāabsorbē” noteikts termiskās enerģijas daudzums no kristālrežģa materiālam ar zemāko Fermi līmeni. Ja strāvas virziens tiek mainīts, un lādiņnesēji pārvietojas no materiāla ar augstāku Fermi līmeni uz zemāku, lādiņnesēji “lieko” enerģiju siltuma veidā atdod materiāla kristālrežģim ar zemāko Fermi līmeni. Siltuma daudzums, Q , ko kristālrežģis absorbē vai emitē materiālu savienojuma vietā, ir proporcionāls Peltjē koeficientam, Π , un pieliktajai strāvai, I (vienādojums 1.2).

$$Q = \Pi \cdot I \quad (1.2)$$

Termoelektrisko ierīču veiktspēju nosaka to veidojošo materiālu efektivitāte. Augstas efektivitātes termoelektrisko materiālu iegūšana šobrīd ir galvenais mērķis termoelektrisko materiālu pētījumu jomā, kura sasniegšana termoelektriskos efektus ļautu pielietot plašā mērogā. Termoelektrisko materiālu efektivitāti parasti apraksta ar bezdimensionālo termoelektrisko labuma skaitli (*Figure of merit*), $Z(T)$ (vienādojums 1.3).

$$Z(T) = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} T = \frac{S^2}{\rho(\lambda_{el} + \lambda_{kr})} T, \quad (1.3)$$

kur S – Zēbeka koeficients;

σ – elektrovadītspēja;

λ – siltuma vadītspēja (λ_{el} – elektronu ieguldījums; λ_{kr} – kristālrežģa ieguldījums);

T – absolūtā temperatūra.

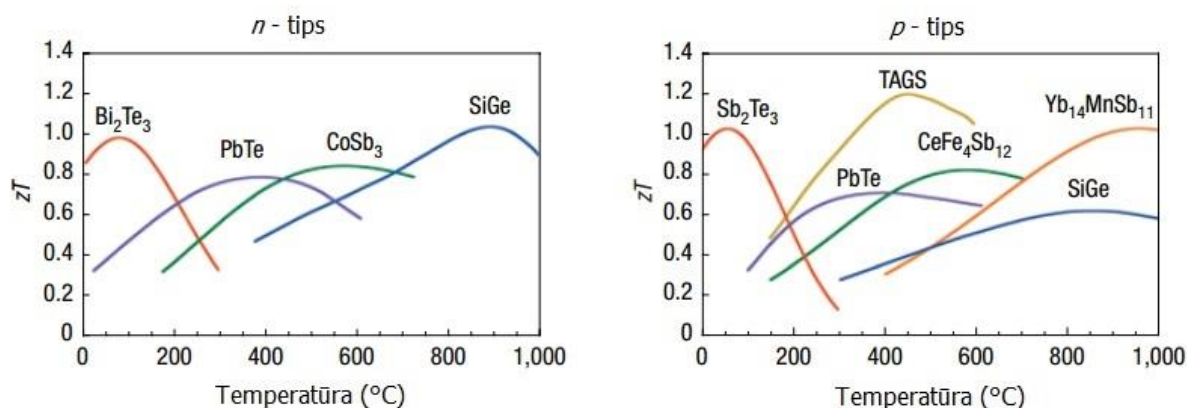
ZT vērtība rāda, kā attiecīgā materiāla enerģijas pārveidošanas efektivitāte tuvojas Karno limitam, kurš savukārt nosaka teorētisko enerģijas pārveidošanas efektivitāti attiecīgajā temperatūras diapazonā [16].

Lielākā daļa no šobrīd komerciāli lietotajiem termoelektriskajiem materiāliem ir kompleksi metālu un pusmetālu sakausējumi [17]. Šobrīd komerciāli lietoto termoelektrisko materiālu termoelektriskā labuma skaitļa vērtības sasniedz ~ 1 (1.3. attēls).

“Ideālam” termoelektriskajam materiālam jāpiemīt augstai elektrovadītspējai un lielam Zēbeka koeficientam (kas rezultējas lielā termoelektriskā jaudas faktora, $S^2 \sigma$, vērtībā), kā arī zelai siltuma vadītspējai.

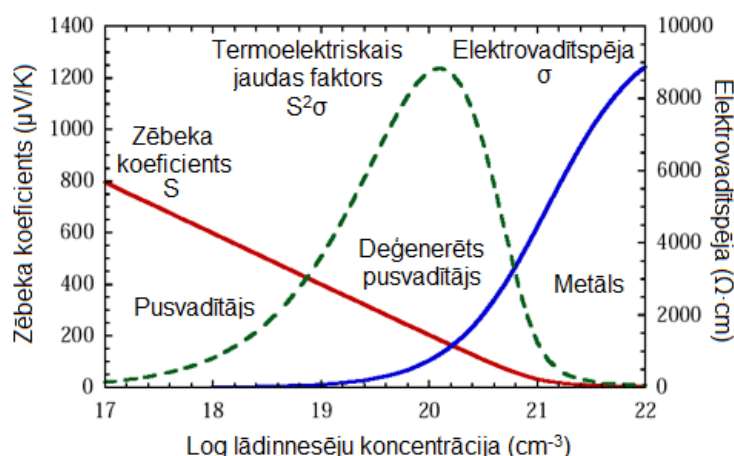
Teorētiski ZT vērtībai nav augšējās robežas, tomēr visas komponentes ZT aprakstošajā vienādojumā (1.3), izņemot λ_{kr} , ir savstarpēji saistītas. Piemēram, σ un λ_{el} ir proporcionāli

lādiņnesēju koncentrācijai, savukārt S – apgriezti proporcionāls. Tā rezultātā katru materiāla ZT vērtību nosakošo parametru kontrolēt atsevišķi ir ļoti sarežģīti.



1.3. attēls. Komerčiāli lietoto p un n -tipa termoelektrisko materiālu ZT vērtības [18].

Zēbeka koeficients, pieaugot lādiņnesēju koncentrācijai materiālā, samazinās, savukārt elektrovadītspēja palielinās (1.4. attēls). Metāliem raksturīga liela lādiņnesēju koncentrācija ($>10^{22} \text{ cm}^{-3}$), kā rezultātā tiem raksturīga neliela Zēbeka koeficienta vērtība ($0,1 - 30 \mu\text{V/K}$). Izolatoriem zemās lādiņnesēju koncentrācijas dēļ ($<10^{16} \text{ cm}^{-3}$) raksturīgs augsts Zēbeka koeficients, kas var sasniegt pat vairākus mV/K . Augstākās termoelektriskā jaudas faktora vērtības uzrāda materiāli, kuru lādiņnesēju koncentrācija atrodas robežās no 10^{19} līdz 10^{21} cm^{-3} – raksturīga deģenerētiem pusvadītājiem. Tipiskās Zēbeka koeficienta vērtības pie šādas lādiņnesēju koncentrācijas ir $\sim 150 - 200 \mu\text{V/K}$ [19], [20].



1.4. attēls. S , σ un $S^2\sigma$ atkarība no lādiņnesēju koncentrācijas materiālā.

Kopējo materiāla siltuma vadītspēju veido gan lādiņnesēju, λ_{el} , gan kristālrežģa komponente, λ_{kr} . Materiāla elektrovadītspēju un λ_{el} saista Vīdemaņa-Franca likums (vienādojums 1.4).

$$\lambda_{el} = L\sigma T, \quad (1.4)$$

kur L - Lorenca skaitlis ($2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$).

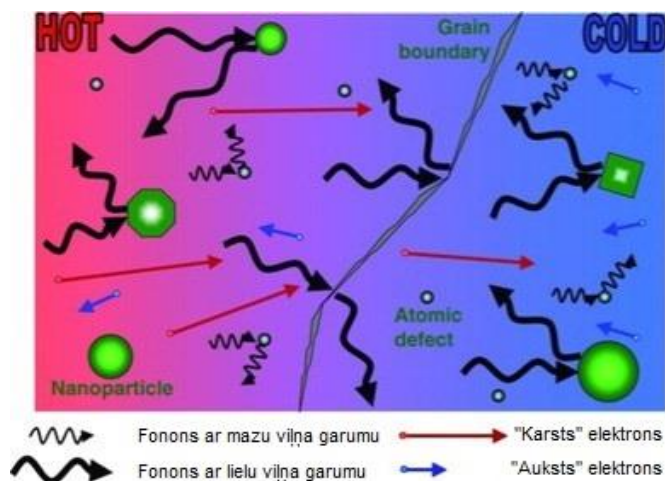
Kristālrežģa ieguldījumu, k_{kr} , materiāla siltuma vadītspējā iespējams aprēķināt, atņemot λ_e no λ . Tā kā λ_l ir vienīgais parametrs, kurš nav tieši saistīts ar pārējiem materiāla ZT vērtību nosakošajiem parametriem (vienādojums 1.3.), galvenais uzsvars termoelektrisko materiālu enerģijas pārveidošanas efektivitātes uzlabošanā tiek likts uz λ_l samazināšanu [21], [22].

1.3. Paņēmieni materiālu termoelektrisko īpašību uzlabošanai

Vienkāršākais veids materiāla termoelektrisko īpašību uzlabošanai ir piemaisījuma atomu ievadīšana attiecīgā materiāla struktūrā. Piemaisījuma atomu ievadīšanas (legēšanas) rezultātā iespējams mainīt lādiņnesēju koncentrāciju, kā arī samazināt materiāla siltuma vadītspēju. Ja pamata fāzes materiāla kristālrežģī iekļaujas piemaisījuma atoms ar lielāku rādiusu vai lielāku atommasu kā attiecīgā materiāla kristālrežģī veidojošajiem atomiem, tas var samazināt režģa svārstību frekvenci un palielināt fononu izkliedi, kā rezultātā materiāla siltuma vadītspēja samazinās [22], [23].

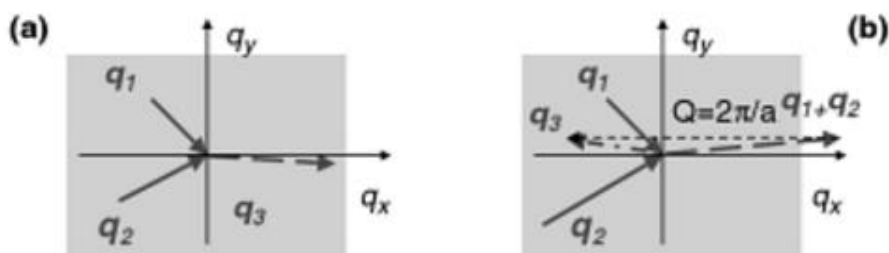
Viens no šobrīd aktuālākajiem paņēmieniem termoelektrisko materiālu īpašību uzlabošanai ir nanostrukturēšana, kuras rezultātā iespējams samazināt materiāla siltuma vadītspēju, būtiski neietekmējot tā elektrovadītspēju un Zēbeka koeficientu [24].

Kā iepriekš minēts, siltuma izplatīšanos materiālā nodrošina gan lādiņnesēji, gan kristālrežģī esošo atomu vibrācijas (fononi). Ja kristālrežģī eksistē vai ir izveidoti dažāda veida defekti (katjonu vai anjonu vakances, piemaisījuma atomi kristālrežģa mezglu un starpmezglu pozīcijās, sekundārās fāzes nanodaļiņas, graudu robežas u.c.), tie pārtrauc kristālrežģa periodiskumu un samazina materiāla siltuma vadītspēju, jo pret kristālrežģa defektiem var notikt gan lādiņnesēju, gan fononu izkliede [25]. 1.5. attēlā redzams shematisks fononu izklijes un lādiņnesēju kustības attēlojums materiālā, ja tajā pastāv temperatūras gradients. Gadījumā, ja defekta, (piemēram, materiālā ievadītu sekundārās fāzes nanodaļiņas) dimensijas ir mazākas par fonona, bet lielākas par lādiņnesēja viļņa garumu, pret attiecīgo defektu notiek tikai fononu izkliede, kā rezultātā materiāla siltuma vadītspēja tiek samazināta, savukārt elektrovadītspēja netiek būtiski ietekmēta.



1.5. attēls. Shematisks lādiņnesēju kustības un fononu izkliedes attēlojums temperatūras gradientam pakļautā materiālā [26].

Fononu izkliede materiālā var notikt trīs fononu, fononu – elektronu, fononu – punktveida defektu un fononu – robežu izkliežu veidā. Trīs fononu izklijes process ietver normālos un Umklapa procesus. Shematisks normālā un Umklapa procesa attēlojums redzams 1.6. attēlā.



1.6. attēls. Shematisks normālā (a) un Umklapa (b) trīs fononu izklijes procesa attēlojums [27].

Normālo procesu gadījumā, divu fononu mijiedarbības rezultātā izveidojas trešais fonons, kura impulss ir proporcionāls sākotnējo fononu impulsu vektoru summai. Ja divu fononu mijiedarbības rezultātā izveidojas impulss, kurš atrodas ārpus pirmās Briljēna zonas, tas “jāatgriež” atpakaļ pirmajā Briljēna zonā, (teorētiski pieskaitot vai atņemot fononu, kura viļņa impulss ir vienāds ar apgrieztā režģa vektoru $\vec{g} = 2\pi/2$). Šādā gadījumā rezultējošais fonons pārvietojas gandrīz pilnībā pretēji sākotnējo divu fononu pārvietošanās virzienam, samazinot materiāla siltuma vadītspēju.

Siltuma pārnese cietvielās ietver visus iepriekš minētos fononu izklijes mehānismus. Fononu-elektronu izkliede ir nozīmīga tikai zemās temperatūrās, savukārt fononu izkliede pret

robežām (graudu robežas, sekundārās fāzes, materiāla fiziskās dimensijas) galvenokārt notiek zemās un vidējās temperatūrās (līdz 800 K). Fononu izkliede robežu gadījumā saistīta ar fonona noietā ceļa garuma (*mean free path*) ierobežošanu, kas izriet no kristāla dimensijām. Fonona noietā ceļa garums tiek ierobežots, samazinoties kristāla dimensijām, kā rezultātā polikristāliska materiāla siltuma vadītspēja samazinās.

Vidējās temperatūrās (≤ 800 K) pamatā dominē fononu izkliede pret punktveida defektiem. Augstās temperatūrās (> 800 K) galvenokārt dominē Umklapa izklijes procesi, un pārējie izklijes mehānismi, pieaugot temperatūrai, spēlē aizvien mazāku lomu.

Pateicoties kristālrežģa lielajam punktveida defektu skaitam kristālrežģī, siltuma vadītspēja sakausējumiem, kuri veido cietos šķīdumus, ir būtiski zemāka nekā to veidojošajām komponentēm [28]. Tomēr, lai gan fononu-punktveida defektu izklijes mehānisms ir efektīvs kristālrežģa siltuma vadītspējas samazināšanai, liela punktveida defektu koncentrācija var negatīvi ietekmēt materiāla elektriskās īpašības [23], [29].

Daudzi pētījumi termoelektrisko materiālu jomā pašreiz tiek vērsti uz polikristālisku materiālu graudu izmēru samazināšanu, kā rezultātā iespējams palielināt fononu izkliedi pret graudu robežām un samazināt λ_{kr} ieguldījumu materiāla siltuma vadītspējā, tādējādi uzlabojot materiāla ZT vērtību [26], [30], [31].

Tā kā termoelektrisko materiālu īpašības būtiski ietekmē to mikrostruktūra, īpaši liela vērtība jāpievērš gan materiāla saķepināšanas, gan termiskās apstrādes procesiem [32].

1.4. Termoelektriskie materiāli uz metālu oksīdu bāzes

Lai materiāls uzrādītu augstvērtīgas termoelektriskās īpašības, tam jāatbilst vairākiem kritērijiem, kuri izriet no pusvadītāju fizikas teorijas [33]:

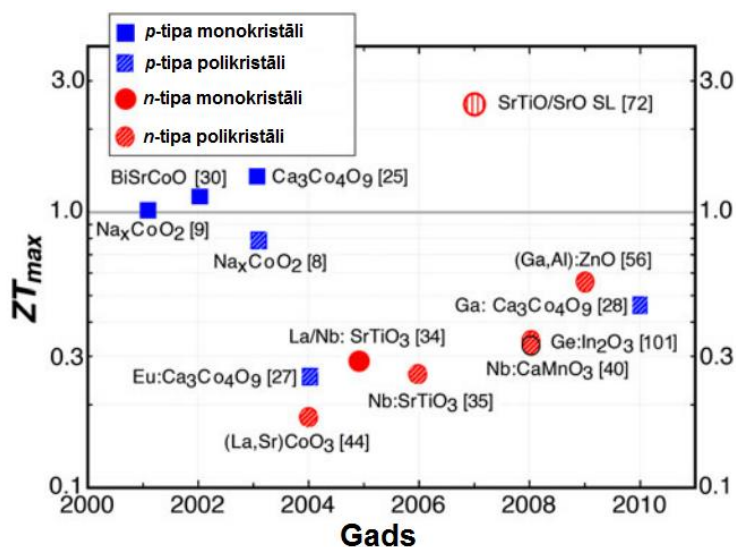
- 1) tam jābūt deģenerētam pusvadītājam vai pusmetālam ar lādiņsesēju koncentrāciju $n \sim 10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, kas nodrošina augstu termoelektriskā jaudas faktora vērtību;
- 2) materiāla aizliegtās zonas platumam jāatbilst $\sim 10 k_B T_o$ (T_o darbības temperatūra). Šāds aizliegtās zonas platums nodrošina augstu lādiņsesēju kustīgumu un samazina mazākuma lādiņsesēju negatīvo ietekmi uz Zēbeka koeficientu (bipolārais efekts);
- 3) materiālam jābūt ar augsti simetrisku kristālrežģi un nelielu elektronegativitātes starpību starp to veidojošajiem elementiem (lai samazinātu lādiņsesēju izkliedi pret optiskajiem fononiem);
- 4) materiālam jābūt veidotam no elementiem ar lielu atommasu, un tā kristālrežģa elementāršūnai jā sastāv no iespējami daudz atomiem.

Šobrīd komerciāli lietotie termoelektriskie materiāli atbilst šiem kritērijiem – galvenokārt tie ir deģenerēti pusvadītāji vai pusmetāli ar augsti simetrisku kristālrežģi, kā arī tie satur vienu vai vairākus ķīmiskos elementus ar salīdzinoši lielu atommasu (galvenokārt Bi, Pb, Te vai Sb) [34], [35].

Iepriekš minētie faktori liecina, ka oksīdi nav perspektīvi termoelektriskie materiāli. Pirmkārt, tie ir veidoti no elementiem ar stipri atšķirīgām elektronegativitātēm, no kā izriet oksīdiem raksturīgās jonu saites. Otrkārt, lādiņnesēju kustīgums oksīdu materiālos ir vairākas reizes zemāks nekā materiālos, kurus veido lielas atommasas elementi. Tāpat lielās saišu enerģijas un mazās skābekļa atommasas dēļ oksīdu materiāliem raksturīgas lielas siltuma vadītspējas vērtības.

Tomēr, par spīti iepriekš minētajiem termoelektrisko materiālu kritērijiem, 1997. gadā Terasaki un līdzstrādnieki publicēja pētījumu par p -tipa Na_xCoO_2 termoelektriskajām īpašībām, kas mainīja priekšstatus par oksīdu termoelektriskajiem materiāliem, un apliecināja, ka arī oksīdiem ir perspektīvas termoelektrisko materiālu sfērā [36].

Kopš Terasaki veiktā pētījuma plaši pētītas dažādu oksīdu materiālu termoelektriskās īpašības, un ar oksīdu materiāliem sasniegtajās ZT vērtībās aizvien vērojams progress. ZT vērtība Na_xCoO_2 un vairāku citu p -tipa oksīdu gadījumā pārsniedz 1, savukārt n -tipa oksīdu gadījumā tik augstas ZT vērtības nav sasniegtas (1.7. attēls).



1.7. attēls. Dažādu p un n -tipa oksīdu ZT vērtības [33].

Lai gan oksīdu materiālu termoelektriskās īpašības (jo īpaši n -tipa materiālu gadījumā) nav tik augstvērtīgas kā tradicionāli lietotajiem termoelektriskajiem materiāliem (1.3. attēls), tiem piemīt vairākas priekšrocības.

Pirmkārt, oksīdiem raksturīga augsta termiskā un ķīmiskā stabilitāte, kas ļauj tos izmantot augstās temperatūrās (>800 K). Salīdzinoši augstās termiskās stabilitātes dēļ oksīdu materiālos iespējams realizēt lielāku temperatūras gradientu, kas daļēji ļauj kompensēt to salīdzinoši zemo enerģijas pārveidošanas efektivitāti. Liels temperatūras gradients var inducēt dažādus papildu efektus, kuri var uzlabot materiāla enerģijas pārveidošanas efektivitāti [37]. Otrkārt, oksīdiem raksturīga salīdzinoši sarežģīta strukturālā un ķīmiskā uzbūve, ko dažādos veidos iespējams modificēt (piemēram, ar termisko apstrādi vai piemaisījuma elementu ievadīšanu), uzlabojot to termoelektriskās īpašības. Visbeidzot oksīdiem ir būtiska priekšrocība cenas, pieejamības un apkārtējās vides nekaitīguma ziņā. Pielietojumam lielos apjomos materiāla cena nereti ir nozīmīgāka par efektivitāti. Piemēram, telūrs, kas ir praktiski visu šobrīd komerciāli lietoto termoelektrisko materiālu sastāvā, ir viens no visretāk sastopamajiem ķīmiskajiem elementiem Zemes garozā, un līdz ar to ir ļoti dārgs, turklāt tā rezerves tuvākajā laikā tiks izsmeltas [38].

Termoelektriskā efekta pielietošanai plašākos mērogos kā līdz šim, nepieciešami augstas efektivitātes termoelektriskie materiāli, kuri izgatavoti no viegli pieejamiem, relatīvi lētiem ķīmiskajiem elementiem, kuriem raksturīga augsta ķīmiskā un termiskā stabilitāte, kāda piemīt oksīdu materiāliem.

1.5. Uz SnO_2 bāzētu materiālu termoelektriskās īpašības

Zinātniskajā literatūrā atrodama informācija gan par tīra, gan leģēta SnO_2 termoelektriskajām īpašībām, kuras pētītas gan plānajām kārtiņām, gan tilpuma (*bulk*) materiāliem – keramikai un monokristāliem, tomēr kopumā SnO_2 un uz SnO_2 bāzēto materiālu termoelektrisko īpašību izpētei veltīti maz pētījumu.

Tīra SnO_2 Zēbeka koeficients temperatūru intervālā no istabas temperatūras līdz 1050 K, atrodas robežās no ~ 150 līdz 700 $\mu\text{V/K}$ [39], [40], [41], [42], [43]. Tā kā attiecīgajos pētījumos raksturoto SnO_2 paraugu izgatavošanai izmantotas atšķirīgas metodes, kuras dažādi ietekmē defektu skaitu materiālā, kā arī tā graudu un kristālītu izmēru, to elektrovadītspēja variē plašā diapazonā un atrodas robežās no 0,05 līdz 80 S/cm. Augstākā ziņotā SnO_2 termoelektriskā jaudas faktora vērtība sasniedz $\sim 0,75 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ (1050 K temperatūrā). SnO_2 siltuma vadītspēja iepriekš minētajos pētījumos nav apskatīta, un līdz ar to nav pieejama informācija arī par tā termoelektriskā labuma skaitļa lielumu.

Literatūrā atrodama informācija tikai par leģētas SnO₂ keramikas siltuma vadītspēju, kas zināmā mērā saistāms ar to, ka blīvu SnO₂ keramiku ar tradicionālo saķepināšanas metodi nav iespējams iegūt, jo SnO₂ saķepinot ar tradicionālo metodi, saķepināšanas laikā dominē sablīvēšanos neveicinoši procesi, kā, piemēram, virsmas difūzija vai iztvaikošana/kondensācija. Leģēšana ar, piemēram, Mn vai Zn būtiski uzlabo SnO₂ saķepšanu, un ļauj iegūt SnO₂ keramiku ar relatīvo blīvumu >90% [44], [45]. Mn leģētas SnO₂ keramikas ($\rho > 95\%$) siltuma vadītspēja istabas temperatūrā sasniedz $\sim 40 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, turklāt attiecīgajā pētījumā tika novērots, ka to būtiski ietekmē iegūtās keramikas graudu izmērs [44]. Tā, piemēram, istabas temperatūras siltuma vadītspēja paraugiem ar vidējo graudu izmēru $8 \mu\text{m}$ ir $\sim 40 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, savukārt paraugiem ar vidējo graudu diametru $2,5 \mu\text{m}$: $\sim 26 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Augstās temperatūrās graudu izmērs vairs nespēlē tik būtisku lomu, un 1173 K temperatūrā siltuma vadītspēja, neatkarīgi no paraugu graudu izmēra, ir $\sim 10 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.

Elektrovadītspējas un attiecīgi termoelektrisko īpašību uzlabošanai SnO₂ keramiku galvenokārt leģē ar Sb, taču, tā kā Sb neveicina SnO₂ sablīvēšanos saķepināšanas procesa (tradicionālās saķepināšanas gadījumā) laikā, paraugi papildus tiek leģēti arī ar citiem elementiem, kas uzlabo saķepšanas procesu un attiecīgi paraugu blīvumu, kā, piemēram, Zn, Ti vai Cu [42], [13], [46], [12]. Šajos pētījumos paraugu iegūšanai izmantotas cieto fāzu reakcijas, kā izejvielas izmantojot attiecīgo metālu oksīdus, piemēram, Sb gadījumā – Sb₂O₃ vai Sb₂O₅. Tā kā antimona oksidācijas pakāpe Sb₂O₃ ir Sb³⁺, savukārt Sb₂O₅ gadījumā Sb⁵⁺, iegūto paraugu elektrovadītspēju būtiski ietekmē izmantotais antimona oksīda veids. Sb saturs attiecīgajos pētījumos apskatītajos paraugos attiecībā pret Sn nepārsniedz 5 mol%, taču tā ietekme nav sistemātiski pētīta. Tāpat būtisku lomu spēlē SnO₂ saķepšanas uzlabošanai izmantotie ķīmiskie elementi, kas, pārsniedzot $\sim 0,5$ līdz 1 mol%, negatīvi ietekmē paraugu elektrovadītspēju. Līdz ar to, augstvērtīgākās termoelektriskās īpašības iepriekš minētajos pētījumos sasniegtas paraugiem ar relatīvo blīvumu <90%. Augstāko elektrovadītspēju ($200 - 500 \text{ S/cm}$) uzrāda paraugi, kuros Sb saturs sasniedz 1 – 3 mol%. Saķepināšanas piedevu saturs, atkarībā no to veida, paraugos parasti sastāda 1 – 3 mol%. Augstāko Zēbeka koeficienta vērtību uzrāda paraugi, kuros Sb saturs sastāda ~ 1 mol%, un tā istabas temperatūras tuvumā, atkarībā no izmantotā antimona oksīda un SnO₂ saķepšanu uzlabojošo piedevu veida, svārstās no 30 līdz $60 \mu\text{V/K}$.

Augstākā termoelektriskā jaudas faktora vērtība $\sim 0,7 \text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$, 1073 K temperatūrā sasniegta Sn_{0,98}Sb_{0,01}Cu_{0,01}O₂ sastāva paraugam, *Tsubota* un līdzautoru publicētajā pētījumā par Sn_{1-x-y}Sb_xCu_yO₂ termoelektriskajām īpašībām [12]. Šajā pētījumā ziņots arī par līdz šim

augstāko uz SnO_2 bāzēto materiālu ZT vērtību $\sim 0,3$ (1073 K temperatūrā), kas sasniegta $\text{Sn}_{0,995}\text{Sb}_{0,005}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_2$ sastāva paraugam.

Tāpat zinātniskajā literatūrā atrodama informācija, ka Sb leģēta SnO_2 termoelektriskās īpašības var uzlabot, to papildus leģējot ar Bi [42]. Vairākās publikācijās, kurās SnO_2 plāno kārtiņu elektriskās un termoelektriskās īpašības modificētas ar Fe vai Al, minēts, ka pie augstas attiecīgo leģējošo elementu koncentrācijas SnO_2 iespējams realizēt p -tipa vadītspēju [39], [41].

Kā jau iepriekš minēts, ar tradicionālo saķepināšanas metodi nav iespējams iegūt augsta blīvuma ($\rho > 95\%$) SnO_2 un Sb leģētu SnO_2 keramiku. Zemais blīvums negatīvi ietekmē materiāla elektrovadītspēju un attiecīgi termoelektriskās īpašības. Tāpat palielināts saķepināšanas piedevu daudzums negatīvi ietekmē Sb leģētas SnO_2 keramikas elektrovadītspēju.

Blīvu ($\rho > 95\%$ no teroētiskā blīvuma) SnO_2 un Sb leģētu SnO_2 keramiku ar augstu elektrovadītspēju ($> 2 \times 10^3 \text{ S/m}$) bez saķepināšanas piedevu izmantošanas iespējams iegūt, izmantojot karstās presēšanas metodes [47], [48], [49], [50].

Šādā gadījumā saķepināšanas procesa laikā paraugam pieliktais spiediens veicina difūzijas procesus kristālrežģī un graudu robežās. Tāpat lielais karsēšanas un dzesēšanas ātrums, ko iespējams realizēt, piemēram, dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas (SPS) metodes gadījumā, ļauj iegūt keramiku ar nanozimēru graudiem, kas var būtiski samazināt tās siltuma vadītspēju un uzlabot termoelektriskās īpašības.

Literatūrā atrodama informācija tikai par vienu pētījumu, kurā apskatītas ar SPS metodi iegūtas uz SnO_2 bāzētas ($\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Zn}_x\text{O}_2$, kur $x = 0 - 0,07$) keramikas termoelektriskās īpašības [51]. Augstākā elektrovadītspēja (40 S/cm 1073 K temperatūrā) un termoelektriskais jaudas faktors ($\sim 0,12 \text{ mW/m} \times \text{K}^2$) šajā pētījumā iegūts paraugam ar sastāvu $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,05}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_2$. Siltuma vadītspēja un ZT vērtība attiecīgajā pētījumā paraugiem netika raksturota.

1.6. Saķepšanas procesi keramikas materiālos

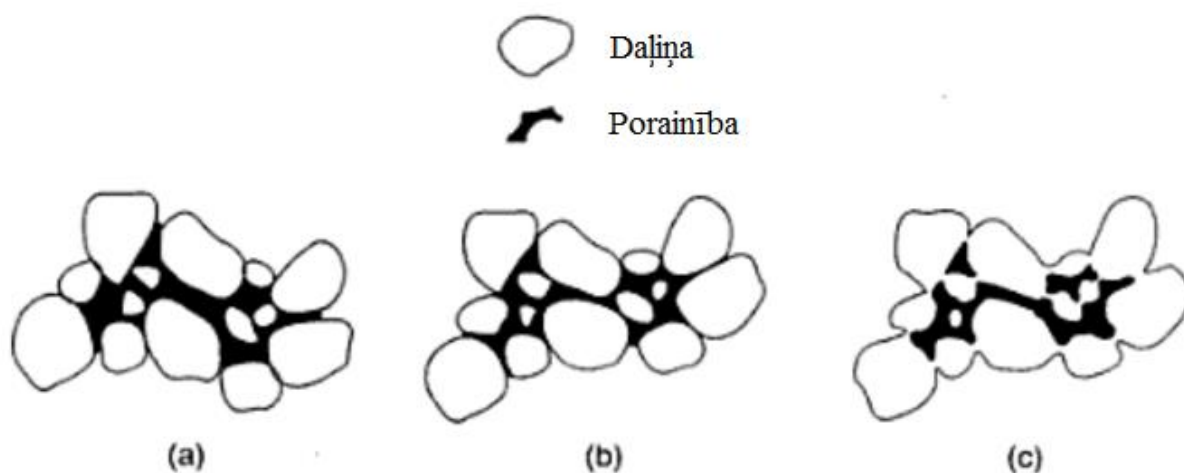
Starptautiskās standartizācijas aģentūras ISO 3252:1999 standartā saķepšana tiek definēta kā “pulvera vai sablīvēta pulvera termiskā apstrāde temperatūrā, kura ir zemāka par tā galvenās komponentes kušanas temperatūru, ar mērķi palielināt izturību, veidojot sasaisti starp tā daļiņām” [52].

Ja cieši sapakotas kāda materiāla daļiņas karsē tuvu to kušanas temperatūrai, atomu difūzijas rezultātā notiek to apvienošanās. Saķepšanas procesa galvenais virzītājspēks ir sistēmas brīvās enerģijas samazināšanās, samazinot materiāla virsmas laukumu. Samazinoties virsmas laukumam, samazinās virsmas brīvā enerģija un līdz ar to arī sistēmas kopējā brīvā enerģija.

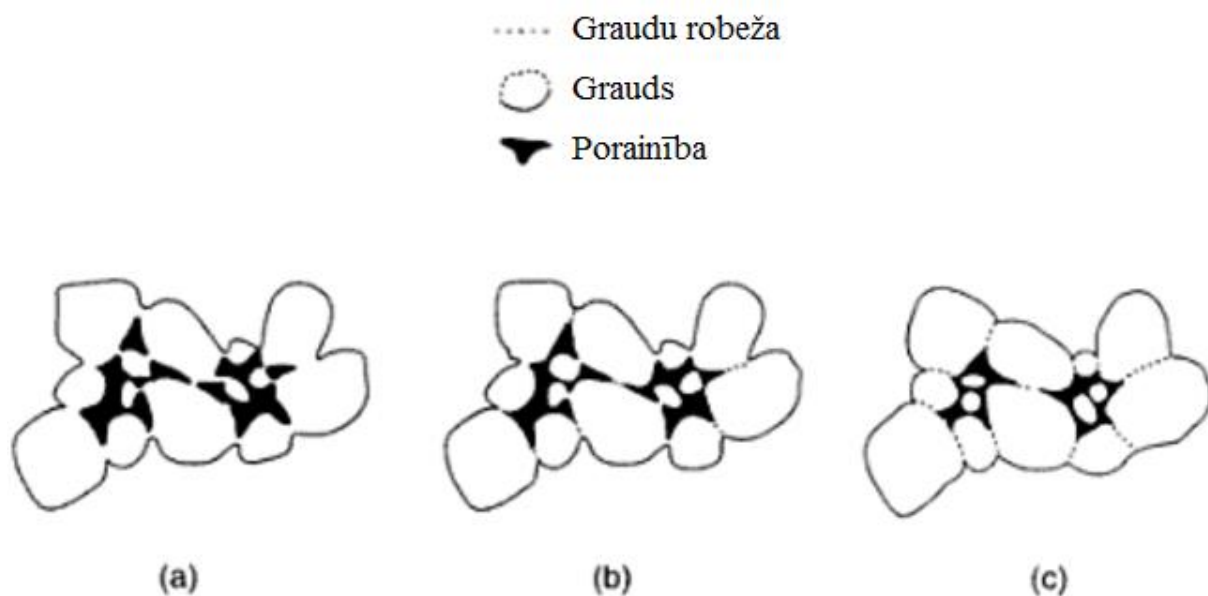
Saķepšanas procesu var iedalīt trīs posmos (skat. 1.8. – 1.10. attēls) [53]. Sākuma posmā saķepināmā pulvera daļiņas pārkārtojas un starp to saskares vietām sāk veidoties “kakliņi”. Pēc tam, saķepšanas procesa vidus posmā, aug kakliņu dimensijas (veidojas graudu robežas), sāk samazināties porainība un sākotnējie daļiņu centri pavizās tuvāk viens otram. Rezultējošais sistēmas dimensionālais sarukums ir proporcionāls poru tilpuma sarukumam.

Turpinoties saķepšanas procesam, graudu robežas sāk pārvietoties un daži no graudiem (daļiņas, starp kurām izveidojusies graudu robeža) sāk augt lielāki uz blakus esošo graudu rēķina. Tas nodrošina sistēmas papildu dimensiālo sarukumu un līdz ar to jaunu kakliņu veidošanos. Saķepšanas procesa vidus posms beidzas, kad savstarpēji saistītie poru kanāli kļūst izolēti. Saķepšanas procesa vidus posmam raksturīgs lielākais sistēmas dimensionālais sarukums.

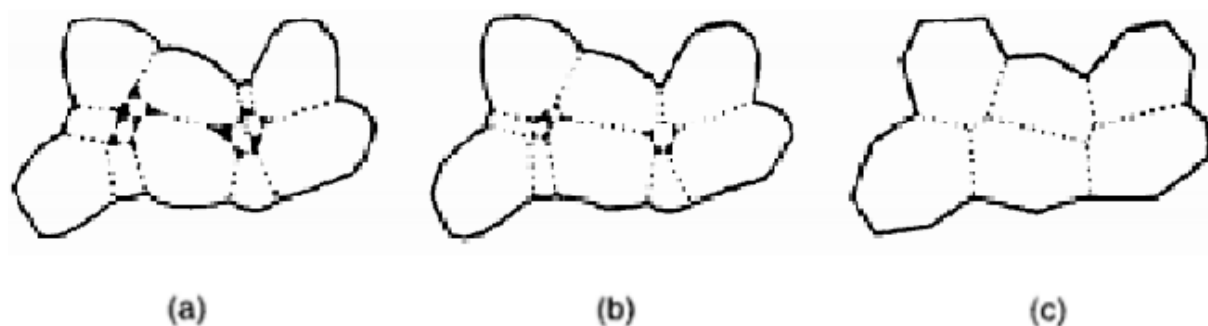
Vakanču difūzijas rezultātā, saķepšanas procesa beigu posmā praktiski pilnībā izzūd porainība, tomēr, ja graudu augšana notiek strauji, tajos var palikt izolētas poras. Graudu augšana ir atkarīga no virsmas brīvās enerģijas. Izliektās graudu robežas pārvietojas tā, lai iegūtu lielāku izliekuma rādiusu, tādējādi samazinot virsmas enerģiju. Tas iespējams tikai tad, ja keramisko materiālu veidojošie graudi aug lielāki. Mazākiem graudiem ir mazāks izliekuma rādiuss un līdz ar to lielāka virsmas enerģija, kā rezultātā tiem ir lielāka tieksme pārvietoties, mainīt formu, kā arī tikt patērētiem lielāko graudu augšanā.



1.8. attēls. Sķepšanas procesa sākuma posms: (a) sākotnējais daļiņu izkārtojums, (b) daļiņu pārkārtošanās un (c) kakliņu veidošanās starp daļiņām [54].



1.9. attēls. Saķepšanas procesa vidus posms: (a) kakliņu augšana un tilpuma sarukšana; (b) graudu robežu laukuma palielināšanās un (c) turpinās kakliņu augšana un graudu robežu laukuma palielināšanās; tilpuma sarukums un graudu augšana [54].



1.10. attēls. Saķepšanas procesa beigu posms: (a) graudu augšana ar slēgtās porainības fāzi; (b) graudu augšana ar porainības samazināšanos un (c) graudu augšana un porainības izslēgšana [54].

Materiāla saķepšanas laikā lielu lomu spēlē dažāda veida difūzijas procesi. Temperatūrā, kas augstāka par absolūto nulli, atomi vibrē ap savām līdzsvara pozīcijām kristālrežģī. Tā kā vidējā atoma vibrācijas enerģija atbilst $3k_B T$, pieaugot temperatūrai, vibrāciju amplitūda un enerģija palielinās. Tāpat palielinās vakanto atomu pozīciju skaits, jo pieaug varbūtība, ka atoms “izlec” no kristālrežģa pozīcijas, kurā tam piemīt zemākā enerģija. Tādējādi, pieaugot temperatūrai, palielinās varbūtība, ka atoms no sākotnējās pozīcijas kristālrežģī “pārlec” uz blakus esošu

vakantu pozīciju, aiz sevis atstājot jaunu vakanci, uz kuru savukārt var pārvietoties cits atoms. Atomu difūzijai jābūt virzītai, lai notiktu saķepšanas process, jo tikai difūzijas gadījumā atoms kristālrežģī migrētu ap savu līdzsvara pozīciju. To savukārt nodrošina iepriekš minētais graudu virsmas izliekums [55].

Jebkuram ķermenim ar noteiktām dimensijām kopējā brīvā enerģija papildus ietver arī ķermeņa virsmas brīvo enerģiju. Makroskopisku ķermeņu gadījumā virsmas brīvās enerģijas ieguldījums kopējā brīvajā enerģijā ir niecīgs, taču, pieaugot virsmas laukuma un tilpuma attiecībai (piemēram, mazas daļiņas ar raupju virsmu), tās ieguldījums kļūst nozīmīgs [56]. Papildu brīvo enerģiju uz izliektas virsmas apraksta vienādojums 1.5.

$$\Delta W = \gamma_s \Omega K, \quad (1.5)$$

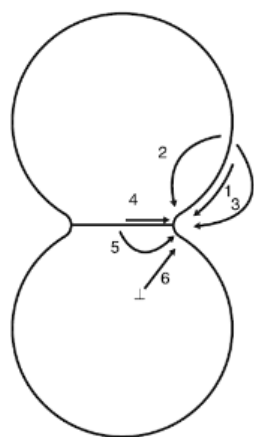
kur γ_s - virsmas brīvā enerģija;

K – izliekums (sfēras gadījumā $K=2/r$, kur r – sfēras rādiuss).

Divu sfērisku daļiņu saķepšanas procesā iespējams izšķirt trīs apgabalus ar atšķirīgu virsmas brīvo enerģiju:

- a) uz daļiņu virsmas, ārpus kakliņa reģiona: $\Delta W = -\gamma_s \Omega K/r$;
- b) uz kakliņa virsmas: $\Delta W = -\gamma_s \Omega (1/i - 1/d) \approx \gamma_s \Omega / i$ (kur ρ – starpdaļiņu kakliņa izliekuma rādiuss);
- c) kakliņa centrā $\Delta W \approx 0$.

