

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un Lietišķās Ķīmijas fakultāte

Silikātu materiālu institūts

Andris ŠUTKA

Doktora studiju programmas „Ķīmijas Tehnoloģija” doktorants

**AR SOLA-GĒLA METODI SINTEZĒTU
NANOSTRUKTURĒTU NIKĒLA-CINKA
FERĪTU FIZIKĀLĀS ĪPAŠĪBAS**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs

Profesors, Dr.habil.sc.ing.,

Gundars MEŽINSKIS

Rīga 2012

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai».

This work has been supported by the European Social Fund within the project «Support for the implementation of doctoral studies at Riga Technical University».

Эта работа выполнена при содействии Европейского социального фонда в рамках проекта «Поддержка развития докторантуры РТУ».



PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2012. g. 6. decembrī, plkst. 14.00 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un Lietišķās ķīmijas fakultātē, Āzenes ielā 14/24, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE OPONENTI

Dr.habil.sc.ing., Assoc. Profesors Visvaldis Švinka
Rīgas Tehniskā universitāte, Silikātu Materiālu institūts

Dr.habil.phys., Profesors Ivars Tāle
Latvijas universitāte, Cietvielu Fizikas institūts

Dr.phys., Kristjan Saal
Tartu universitāte, Fizikas institūts

APSTIPRINĀJUMS

Ar šo apstiprinu, ka esmu izstrādājis doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženiertehnisko zinātņu Doktora grāda iegūšanai un promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Andris Šutka _____ (paraksts)

Datums _____

Saturs

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS	5
Ievads	5
Problēmas stāvoklis	5
Darba mērķi	6
Zinātniskā novitāte.....	6
Darba sastāvs un apjoms.....	7
Darba aprobācija.....	7
DARBA SATURS	8
Literatūras apskats	8
Metodiskā daļa.....	9
Rezultāti un to izvērtējums	12
Vispārīgi secinājumi	30
AIZSTĀVĀMĀS TĒZES	31
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	31
AUTORA PUBLIKĀCIJAS.....	32
Raksti žurnālos un zinātnisko rakstu krājumos	32
Patenti	33
Tēzes konferencēs.....	33

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Ievads

Ni-Zn špineļa tipa ferīti ir interesanti materiāli, jo tie reizē ir gan magnētiķi, gan pārejas metālu oksīdu pusvadītāji. Špineļa ferītu materiāli jau no pagājušā gadsimta 50-tajiem gadiem tiek plaši pielietoti un izmantoti. Mūsdienās ferītu pielietojums aug un turpinoties elektrotehnikas miniaturizācijas tendencei, rodas nepieciešamība pēc ferītu nanomateriālu iegūšanas metožu attīstīšanas un fizikālo īpašību izpētes. Pieaug arī špineļa ferītu pielietojuma daudzveidība, piemēram, pēdējā dekādē vien atklāts, ka to nanomateriāli, pateicoties savām pusvadītāju īpašībām, izmantojami kā gāzes sensori.

Paralēli pieaugot nepieciešamībai pēc gāzu detektēšanas vides monitoringa nolūkos, piemēram, industriālo procesu kontrolei, gāzes sensoru pielietojuma apjoms palielinās. Šajā jomā izmantojami vienīgi materiāli ar lielu īpatnējās virsmas laukumu – nanomateriāli. Visumā gāzes sensora materiālam jāpiemīt ātrai atbildes reakcijai, zema jutībai pret gaisa mitrumu, augstai selektivitātei un ilgtermiņa stabilitātei. Šāds materiāls, kuram piemīt visu nosaukto īpašību kopums nepastāv, tāpēc jaunu materiālu meklējumi un esošo materiālu īpašību modificēšanas iespēju meklējumi vēl joprojām ir aktuāli. Piemēram, SnO₂ kā gāzes sensors izmantots jau kopš 1962. gada, taču, gāzes sensoru laukā šī materiāla optimizācijas pētījumi vēl joprojām turpinās. Salīdzinoši, špineļa ferītu gāzes sensoru īpašību optimizācijas iespēju veidi atrodas sākuma stadijā, jo, veicot literatūras apskatu, jāsecina, ka nav pievērsta uzmanība lādiņu nesēju (punktveida defektu) koncentrācijas ietekmei uz šo savienojumu jutību. Zināms, ka elektriskā vadāmība ir tieši saistīta ar oksīdu pusvadītāju gāzes sensoru jutību, tāpēc uzmanība sākotnēji pievērsta Ni-Zn ferītu nanomateriālu elektrisko īpašību izpētei.

Kopumā, darba gaitā galvenā uzmanība pievērsta dažādu Ni-Zn ferītu nano-materiālu sintēzei, kā arī elektrisko, dielektrisko un gāzes jutības īpašību izpētei. Darbs nosacīti iedalāms piecās daļās. Pirmajā daļā uzmanība pievērsta Ni-Zn ferītu sintēzei, izmantojot sola-gēla pašaizdegšanās metodi (SGPM), otrajā daļā pētīta sastāva un stehiometrijas ietekme uz nanostrukturētu Ni-Zn ferītu fizikālajām īpašībām, trešajā daļā pētīta apdedzināšanas temperatūras ietekme uz Ni-Zn ferītu fizikālajām īpašībām, ceturtajā – Ni-Zn ferītu plāno kārtiņu iegūšanai un to īpašību izpētei, bet piektajā – Ni-Zn ferītu gāzes sensoru izgatavošanai, jutības izpētei un optimizācijai.

Problēmas stāvoklis

Ir zināms, ka Ni-Zn ferītu elektriskās īpašības atkarīgas no sastāva, stehiometrijas un mikrostrukturās. Tāpat zināms, ka mikrostrukturētu Ni-Zn ferītu elektrisko un dielektrisko īpašību izmaiņa atkarībā no Zn satura atšķiras no nanostrukturētiem Ni-Zn ferītiem. Literatūrā nav atrodama viennozīmīga

informācija par nanostrukturētu, zemās temperatūrās iegūtu Ni-Zn ferītu elektrisko un dielektrisko īpašību maiņas iemesliem. Tāpat nav atrodama informācija par nanostrukturētu nestehiometrisku, kā arī par mikrostrukturētu stehiometrisku un nestehiometrisku no nanoizmēra daļiņām iegūtu Ni-Zn ferītu elektriskajām un dielektriskajām īpašībām. Maz darbu veltīti Ni-Zn ferītu plāno kārtiņu (2D nano-materiālu) īpašību izpētei, kaut arī šādu materiālu iegūšana, pastāvot elektronikā pielietojamu izstrādājumu miniaturizācijas tendencei, kļūst aktuāla. Tāpat, literatūrā nav pievērsta uzmanība špineļa tipa ferītu gāzes sensoru jutības atkarībai no lādiņa nesēju koncentrācijas. Sagaidāms, ka elektrisko un gāzes jutības īpašību metodiska pētīšana var dot nozīmīgu informāciju par nanostrukturētiem Ni-Zn ferītiem.

Darba mērķi

Galvenie darba mērķi ir:

1. Izvērtēt nanostrukturētu Ni-Zn ferītu elektrisko un dielektrisko īpašību atkarību no cinka un niķeļa jonu savstarpējās attiecības kompozīcijā.
2. Noteikt dzelzs jona stehiometrijas ietekmi uz nanostrukturētu un no nanodaļiņām iegūtu mikrostrukturētu Ni-Zn ferītu elektriskajām un dielektriskajām īpašībām.
3. Izvērtēt sastāva un stehiometrijas ietekmi uz Ni-Zn ferītu gāzes sensoru jutību.
4. Novērtēt iespējamās Ni-Zn ferītu gāzes sensoru jutības uzlabošanas paņēmienus
5. Izstrādāt un praktiski realizēt metodi, kas ļautu izvērtēt iegūto ferītu gāzes sensoru jutības izmaiņas iemeslus.
6. Izstrādāt praktiski pielietojamu, integrējamu gāzes sensoru ar paaugstinātu jutību, kur kā aktīvais elements darbojas špineļa tipa ferītu 2D nanostrukturēts materiāls.

Zinātniskā novitāte

Saistīta ar nanostrukturētas Ni-Zn ferītu tehniskās elektrokeramikas iegūšanu, īpašību un to ietekmējošo faktoru izpēti. Tā kā jaunākie zinātniskie pētījumi un Eiropas 7. ietvara programmas (FP7) projektu uzsaukumi pierāda, ka ar vien vairāk pieaug nepieciešamība pēc jaunu nanostrukturētu gāzes jutīgu oksīdu keramikas materiālu iegūšanu, tad vislielākā uzmanība pievērsta nanostrukturētu Ni-Zn ferītu gāzes sensoru izveidei un jutības izpētei. Literatūrā atrodams salīdzinoši mazs skaits pētījumu, kas veltīti špineļa tipa ferītu gāzes sensoru izpētei, kā arī literatūrā nav pievērsta uzmanība šo savienojumu jutības atkarībai no lādiņa nesēju (defektu) koncentrācijas.

Darba praktisko nozīmi nosaka tas, ka materiālu pētīšanas gaitā izstrādāta jauna uz impedances spektroskopiju balstīta metode, kas ļauj izvērtēt iegūto ferītu gāzes sensoru jutības izmaiņas iemeslus, kā arī tas, ka izmantojot

iegūtos rezultātus iegūts 2D nanostrukturēts ZnFe_2O_4 miniatūrs gāzes sensors ar augstu jutību.

Gāzes sensoru praktiskā izmantošana iespējam vairākās nozarēs, tai skaitā, medicīniskajā diagnostikā, pārtikas rūpniecībā (piemēram, rūgšanas procesu kontrolē), gaisa kvalitātes monitoringā, toksisku, uzliesmojošu un eksplozīvu gāzu detektēšanā, bio-tehnoloģisku procesu pārraudzīšanā, degšanas procesu emisiju kontrolē, kā arī industriālo procesu uzraudzībai produktu kvalitātes uzlabošanai.

Darba sastāvs un apjoms

Promocijas darbs satur ievadu un 5 daļas: literatūras apskatu, metodisko daļu, eksperimentālo daļu, vispārīgus secinājumus un aizstāvamās tēzes, kā arī darba ietvaros izdoto publikāciju saraksts. Darba apjoms ir 173 lappuses, tajā ietverti 129 attēli, 22 tabulas un izmantotās literatūras saraksts ar 207 atsaucēm.

Darba aprobācija

Promocijas darbā prezentētie rezultāti aprobēti 16 pilna teksta rakstos (no tiem 10 SCI), 14 konferenču tēzēs un ir saņemti 2 LV patenti.

DARBA SATURS

Literatūras apskats

Literatūras apskata daļā veikta literatūras analīze. Aplūkoti jautājumi par špineļa ferītu kristālisko struktūru, cietajiem šķīdumiem, īpašībām un pielietojumu. Tāpat apskatītas ferītu un to nanomateriālu iegūšanas metodes, īpašu uzmanību pievēršot sola-gēla pašaizdegšanās metodei. Kā pēdējie, bet ne mazāk svarīgie aplūkoti metālu oksīdu pusvadītāju gāzes sensori, to darbības princips, īpašības ietekmējošie faktori un modificēšanas iespējas.

Apkopojot literatūras datus, jāsecina, ka špineļa tipa ferīti, it īpaši Ni-Zn ferīti, ir materiāli ar ļoti plašām pielietojuma iespējām. Ni-Zn ferītos, izmainot Ni un Zn savstarpējo attiecību, vai veidojot nestehiometriskus savienojumus ar dzelzs jonu iztrūkumu vai pārākumu, lielā mērā iespējams ietekmēt to elektriskās un magnētiskās īpašības.

Tā kā Ni-Zn ferīti ir pārejas metālu oksīdu pusvadītāji, to lādiņu koncentrācija un elektriskā vadāmība galvenokārt atkarīga no mikrostruktūras un atšķirīgas valences metāla katjonu pāru daudzuma, jeb skābekļa vai katjonu vakanču koncentrācijas. Lādiņu pārnese notiek pārlēcību veidā starp atšķirīgas valences joniem. Dzelzs jonu pāris $Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$ nodrošina elektronu pārnesei (n-tips), bet $Ni^{2+} + h^{+} \rightarrow Ni^{3+}$ - caurumu vadāmību.

Mikrostrukturētu Ni-Zn ferītu gadījumā, pateicoties to augstajām iegūšanas temperatūrām, novērojami cinka zudumi, kā rezultātā pieaug lādiņnesēju (elektronu) koncentrācija, tāpēc šajā gadījumā palielinoties Zn saturam Ni-Zn ferītu elektriskā pretestība samazinās. Nanostrukturētiem Ni-Zn ferītiem elektriskā pretestība, palielinot Zn saturu, pieaug. Šis efekts literatūrā skaidrots ar lādiņu pārlēcību attāluma vai sastāva homogenitātes pieaugumu, taču pievēršot uzmanību 20. gs. vidū veiktajiem zinātniskajiem pētījumiem, kur pētītas elektriskās īpašības Ni-Zn ferītiem ar paaugstinātu katjonu vakanču koncentrāciju, jāsecina, ka pieaugums skaidrojams ar lādiņnesēju rekombinācijas procesiem un zemajiem cinka zudumiem, pateicoties nanomateriālu zemajām iegūšanas temperatūrām.

Tāpat jāmin, ka nanostrukturēti špineļa tipa ferīti, salīdzinājumā ar mikrostrukturētiem, raksturojas ar augstāku elektrisko pretestību, ne tikai zemākās lādiņu nesēju koncentrācijas dēļ, bet arī to mazākiem graudu izmēriem un augstāku graudu robežu īpatsvaru struktūrā. No praktiskā viedokļa ir nepieciešams iegūt Ni-Zn ferītus ar paaugstinātu elektrisko pretestību, tādējādi samazinot virpuļstrāvas un ar tām saistītos enerģijas zudumus.

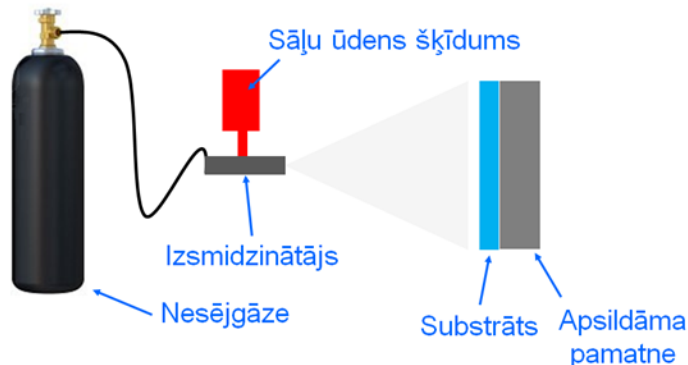
Visplašāk Ni-Zn ferītu materiālu iegūšanai izmanto tradicionālo keramisko metodi. Tā kā metode ietver relatīvi augstas iegūšanas vai saķepināšanas temperatūras (1100-1400 °C), šādi iegūstamo pulverveida daļiņu vai graudu izmērs izsakāms mikrometros. Tas veicina cinka iztvaikošanu un nestehiometrisku, nehomogēnu savienojumu veidošanos.

Ferītu nano-materiālu ieguves metodes raksturojas ar to, ka špineļa tipa ferītā ietilpstošie elementi tiek sajaukti atomārā vai molekulārā līmenī, tāpēc to iegūšana iespējama zemākās temperatūrās. Iegūtais ferītu materiāls šajā gadījumā raksturojas ar augstu homogenitāti, stehiometriju un mazu daļiņu izmēru, kuru saņemšanai arī nav nepieciešamas tik augstas temperatūras. Visumā no ferītu pulverveida nanomateriālu ieguves metodēm visefektīvākā šķiet sola-gēla pašaizdegšanās reakcijas metode (SGPM), bet ferītu plāno kārtiņu iegūšanai (2d nano-materiālu) – izsmidzināšanas pirolīze. Abas metodes ir vienkārši veicamas, neprasa speciālu aprīkojumu vai dārgas izejvielas, kā arī to rezultātā veidojas augstas kvalitātes ferītu materiāli. Šo iemeslu dēļ, minētās metodes Ni-Zn ferītu iegūšanai izmantojam arī mūsu darbā.

No literatūras apskata, iespējams, arī secināt, ka špineļa tipa ferīti uzskatāmi par jaunu metāla oksīdu pusvadītāju gāzes sensoru materiālu klasi. Pirmie pētījumi par ferītu pielietojumu šajā virzienā meklējami vien pirms 10 gadiem. Veicot literatūras apskatu par ferītu gāzes sensoriem jāsecina, ka autori nemaz nav pievērsuši uzmanību sastāva un defektu (lādiņnesēju koncentrācijas) ietekmei uz jutību. Autori vairāk koncentrējušies uz pēc iespējas mazāku daļiņu vai specifisku (1D un 2D) struktūru iegūšanu, vispārīgu jutības pierādīšanu vai tās salīdzināšanu ar esošajiem gāzes sensoru materiāliem.

Metodiskā daļa

$\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2+z}\text{O}_4$ (kur $x=0; 0,3; 0,5; 0,7; 1$ un $z= -0,025; -0,01; 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$) sintēzei izmantota sola-gēla pašaizdegšanās reakcijas metode, kas sevī ietver metālu nitrātu un savietošanas aģenta (citronskābes) šķīduma destilētā ūdenī iegūšanu, tā neitralizēšanu ar NH_4OH , iztvaicēšanu un reakcijas iniciēšanu $250\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. Metālu nitrātu un citronskābes molārā attiecība bija 1:1.