Atšķirīgo virsmas enerģiju rezultātā iespējams izšķirt divus atomu migrācijas virzītājspēkus. Pirmais notiek pa sfērisko daļiņu virsmu – starp reģioniem ar lielu un mazu izliekumu, kā rezultātā notiek starpdaļiņu kakliņa augšana bez daļiņu sablīvēšanās. Procesam raksturīgie difūzijas mehānismi – difūzija kristālrežģī, virsmas difūzija un difūzija gāzes fāzē. Otrajā gadījumā atomu difūzijas virzītājspēks ir potenciālu starpība starp kakliņa centru un kakliņa virsmu, kā rezultātā notiek gan kakliņa augšana, gan daļiņu sablīvēšanās. Otrajam procesam raksturīgie mehānismi – difūzija kristālrežģī un graudu robežu difūzija.



- 1 – virsmas difūzija;
- 2 – difūzija kristālrežģī (no virsmas);
- 3 – difūzija gāzes fāzē;
- 4 – graudu robežu difūzija;
- 5 – difūzija kristālrežģī (no graudu robežām);
- 6 – plastiskā tecēšana.

1.11. attēls. Saķepšanas process un difūzijas mehānismi divu sfērisku daļiņu gadījumā [57].

Parasti saķepšanas procesa beigu posmā dominē graudu robežu un kristālrežģa difūzijas mehānismi, kuri nodrošina materiāla sablīvēšanos.

Ja materiālam raksturīgs zems tvaika spiediens kā, piemēram, SnO_2 , saķepšanas procesa laikā galvenokārt dominē virsmas difūzijas mehānisms un iztvaikošanas-kondensēšanās process, kā rezultātā samazinās saķepināmā materiāla virsmas laukums un palielinās graudu izmērs, taču sablīvēšanās nenotiek [58].

Šādā gadījumā materiāla sablīvēšanos saķepšanas procesa laikā iespējams panākt, izmantojot saķepināšanas piedevas, kuras sistēmā, piemēram, var veidot šķidro fāzi. Šķidrās fāzes saķepināšanas gadījumā pamatmateriāla saķepšana notiek temperatūrā, kura ir augstāka par šķidro fāzi veidojošās piedevas kušanas temperatūru. Šādā gadījumā ap saķepināmā materiāla daļiņām izveidojas plāns šķidrās fāzes slānītis, kā rezultātā būtiski samazinās berze starp cietās fāzes daļiņām un tās šķidrās fāzes kapilārā spiediena rezultātā vieglāk pārkārtotojas un sablīvējas. Tāpat šķidrās fāzes saķepināšanas gadījumā būtiski palielinās graudu robežu difūzijas ātrums, jo difūzijas ātrums šķidrā fāzē ir lielāks nekā cietās vielās [59].

Saķepšanas procesa uzlabošanai iespējams izmantot arī piedevas, kuras materiālā palielina katjonu vai anjonu vakanču koncentrāciju. To var panākt, saķepināmajam materiālam pievienojot nelielu daudzumu (parasti ≤ 1 mol%) ķīmisko elementu vai ķīmisko savienojumu ar zemāku valenci kā pamata komponentei (piemēram, ZnO izmanto kā saķepināšanas piedevu SnO_2). Saķepināšanas procesa laikā attiecīgā piedeva difundē pamata fāzes materiālā, veidojot cieto šķīdumu. Sistēmas ladiņnesēju līdzsvarošanas rezultātā pamata fāzē pieaug katjonu vai anjonu vakanču skaits, kas saķepināšanas laikā var uzlabot materiāla sablīvēšanās procesu, pamata fāzes materiālā palielinot atomu difūzijas ātrumu [59].

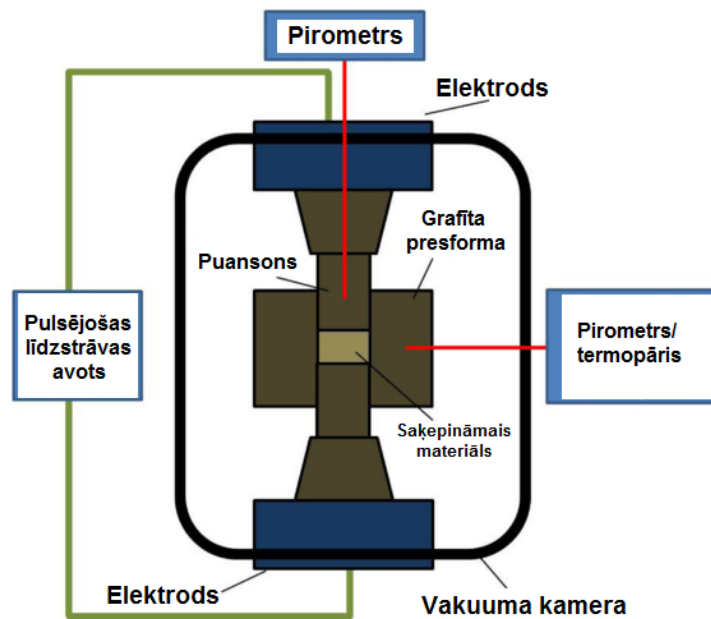
Taču, kā iepriekš minēts, blīvu, tajā skaitā arī grūti saķepināmu materiālu (piemēram, SnO_2) keramiku iespējams iegūt arī bez saķepināšanas piedevu izmantošanas – saķepināšanas procesu veicot zem ārēja spiediena. Šādā gadījumā iespējams iegūt tīrākas fāzes materiālu ar augstvērtīgākām īpašībām, jo saķepināšanas piedevu izmantošana var negatīvi ietekmēt materiāla īpašības, piemēram, elektriskās īpašības [60]. Tāpat ar tradicionālo saķepināšanas metodi ir sarežģīti iegūt blīvu keramiku ar graudu izmēru nanometru diapazonā, ko savukārt iespējams realizēt ar karstās presēšanas metodēm.

Pateicoties dažādu procesu mijiedarbībai, kuri norisinās saķepināšanu veicot zem ārēja spiediena, iespējams iegūt materiālu ar unikālu mikrostruktūru, kas var uzlabot noteiktas materiāla īpašības [61]. SPS ir viena no šobrīd aktuālākajām karstās presēšanas metodēm, kuru izmanto dažādu grūti saķepināmu materiālu saķepināšanai, kā arī dažādu materiālu mikrostruktūru modificēšanai.

1.7. Dzirkstelīzlādes plazmas saķepināšanas metode

SPS procesa laikā caur elektrovadošu grafiņa presformu, kurā ievietots saķepināmais materiāls un kurai iespējams pielikt ārēju spiedienu, tiek laista elektriskā strāva. Ja saķepināmais materiāls ir elektrovadošs, pievadītā enerģija tiešā veidā tiek izkliedēta gan pa saķepināmo paraugu, gan presformu. Ja paraugs nav elektrovadošs, Džoula efekta rezultātā radītā siltuma enerģija no elektrovadošās presformas tiek novadīta saķepināmajam paraugam siltuma vadīšanas ceļā.

SPS metode, salīdzinot ar tradicionālo saķepināšanas metodi, karsto presēšanu un karsto izostatisko presēšanu, ļauj realizēt daudz lielāku karsēšanas (līdz 1000 K/min) un dzesēšanas ātrumu (līdz 400 K/min), un līdz ar to būtiski saīsināt materiāla saķepināšanas procesa laiku. SPS procesa laikā paraugam iespējams pielikt 50 līdz 250 kN lielu spēku. Augstākā sasniedzamā saķepināšanas temperatūra, izmantojot grafiņa presformu, ir 2600K. Saķepināšanu parasti veic vakuuma apstākļos vai inertas gāzes vidē, normālas atmosfēras spiedienā [62].



1.12. attēls. Shematisks SPS iekārtas attēlojums [62].

Paraugam pieliktais spiediens nodrošina labāku kontaktu starp saķepināmā materiāla daļiņām, tādējādi uzlabojot klasiskos saķepšanas mehānismus (difūzijas procesus graudu robežās un kristālrežģī), kā arī, aktivizējot papildu mehānismus, piemēram, plastisko deformāciju un graudu robežu slīdēšanu. Vienmērīgs saķepināmā materiāla daļiņu izkārtojums presformā ir būtisks priekšnosacījums homogēnas parauga mikrostruktūras iegūšanai.

Tā kā materiālu sablīvēšanos veicinošajiem difūzijas mehānismiem (piemēram, graudu robežu difūzijai) nepieciešama liela aktivācijas enerģija, straujā karsēšana, ko iespējams realizēt ar SPS metodi, ļauj uzlabot materiāla sablīvēšanos, tajā pašā laikā limitējot graudu augšanu. Lielāks karsēšanas ātrums, neatkarīgi no izmantotās saķepināšanas metodes, ļauj iegūt parauga mikrostruktūru ar mazākiem graudiem [63]. Tāpat, noteiktos gadījumos lielāks karsēšanas ātrums ļauj iegūt keramiku ar augstāku blīvumu [64].

Ja ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi saķepina elektrovadošus materiālus, iespējama situācija, ka strāva galvenokārt plūst caur saķepināmo materiālu, nevis grafiņa presformu [62]. Tā rezultātā iespējama noteikta strāvas un parauga mikrostruktūras mijiedarbība, piemēram, strāvas perkolācijas efekts saķepināmā materiāla slāņos, Peltjē efekts starp grafiņa puansonu un saķepināmā materiāla daļiņām, elektroķīmiskās reakcijas un elektromigrācija. Tā kā saķepināmais materiāls nav pilnībā homogēns, strāva caur to plūst nevienmērīgi un perkolē pa noteiktiem ceļiem. Tā rezultātā arī Džoula silšanas efekts vispirms

veidojas perkolējošās strāvas ceļā. Visu iepriekš minēto procesu rezultātā saķepināmajam materiālam var veidoties nehomogēna mikrostruktūra [65], [66].

Peltjē efekts uz saķepināmā materiāla un grafiņa presformas robežvirsmas var spēlēt būtisku lomu arī pusvadītāju materiālu gadījumā. Tā kā Peltjē koeficients pusvadītāju materiāliem ir daudz izteiktāks nekā grafiņam (no kura izgatavota presforma), grafiņa presformas un saķepināmā pulvera robežvirsmas var sakarst/atdzist līdz 10% vairāk/mazāk nekā saķepināmais materiāls tilpumā [62].

Elektrovadošu materiālu saķepināšanas laikā iespējama dažādu elektroķīmisko reakciju norise, kā arī elektromigrācijas procesi var ietekmēt atomu difūzijas ceļus. Tāpat arī atmosfēra, kurā veikta saķepināšana var papildus veicināt vai aizkavēt dažādu reakciju norisi materiālā, tā saķepināšanas laikā.

SPS metodi bieži izmanto termoelektrisko materiālu (tajā skaitā oksīdu) saķepināšanai, jo tā ļauj iegūt blīvus, nanostrukturētus materiālus ar salīdzinoši zemu siltuma vadītspēju un uzlabotām termoelektriskajām īpašībām [67], [68], [69].

1.8. Hemorezistīvie gāzes sensori

Par hemorezistoriem sauc materiālus, kuru elektrisko pretestību ietekmē izmaiņas apkārtējās atmosfēras sastāvā. Pirmo reizi (1953. gads) par hemorezistīvo efektu ziņoja Bella laboratorijā (ASV) strādājošie zinātnieki V. H. Brattains un J. Bardens, kuri novēroja, ka germānija elektrisko pretestību ietekmē gāzes vide, kādā veikti tā elektriskās pretestības mērījumi [70].

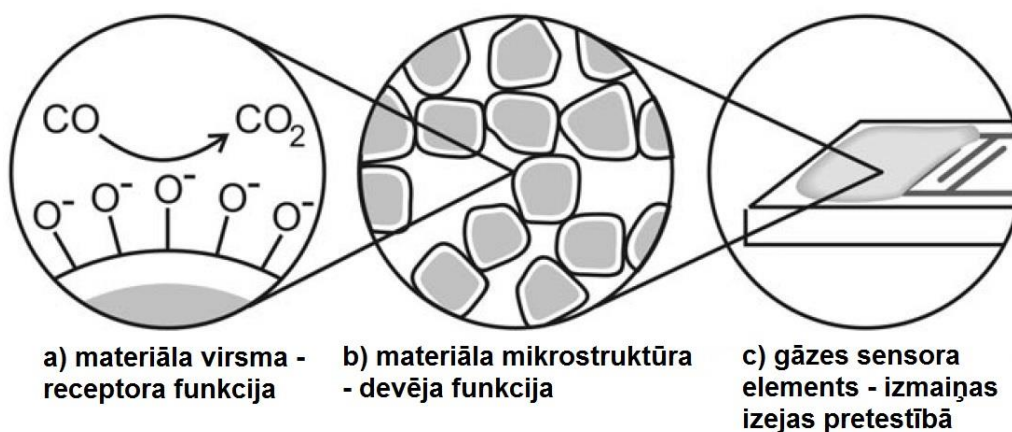
1962. gadā japāņu zinātnieks T. Seijama pierādīja, ka gāzu detektēšanai iespējams izmantot miniatūrus hemorezistīvo materiālu sensorelementus, kuri iegūti ar plāno kārtiņu tehnoloģiju [71]. Nelielās dimensijas ir būtiska hemorezistīvo gāzes sensoru priekšrocība, salīdzinot ar sensoriem un ierīcēm, kuru darbības princips balstīts uz citiem gāzu detektēšanas principiem.

1972. gadā japāņu zinātnieks N. Taguči patentēja un komercializēja pirmo uz hemorezistīvo efektu balstīto gāzes sensoru, kurš bija paredzēts eksplozīvo gāzu noplūžu detektēšanai [72]. Kā hemorezistīvais materiāls šajā sensorā tika izmantots SnO_2 , kurš, kā Taguči novēroja, uzrādīja augstāku gāzes jutību un labāku termisko stabilitāti, salīdzinot ar daudziem citiem metālu oksīdiem.

Galvenās hemorezistīvo gāzes sensoru priekšrocības, salīdzinot ar citiem gāzu sensoru un gāzu detektēšanas ierīču veidiem, piemēram, elektroķīmiskajiem gāzes sensoriem, kuru darbības princips balstīts uz detektējamās gāzes oksidēšanu vai reducēšanu uz elektroda un attiecīgi rezultējošās strāvas mērīšanu, vai optiskajiem gāzes sensoriem, kuru darbības princips balstīts uz detektējamās gāzes mijiedarbību (absorbciju, emisiju vai izkliedi) ar noteikta viļņa

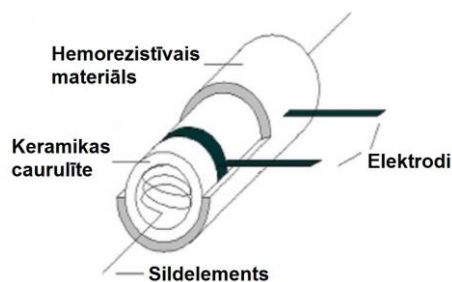
garuma optisko starojumu, ir zemā cena un vienkāršā uzbūve. Kā galvenais trūkums minama salīdzinoši vājā selektivitāte.

Hemorezistīvie gāzes sensori sastāv no gāzes jutīgā (hemorezistīvā) materiāla, kurš pilda gan receptora (mijiedarbībā ar detektējamo gāzi mainās hemorezistīvā materiāla elektriskās īpašības), gan devēja (molekulārā informācija tiek pārveidota makroskopiski detektējamā signālā – mainās materiāla elektriskā pretestība) funkciju, kā arī speciālas, parasti apsildāmas pamatnes ar iestrādātiem elektrodiem, uz kuras tiek uzklāts hemorezistīvais materiāls. Ar pamatnē iestrādāto elektrodu palīdzību detektē izmaiņas hemorezistīvā materiāla elektriskajā pretestībā [73].



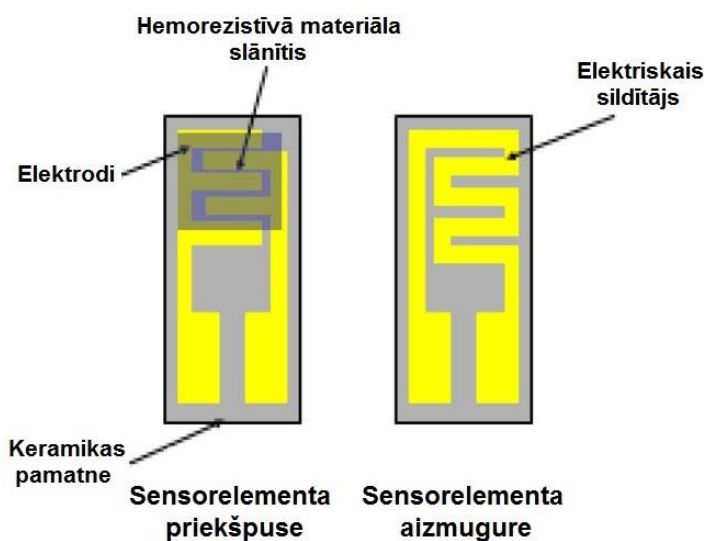
1.13. attēls. Hemorezistīvā sensora receptora un devēja funkcijas [73], [74].

Pirmajos komercializētajos hemorezistīvajos gāzes sensoros par sensorelementa pamatni kalpoja Al₂O₃ keramikas caurulīte (Taguči tipa sensors 1.13. attēls.), uz kuras ārpusē noteiktā attālumā viens no otra bija uznesti divi metāla elektrodi – sensora izejas pretestības mērīšanai. Hemorezistīvo materiālu vienmērīgi uzklāja uz caurulītes ārpusē tā, lai tas nosegtu abus elektrodus. Pēc tam pārklāto caurulīti termiski apstrādāja noteiktā temperatūrā, lai uzlabotu kontaktu starp hemorezistīvā materiāla daļiņām. Tā kā hemorezistīvais efekts izteiktāk izpaužas paaugstinātās temperatūrās (atkarībā no hemorezistīvā materiāla veida ~473 līdz 673 K), sensora darbībai nepieciešamo temperatūru nodrošināja ar caurulītē ievietota sildelementa (parasti Ni-Cr spirālīte) palīdzību.



1.14. attēls. Shematisks Taguči tipa sensorelementa attēlojums [75].

Mūsdienās hemorezistīvo gāzes sensoru izgatavošanai galvenokārt izmanto speciālas “mikro” pamatnītes, kurās iestrādāts gan sildelements, gan elektrodi hemorezistīvā materiāla elektriskās pretestības mērīšanai. Galvenās “mikro” pamatnīšu priekšrocības, salīdzinot ar Taguči tipa sensorelementiem, ir būtiski samazinātais elektroenerģijas patēriņš sensora darbībai nepieciešamās temperatūras nodrošināšanai, kā arī nelielās dimensijas. Hemorezistīvo materiālu uz sensorelementa pamatnes parasti uznes ar sietspiedes (*screen printing*) paņēmieni.



1.15. attēls. Shematisks mūsdienās lietoto hemorezistīvo gāzes sensoru attēlojums [76].

Lai gan Taguči tipa sensorelementus komerciāli vairs neizmanto, vienkāršās konstrukcijas dēļ tos bieži lieto hemorezistīvo materiālu gāzes jutības īpašību testēšanai laboratorijas apstākļos.

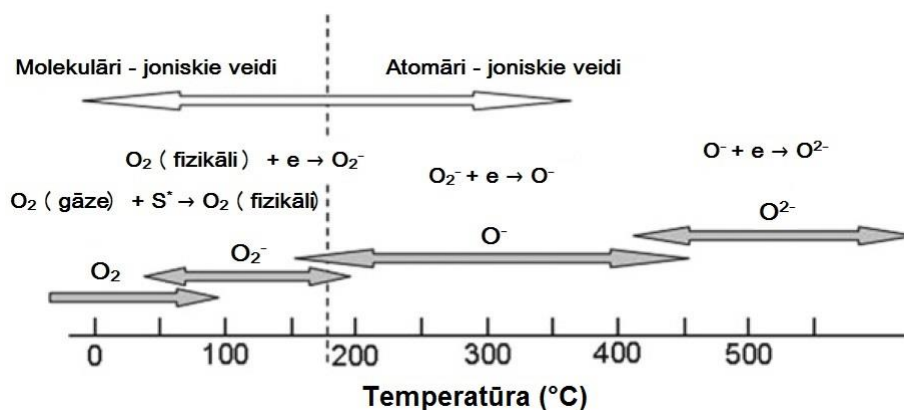
Gāzes sensorus galvenokārt izmanto, lai novērotu izmaiņas atmosfēras sastāvā, kā arī dažādu specifisku gāzu detektēšanai un smaržu izšķiršanai. Pateicoties nepieciešamībai atpazīt dažādas fizikālās, ķīmiskās un bioloģiskās sistēmas, sensoru tehnoloģijas (tajā skaitā gāzes sensori)

kļūst aizvien populārākas. Kopš 1980. gada arvien vairāk pētījumu tiek veltīts jaunu hemorezistīvo materiālu radīšanai un esošo uzlabošanai.

1.8.1. Hemorezistīvo gāzes sensoru darbības princips

Hemorezistīvo materiālu un attiecīgi hemorezistīvo gāzes sensoru elektriskā pretestība, mijiedarbojoties ar detektējamās gāzes molekulām, mainās uz materiāla virsmas notiekošo fizikālo procesu un ķīmisko reakciju rezultātā (adsorbēcija, ķīmiskās reakcijas, difūzija, katalīze). Lai gan fundamentālie mehānismi, kas ir hemorezistīvā efekta pamatā, nav pilnībā izprasti, tas galvenokārt tiek saistīts ar materiāla virsmas adsorbēto molekulu tieksmi saistīt lādiņnesējus no materiāla virsmas. *N*-tipa un *p*-tipa metālu oksīdu gāzes jutībā lielu lomu spēlē uz to virsmas adsorbētais skābeklis (no apkārtējās atmosfēras).

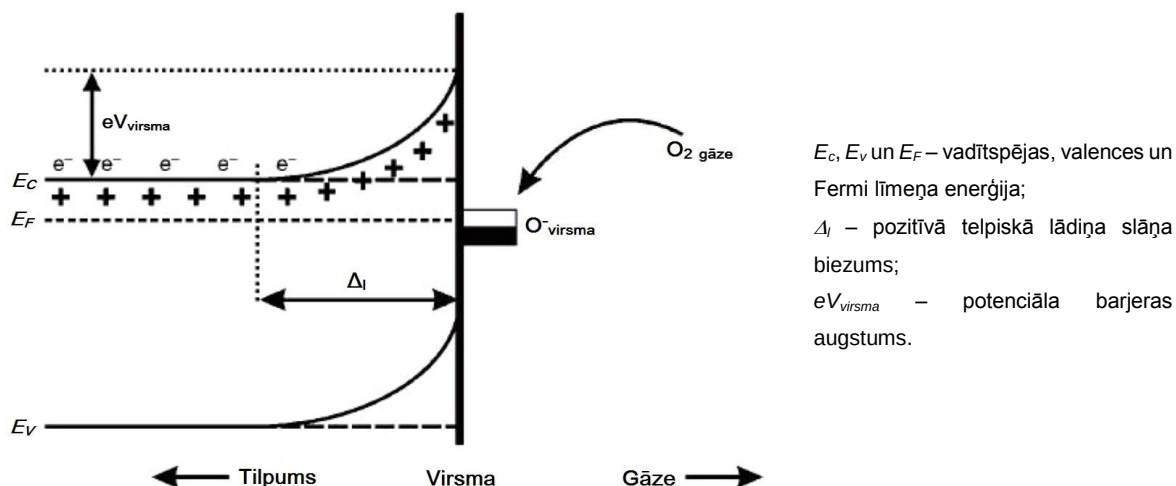
Zemās temperatūrās uz oksīdu virsmas notiek fizikāla skābekļa adsorbēcija, un lādiņnesēju pārnese starp oksīda virsmu un adsorbētajām skābekļa molekulām un atomiem praktiski nenotiek. Paaugstinātās temperatūrās adsorbētais skābeklis var saistīt oksīda virsmā esošos vadītspējas elektronus, kā rezultātā uz virsmas veidojas dažādi, negatīvi lādēti skābekļa joni. Šo procesu sauc par jonosorbēciju, jo, lai gan starp adsorbātu un materiāla virsmu neveidojas ķīmiskas saites, adsorbāts, elektrostātiskās pievilkšanās rezultātā, saistot materiāla virsmas tuvumā esošos vadītspējas elektronus vai caurumus, darbojas kā virsmas stāvoklis (*surface state*). Jonosorbēcijas rezultātā uz materiāla virsmas, atkarībā no temperatūras, var veidoties O_2^- , O^- vai O^{2-} (1.16. attēls.). O^- ir reaģētspējīgāks nekā O_2^- , savukārt O^{2-} ir salīdzinoši nestabils.



1.16. attēls. Uz SnO_2 virsmas detektētie skābekļa molekulāri – joniskie un atomāri – joniskie veidi, atkarībā no temperatūras. S^* - oksīda virsmas vieta, kur var notikt skābekļa adsorbēcija [77].

Lai kompensētu negatīvo lādiņu, kas skābekļa jonosorbēcijas rezultātā izveidojies uz materiāla virsmas, starp tā virsmu un tilpumu (*n*-tipa materiālu gadījumā) izveidojas pozitīvs

telpiskā lādiņa slānis (*space charge layer*), kurā, salīdzinot ar materiāla tilpumu, ir zemāks elektronu blīvums. Pozitīvā telpiskā lādiņa slāņa veidošanās materiāla virsmas tuvumā izraisa augšupvērstu enerģijas zonu noliekšanos (1.17. attēls) un potenciāla barjeras veidošanos, kā rezultātā virsmas elektrovadītspēja samazinās.



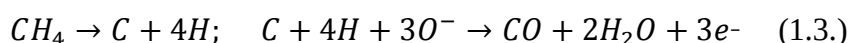
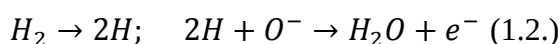
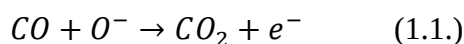
1.17. att. Shematisks enerģijas zonu noliekšanās un potenciāla barjeras veidošanās attēlojums metālu oksīda virsmas tuvumā, skābekļa jonosorbijas gadījumā [78].

Detektējamā gāze, atkarībā no tās veida (reducējoša vai oksidējoša), nonākot kontaktā ar materiāla virsmu, uz kuras jonosorbēts skābeklis, var vai nu palielināt, vai samazināt jonosorbētā skābekļa daudzumu un attiecīgi palielināt vai samazināt virsmas elektrovadītspēju.

Ja detektējamā gāze ir reducējoša, tā reaģē ar materiāla virsmas jonosorbēto skābekli. Reakcijas rezultātā atbrīvojas jonosorbētajam skābeklim piesaistītie elektroni, kuri atgriežas materiāla vadītspējas zonā, palielinot materiāla virsmas elektrovadītspēju.

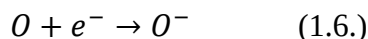
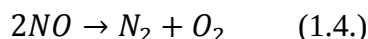
Ja detektējamā gāze ir oksidējoša, jonosorbētā skābekļa slāņa biezums uz materiāla virsmas pieaug, kā rezultātā pozitīvā telpiskā lādiņa slāņa biezums materiāla virsmas tuvumā palielinās, samazinot tās elektrovadītspēju.

Iespējamās reakcijas starp dažādām reducējošām gāzēm un materiāla virsmas jonosorbēto skābekli attēlotas vienādojumos 1.1., 1.2. un 1.3.



Attiecīgie reakciju vienādojumi norāda, ka, reaģējot ar reducējošām gāzēm, jonosorbētā skābekļa daudzums uz oksīda virsmas samazinās. Elektroni no reakcijā iesaistītajiem jonosorbētā skābekļa joniem atgriežas atpakaļ materiāla vadītspējas zonā, kā rezultātā pozitīvā telpiskā lādiņa slāņa biezums samazinās un materiāla virsmas elektrovadītspēja palielinās. Šis process ir arī hemorezistīvo gāzes sensoru darbības pamatā.

Ja detektējamā gāze ir oksidējoša (parasti skābekli saturoša, piemēram, NO vai NO₂), tās mijiedarbība ar materiāla virsmu, uz kuras jonosorbēts skābeklis, var ietvert vairākus posmus (vienādojumi 1.4., 1.5. un 1.6.).



Attiecīgie reakciju vienādojumi liecina, ka, mijiedarbojoties ar skābekli saturošu, oksidējošu gāzi (NO), jonosorbētā skābekļa daudzums uz materiāla virsmas palielinās. Skābeklis, kurš veidojas NO sadalīšanās reakcijā, no materiāla virsmas var piesaistīt papildu vadītspējas elektronus, kā rezultātā pozitīvais telpiskā lādiņa slānis iespiežas dziļāk materiāla tilpumā, vēl vairāk samazinot virsmas elektrovadītspēju.

Papildus iepriekš minētajai mijiedarbībai ar reducējošajām vai oksidējošajām gāzēm, metālu oksīdu virsmas elektrovadītspēju būtiski ietekmē arī adsorbētais ūdens, kas hemorezistīvo gāzes sensoru sfērā ir ļoti nozīmīgi, jo normālā atmosfēra vienmēr satur ūdens tvaikus [78].

Ūdens adsorbciju uz metālu oksīdu virsmas var iedalīt divos apakšprocesos. Pirmkārt, ūdens metālu oksīdu virsmu hidroksilē – ūdens molekulu disociācijas rezultātā veidojas OH⁻ joni, kuri piesaistās oksīdu veidojošajam metāla katjonam, savukārt H⁺ joni – anjonam (skābeklim). Šis process ierobežo skābekļa jonosorbciju uz oksīda virsmas, un līdz ar to arī brīvo lādiņnesēju koncentrāciju. Otrais apakšprocess ietver fizikālu ūdens adsorbciju uz hidroksilētās oksīda virsmas – ja oksīda virsmu sedz adsorbētā ūdens slānītis, detektējamās gāzes molekulu piekļuve aktīvajām oksīda virsmas vietām ir apgrūtināta, kā rezultātā tā gāzes jutība samazinās.

Hemorezistīvo materiālu un attiecīgi hemorezistīvo gāzes sensoru termiskā apstrāde vai izmantošana paaugstinātās temperatūrās ļauj samazināt adsorbētā ūdens ietekmi uz to gāzes jutības īpašībām. Parasti fizikāli saistītā ūdens aizvākšanai pietiek ar aptuveni 400 K temperatūru, savukārt hidroksilētā ūdens aizvākšanai no materiāla virsmas nepieciešama pat 700 K temperatūra [79].

1.8.2. Hemorezistīvo gāzes sensoru raksturīpašības

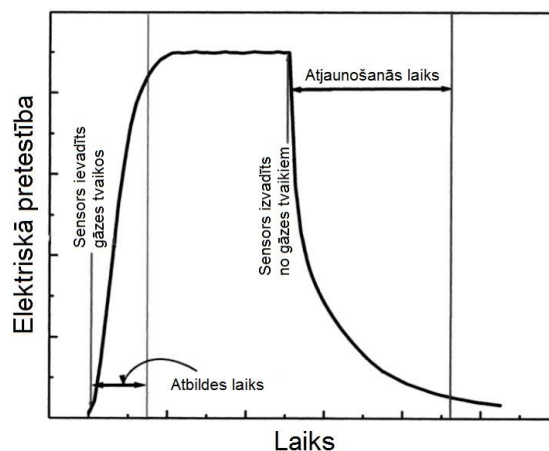
Hemorezistīvo gāzes sensoru raksturošanai izmanto vairākus parametrus. Viens no būtiskākajiem ir gāzes jutība (*sensitivity*), kas raksturo attiecību starp sensora (hemorezistīvā materiāla) elektrisko pretestību detektējamās gāzes vidē, $R_{gāze}$, tai sasniedzot piesātinājuma vērtību, un tā references elektrisko pretestību (sensora elektriskā pretestība normālā atmosfērā, R_{gaiss}). *N*-tipa hemorezistīvajiem materiāliem gāzes jutību parasti definē kā attiecību starp sensora elektrisko pretestību gaisa vidē pret tā elektrisko pretestību detektējamās gāzes vidē: $S = R_{gaiss}/R_{gāze}$. Detektējot oksidējošas gāzes ar *n*-tipa vai reducējošas gāzes ar *p*-tipa materiāliem, gāzes jutību izsaka kā: $S = R_{gāze}/R_{gaiss}$.

Būtisks parametrs ir arī zemākā detektēšanas robeža, kas ir zemākā detektējamās gāzes koncentrācija, ko ar attiecīgo hemorezistīvo materiālu (sensoru) iespējams detektēt.

Atbildes laiks raksturo laika intervālu, kādā sensora elektriskā pretestība, to pakļaujot noteiktas detektējamās gāzes koncentrācijai, sasniedz noteiktu vērtību (parasti 90% no piesātinājuma elektriskās pretestības vērtības detektējamās gāzes vidē).

Sensora atjaunošanās laiks raksturo laika intervālu, kādā sensora elektriskā pretestība (pēc tā pakļaušanas noteiktas detektējamās gāzes koncentrācijai) atgriežas līdz noteiktai vērtībai (parasti 90%) no sensora sākotnējās elektriskās pretestības vērtības (pirms tas tika pakļauts detektējamās gāzes iedarbībai). Atjaunošanās laikam būtu jābūt iespējami īsam, lai sensoru varētu izmantot atkārtoti.

Mērot elektriskās pretestības izmaiņas, kuras izraisa sensora ievadīšana un izvadīšana no detektējamās gāzes tvaikiem kā funkciju no laika, iespējams iegūt sensora atbildes līkni (1.18. attēls)



1.18. attēls. Shematiskais hemorezistīvā gāzes sensora atbildes līknes attēlojums, sensoru ievadot/izvadot no detektējamās gāzes tvaikiem [80].

Laboratorijas apstākļos sensora atbildes līkni iespējams iegūt, izmantojot caurplūdes vai statiskās vides metodi. Caurplūdes metodes gadījumā sensora atbildes līkni iegūst, sensoru speciālā kamerā pakļaujot noteiktas koncentrācijas detektējamās gāzes plūsmai. Nepieciešamo detektējamās gāzes koncentrāciju iegūst, to sajaucot ar inertu nesējgāzi, piemēram, Ar vai N₂. Sensora atjaunošanās līkni iegūst, pārtraucot detektējamās gāzes pievadi.

Statiskās vides metodes gadījumā sensora elementu ievieto kamerā, kurā pēc tam ievada noteiktas koncentrācijas detektējamo gāzi (vai arī sensoru ievada kamerā, kurā ir noteikta detektējamās gāzes koncentrācija). Lai iegūtu sensora atjaunošanās līkni, kameru atver (vai sensoru izvada no kameras), pakļaujot normālās atmosfēras iedarbībai.

1.8.3. Dažādu faktoru ietekme uz hemorezistīvo materiālu (sensoru) gāzes jutības īpašībām

Hemorezistīvo materiālu (sensoru) gāzes jutības īpašības ietekmē dažādi faktori, kā, piemēram, uz sensorelementa pamatnes uznestā hemorezistīvā materiāla slānīša biezums, graudu izmērs, porainība, aglomerācija, tekstūra, kristaligrāfisko plakņu orientācija, starpgraudu kakliņu izmērs, stehiometrija hemorezistīvā materiāla tilpumā, materiāla ķīmiskais un fāžu sastāvs, leģēšana, nekontrolētie piemaisījuma ķīmiskie elementi, piedevu fizikālās īpašības, sensora ģeometrija u.c. [81]. Kā viens no būtiskākajiem faktoriem minams materiāla daļiņu (graudu) izmērs.

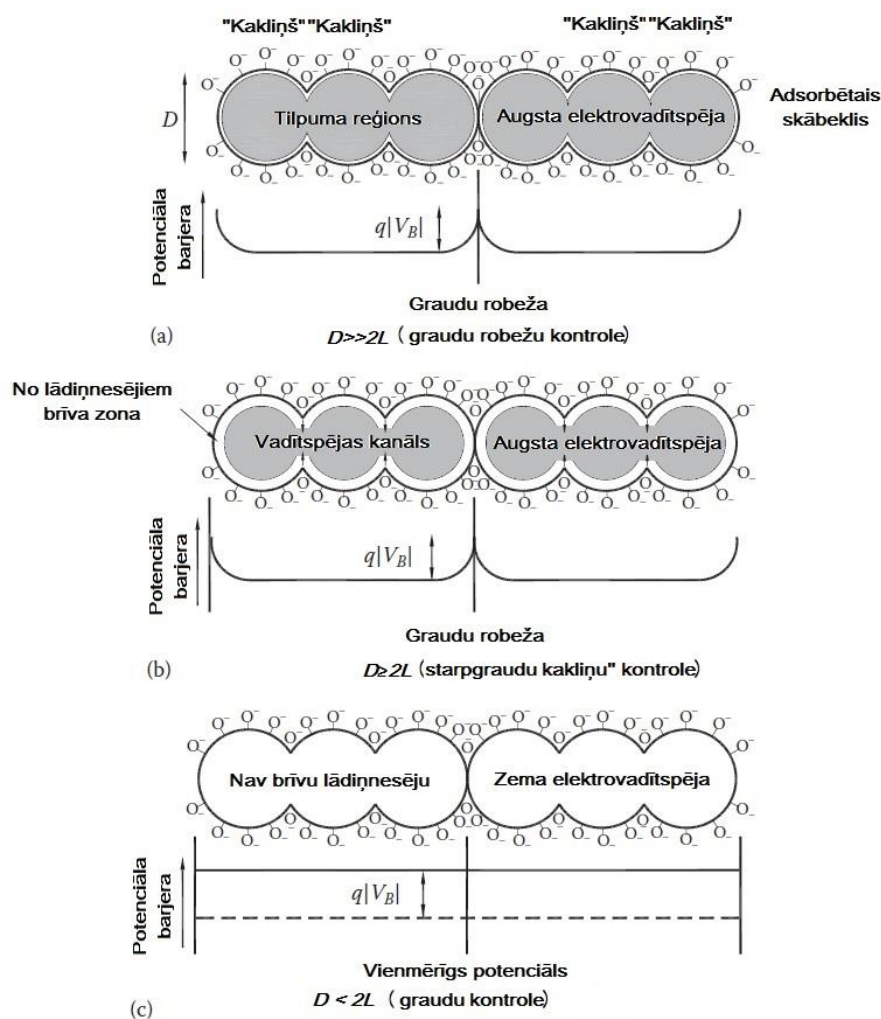
Tā kā gāzes jutības mehānisms tiešā veidā saistīts ar procesiem, kuri notiek uz hemorezistīvā materiāla virsmas, sagaidāms, ka hemorezistīvā materiāla daļiņu izmēra samazināšana un attiecīgi materiāla īpatnējā virsmas laukuma palielināšana uzlabos tā gāzes jutības īpašības. Tāpat jāņem vērā, ka graudu izmērs būtiski ietekmē arī materiāla elektriskās īpašības [82]. Ja graudu izmērs ir pietiekoši mazs, detektējamā gāze izraisa elektriskās pretestības izmaiņas ne tikai grauda virsmas slāņos, bet arī tā tilpumā, kā rezultātā materiāla gāzes jutības īpašības būtiski uzlabojas.

Pozitīvā telpiskā lādiņa slāņa biezuma ietekme uz hemorezistīvā materiāla elektrovadītspēju, atkarībā no graudu diametra shematiski parādīta 1.19. attēlā, kurā pieņemts, ka materiāls sastāv no daļēji saķepinātiem kristalītiem (graudiem), kurus savā starpā saista “kakliņi”, savukārt savstarpēji saistīto graudu kopas ar citām graudu kopām saista graudu robežas. Atkarībā no graudu diametra, D , un pozitīvā telpiskā lādiņa slāņa (divkārša) biezuma, $2L$, kas skābekļa jonosorbcijas rezultātā izveidojies graudu virsmas tuvumā, iespējams izšķirt trīs gadījumus: $D \gg 2L$; $D \geq 2L$; $D < 2L$.

$D \gg 2L$ – graudu robežu kontrole: lielu graudu gadījumā graudus savienošo kakliņu diametrs ir pārāk liels, lai pozitīvā telpiskā lādiņa slānis ietekmētu individuālo graudu elektrovadītspēju (1.19. attēls (a)). Šādā gadījumā materiāla elektrovadītspēju kontrolē tikai graudu robežas un gāzes jutības īpašības nav atkarīgas no materiāla graudu diametra.

$D \geq 2L$ – kakliņu kontrole: ja graudi ir būtiski mazāki nekā $D \gg 2L$ gadījumā, pozitīvā telpiskā lādiņa slānis ietekmē arī individuālo, graudus savienošo kanālu (kakliņu) šķērsriezuma laukumus (1.19. attēls (b)), un attiecīgi samazina individuālo graudu tilpumu, kuriem raksturīga augstāka elektrovadītspēja attiecībā pret pozitīvā telpiskā lādiņa slāni. Tā kā graudus savienošo kakliņu skaits materiālā ir daudz lielāks par graudu robežu skaitu, kakliņu elektriskā pretestība nosaka materiāla elektrovadītspēju, un gāzes jutības īpašības ir atkarīgas arī no graudu diametra. Šajā gadījumā detektējamā gāze, mijiedarbojoties ar hemorezistīvo materiālu rada daudz lielākas materiāla elektriskās pretestības izmaiņas nekā $D \gg 2L$ gadījumā.

$D < 2L$ – graudu kontrole: pozitīvā telpiskā lādiņa slānis nano izmēru graudu gadījumā aizņem praktiski visu grauda tilpumu (1.19. attēls (c)). Pēc tam, kad jonosorbētais skābeklis reaģējis ar detektējamo gāzi, tam piesaistītie vadītspējas elektroni no materiāla virsmas atgriežas materiāla tilpumā, radot būtiskas elektrovadītspējas izmaiņas un, salīdzinot ar abiem iepriekš minētajiem gadījumiem ($D \gg 2L$ un $D \geq 2L$), uzrāda labākas gāzes jutības īpašības.



1.19. attēls. Shematisks metālu oksīdu graudu diametra ietekmes uz gāzes jutību attēlojums [83].

Piemēram, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gāzes jutība 548 K temperatūrā pret 1000 ppm etanola tvaiku koncentrāciju pieaug no ~40 līdz ~650, ja tā vidējais graudu diametrs malšanas rezultātā samazināts no 32 līdz 10 nm [84]. Tāpat nanostrukturētu hemorezistīvo materiālu gāzes jutības īpašības lielā mērā ir atkarīgas no porainības, jo tā būtiski ietekmē gāzes difūzijas ātrumu materiālā. Būtiska ir arī kristalītu formas kontrole, kas ļauj iegūt labāku jutību un selektivitāti [85].

Lielākais izaicinājums nanoizmēru graudu hemorezistīvo materiālu gadījumā ir graudu dimensionālā stabilitāte, sensoram ilgi darbojoties augstās temperatūrās. To var panākt, piemēram, pamata fāzes materiālam pievienojot nelielu daudzumu citas fāzes materiāla, kas paaugstinātās temperatūrās var ierobežot pamata fāzes materiāla graudu (kristalītu) augšanu [86].

Hemorezistīvo gāzes sensoru elektriskā pretestība ir atkarīga no kontaktu pretestības starp sensorelementa elektrodiem un hemorezistīvā materiāla graudiem, graudu robežu kontaktiem un materiāla tilpuma elektriskās pretestības. Šie parametri lielā mērā izriet no hemorezistīvā materiāla graudu izmēra, kristalogrāfisko plakņu orientācijas, graudu aglomerācijas un materiāla porainības. Mazs graudu (kristalītu) izmērs ir ļoti būtisks, taču ne vienīgais parametrs augstas gāzes jutības un īsa atbildes laika nodrošināšanai.

Hemorezistīvo materiālu gāzes jutības īpašības būtiski uzlabo dažādu cēlmetālu, piemēram, Au, Pd, Pt vai Ag klātbūtne. Cēlmetāli katalizē dažādas virsmas reakcijas, kā arī uzlabo hemorezistīvo materiālu selektivitāti pret dažādām gāzēm. Cēlmetālu daļiņas uz hemorezistīvo materiālu virsmas var uznest, piemēram, ar sola-gēla, uzputināšanas vai termiskās iztvaicēšanas metodēm. Cēlmetāli hemorezistīvo materiālu gāzes jutības īpašības var uzlabot “elektroniskā” vai “ķīmiskā” mehānisma rezultātā [87].

Ķīmiskā mehānisma gadījumā cēlmetāls (piemēram, Pt), mijiedarboties ar detektējamo gāzi, to daļēji oksidē vai reducē, un pēc tam veicina reakciju produktu mijiedarbību ar hemorezistīvā materiāla virsmas jonosorbēto skābekli.

Elektroniskā mehānisma gadījumā cēlmetāls un hemorezistīvais materiāls mijiedarbojas “elektroniski”. Piemēram, Ag daļiņas uz hemorezistīvā materiāla virsmas gaisa vidē var tikt oksidētas uz Ag_2O , kas savukārt, mijiedarbojoties ar reducējošu gāzi, var tikt reducēts atpakaļ uz Ag. Ag_2O veidošanās piesaista hemorezistīvā materiāla virsmas tuvumā esošos vadītspējas elektronus, un, līdzīgi kā jonosorbētais skābeklis, izraisa pozitīva telpiskā lādiņa veidošanos. Ag_2O , mijiedarbojoties ar reducējošo gāzi, tiek reducēts atpakaļ uz Ag, kā rezultātā iepriekš Ag_2O piesaistītie elektroni atgriežas atpakaļ hemorezistīvā materiāla tilpumā, palielinot tā elektrovadītspēju. Tādējādi uzlabojas hemorezistīvā materiāla un detektējamās gāzes mijiedarbības efekts. Jāpiemin, ka elektrodus, kurus gāzes sensoros izmanto hemorezistīvā materiāla elektrovadītspējas mērīšanai, parasti izgatavo no Pt vai Au.

Kā jau iepriekš minēts, hemorezistīvo materiālu gāzes jutības īpašības, iespējams, būtiski modificēt, tos leģējot ar dažādiem ķīmiskajiem elementiem.

Pirmkārt, leģēšanas rezultātā iespējams iegūt metālu oksīdus ar mazāku daļiņu izmēru nekā tīras fāzes oksīdu gadījumā, jo leģēšanai izmantotie elementi, segregējoties pamata fāzes oksīda daļiņu virsmas tuvumā, var samazināt graudu robežu mobilitāti un attiecīgi graudu augšanu to termiskās apstrādes laikā. Tāpat leģēšana var uzlabot hemorezistīvā materiāla selektivitāti pret noteiktām gāzēm. Piemēram, ZnO leģēšana ar Cu uzlabo tā jutību pret CO [88].

Tā kā Debaja rādiuss n -tipa pusvadītāju gadījumā ir atkarīgs no defektu koncentrācijas materiāla kristālrežģī, leģēšana ar elementiem, kuru valence atšķiras (ir lielāka vai mazāka) no pamata fāzes materiālu veidojošo katjonu un anjonu valences var uzlabot, vai tieši pretēji – samazināt attiecīgā materiāla gāzes jutības īpašības [89].

Tāpat metālu oksīdu gāzes jutības īpašības iespējams uzlabot, veidojot to kompozītus ar pretēja lādiņnesēju tipa metālu oksīdiem [90].

1.8.4. SnO_2 hemorezistīvajos gāzes sensoros

SnO_2 ir viens no visvairāk pētītajiem un plašāk izmantotajiem hemorezistīvajiem materiāliem. Alvas dioksīdu gāzes sensoros izmanto gan plāno, gan biezo kārtiņu, kā arī porainu tablešu veidā. Būtiskākās alvas dioksīda priekšrocības, salīdzinot ar citiem hemorezistīvajiem materiāliem, ir augstā jutība pret dažādām gāzēm, stabilitāte reducējošās gāzēs, augstā oksidēšanas spēja, ķīmiskais inertums, netoksiskums un zemā cena. Tomēr alvas dioksīdam piemīt arī vairāki trūkumi kā, piemēram, vāja selektivitāte, gāzes jutības īpašību atkarība no relatīvā gaisa mitruma, kā arī salīdzinoši augstā sensora optimālās darbības nodrošināšanai nepieciešamā temperatūra – labākās gāzes jutības īpašības, atkarībā no detektējamās gāzes veida, SnO_2 parasti uzrāda temperatūrās $>473\text{ K}$ [91], [92]. Daudzi pētījumi veltīti šo trūkumu novēršanai, ko galvenokārt cenšas panākt ar dažādu piemaisījuma elementu ievadīšanu SnO_2 struktūrā [93], [94]. Piemēram, SnO_2 gāzes jutības īpašības ir iespējams būtiski uzlabot, ja oksīda kristālrežģī Sn^{4+} daļēji aizvieto ar Al^{3+} . Pie identiska graudu izmēra ar Al leģētam SnO_2 ir lielāks Debaja rādiuss un attiecīgi labākas gāzes jutības īpašības kā tīras fāzes SnO_2 . Pretējs efekts novērojams gadījumā, ja SnO_2 leģē ar Sb^{5+} . Šādā gadījumā Debaja rādiuss attiecībā pret tīras fāzes SnO_2 samazinās, un attiecīgi arī materiāla gāzes jutības īpašības pavājinās [95]. SnO_2 izteiktāku selektivitāti uzrāda pret CO , CO_2 , NO_x un ūdens tvaikiem.

Kā iepriekš minēts, arī SnO_2 gāzes jutības īpašības iespējams uzlabot, veidojot tā kompozītus ar citiem oksīdiem. Piemēram, SnO_2/CuO , kurā CuO sastāda 5 masas%, uzrāda augstāku gāzes jutību pret H_2S kā tīrs SnO_2 [90]. Tā kā CuO ir p -tipa pusvadītājs, bet SnO_2 - n -tipa, uz to robežvirsmas veidojas p - n pāreja, palielinot SnO_2 graudu virsmas elektrisko pretestību. CuO reaģējot ar H_2S vai citām sēru saturošām gāzēm, veidojas CuS, kam raksturīga elektronu vadītspēja. Tā rezultātā p - n pāreja, kas bija izveidojusies uz SnO_2/CuO robežvirsmas, izzūd, un materiāla elektrovadītspēja pieaug. Paaugstinātās temperatūrās (karsējot gaisa vidē) CuS reaģē ar skābekli un transformējas atpakaļ uz CuO, kā rezultātā p - n pāreja uz SnO_2/CuO robežvirsmas atjaunojas, ļaujot efektu izmantot daudzkārtīgi.

Nestehiometriskā SnO_2 eksistē skābekļa vakances. SnO_2 virsmas skābekļa vakances modificē gāzu adsorbcijas mehānismu, samazinot virsmas atomu koordinācijas skaitli un virsmas tuvumā esošo elektronu daudzumu. Neitrālas skābekļa molekulas aizvākšanas gadījumā SnO_2 kristālrežģī uz katru aizvāktās skābekļa molekulas veidojošo atomu atbrīvojas divi elektroni. Ar attiecīgajiem skābekļa atomiem saistītie alvas atomi tiek reducēti no Sn^{4+} uz Sn^{2+} , būtiski ietekmējot materiāla virsmas īpašības. Virsmas skābekļa vakances nodrošina aktīvos punktus, kuros skābekļa molekulas var stabilizēties un pārkārtoties, samazinot kopējo enerģiju.

Viena no lielākajām SnO_2 priekšrocībām ir vienkāršā nestehiometrijas iegūšana materiālā. To būtiski ietekmē piemaisījuma atomu skaits, to daba un vide, kādā atrodas paraugs, kā arī sintēzes metode. Piemaisījuma atomi var ietekmēt SnO_2 gāzes jušanas mehānismu. Nestehiometriskā SnO_2 struktūrā esošās skābekļa vakances var būt ar dažādiem lādiņiem: V_o° , V_o^{+} un V_o^{++} . Dominējošais vakances lādiņa veids ir atkarīgs no temperatūras, un būtiski ietekmē SnO_2 reaģētspēju.

Kā iepriekš minēts, SnO_2 kristālītu (graudu) izmērs būtiski ietekmē materiāla gāzes jutību [96], [97]. SnO_2 gāzes jutība pret 800 ppm H_2 koncentrāciju 573 K temperatūrā pieaug no ~45 līdz ~170, ja tā vidējais graudu diametrs samazināts no ~27 līdz ~4 nm [87]. Nanoizmēru daļiņu gadījumā sensora reaģētspēja būtiski pieaug, pateicoties lielajai materiāla virsmas/tilpuma attiecībai.

Dažāda veida SnO_2 nanostruktūras, piemēram, nanostienīšus, nanocaurulītes, dobās sfēras u.c. veiksmīgi izmanto NO_x , CO, O_2 , H_2 un etanola tvaiku detektēšanai [94], [98], [99], [100], [101]. Elektronu pārejas, pateicoties tiešajai aizliegtajai zonai, notiek ātrāk, un nodrošina ātrāku sensora atbildi zemu koncentrāciju detektējamā gāzu gadījumā. Sensora selektivitāti var modificēt arī mainot nanostruktūru formu un dimensijas. Specifiskas formas nanostruktūras mazākā mērā veido aglomerātus, salīdzinot ar nanodaļiņām, kā rezultātā detektējamā gāze var brīvāk difundēt uz sensorelementa uznestās hemorezistīvā materiāla kārtiņas tilpumā, nodrošinot labāku jutību un īsāku sensora atbildes laiku. Tāpat dažādas hemorezistīvā materiāla kristālu plaknes var atšķirīgi mijiedarboties ar atmosfēras skābekli un detektējamā gāzi, kā rezultātā nanostruktūras, kurās realizēta izteiktāka specifisku kristāla plakņu augšana, var uzlabot materiāla gāzes jutības īpašības [85]. Dažādu SnO_2 nanostruktūru iegūšanai plaši izmanto sintēzes metodes no šķīdumiem.

1.9. Oksīdu nanostruktūru sintēzes metodes

Tā kā hemorezistīvo gāzes sensoru gāzes jutības īpašības būtiski ietekmē sensorā izmantotā

hemorezistīvā materiāla morfoloģija un daļiņu izmērs, pēdējās desmitgadēs ārkārtīgi daudz pētījumu veltīts dažādu hemorezistīvo materiālu nanostruktūru sintēzei un to morfoloģijas modificēšanai.

Nanomateriālu sintēzei izmantotās metodes var iedalīt “no apakšas uz augšu” (*bottom – up*) un “no augšas uz apakšu” (*top – down*) metodēs. “No augšas uz apakšu” metožu gadījumā nanostruktūras iegūst no monolītiem materiāliem, tos, piemēram, samaļot augstas enerģijas bumbu dzirnavās, vai sasmalcinot ar kādu citu mehanokīmisku procesu. Šādā veidā iegūtas nanostruktūras parasti satur relatīvi daudz piemaisījumu, kā arī tām raksturīgi lieli iekšējie spriegumi, kas negatīvi ietekmē dažādas materiāla īpašības [102]. “No apakšas uz augšu” metodes nodrošina labāku procesa kontroli. To izmantošana nereti ir ekonomiski izdevīgāka, turklāt iegūtais produkts parasti satur mazāk piemaisījumus un defektus. Populārākās nanodaļiņu un dažādu nanostruktūru sintēzes metodes ir termiskā izgulsnēšana, fizikālā tvaiku izgulsnēšana, ķīmiskā tvaiku izgulsnēšana, tvaiks – šķidrums – cieta viela (*vapor – liquid - solid*) metode, tvaiks – cieta viela (*vapor – solid*) kā arī oksīda asistēta augšana (*oxide assisted growth*). Promocijas darba literatūras apskata ietvaros tuvāk apskatītas populārākās nanomateriālu sintēzes metodes no šķidrās fāzes.

1.9.1. Ķīmiskās nogulsņēšanas metode

Ar ķīmiskās nogulsņēšanas metodi nepieciešamo materiālu iespējams iegūt ātri, lielos daudzumos. Vispirms process ietver metāla sāls prekursora (piemēram, hlorīda, oksihlorīda vai nitrāta) izšķīdināšanu ūdenī. Pēc tam iegūtajam šķīdumam pievienojot sārmu, piemēram, nātrija hidroksīdu vai amonija hidroksīdu, veidojas attiecīgā metāla hidroksīda nogulsnes. Reakcijas gaitā iegūtie sāļi, kā, piemēram, NaCl vai HN_4Cl ar skalošanas un filtrēšanas palīdzību tiek aizvākti, savukārt iegūto metāla hidroksīdu termiski apstrādā, kā rezultātā iegūst attiecīgā metāla oksīdu. Šī ir viena no vienkāršākajām un efektīvākajām ķīmiskajām metodēm galvenokārt nanodaļiņu iegūšanai. Galvenā metodes priekšrocība ir vienkāršā mērogošana. Daļiņu izmēra sadalījuma kontrole ar nogulsņēšanas metodi ir sarežģīta, jo kristālu veidošanos un augšanu kontrolē vienīgi kinētiskie faktori. Parasti līdzizgulsnēšanas process ietver divus kritiskos etapus: 1) vielas koncentrācijai sasniedzot pārsātinājumu, īsā laika sprīdī notiek nukleācijas process; 2) nukleācijas procesam seko lēna kristālu augšana, izšķīdušajām vielām difūzijas procesa rezultātā adsorbējoties uz kristālu virsmas. Lai iegūtu monodispersas nanodaļiņas, abiem etapiem ideālā gadījumā jābūt pilnībā atdalītiem, t.i., daļiņu augšanas laikā nukleācija nenotiek. Daļiņu izmēru sadalījumu iespējams kontrolēt ar dažādiem stabilizatoriem, piedevām un formas veidojošajiem aģentiem, piemēram, citronskābi [103]. Nogulsņēšanas

procesa laikā nepieciešams kontrolēt dažādus parametrus, kā, piemēram, pH, temperatūru un laiku [104]. Tāpat reakciju iznākumu ietekmē prekursora koncentrācija, hidrolīzes aģenta izvēle, struktūras veidojošie aģenti un sabilizētāji. Galvenie metodes trūkumi – nepieciešams liels šķīdinātāja daudzums, kā arī potenciāli dārgi prekursori. Tāpat sintēzes rezultātā iegūtais materiāls parasti papildus termiski jāapstrādā, lai aizvāktu gaistošās komponentes un piemaisījumus, kā arī veicinātu kristālītu veidošanos, jo parasti ar līdzizgulsnēšanas metodi iegūtais materiāls ir amorfs.

1.9.2. Sonoķīmiskā metode

Sonoķīmiskās metodes pamatā ir ķīmisko saišu saraušana, izmantojot augstas jaudas ultraskaņas viļņus no 20 kHz līdz 10 MHz frekvencē. Sonoķīmiskā procesa pamatā ir akustiskā kavitācija. Nanodaļiņu veidošanās sonoķīmiskā procesa laikā notiek, pateicoties kavitācijas burbuļu veidošanās, augšanas un sabrukšanas procesiem šķīdinātāja vidē. Kavitācijas burbuļu izmērs galvenokārt ir nanometru diapazonā. Šķīdinātājā izšķīdušo vielu tvaiki difundē šķīdinātāja kavitācijas burbuļos, kuri, sasniedzot noteiktu izmēru, sabrūk. Kavitācijas burbuļa sabrukšanas laikā tiek sasniegta ļoti augsta temperatūra (5000 līdz 25000 K), kas ir pietiekoši, lai pārrautu dažādu savienojumu ķīmiskās saites. Kavitācijas burbuļu sabrukšana notiek dažu nanosekunžu laikā, kā rezultātā iespējams sasniegt lielus dzesēšanas ātrumus (virs 1000 K/s). Lielais dzesēšanas ātrums kavē reakcijas produktu kristalizēšanos, kā rezultātā sonoķīmiskā procesa rezultātā iegūtais materiāls parasti ir amorfs [105]. Lai gan metode ir videi draudzīga, un pēdējā desmitgadē aizvien plašāk tiek izmantota dažāda veida nanostruktūru sintēzei, materiāla iegūšana lielos apjomos ar šo metodi ir sarežģīta.

1.9.3. Sola-gēla metode

Metodi plaši pielieto neorganisku un organisku-neorganisku hibrīdmateriālu koloidālu dispersiju sintēzei. Solu var definēt kā koloīdu, kas suspendēts šķidrā vidē, savukārt gēlu – kā savstarpēji saistītu sola “*tīklojumu*”, kas veido noturīgu struktūru. Tā kā solu veidojošo daļiņu izmērs ir robežās no 1 līdz 100 nm, poru izmērs gēlam, kuru tās veido, var būt gan nanometru, gan mikrometru diapazonā. Sola-gēla metode ir univerisāla, jo ļauj iegūt dažāda veida metāla oksīdus relatīvi zemās temperatūrās, kā prekursorus izmantojot gan metālu sāļus, gan metālu alkoksīdus. Galvenokārt sola-gēla procesā kā prekursorus izmanto metālu alkoksīdus, rezultātā metāla oksīdus iegūstot hidrolīzes un polikondensācijas reakciju ceļā, skābu vai bāzisku katalizatoru klātbūtnē. Šādā veidā iegūto oksīdu struktūra un sastāvs ir atkarīgi no vairākiem parametriem, kā, piemēram, iegūšanas apstākļiem, prekursoru dabas, kinētikas, daļiņu

augšanas, hidrolīzes un kondensācijas reakcijām, jonu avota, pH un attiecīgi iegūtā gēla struktūras un īpašībām. Papildus tam, ka šī ir kontrolējama un praktiska metode stiklu un keramisko materiālu iegūšanai, ar sola-gēla metodi iespējams iegūt materiālus ar noteiktu morfoloģiju un ģeometriju, piemēram, plānās kārtiņas, šķiedras, pārklājumus un nanodaļiņas. Pamatā sola-gēla procesu klasificē kā bāzētu uz neorganiskajiem materiāliem vai bāzētu uz alkoksīdiem. Lai gan sola-gēla process ir vienkārši kontrolējams un ļauj iegūt homogēnas daudzkomponenšu sistēmas, parasti nepieciešamā materiāla iegūšanai pēc sintēzes jāveic papildu termiskā apstrāde [106].

1.9.4. Hidro/solvo-termālā metode

Hidro/solvo-termālā sintēze ir process, kura laikā augstās temperatūrās notiek vēlamo savienojumu kristalizācija ūdens vai cita šķīdinātāja vidē augstā tvaika spiedienā. Metode ļauj sintezēt kristālus, kuru iegūšana atkarīga no to veidojošo minerālu šķīdības ūdenī vai citā šķīdinātājā augstā temperatūrā un spiedienā. Vienkāršākajā veidā procesu var realizēt ar teflonu oderētā nerūsējošā tērauda autoklāvā, kurā atrodas nepieciešamajā šķīdinātājā disperģēti sintezējamā materiāla prekursori.



1.20. attēls. Ar teflonu oderēts nerūsējošā tērauda hidrotermālās sintēzes reaktors [107].

Hidrotermālās sintēzes parametri, kurus iespējams kontrolēt, ir reaģentu koncentrācija, pH, sintēzes laiks, temperatūra un spiediens. Piedevu, mineralizatoru un noteiktas kristālu struktūras veidojošu aģentu pievienošana sintēzes izejas šķīdumam ļauj kontrolēt iegūstamo kristālu morfoloģiju. Ar hidrotermālās metodes palīdzību iespējams sintezēt materiālus, kuru tvaika spiediens ir tuvs to kušanas punktam. Galvenās metodes priekšrocības – iespējams iegūt kristālisku materiālu bez papildu termiskās apstrādes, kas nepieciešama iepriekš aprakstītajām

nanomateriālu sintēzes metodēm. Ar metodes palīdzību iespējams iegūt augstas kvalitātes kristālus ar kontrolētu sastāvu [108]. Solvotermālā metode ir līdzīga hidrotermālajai metodei, tikai šajā gadījumā ūdens vietā tiek izmantots cits šķīdinātājs. Ar solvotermālo metodi sintēzes iespējams veikt augstākas temperatūras nekā hidrotermālās metodes gadījumā, izmantojot organiskos šķīdinātājus ar augstākām viršanas temperatūrām nekā ūdenim. Solvotermālā metode atšķirībā no hidrotermālās metodes ļauj veiksmīgāk kontrolēt iegūstamā produkta daļiņu izmēru, kā arī sintezēt daļiņas šaurākā izmēru diapazonā [109]. Solvotermisko metodi var izmantot gan nanodaļiņu, gan 1D, 2D un 3D struktūru iegūšanai.

Pēdējā desmitgadē aizvien vairāk pētījumu tiek veltīts dažādu materiālu, tajā skaitā specifisku SnO₂ nanostruktūru sintēzei ar hidro/solvotermālo metodi, taču lielā daļā no tiem nav izvērtēta sintēzes parametru (piemēram, sintēzes izejas šķīduma sastāvs, papildu šķīdinātāji, sintēzes temperatūra un laiks) ietekme uz sintēzes rezultātā iegūtā materiāla morfologiju un no tās izrietošajām materiāla īpašībām.

LITERATŪRAS APSKATA KOPSAVILKUMS

Promocijas darba literatūras apskatā apkopota informācija par SnO₂ īpašībām (tajā skaitā gāzes jutības un termoelektriskajām īpašībām) un pielietojumu, nanostrukturētu materiālu sintēzes metodēm, hemorezistīvajiem (*chemoresistive*) materiāliem un faktoriem, kas ietekmē to īpašības, termoelektriskajiem efektiem un paņēmieniem materiālu termoelektrisko īpašību uzlabošanai, kā arī saķepināšanas procesiem un metodēm grūti saķepināmu materiālu (kāds ir arī SnO₂) saķepināšanai.

Zinātniskajā literatūrā pieejams liels apjoms publikāciju, kuras veltītas SnO₂ un uz tā bāzētu materiālu īpašību izpētei un uzlabošanai, galvenokārt uzmanību vēršot uz SnO₂ galvenajām pielietojuma jomām – optiski caurspīdīgie elektrovadošie pārklājumi, oksidēšanas katalizatori un hemorezistīvie gāzes sensori. SnO₂, pateicoties tā unikālajām ķīmiskajām un fizikālajām īpašībām, ir viens no visplašāk izmantotajiem materiāliem hemorezistīvajos gāzes sensoros, kuru darbības princips balstīts uz detektējamās gāzes mijiedarbību ar skābekli, kurš jonosorbēts (*ionosorbed*) uz hemorezistīvā materiāla (piemēram, SnO₂) virsmas. Gāzes jutības īpašību uzlabošanai SnO₂ var leģēt ar dažādiem ķīmiskajiem elementiem vai kombinēt ar citiem materiāliem. Tāpat alvas dioksīda gāzes jutības īpašības var būtiski uzlabot ar nanostrukturēšanu. Tā kā hemorezistīvo gāzes sensoru darbības princips tiešā veidā saistīts ar procesiem, kuri notiek uz hemorezistīvā materiāla virsmas, hemorezistīvā materiāla daļiņu

izmēra samazināšana un attiecīgi materiāla īpatnējā virsmas laukuma palielināšana uzlabo tā gāzes jutības īpašības. Pēdējā desmitgadē īpaši aktuāla kļuvusi dažādu 1D un 2D, 3D un hierarhiālo (*hierarchical*) SnO₂ nanostruktūru sintēze pielietojumam hemorezistīvajos gāzes sensoros. Attiecīgās struktūras daudz mazākā mērā veido aglomerātus, salīdzinot ar nanodaļiņām, kā rezultātā detektējamā gāze var brīvāk difundēt uz sensorelementa uznestās hemorezistīvā materiāla kārtiņas tilpumā, nodrošinot labāku jutību un īsāku sensora atbildes laiku. Ņemot vērā, ka dažādas hemorezistīvā materiāla kristālu plaknes var atšķirīgi mijiedarboties ar atmosfēras skābekli un detektējamo gāzi, nanostruktūras, kurās realizēta izteiktāka specifisku kristāla plakņu augšana, var būtiski uzlabot materiāla gāzes jutības īpašības. Viena no pēdējā laikā visplašāk izmantotajām sintēzes metodēm dažādu specifisku SnO₂ nanostruktūru iegūšanai ir hidro/solvotermālās sintēzes metode. Hidro/solvotermālā sintēze ir process, kura laikā augstās temperatūrās notiek vēlamo savienojumu kristalizācija ūdens vai cita šķīdinātāja vidē, augstā tvaika spiedienā, ko laboratorijas apstākļos var realizēt vienkāršā, ar teflonu oderētā nerūsējošā tērauda hidrotermālās sintēzes reaktorā. Daudzi pētījumi veltīti specifisku SnO₂ nanostruktūru sintēzei, taču lielā daļā no tiem nav izvērtēta sintēzes parametru (piemēram, sintēzes izejas šķīduma sastāvs, papildu šķīdinātāji, sintēzes temperatūra un laiks) ietekme uz sintēzes rezultātā iegūtā materiāla morfoloģiju un no tās izrietošajām materiāla īpašībām.

Pēdējā laikā SnO₂ un uz tā bāzēti materiāli rod pielietojumu jomās, kurās agrāk netika izmantoti. Piemēram, SnO₂ tiek uzskatīts par perspektīvu materiālu (anodu) jaunās paaudzes litija jonu baterijās, kā arī superkondensatoros [11]. Tāpat vairāki pētījumi liecina, ka SnO₂ varētu būt perspektīvas termoelektrisko materiālu jomā [12], [13]. Zinātniskajā literatūrā atrodama informācija gan par tīru, gan leģētu SnO₂ termoelektriskajām īpašībām, kuras pētītas gan plānajām kārtiņām, gan tilpuma (*bulk*) materiāliem – keramikai un monokristāliem, tomēr kopumā SnO₂ un uz tā bāzēto materiālu termoelektrisko īpašību izpētei veltīts maz pētījumu. Keramisko materiālu kontekstā tas lielā mērā saistāms ar paraugu blīvumu, jo blīvu SnO₂ keramiku ar tradicionālo saķepināšanas metodi nav iespējams iegūt, savukārt palielināta saķepināšanas piedevu daudzuma izmantošana nelabvēlīgi ietekmē SnO₂ elektriskās īpašības. Tāpat SnO₂ raksturīga augsta siltuma vadītspēja ($\sim 40 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), kuru nepieciešams būtiski samazināt pielietojumam termoelektrisko materiālu jomā. Elektrovadītspējas un attiecīgi termoelektrisko īpašību uzlabošanai SnO₂ parasti leģē ar Sb. Blīvu SnO₂ un Sb leģētu SnO₂ keramiku ar augstu elektrovadītspēju ($> 2 \cdot 10^3 \text{ S/m}$), bez saķepināšanas piedevu izmantošanas, iespējams iegūt izmantojot karstās presēšanas metodes. Saķepināšanas procesa laikā paraugam

pieliktais spiediens veicina difūzijas procesus kristālrežģī un graudu robežās, ļaujot iegūt blīvus ($\rho > 95\%$ no teroētiskā materiāla blīvuma) paraugus. Tāpat lielais karsēšanas un dzesēšanas ātrums, ko iespējams realizēt, piemēram, dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodes izmantošanas gadījumā, ļauj iegūt nanostrukturētu keramiku, kas var būtiski samazināt tās siltuma vadītspēju un uzlabot termoelektriskās īpašības. Līdz šim termoelektriskās īpašības SnO_2 un ar Sb leģētas SnO_2 keramikas, kuras iegūšanai izmantota plazmas saķepināšanas metode, praktiski nav pētītas.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotie materiāli un aprīkojums

Izmantotie reaģenti un materiāli:

- Dejonizēts ūdens, H_2O ($\rho > 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$);
- Alvas hlorīda pentahidrāts, $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (*ChemPUR* vai *Sigma-Aldrich*, Vācija). Reaģenta tīrības pakāpe $\geq 98\%$;
- Antimona trihlorīds, SbCl_3 (*Sigma-Aldrich*, Vācija). Reaģenta tīrības pakāpe $\geq 99\%$;
- Sālsskābe, HCl (*Sigma-Aldrich*, Vācija). Reaģenta tīrības pakāpe $\geq 37\%$;
- Nātrija hidroksīds, NaOH (*Sigma-Aldrich*, Vācija). Reaģenta tīrības pakāpe $\geq 98\%$;
- Etanols, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (*Sigma-Aldrich*, Vācija). Reaģenta tīrības pakāpe $\geq 96\%$;
- Metanols, CH_3OH (*Sigma-Aldrich*, Vācija). Reaģenta tīrības pakāpe $\geq 99,8\%$;
- Izopropanols, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (*Sigma-Aldrich*, Vācija). Reaģenta tīrības pakāpe $\geq 99,5\%$;
- Etilēnglikols, $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (*Sigma-Aldrich*, Vācija). Reaģenta tīrības pakāpe $\geq 99,8\%$;
- Glicerīns, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (*Bio-Venta*, Latvija). Reaģenta tīrības pakāpe $\geq 99,5\%$.

Izmantotais aprīkojums:

- Laboratorijas trauki: vārglāzes (tilpums: 100 – 500 ml), mērcilindri (tilpums: 100 – 500 ml), pilināmā piltuve, birete ar krānu, alumīnija tīģeļi, piesta ar piestalu;
- Ūdens dejonizators *Crystal E Trace* (*Adrona*, Latvija). Sagatavotā ūdens elektriskā pretestība: $> 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$;
- Analītiskie laboratorijas svāri *KERN 770* (*Kern&Sohn*, Vācija). $M_{\text{maks.}}$: 220 g, d : $\pm 0,0001$ g;
- Laboratorijas pH metrs *ino Lab pH720* (*WTW*, Vācija). Darbības intervāls: pH 0 – 14, precizitāte: pH 0,01;
- Magnētiskais maisītājs *MSH-300* (*BioSan*, Latvija). Apgriezienu regulēšanas diapazons: 250 – 1250 apgr./min;
- Filtrēšanas sistēma: Bunzena kolba (kopā ar Bihnera piltuvi), kas ar gumijas vakuumscauruli pievienota laboratorijas vakuumsūkņim *N 810 FT.18* (*KNF*, Vācija);
- Ar PTFE oderēts nerūsējošā tērauda hidrotermālās sintēzes reaktors. Tilpums: 100 ml;
- Laboratorijas centrifūga *LMC-3000* (*BioSan*, Latvija). Apgriezienu regulēšanas diapazons: 100 – 3000 apgr./min. Centrifugēšanai izmantotas mēģenes ar tilpumu 50 ml;
- Žāvkapis *UNE 500* (*Memmert*, Vācija). $T_{\text{maks.}}$: 573 K, precizitāte: ± 1 K;

- Mufelkrāsns *LHT 08/17 (Nabertherm, Vācija)*. $T_{\text{maks.}}$: 1923 K, precizitāte: ± 3 K;
- Rentgenstaru difraktometrs *PANalytical X`Pert PRO MPD (PANalytical, Nīderlande)*;
- Lauka emisijas skenējošais elektronu mikroskops *Mira/LMU (Tescan, Čehija)*;
- Mazapgriezīnu zāģis *IsoMet Low Speed Saw (Buehler, Vācija)*;
- Elektroniskais bīdmērs *DCA150 (VELLEMAN, Beļģija)*. Mērīšanas diapazons: 0 - 150 mm, d : $\pm 0,01$ mm;
- Cietu materiālu blīvuma noteikšanas ierīce *AES-A01 (Kern&Sohn, Vācija)*. Izmantojama komplektā ar analītiskajiem laboratorijas svāriem *KERN 770 (Kern&Sohn, Vācija)*;
- Pašizgatavots komplekss paraugu gāzes jutības īpašību raksturošanai, kura sastāvā ietilpst:
 - Hermētiska polipropilēna kamera (tilpums 156 l) ar iebūvētu ventilatoru un slūžu tipa aizvaru analizējamās vielas un sensorelementa ievadīšanai/izvadīšanai no kameras;
 - Divi taisngrieži *PS 613 (Velleman, ASV)*, no kuriem viens kalpo kā strāvas avots elektriskajai ķēdei, ar kuras palīdzību nosaka uz sensorelementa uzklātā hemorezistīvā materiāla elektrisko pretestību, savukārt otrs – nodrošina nepieciešamo sensorelementa temperatūru. Maksimālā taisngriežu izejas strāva: 3 A, maksimālais izejas spriegums: 30 V, precizitāte: ≤ 10 mV un 5 mA;
 - Sensorelementa turētājs, ar kura palīdzību sensorelementam pievada elektrisko strāvu;
 - Slodzes rezistors ($R = 125 \text{ k}\Omega$ vai $1 \text{ M}\Omega$), kuru elektriskajā ķēdē ieslēdz virknē ar sensorelementu;
 - Digitālais multimetrs *UT58B (Uni-T, Ķīna)*, sprieguma krituma mērīšanai uz slodzes rezistora, kā arī sensorelementa temperatūras noteikšanai (izmantojot K tipa termopāri). Digitālā multimetra mērīšanas diapazons: 0,1 mV – 1000 V, precizitāte: $\pm 0,5\%$;
- Mikropipete *Eppendorf Research[®] plus (Eppendorf, Vācija)*. Tilpums: 10 – 100 μL ;
- Dzirkstelizlādes plazmas saķepināšanas iekārta *HP D 250 (FCT Systeme GmbH, Vācija)*. $T_{\text{maks.}}$: 2673 K, maksimālais parauga karsēšanas ātrums: 1000 K/min;
- Diferenciāli skenējošās kalorimetrijas iekārta *Pegasus 404C (NETSCH Geratebau, Vācija)*. Temperatūras diapazons: $T_{\text{ist.}}$ – 1773 K;
- Diferenciāli termiskās – termogravimetriskās analīzes iekārta *STA 409 CD (NETSCH Geratebau, Vācija)*. Temperatūras diapazons: $T_{\text{ist.}}$ – 1723 K, parauga karsēšanas ātrums: 0,001 – 100 K/min;

- Diferenciāli termiskās analīzes iekārta *DTA/DSC 703 (BÄHR-Thermoanalyse, Vācija)*. Temperatūras diapazons: $T_{\text{ist.}} - 1673 \text{ K}$, parauga karsēšanas ātrums: $0,01 - 100 \text{ K/min}$;
- Iekārta paraugu termodifūzijas vērtību noteikšanai: *LFA 457 MicroFlash® (NETSCH Geratebau, Vācija)*. Temperatūras diapazons: $T_{\text{ist.}} - 1373 \text{ K}$, parauga karsēšanas ātrums: $0,01 - 50 \text{ K/min}$, mērīšanas diapazons: $0,01 - 1000 \text{ mm}^2/\text{s}$;
- Iekārta paraugu termoelektrisko īpašību – elektriskās pretestības un Zēbeka koeficienta raksturošanai – *RZ2001i (Ozawa science, Japāna)*. Temperatūras diapazons: $T_{\text{ist.}} - 1273 \text{ K}$, iespējams raksturot paraugus, kuru elektriskā pretestība atrodas diapazonā no 10^{-5} līdz $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$;
- Furjē transformācijas infrasarkanās spektrometrijas iekārta *800 FT-IR Scimitar series (Varian, ASV)*;
- Paraugu virsmas laukuma, poru izmēra un tilpuma analizators *Quadrastorb SI (Quantachrome instruments, ASV)*;
- Ramana spektrometrijas iekārta *Renishaw InVia micro-Raman spectrometer (Renishaw, Anglija)*;
- Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas iekārta *Physical Electronics Quantum 2000 (ULVAC, ASV)*.

2.2. SnO_2 sintēze ar hidrotermālo metodi

Principiāli SnO_2 sintēze ar hidrotermālo metodi veikta sekojoši: 60 ml dejonizēta ūdens (ja sintēze veikta ūdens/papildu šķīdinātāja vidē izmantots 30 ml dejonizēta ūdens un 30 ml attiecīgā šķīdinātāja maisījums), intensīvi maisot ar magnētisko maisītāju (500 apgr./min), pievienots 1 g ($0,00285 \text{ mol}$) $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Pēc $\frac{1}{2} \text{ h}$ $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ saturošajam šķīdumam, turpinot maisīšanu, pievienots noteikts daudzums (0 ; $0,0125$; $0,0250$ vai $0,0375 \text{ mol}$) NaOH vai HCl (attiecināts pret absolūtu HCl). Pēc tam iegūtais šķīdums pārnests uz hidrotermālās sintēzes reaktoru, kurš pēc tā noslēgšanas ievietots termostātējamā žāvskapī un pakļauts noteiktam karsēšanas (5 K/min), izotermiskās izturēšanas ($393 - 473 \text{ K}$; $1 - 24 \text{ h}$) un dzesēšanas režīmam (5 K/min). Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtie cietās fāzes produkti no šķidrās fāzes atdalīti centrifugējot (2420 RCF), pēc tam vairākas reizes skaloti ar dejonizētu ūdeni un etanolu, un visbeidzot 24 h žāvēti žāvskapī 353 K temperatūrā.

2.3. Ar hidrotermālo metodi sintezētā SnO₂ termiskā apstrāde gaisa vidē

Lai noskaidrotu termiskās apstrādes ietekmi uz hidrotermāli sintezētā SnO₂ dimensionālo stabilitāti un gāzes jutības īpašībām, daļa no sintēžu rezultātā iegūtajiem SnO₂ paraugiem termiski apstrādāts gaisa vidē 673 K temperatūrā, 3h.

2.4. Sn_{1-x}Sb_xO₂ sintēze ar ķīmiskās nogulsņēšanas metodi

Atkarībā no sintēzes rezultātā iegūstamās Sn_{1-x}Sb_xO₂ (x = 0; 0,01; 0,03; 0,05) kompozīcijas sastāva, 1 M SnCl₄×5H₂O ūdens šķīdumam, intensīvi maisot ar magnētisko maisītāju (500 apgr./min), pievienots noteikts daudzums SbCl₃ šķīduma koncentrētā HCl, kurā SbCl₃ sastāda 20 masas %. Pēc ½ h, turpinot maisīšanu, SnCl₄×5H₂O un SbCl₃ saturošajam šķīdumam lēni pievienots 1 M amonjaka ūdens šķīdums, līdz tā pH vērtība sasniedz 4. Reakciju rezultātā iegūtās nogulsnes 24 h nostādinātas, pēc tam filtrētas, mazgātas ar destilētu ūdeni un etanolu, un visbeidzot 24 h žāvētas 373 K temperatūrā. Žāvēšanas rezultātā iegūtais materiāls ar ahāta pietas un pietasas palīdzību saberzts smalkā pulverī un termiski apstrādāts 773 K temperatūrā (izturēšanas laiks 3 h, karsēšanas/dzesēšanas ātrums 2 K/min).