1. att. Shematisks izsmidzināšanas pirolīzes iekārtas attēlojums

Tabletes veida paraugus ieguva presējot pašaizdegšanās reakcijas gaitā iegūtos pulverveida produktus, izmantojot sauso pulveru presēšanu formā. Cilindra diametrs 10 mm. Presēšanu veica ar vienpakāpes pulveru

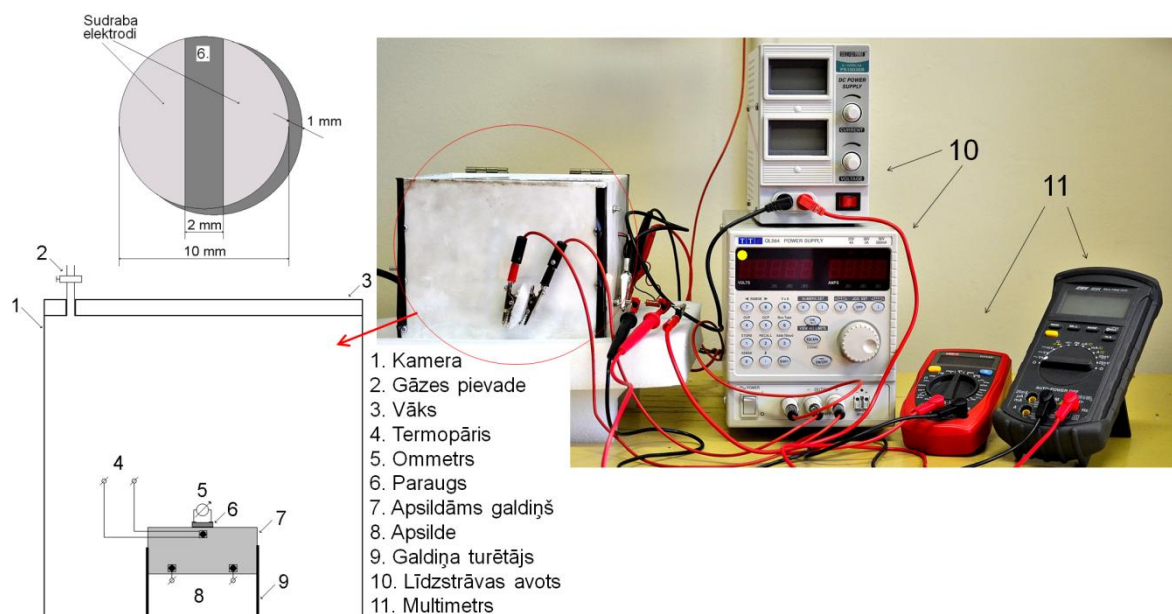
sablīvēšanu, pielietojot galda presi ar rokas hidraulisko pievadu, pieliekot spiedienu 50 bar. Paraugu saķepināšanu veica temperatūrās no 800 °C līdz 1300 °C.

Niķeļa-cinka ferītu ($\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, kur $x=0; 0,3; 0,5; 0,7; 1$) nanostrukturētu plāno kārtiņu iegūšanai uz stikla substrāta izmantoja izsmidzināšanas-pirolīzes metodi. Tā shematiski parādīta 1. attēlā. Izsmidzināšanas pirolīzes procesa tehnoloģiskie parametri apkopoti 1. tabulā.

1. tabula

Izsmidzināšanas pirolīzes procesa tehnoloģiskie parametri

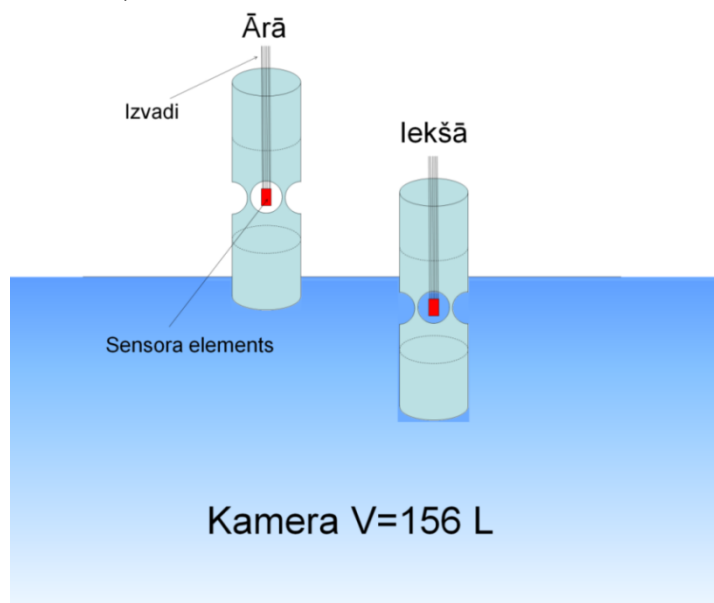
Šķīduma koncentrācija	0,1 M
Substrāta temperatūra uznešanas brīdī	500 °C
Attālums līdz substrātam	25 cm
Izsmidzināšanas ātrums	0,4±0,02 ml/s
Nesējgāze	slāpeklis
Spiediens	0,3 MPa
Cikla ilgums	0,5 s
Ciklu skaits	10



2. att. Komplekss ferītu gāzes jutības mērījumiem

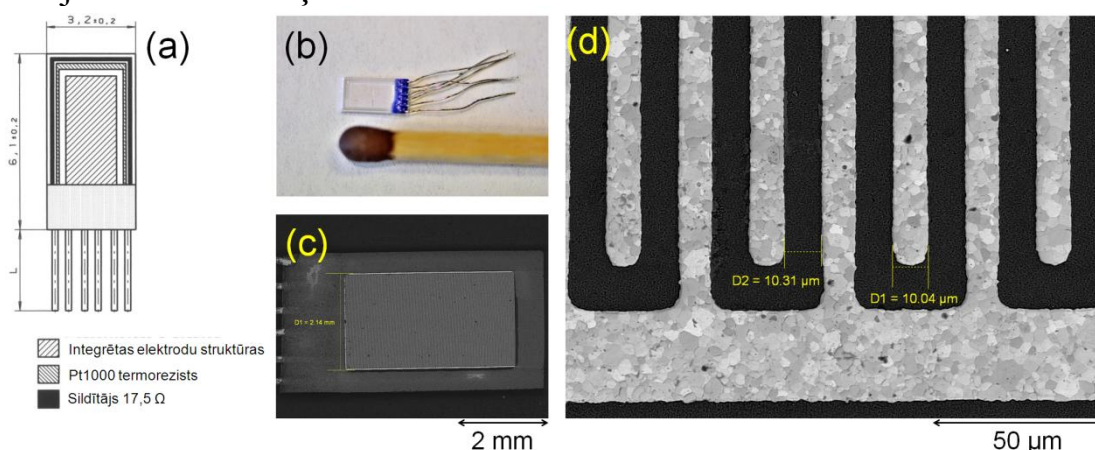
Iegūto materiālu raksturošanai izmantoja termogravimetrijas analīzi, BET slāpekļa adsorbciju, Furjē infrasarkanu spektroskopiju, rentgena staru difrakcijas fāžu analīzi, atomspēku mikroskopiju, skenējošā elektronu mikroskopiju, rentgenstaru fluorescento sastāva analīzi un impedances spektroskopiju. Tāpat tika veikti blīvuma un porainības, Fe^{2+} satura, elektriskās pretestības, gāzes jutības, magnētisko un optisko īpašību mērījumi.

Gāzes jutības mērīšanai, darba gaitā, tika sakomplektēti divi atšķirīgi mērījumu kompleksi. Nosakot jutību tabletes formas paraugiem, uz tiem ar sudraba pastu tika uznesti elektrodi, kā parādīts 2. att. Vienā gadījumā mērījumu komplekss sastāvēja no pašizgatavotas 3000 cm³ lielas teflona kameras un vairākām palīgierīcēm (skat. 2. att), bet otrā gadījumā jutības izvērtēšanai pie zemām detektējamā savienojuma koncentrācijām mērījumu komplekss sastāvēja no liela tilpuma polipropilēna kameras (156 l) un slūžu veida aizvara (skat. 3. att.), kurā ievietots sensora elements ar izvadiem.



3. att. Slūžu veida aizvars parauga ievadei kamerā

Ferītu plāno kārtiņu jutības izvērtēšanai, izmantojot izsmidzināšanas-pirolīzes metodi, kārtiņas uznesa uz komerciāli pieejamas sensora pamatnes Hereaus MSP 632 (skat. 4. att.) ar integrētu platīna termorezistīvu Pt1000, sildītāju un elektroda ķemmīti.

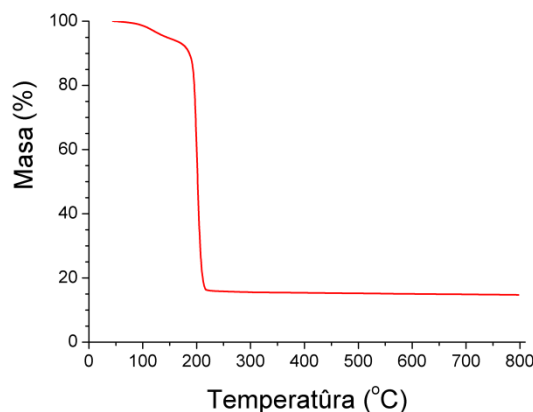


4. att. Komerciāli pieejamais sensora elements plānu ferītu kārtiņu gāzes jutības pārbaudīšanai: (a) shematiskais elementa attēlojums, (b) sensora pamatnes fotogrāfija, (c) un (d) sensora pamatnes SEM mikrofotogrāfijas pie dažādiem palielinājumiem

Ogļūdeņražu klātbūtne apkārtējā vidē uz gāzes sensoru materiālā ietilpstošo fāžu elektriskajām īpašībām tika izvērtēta, pielietojot impedances spektroskopiju. Tika izmantots testa statīvs HP 16047B, kurš apgādāts ar pašdarinātu apsildes galdiņu, parauga stiprinājumiem un izvadiem uz paraugu. Galdiņā, temperatūras kontrolei, iebūvēts hromeļa-alumeļa termopāris. Fāžu elektriskās īpašības noteica ar ZView2 programmu, kompleksās impedances spektram pielāgojot ekvivalento shēmu un nosakot shēmā ieslēgto elementu skaitliskās vērtības.

Rezultāti un to izvērtējums

Izmantojot termogravimetriju (TG), tika noteiktas attiecīgo ferītu formējošo kserogēlu pašaiždegšanās reakcijas temperatūras. Reakcijas laikā notiekot gāzveida produktu izdalīšanās procesam un to saistīto masas samazināšanos, izmantojot TG, iespējams noteikt precīzas reakcijas iniciēšanas temperatūras (skat. 5. att.). Dažādu sastāvu kserogēlu pašaiždegšanās reakcijas iniciēšanas temperatūras bija $\sim 200^{\circ}\text{C}$.