2.5. Sn_{1-x}Sb_xO₂ saķepināšana ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi

Līdzizgulsnēšanas reakciju rezultātā iegūto produktu termiskās apstrādes rezultātā iegūto Sn_{1-x}Sb_xO₂ pulveru saķepināšana veikta ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas (SPS) metodi. Tablešu formas paraugu iegūšanai izmantota grafīta presforma. Lai presformu pasargātu no tiešas mijiedarbības ar Sn_{1-x}Sb_xO₂ pulveriem, presformas virsmas, kuras nonāk tiešā saskarē ar saķepināmo materiālu, nosegtas ar grafīta plēvi. Katra parauga izgatavošanai izmantoti ~2 g attiecīgās Sn_{1-x}Sb_xO₂ kompozīcijas pulvera. Saķepināmāmie paraugi visa SPS procesa laikā pakļauti 50 MPa lielam uniaksiālam spiedienam. Saķepināšanas process veikts argona vidē. Saķepināmie paraugi SPS procesa laikā karsēti ar ātrumu 100 K/min, taču, pirms izotermiskās izturēšanas temperatūras sasniegšanas, karsēšanas ātrums samazināts līdz 25 K/min, lai presformas temperatūra izotermiskās izturēšanas sākumposmā nepārsniegtu iepriekš definēto izotermiskās izturēšanas temperatūru. Izotermiskās izturēšanas posma ilgums visu paraugu gadījumā bija 3 minūtes. Pēc izotermiskās izturēšanas posma beigām presformai ļauts nekontrolēti atdzist līdz istabas temperatūrai. Presformas un attiecīgi parauga temperatūra visa SPS procesa laikā kontrolēta ar presformā ievietota Pt/Pt-Rh 13% termopāra palīdzību. Pēc SPS

procesa beigām iegūtie paraugi izņemti no presformas un slīpēti/pulēti, līdz to virsma pilnībā attīrīta no grafiņa plēves.

2.6. Ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi saķepināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu atkvēlināšana gaisa vidē

Lai uzlabotu SPS procesa rezultātā iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu elektrovadītspēju, tie atkvēlināti gaisa vidē. Paraugu atkvēlināšana veikta trīs dažādās temperatūrās: 1073, 1173 un 1248 K (izturēšanas laiks: 48h, karsēšanas/dzesēšanas ātrums: 2 K/min).

2.7. Analīzes metodes un aprēķini

2.7.1. Blīvuma noteikšana

Ar SPS metodi saķepināto un gaisa vidē atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu blīvums noteikts, izmantojot Arhimēda metodi. Vispirms katra parauga masa (m_1) noteikta, to sverot gaisā, savukārt pēc tam – ūdenī (m_2). Pēc tam paraugu blīvums aprēķināts, izmantojot vienādojumu 2.1.

$$\rho = m_1 / (m_1 - m_2) \times \rho_0, \quad (2.1.)$$

kur ρ_0 – blīvums ūdenim.

Paraugu relatīvais blīvums (%) aprēķināts, izmantojot vienādojumu 2.2.

$$\rho(\%) = \frac{\rho}{\rho_{ref}} \times 100\%, \quad (2.2.)$$

kur ρ_{ref} – parauga teorētiskais blīvums.

2.7.2. Diferenciāli termiskā - termogravimetriskā analīze

Diferenciāli termiskā analīze (DTA) ir termiskās analīzes metode, kura sniedz informāciju par temperatūras izraisītām ķīmiskajām un fizikālajām pārvērtībām (kristalizāciju, kušanu, sublimāciju u.c.) analizējamajā paraugā. DTA metodes laikā pētāmo materiālu (paraugu) un inerti references materiālu (ievietoti speciālos paraugu turētājos) pakļauj identiskam karsēšanas/dzesēšanas ciklam, kura laikā reģistrē starp tiem pastāvošo temperatūras starpību. Reģistrēto temperatūras starpību starp paraugu un references materiālu grafiski attēlo kā funkciju no laika vai temperatūras. Ar DTA metodi iespējams izšķirt paraugam raksturīgos eksotermiskos (parauga temperatūra attiecībā pret references materiālu pieaug – temperatūras

diferences līknē novērojams maksimums) vai endotermiskos (parauga temperatūra attiecībā pret references materiālu samazinās – temperatūras differences līknē novērojams minimums) efektus.

Termogravimetriskā analīze (TG) ir termiskās analīzes metode, ar kuru iespējams noteikt pētāmā materiāla masas izmaiņas atkarībā no temperatūras un laika. TG izmanto pētāmā materiāla (parauga) masas zuduma vai pieauguma noteikšanai, tā termiskās sadalīšanās, oksidācijas, gaistošo savienojumu iztvaikošanas u.c. rezultātā. Parasti DTA un TG analīze paraugam tiek veikta vienlaicīgi.

Darbā DTA-TG metode izmantota līdzizgulsnēšnas rezultātā iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ starpproduktu kā arī ar SPS metodi saķepināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu raksturošanai. Mērījumi veikti gaisa vidē, temperatūru intervālā no 300 līdz 1100 K, ar karsēšanas ātrumu 10 K/min. Par references materiālu izmantots Al_2O_3 .

2.7.3. Kristālstruktūras raksturošana

Viena no visplašāk izmantotajām metodēm materiālu kristālstruktūras raksturošanai ir rentgendifrakcijas metode. Rentgendifrakcijas metodes princips balstīts uz rentgenstaru izkliedi un interferenci, tiem mijiedarbojoties ar materiālu veidojošo atomu elektroniem. Rentgenstariem, noteiktā leņķī krītot uz kristālisku materiālu, izpildās t.s. Brega nosacījums, kuru var aprakstīt ar Brega likumu (vienādojums 2.3.).

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (2.3.)$$

kur d – atomu starpplakņu attālums kristālā (nm);

λ – krītošā rentgenstarojuma viļņa garums (nm);

$2\sin\theta$ – leņķis starp krītošo rentgenstarojumu un detektoru (°);

n – rentgenstaru atstarošanās kārtā, veselos skaitļos.

Izpildoties Brega nosacījumam, no parauga atstaroto rentgenstaru viļņu fāzes, sasniedzot detektoru, sakrīt, veidojot konstruktīvu interferenci, ko ieraksta detektors. Mainot leņķi starp krītošo rentgenstarojumu, paraugu un detektoru, iespējams iegūt attiecīgajam materiālam raksturīgo rentgendifrakcijas ainu ar difrakcijas maksimumiem (refleksiem) pie 2θ leņķiem, kuros izpildās konstruktīvā interference. Difrakcijas refleksi iegūtajā rentgendifrakcijas ainā atbilst atomu starpplakņu attālumiem un katram kristāliskam materiālam ir unikāli. Uzņemtais rentgendifrakcijas ainas salīdzināšana ar datubāzē esošajām standartu difraktogrammām ļauj identificēt analizējamo materiālu. Tāpat difrakcijas refleksu forma, intensitāšu attiecība,

platums pie pusintensitātes (FWHM) un novietojums rentgendifrakcijas ainā sniedz informāciju par, piemēram, analizējamā materiāla kristālrežģa parametriem, spriegumiem kristālrežģī, kristalītu (domēnu) izmēru, to orientāciju, atomu pozīcijām kristālrežģī u.c.

Promocijas darbā pētīto paraugu rentgendifrakcijas ainu iegūšanai izmantots pulverveida materiālu rentgendifraktometrs. Difraktometra darba režīms: Cu K_α starojums ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), anoda spriegums 40 kV, anoda strāva 30 mA, K_β filtrs: 0,020 mm bieza niķeļa folija. Difrakcijas ainu uzņemšanai izmantotas fiksētas difrakcijas spraugas. Difraktogrammu uzņemšanai izmantoti dažādi parametri (soļa lielums (°), skenēšanas ātrums (°/s), taču, ja veikta vairāku paraugu difraktogrammu savstarpēja salīdzināšana, to iegūšanai izmantoti identiski parametri. Paraugu fāžu sastāva identificēšana veikta, izmantojot *PANalytical X'Pert HighScore* programmu, un tajā pieejamo ICDD PDF-2 referenču datubāzi.

Paraugu kristālstruktūras analīze (režģa konstanšu un vidējā kristalītu izmēra noteikšana) veikta datorprogrammā *Fullprof*, izmantojot Le Baila metodi [110].

Atsevišķos gadījumos paraugu vidējais kristalītu izmērs aprēķināts izmantojot Šērera vienādojuma (vienādojums 2.4.).

$$D = \varepsilon \lambda / \beta \cos \theta, \quad (2.4.)$$

kur D – parauga vidējais kristalītu (domēnu) izmērs (nm);

ε – formas faktors (0,9);

λ – raksturīgā rentgenstarojuma viļņa garums (nm);

β – attiecīgā difrakcijas refleksa FWHM (rad);

θ – Brega leņķis (°).

2.7.4. Siltuma vadītspējas aprēķināšana

Lai precīzi noteiktu materiāla siltuma vadītspēju, k , nepieciešams zināt tā termodifuzivitātes (*thermal diffusivity*) vērtību, siltuma ietilpību, C_p , un blīvumu, ρ . Attiecīgie parametri ļauj aprēķināt materiāla siltuma vadītspēju, izmantojot vienādojumu 2.4.

$$k = \alpha \rho C_p, \quad (2.4.)$$

kur k – materiāla siltuma vadītspēja (W/m·K);

α – materiāla termodifuzivitātes vērtība (m²/s);

C_p – materiāla siltuma ietilpība (J/kg·K);

ρ – materiāla blīvums (kg/m³).

Promocijas darbā siltuma vadītspēja aprēķināta ar SPS metodi saķepinātajiem un gaisa vidē atkvēlinātajiem $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ keramikas paraugiem, izmantojot iepriekš noteiktas paraugu termodifūzijas, siltuma ietilpības un blīvuma vērtības. Iegūto siltuma vadītspējas vērtību neprecizitāte visiem paraugiem novērtēta $\pm 10\%$ robežās.

2.7.5. Termodifuzivitātes vērtības noteikšana

Ar SPS metodi saķepināto un gaisa vidē atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ keramikas paraugu termodifuzivitātes vērtība, kura apraksta ātrumu, ar kādu siltums difundē caur materiālu, noteikta, izmantojot lāzera impulsa (*laser flash*) metodi.

Parauga termodifuzivitātes vērtību nosaka pēc sekojoša principa – neliels, plāns diskveida paraugs no vienas puses tiek pakļauts augstas intensitātes īslaicīgam lāzera starojumam (impulsam). Lāzera starojuma enerģijas absorbcijas rezultātā pieaug apstarotās parauga virsmas temperatūra un siltums no apstarotās parauga virsmas difundē uz parauga pretējo virsmu, kuras temperatūras izmaiņu kā funkciju no laika detektē ar IS detektora palīdzību. Parauga termodifuzivitātes vērtību adiabatiska procesa gadījumā aprēķina, izmantojot vienādojumu 2.5.

$$\alpha = 0,1388 \frac{b^2}{t_{1/2}}, \quad (2.5.)$$

kur b – parauga biezums (m);

$t_{1/2}$ – laiks no brīža, kad viena no parauga virsmām pakļauta lāzera impulsam, līdz brīdim, kad tai pretējās parauga virsmas temperatūra, siltumam difundējot no apstarotās parauga puses, sasniegusi $1/2$ no maksimāli sasniedzamās temperatūras (s) starpības.

Materiāla termodifūzijas vērtības lielums ir atkarīgs no tā siltuma vadītspējas un īpatnējās siltuma ietilpības. Materiāliem ar lielu siltuma vadītspēju raksturīga liela termodifuzivitātes vērtība, savukārt materiāliem ar lielu īpatnējo siltuma ietilpību – salīdzinoši maza, jo lielāks materiālam pievadītā siltuma daudzums tiek izmantots materiāla iekšējās enerģijas palielināšanai.

Promocijas darbā termodifuzivitātes vērtības noteiktas tablešu formas paraugiem ar diametru 12,3 mm. Paraugu virsma, IS absorbcijas un emisijas uzlabošanai, pirms mērījumu veikšanas vienmērīgi noklāta ar grafitu, izmantojot grafitu aerosolu. Termodifuzivitātes mērījumi veikti sintētiskā gaisa vidē, temperatūru intervālā no 300 līdz 1100 K, ar soli 100 K. Pie katras temperatūras, kurā noteikta katra parauga termodifuzivitātes vērtība, veikti pieci

paralēli mērījumi. Iegūtās termodifuzivitātes vērtības izmantotas paraugu siltuma vadītspējas aprēķināšanai (vienādojums 2.4.).

2.7.6. Īpatnējās siltumietilpības noteikšana

Īpatnējā siltumietilpība apraksta enerģijas daudzumu, kāds materiālam jāpievada siltuma veidā, lai tā temperatūru paaugstinātu par 1 K. Īpatnējo siltuma ietilpību iespējams noteikt ar diferenciāli skenējošās kalorimetrijas (DSK) metodi.

DSK ir termiskās analīzes metode, kuras laikā tiek mērīts siltuma daudzums, kāds jāpievada pētāmajam paraugam vai references paraugam (abi paraugi ievietoti speciālos, identiskos paraugu turētājos), lai to temperatūras, abiem paraugiem atrodoties vidē, kurā temperatūra tiek paaugstināta/pazemināta ar kontrolētu ātrumu, būtu identiskas. Temperatūras ietekmē paraugā notiekošie termiskie procesi izraisa novirzes no DSK bāzes līnijas endotermiskā vai eksotermiskā virzienā, atkarībā no tā, vai enerģija jāpievada paraugam vai references materiālam.

Promocijas darbā DSK metode izmantota ar SPS metodi saķepināto un gaisa vidē atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ keramikas paraugu siltuma ietilpības noteikšanai. Iegūtās paraugu siltuma ietilpības vērtības izmantotas to siltuma vadītspējas aprēķināšanai (vienādojums 2.4.). DSK analīze veikta sintētiskā gaisa vidē (50 ml/min), temperatūru intervālā no 300 līdz 1100 K, ar karsēšanas ātrumu 20 K/min. Mērījumam izmantoti Pt paraugu turētāji ar Al_2O_3 oderi. Kā references materiāls izmantots safīrs.

2.7.7. Paraugu virsmas un lūzumu virsmas morfoloģijas raksturošana

Promocijas darbā pētīto paraugu virsmas un lūzumu virsmas morfoloģijas raksturošanai izmantots *Schottky* tipa lauka emisijas skenējošais mikroskops (SEM, *Mira\LMU*). Pirms raksturošanas ar SEM, pētāmās paraugu virsmas pārklātas ar ~15 nm biezu zelta slānīti uzputinātājā *Emitech K550X*, paraugu virsmas elektrovadītspējas uzlabošanai.

2.7.8. Furjē transformāciju infrasarkanā spektroskopija

Furjē transformāciju infrasarkanā spektroskopija (FT-IS) ir plaši lietota vibrāciju spektroskopijas metode, kuru galvenokārt izmanto dažādu molekulāro savienojumu analīzei.

Specifisku funkcionālo grupu raksturīgajām saitēm, absorbējot noteikta viļņa garuma IS starojumu, pieaug izplešanās/saraušanās un noliekšanās frekvence. Tā rezultātā parauga IS starojuma absorbcijas spektrā parādās attiecīgajai funkcionālajai grupai raksturīgās absorbcijas joslas, pēc kurām tās iespējams identificēt.

Promocijas darbā FT-IS metode izmantota hidrotermāli sintezētā SnO_2 raksturošanai. Paraugu IS spektri uzņemti IS starojuma diapazonā no 400 līdz 4000 cm^{-1} . Paraugi absorbcijas spektru uzņemšanai sagatavoti, izmantojot KBr metodi. Vispirms pētāmais materiāls kopā ar KBr (pētāmā materiāla/KBr masas attiecība: 0,03) malts speciālās dzirnaviņās, līdz iegūts viendabīgs pulveris. Pēc tam no iegūtā pulvera ar speciālas presformas un hidroliskās preses palīdzību iegūts tabletes formas paraugs. Iegūtais paraugs pirms absorbcijas spektra uzņemšanas 24 h žāvēts 378 K temperatūrā. Katrs paraugs absorbcijas spektra iegūšanai attiecīgajā IS spektra diapazonā skenēts 50 reizes. Iegūto IS absorbcijas spektru apstrāde veikta mēriekārtai piesaistītājā datora programmatūrā *Varian Resolutions*.

2.7.9. Ramana spektroskopija

Līdzīgi kā FT-IS, arī Ramana spektroskopija ir vibrāciju spektroskopijas metode, taču Ramana spektroskopijas gadījumā tiek mērīta nevis IS starojuma absorbcija paraugā, bet uz parauga krītoša optiskā starojuma frekvences nobīde, tam neelastīgi izkliedējoties pret materiālu veidojošo molekulāro saišu elektronu mākoņiem. Katram molekulāro saišu veidam ir sava raksturīgā Ramana nobīde. Salīdzinot paraugam iegūto Ramana nobīdes spektru ar datubāzē esošajiem, iespējams identificēt attiecīgo savienojumu. Galvenās Ramana spektroskopijas metodes priekšrocības, salīdzinot ar FT-IS ir iespēja izšķirt funkcionālās grupas, kurām raksturīga zema polaritāte un liela polarizējamība. Tāpat Ramana spektroskopija ļauj iegūt informāciju par molekulārajām vibrācijām zemo frekvenču apgabalā ($<400\text{ cm}^{-1}$) un neprasa speciālu parauga sagatavošanu.

Promocijas darbā Ramana spektroskopija izmantota hidrotermāli sintezētā SnO_2 raksturošanai. Kā ierosināšanas avots izmantots Ar^+ lāzers (514 nm). Ierosināšanas starojuma jauda un apstarošanas laiks izvēlēts tā, lai nodrošinātu pietiekamu signāla/fona attiecību. Spektrometra kalibrācija veikta pret Si plāksnīti.

2.7.10. Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija

Ar XPS metodi iespējams noteikt pētāmā materiāla ķīmisko sastāvu un ķīmisko saišu dabu. Lai iegūtu parauga XPS spektru, to apstaro ar noteikta viļņa garuma rentgenstarojumu. Rentgenstarojuma fotoni no materiālu veidojošo atomu elektronu čaulām var izsist elektronus, tiem piešķirot noteiktu kinētisko enerģiju, kuru iespējams noteikt ar speciāla detektora palīdzību. Izsistā elektrona kinētiskā enerģija atbilst raksturīgā rentgenstarojuma fotona enerģijas un attiecīgā elektrona jonizācijas enerģijas starpībai (vienādojums 2.6.).

$$KE = h\nu_{\text{fot}} - E_{\text{jon}}, \quad (2.6.)$$

kur KE – izsistā elektrona kinētiskā enerģija;
 $h\nu_{\text{fot}}$ – raksturīgā rentgenstarojuma fotona enerģija;
 E_{jon} – elektrona jonizācijas enerģija.

Tā kā elektrona kinētiskā enerģija ir zināma, tā jonizācijas enerģiju iespējams aprēķināt ar iepriekšminētā vienādojuma (2.6.) palīdzību. Tā kā katram atoma elektronu enerģijas līmenim ir sava raksturīgā jonizācijas enerģija, izmērot izsisto elektronu kinētisko enerģiju, iespējams iegūt informāciju par materiālu veidojošo atomu elektronu enerģijas līmeņiem un attiecīgi materiāla ķīmisko sastāvu, kā arī par, piemēram, materiālu veidojošo elementu oksidācijas pakāpēm. Tomēr jāpiemin, ka XPS ir materiālu virsmas analīzes metode, un sniedz informāciju tikai par 1 – 10 nm dziļu parauga virsmas slāni.

Promocijas darbā XPS metode izmantota ar SPS metodi saķepināto un gaisa vidē atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu raksturošanai. XPS analīze veikta, izmantojot monohromatisku Al $K\alpha$ starojumu ($h\nu = 1486,7$ eV). XPS mērījumi veikti dziļā vakuuma apstākļos (5×10^{-7} Pa). Elektronu emisijas leņķis pret detektoru 45° , mērījuma laukuma diametrs uz parauga ~ 150 μm .

2.7.11. Īpatnējā virsmas laukuma noteikšana

Vispirms vakuuma apstākļos, 373 K temperatūrā veikta pētāmo paraugu degazācija, kuras laikā no to virsmas tiek aizvākti dažādi adsorbāti – fizikāli saistītais ūdens un adsorbēto gāzu molekulas. Pēc tam slāpekļa sorbcijas iekārtā degazētie paraugi, kuri ievietoti speciālos rezervuāros, atdzesēti līdz šķidrā slāpekļa temperatūrai (77 K). Kad paraugi sasnieguši šķidrā slāpekļa temperatūru, rezervuāros ielaiž N_2 gāzi ar noteiktu parciālspiedienu. N_2 gāze šķidrā slāpekļa temperatūrā tiek fizikāli adsorbēta uz paraugu virsmas, kā rezultātā, palielinot/samazinot N_2 spiedienu, tiek iegūtas paraugu N_2 adsorbcijas – desorbcijas izoterms, koordinātēs adsorbētais tilpums - spiediens. Pielietojot BET (Brunauera, Emeta un Tellera) modeli, pēc iegūtajām izotermām iespējams noskaidrot analizēto paraugu īpatnējo virsmas laukumu (ĪVL).

Iegūto materiāla ĪVL vērtību var izmantot vidējā paraugu veidojošo daļiņu diametra aprēķināšanai (pieņemot, ka paraugs sastāv no sfēriskām daļiņām un zināms tā blīvums), izmantojot vienādojumu 2.6.

$$\bar{V}L = 6/\rho \cdot P, \quad (2.6.)$$

kur ρ – parauga blīvums;
 P – vidējais paraugu veidojošo daļiņu diametrs.

2.7.12. Gāzes jutības īpašību raksturošana

Promocijas darbā gāzes jutības īpašības raksturotas hidrotermāli sintezētajam SnO_2 .

Paraugu gāzes jutības īpašību noteikšanai izmantots Tagučī tipa sensorelementa princips. Vispirms hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtais materiāls, izmantojot ultraskaņas ragu, sajaukts ar nelielu daudzumu etanola, līdz iegūta viskoza, viendabīga pasta. Pēc tam iegūtā pasta ar mikrolāpstiņas palīdzību vienmērīgi uzklāta uz iepriekš sagatavota sensorelementa – Al_2O_3 caurulītes (caurulītē ievietots Ni-Cr sildelements) ar diviem Al elektrodiem. Daļa pārklāto sensorelementu pirms gāzes jutības īpašību raksturošanas termiski apstrādāta gaisa vidē 673 K temperatūrā.

Paraugu gāzes jutības mērījumi veikti statiskā vidē (hermētiskā polipropilēna kamerā, kurā sensora elements ievadīts/izvadīts, izmantojot slūžu tipa aizvaru). Paraugu gāzes jutība raksturota pret noteiktu etanola tvaiku koncentrāciju gaisā, kas kamerā sasniegta, tajā ar mikropipetes palīdzību ievadot noteiktu daudzumu etanola šķidrā veidā un ļaujot tam iztvaikot. Etanola iztvaikošanas veicināšanai un tā tvaiku vienmērīgākai izkliedēšanai izmantots neliels, kamerā iemontēts ventilators (gāzes jutības mērījumu laikā netika darbināts). Etanola tilpums šķidrā veidā, kas kamerā jāievada nepieciešamās etanola tvaiku koncentrācijas sasniegšanai aprēķināts, izmantojot vienādojumu 2.9 [111].

$$V_x = \frac{V \cdot C \cdot M}{24,4 \cdot n \cdot i}, \quad (2.9.)$$

kur V_x – kamerā ievadāmais etanola tilpums šķidrā veidā (ml);

V – kameras tilpums (ml);

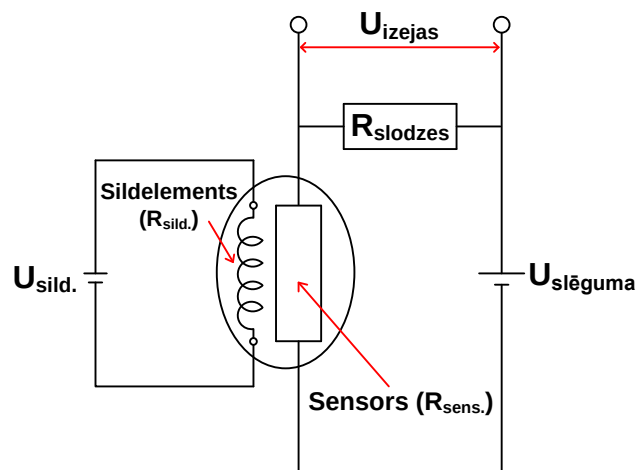
C – nepieciešamā etanola koncentrācija tvaika fāzē (ppm);

M – etanola molmasa (g/mol);

n – etanola blīvums (g/cm^3);

i – etanola tīrības pakāpe.

Sensora (parauga) elektriskās pretestības izmaiņu detektēšanai, kas rodas to ievadot/izvadot no gāzes vides, izmantots t.s. sprieguma dalītāja (*voltage divider*) princips (2.2. attēls). Mērījuma nodrošināšanai izmanoti divi taisngrieži: viens – nepieciešamās sensorelementa temperatūras nodrošināšanai (laižot strāvu caur sensorelementā (Al_2O_3 caurulītē) ievietoto Ni-Cr sildelementu), savukārt otrs – kā strāvas avots slēguma shēmai, ar kuras palīdzību noteiktas sensora elektriskās pretestības izmaiņas, to ievadot/izvadot no gāzes vides ($U_{slēguma} = 10\text{V}$).



2.2. attēls. Sensora gāzes jutības raksturošanai izmantotā elektriskā shēma.

Sensora elektriskā pretestība gaisa un detektējamās gāzes vidē aprēķināta ar vienādojuma 2.10. palīdzību, izmantojot ar digitālo multimetru uz slodzes rezistora izmērītās izejas sprieguma vērtības.

$$R_{sens.} = \left(\frac{U_{slæguma} - U_{izejas}}{U_{izejas}} \right) \cdot R_{slodzes} \quad (2.10.)$$

Paraugu gāzes jutības mērījumi veikti 473 līdz 673 K temperatūrā (sensorelementa temperatūra). Paraugu gāzes jutības aprēķināšanai izmantots vienādojums 2.11.

$$S = \frac{R_{gaiss}}{R_{gāze}}, \quad (2.11.)$$

kur S – sensora (parauga) gāzes jutība;

R_{gaiss} – sensora (parauga) elektriskā pretestība gaisa vidē, pirms ievadīšanas kamerā (detektējamās gāzes vidē);

$R_{gāze}$ – sensora piesātinājuma elektriskā pretestība detektējamās gāzes vidē.

Telpas temperatūra gāzes jutības mērījumu laikā 295 ± 2 K, relatīvais mitrums: 50 – 60%.

2.7.13. Elektrovadītspējas un Zēbeka koeficienta noteikšana

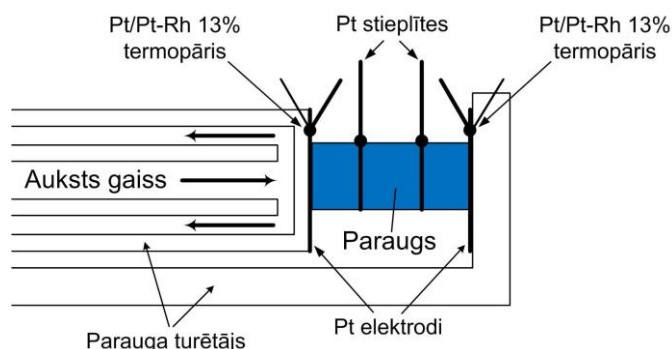
Elektriskā pretestība (mēriekārtas programmatūra automātiski konvertētē uz elektrovadītspēju) un Zēbeka koeficients noteikts ar SPS metodi saķepinātajiem un gaisa vidē atkvēlinātajiem $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugiem. Mērījumi izdarīti uz taisnstūrveida šķērsriezuma stienīšveida paraugiem, kuri ar augstas precizitātes zāģi izzāģēti no saķepinātajiem un atkvēlinātajiem tablešu formas $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugiem. Elektriskās pretestības un Zēbeka

koeficienta mērījumi veikti sintētiskā gaisa vidē, temperatūru intervālā no 300 līdz 1073 K. Paraugu elektriskās pretestības noteikšanai izmantota četru zonžu metode, kura ir precīzākā un visbiežāk lietotā metode pusvadītāju elektriskās pretestības raksturošanai. Atšķirībā no divu zonžu metodes, četru zonžu metodes gadījumā strāvas pievadīšanai un sprieguma krituma mērīšanai izmanto atsevišķas zondes, kā rezultātā iespējams samazināt vairākus mērījuma precizitāti ietekmējošus faktorus (galvenokārt kontaktu pārejas pretestību), kas ir īpaši svarīgi gadījumā, ja paraugam ir zema elektriskā pretestība. Zinot paraugam pievadītās strāvas lielumu, parauga dimensijas un sprieguma kritumu paraugā, tā elektrisko pretestību četru zonžu metodes pielietošanas gadījumā aprēķina, izmantojot vienādojumu 2.7.

$$\tau = \frac{UA}{Il}, \quad (2.7.)$$

kur τ – parauga elektriskā pretestība;
 U – sprieguma kritums paraugā;
 I – paraugam pievadītās strāvas lielums;
 A – parauga šķērsriezuma laukums (stienišveida paraugu gadījumā);
 l – attālums starp potenciālu starpības mērīšanai izmantotajām sondēm.

Paraugu Zēbeka koeficients noteikts ar t.s. stacionārā stāvokļa (*steady state*) metodi – vispirms paraugu uzkaršējot līdz iepriekš noteiktai temperatūrai un pēc tam tajā izveidojot nelielu, mainīgas temperatūras gradientu. Potenciālu starpību, kas paraugā veidojas temperatūras gradienta rezultātā ($\Delta U/\Delta T$), nosaka pie dažādiem temperatūras gradientiem, rezultātā iegūstot lineāru funkciju (taisni), pēc kuras slīpuma nosaka Zēbeka koeficienta vērtību. 2.1. attēlā parādīts shematiskais parauga, elektrodu un termopāru izvietojums, paraugu elektriskās pretestības un Zēbeka koeficienta noteikšanai izmantotajā iekārtā.



2.1. attēls. Shematiskais parauga, elektrodu un termopāru izvietojuma attēlojums, paraugu elektriskās pretestības un Zēbeka koeficienta noteikšanai izmantotajā iekārtā [112].

Lai noteiktu parauga elektrisko pretestību, tam pievadīta strāva ar parauga turētāja Pt elektrodu un Pt/Pt-Rh 13% termopāru Pt vadu palīdzību, savukārt sprieguma kritums mērīts ar paraugam piestiprināto Pt stiepliņu palīdzību, kuras viena no otras atrodas precīzi noteiktos attālumos. Parauga karsēšana nodrošināta ar speciālas krāsniņas palīdzību, kurā ievietots paraugu turētājs ar tajā iestiprināto paraugu. Lai noteiktu parauga Zēbeka koeficientu, pēc tam, kad tas sasniedzis iepriekš noteikto temperatūru (mērīta ar Pt/Pt-Rh 13% termopāriem, kuri piestiprināti parauga galos novietotajiem Pt elektrodziem), paraugu pakļauj nelielam temperatūras gradientam (3 līdz 10 K) ar parauga turētāja vienā galā iestrādātās dzesēšanas sistēmas palīdzību. Pēc tam pie attiecīgā temperatūras gradienta, ar parauga galos novietoto Pt elektrodu un termopāru Pt vadu palīdzību, izmēra potenciālu starpību starp parauga galiem. Lai iegūtu parauga Zēbeka koeficienta vērtību, no izmērītās vērtības atņem Pt vadu ieguldījumu. Paraugu elektriskā pretestība pie katras parauga temperatūras, kurā noteikta tās vērtība mērīta 5 reizes. Parauga Zēbeka koeficienta vērtības noteikšanai veikti 5 mērījumi dažādos temperatūras gradientos, parauga karstajam galam atrodoties fiksētā, iepriekš noteiktā temperatūrā.

2.7.14. Termoelektriskā labuma skaitļa aprēķināšana

Ar SPS metodi saķepināto un gaisa vidē atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu termoelektriskais labuma skaitlis, $Z(T)$, aprēķināts, izmantojot vienādojumu 2.8.

$$Z(T) = \frac{S^2 \sigma}{k} \cdot T, \quad (2.8.)$$

kur S – parauga Zēbeka koeficients;
 σ – parauga elektrovadītspēja;
 k – parauga siltuma vadītspēja.

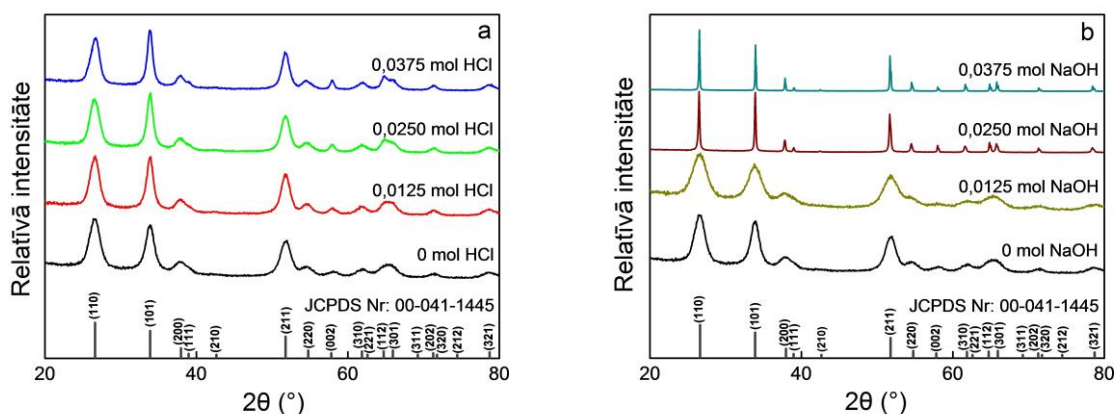
Visu paraugu termoelektriskā labuma skaitļa neprecizitāte novērtēta $\pm 25\%$ robežās.

3. IEGŪTIE REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. SnO_2 sintēze ar hidrotermālo metodi, iegūto materiālu raksturojums

3.1.1. Hidrotermālās sintēzes izejas šķīdumam pievienotās HCl/NaOH ietekme uz sintēzes rezultātā iegūtā SnO_2 strukturālajām un gāzes jutības īpašībām

3.1. attēlā redzamas hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūto cietās fāzes produktu, kuru sintēžu izejas šķīdumi sastāvējuši no 60 ml H_2O , kurā izšķīdināts 1 g (0,0285 mol) $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ un noteikts daudzums (0; 0,0125; 0,0250 vai 0,0375 mol) NaOH vai HCl (attiecināts pret absolūtu HCl), rentgendifrakcijas ainas. Attiecīgo paraugu hidrotermālā sintēze veikta 473 K temperatūrā, 12 h.



3.1. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūto cietās fāzes produktu rentgendifrakcijas ainas atkarībā no to sintēzei izmantoto izejas šķīdumu HCl (a) vai NaOH (b) satura.

Visi hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūto paraugu rentgendifrakcijas ainās detektētie difrakcijas refleksi identificēti kā atbilstoši SnO_2 kasiterīta fāzei (JCPDS karteiņas Nr: 00-041-1445), tomēr novērojamas atšķirības to relatīvajās intensitātes un platumos pie pusintensitātes (FWHM), atkarībā no paraugu sintēzei izmantoto izejas šķīdumu HCl vai NaOH satura (3.1. tab.).

Ja sintēzes izejas šķīdumam pievienota HCl (3.1.a attēls), difrakcijas refleksa (101) intensitāte, pieaugot izmantotās HCl daudzumam, attiecībā pret difrakcijas refleksu (110) palielinās, liecinot, ka SnO_2 kristālu augšana HCl klātbūtnē izteiktāk notiek (101) virzienā. Tāpat HCl pievienošana samazina sintēzes rezultātā iegūtā SnO_2 īpatnējo virsmas laukumu (ĪVL), salīdzinot ar paraugu, kura sintēzes izejas šķīdumam HCl netika pievienota, kā arī

palielina kristalītu izmēru (3.1. tab.). Tomēr sintēzes izejas šķīdumam pievienotās HCl daudzuma palielināšana no 0,0125 līdz 0,025 vai 0,0375 mol būtiskas izmaiņas sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ ĪVL un kristalītu izmērā nerada.

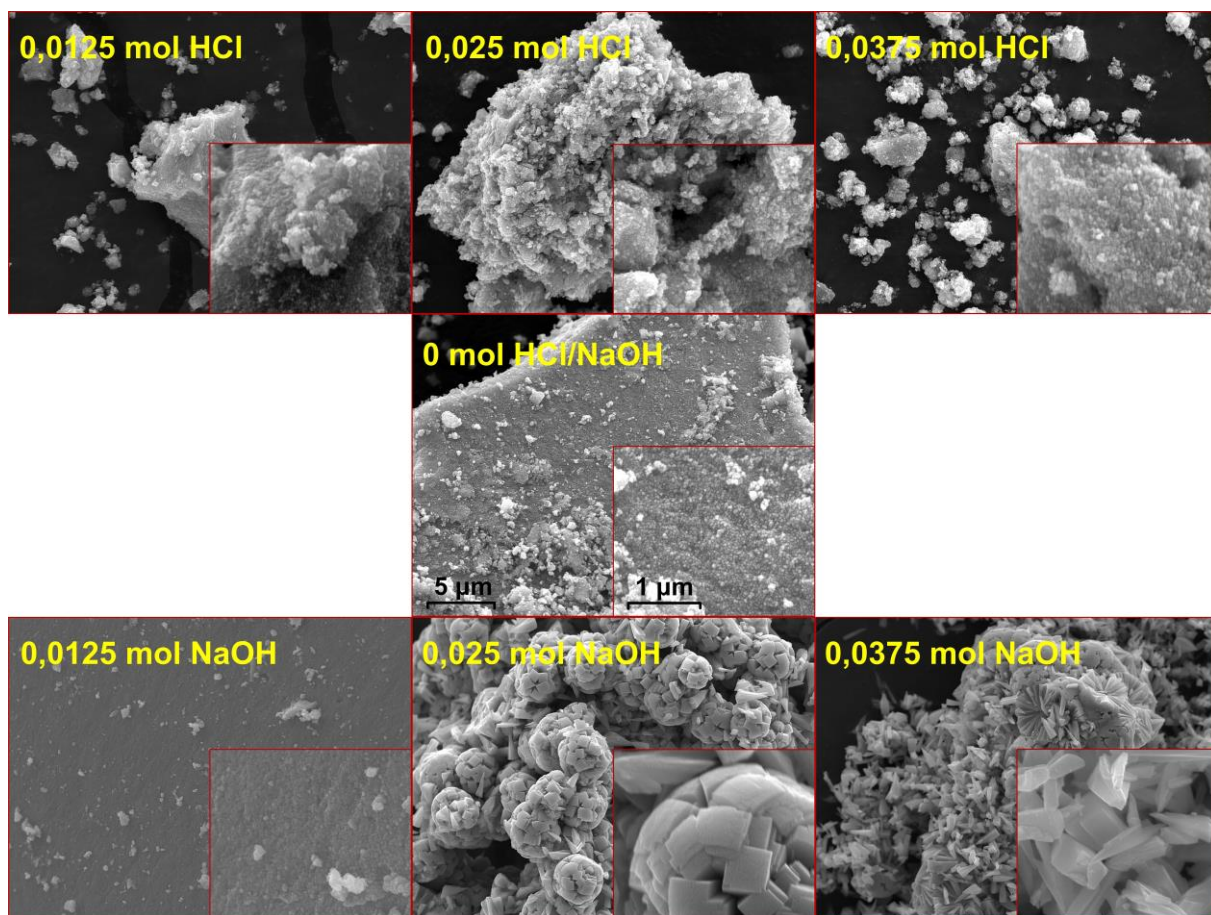
Ja sintēzes izejas šķīdumam pievienoti 0,0125 mol NaOH, sintēzes rezultātā iegūtā parauga rentgendifrakcijas ainā (3.1.b. attēls) novērojamo difrakcijas refleksu FWHM palielinās, salīdzinot ar paraugu, kura sintēze veikta no šķīduma, kurš NaOH nesatur (1,61° (2θ)), un sasniedz 1,90° (2θ). Ja sintēzes izejas šķīdumam pievienotā NaOH daudzums palielināts līdz 0,0250 vai 0,0375 mol, sintēžu rezultātā iegūto paraugu rentgendifrakcijas ainās novērojamo difrakcijas refleksu FWHM būtiski samazinās (līdz 0,18° (2θ) paraugam, kura sintēzei izmantoti 0,0250 mol NaOH un 0,15° (2θ) paraugam, kura sintēzei izmantoti 0,0375 mol NaOH), salīdzinot ar difrakcijas refleksu FWHM paraugiem, kuru sintēzei NaOH netika izmantots, vai izmantoti 0,0125 mol NaOH. Tas norāda uz būtisku kristalītu izmēru pieaugumu, ko apliecina paraugiem noteiktās vidējā kristalītu izmēru un ĪVL vērtības (skat. 3.1. tab.).

3.1. tabula

Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ ĪVL, vidējais kristalītu izmērs un difrakcijas refleksu FWHM, atkarībā no sintēzei izmantotā izejas šķīduma HCl/NaOH satura

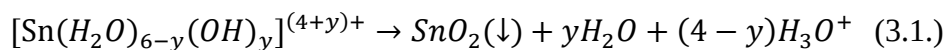
HCl vai NaOH saturs sintēzes izejas šķīdumā	ĪVL (m ² /g)	Difrakcijas refleksa (110) FWHM ((°) 2θ)	Vidējais kristalītu izmērs (nm)
0,0375 mol HCl	84,5	1,30	6,5
0,0250 mol HCl	87,8	1,45	6,1
0,0125 ml HCl	84,0	1,42	6,2
0 mol HCl/NaOH	116,9	1,61	5,4
0,0125 mol NaOH	149,1	1,90	4,6
0,0250 mol NaOH	1,4	0,18	>100
0,0375 mol NaOH	8,2	0,15	>100

Sintēžu rezultātā iegūtais SnO₂ sastāv no nanoizmēru daļiņu aglomerātiem (3.2. attēls), ja hidrotermālās sintēzes izejas šķīdums saturējis tikai SnCl₄×5H₂O, vai tam papildus pievienoti 0,0125 – 0,0375 mol HCl vai 0,0125 mol NaOH. Atšķirīgas morfoloģijas SnO₂ struktūru veidošanās novērojama gadījumos, ja sintēzes izejas šķīdumam pievienoti 0,0250 vai 0,0375 mol NaOH. Ja hidrotermālās sintēzes izejas šķīdumam pievienoti 0,0250 mol NaOH, sintēzes laikā veidojas hierarhiālas (*hierarchical*) SnO₂ struktūras – stienīšu veida kristāli, kuri, augot no kopīga kristalizācijas centra, veido sfēriskas struktūras. Ja sintēzes izejas šķīdumam pievienoti 0,0375 mol NaOH, papildus iepriekš minētajām hierarhiālajām struktūrām, veidojas arī individuāli stienīšu veida kristāli ar dimensijām mikronu diapazonā.



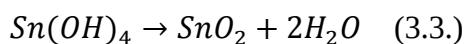
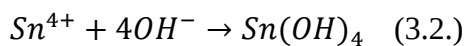
3.2. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO_2 morfoloģija atkarībā no tā sintēzei izmantotā izejas šķīduma NaOH vai HCl satura.

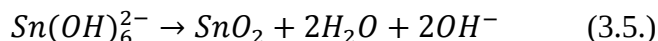
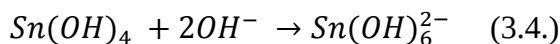
$\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, šķīstot ūdenī, veido dažādus alvu saturošus kompleksus savienojumus, piemēram, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{6-y}(\text{OH})_y]^{(4-y)+}$, no kuriem hidrotermālās sintēzes laikā, piemēram, pēc reakciju vienādojumā 3.1. attēlotā principa var veidoties SnO_2 [113].



Tā kā kondensācijas reakcijas skābā un neitrālā vidē norisinās ātrāk nekā sārmainā vidē, tajās vienlaikus veidojas liels nukleācijas centru skaits, kā rezultātā attiecīgajos apstākļos galvenokārt veidojas nanodaļiņas [114].

SnO_2 veidošanās hidrotermālās sintēzes laikā sārmainā vidē var notikt pēc reakciju vienādojumos 3.2. – 3.5. attēlotā principa.





Sākotnēji, kad Sn^{4+} koncentrācija pret OH^- jonu koncentrāciju šķīdumā ir salīdzinoši liela, SnO_2 tajā var veidoties pēc reakciju vienādojumā 3.3. attēlotā principa. SnO_2 daļiņas, kuras šķīdumā izveidojas $\text{Sn}(\text{OH})_4$ dehidratācijas rezultātā, kalpo kā kristalizācijas centri tālākai SnO_2 kristālu augšanai. Kad Sn^{4+} koncentrācija šķīdumā samazinās un OH^- joni tajā ir pārākumā, iespējama kļūst $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ veidošanās (reakciju vienādojums 3.4.), no kura SnO_2 savukārt var veidoties pēc reakciju vienādojumā 3.5. attēlotā principa. Šajā gadījumā tas notiek lēnāk nekā pēc reakciju vienādojumā 3.2. attēlotā principa, kā rezultātā tiek veicināta SnO_2 kristālu augšana, nevis jaunu kristalizācijas centru veidošanās.

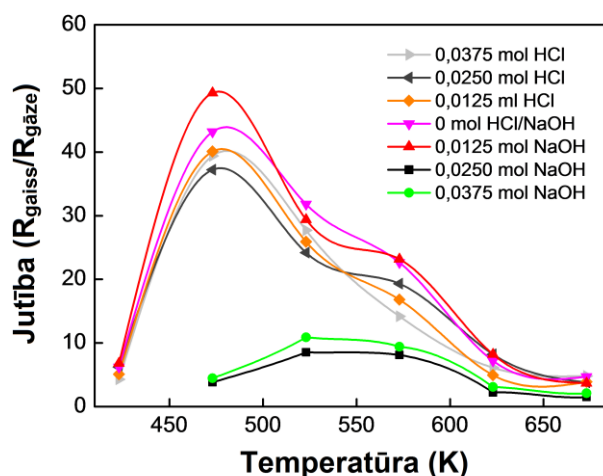
Literatūrā atrodama informācija liecina, ka SnO_2 rutila fāzes kristāla plakņu virsmas enerģija palielinās sekojošā secībā: (110)<(100)<(011)<(001) [115]. Tā kā kristālu augšana parasti notiek tā, lai maksimāli samazinātu virsmas laukumu plaknēm ar lielu virsmas enerģiju, SnO_2 kristālu augšana parasti notiek (110) plaknē, [001] (c ass) virzienā. Iespējams HCl pievienošanas gadījumā sintēzes izejas šķīdumā augstā koncentrācijā esošie Cl^- joni hidrotermālās sintēzes laikā selektīvi adsorbējas uz noteiktām SnO_2 kristālu plaknēm un limitē to augšanu, par ko liecina difrakcijas refleksa (101) intensitātes palielināšanās rentgendifrakcijas ainās, kuras uzņemtas paraugiem, kuru hidrotermālās sintēzes izejas šķīdumiem pievienota HCl (3.1. a. attēls) [116].

Visu iepriekš aprakstīto hidrotermāli sintezēto SnO_2 paraugu jutība pret etanola tvaikiem (100 ppm), kā funkcija no sensorelementa temperatūras, uzrāda metālu oksīdiem raksturīgo zvanveida (*bell-shaped*) korelāciju (3.3. attēls). Sākotnēji, pieaugot sensorelementa temperatūrai, paraugu jutība palielinās. Nanoizmēru daļiņu (paraugi, kuru vidējais kristālītu izmērs <7 nm (3.1. tab.)) SnO_2 paraugi augstākās vērtības uzrāda 473 K temperatūrā savukārt hierarhiālās SnO_2 struktūras (paraugi, kuru vidējais kristālītu izmērs >100 nm) 523 K temperatūrā. Tālāka sensorelementa temperatūras paaugstināšana izraisa paraugu gāzes jutības samazināšanos.

Kā sagaidāms, augstāku jutību pret etanola tvaikiem uzrāda nanostrukturētie SnO_2 paraugi, starp kuriem augstāko $R_{\text{gaiss}}/R_{\text{gāze}}$ vērtību (~50) 473 K temperatūrā uzrāda SnO_2 paraugs, kura sintēzei izmantotais izejas šķīdums saturējis 0,0125 mol NaOH (paraugs ar lielāko īpatnējās virsmas laukumu (149,1 m²/g) un mazāko kristālītu izmēru (5,4 nm)). Pārējo nanostrukturēto

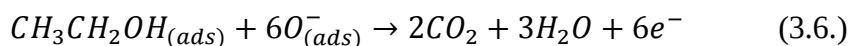
SnO₂ paraugu gāzes jutības vērtības, atkarībā no to sintēzei izmantoto izejas šķīdumu HCl/NaOH satura, 473 K temperatūrā atrodas robežās no 37 līdz 43.

Hierarhiālo SnO₂ struktūru gāzes jutība atkarībā no sintēzei izmantoto izejas šķīdumu NaOH satura ir būtiski zemāka. 523 K temperatūrā attiecīgo paraugu jutība pret 100 ppm etanola koncentrāciju gaisā ir ~8 (paraugs, kura sintēzei izmantotais izejas šķīdums saturējis 0,0250 mol NaOH) un ~11 (paraugs, kura sintēzei izmantotais izejas šķīdums saturējis 0,0375 mol NaOH).



3.3. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ jutība pret etanola tvaikiem (100 ppm) kā funkcija no temperatūras, atkarībā no tā sintēzei izmantotā izejas šķīduma NaOH/HCl satura.

Etanola tvaiku mijiedarbību ar SnO₂ virsmas jonosorbēto skābekli var aprakstīt ar reakciju vienādojumā 3.6. attēloto principu.



Etanola tvaikiem mijiedarbojoties ar SnO₂ virsmas jonosorbēto skābekli, atbrīvojas jonosorbētajam skābeklim piesaistītie oksīda vadītspējas elektroni, kuri, atgriežoties SnO₂ vadītspējas zonā, paaugstina tā elektrovadītspēju un attiecīgi rada izmaiņas sensora elektriskajā pretestībā [117].

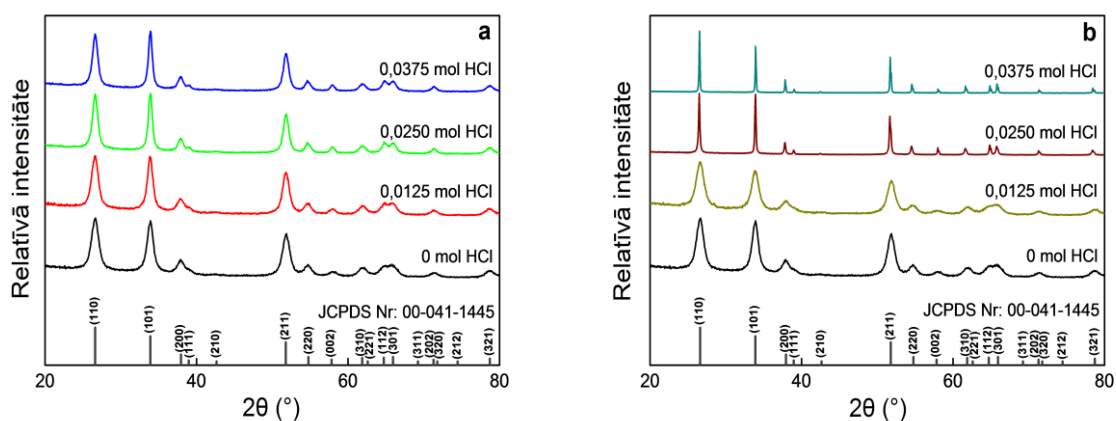
Nanostrukturēto paraugu relatīvi augstākā jutība pret etanola tvaikiem, salīdzinot ar hierarhiālajām SnO₂ struktūrām saistāma ar to proporcionāli biezāko telpiskā lādiņa slāni, kas skābekļa jonosorbcijas rezultātā izveidojies nanodaļiņu virsmas tuvumā [83].

Sākotnējā paraugu jutības palielināšanās, pieaugot sensorelementa temperatūrai, saistāma ar uz hemorezistīvā materiāla virsmas notiekošo ķīmisko reakciju (etanola tvaiku mijiedarbība ar SnO_2 virsmas jonosorbēto skābekli) ātruma palielināšanos termiskās aktivācijas rezultātā. Pēc noteiktas kritiskās temperatūras pārsniegšanas detektējamā gāze vairs nespēj difundēt uz sensorelementa uznestā hemorezistīvā materiāla kārtiņas dziļākajos slāņos, un reaģē tikai ar kārtiņas virsējā slāņa jonosorbēto skābekli, kā rezultātā sensora gāzes jutība samazinās [118]. Tāpat jāpiezīmē, ka, pieaugot temperatūrai, mainās skābekļa jonosorbcijas raksturs uz hemorezistīvā materiāla virsmas (zemākās temperatūrās dominē O^- , kamēr augstākās O^{2-}), kas būtiski ietekmē uz materiāla virsmas jonosorbētā skābekļa un detektējamās gāzes mijiedarbību [77].

Iemesls, kāpēc nanostrukturētie SnO_2 paraugi augstāko jutību pret etanola tvaikiem uzrāda zemākā temperatūrā (473 K) nekā hierarhiālās SnO_2 struktūras (523 K) saistāms ar vairākiem faktoriem. Pirmkārt, samazinoties daļiņu izmēram, palielinās to molārā brīvā enerģija, kā rezultātā stabilitātes palielināšanai un kopējās brīvās enerģijas samazināšanai uz to virsmas laukuma vienības tiek adsorbēts lielāks molekulu vai jonu skaits nekā lielāku daļiņu gadījumā – nanodaļiņām ir lielāks gāzu adsorbcijas koeficients. Līdz ar to adsorbcija un desorbcija no nanostrukturētu materiālu virsmas var notikt salīdzinoši vieglāk (nepieciešama zemāka aktivācijas enerģija – temperatūra) [119]. Tāpat zināmu lomu var spēlēt skābekļa vakances uz materiāla virsmas, kuru daudzums pieaug samazinot materiāla dimensijas [120].

Tā kā hemorezistīvais efekts izteiktāk izpaužas temperatūrās $>T_{\text{ist.}}$, būtiska ir izmantotā hemorezistīvā materiāla dimensionālā stabilitāte paaugstinātās temperatūrās. Paaugstinātās temperatūrās iespējama materiāla daļiņu (graudu) augšana, kas negatīvi ietekmē tā gāzes jutības īpašības. Dimensionālās stabilitātes raksturošanai iepriekš aprakstītie hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtie SnO_2 paraugi termiski apstādāti 673 K temperatūrā (3h).

Arī visi termiski apstrādāto paraugu rentgendifrakcijas ainās detektētie difrakcijas refleksi (3.4. attēls) identificēti kā atbilstoši SnO_2 kasiterīta fāzei (JCPDS kartiņas Nr: 00-041-1445), tomēr novērojamas izmaiņas to FWHM, salīdzinot ar difrakcijas refleksiem, kuri detektēti hidrotermāli sintezēto paraugu rentgendifrakcijas ainās (3.1. attēls), kas liecina, ka termiskā apstrāde izraisa hidrotermāli sintezēto paraugu kristalītu augšanu (skat. 3.2. tabula).



3.4. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūto, 673 K temperatūrā atkvēlināto SnO₂ paraugu rentgendifrakcijas ainas, atkarībā no to sintēzei izmantoto izejas šķīdumu HCl (a) vai NaOH (b) satura.

Nanostrukturēto SnO₂ paraugu (paraugi, kuru vidējais kristalītu izmērs pēc hidrotermālās sintēzes <7 nm (3.1. tab.)) ĪVL termiskās apstrādes rezultātā, atkarībā no to sintēzei izmantoto izejas šķīdumu HCl vai NaOH satura, samazinās par 39 līdz 59% (3.2. tab.), savukārt vidējais kristalītu izmērs pieaug par 38 līdz 44%.

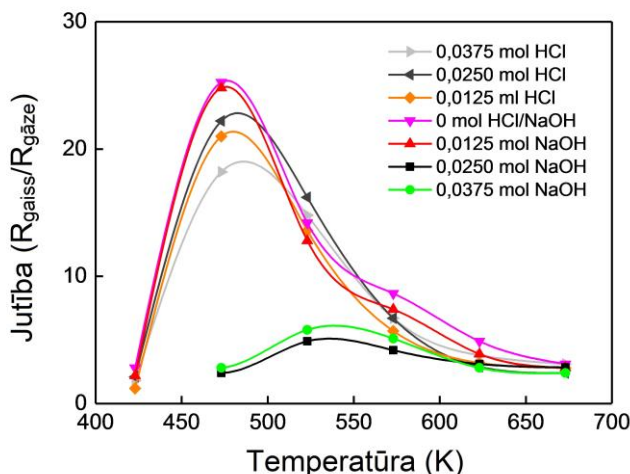
3.2. tabula

Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūto, 673 K temperatūrā termiski apstrādāto SnO₂ paraugu ĪVL, vidējais kristalītu izmērs un difrakcijas refleksa FWHM atkarībā no to sintēzei izmantoto izejas šķīdumu NaOH vai HCl satura

HCl vai NaOH saturs sintēzes izejas šķīdumā	ĪVL (m ² /g)	Difrakcijas refleksa (110) FWHM ((°) 2θ)	Vidējais kristalītu izmērs (nm)
0,0375 mol HCl	52,0	0,84	11
0,0250 mol HCl	53,7	0,88	10,4
0,0125 ml HCl	61,6	1,06	8,6
0 mol HCl/NaOH	57,7	1,15	7,8
0,0125 mol NaOH	62,1	1,21	7,5
0,0250 mol NaOH	2,0	0,17	>100
0,0375 mol NaOH		0,15	>100

Kā sagaidāms, termiskās apstrādes izraisītās strukturālās izmaiņas būtiski ietekmē paraugu jutību pret etanola tvaikiem (3.5. attēls). Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūto nanostrukturēto SnO₂ paraugu jutība pret etanola tvaikiem (100 ppm) 473 K temperatūrā, pēc to termiskās apstrādes 673 K temperatūrā, samazinās par 49 – 51% un, atkarībā no paraugu sintēzei

izmantoto izejas šķīdumu HCl/NaOH satura, ir 18 līdz 25. Pēc termiskās apstrādes 673 K temperatūrā samazinās arī hierarhiālo SnO₂ struktūru gāzes jutība.



3.5. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ jutība pret etanola tvaikiem (100 ppm) kā funkcija no temperatūras pēc atkvēlināšanas gaisa vidē 673 K temperatūrā (3h), atkarībā no SnO₂ sintēzei izmantotā izejas šķīduma NaOH/HCl satura

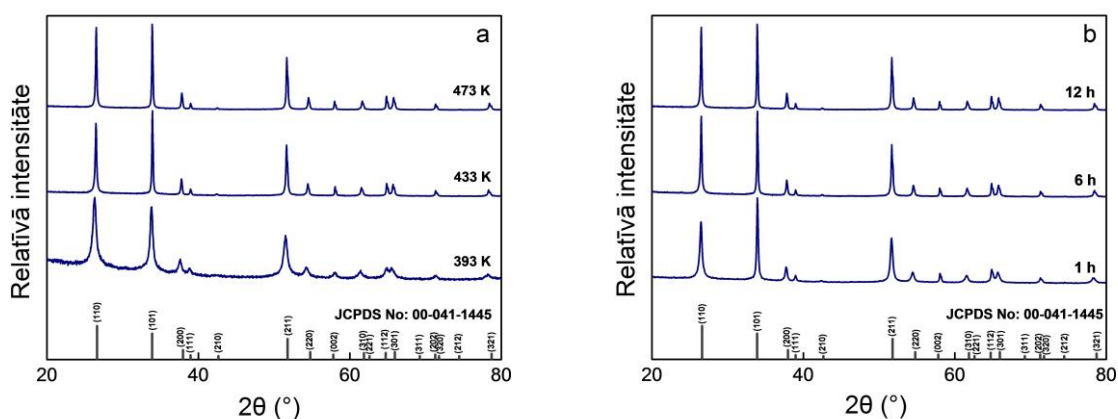
Tā kā jonosorbētā skābekļa daudzums uz materiāla virsmas ir atkarīgs no tā daļiņu izmēra un ĪVL, hidrotermāli sintezēto paraugu gāzes jutības samazināšanās to termiskās apstrādes rezultātā saistāma ar to ĪVL samazināšanos un kristalītu izmēra palielināšanos (3.2. tab.), kas izraisa telpiskā lādiņa slāņa biezuma samazināšanos kristalītu virsmas tuvumā. Tāpat zināmu lomu paraugu gāzes jutības izmaiņās pēc to termiskās apstrādes varētu spēlēt dažādu SnO₂ virsmas defektu (piemēram, skābekļa vakances, starpmezglu pozīcijās novietojušies joni) skaita izmaiņas [121].

3.1.2. Hidrotermālās sintēzes parametru ietekme uz hierarhiālo SnO₂ struktūru veidošanos

Hierarhiālajām struktūrām, salīdzinot ar nodaļiņām, gāzes sensoru jomā ir vairākas priekšrocības. Pirmkārt, hierarhiālās struktūras praktiski neveido aglomerātus, kā rezultātā detektējamā gāze var brīvāk difundēt uz sensorelementa pamatnes uznestās hemorezistīvā materiāla kārtiņas tilpumā, nodrošinot labāku sensora gāzes jutību un īsāku atbildes laiku. Tāpat dažādas kristāla plaknes var atšķirīgi mijiedarboties ar atmosfēras skābekli un attiecīgi detektējamo gāzi, kā rezultātā hierarhiālās struktūras, kurās realizēta izteiktāka specifisku kristāla plakņu augšana, var uzlabot materiāla gāzes jutības īpašības kā arī selektivitāti pret noteiktām gāzēm [122].

Promocijas darba ietvaros apskatīta hidrotermālās sintēzes temperatūras un laika ietekme uz hierarhiālo SnO₂ struktūru veidošanos. Kā sintēzes izejas šķīdums šajā gadījumā izmantots H₂O (60 ml), kurā izšķīdināti 0,0285 mol SnCl₄×5H₂O un 0,0250 mol NaOH.

Tīras fāzes SnO₂ (3.6. attēls) iespējams iegūt visās temperatūrās (393, 433 un 473 K), kurās tika veikta SnO₂ hidrotermālā sintēze, taču tā ietekmē iegūtā materiāla kristalītu izmēru un morfoloģiju (3.7. attēls). 393 K temperatūrā veidojas sfēriskas SnO₂ struktūras, ar vidējo diametru <1 μm. Arī 443 K temperatūrā sintezēto materiālu veido sfēriskas struktūras, taču izšķirams, ka tās sastāv no vēl sīkākām, neregulāras formas struktūrām. Attiecīgajiem paraugiem uzņemtas rentgendifrakcijas ainas liecina, ka sfēriskās struktūras veidojošā SnO₂ kristalītu izmērs, palielinot sintēzes temperatūru, pieaug (FWHM samazinās). 473 K temperatūrā iegūtais SnO₂, kā iepriekš minēts, sastāv no sfēriskām struktūrām, kuras veido stienīšu veida SnO₂ kristāli, kuri aug no kopīga kristalizācijas centra.



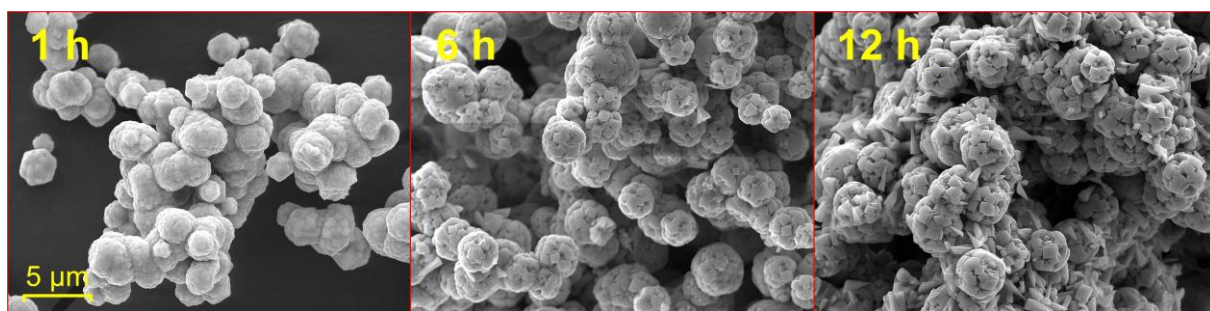
3.6. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūto cietās fāzes produktu rentgendifrakcijas ainas atkarībā no hidrotermālās sintēzes temperatūras: a (hidrotermālā sintēze visos gadījumos veikta 12h), vai laika: b (hidrotermālā sintēze visos gadījumos veikta 473 K temperatūrā).

Novērotās izmaiņas hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ morfoloģijā, pieaugot sintēzes temperatūrai, galvenokārt saistāmas ar palielinātu ķīmisko reakciju un atomu difūzijas ātrumu, kā arī Ostvalda kondensācijas (*Ostwald ripening*) procesu. Temperatūras paaugstināšana palielina ķīmisko reakciju un atomu difūzijas ātrumu, kā rezultātā pieaug SnO₂ kristalītu veidošanās un augšanas ātrums. Iespējams, sākotnēji, kamēr Sn⁴⁺ koncentrācija šķīdumā ir liela, SnO₂ kristāli vienmērīgi aug no kopīga kristalizācijas centra visos virzienos, taču, samazinoties Sn⁴⁺ koncentrācijai, kas augstākās temperatūrās notiek straujāk, lielākie kristāli Ostvalda kondensācijas (*Ostwald ripening*) mehānisma rezultātā sāk augt uz mazāko rēķina, veidojot pie 473 K temperatūras iegūtās kristālu struktūras.



3.7. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO_2 virsmas morfoloģija, atkarībā no temperatūras, kādā veikta tā hidrotermālā sintēze. Izturēšanas laiks attiecīgajās temperatūrās: 12 h.

Sintēzes rezultātā iegūtajam SnO_2 uzņemtajās rentgendifrakcijas ainās detektēto difrakcijas refleksi FWHM liecina, ka jau pēc 1 h izturēšanas 473 K temperatūrā SnO_2 vidējie kristalītu izmēri pārsniedz 100 nm (3.6. attēls b). Ja sintēze 473 K temperatūrā veikta vienu stundu, sintēzes rezultātā iegūtais materiāls līdzīgi kā 433 K temperatūrā 12 h sintezētais SnO_2 (3.7. attēls), sastāv no sfēriskām struktūrām, kuras veido sīkākas neregulāras formas SnO_2 struktūras (3.8. attēls). Ja sintēzes laiks palielināts līdz 6 vai 12 h, izšķirams, ka sfēriskās struktūras veido individuāli SnO_2 kristalīti, kuri aug no kopīga kristlizācijas centra. Sintēzes laika palielināšanas rezultātā novērotās izmaiņas iegūtā SnO_2 morfoloģijā saistāmas ar iepriekš minēto Ostvalda kondensācijas procesu.



3.8. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO_2 virsmas morfoloģija atkarībā no sintēzes laika. Hidrotermālās sintēze visos gadījumos veikta 473 K temperatūrā.

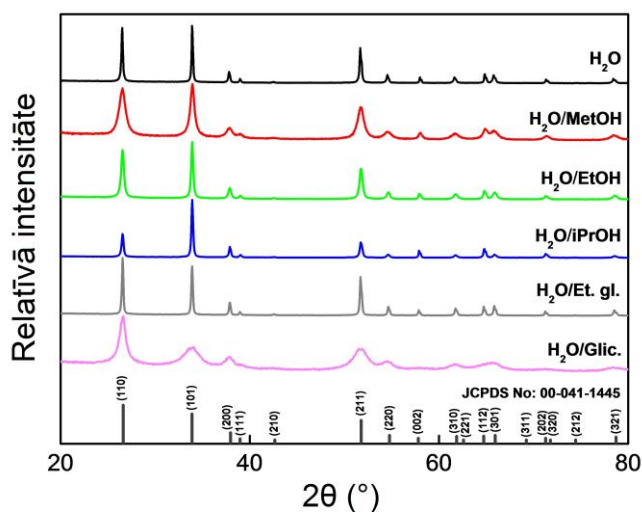
3.1.3. Papildu šķīdinātāju ietekme uz hierarhiālo SnO₂ struktūru veidošanos hidrotermālās sintēzes laikā

Lai modificētu hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūstamā materiāla morfoloģiju, sintēzes izejas šķīdumam var pievienot noteiktas virsmaktīvās vielas vai papildu šķīdinātājus (*co-solvent*) [94].

Etanols ir visbiežāk lietotais papildu šķīdinātājs, kuru izmanto ar hidrotermālo metodi sintezēta SnO₂ morfoloģijas modificēšanai. Tajā pašā laikā salīdzinoši maz pētījumos SnO₂ morfoloģijas modificēšanai izmantoti citi papildu šķīdinātāji (piemēram, spirti), kuri izmantoti dažādu citu metālu oksīdu iegūšanai un to morfoloģijas modificēšanai, to sintēzi veicot ar hidro/solvotermālo metodi [123], [124].

Promocijas darba ietvaros bez etanola apskatīta arī metanola, izopropanola, etilēnglikola un glicerīna papildu šķīdinātāju ietekme uz SnO₂ veidošanos hidro/solvotermālās sintēzes laikā. Šim mērķim 30 ml no hidrotermālās sintēzes izejas šķīdumam (60 ml H₂O, kurā izšķīdināti 0,0285 mol SnCl₄·5H₂O un 0,0250 mol NaOH) izmantotā ūdens daudzuma aizstāti ar kādu no iepriekš minētajiem papildu šķīdinātājiem. Sintēze visos gadījumos veikta 473 K temperatūrā, 12 h.

Visi sintēzes rezultātā iegūto cietās fāzes produktu rentgendifrakcijas ainās detektētie difrakcijas refleksi (3.9. attēls) identificēti kā atbilstoši SnO₂ kasiterīta fāzei, taču to intensitāte un FWHM mainās atkarībā no sintēzei izmantotās vides (3.3. tabula), liecinot, ka attiecīgie papildu šķīdinātāji atšķirīgi ietekmē SnO₂ kristālu augšanas ātrumu, virzienu un orientāciju.



3.9. attēls. Hidro/solvotermālās sintēzes rezultātā iegūto cietās fāzes produktu rentgendifrakcijas ainās atkarībā no to sintēzei izmantotās vides.

Tāpat sintēzei izmantotā papildu šķīdinātāja veids ietekmē sintezes rezultātā iegūtā SnO₂ ĪVL (3.3. tabula). Sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ ĪVL ir lielāks visos gadījumos, kad izmantots papildu šķīdinātājs. Lielākais ĪVL (10,9 m²/g) ir H₂O/MeOH vidē sintezētajam paraugam. Gadījumos, kad par papildu šķīdinātājiem izmantoti īsās oglekļa atomu virknes spirti (metanols, etanols, izopropanols), sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ ĪVL samazinās, pieaugot par papildu šķīdinātāju izmantotā spirta oglekļa atomu virknes garumam. Ja par papildu šķīdinātāju izmantots etilēnglikols vai glicerīns, iegūtā materiāla ĪVL ir aptuveni 4 reizes lielāks (6,7 un 5,7 m²/g attiecīgi), kā gadījumā, kad papildu šķīdinātājs netika izmantots (1,4 m²/g).

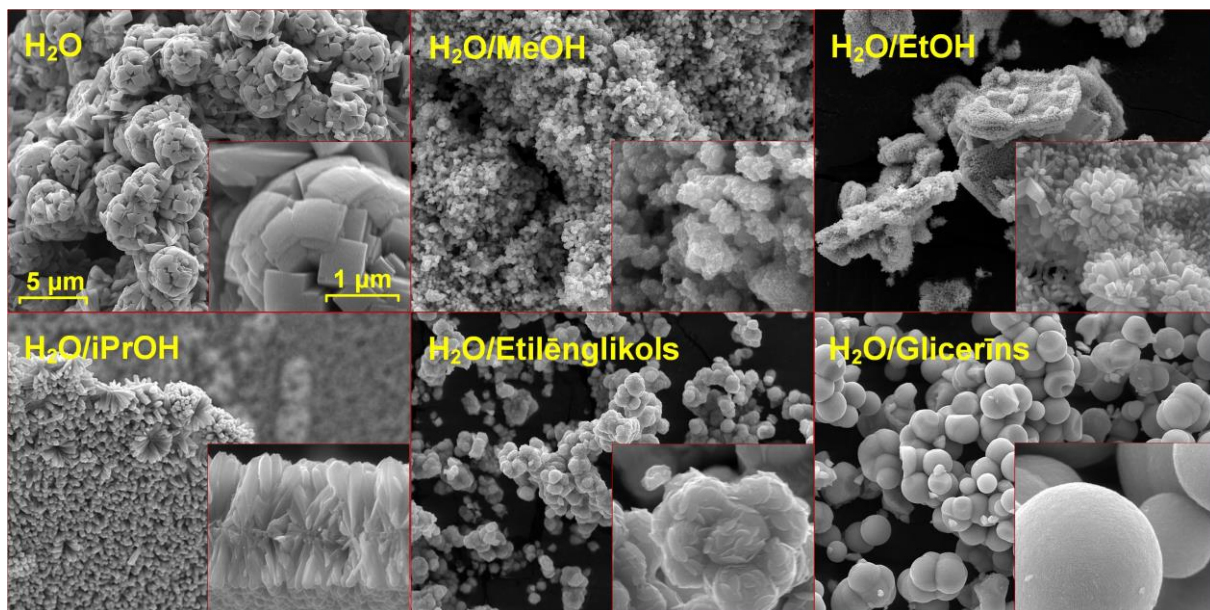
3.3. tabula

Hidro/solvotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ ĪVL, vidējais kristalītu izmērs un difrakcijas refleksu FWHM atkarībā no tā sintēzei izmantotās vides

Sintēzes vide	ĪVL (m ² /g)	Difrakcijas refleksa (110) FWHM ((°) 2θ)	Vidējais kristalītu izmērs (nm)
H ₂ O	1,4	0,18	>100
H ₂ O/MeOH	10,9	0,8	12
H ₂ O/EtOH	2,8	0,34	34
H ₂ O/iPrOH	1,5	0,22	70
H ₂ O/Et.gl.	6,1	0,17	>100
H ₂ O/Glic.	5,7	0,78	12

Metanola papildu šķīdinātāja klātbūtnē sintēzes laikā galvenokārt veidojas neregulāras formas SnO₂ nanostruktūras, taču atsevišķos apgabalos novērojama arī stienīšu veida struktūru klātbūtne (3.10. attēls). Etanola un izopropanola klātbūtnē veidojas stienīšu veida struktūras, kuras apvienotas atšķirīga veida klasteros. Etanola papildu šķīdinātāja izmantošanas gadījumā stienīšu veida kristāli apvienoti neregulāras formas struktūrās, savukārt izopropanola gadījumā – plāksnīšu veida struktūras. Tāpat novērojams, ka izopropanola izmantošanas gadījumā stienīšu veida kristāli ir lielāki nekā gadījumā, kad par papildu šķīdinātāju izmantots etanols.

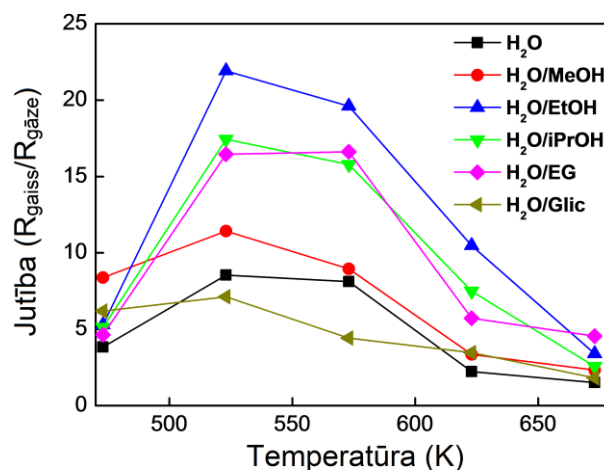
Sfēriski SnO₂ agregāti, kuri sastāv no plāksņveidīgām SnO₂ struktūrām, veidojas etilēnglikola izmantošanas gadījumā. Glicerīna izmantošanas gadījumā veidojas blīvas, sfēriskas SnO₂ struktūras.



3.10. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ morfoloģija atkarībā no sintēzes izejas šķīdumam pievienotā papildu šķīdinātāja veida.

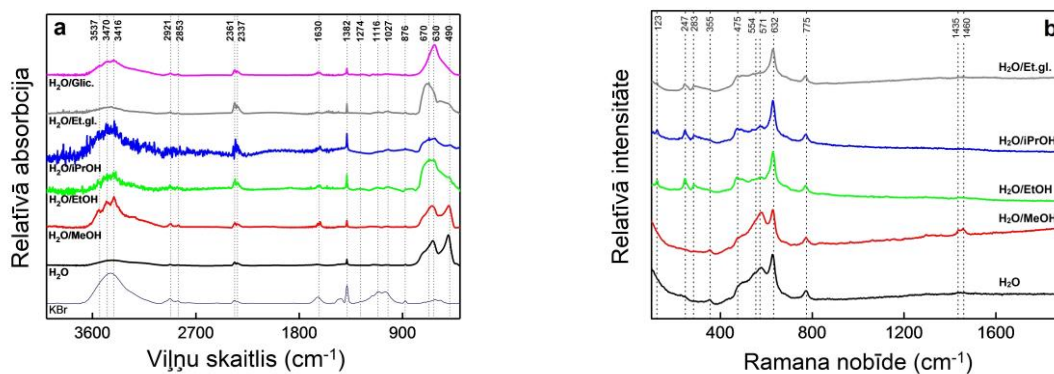
Papildu šķīdinātāju izraisītās atšķirības sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ morfoloģijā saistāmas ar vairākiem faktoriem. Pirmkārt, attiecīgie papildu šķīdinātāji dažādi ietekmē SnO₂ sintēzei izmantoto reaģentu (SnCl₄·5H₂O un NaOH), kā arī to reakciju produktu (piemēram, Na₂Sn(OH)₆) šķīdību. Otrkārt, tiem ir atšķirīgas viskozitātes, kas būtiski ietekmē difūzijas procesus un līdz ar to SnO₂ kristālu augšanas ātrumu hidrotermālās sintēzes laikā. Tā kā izmantotajiem papildu šķīdinātājiem ir atšķirīgi tvaika spiedieni, tie dažādi ietekmē arī spiedienu hidrotermālajā sintēzes reaktorā SnO₂ sintēzes laikā, tādējādi ietekmējot gan reaktorā notiekošās ķīmiskās reakcijas, gan difūzijas procesus. Tāpat iespējama izmantoto papildu šķīdinātāju molekulu adsorbcija uz noteiktām SnO₂ kristālu plaknēm, veicinot izteiktāku noteiktu kristāla plakņu augšanu sintēzes laikā.

Visu hidro/solvotermālās sintēzes rezultātā iegūto paraugu jutība pret etanola tvaikiem (100 ppm), atkarībā no temperatūras, uzrāda metālu oksīdiem raksturīgo korelāciju (3.11. attēls). Sākotnēji, pieaugot sensorelementa temperatūrai, paraugu gāzes jutība palielinās, līdz sasniedz maksimālo vērtību un tad, turpinot pieaugt temperatūrai, samazinās. Neskatoties uz to, ka SnO₂, kura sintēzei kā papildu šķīdinātājs izmantots MeOH (3.10. attēls), ir lielākais ĪVL (3.3. tabula) starp visiem paraugiem, augstāko jutību (~22) pret etanola tvaikiem uzrāda paraugs, kura sintēzei kā papildu šķīdinātājs izmantots EtOH. Par līdzīgām analogiskās morfoloģijas SnO₂ struktūru gāzes jutības vērtībām, kuru sintēze veikta H₂O/EtOH vidē ziņots arī zinātniskajā literatūrā [101], [99].



3.11. attēls. Hidro/solvotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO_2 jutība pret etanola tvaikiem (100 ppm) kā funkcija no temperatūras atkarībā no SnO_2 sintēzei izmantotā papildu šķīdinātāja veida.

Lai noskaidrotu iespējamās cēloņus attiecīgo paraugu uzrādītajām gāzes jutības īpašībām, tiem uzņemti FT-IS un Ramana spektri (3.12. attēls).



3.12. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO_2 FT-IS (a) un Ramana (b) spektri, atkarībā no SnO_2 sintēzei izmantotā papildu šķīdinātāja veida.

IS absorbcijas josla (skat. 3.12. a attēls) apgabalā no 3000 līdz 3700 cm^{-1} ar maksimumiem pie 3416, 3470 un 3537 cm^{-1} , tāpat kā absorbcijas josla ar maksimumu pie 1630 cm^{-1} , saistāma ar uz sintezēto materiālu un FT-IS paraugu sagatavošanai izmantotā KBr virsmas adsorbēto ūdens molekulu noliekšanās (*bending*) un OH grupu izstiepšanās (*stretching*) svārstībām [125]. Absorbcijas joslas ar maksimumiem pie 2921, 2853, 2361, 2337, 1274, 1116, 1027 un 876 cm^{-1} saistāmas ar FT-IS paraugu izgatavošanai izmantotā KBr piemaisījumiem. Absorbcijas joslas

ar maksimumiem pie 2921 un 2853 cm^{-1} raksturīgas gan C-H, gan N-H izstiepšanās svārstībām, savukārt pie 2361 un 2337 cm^{-1} CO_2 [126], [127]. IS absorbcijas joslas ar maksimumiem pie 1382 un 876 cm^{-1} saistāmas ar NO_3^- , pie 1274 cm^{-1} ar C-N, savukārt pie 1116 un 1027 cm^{-1} – ar NH svārstībām [128], [129]. Būtiskas atšķirības atkarībā no paraugu sintēzei izmantotā papildu šķīdinātāja veida novērojamas SnO_2 raksturīgajā IS absorbcijas reģionā ($<800 \text{ cm}^{-1}$). H_2O un $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ vidē sintezēto paraugu FT-IS spektros SnO_2 raksturīgajā IS absorbcijas reģionā novērojama divu izteiktu līdzīgas intensitātes absorbcijas joslu pārklāšanās, kuru maksimumi atrodas pie 630 un 490 cm^{-1} . $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ un $\text{H}_2\text{O}/\text{iPrOH}$ vidē sintezēto paraugu FT-IS spektros absorbcijas josla ar maksimumu pie 630 cm^{-1} ir ar lielāku intensitāti, nekā absorbcijas josla ar maksimumu pie 490 cm^{-1} , turklāt tai blakus novērojams vēl viens, izteikts maksimums pie 670 cm^{-1} . Līdzīgs FT-IS spektra raksturs novērojams arī $\text{H}_2\text{O}/\text{Et.gl.}$ vidē sintezētā parauga gadījumā, taču intensīvākā IS absorbcija novērojama pie 670, nevis 630 cm^{-1} . $\text{H}_2\text{O}/\text{Glic.}$ vidē sintezētā parauga gadījumā novērojama tikai viena izteikta absorbcijas josla pie 630 cm^{-1} .

Absorbcijas josla ap 630 cm^{-1} tiek saistīta ar antisimetriskām Sn-O-Sn izstiepšanās svārstībām materiāla virsmas tuvumā, savukārt absorbcijas joslas ar maksimumiem pie ~670 un 490 cm^{-1} ar Sn-O izstiepšanās svārstībām [130], [131].