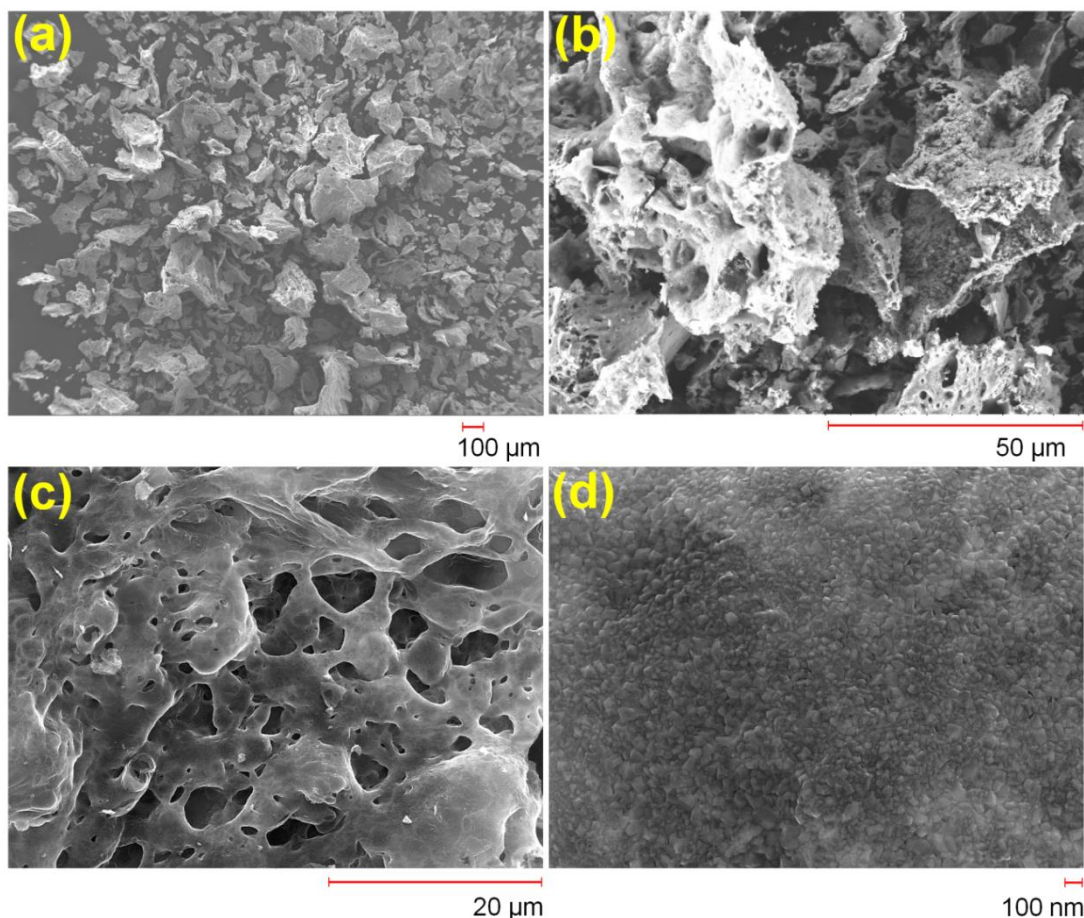


5. att. NiFe_2O_4 kserogēlu masas samazināšanās pašaiždegšanās reakcijas laikā

Ferītu pašaiždegšanās reakcijas pulverveida produktu SEM mikrofotogrāfijas parāda, ka tie sastāv no porainiem daļiņu agregātiem (skat. 6. att. (a) un (b)), bet apskatot lielākā palielinājumā (attēls 6. (c)) šķiet, ka reakciju rezultātā veidojas monolīti amorfa rakstura produkti. Tajā pašā lakā, pie vēl lielāka palielinājuma redzams, ka monolītie amorfa rakstura produkti patiesībā sastāv no individuālām savā starpā aglomerētām daļiņām ar izmēru $< 50\text{ nm}$ (attēls 6. (d)).

Kā redzams no rentgenogrammām (skat. 7. att.), Ni-Zn pašaiždegšanās reakcijas pulverveida produktiem, līdzās špineļa fāzei ir novērojami citu atsevišķu kristālisko fāžu raksturīgie difrakcijas maksimumi, līdz ar ko iespējams secināt, ka reakcijas rezultātā veidojas daudzfāžu maisījums. NiFe_2O_4 ($x=0$) gadījumā kā piemaisījuma fāzes novērojamas Fe_2O_3 (hematīts) un FeNi_3 (avaruīts), Ni-Zn ferīta ($0 < x < 1$) gadījumā Fe_2O_3 , FeNi_3 un ZnO (cinkīts), bet ZnFe_2O_4 ($x=1$) gadījumā ZnO. Attiecīgo piemaisījuma fāžu esamība noteiktajos savienojumos ir likumsakarīga. 8. attēlā redzams, ka pēc

apdedzināšanas jau 700 °C visos gadījumos izkristalizējusies tīra špineļa fāze, tātad veidojušies vēlamie ferītu savienojumi.



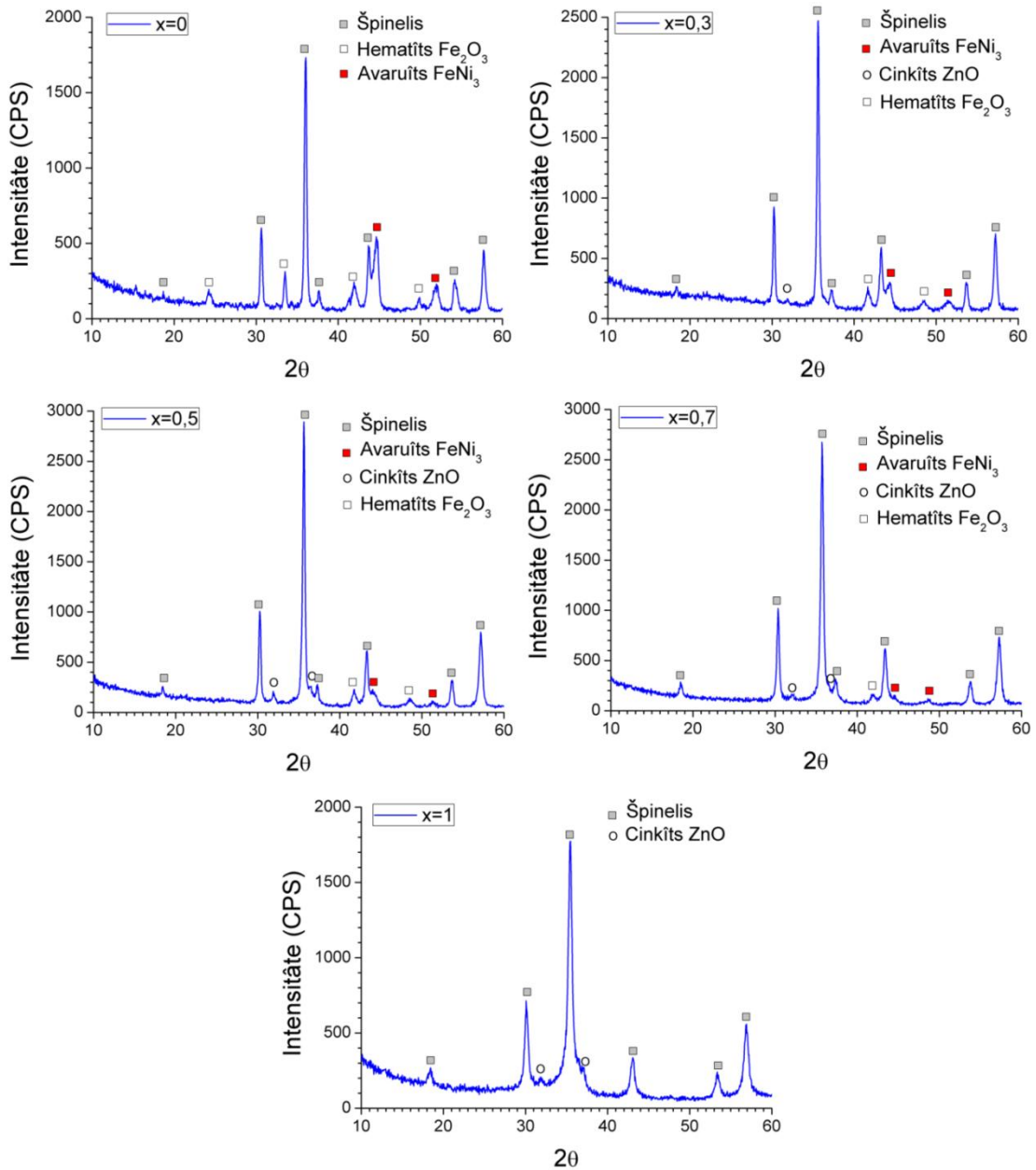
6. att. $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pašaizdegšanās reakcijas produktu SEM mikrofotogrāfijas pie dažādiem palielinājumiem

Režģa parametrs a palielinās, palielinot Zn saturu (skat. 2. Tabulu). Pievienojot lielāka izmēra Zn^{2+} (0,83 Å), notiek mazākā Fe^{3+} jona (0,67 Å) migrācija no tetraedriskā tukšuma uz oktaedrisko un tai sekojoša tetraedrisko tukšumu izplešanās, režģa deformācija un elementāršūnas izmēru palielināšanās [1]. Analogiski, palielinoties režģa tilpumam, samazinās tā blīvums ρ_x (skat. 2. Tabulu)