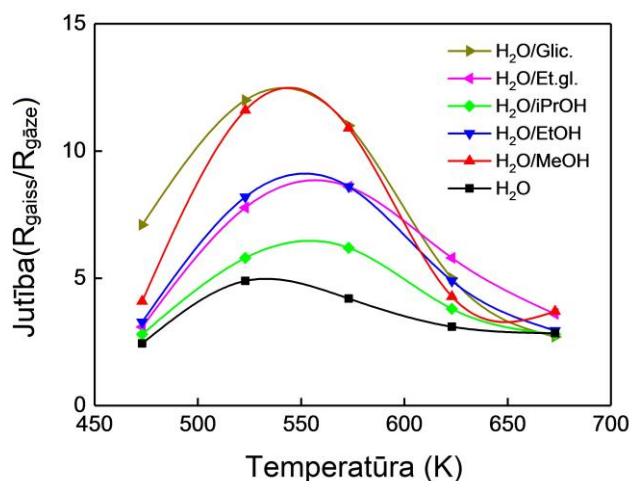
Arī uzņemtajos Ramana spektros (3.12. (b) att.) novērojamas atšķirības, atkarībā no SnO_2 sintēzei izmantotā papildu šķīdinātāja veida. Visiem paraugiem uzņemtajos spektros novērojamas tipiskās, SnO_2 raksturīgās modas: E_g pie 475, A_{1g} pie 632 un B_{2g} pie 775 cm^{-1} . Jāpiezīmē, ka paraugam, kura sintēzei kā papildu šķīdinātājs izmantots glicerīns, Ramana spektru neizdevās iegūt, kas varētu būt saistīts ar parauga brūngano nokrāsu. Paraugam, kura sintēzei papildu šķīdinātājs netika izmantots, bez iepriekš minētajām modām Ramana joslas novērojamas arī pie 355, 554 un 571 cm^{-1} . Ramana josla pie 571 cm^{-1} tiek saistīta ar amorfa alvas hidroksīda klātbūtni, savukārt josla pie 554 cm^{-1} ar SnO_2 virsmas defektiem [132]. SnO_2 Ramana joslas zem 400 cm^{-1} parasti nav aktīvas, taču gadījumā, ja tā virsma satur defektus, kā arī SnO_2 nanostruktūru gadījumā, joslas zem 400 cm^{-1} var kļūt aktīvas. Attiecīgajam paraugam novērojamā josla pie 355 cm^{-1} tiek asociēta ar $\text{SnO}_2 E_u$ LO modu [133].

Ja par papildu šķīdinātāju izmantots MeOH, sintēzes rezultātā iegūtā SnO_2 Ramana spektrā papildus iepriekšminētajām Ramana joslām novērojamas arī divas joslas pie 1435 un 1460 cm^{-1} , par kurām informācija zinātniskajā literatūrā SnO_2 kontekstā nav atrodama.

Ramana spektri paraugiem, kuru iegūšanai kā papildu šķīdinātājs izmantots EtOH, iPrOH vai etilēnglikols, būtiski atšķiras no abiem iepriekš minētajiem gadījumiem. Attiecīgajiem

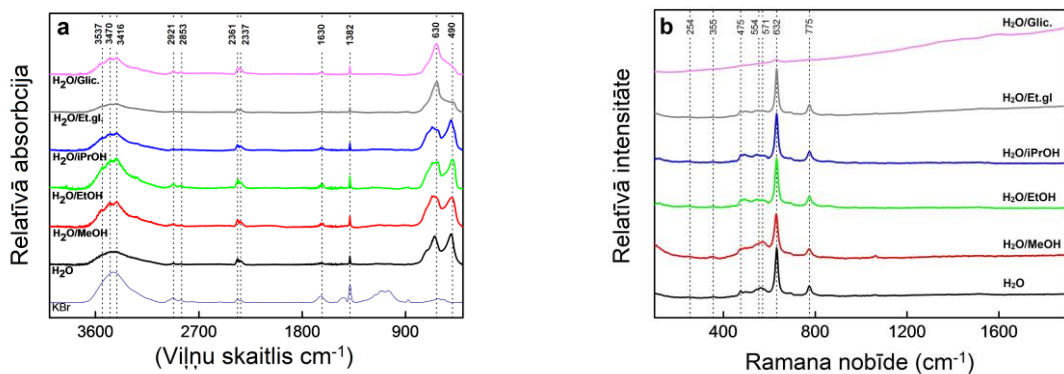
paraugiem Ramana joslas pie 554 un 571 cm^{-1} ir ar būtiski zemāku intensitāti, kā paraugiem, kuru sintēzei kā papildu šķīdinātājs izmantots MeOH, vai papildu šķīdinātājs nav izmantots. Tāpat tiem nav novērojamas Ramana joslas pie 355 vai $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$, taču novērojamas pie 123, 247 un 283 cm^{-1} . Par SnO_2 Ramana joslām šajos spektra apgabalos ziņots arī *M. Rumyatseva* publicētajā pētījumā, taču to cēloņi nav skaidri un tiek saistīti ar SnO_2 E_u modu aktivāciju materiāla virsmas defektu rezultātā [134]. Novērotās paraugu lokālās struktūras atšķirības tiem uzņemtajos FT-IS un Ramana spektros atkarībā no to sintēzei izmantoto papildu šķīdinātāju veida varētu būt saistītas ar to uzrādītajām gāzes jutības īpašībām.

Arī hidro/solvotermāli sintezēto paraugu gāzes jutību būtiski ietekmē atkvēlināšana gaisa vidē 673 K temperatūrā. Pēc atkvēlināšanas visu paraugu gāzes jutība samazinās. Pēc atkvēlināšanas augstāko jutību (~ 12) 523 K temperatūrā uzrāda $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ un $\text{H}_2\text{O}/\text{glicerīna}$ vidē sintezētie paraugi.



3.13. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO_2 jutība pret etanola tvaikiem (100 ppm) kā funkcija no temperatūras, pēc atkvēlināšanas gaisa vidē 673 K temperatūrā (3h) atkarībā no sintēzes izejas šķīdumam pievienotā papildu šķīdinātāja veida.

673 K temperatūrā termiski apstrādātajiem paraugiem uzņemtajos FT-IS un Ramana spektros, salīdzinot ar FT-IS un Ramana spektriem, kuri uzņemti pēc attiecīgo paraugu hidrotermālās sintēzes, novērojamas būtiskas izmaiņas (3.14. att.). $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ un $\text{H}_2\text{O}/i\text{PrOH}$ vidēs sintezēto paraugu FT-IS spektros pēc to termiskās apstrādes 673 K temperatūrā SnO_2 tipiskajā IS absorbcijas apgabalā, līdzīgi kā H_2O un $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ vidēs sintezētajiem paraugiem novērojamas absorbcijas joslas tikai pie 630 un 490 cm^{-1} , savukārt $\text{H}_2\text{O}/\text{Et.gl.}$ un $\text{H}_2\text{O}/\text{Glic}$ vidēs sintezētajiem paraugiem novērojama viena izteikta absorbcijas josla pie 630 cm^{-1} .



3.14. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO_2 FT-IS (a) un Ramana (b) spektri, pēc paraugu termiskās apstrādes 673 K temperatūrā atkarībā no SnO_2 sintēzei izmantotā papildu šķīdinātāja veida.

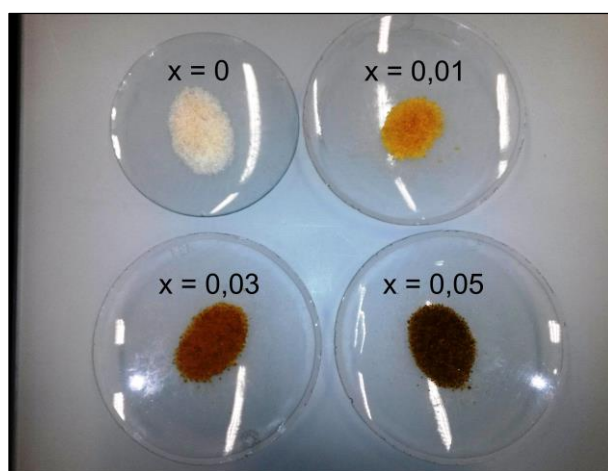
Termiski apstrādāto paraugu Ramana spektros (3.14. att. (b)) visiem paraugiem novērojamas tipiskās SnO_2 Ramana joslas pie 475, 632 un 775 cm^{-1} . $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ vidē sintezētā parauga gadījumā papildus novērojamas Ramana joslas pie 254, 355, 554, un 571 cm^{-1} , kuras, salīdzinot ar Ramana joslām, attiecīgajam paraugam pirms atkvēlināšanas (3.12. att. (b)) ir vājāk izteiktas. Novērotās izmaiņas paraugiem uzņemtajos Ramana un FT-IS spektros liecina, ka atkvēlināšana ietekmē paraugu lokālo struktūru, kas savukārt var ietekmēt to gāzes jutības īpašības.

3.2. SnO_2 un ar Sb leģētas SnO_2 keramikas iegūšana ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi, iegūto paraugu raksturojums

3.2.1. Ar ķīmiskās nogulsēšanas metodi sintezēto pulverveida $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīciju raksturojums

Promocijas darbā pētīto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,01; 0,03$ un $0,05$) keramikas paraugu izgatavošanai ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas (SPS) metodi izmantoti atbilstoša sastāva $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ pulveri, kuru iegūšanai izmantota ķīmiskās nogulsēšanas metode (sk. promocijas darba 2.2. nodaļu).

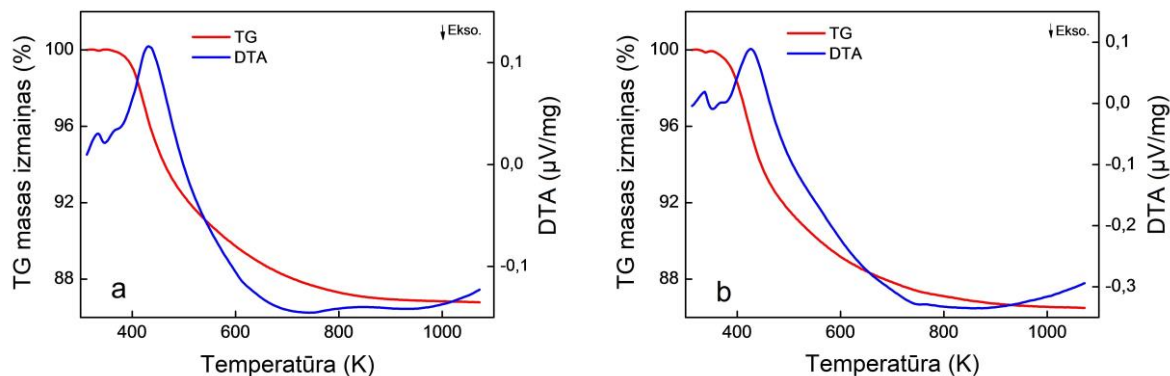
Nogulsēšanas reakciju rezultātā iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ prekursoru krāsu būtiski ietekmē Sb saturs (3.15. attēls). SnO_2 ($x = 0$) prekursors ir bezkrāsains, savukārt Sb saturošajiem prekursoriem ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) raksturīga brūngana nokrāsa, kuras intensitāte palielinās, pieaugot prekursora Sb saturam. Sb saturošo prekursoru brūnganā nokrāsa visticamāk saistīta ar $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ saturošu kompleksu klātbūtni (piemēram, $\text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}_2\text{O}_6(\text{OH})$) to struktūrā [135], [136].



3.15. attēls. Ar ķīmiskās nogulsēšanas metodi iegūtie $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ prekursori pēc 24 h žāvēšanas 373 K temperatūrā.

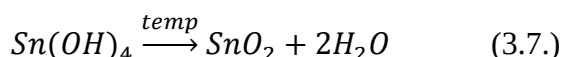
Ar ķīmiskās nogulsēšanas metodi iegūtās nogulsnes galvenokārt sastāv no amorfiem hidroksīdiem. Lai iegūtu oksīdu (šajā gadījumā $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$), tās termiski jāapstrādā noteiktā temperatūrā. Tāpat būtiska ir oksīda kristalizācijas temperatūra, jo fāžu pāreju amorfs – kristālisks var pavadīt būtiskas materiāla tilpuma izmaiņas, kuras nav vēlamas saķepināšanas procesa laikā, jo var izraisīt saķepināmā materiāla plaisāšanu. Lai noskaidrotu attiecīgiem

procesiem raksturīgās temperatūras, līdzizgulsnēšanas reakciju rezultātā iegūtajiem $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ prekursoriem veikta TG/DTA analīze (3.16. attēls).



3.16. attēls. Ar ķīmiskās nogulsēšanas metodi iegūtā SnO_2 (a) un $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ (b) prekursora (reprezentē Sb saturošos prekursorus) DTA/TG raksturlīknes.

Antimonu saturošo prekursoru DTA/TG līkņu raksturs būtiski neatšķiras no SnO_2 prekursora gadījuma. Endotermiskais efekts paraugu karsēšanas sākuma posmā (300 līdz 350 K) saistāms ar fizikāli adsorbēto ūdens molekulu desorbciju no paraugu virsmas. Temperatūru intervālā no 370 līdz ~550 K novērojams izteiktāks endotermiskais efekts, turklāt paraugu masa šajā temperatūru intervālā samazinās par aptuveni 10%. Šajā gadījumā endotermiskais efekts un paraugu masas samazināšanās saistāma ar $\text{Sn}(\text{OH})_4$, kā arī Sb saturošu alvas hidroksīdu dehidratāciju un SnO_2 (ar Sb leģēta SnO_2) veidošanos pēc 3.7. reakcijas vienādojumā attēlotā principa.

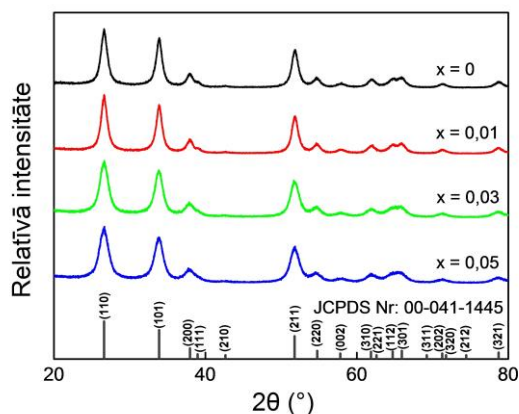


550 līdz 800 K temperatūrā novērojamie eksotermiskie efekti saistāmi ar paraugu kristalizācijas procesu. Tāpat attiecīgajā temperatūru intervālā turpina samazināties paraugu masa, taču tas notiek lēnāk nekā temperatūras intervālā no 370 līdz ~550 K, liecinot par prekursoru dehidratācijas procesa tuvošanos beigu posmam.

Balstoties uz DTA/TG analīžu sniegto informāciju, līdzizgulsnēšanas reakcijās iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ prekursoru termiskā apstrāde $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ iegūšanai veikta 773 K temperatūrā.

Visi termiski apstrādāto (773 K) $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ prekursoru rentgendifrakcijas ainās (3.17. att.) detektētie difrakcijas refleksi identificēti kā atbilstoši SnO_2 kasiterīta fāzei (ICDD kartiņas Nr. 00-041-1445), taču to platums pie pusintensitātes (FWHM), pieaugot kompozīcijas Sb saturam, palielinās, norādot uz kristālītu izmēra samazināšanos. Ar Šērera vienādojumu aprēķinātais

vidējais kristalītu izmērs (3.4. tab.) liecina, ka visas iegūtās $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīcijas sastāv no nano izmēru kristalītiem (<10 nm), kuru vidējais diametrs samazinās, pieaugot kompozīcijas Sb saturam.



3.17. attēls. $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ prekursoru termiskās apstrādes rezultātā (773 K) iegūto materiālu rentgendifrakcijas ainas.

Analoģiska korelācija novērojama arī iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīciju īpatnējā virsmas laukumā (ĪVL) un pēc tā aprēķinātajās materiālu veidojošo daļiņu vidējā diametra vērtībās (3.4. tabula). Kā liecina iegūtie rezultāti, visas iegūtās $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīcijas sastāv no daļiņām, kuru diametrs ir būtiski lielāks par attiecīgo kompozīciju kristalītu izmēru, kas liecina, ka katru daļiņu veido vairāki kristalīti.

3.4. tabula

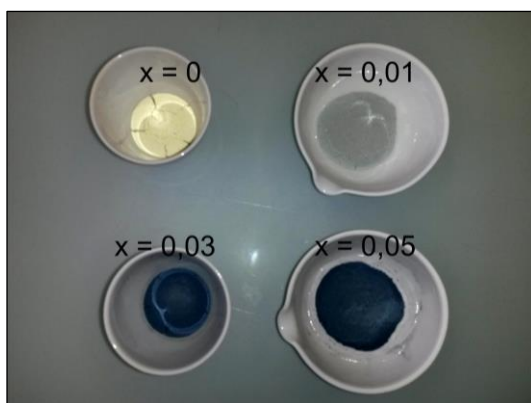
Prekursoru termiskās apstrādes rezultātā iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīciju ĪVL, vidējais daļiņu diametrs, difrakcijas refleksu FWHM un kristalītu izmērs

Kompozīcija	ĪVL (m^2/g)	Vidējais daļiņu diametrs (nm)	Difrakcijas refleksa (110) FWHM ($^\circ$ 2 θ)	Vidējais kristalītu izmērs (nm)
SnO_2	27,0	32	0,98	9,3
$\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$	27,5	31	1,00	9,1
$\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$	35,8	24	1,09	8,2
$\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$	44,1	20	1,36	6,5

Novērotā ĪVL, vidējā daļiņu diametra un kristalītu izmēra samazināšanās, pieaugot Sb saturam iegūtājās $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīcijās, saistāma ar pieaugošu Sb^{3+} segregāciju SnO_2 daļiņu virsmas slāņos. Zemu koncentrāciju gadījumā antimons SnO_2 kristālrežģī galvenokārt iekļaujas Sb^{5+} veidā, taču, pieaugot leģēšanai izmantotā antimona daudzumam, enerģētiski izdevīgāka kļūst Sb^{3+} jonu klātbūtne un antimons aizvien vairāk SnO_2 kristālrežģī iekļaujas Sb^{3+} veidā

[137], [138]. Tā kā Sb^{3+} jona rādiuss ($0,76 \text{ \AA}$) ir lielāks nekā Sn^{4+} jona rādiuss ($0,69 \text{ \AA}$), Sb^{3+} šķīdība SnO_2 kristālreizģī ir salīdzinoši zema, kā rezultātā, sasniedzot kritisko robežu, Sb^{3+} sāk segregēties SnO_2 daļiņu virsmas slāņos. Termiskās apstrādes laikā Sb^{3+} slānītis apgrūtina Sn^{4+} jonu difūziju no SnO_2 daļiņu tilpuma uz virsmas un limitē to augšanu.

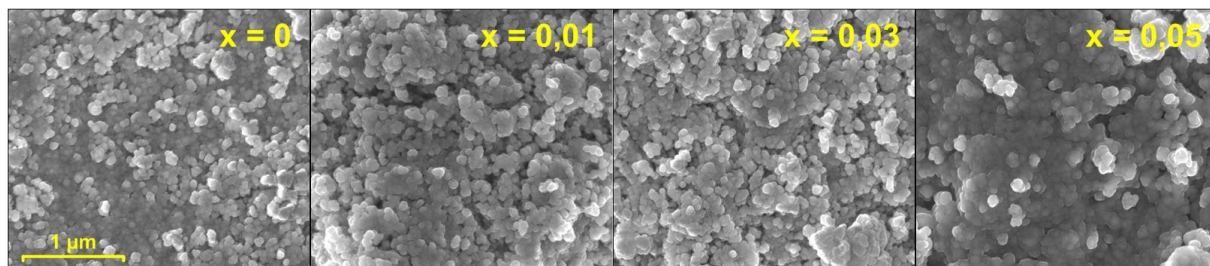
Līdzīgi kā ķīmiskās nogulsnešanas rezultātā iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ prekursoru gadījumā, arī to termiskās apstrādes rezultātā iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīciju krāsu būtiski ietekmē Sb saturs (3.18. attēls). Termiskās apstrādes rezultātā iegūtais SnO_2 ($x = 0$) ir iedzeltenā krāsā, kas liecina par defektu klātbūtni tā struktūrā. No kristālreizģa defektiem brīva, stehiometriskā SnO_2 aizliegtās zonas platums ir $\sim 3,6 \text{ eV}$, kā rezultātā redzamo gaismu tas neabsorbē un ir bezkrāsains [1].



3.18. attēls. Prekursoru termiskās apstrādes rezultātā (773 K) iegūtās $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīcijas.

Pelēkzilā krāsa, kura pēc termiskās apstrādes novērojama Sb saturošajām $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīcijām un kuras intensitāte pieaug, palielinoties kompozīcijas Sb saturam, raksturīga ar Sb leģētam SnO_2 , kura sintēzei izmantota ķīmiskās nogulsnešanas metode, taču tās cēloņi nav pilnībā izprasti. Tā kā antimons alvas dioksīda struktūrā var iekļauties gan oksidācijas pakāpē Sb^{3+} , gan Sb^{5+} , vairākos publicētos pētījumos tā tiek saistīta ar lādiņnesēju pārnēsi starp attiecīgo antimona oksidācijas pakāpju joniem [139]. Citos publicētos pētījumos attiecīgā nokrāsa savukārt tiek saistīta ar donoru līmeņiem, kuri SnO_2 aizliegtajā zonā veidojas Sb^{5+} alvas dioksīda kristālreizģī aizvietojot Sn^{4+} [135]. Elektroni no donoru līmeņiem, absorbējot redzamās gaismas fotonus ar enerģiju, kura ir vienāda vai lielāka par enerģijas starpību starp donora līmeņiem un vadītspējas zonu, var nokļūt vadītspējas zonā, palielinot materiāla elektrovadītspēju. Fotoni, kuru enerģijas ir zemākas par pārejas nodrošināšanai nepieciešamo enerģiju, netiek absorbēti un nosaka materiāla krāsu.

Prekursoru termiskās apstrādes rezultātā iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīciju SEM virsmas morfoloģijas attēli (3.20. att.) liecina, ka tās galvenokārt sastāv no mikronu izmēru aglomerātiem, kurus veido nanodaļiņas. Sb saturs iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīciju virsmas morfoloģiju būtiski neietekmē.



3.19. attēls. Prekursoru termiskās apstrādes rezultātā (773 K) iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīciju SEM virsmas morfoloģijas attēli.

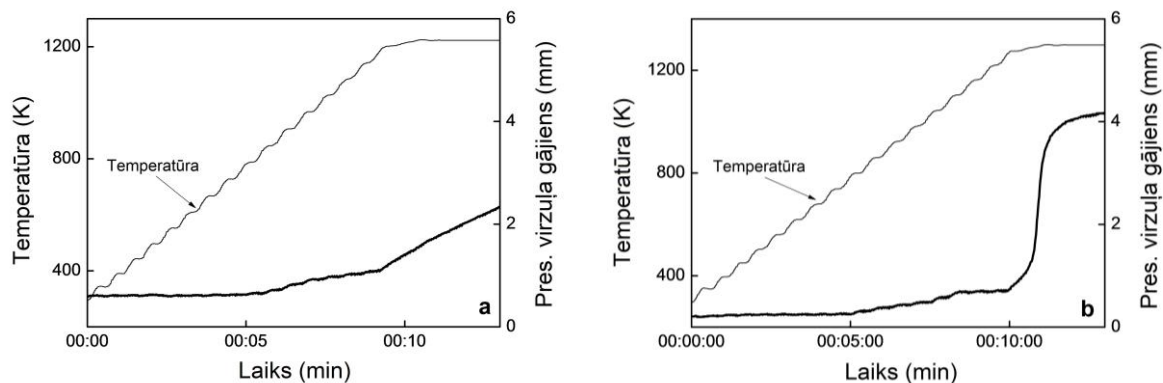
Iegūtās pulverveida $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīcijas izmantotas analogisku sastāvu keramikas paraugu iegūšanai ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas (SPS) metodi.

3.2.2. SnO_2 saķepināšana ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi

3.20. attēlā grafiski attēlots SnO_2 ($x = 0$) saķepšanas process dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas (SPS) laikā, gadījumos, kad saķepināšana veikta 1223 (3.20. (a) attēls) un 1298 K (3.20. (b) attēls) temperatūrā. Grafikā uz x ass attēlots procesa kopējais laiks, uz y_1 – presformas temperatūra, savukārt uz y_2 – relatīvais presēšanas virzuļa gājiens, kura novirze ļauj spriest par materiāla saķepšanas procesu SPS laikā.

Abu saķepināšanas procesu gadījumā, sākot no ~ 800 K temperatūras, novērojama pozitīva presēšanas virzuļa novirze, kas liecina par materiāla sablīvēšanos, un varētu būt saistīta ar SnO_2 pulvera daļiņu pārkārtošanos un „kakliņu“ veidošanos starp individuālām daļiņām. Sasniedzot ~ 1220 K temperatūru, presēšanas virzuļa gājiena raksturs būtiski mainās. Ja parauga saķepināšana veikta 1223 K temperatūrā, presēšanas virzuļa novirze vienmērīgi pieaug visa izotermiskās izturēšanas posma laikā, savukārt gadījumā, kad parauga saķepināšana veikta 1298 K temperatūrā, vispirms šaurā temperatūru diapazonā (1250 – 1298 K) novērojama strauja presēšanas virzuļa novirze, kas, sasniedzot izotermiskās izturēšanas temperatūru (1298 K), samazinās un izotermiskās izturēšanas laika posmā būtiski nemainās, norādot, ka saķepināmā parauga blīvums šajā brīdī ir tuvu maksimāli sasniedzamajai blīvuma vērtībai attiecīgajos apstākļos.

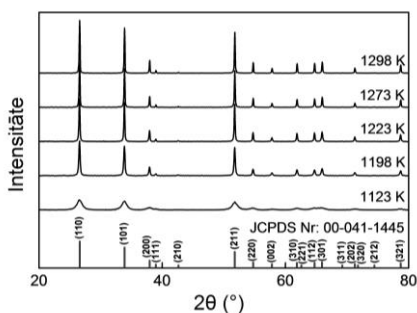
Lai gan abos gadījumos novērotā presēšanas virzuļa novirze, sākot no 1220 K temperatūras, saistāma ar materiāla saķepšanas procesu, straujā presēšanas virzuļa novirze temperatūras diapazonā no 1250 līdz 1298 K, 1298 K temperatūrā saķepinātā parauga gadījumā varētu būt saistīta ar noteiktu saķepšanas mehānismu aktivāciju, iespējams, graudu robežu slīdēšanu.



3.20. attēls. Grafisks SnO₂ saķepšanas procesa attēlojums SPS laikā, ja saķepināšana veikta 1223 K (a) un 1298 K (b) temperatūrā.

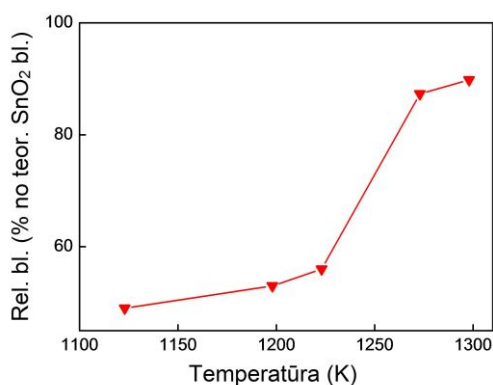
Kopumā optimālās saķepināšanas temperatūras noskaidrošanai (blīvu SnO₂ keramikas paraugu iegūšanai) SnO₂ saķepināšana veikta piecās dažādās temperatūrās: 1123, 1198, 1223, 1273 un 1298 K.

Visi attiecīgajās temperatūrās saķepināto paraugu rentgendifrakcijas ainās detektētie difrakcijas refleksi (3.21. attēls) identificēti kā atbilstoši SnO₂ kasiterīta fāzei (ICDD kartiņas Nr. 00-041-1445), taču novērojams, ka difrakcijas refleksu intensitāte palielinās un FWHM būtiski samazinās, sasniedzot instrumenta limitēto FWHM jau gadījumā, kad paraugu saķepināšanas temperatūra paaugstināta no 1123 līdz 1198 K, liecinot par būtisku kristālītu izmēra un attiecīgi keramiku veidojošo graudu palielināšanos.



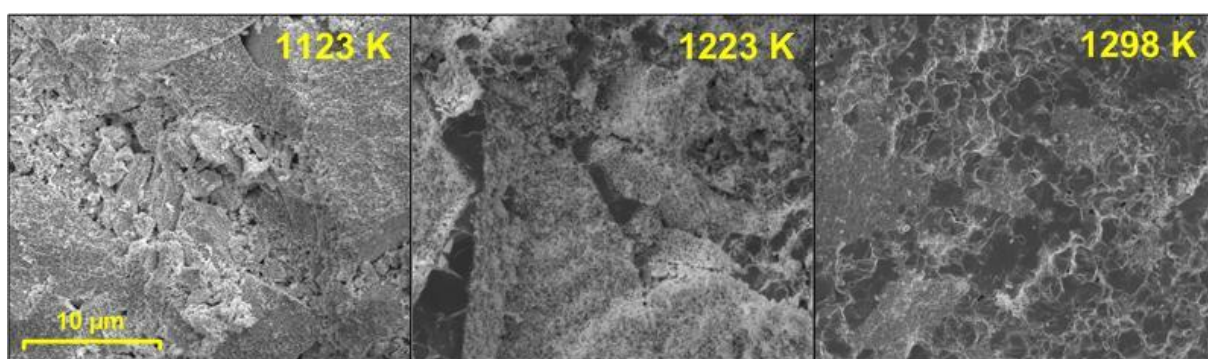
3.21. attēls. Ar SPS metodi 1123, 1198, 1223, 1273 un 1298 K temperatūrā saķepināto SnO₂ paraugu rentgendifrakcijas ainas.

Būtiskākais paraugu relatīvā blīvuma pieaugums (skat. 3.22. attēls) novērojams gadījumā, kad to saķepināšanas temperatūra paaugstināta no 1223 līdz 1273 K (no ~56% 1223 K temperatūrā saķepinātajiem paraugiem līdz ~87% 1273 K temperatūrā saķepinātajiem paraugiem). Saķepināšanas temperatūras paaugstinot no 1273 līdz 1298 K temperatūrai, iespējams iegūt paraugus ar relatīvo blīvumu ~90% (no teorētiskā SnO_2 blīvuma ($6,95 \text{ g/cm}^3$)).



3.22. attēls. Ar SPS metodi saķepināto SnO_2 paraugu relatīvais blīvums, atkarībā no saķepināšanas temperatūras.

1298 K bija augstākā darbā apskatīto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu iegūšanai izmantotā saķepināšanas temperatūra, jo augstākās saķepināšanas temperatūrās augstā SnO_2 un Sb tvaika spiediena dēļ novērota izteikta paraugu iztvaikošana, īpaši Sb saturošo kompozīciju gadījumā.



3.23. attēls. Ar SPS metodi 1123, 1223 un 1298 K temperatūrā saķepināto SnO_2 paraugu lūzumu virsmas morfoloģija (SEM)

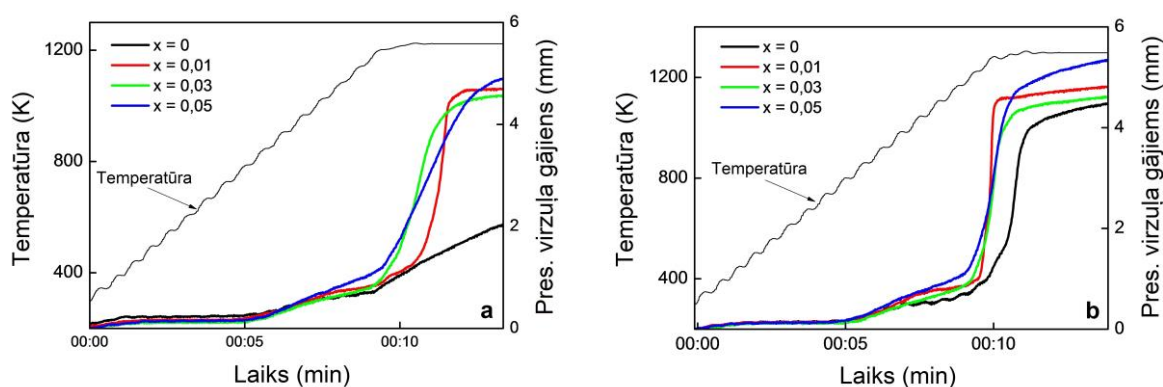
1123, 1223 un 1298 K temperatūrā saķepināto SnO_2 paraugu lūzumu virsmas morfoloģijas attēli (3.23. attēls) liecina, ka gadījumā, ja saķepināšana veikta 1123 K temperatūrā, saķepšanas process praktiski nav noticis – paraugs sastāv no savā starpā vāji saistītiem mikronu izmēra

nanodaļiņu (<100 nm) aglomerātiem, kuri raksturīgi izmantotajam SnO_2 pulverim. 1223 K temperatūrā saķepinātajam paraugam raksturīga nehomogēna mikrostruktūra – tas galvenokārt sastāv no nanoizmēru (<100 nm) graudiem, taču parauga tilpumā novērojama arī lielu, neregulāras formas graudu klātbūtne ar dimensijām mikronu diapazonā ($1 - 15$ μm). Mikronu izmēru graudu klātbūtne izskaidro izteikto difrakcijas refleksu FWHM samazināšanos gadījumos, kad paraugu saķepināšana veikta augstākās temperatūrās par 1123 K (3.22. att.). Arī 1298 K temperatūrā saķepinātā parauga mikrostruktūra ir izteikti nehomogēna, taču šajā gadījumā to galvenokārt veido mikronu izmēru ($0,7 - 3$ μm) graudi, kuri ieskauj apgabalus ar nanoizmēru ($80 - 250$ nm) graudiem.

Būtisku lomu nehomogēnās mikrostruktūras veidošanā varētu spēlēt nevienmērīgs saķepināmā pulvera blīvuma sadalījums presformā. Tā kā saķepināšanai izmantotais SnO_2 pulveris galvenokārt sastāv no mikronu izmēru nanodaļiņu aglomerātiem (3.20. attēls), lielākie aglomerāti, savā starpā saskaroties, var pasargāt starp tiem izvietojušos mazākos aglomerātus, kā arī individuālas saķepināmā materiāla daļiņas no maksimālā pieliktā spiediena iedarbības, presformā veidojot nevienmērīgu saķepināmā materiāla blīvuma sadalījumu [140]. Zinātniskajā literatūrā atrodamā informācija liecina, ka SnO_2 graudu augšana paraugos ar zemāku sākotnējo blīvumu notiek zemākās temperatūrās, nekā paraugos, kuru sākotnējais blīvums ir augstāks [141]. Tādējādi graudu augšana apgabalos, kuros saķepināmā materiāla blīvums presformā sākotnēji ir zemāks, varētu notikt zemākās temperatūrās, rezultātā paraugā izraisot nehomogēnas mikrostruktūras veidošanos. Tāpat dažādi SPS procesa parametri, kā, piemēram, karsēšanas ātrums un paraugam pieliktais spiediens var veicināt nevienmērīgu graudu augšanu un neviendabīgu parauga mikrostruktūras veidošanos [66], [142].

3.2.3. Ar Sb (1 – 5 mol%) leģēta SnO_2 saķepināšana ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi

Sb saturošo $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīciju saķepināšana veikta 1223 un 1298 K temperatūrā (3.24. attēls).



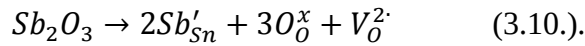
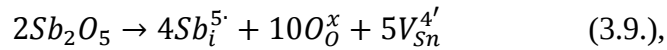
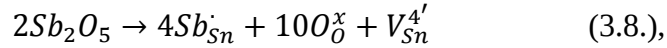
3.24. attēls. Grafisks $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,01; 0,03$ un $0,05$) saķepšanas procesa attēlojums SPS procesa laikā, ja saķepināšana veikta 1223 K (a) un 1298 K (b) temperatūrā.

Presēšanas virzuļa novirze liecina, ka Sb saturošo $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīciju gadījumā augsts saķepšanāmā materiāla blīvums atšķirībā no tīra SnO_2 gadījuma tiek sasniegts, paraugus saķepinot jau 1223 K temperatūrā – presēšanas virzulis Sb saturošo kompozīciju gadījumā, beidzoties SPS procesa izotermiskās izturēšanas posmam 1223 K temperatūrā, ir nobīdījies par ~2,5 mm tālāk nekā SnO_2 parauga gadījumā (3.24.a. attēls). Tāpat novērojams, ka $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīciju Sb saturs būtiski ietekmē presēšanas virzuļa nobīdes raksturu. $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ un $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ kompozīciju gadījumā izteikta presēšanas virzuļa novirze sākas SPS procesa temperatūrai sasniedzot 1198 K, savukārt $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ kompozīcijas gadījumā tikai izotermiskās izturēšanas posma sākumā, sasniedzot 1223 K temperatūru.

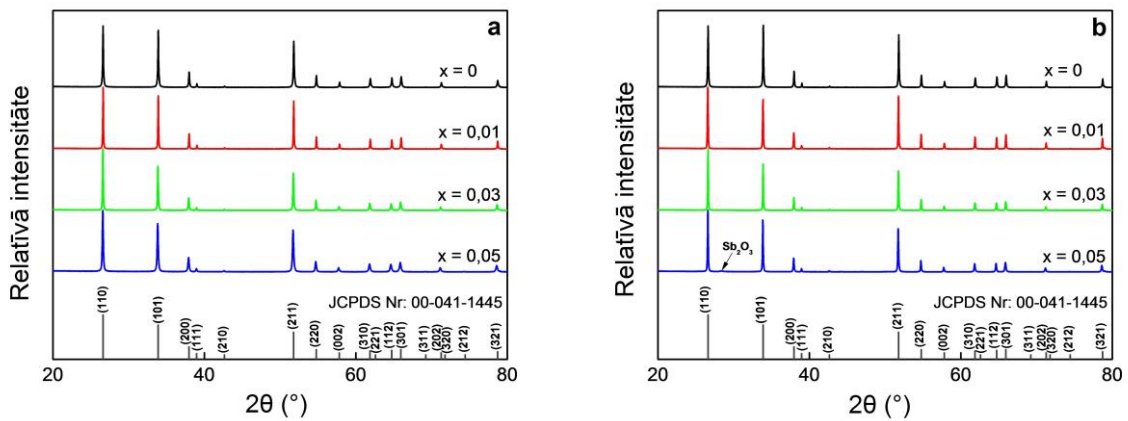
Ja Sb saturošo $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīciju pulveru saķepināšana veikta 1298 K temperatūrā (3.24.b attēls), intensīvs sablīvēšanās process temperatūras virs 1223 K, kā iepriekš minēts, notiek arī SnO_2 gadījumā, taču, salīdzinot ar Sb saturošajām kompozīcijām, tas notiek augstākā temperatūrā (sasniedzot 1290 K temperatūru). Izteiktākā presēšanas virzuļa novirze un attiecīgi sablīvēšanās process visu Sb saturošo kompozīciju gadījumā notiek temperatūru intervālā no 1223 līdz 1285 K.

Kaut gan tradicionālās saķepināšanas gadījumā antimons negatīvi ietekmē SnO_2 saķepšanas un attiecīgi sablīvēšanās procesu, gan šis, gan vairāku citu autoru publicēti pētījumi, kuros Sb iegūtas SnO_2 keramikas iegūšanai izmantotas karstās presēšanas metodes, tajā skaitā SPS, liecina, ka antimons uzlabo SnO_2 saķepšanas un sablīvēšanās procesu, ja saķepināšanai izmantotas karstās presēšanas metodes [48], [50]. Tā kā antimons atkarībā no oksidācijas pakāpes (Sb^{3+} vai Sb^{5+}), kādā tas iekļaujas SnO_2 kristālrežģī, tajā var palielināt gan skābekļa, gan alvas vakanču skaitu (reakciju vienādojumi 3.8., 3.9. un 3.10.), visticamāk, Sb iegūšanas

rezultātā pieaugušais katjonu un anjonu vakanču daudzums veicina masas pārneši un uzlabo dažādus saķepšanas mehānismus, kuri dominē SPS procesa laikā, taču nav tik izteikti tradicionālās saķepināšanas gadījumā, kā, piemēram, graudu robežu difūziju, difūziju kristālrežģī, kā arī graudu robežu slīdēšanu [62], [143], [144].



Visi 1223 K (3.25.a att.) temperatūrā saķepināto paraugu rentgendifrakcijas ainās detektētie difrakcijas refleksi, neatkarīgi no paraugu sastāva, identificēti kā atbilstoši SnO_2 kasiterīta fāzei (ICDD kartiņas Nr. 00-041-1445). Ja paraugu saķepināšana veikta 1298 K temperatūrā (3.25.b attēls), $Sn_{0,95}Sb_{0,05}O_2$ parauga gadījumā konstatēta arī Sb_2O_3 (ICDD kartiņas Nr. 00-011-0691) fāzes klātbūtne. Visticamāk, reducējošie apstākļi SPS procesa laikā (saķepināmais materiāls atrodas grafīta presformā), augstās temperatūrās parauga virsmas tuvumā veicina Sb^{5+} reducēšanos uz Sb^{3+} un Sb_2O_3 fāzes veidošanos, Sb^{3+} sasniedzot šķīdības robežu SnO_2 .



3.25. attēls. Ar SPS metodi 1223 K (a) un 1298 K (b) temperatūrā saķepināto $Sn_{1-x}Sb_xO_2$ paraugu rentgendifrakcijas ainas.

Neatkarīgi no paraugu saķepināšanai izmantotās temperatūras, pamata fāzes (SnO_2) režģa konstantes un attiecīgi elementāršūnas tilpums, pieaugot paraugu Sb saturam, palielinās (3.5. tab.), liecinot par Sb iekļaušanos SnO_2 kristālrežģī. Saķepināšanas temperatūra paraugu kristālrežģu parametrus būtiski neietekmē.