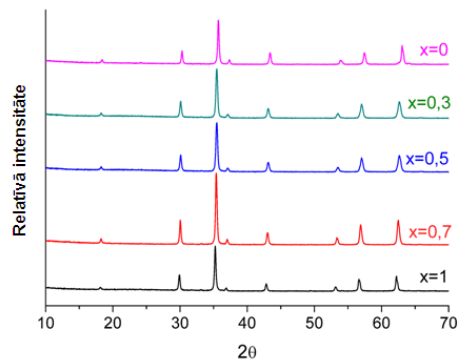
2. tabula

$\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2+z}\text{O}_{4-\delta}$ strukturālie parametri (x – Zn^{2+} saturs, a – režģa parametrs, ρ_x – teorētiskais blīvums)

x	a , Å	ρ_x , g/cm ³
0	8,3219	5,403
0,3	8,3472	5,390
0,5	8,3739	5,378
0,7	8,4056	5,347
1	8,4213	5,362



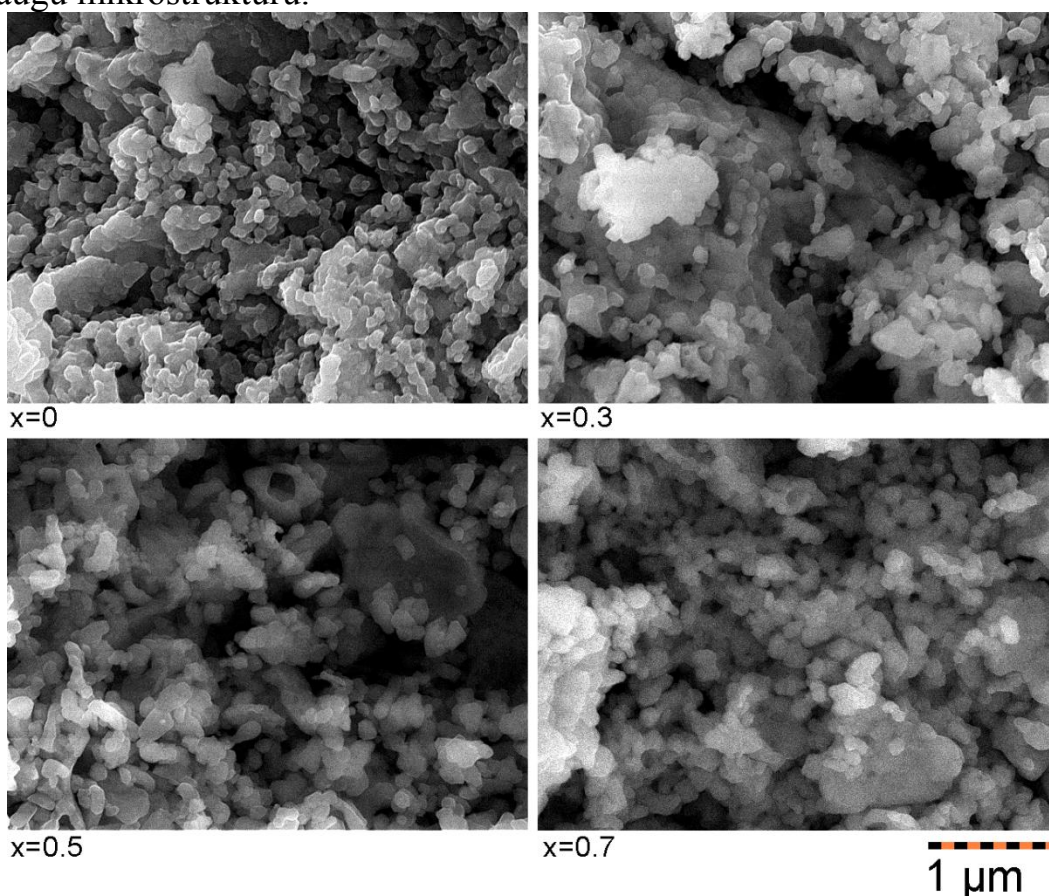
7. att. Pašaiždegšanās laikā iegūto $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ pulverveida produktu rentgenogrammas



8. att. 700 °C apdedzinātu $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ pulverveida produktu rentgenogrammas

Sastāva ietekme uz ferītu elektriskajām īpašībām pētīta tabletes veida paraugiem, kas iegūti sapresējot pašaiždegšanās reakcijas laikā iegūtu pulveri un veicot apdedzināšanu 800 °C. Šāda minimālā apdedzināšanas temperatūra tika izvēlēta, lai paraugi iegūtu elektriskajiem mērījumiem pietiekamu mehānisko izturību. Tāpat liela uzmanība pievērsta ne tikai niķeļa un cinka jonu savstarpējās attiecības ietekmei uz Ni-Zn ferītu īpašībām, bet arī dzelzs satura, jeb tā novirzei no stehiometrijas.

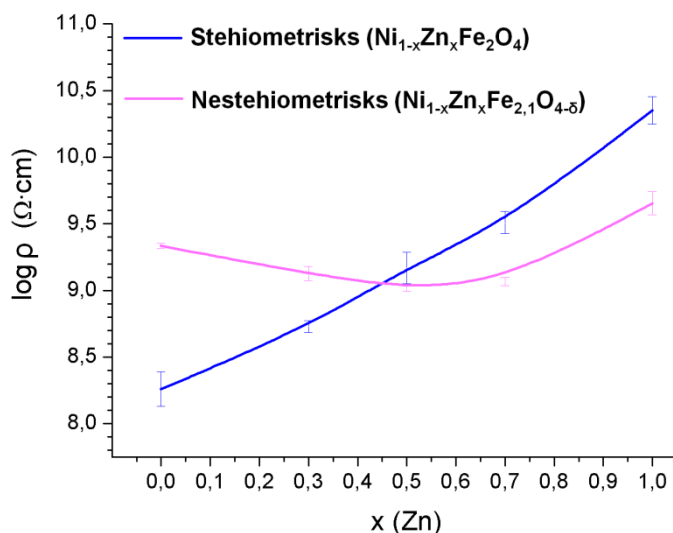
800 °C saķepinātu paraugu mikrostrukturā SEM mikrofotogrāfijas parādītas 9. attēlā. Kā redzams, paraugi veidoti no individuālām daļiņām, kuru diametrs ir ~100 nm, kā arī nav novērojama būtiska sastāva ietekme uz paraugu mikrostruktūru.



9. att. 800 °C saķepinātu $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ paraugu mikrostruktūru SEM mikrofotogrāfijas.

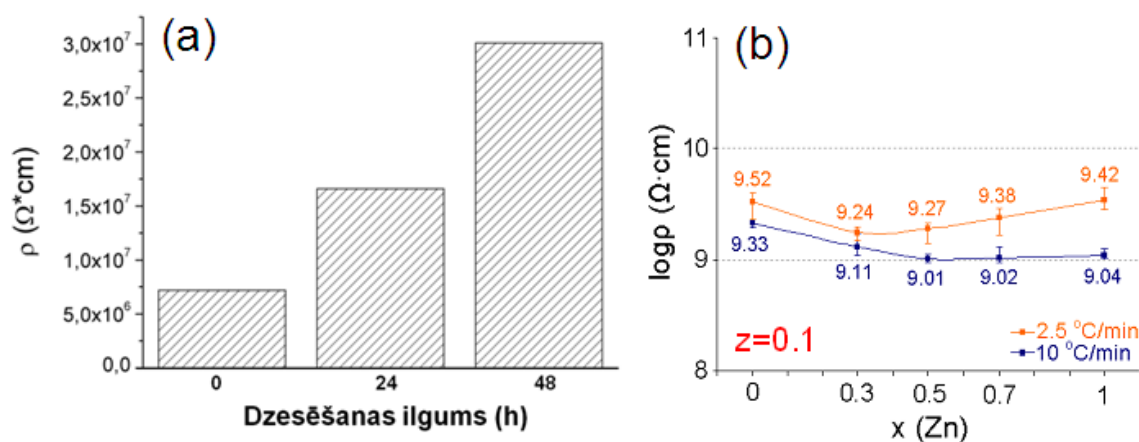
Sastāva un dzelzs stehiometrijas ietekme uz līdzstrāvas pretestību parādīta 10. att. Stehiometriskām kompozīcijām ($z=0$) pretestība pieaug, palielinot Zn^{2+} saturu. Īpatnējās elektriskās pretestības pieaugums novērojams, jo relatīvi zemās apdedzināšanas vai saķepināšanas temperatūrās irniecīgi Zn^{2+} zudumi, tādejādi līdz ar Zn^{2+} koncentrācijas pieaugšanu notiek nevis Fe^{3+} reducēšanās uz Fe^{2+} , bet gan Ni^{3+} reducēšanās uz Ni^{2+} – tātad tiek samazināta lādiņu nesēju (caurumu) koncentrācija.

Līdzstrāvas pretestība nestehiometriskiem savienojumiem, salīdzinājumā ar stehiometriskiem, pieaug kompozīcijām ar Zn jona saturu $x \leq 0,5$, bet ir zemākas kompozīcijām ar $x \geq 0,5$ (skat. 10. att.). Izmainot dzelzs stehiometriju, notiek Ni^{3+} reducēšanās uz Ni^{2+} . Kompozīcijām ar zemu niķeļa jonu saturu, pretestība samazinās, kas liecina par Fe^{2+} veidošanos – visi Ni^{3+} reducējušies uz Ni^{2+} un notikusi turpmāka Fe^{3+} reducēšanās uz Fe^{2+} . Tajā pašā laikā, pretestība, salīdzinot ar citu autoru rezultātiem, kuri izmantojuši augstākas $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_{4-\delta}$ apdedzināšanas temperatūras [2], samazinās daudz mazākā mērā.



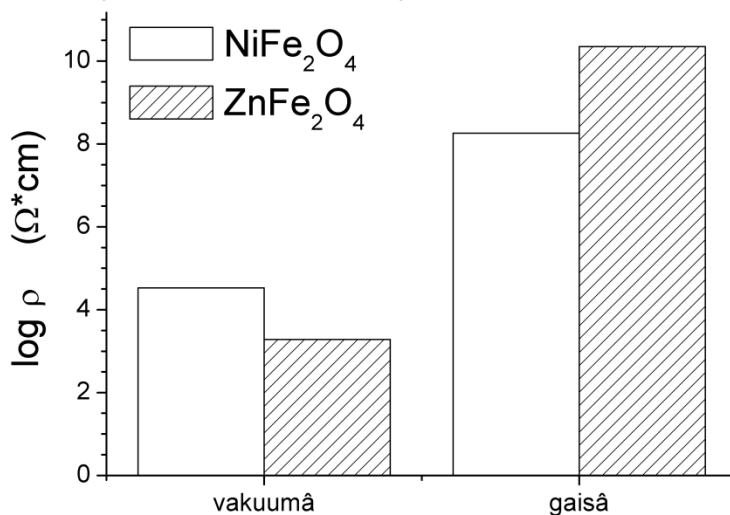
10. att. Līdzstrāvas pretestības ρ atkarība no $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2+z}\text{O}_{4-\delta}$ sastāva un stehiometrijas

Dzesēšanas ilguma ietekme uz NiFe_2O_4 un nestehiometrisku $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2,1}\text{O}_{4-\delta}$ ferītu elektrisko pretestību parādīta attiecīgi 11. a un b attēlā. NiFe_2O_4 elektriskā pretestība palielinās palielinot dzesēšanas laiku, jo notikusi Ni^{3+} reducēšanās uz Ni^{2+} , bet $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2,1}\text{O}_{4-\delta}$ pretestība pieaug, jo notikusi Fe^{2+} oksidēšanās uz Fe^{3+} .



11. att. Dzesēšanas ilguma ietekme uz (a) NiFe_2O_4 un (b) nestehiometrisku $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2,1}\text{O}_{4-\delta}$ ferītu elektrisko pretestību

Elektrisko īpašību modificēšanas nolūkos 800 °C apdedzināti paraugi tika atkārtoti apdedzināti vakuumā 1 h 800 °C. Veicot apdedzināšanu vakuumā, notiek skābekļa zudumi, jeb skābekļa vakanču veidošanās un tai sekojoša pārejas metālu jonu reducēšanās no Me^{3+} uz Me^{2+} . 12. attēlā parādīta līdzstrāvas pretestības izmaiņa $NiFe_2O_4$ un $ZnFe_2O_4$ paraugiem. Redzams, ka vakuumā apdedzināti paraugi raksturojas ar daudz zemāku pretestību. Piemēram, $ZnFe_2O_4$ ρ samazinājies par septiņām kārtām. Tāpat redzams, ka gaisā apdedzinātam $NiFe_2O_4$ ir zemāka, bet vakuumā apdedzinātam $NiFe_2O_4$ augstāka pretestība salīdzinājumā ar $ZnFe_2O_4$. Tas izskaidrojams ar to, ka apdedzinot vakuumā notikusi Ni^{3+} reducēšanās uz Ni^{2+} un tai sekojoša Fe^{3+} reducēšanās uz Fe^{2+} , kamēr $ZnFe_2O_4$ gadījumā Fe^{3+} reducēšanās notikusi jau no apdedzināšanas procesa sākuma. Tāpat iespējams pieņemt, ka $ZnFe_2O_4$ gadījumā notikusi gan Zn jonu, gan skābekļa jonu zudumi, kamēr $NiFe_2O_4$ galvenokārt novērojama tikai skābekļa jonu zudumi.

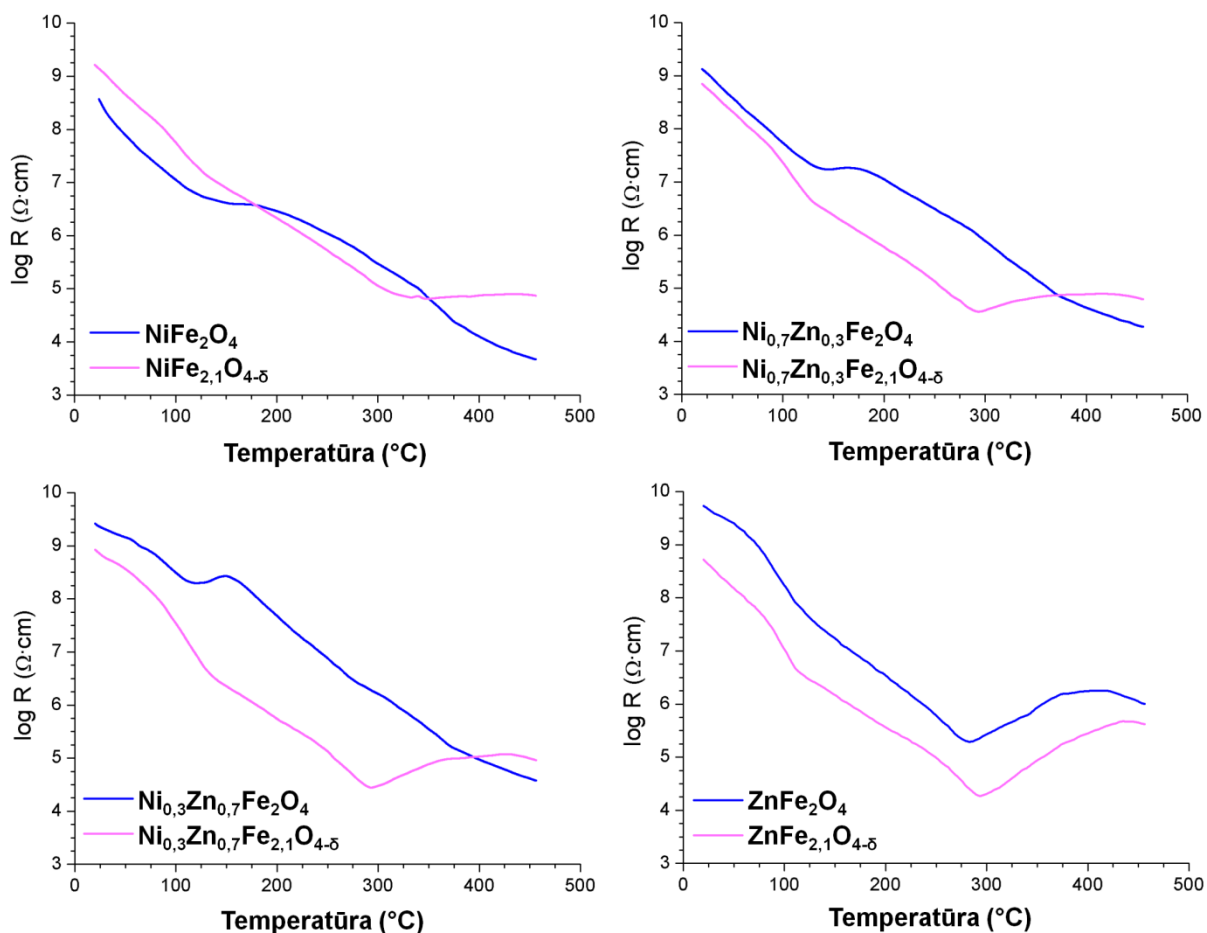


12. att. Vakuumā un gaisā apdedzinātu $NiFe_2O_4$ un $ZnFe_2O_4$ līdzstrāvas pretestība

13. attēlā parādīta īpatnējās elektriskās pretestības atkarība no temperatūras. Redzams, ka visiem savienojumiem pretestība samazinās paaugstinot temperatūru, kas liecina, ka špineļa tipa ferītiem piemīt pusvadītāju īpašības. Tajā pašā laikā, visiem iegūtajiem paraugiem ~100 °C un ~300 °C novērojama anomāla pretestības atkarība no temperatūras, kas varētu būt izskaidrojama ar dehidroksilāciju (zemākajā temperatūrā) [3] un skābekļa adsorbciju (augstākajā temperatūrā) [4].

Istabas temperatūrā uz virsmas veidojoties $-OH$ grupām (hidroksilēšanās), atbilstoši reakcijām $H_2O_{ads} + O_O^x \rightarrow 2OH$ un $OH + e' \rightarrow OH'$, no struktūras tiek saņemts elektrons, kā rezultātā pieaug n-tipa un samazinās p-tipa pusvadītāja oksīda elektriskā pretestība. Notiekot pretējam procesam paaugstinātā temperatūrā (dehidroksilācija), elektrons tiek atdots.

Paaugstinātā temperatūrā (~300 °C), notiekot skābekļa adsorbcijai, no struktūras tiek saķerts elektrons saistībā ar vienādojumu $O_2 + e^- \leftrightarrow O_2^-$ [4]. Šī procesa rezultātā n-tipa pusvadītāja pretestība pieaug, bet p-tipa pusvadītāja pretestība samazinās. No 13. attēla redzams, ka stehiometriski Ni-Zn ferīti ar cinka saturu $x \leq 0,7$ uzrāda p-tipa pusvadītāja dabu, bet $ZnFe_2O_4$ un nestehiometriski Ni-Zn ferīti uzrāda n-tipa pusvadītāja dabu.