Tā kā Sb^{3+} jona rādiuss ($0,76 \text{ \AA}$) ir lielāks par Sb^{5+} ($0,60 \text{ \AA}$) un Sn^{4+} ($0,69 \text{ \AA}$) jonu rādiusu, SnO_2 režģa parametru palielināšanās, pieaugot paraugu Sb saturam, liecina, ka antimons SnO_2 struktūrā galvenokārt iekļaujas Sb^{3+} veidā, par ko liecina arī detektētā Sb_2O_3 fāzes klātbūtne 1298 K temperatūrā saķepinātā $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ parauga gadījumā. Kristālrežģa parametru palielināšanos varētu izraisīt arī Sb^{5+} jonu novietošanās SnO_2 kristālrežģa starpmezglu pozīcijās, tomēr starpmezglu pozīcija nav enerģētiski izdevīgākais stāvoklis, tāpēc parasti tikai neliela daļa jonu novietojas kristālrežģa starpmezglu pozīcijās.

3.5. tabula

Ar SPS metodi 1223 un 1298 K temperatūrā saķepināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu kristālrežģu parametri un identificētās fāzes

Parauga kompozīcija	Režģa konstante ($\text{\AA}$)		Elementāršūnas tilpums ($\text{\AA}^3$)	Identificētās fāzes
	$a = b$	c		
SnO_2 (1223K)	4,738	3,187	71,55	SnO_2
$\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ (1223K)	4,739	3,187	71,56	SnO_2
$\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ (1223K)	4,741	3,190	71,70	SnO_2
$\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ (1223K)	4,744	3,193	71,83	SnO_2
SnO_2 (1298K)	4,738	3,187	71,56	SnO_2
$\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ (1298K)	4,738	3,187	71,56	SnO_2
$\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ (1298K)	4,741	3,190	71,71	SnO_2
$\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ (1298K)	4,744	3,193	71,84	$\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$

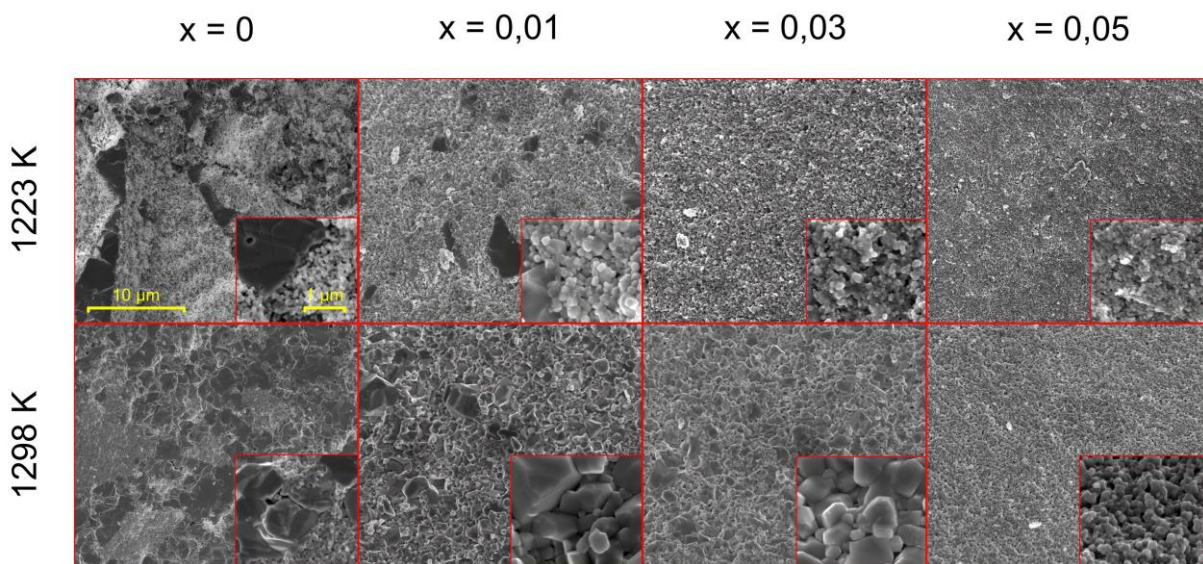
1223 un 1298 K temperatūrā saķepināto Sb saturošo paraugu relatīvais blīvums, pieaugot to Sb saturam, nedaudz samazinās, taču visos gadījumos pārsniedz 90% (skat. 3.6. tab.). Saķepināšanas temperatūra, kā uz to norādīja presēšanas virzuļa novirze paraugu saķepināšanas laikā (3.20. attēls), būtiski ietekmē SnO_2 relatīvo blīvumu, kas pieaug no $56,2\%$ 1223 K temperatūrā saķepinātajam paraugam līdz $89,9\%$ 1298 K temperatūrā saķepinātajam paraugam, savukārt Sb saturošo paraugu relatīvo blīvumu būtiski neietekmē.

3.6. tabula

Ar SPS metodi 1223 un 1298 K temperatūrā saķepināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu relatīvais blīvums

Kompozīcija	ρ (%) pēc SPS	ρ (%) pēc SPS
	1223 K temperatūrā	1298 K temperatūrā
SnO_2	56,2	89,9
$\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$	95,8	98,0
$\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$	95,2	95,5
$\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$	92,1	93,1

Gan saķepināšanas temperatūra, gan Sb saturs būtiski ietekmē iegūto paraugu mikrostruktūru (3.26. attēls). Kā iepriekš minēts, 1223 K temperatūrā saķepinātā SnO_2 parauga mikrostruktūra ir nehomogēna. Paraugs galvenokārt sastāv no graudiem ar izmēru <100 nm, tomēr tā tilpumā novērojama arī salīdzinoši lielu, neregulāras formas graudu klātbūtne, ar izmēriem $1 - 15 \mu\text{m}$ robežās. Arī 1223 K temperatūrā saķepinātajam $\text{Sn}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugam raksturīgs bimodāls graudu izmēru sadalījums. Attiecīgais paraugs galvenokārt sastāv no submikronu izmēru graudiem (no 280 līdz 600 nm), tomēr parauga tilpumā novērojama arī neregulāras formas graudu klātbūtne ar dimensijām $1 - 8 \mu\text{m}$ robežās. 1223 K temperatūrā saķepināto $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ un $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ paraugu mikrostruktūras ir homogēnākas, un tie praktiski sastāv tikai no submikronu izmēru graudiem. $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ paraugu veido $60 - 300$ nm lieli graudi, savukārt $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ paraugu $50 - 180$ nm lieli graudi.



3.26. attēls. 1223 un 1298 K temperatūrā saķepināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu lūzumu virsmas morfoloģija (SEM).

Kā sagaidāms, visu 1298 K temperatūrā saķepināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu graudu izmērs ir lielāks nekā 1223 K temperatūrā saķepinātajiem paraugiem. 1298 K temperatūrā saķepinātā SnO_2 parauga mikrostruktūru galvenokārt veido $0,7 - 3 \mu\text{m}$ lieli graudi, taču parauga tilpumā novērojami apgabali arī ar $80 - 250$ nm lieliem graudiem. Arī 1298 K temperatūrā saķepinātajam $\text{Sn}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{O}_2$ sastāva paraugam raksturīgs bimodāls graudu izmēru sadalījums – lai gan to galvenokārt veido graudi ar dimensijām $0,6 - 1,5 \mu\text{m}$ diapazonā, parauga tilpumā novērojama arī būtiski lielāku graudu klātbūtne, kuru izmērs pārsniedz $3 \mu\text{m}$. Tāpat kā 1223 K

temperatūrā saķepināto paraugu gadījumā, arī 1298 K temperatūrā saķepināto $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ un $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ paraugu mikrostruktūras ir būtiski homogēnākas par 1298 K temperatūrā saķepinātā SnO_2 un $\text{Sn}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{O}_2$ kompozīcijas parauga mikrostruktūru. 1298 K temperatūrā saķepināto $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugu veido 0,5 līdz 2,2 μm lieli graudi, savukārt $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugu - 50 līdz 270 nm lieli graudi.

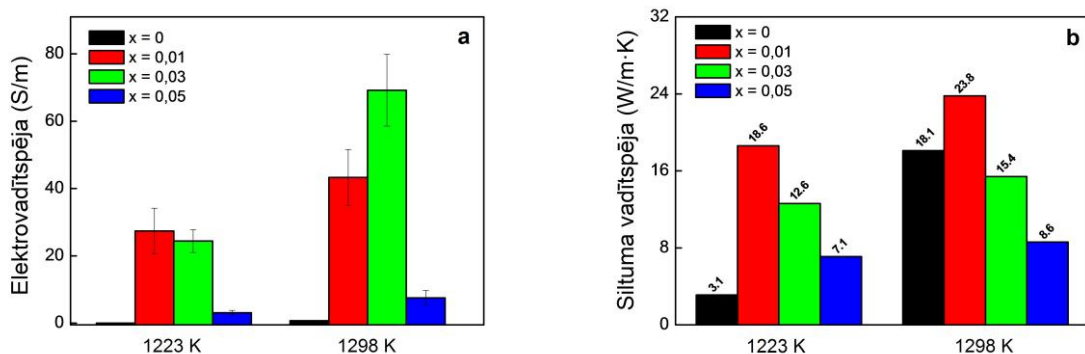
Gan 1223 K, gan 1298 K temperatūrā saķepināto, Sb saturošo $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu graudu izmēra samazināšanās, pieaugot to Sb saturam, līdzīgi kā saķepināšanai izmantoto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ pulveru gadījumā, saistāma ar Sb^{3+} segregāciju SnO_2 graudu virsmas slāņos, kā rezultātā Sn^{4+} jonu difūzija no graudu tilpuma uz virsmu saķepināšanas laikā ir apgrūtināta, ietekmējot graudu augšanas kinētiku.

3.2.4. 1223 un 1298 K temperatūrā saķepināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu elektrovadītspēja un siltuma vadītspēja

Gan Sb saturs, gan saķepināšanas temperatūra būtiski ietekmē $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu istabas temperatūras elektrovadītspēju (skat. 3.27.a attēls). Gan 1223 K, gan 1298 K temperatūrā saķepināto Sb saturošo paraugu elektrovadītspēja ir augstāka par attiecīgajās temperatūrās saķepināto SnO_2 paraugu elektrovadītspēju. 1223 K temperatūrā saķepināto Sb saturošo $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu elektrovadītspēja, pieaugot to Sb saturam, samazinās. Augstāko elektrovadītspēju ($\sim 27 \text{ S/cm}$) uzrāda $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugs.

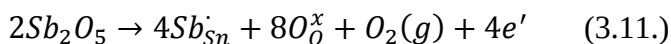
1298 K temperatūrā saķepināto, Sb saturošo paraugu elektrovadītspēja pieaug, līdz Sb saturs tajos nomināli sasniedz 3 mol% ($\sim 69 \text{ S/cm}$), savukārt pēc tam būtiski samazinās, Sb saturam paraugā sasniedzot 5 mol%. Lai gan abās saķepināšanas temperatūrās iegūto $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ paraugu elektrovadītspēja ir būtiski augstāka par SnO_2 paraugu elektrovadītspēju, tā ir zemāka nekā $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ un $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugiem.

Paraugu elektrovadītspējā novērotās izmaiņas atkarībā no to Sb satura skaidrojamas gan ar abu antimona oksidācijas pakāpju (Sb^{3+} un Sb^{5+}) klātbūtni SnO_2 kristālrežģī, gan paraugu mikrostruktūru.



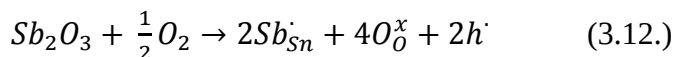
3.27. attēls. 1223 un 1298K temperatūrā saķepināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu istabas temperatūras elektrovadītspēja (a) un siltuma vadītspēja (b).

Ja Sb^{5+} alvas dioksīda kristālrežģī iekļaujas mezglu punktos, tas var tikt kompensēts joniski, “elektroniski” (*electronically*) vai jauktā veidā (gan elektroniski, gan joniski). Kompensācijas mehānisms ir atkarīgs no dažādiem faktoriem, kā, piemēram, piemaisījumu koncentrācijas, sistēmas skābekļa parciālspiediena, kā arī temperatūras. Attiecīgos kompensācijas mehānismus apraksta vienādojumi (3.8.) un (3.11.).



Ja Sb^{5+} tiek kompensēts elektroniski, SnO_2 aizliegtajā zonā veidojas sekli donoru līmeņi arniecīgu aktivācijas enerģiju, kā rezultātā jau istabas temperatūrā Sb leģētais SnO_2 uzrāda augstu *n*-tipa elektrovadītspēju.

Tāpat arī Sb^{3+} , iekļaujoties SnO_2 kristālrežģa mezglu punktos, var tikt kompensēts gan joniski, gan elektroniski, ko var aprakstīt ar vienādojumiem (3.10.) un (3.12.).



Tomēr tā kā SnO_2 pieder pie pusvadītāju materiāliem, kuros *p*-tipa vadītspēju ir sarežģīti realizēt (tas, SnO_2 leģējot ar akceptoru elementiem, tiek saistīts ar paškompensācijas mehānismu), par dominējošo kompensācijas mehānismu Sb^{3+} gadījumā uzskatāma joniskā kompensācija [145].

Lai gan režģa konstanšu palielināšanās (3.5. tab.) liecina, ka antimons saķepināšanas rezultātā iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu kristālrežģī galvenokārt iekļaujas kā Sb^{3+} , to salīdzinoši augstā elektrovadītspēja attiecībā pret SnO_2 paraugiem saistāma ar Sb^{5+} elektroniskās kompensācijas mehānismu. Iespējams, sākotnēji, pieaugot leģēšanai izmantotā Sb daudzumam,

proporcionāli palielinās antimona daudzums, kas SnO_2 kristālrežģī iekļaujas kā Sb^{5+} . Tas varētu izskaidrot 1298 K temperatūrā saķepinātā $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ parauga augstāko elektrovadītspēju attiecībā pret 1298 K temperatūrā saķepināto $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugu.

Iemesls, kāpēc $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ kompozīcijas parauga elektrovadītspēja ir zemāka par $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ kompozīcijas parauga elektrovadītspēju 1223 K temperatūrā saķepināto paraugu gadījumā, savukārt augstāka par to 1298 K temperatūrā saķepināto paraugu gadījumā, varētu būt saistīts ar paraugu graudu izmēru (3.27. att.). 1223 K temperatūrā saķepināto paraugu gadījumā $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ parauga graudu izmērs (60 līdz 300 nm) ir būtiski mazāks kā $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ paraugam, kurš daļēji sastāv gan no 280 līdz 600 nm, gan 1 – 8 μm lieliem lieliem graudiem. 1298 K temperatūrā saķepināto paraugu gadījumā tik būtiskas atšķirības paraugu mikrostruktūru veidojošo graudu izmēros nav novērojamas.

Tā kā, pieaugot Sb saturam SnO_2 , pieaug tajā iekļāvušos $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ jonu attiecība, iespējams, $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ paraugu gadījumā lielāku lomu sāk spēlēt Sb^{3+} elektroniskās kompensācijas mehānisms, kā rezultātā $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ paraugu elektrovadītspēja attiecībā pret paraugiem ar zemāku Sb saturu var samazināties. Tāpat jāpiezīmē, ka pie abām saķepināšanas temperatūrām iegūtajiem $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugiem ir zemāks relatīvais blīvums (3.6. tab.) un mazāks vidējais graudu izmērs (3.27. attēls) attiecībā pret $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ un $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ kompozīciju paraugiem, kas var negatīvi ietekmēt to elektrovadītspēju. Tāpat, iespējams, zināmu lomu varētu spēlēt lādiņnesēju kustīguma samazināšanās, pieaugot paraugu Sb saturam, jo zinātniskajā literatūrā atrodama informācija liecina, ka ar Sb legēta alvas dioksīda lādiņnesēju kustīgums, pieaugot Sb saturam, samazinās [146], [147].

Salīdzinoši augstākā 1298 K temperatūrā saķepināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu elektrovadītspēja attiecībā pret 1223 K temperatūrā saķepinātajiem paraugiem, saistāma ar paraugu blīvuma (3.6. tabula) un graudu vidējā izmēra palielināšanos (3.27. attēls), kā rezultātā samazinās lādiņnesēju izkliede pret graudu robežu defektiem.

Visu 1223 K temperatūrā saķepināto, Sb saturošo paraugu siltuma vadītspēja ir augstāka par attiecīgajā temperatūrā saķepinātā SnO_2 parauga siltuma vadītspēju, taču, pieaugot paraugu Sb saturam, samazinās (3.27.b att.). Salīdzinoši zemā SnO_2 parauga siltuma vadītspēja (3,1 W/m·K) attiecībā pret Sb saturošajiem paraugiem galvenokārt saistāma ar tā zemo blīvumu (3.6. tab.). Tā kā Sn un Sb atomu masas (118,71 un 121,76), kā arī Sn^{4+} , Sb^{5+} un Sb^{3+} jonu rādiusi ir līdzīgi, novērotā Sb saturošo paraugu siltuma vadītspējas samazināšanās, pieaugot to Sb saturam, galvenokārt saistāma ar paraugu mikrostruktūrālajām atšķirībām (3.26. attēls). Sb

saturošo paraugu graudu izmērs, pieaugot to Sb saturam, samazinās, kā rezultātā palielinās fononu izkliede pret graudu robežām un paraugu siltuma vadītspēja samazinās.

Visu $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīciju paraugu istabas temperatūras siltuma vadītspēja pieaug, ja paraugu saķepināšanas temperatūra paaugstināta no 1223 līdz 1298 K. 1298 K temperatūrā saķepinātā SnO_2 parauga siltuma vadītspēja ($18,1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) ir zemāka par attiecīgajā temperatūrā iegūtā $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ parauga siltuma vadītspēju ($23,8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), savukārt augstāka kā $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ ($15,4 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) un $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ ($8,6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) kompozīciju paraugiem. Būtiskais 1298 K temperatūrā saķepinātā SnO_2 parauga siltuma vadītspējas pieaugums attiecībā pret 1223 K temperatūrā saķepināto SnO_2 paraugu saistāms augstākas saķepināšanas temperatūras rezultātā pieaugušo parauga blīvumu un graudu izmēru.

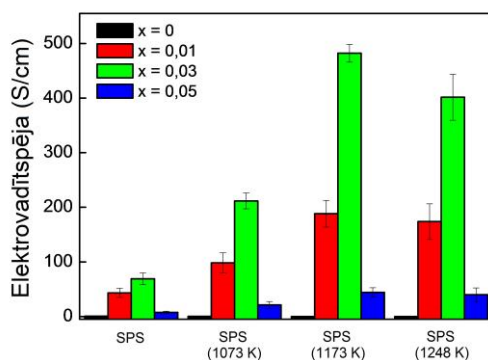
Tāpat kā 1223 K temperatūrā saķepināto paraugu gadījumā, arī 1298 K temperatūrā saķepināto Sb saturošo paraugu siltuma vadītspēja samazinās, pieaugot to Sb saturam. Arī tas, līdzīgi kā 1223 K temperatūrā saķepināto paraugu gadījumā, saistāms ar paraugu graudu izmēru samazināšanos, pieaugot to Sb saturam (3.26. attēls).

Mikrostrukturālās atšķirības (mazāki graudi) 1298 K temperatūrā saķepināto paraugu gadījumā izskaidro arī $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ un $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ kompozīciju paraugu salīdzinoši zemāko siltuma vadītspēju attiecībā pret SnO_2 paraugu, kaut gan to blīvums ir augstāks nekā SnO_2 paraugam.

3.2.5. Atkvēlināšanas gaisa vidē ietekme uz 1298 K temperatūrā saķepināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu termoelektriskajām un strukturālajām īpašībām

Tā kā reducējošie apstākļi SPS procesa laikā veicina skābekļa deficīta (nestehiometrijas) veidošanos SnO_2 kristālrežģī, kā arī Sb^{5+} reducēšanos uz Sb^{3+} , kas var negatīvi ietekmēt materiāla elektrovadītspēju un attiecīgi termoelektriskās īpašības, promocijas darba ietvaros tika apskatīta atkvēlināšanas, kas veikta oksidējošos apstākļos (gaisa vidē), ietekme uz SPS procesa rezultātā iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu strukturālajām un termoelektriskajām īpašībām. Tā kā augstāko elektrovadītspēju uzrādīja 1298 K temperatūrā saķepinātie paraugi, turklāt attiecīgajā temperatūrā saķepinātā SnO_2 parauga blīvums ir salīdzināms ar Sb saturošo paraugu blīvumu, atkvēlināšana veikta 1298 K temperatūrā saķepinātajiem $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīcijas paraugiem.

Paraugu atkvēlināšanas temperatūra būtiski ietekmē to elektrovadītspēju (skat. 3.28. attēls).



3.28. attēls. Atkvēlināšanas ietekme uz 1298 K temperatūrā saķepināto paraugu elektrovadītspēju.

Visu Sb saturošo paraugu elektrovadītspēja atkvēlināšanas rezultātā pieaug, savukārt SnO_2 parauga elektrovadītspēja samazinās (skat. 3.7. tab.).

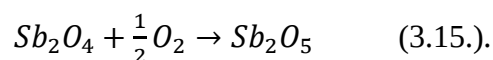
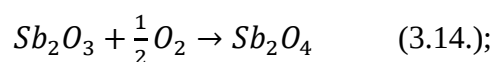
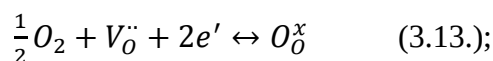
3.7. tabula

Atkvēlināšanas temperatūras ietekme uz 1298 K temperatūrā saķepināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu elektrovadītspēju

Paraugs	Elektrovadītspēja (S/cm)			
	SPS	SPS + 1073 K	SPS + 1173 K	SPS + 1248 K
SnO_2	0,7	0,16	0,03	0,02
$\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$	40 ± 8	98 ± 18	188 ± 25	173 ± 32
$\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$	69 ± 11	211 ± 17	480 ± 22	401 ± 42
$\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$	8 ± 2	21 ± 6	45 ± 8	40 ± 12

Līdzīgi kā 1298 K temperatūrā saķepināto paraugu gadījumā, arī atkvēlināto paraugu elektrovadītspēja, neatkarīgi no atkvēlināšanas temperatūras, pieaug līdz Sb saturs $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ nomināli sasniedz 3 mol%, savukārt tam nomināli sasniedzot 5 mol% – samazinās.

Atkvēlināšanas laikā notiekošo mijiedarbību starp atmosfēras skābekli un $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugiem principiāli var aprakstīt ar vienādojumiem (3.13.), (3.14.) un (3.15.).



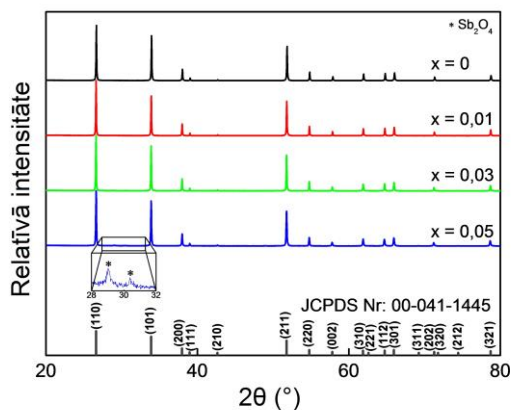
Atkvēlināšanas laikā atmosfēras skābeklis var aizpildīt SnO_2 kristālrežģa skābekļa vakances, piesaistot elektronus, kas kristālrežģī tika atbrīvoti skābekļa vakanču veidošanās laikā (vienādojums 3.13.). Tādējādi SnO_2 paraugu elektrovadītspēja atkvēlināšanas rezultātā samazinās.

Sb saturošo paraugu gadījumā SnO_2 kristālrežģī esošie Sb^{3+} joni atkvēlināšanas rezultātā var tikt oksidēti par Sb^{5+} (vienādojumi 3.14. un 3.15.). Tā rezultātā SnO_2 kristālrežģī atbrīvojas vairāk elektronu (vienādojums 3.11.) un paraugu elektrovadītspēja pieaug.

Visbūtiskāk Sb saturošo paraugu elektrovadītspēja pieaug, ja to atkvēlināšana veikta 1173 K temperatūrā. Augstāko elektrovadītspēju (~ 480 S/cm) starp 1173 K temperatūrā atkvēlinātajiem paraugiem uzrāda $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugs, kura elektrovadītspēja ir vairāk nekā divas reizes augstāka par 1073 K temperatūrā atkvēlinātā $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ parauga elektrovadītspēju (~ 210 S/cm), un vairāk kā sešas reizes augstāka kā neatkvēlinātā attiecīgās kompozīcijas parauga elektrovadītspēja (~ 69 S/cm).

Atkvēlināšanas temperatūras paaugstināšana, visticamāk, intensificē atmosfēras skābekļa difūziju SnO_2 kristālrežģī un Sb^{3+} oksidēšanos par Sb^{5+} , palielinot Sb saturošo paraugu elektrovadītspēju. Atkvēlināšanas temperatūras paaugstināšana no 1173 K līdz 1248 K paraugu elektrovadītspēju tālāk neuzlabo, liecinot, ka līdzsvara $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ attiecība atkarībā no paraugu Sb satura tiek sasniegta jau pie 1173 K atkvēlināšanas temperatūras.

Par Sb saturošo paraugu kristālrežģī esošo Sb^{3+} jonu oksidēšanos uz Sb^{5+} liecina gan detektētā Sb_2O_4 fāzes klātbūtne (pēc saņemšanas 1298 K temperatūrā attiecīgajā paraugā bez SnO_2 fāzes tika detektēta Sb_2O_3 fāzes klātbūtne (3.26. att.)) $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ parauga gadījumā (3.29. attēls), gan visu pārējo Sb saturošo $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu režģa konstanšu samazināšanās attiecībā pret neatkvēlinātajiem paraugiem (3.8. tabula).



3.29. attēls. 1298 K temperatūrā saņemto/1173 K temperatūrā atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu rentgendifrakcijas ainas.

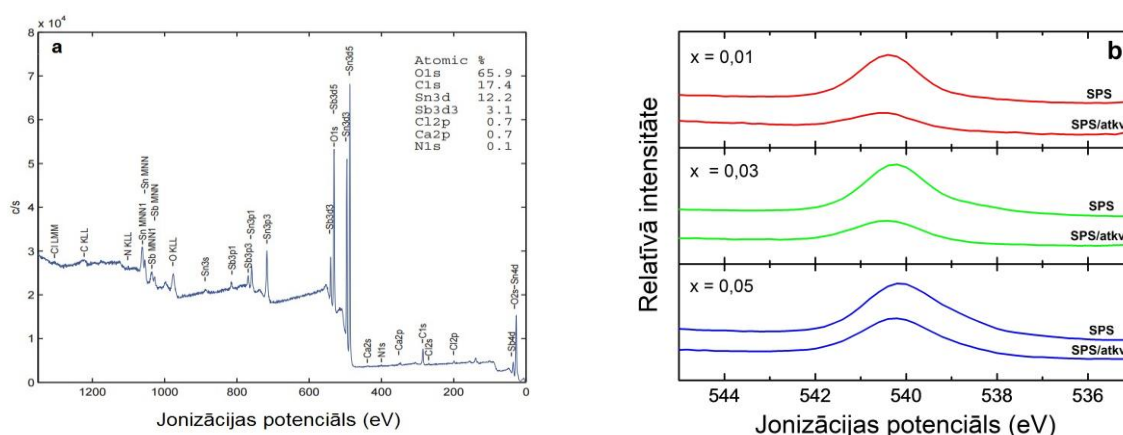
Tā kā Sb^{5+} jona rādiuss (0,60 Å) ir mazāks nekā Sb^{3+} jona rādiuss (0,76 Å), pieaugot SnO_2 kristālrežģī iekļāvušos $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ jonu attiecībai, alvas dioksīda režģa konstantes samazinās. Tomēr arī pēc atkvēlināšanas visu Sb saturošo paraugu kristālrežģa parametri ir lielāki nekā SnO_2 paraugam, liecinot, ka dominējošā antimona oksidācijas pakāpe Sb saturošajos paraugos arī pēc atkvēlināšanas ir Sb^{3+} .

3.8. tabula

1298 K temperatūrā saķepināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu kristālrežģu parametri un identificētās fāzes pirms un pēc atkvēlināšanas 1173 K temperatūrā

Parauga kompozīcija (saķepināšanas/atkvēlināšanas temperatūra)	Režģa konstante (Å)		Elementāršūnas tilpums (Å ³)	Identificētās fāzes
	$a = b$	c		
SnO_2 (1298K/-)	4,738	3,187	71,56	SnO_2
$\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ (1298K/-)	4,738	3,187	71,56	SnO_2
$\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ (1298K/-)	4,741	3,190	71,71	SnO_2
$\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ (1298K/-)	4,744	3,193	71,84	$\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$
SnO_2 (1298K/1173K)	4,738	3,187	71,56	SnO_2
$\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ (1298K/1173K)	4,738	3,187	71,56	SnO_2
$\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ (1298K/1173K)	4,740	3,190	71,69	SnO_2
$\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ (1298K/1173K)	4,742	3,191	71,75	$\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4$

Ar mērķi noskaidrot, kā atkvēlināšana ietekmē Sb saturošo paraugu struktūrā iekļāvušos $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ jonu attiecību, 1298 K temperatūrā saķepinātajiem paraugiem pirms un pēc atkvēlināšanas 1173 K temperatūrā uzņemti XPS spektri. Vispirms attiecīgajiem paraugiem uzņemts pilns XPS spektrs 5 – 1335 eV diapazonā, lai noskaidrotu, vai tie bez C, Sn, O un Sb satur kādus piemaisījuma elementus (3.31. att. redzams 1298 K temperatūrā saķepinātā un 1173 K temperatūrā atkvēlinātā $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ parauga pilnais XPS spekts). Visos iegūtajos spektros bez iepriekš minētajiem elementiemniecīgos daudzumos tika detektēti arī N, Cl un Ca. Tā kā $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ sintēzei izmantots $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 un NH_4OH , detektētā Cl un N klātbūtne saistāma ar attiecīgo reaģentu sastāvā esošo hlora un slāpekļa jonu iekļaušanos $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ prekursoru struktūrā sintēzes laikā.



3.30. attēls. 1298 K temperatūrā saķepinātā un 1173 K temperatūrā atkvēlinātā $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ parauga pilnais XPS spektrs (a) un 1298 K temperatūrā saķepināto un 1173 K temperatūrā atkvēlināto Sb saturošo $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu Sb $3d_{3/2}$ līmeņa XPS spektri (b).

O 1s un Sb $3d_{5/2}$ smailes (*peak*) iegūtajos XPS spektros pilnībā pārklājas, tāpēc paraugu Sb saturu precīzi noteikt nav iespējams. Šī paša iemesla dēļ Sb oksidācijas pakāpes raksturošanai tika izvēlēts Sb $3d_{3/2}$ līmenim atbilstošā smaile. Tā kā elementiem ar augstāku pozitīvu oksidācijas pakāpi lielākas kuloniskās mijiedarbības ar atoma kodolu dēļ ir augstāks jonizācijas potenciāls kā elementiem ar zemāku oksidācijas pakāpi, Sb^{5+} raksturīgais jonizācijas potenciāls Sb $3d_{3/2}$ līmenī ir augstāks nekā Sb^{3+} , taču tiem attiecinātās enerģijas vērtības literatūrā atrodamajā informācijā variē no 539,65 līdz 540,55 eV Sb^{5+} gadījumā un 539 līdz 539,9 eV Sb^{3+} gadījumā [148], [149], [150], [151].

Kā redzams no 3.30.b attēla, visiem 1298 K temperatūrā saķepinātajiem paraugiem pie Sb $3d_{3/2}$ līmenim raksturīgās jonizācijas potenciāla enerģijas novērojama viena smaile, taču tās virsotne, pieaugot paraugu Sb saturam, novirzās zemākas enerģijas virzienā (3.9. tab.). Tā kā Sb^{3+} jonizācijas potenciāls ir zemāks nekā Sb^{5+} , tas liecina, ka pieaugot paraugu Sb saturam, Sb^{3+} īpatsvars attiecībā pret Sb^{5+} palielinās. Lai gan arī pēc paraugu atkvēlināšanas Sb $3d_{3/2}$ smailes šķelšanās nav novērojama, tās virsotne nobīdās augstākas enerģijas virzienā, liecinot, ka Sb^{5+} īpatsvars attiecībā pret Sb^{3+} pēc paraugu atkvēlināšanas pieaug. Tāpat novērojams, ka Sb $3d_{3/2}$ smailes relatīvā intensitāte attiecībā pret pārējo elementu raksturīgo elektronu līmeņu jonizācijas potenciālu smaļu intensitāti pēc atkvēlināšanas būtiski samazinās. Tā kā tikai Sb^{3+} ir raksturīga segregēšanās SnO_2 graudu virsmas tuvumā, arī tas liecina par Sb^{3+} īpatsvara attiecībā pret Sb^{5+} samazināšanos paraugu atkvēlināšanas rezultātā.

3.9. tabula

1298 K temperatūrā saķepināto un 1173 K temperatūrā atkvēlināto, Sb saturošo $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu XPS analīze: Sb 3d_{3/2} līmenim raksturīgās smailes parametri

Parauga kompozīcija (saķepināšanas/atkvēlināšanas temperatūra)	Sb 3d _{3/2} līmenis	
	Smailes pozīcija	FWHM
$\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ (1298K/-)	540,33	1,59
$\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ (1298K/-)	540,26	1,76
$\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ (1298K/-)	539,91	2,24
$\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ (1298K/1173K)	540,40	1,74
$\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ (1298K/1173K)	540,35	1,83
$\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ (1298K/1173K)	540,07	2,13

Apkopojot 1298 K temperatūrā saķepināto paraugu istabas temperatūras elektrovadītspējas, Zēbeka koeficienta un siltuma vadītspējas vērtības pirms un pēc atkvēlināšanas 1173 K temperatūrā, novērojams, ka atkvēlināšana ietekmē ne tikai paraugu elektrovadītspēju, bet arī Zēbeka koeficientu un siltuma vadītspēju (skat. 3.10. tabula).

3.10. tabula

1298 K temperatūrā saķepināto paraugu istabas temperatūras elektrovadītspējas, Zēbeka koeficienta un siltuma vadītspējas vērtības pirms un pēc atkvēlināšanas 1173 K temperatūrā

Parauga kompozīcija (saķepināšanas/atkvēlināšanas temperatūra)	Elektro- vadītspēja (S/cm)	Zēbeka koeficients ($\mu\text{V/K}$)	Termoelektriskais jaudas faktors ($\text{mW/m}\cdot\text{K}^2$)	Siltuma vadītspēja ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)
SnO_2 (1298K/-)	0,73	-224,3	0,0036	18,9
$\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ (1298K/-)	43,3	-73,4	0,0233	23,8
$\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ (1298K/-)	69,2	-27,4	0,0054	15,4
$\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ (1298K/-)	7,6	-24,7	0,0005	8,6
SnO_2 (1298K/1173K)	0,03	-261,8	0,0002	20,1
$\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ (1298K/1173K)	188,3	-61,2	0,0705	24,6
$\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ (1298K/1173K)	482,1	-21,9	0,0231	18,3
$\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ (1298K/1173K)	44,3	-21,6	0,0020	10,2

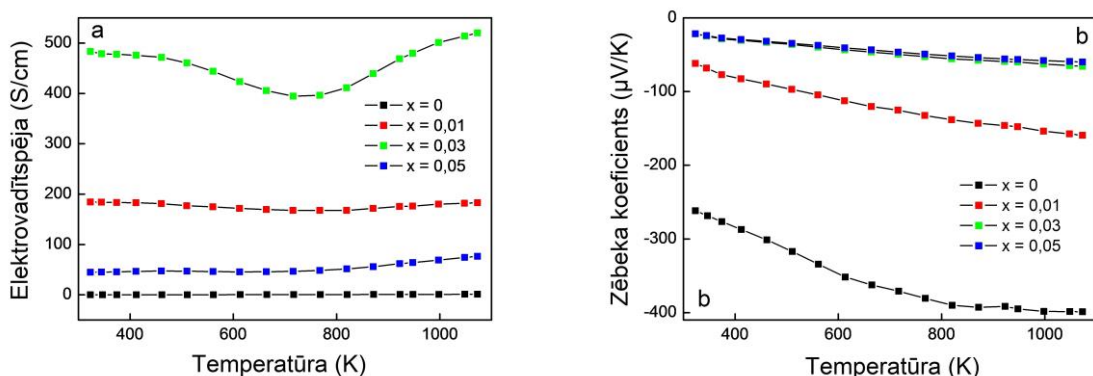
Gan neatkvēlināto, gan atkvēlināto paraugu Zēbeka koeficients ir negatīvs, liecinot par *n*-tipa vadītspēju. Tā kā Zēbeka koeficients ir apgriezti proporcionāls elektrovadītspējai (lādiņnesēju koncentrācijai), SnO_2 parauga Zēbeka koeficienta palielināšanās pēc atkvēlināšanas saistīta ar tā elektrovadītspējas samazināšanos.

Sb saturošo paraugu gadījumā novērojams pretējs efekts. To elektrovadītspēja pēc atkvēlināšanas palielinās, un attiecīgi Zēbeka koeficients samazinās. Tas galvenokārt saistāms ar SnO_2 kristālrežģī iekļāvušos Sb^{3+} jonu oksidēšanos uz Sb^{5+} . Lai gan $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ parauga elektrovadītspēja gan pirms, gan pēc atkvēlināšanas ir zemāka nekā $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ parauga gadījumā, tā Zēbeka koeficients ir zemāks nekā $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ paraugam. Kā iepriekš minēts, iespējams, Sb^{3+} sasniedzot noteiktu koncentrāciju SnO_2 , zināmu lomu sāk spēlēt ne tikai Sb^{3+} joniskās kompensācijas mehānisms, bet arī elektroniskās kompensācijas mehānisms, kas savukārt kompensē Sb^{5+} ieguldījumu materiāla elektrovadītspējas un Zēbeka koeficienta vērtībā. Gan materiāla elektrovadītspēja, gan Zēbeka koeficients, n un p tipa lādiņnesējiem materiālā savstarpēji kompensējoties, samazinās [152].

Atkvēlināšanas rezultātā pieaugusi Sb saturošo paraugu elektrovadītspēja kompensē to Zēbeka koeficienta samazināšanos, kā rezultātā attiecīgo paraugu termoelektriskais jaudas faktors pēc atkvēlināšanas pieaug.

Tāpat novērojams, ka atkvēlināšana par 4 līdz 15% (atkarībā no $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīcijas Sb satura) palielina saķepināto paraugu siltuma vadītspēju. To galvenokārt var saistīt gan ar kristālrežģa defektu skaita samazināšanos atkvēlināšanas rezultātā, gan arī ar palielinātu elektronu ieguldījumu materiāla siltuma vadītspējā (Sb saturošo paraugu gadījumā).

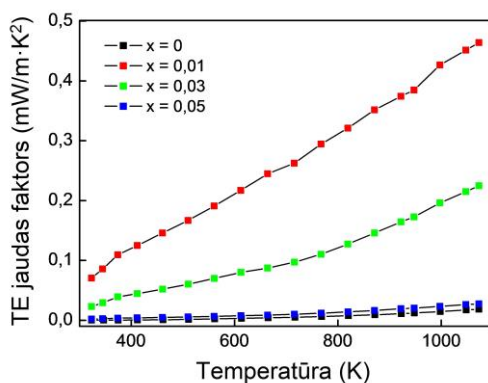
3.31. attēlā redzama 1298 K temperatūrā saķepināto un 1173 K temperatūrā atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu elektrovadītspēja (3.31.a att.) un Zēbeka koeficients (3.31.b att.) kā funkcija no temperatūras (323 – 1073K).



3.31. attēls. 1298 K temperatūrā saķepināto un 1173 K temperatūrā atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu elektrovadītspēja (a) un Zēbeka koeficients (b) kā funkcija no temperatūras (323 – 1073K).

SnO_2 parauga elektrovadītspēja, pieaugot temperatūrai, palielinās, norādot uz SnO_2 pusvadītāja dabu. Attiecīgā parauga elektrovadītspēja 323 K temperatūrā ir $\sim 0,03$ S/cm, savukārt 1073 K temperatūrā sasniedz 1,2 S/cm. Tāpat kā istabas temperatūras tuvumā (3.10. tab.), arī 1073 K temperatūrā augstāko elektrovadītspēju Sb saturošo paraugu gadījumā uzrāda $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ sastāva paraugs (~ 520 S/cm), kam seko $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ (~ 182 S/cm) un $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ sastāva paraugi (~ 77 S/cm). Novērojams, ka visu Sb saturošo paraugu elektrovadītspēja sākotnēji, pieaugot parauga temperatūrai, samazinās, taču, sasniedzot $\sim 650 - 700$ K temperatūru, atkal sāk pieaugt. Tas īpaši izteikti izpaužas $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ kompozīcijas parauga gadījumā. Vairākos publicētos pētījumos par Sb saturošu oksīdu keramiku un stikliem novērotas līdzīgas pētīto paraugu elektriskās pretestības izmaiņas, pieaugot temperatūrai, tiesa, salīdzinoši zemākās temperatūrās. Attiecīgo publikāciju autori to galvenokārt saista ar fluktuācijām no $\text{Sb}^{3+} - \text{Sb}^{5+}$ temperatūras ietekmē [153], [154], [155].