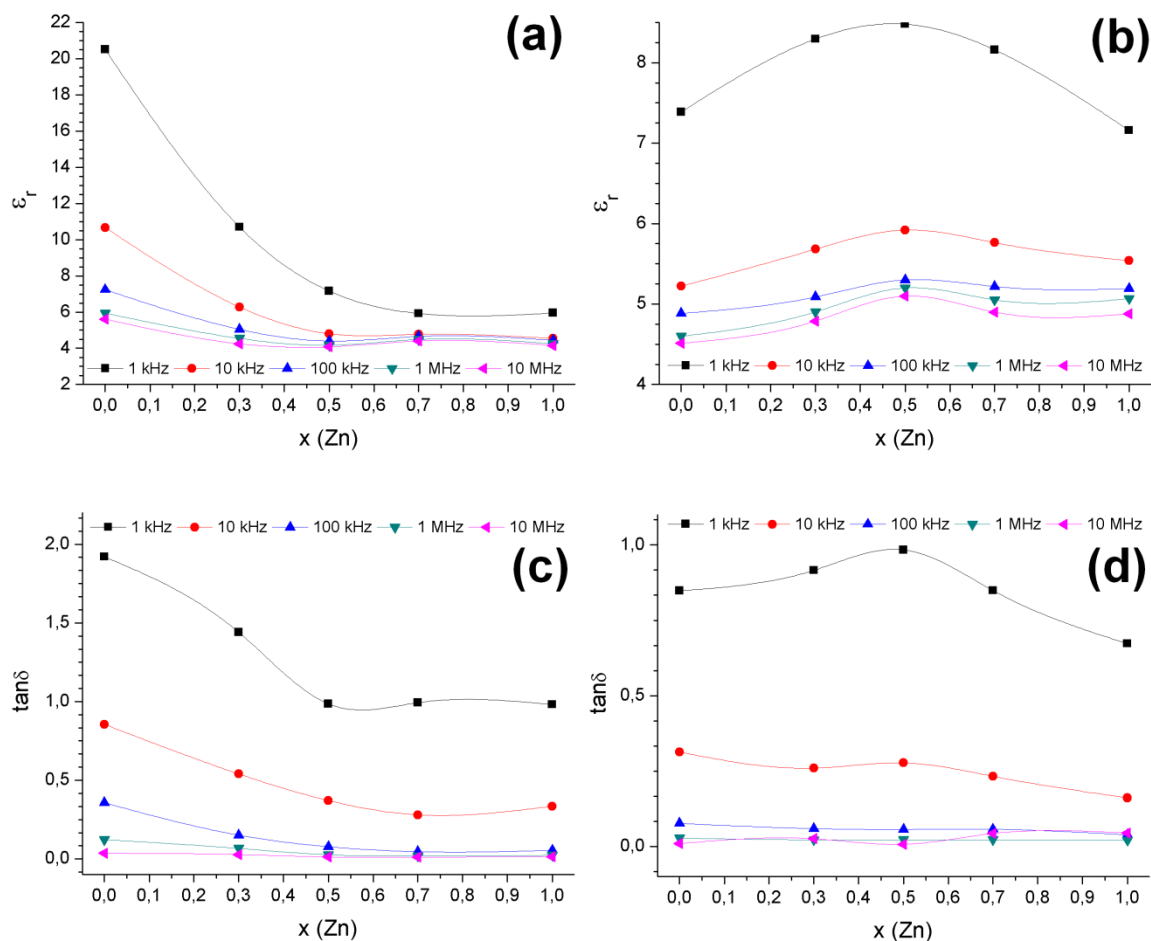


13. att. Elektriskās pretestības atkarība no temperatūras $Ni_{1-x}Zn_xFe_{2+z}O_{4-\delta}$ ferītiem.

Šādas anomālas elektriskās pretestības izmaiņas līdz ar temperatūru iespējamas tikai nano-strukturētiem materiāliem ar lielu īpatnējo virsmu un mazu graudu izmēru. Nenoliedzami šie adsorbcijas-desorbcijas procesi novērojami arī mikrostrukturētos ferītos, taču, tā kā grauda virsma aizņem tikai nelielu daļu no kopējā grauda tilpuma, šo procesu relatīvā ietekme uz elektriskajām īpašībām ir tik niecīga, ka nav nomērāma.

Dielektriskās konstantes ϵ un dielektrisko zudumu $\tan \delta$ atkarība no pieliktā lauka frekvences, sastāva un stehiometrijas parādīta 14. attēlā. ϵ un $\tan \delta$ samazinās, palielinot maiņstrāvas lauka frekvenci. Tas izskaidrojams ar materiāla polarizāciju, kas norisinās līdzīgi lādiņu pārnesei starp joniem ar atšķirīgu oksidācijas pakāpi (lokālā polarizācija), kā arī notiekot Maksvela-Vāgnera (Maxwell-Wagner) starpfāžu polarizācijai. Pieliekot elektrisko lauku,

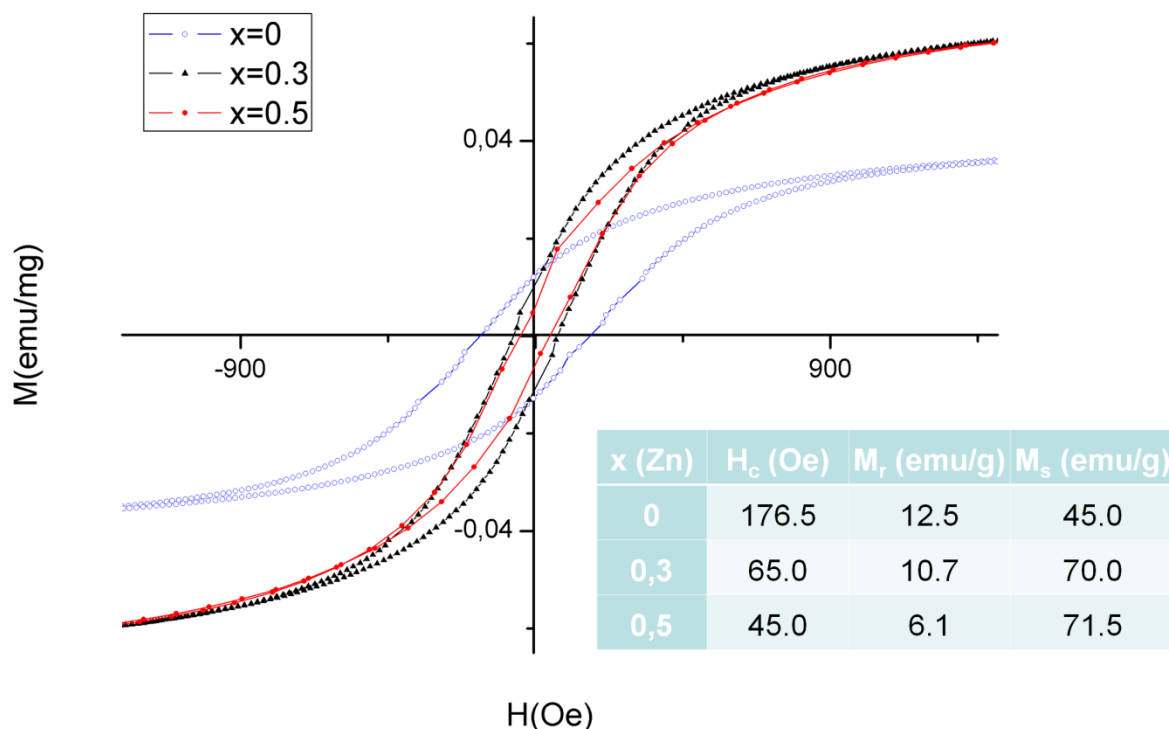
notiek lādiņu novirze, kas izraisa savienojuma polarizāciju. Palielinot lauka frekvenci, polarizācija samazinās, jo lādiņu pārnese nespēj izsekot pieliktā lauka frekvencei [5]. Tāpat savienojumi, kuri raksturojās ar lielāku līdzstrāvas vadāmību (zemāku pretestību) uzrāda augstākas dielektriskās konstantes vērtības, kas izskaidrojams ar lielāku atšķirīgas valences jonu koncentrāciju un tai sekojošu augstāku polarizāciju.