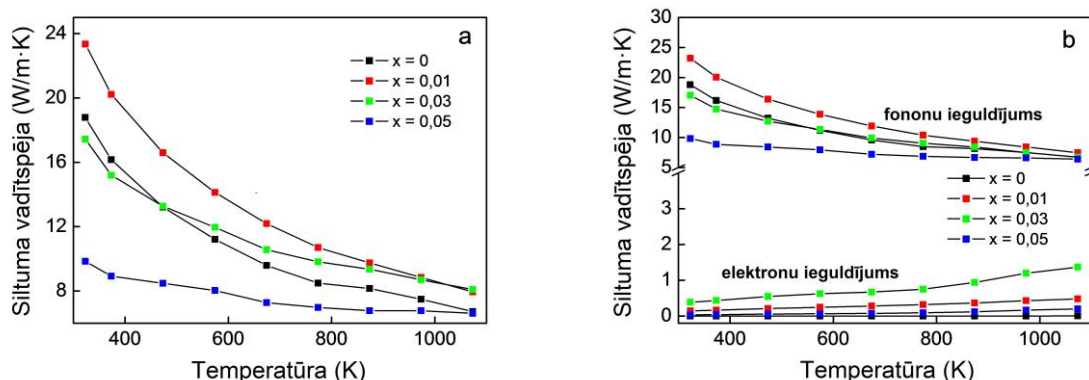
Zēbeka koeficients visu $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīciju gadījumā, visā apskatītajā temperatūru diapazonā ir negatīvs (3.31.b attēls), norādot uz n -tipa vadītspēju un, pieaugot temperatūrai, palielinās. Augstāko Zēbeka koeficienta vērtību 1073 K temperatūrā uzrāda SnO_2 paraugs, sasniedzot ~ 400 $\mu\text{V/K}$. No Sb saturošajiem paraugiem augstāko Zēbeka koeficienta vērtību 1073 K temperatūrā (~ 159 $\mu\text{V/K}$) uzrāda $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugs.



3.32. attēls. 1298 K temperatūrā saņemtināto un 1173 K temperatūrā atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu termoelektriskais jaudas faktors kā funkcija no temperatūras (323 – 1073K).

Lai gan Sb saturošo paraugu Zēbeka koeficients ir vairākas reizes zemāks nekā tīram SnO_2 , to salīdzinoši augstā elektrovadītspēja to kompensē, un visi Sb aizvietotie paraugi uzrāda augstākas termoelektriskā jaudas faktora, JF , vērtības kā SnO_2 paraugs (3.33. attēls). Augstāko JF vērtību uzrāda $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ sastāva paraugs ($\sim 0,46$ $\text{mW/m} \times \text{K}^2$ at 1073K), kas ir līdzvērtīgs augstākajām vērtībām, kādas uz SnO_2 bāzētiem termoelektriskajiem materiāliem ziņotas

literatūrā [12], [156]. Lai gan $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugs uzrādīja augstāko elektrovadītspēju no visiem apskatītajiem paraugiem, tā salīdzinoši zemā Zēbeka koeficienta vērtība būtiski samazina attiecīgā parauga JF vērtību.

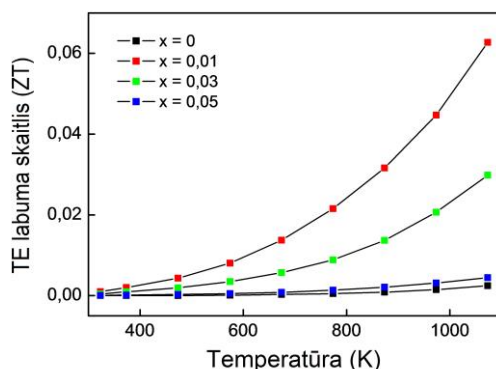


3.33. attēls. 1298 K temperatūrā saņemto un 1173 K temperatūrā atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu siltuma vadītspēja (a), kā arī fononu un elektronu ieguldījums to siltuma vadītspējā (b) kā funkcija no temperatūras (323 – 1073K).

Visu paraugu siltuma vadītspēja, izņemot $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugu, pieaugot temperatūrai, samazinās līdzīgā veidā (3.33.a attēls). $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ parauga siltuma vadītspēja samazinās salīdzinoši lēnāk, un 1073 K temperatūrā uzrāda augstāko siltuma vadītspēju no visiem paraugiem.

Lai gan istabas temperatūras tuvumā paraugu siltuma vadītspējas vērtības atkarībā no to sastāva atšķiras pat 2,4 reizes ($\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ un $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ sastāva paraugi), 1073 K temperatūrā atšķirība starp paraugu ar augstāko un zemāko siltuma vadītspējas vērtību nepārsniedz 1,2 reizes ($\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ un $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ sastāva paraugi). Tas skaidrojams ar materiāla siltuma vadītspēju ierobežojošo mehānismu maiņu. Istabas temperatūras tuvumā dominējošais siltuma vadītspēju ierobežojošais mehānisms, kā iepriekš minēts, ir fononu izkliede pret punktveida defektiem un graudu robežām. Pieaugot paraugu temperatūrai, aizvien lielāku lomu sāk spēlēt fononu – fononu izkliede (Umklapa process), savukārt fononu izkliede pret kristālrežģa defektiem un graudu robežām – aizvien mazāku.

Galvenais iemesls, kāpēc $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ kompozīcijas parauga siltuma vadītspēja, pieaugot temperatūrai, samazinās salīdzinoši lēnāk nekā pārējiem paraugiem, un 1073 K temperatūrā uzrāda augstāko elektrovadītspēju starp visiem paraugiem, saistīts ar tā salīdzinoši augsto elektrovadītspēju, kuras rezultātā elektronu ieguldījums $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ parauga kopējā siltuma vadītspējā ir būtiski lielāks nekā pārējo paraugu gadījumā (skat. 3.33.b attēls)



3.34. attēls. 1298 K temperatūrā saķepināto un 1173 K temperatūrā atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ termoelektriskais labuma skaitlis kā funkcija no temperatūras (323 – 1073K).

Visu $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu termoelektriskā labuma skaitļa, ZT , vērtības pieaug, palielinoties temperatūrai (3.34. attēls). Sb saturošie paraugi uzrāda augstākas termoelektriskā labuma skaitļa vērtības kā SnO_2 paraugs, kas izriet no to iepriekš noteiktajām elektrovadītspējas, Zēbeka koeficienta un siltuma vadītspējas vērtībām. Augstāko termoelektriskā labuma skaitļa vērtību ($\sim 0,06$) 1073 K temperatūrā uzrāda $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ sastāva paraugs.

1298 K temperatūrā saķepināto un 1173 K temperatūrā gaisa vidē atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu elektrovadītspējas, Zēbeka koeficienta, siltuma vadītspējas, termoelektriskā jaudas faktora un termoelektriskā labuma skaitļa vērtības 1073 K temperatūrā apkopotas 3.11. tabulā.

3.11. tabula

1298 K temperatūrā saķepināto un 1173 K temperatūrā atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu termoelektriskās īpašības 1073 K temperatūrā

Parauga kompozīcija	σ (S/cm)	S ($\mu\text{V/K}$)	k (W/m·K)	k_{el} (W/m·K)	k_{kr} (W/m·K)	JF (mW/m·K ²)	ZT
SnO_2	1,19	398,9	6,72	0,003	6,718	0,02	0,002
$\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$	182,8	159,3	7,94	0,480	7,464	0,46	0,062
$\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$	520,3	65,7	8,08	1,368	6,718	0,22	0,029
$\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$	76,6	59,9	6,61	0,201	6,415	0,03	0,004

SECINĀJUMI

1. Hidrotermālās sintēzes izejas šķīdumam pievienotās HCl vai NaOH daudzums ietekmē sintēzes rezultātā iegūtā SnO_2 īpatnējo virsmas laukumu, kristalītu izmēru, morfoloģiju un attiecīgi gāzes jutības īpašības.
2. Papildu šķīdinātāja pievienošana (spirta), kā arī tā veids (metanols, etanols, izopropanols, etilēnglikols, glicerīns) ietekmē hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO_2 kristalītu izmēru, lokālo struktūru, īpatnējo virsmas laukumu, kristalītu morfoloģiju un gāzes jutības īpašības.
3. Leģēšana ar Sb (1 – 5 mol%) samazina ar līdzizgulsnēšanas metodi iegūta SnO_2 kristalītu izmēru un palielina īpatnējo virsmas laukumu.
4. Leģēšana ar Sb (1 – 5 mol%) pazemina SnO_2 saķepināšanas temperatūru, ja saķepināšanai izmantota dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metode, un ļauj iegūt paraugus ar relatīvo blīvumu >90% par 75 K zemākā temperatūrā (1223 K) nekā tīra SnO_2 gadījumā (1298 K).
5. Leģēšana ar Sb (1 – 5 mol%) uzlabo ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi iegūtas SnO_2 keramikas elektrovadītspēju, taču to būtiski ietekmē Sb saturs SnO_2 , kā arī paraugu saķepināšanas temperatūra.
6. Atkvēlināšana gaisa vidē palielina ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi iegūtas Sb leģētas SnO_2 keramikas elektrovadītspēju, kā rezultātā pieaug arī materiāla termoelektriskais jaudas faktors.
7. Sb (1 – 5 mol%) leģētas SnO_2 keramikas augstākā termoelektriskā labuma skaitļa vērtība iegūstama $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugam.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] M. Batzill, U. Diebold, The surface and materials science of tin oxide, *Prog. Surf. Sci.* 79 (2005), pp. 47–154. doi;
- [2] L. Gracia, A. Beltrán, J. Andrés, Characterization of the High-Pressure Structures and Phase Transformations in SnO₂. A Density Functional Theory Study, *J. Phys. Chem. B* 111(23), 2007, pp. 6479–6485;
- [3] G.B. González, G. B., Investigating the Defect Structures in Transparent Conducting Oxides Using X-ray and Neutron Scattering Techniques, *Materials* 5, 2012, pp. 818–850;
- [4] G.B. González, G. B., Investigating the Defect Structures in Transparent Conducting Oxides Using X-ray and Neutron Scattering Techniques, *Materials* 5, 2012, pp. 818–850;
- [5] Ç. Kılıç, A. Zunger, Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO(2), *Phys. Rev. Lett.* 88, 2002, 95501;
- [6] G. Turgut, E. Fahri, S. Aydın, E. Sönmez, Effect of Nb doping on structural , electrical and optical properties of spray deposited SnO₂ thin films, *Superlattice Microst.*, 56, 2013, pp. 107–116;
- [7] B. Thangaraju, Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor, *Thin Solid Films.*, 402, 2002, pp. 71–78;
- [8] W. Chen, H. Gan, W. Zhang, Z. Mao, Hydrothermal Synthesis and Hydrogen Sensing Properties of Nanostructured SnO₂ with Different Morphologies, *J. Nanomater.* 2014, 2014, pp. 1–7;
- [9] H. Wang, Q. Liang, W. Wang, Y. An, J. Li, L. Guo, Preparation of flower-like SnO₂ nanostructures and their applications in gas-sensing and lithium storage, *Cryst. Growth Des.*, 11, 2011, pp. 2942–2947;
- [10] Q. Guo, Z. Zheng, H. Gao, J. Ma, X. Qin, SnO₂/graphene composite as highly reversible anode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources.*, 240, 2013, pp. 149–154;
- [11] Q. Zhao, L. Ma, Q. Zhang, C. Wang, X. Xu, SnO₂ -Based Nanomaterials : Synthesis and Application in Lithium-Ion Batteries and Supercapacitors, *J. Nanomater.*, 2015, 2015, 850147;
- [12] T. Tsubota, S. Kobayashi, N. Murakami, T. Ohno, Improvement of Thermoelectric Performance for Sb-Doped SnO₂ Ceramics Material by Addition of Cu as Sintering

- Additive, *J. Electron. Mater.*, 43, 2014, pp. 3567–3573;
- [13] S. Yanagiya, N. V. Nong, J. Xu, M. Sonne, N. Pryds, Thermoelectric Properties of SnO₂ Ceramics Doped with Sb and Zn, *J. Electron. Mater.* 40, 2011, pp. 674–677;
 - [14] M. Fedorov, V. Zaitsev, D. Rowe, Thermoelectrics Handbook, CRC Press, 2006;
 - [15] H.S. Steven, The Oxford Solid State Basics, Oxford University Press, 2013;
 - [16] K. Yazawa, A. Shakouri, Optimization of power and efficiency of thermoelectric devices with asymmetric thermal contacts, *J. Appl. Phys.*, 111, 2012, 24509;
 - [17] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys, *Science*, 320, 2008, pp. 634–8;
 - [18] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.*, 7, 2008, pp. 105–114;
 - [19] T.M. Tritt, M.A. Subramanian, Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View, *MRS Bull.*, 31, 2011, pp. 188–198;
 - [20] Q. Li, Z. Lin, J. Zhou, Thermoelectric Materials with Potential High Power Factors for Electricity Generation, *J. Electron. Mater.*, 38, 2009, pp. 1268–1272;
 - [21] W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, A. Majumdar, Thermal Conductivity Reduction and Thermoelectric Figure of Merit Increase by Embedding Nanoparticles in Crystalline Semiconductors, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 2006, 45901;
 - [22] Z.-G. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng, J. Zou, Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 22, 2012, pp. 535–549;
 - [23] S.-H. Lo, J. He, K. Biswas, M.G. Kanatzidis, V.P. Dravid, Phonon Scattering and Thermal Conductivity in p-Type Nanostructured PbTe-BaTe Bulk Thermoelectric Materials, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 2012, pp. 5175–5184;
 - [24] Y. Kinemuchi, M. Mikami, K. Kobayashi, K. Watari, Y. Hotta, Thermoelectric Properties of Nanograined ZnO, *J. Electron. Mater.*, 39, 2009, pp. 2059–2063;
 - [25] S.K. Bux, J.-P. Fleurial, R.B. Kaner, Nanostructured materials for thermoelectric applications, *Chem. Commun. (Camb)*, 46, 2010, pp. 8311–24;
 - [26] C.J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, M.G. Kanatzidis, Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features, *Adv. Mater.*, 22, 2010), pp.

3970–3980;

- [27] L. Pavesi, R. Turan, eds., *Silicon Nanocrystals*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2010;
- [28] K.R. Wilkerson, J.D. Smith, T.P. Sander, J.G. Hemrick, Solid Solution Effects on the Thermal Properties in the MgAl_2O_4 - MgGa_2O_4 System, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96, 2013, pp. 859–866;
- [29] A.X. Levander, T. Tong, K.M. Yu, J. Suh, D. Fu, R. Zhang, H. Lu, W.J. Schaff, O. Dubon, W. Walukiewicz, D.G. Cahill, J. Wu, Effects of point defects on thermal and thermoelectric properties of InN, *Appl. Phys. Lett.*, 98, 2011, 12108;
- [30] P.F.P. Poudeu, J. D'Angelo, A.D. Downey, J.L. Short, T.P. Hogan, M.G. Kanatzidis, High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$, *Angew. Chemie.*, 118, 2006, pp. 3919–3923;
- [31] X.W. Wang, H. Lee, Y.C. Lan, G.H. Zhu, G. Joshi, D.Z. Wang, J. Yang, A.J. Muto, M.Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z.F. Ren, Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 2008, 193121;
- [32] L. Li, Y. Liu, X. Qin, D. Li, J. Zhang, C. Song, L. Wang, Enhanced thermoelectric performance of highly dense and fine-grained $(\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{TiO}_{3-\delta}$ ceramics synthesized by sol–gel process and spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.*, 588, 2014, pp. 562–567;
- [33] J. He, Y. Liu, R. Funahashi, Oxide thermoelectrics: The challenges, progress, and outlook, *J. Mater. Res.*, 26, 2011, pp. 1762–1772;
- [34] M. Hamid Elsheikh, D.A. Shnawah, M.F.M. Sabri, S.B.M. Said, M. Haji Hassan, M.B. Ali Bashir, M. Mohamad, A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 30, 2014, pp. 337–355;
- [35] J. Androulakis, C.-H. Lin, H.-J. Kong, C. Uher, C.-I. Wu, T. Hogan, B. a Cook, T. Caillat, K.M. Paraskevopoulos, M.G. Kanatzidis, Spinodal decomposition and nucleation and growth as a means to bulk nanostructured thermoelectrics: enhanced performance in $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te-PbS}$, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 2007, pp. 9780–8;
- [36] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals, *Phys. Rev. B.*, 56, 1997, R12685–12687;
- [37] G.D. Mahan, The Benedicks effect: Nonlocal electron transport in metals, *Phys. Rev. B.*, 43, 1991, pp. 3945–3951;
- [38] R.U. Ayres, L.T. Peiro, Material efficiency: rare and critical metals, *Philos. Trans. R.*

- Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 371, 2013, pp. 20110563–20110563;
- [39] M. Bagheri-mohagheghi, N. Shahtahmasebi, M.R. Alinejad, Fe-doped SnO₂ transparent semi-conducting thin films deposited by spray pyrolysis technique : Thermoelectric and p-type conductivity properties, *Solid State Sci.*, 11, 2009, pp. 233–239;
- [40] N. Dragoe, Preparation and study of the thermoelectric properties of nanocrystalline Sn_{1-x}Ta_xO₂ (0≤x≤0.04), *Phys. Status Solidi A*, 2784, 2015, pp. 2776–2784;
- [41] F. Moharrami, Structural, electrical, optical, thermoelectrical and photoconductivity properties of the SnO₂ – Al₂O₃ binary transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis method, *Phys. Scripta.*, 85(1), 2013, 15703;
- [42] S. Yanagiya, N. V. Nong, M. Sonne, N. Pryds, Thermoelectric properties of SnO₂-based ceramics doped with Nd, Hf or Bi, *AIP Conference Proceedings*, 1449(1), 2012, pp. 327–330;
- [43] M. Ferreira, J. Loureiro, A. Nogueira, A. Rodrigues, R. Martins, I. Ferreira, SnO₂ thin Film Oxides Produced by rf Sputtering for Transparent Thermoelectric Devices, *Mater. Today Proc.*, 2, 2015, pp. 647–653;
- [44] Á. Smith, C. Martin, S. Fayette, D.S. Smith, Influence of grain size on the thermal conductivity of tin oxide ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 2000, pp. 297–302;
- [45] I. Saadeddin, H.S. Hilal, B. Pecquenard, J. Marcus, A. Mansouri, C. Labrugere, M. a. Subramanian, G. Campet, Simultaneous doping of Zn and Sb in SnO₂ ceramics: Enhancement of electrical conductivity, *Solid State Sci.*, 8, 2006, pp. 7–13;
- [46] T. Tsubota, T. Ohno, N. Shiraishi, Y. Miyazaki, Thermoelectric properties of Sn_{1-x-y}Ti_ySb_xO₂ ceramics, *J. Alloys Compd.*, 463, 2008, pp. 288–293;
- [47] Q. Li, D. Zhnang, G. Luo, C. Li, Q. Shen, L. Zhang, Spark plasma sintering of undoped SnO₂ ceramics, *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, 26, 2011, pp. 315–318;
- [48] Q.Z. Li, D.M. Zhang, G.Q. Luo, C.Z. Li, Q. Shen, L.M. Zhang, The Effect of Sb Content on Spark Plasma Sintered High-Density Antimony-Doped Tin Oxide Ceramics, *Mater. Sci. Forum.*, 687, 2011, pp. 204–208;
- [49] J. Zhang, L. Gao, M. Chen, Spark Plasma Sintering of High-Density Antimony-Doped Tin Oxide Ceramics from Nanoparticles, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 2006, pp. 3874–3876;
- [50] J. Wu, F. Chen, Q. Shen, J.M. Schoenung, L. Zhang, Spark Plasma Sintering and Densification Mechanisms of Antimony-Doped Tin Oxide Nanoceramics, *J. Nanomater.*, 2013, 2013 pp. 1–7;
- [51] S. Yanagiya, S. Furuyama, I. Uriya, M. Takeda, Thermoelectric Properties of SnO₂

- Ceramics Codoped with Sb and Zn Prepared by Reactive Spark Plasma Synthesis Followed by Thermal Treatment, *Sensors and Materials*, 27, 2015, 917–924;
- [52] ISO 3252:1999 - Powder metallurgy - Vocabulary.
http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=26045;
- [53] J.R. Wright, MODERN CERAMIC ENGINEERING PROPERTIES, PROCESSING, AND USE IN DESIGN, by David W. Richerson Garrett Turbine Engine Company Phoenix, Arizona 1982, Published by Marcel Dekker, Inc., 270 Madison Avenue, New York, New York, *Mater. Manuf. Process.*, 4, 1989 pp. 273–274;
- [54] Suk-J.L. Kang, Sintering: densification, grain growth and microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005;
- [55] R.M. German, A-Z of powder metallurgy, Elsevier, 2005.
<https://books.google.lv/books?id=4bxTAAAAMAAJ&q=curvature+atomic+migration+sintering+to+occur&dq=curvature+atomic+migration+sintering+to+occur&hl=lv&sa=X&ved=0ahUKEwj4Y3F0MTTAhXmIJ0KHTgDAW8Q6AEILDAC>;
- [56] D.S. Wilkinson, Mass transport in solids and fluids, Cambridge University Press, 2000.
- [57] Z.Z. Fang, Sintering of advanced materials : fundamentals and processes, Woodhead Pub, 2010;
- [58] P.C. Angelo, Powder metallurgy : science, technology and applications, Prentice-Hall of India, 2008.
https://books.google.lv/books/about/POWDER_METALLURGY.html?id=7cmb7BgZtvIC&redir_esc=y;
- [59] M.N. Rahaman, Ceramic processing and sintering, M. Dekker, 2003;
- [60] W.C. Las, N. Dolet, P. Dordor, J.P. Bonnet, Influence of additives on the electrical properties of dense SnO₂-based ceramics, *J. Appl. Phys.*, 74, 1993, 6191;
- [61] N. Saheb, Z. Iqbal, A. Khalil, A.S. Hakeem, N. Al Aqeeli, T. Laoui, A. Al-Qutub, R. Kirchner, Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review, *J. Nanomater.*, 2012, 2012, pp. 1–13;
- [62] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments, *Adv. Eng. Mater.*, 16, 2014, pp. 830–849;
- [63] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, M. Nygren, Spark plasma sintering of alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2002, pp. 1921–1927;
- [64] S. Schwarz, A.M. Thron, J. Rufner, K. Benthem, O. Guillon, Low Temperature Sintering

- of Nanocrystalline Zinc Oxide: Effect of Heating Rate Achieved by Field Assisted Sintering/Spark Plasma Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 95, 2012, pp. 2451–2457;
- [65] S.W. Wang, L.D. Chen, T. Hirai, Densification of Al_2O_3 Powder Using Spark Plasma Sintering, *J. Mater. Res.*, 15, 2000, pp. 982–987;
- [66] S. Hayun, S. Kalabukhov, V. Ezersky, M.P. Dariel, N. Frage, Microstructural characterization of spark plasma sintered boron carbide ceramics, *Ceram. Int.*, 36, 2010, pp. 451–457;
- [67] J.X. Zhang, Q.M. Lu, K.G. Liu, L. Zhang, M.L. Zhou, Synthesis and thermoelectric properties of CoSb_3 compounds by spark plasma sintering, *Mater. Lett.*, 58, 2004, pp. 1981–1984;
- [68] D. LI, R. SUN, X. QIN, Improving thermoelectric properties of p-type Bi_2Te_3 -based alloys by spark plasma sintering, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 21, 2011, pp. 336–340;
- [69] M. Longhin, R. Viennois, D. Ravot, J.-J. Robin, B. Villeroy, J.-B. Vaney, C. Candolfi, B. Lenoir, P. Papet, Nanostructured CoSi Obtained by Spark Plasma Sintering, *J. Electron. Mater.*, 44, 2015, pp. 1963–1966;
- [70] W.H. Brattain, J. Bardeen, Surface Properties of Germanium, *Bell Syst. Tech. J.*, 32, 1953, pp. 1–41;
- [71] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films., *Anal. Chem.*, 34, 1962, pp. 1502–1503;
- [72] N. Taguchi, Gas Detecting Devices, U.S. Patent 3631436, 1972;
- [73] M.E. Franke, T.J. Koplín, U. Simon, Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: Does the nanoscale matter?, *Small.*, 2, 2006, pp. 36–50;
- [74] N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimano, Oxide semiconductor gas sensors, *Catal. Surv. from Asia.*, 7, 2003, pp. 63–75;
- [75] S. Sharma, M. Madou, A new approach to gas sensing with nanotechnology, *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, 370, 2012, pp. 2448–73;
- [76] S. Trocino, A. Donato, M. Latino, N. Donato, S.G. Leonardi, G. Neri, $\text{Pt-TiO}_2/\text{MWCNTs}$ Hybrid Composites for Monitoring Low Hydrogen Concentrations in Air, *Sensors*, 12, 2012, pp. 12361–12373;
- [77] N. Barsan, U. Weimar, Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors, *J. Electroceramics.*, 7, 2001, pp. 143–167;
- [78] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors, *Sensors (Basel).*, 10, 2010, pp. 2088–106;

- [79] M.J. Madou, S.R. (Stanley R. Morrison, Chemical sensing with solid state devices, Academic Press, 1989;
- [80] D.K. Aswal, S.K. Gupta, Science and technology of chemiresistor gas sensors, Nova Science Publishers, 2007;
- [81] G. Korotcenkov, The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors, *Mater. Sci. Eng. R Reports.*, 61, 2008, pp. 1–39;
- [82] C. Demetry, X. Shi, Grain size-dependent electrical properties of rutile (TiO₂), *Solid State Ionics.*, 118, 1999, pp. 271–279;
- [83] A. Rothschild, Y. Komem, The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors, *J. Appl. Phys.*, 95, 2004, pp. 6374–6380;
- [84] O.K. Tan, W. Zhu, Q. Yan, L.B. Kong, Size effect and gas sensing characteristics of nanocrystalline $x\text{SnO}_{2-(1-x)}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ethanol sensors, *Sensors Actuators B Chem.*, 65, 2000, pp. 361–365;
- [85] H. Wang, K. Dou, W.Y. Teoh, Y. Zhan, T.F. Hung, F. Zhang, J. Xu, R. Zhang, A.L. Rogach, Engineering of Facets, Band Structure, and Gas-Sensing Properties of Hierarchical Sn²⁺-Doped SnO₂ Nanostructures, *Adv. Funct. Mater.*, 23(38), 2013, pp. 4847–4853;
- [86] C. Wildfire, E. Çiftyürek, K. Sabolsky, E.M. Sabolsky, Investigation of doped-gadolinium zirconate nanomaterials for high-temperature hydrogen sensor applications, *J. Mater. Sci.*, 49, 2014, pp. 4735–4750;
- [87] N. Yamazoe, New approaches for improving semiconductor gas sensors, *Sensors Actuators B Chem.*, 5, 1991, pp. 7–19;
- [88] H. Gong, J.Q. Hu, J.H. Wang, C.H. Ong, F.R. Zhu, Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO, *Sensors Actuators, B Chem.*, 115, 2006, pp. 247–251;
- [89] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements, *Sensors Actuators B Chem.*, 3, 1991, pp. 147–155;
- [90] J. Liu, X. Huang, G. Ye, W. Liu, Z. Jiao, W. Chao, Z. Zhou, Z. Yu, H₂S Detection Sensing Characteristic of CuO/SnO₂ Sensor, *Sensors.*, 3, 2003, pp. 110–118;
- [91] L. Wang, Z. Lou, T. Zhang, H. Fan, X. Xu, Facile synthesis of hierarchical SnO₂ semiconductor microspheres for gas sensor application, *Sensors Actuators B Chem.*, 155, 2011, pp. 285–289;
- [92] P. Sun, W. Zhao, Y. Cao, Y. Guan, Y. Sun, G. Lu, Porous SnO₂ hierarchical nanosheets:

- hydrothermal preparation, growth mechanism, and gas sensing properties, *CrystEngComm.*, 13, 2011, 3718;
- [93] X. Ding, D. Zeng, C. Xie, Controlled growth of SnO₂ nanorods clusters via Zn doping and its influence on gas-sensing properties, *Sensors Actuators B Chem.*, 149, 2010, pp. 336–344;
- [94] H. Wang, A.L. Rogach, Hierarchical SnO₂ Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications, *Chem. Mater.*, 26(1), 2014, pp. 123-133;
- [95] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Promotion of tin oxide gas sensor by aluminum doping, *Talanta.*, 38, 1991, pp. 1169–75;
- [96] T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, V.N. Singh, B.R. Mehta, a. R. Phani, Synthesis and Characterization of Tin Oxide Nanoparticle for Humidity Sensor Applications, *J. Nano Res.*, 4, 2008, pp. 91–101;
- [97] B.C. Yadav, R. Singh, S. Singh, R. Kumar, R. Srivastava, Nanostructured antimony tin oxide synthesized via chemical precipitation method: its characterization and application in humidity sensing, *Condens. Matter.*, 2012, 1-12;
- [98] X. Zhou, W. Fu, H. Yang, Y. Zhang, M. Li, Y. Li, Novel SnO₂ hierarchical nanostructures: Synthesis and their gas sensing properties, *Mater. Lett.*, 90, 2013, pp. 53–55;
- [99] S. Wang, J. Yang, H. Zhang, Y. Wang, X. Gao, L. Wang, Z. Zhu, One-pot synthesis of 3D hierarchical SnO₂ nanostructures and their application for gas sensor, *Sensors Actuators B Chem.*, 207, 2015, pp. 83–89;
- [100] W.X. Jin, S.Y. Ma, Z.Z. Tie, J.J. Wei, J. Luo, X.H. Jiang, T.T. Wang, W.Q. Li, L. Cheng, Y.Z. Mao, One-step synthesis and highly gas-sensing properties of hierarchical Cu-doped SnO₂ nanoflowers, *Sensors Actuators B Chem.*, 213, 2015, pp. 171–180;
- [101] X. Yu, W. Zeng, Fabrication and gas-sensing performance of nanorod-assembled SnO₂ nanostructures, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2016, 1–6;
- [102] V.K. Varadan, A.S. Pillai, D. Mukherji, M. Dwivedi, L. Chen, Nanoscience and Nanotechnology in Engineering, WORLD SCIENTIFIC, 2010;
- [103] J. Mujtaba, H. Sun, F. Fang, M. Ahmad, J. Zhu, Fine control over the morphology and photocatalytic activity of 3D ZnO hierarchical nanostructures: capping vs. etching, *RSC Adv.*, 5, 2015, pp. 56232–56238;
- [104] J.N. Mohanty, Indian Institute of Chemical Engineers., I. Council of Scientific & Industrial Research (India). Regional Research Laboratory (Bhubaneswar, Indian

- Chemical Engineering Congress-2003 : 56th Annual Session of Indian Institute of Chemical Engineers, 19-22 December, 2003, Regional Research Laboratory (CSIR), Bhubaneswar, Allied Publishers Pvt. Limited, 2003;
- [105] J.H. Bang, K.S. Suslick, Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials, *Adv. Mater.*, 22, 2010, pp. 1039–1059;
- [106] T. Tsakalakos, I.A. (Il'ia A. Ovid'ko, A.K. (Asuri K.. Vasudevan, Nanostructures : synthesis, functional properties and applications, Kluwer Academic, 2003. https://books.google.lv/books?id=T1MgX5VJjEMC&dq=solgel+synthesis+of+nanoparticles&hl=lv&source=gbs_navlinks_s
- [107] <http://www.bio-equip.cn/eWebEditor/UploadFile/14823.gif>.
- [108] W. Shi, S. Song, H. Zhang, Y. Li, H.K. Liu, H.M. Jin, Y.M. Hu, C.O. Paiva-Santos, E. Longo, J.A. Varela, C.D. Beling, S. Fung, K.W. Cheah, P.W.K. Fong, C.C. Surya, Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 2013, 5714;
- [109] J. Li, Q. Wu, J. Wu, Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods, in: Handb. Nanoparticles, *Springer International Publishing, Cham*, 2015: pp. 1–28;
- [110] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Condens. Matter.*, 192, 1993, pp. 55–69;
- [111] N. Qin, et.al. Evolution of ZnO microstructures from hexagonal disk to prismoid, prism and pyramid and their crystal facet-dependent gas sensing properties, *CrystEngComm.*, 16, 2014, 7062;
- [112] <http://www.ozawasc.co.jp/original/RZ2001i/RZ2001i.pdf>;
- [113] K.M.Ø. Jensen, M. Christensen, P. Juhas, C. Tyrsted, E.D. Bøjesen, N. Lock, S.J.L. Billinge, B.B. Iversen, Revealing the mechanisms behind SnO₂ nanoparticle formation and growth during hydrothermal synthesis: an in situ total scattering study, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 2012, pp. 6785–92;
- [114] L. Wang, L. Zhuo, Y. Yu, F. Zhao, High-rate performance of SnS₂ nanoplates without carbon-coating as anode material for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.*, 112, 2013, pp. 439–447;
- [115] K. Sato, Y. Yokoyama, J.-C. Valmalette, K. Kuruma, H. Abe, T. Takarada, Hydrothermal Growth of Tailored SnO₂ Nanocrystals, *Cryst. Growth Des.*, 13, 2013, pp.1685–1693;

- [116] K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, Nanoparticle technology handbook, Elsevier, 2012;
- [117] M. Karimi, J. Saydi, M. Mahmoodi, J. Seidi, M. Ezzati, S. Shamsi Anari, B. Ghasemian, A comparative study on ethanol gas sensing properties of ZnO and $\text{Zn}_{0.94}\text{Cd}_{0.06}\text{O}$ nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solids.*, 74, 2013, pp. 1392–1398;
- [118] C.A. Grimes, E.C. Dickey, M. V. Pishko, Encyclopedia of sensors, American Scientific Publishers, 2006;
- [119] P. Bhattacharyya, S. Basu, Nanostructured ceramic materials for chemical sensors: Present status and future prospects, *Trans. Indian Ceram. Soc.*, 69, 2010, pp. 1–23;
- [120] R. Ab Kadir, Z. Li, A.Z. Sadek, R. Abdul Rani, A.S. Zoolfakar, M.R. Field, J.Z. Ou, A.F. Chrimes, K. Kalantar-Zadeh, Electrospun granular hollow SnO_2 nanofibers hydrogen gas sensors operating at low temperatures, *J. Phys. Chem. C.*, 118, 2014, pp. 3129–3139;
- [121] M. Batzill, Surface Science Studies of Gas Sensing Materials: SnO_2 , *Sensors*, (2006) 1345–1366. doi:10.3390/s6101345.
- [122] Y. V. Kaneti, Z. Zhang, J. Yue, Q.M.D.D. Zakaria, C. Chen, X. Jiang, A. Yu, Supporting Information: Crystal plane-dependent gas-sensing properties of zinc oxide nanostructures: experimental and theoretical studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 2014, pp.11471–80;
- [123] C.H. Lu, S.J. Liou, Hydrothermal preparation of nanometer lithium nickel vanadium oxide powder at low temperature, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 75, 2000, pp. 38–42;
- [124] P. Rai, W. Kwak, Y. Yu, Solvothermal synthesis of ZnO nanostructures and their morphology-dependent gas-sensing properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, (2013);
- [125] S. Yang, L. Gao, Facile and surfactant-free route to nanocrystalline mesoporous tin oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 2006, pp. 1742–1744;
- [126] W. Wu, S. Zhang, F. Ren, X. Xiao, J. Zhou, C. Jiang, Controlled synthesis of magnetic iron oxides@ SnO_2 quasi-hollow core-shell heterostructures: Formation mechanism, and enhanced photocatalytic activity, *Nanoscale.*, 3, 2011, pp. 4676–4684;
- [127] J. Liu, Y. Yu, Y. Mu, H. He, Mechanism of heterogeneous oxidation of carbonyl sulfide on Al_2O_3 : an in situ diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy investigation, *J. Phys. Chem. B.*, 110, 2006, pp. 3225–3230;
- [128] J. Ryczkowski, IR spectroscopy in catalysis, *Catal. Today.*, 68, 2001, pp. 263–381;
- [129] T.S. Renuga Devi, S. Gayathri, FTIR And FT-Raman spectral analysis of Paclitaxel drugs, *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, 2, 2010, pp. 106–110;

- [130] L. Tan, L. Wang, Y. Wang, Hydrothermal Synthesis of SnO₂ Nanostructures with Different Morphologies and Their Optical Properties, *J. Nanomater.*, 2011, 2011, pp. 1–10;
- [131] X. Li, Y. Liu, S. Li, J. Huang, Y. Wu, D. Yu, The Sensing Properties of Single Y-Doped SnO₂ Nanobelt Device to Acetone, *Nanoscale Res. Lett.*, 11, 2016, 470;
- [132] M. Ristić, M. Ivanda, S. Popović, S. Musić, Dependence of nanocrystalline SnO₂ particle size on synthesis route, *J. Non. Cryst. Solids.*, 303, 2002, pp. 270–280;
- [133] O. Lupan, L. Chow, G. Chai, A. Schulte, S. Park, H. Heinrich, A rapid hydrothermal synthesis of rutile SnO₂ nanowires, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 157, 2009, pp. 101–104;
- [134] M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, N. Rosman, T. Pagnier, J.R. Morante, Raman surface vibration modes in nanocrystalline SnO₂: correlation with gas sensing performances, *Chem. Mater.*, 17, 2005, pp. 893–901;
- [135] T. Nütz, M. Haase, Wet-Chemical Synthesis of Doped Nanoparticles: Optical Properties of Oxygen-Deficient and Antimony-Doped Colloidal SnO₂, *J. Phys. Chem. B.*, 104, 2000, pp. 8430–8437;
- [136] P. Prevention, F. Sheet, Antimony and Antimony Compounds, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* 43215, 2002;
- [137] C. Terrier, J. Chatelon, R. Berjoan, J. Roger, Sb-doped SnO₂ transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique, *Thin Solid Films.*, 263, 1995, pp. 37–41;
- [138] J. Rockenberger, U. Zum Felde, M. Tischer, L. Troger, M. Haase, H. Weller, Near edge X-ray absorption fine structure measurements (XANES) and extended X-ray absorption fine structure measurements (EXAFS) of the valence state and coordination of antimony in doped nanocrystalline SnO₂, *J. Chem. Phys.*, 112, 2000, 4296;
- [139] T. Nakamura, B - O 系物質の高温高圧合成, 9401, 1991, 9401;
- [140] C.D. Sagel-Ransijn, a. J. a. Winnubst, B. Kerkwijk, a. J. Burggraaf, H. Verweij, Production of defect-poor nanostructured ceramics of Ytria-Zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 1997, pp. 831–841;
- [141] J.-P. Ahn, M.-Y. Huh, J.-K. Park, Effect of green density on subsequent densification and grain growth of nanophase SnO₂ powder during isothermal sintering, *Nanostructured Mater.*, 8, 1997, pp. 637–643;
- [142] S.R. Bakshi, V. Musaramthota, D. Lahiri, V. Singh, S. Seal, A. Agarwal, Spark plasma sintered tantalum carbide: Effect of pressure and nano-boron carbide addition on

- microstructure and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A.*, 528, 2011, pp. 1287–1295;
- [143] M. Yuasa, H. Matsumoto, M. Hakamada, M. Mabuchi, Effects of Vacancies on Deformation Behavior in Nanocrystalline Nickel, *Mater. Trans.*, 49, 2008, pp. 2315–2321;
- [144] M. Li, P. Cheng, G. Luo, J.M. Schoenung, Q. Shen, Effects of Sb oxidation state on the densification and electrical properties of antimony-doped tin oxide ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 26, 2015, pp. 4015–4020;
- [145] D.O. Scanlon, G.W. Watson, On the possibility of p-type SnO₂, *J. Mater. Chem.*, 22, 2012, 25236;
- [146] T.M. Hammad, N.K. Hejazy, Structural, electrical, and optical properties of ATO thin films fabricated by dip coating method, *Int. Nano Lett.*, 2, 2012, 7;
- [147] B. Bissig, T. Jäger, L. Ding, a. N. Tiwari, Y.E. Romanyuk, Limits of carrier mobility in Sb-doped SnO₂ conducting films deposited by reactive sputtering, *APL Mater.*, 3, 2015, 62802;
- [148] F. Chen, X. Li, J. Wu, Q. Shen, J.M. Schoenung, L. Zhang, Effect of post-annealing on the electrical conductivity of spark plasma sintered antimony-doped tin oxide (ATO) ceramics, *Scr. Mater.*, 68, 2013, pp. 297–300;
- [149] R. Reiche, D. Dobler, J.P. Holgado, A. Barranco, A.I. Martín-Concepción, F. Yubero, J.P. Espinós, A.R. González-Elipe, The Auger parameter and the study of chemical and electronic interactions at the Sb₂O_x/SnO₂ and Sb₂O_x/Al₂O₃ interfaces, *Surf. Sci.*, 537, 2003, pp. 228–240;
- [150] J. Wang, G. Peng, Y. Guo, X. Yang, XPS investigation of segregation of Sb in SnO₂ powders, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, 23, 2008, pp. 95–99;
- [151] D. Szczuko, J. Werner, S. Oswald, G. Behr, K. Wetzig, XPS investigations of surface segregation of doping elements in SnO₂, *Appl. Surf. Sci.*, 179, 2001, pp. 301–306;
- [152] Lev I. Berger, Semiconductor materials, CRC Press, 1997.
- [153] M.L. Arefin, F. Raether, D. Dolejš, A. Klimera, Phase formation during liquid phase sintering of ZnO ceramics, *Ceram. Int.*, 35, 2009, pp. 3313–3320;
- [154] P. Brahma, S. Banerjee, S. Chakraborty, D. Chakravorty, Small polaron and bipolaron transport in antimony oxide doped barium hexaferrites, *J. Appl. Phys.*, 88, 2000, 6526;
- [155] D. Chakravorty, D. Kumar, G.V.S. Sastry, Electrical conduction in silicate glasses containing antimony oxide, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 12, 2001, pp. 2209–2215;

- [156] S. Yanagiya, N. V. Nong, M. Sonne, N. Pryds, Thermoelectric properties of SnO₂-based ceramics doped with Nd, Hf or Bi, *AIP Conf. Proc.*, 2012, pp. 327–330.