14. att. Ni-Zn ferītu dielektriskās konstantes ϵ dielektrisko zudumu $\text{tg}\delta$ atkarība no sastāva, stehiometrijas un frekvences: (a) un (b) stehiometriski, (c) un (d) nestehiometriski Ni-Zn ferīti

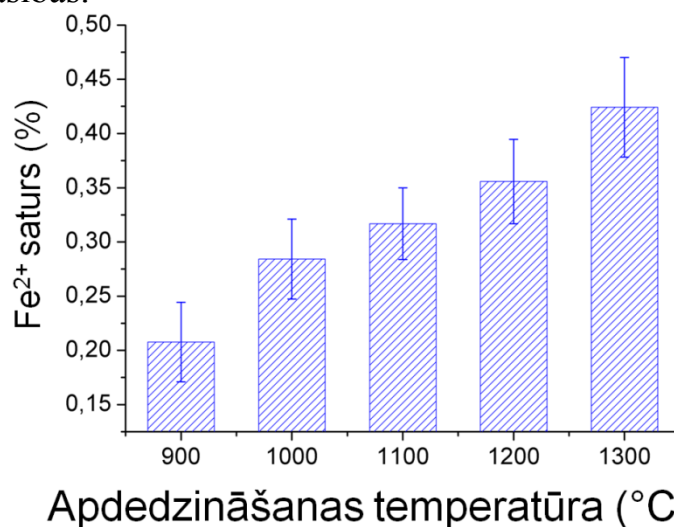
$\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnētiskās histerēzes cilpas 300 K un magnētisko īpašību raksturojošo parametru apkopojums parādītas 15. att. Redzams, ka, palielinot cinka saturu kompozīcijā, samazinās Ni-Zn ferītu koercitīvais spēks (H_C) un paliekošā (M_r) magnetizācija, bet palielinās piesātinājuma magnetizācija (M_S). Iegūtās sakarības, palielinot cinka saturu, izskaidrojamas ar Fe^{3+} pārnesei no tetraedriskā uz oktaedrisko tukšumu. Rezultātā tiek samazināts tetraedriskā un palielināts oktaedriskā tukšuma magnētiskais moments, tādējādi materiālā palielinot nekompensēto magnētisko momentu, kā arī samazinās magnētiskās mijiedarbības spēks starp tetraedriskajos un oktaedriskajos tukšumos esošajiem joniem [6]. Darba gaitā tika mērītas arī

ZnFe₂O₄ magnētiskās īpašības. Istabas temperatūrā ZnFe₂O₄ uzrādīja paramagnētiķa rakstru.



15. att. Iegūto Ni-Zn ferītu magnētiskās histerēzes cilpas un magnētiskie raksturlielumi 300 K

Ar mērķi izpētīt apdedzināšanas temperatūras ietekmi, no pašaiždegšanās reakcijas pulveriem sapresētie tabletes formas paraugi tika apdedzināti/saķepināti plašā temperatūru diapazonā no 900 °C līdz 1300 °C ar soli 100 °C. Iegūtajām kompozīcijām izvērtētas struktūras, elektriskās un dielektriskās īpašības.

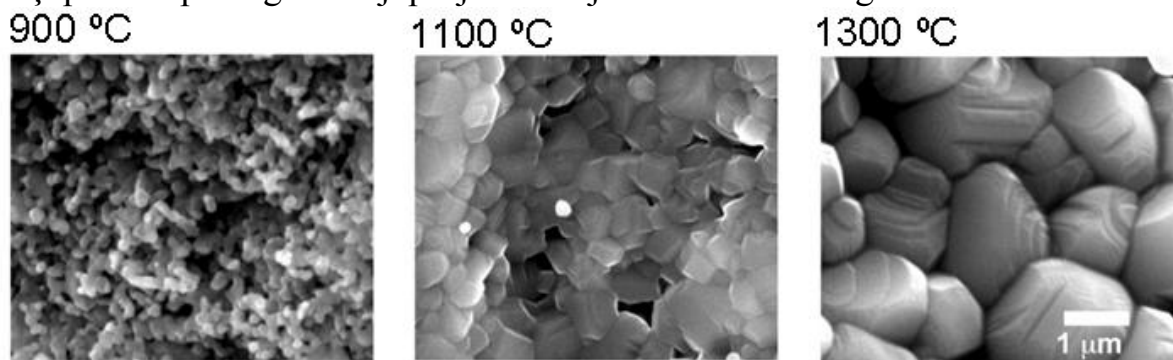


16. att. Apdedzināšanas temperatūras ietekme uz Fe²⁺ saturu Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe₂O₄ ferītā

Veicot apdedzināšanu paaugstinātā temperatūrā, netika novērotas fāžu sastāva izmaiņas – visos gadījumos tika iegūts tīrs vēlamais špineļa tipa ferīts.

Ar kvantitatīvo ķīmisko analīzi noteiktā Fe^{2+} koncentrācija atkarībā no apdedzināšanas temperatūras kompozīcijai $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ parādīta 16. attēlā. Kā redzams Fe^{2+} saturs pieaug, palielinot apdedzināšanas temperatūru, kas izskaidrojams ar Zn^{2+} zudumiem [1]. Iegūtie rezultāti ir salīdzināmi ar citu autoru rezultātiem [7].

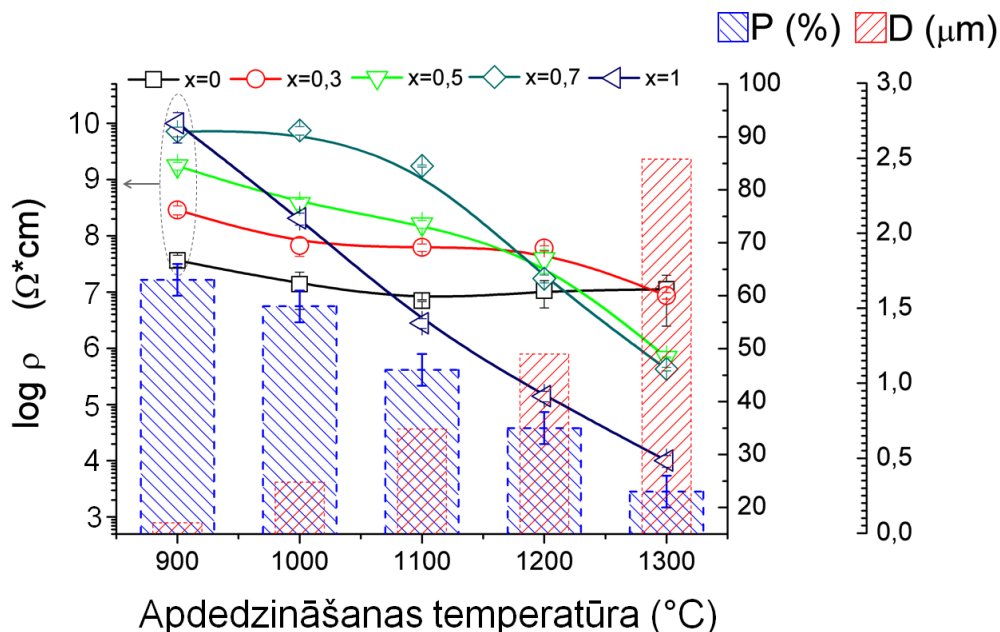
Dažādās temperatūrās saķepinātu $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_{4-\delta}$ paraugu lūzumu SEM mikrofotogrāfijas parādītas 17. attēlā. Graudu izmērs likumsakarīgi palielinās, palielinot apdedzināšanas temperatūru, kas izskaidrojams ar saķepšanas un difūzijas procesu intensificēšanos. Tāpat paraugi, kas saķepināti augstākās temperatūrās, raksturojas ar mazāku porainību. 900 °C saķepinātos paraugos vēl joprojām vērojama nanoizmēra graudu esamība.



17. att. $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_{4-\delta}$ paraugu lūzumu SEM mikrofotogrāfijas

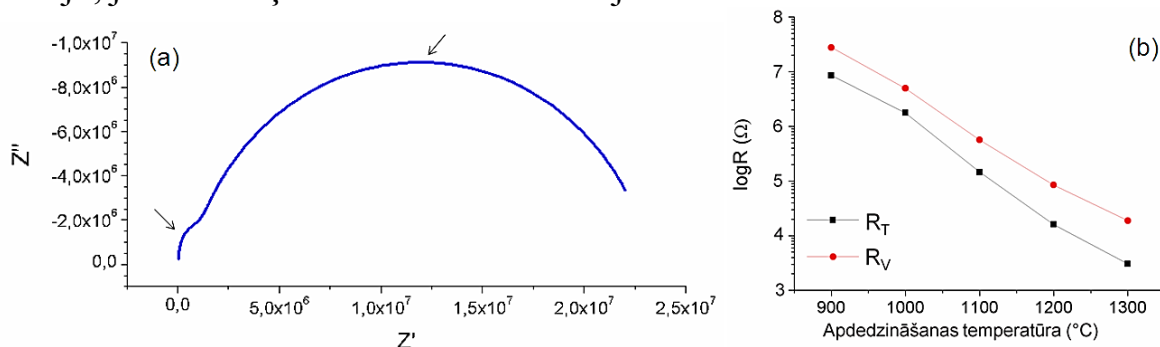
Elektriskā pretestība, porainība un graudu izmērs atkarībā no saķepināšanas temperatūras stehiometriskiem Ni-Zn ferītiem parādīts 18. attēlā. Kopumā visām kompozīcijām ar $x > 0,3$ pretestība samazinās, palielinot apdedzināšanas temperatūru, kas izskaidrojams ar porainības samazināšanos, Fe^{2+} veidošanos un graudu izmēru pieaugumu, kas savukārt materiālā izraisa graudu robežu īpatsvara samazināšanos [7]. Zināms, ka n-tipa pārejas metālu oksīdu pusvadītājiem graudu robežas raksturojas ar augstāku pretestību, jo oksidēšanās procesi, piemēram, Fe^{2+} oksidācija uz Fe^{3+} , galvenokārt notiek graudu robežā [8]. Šajā gadījumā graudu robežas uzskatāmas kā barjera elektronu plūsmai. Palielinoties graudu izmēram, samazinās graudu robežu īpatsvars struktūrā. Kompozīcijas ar augstāku cinka saturu, līdz ar saķepināšanas temperatūras paaugstināšanu, uzrāda straujāku pretestības samazināšanos, kas izskaidrojams ar lielāku cinka jonu iztvaikošanas īpatsvaru, tādējādi lielākā mērā veicinot Fe^{2+} veidošanos. Interesanti, ka $x=0$ un $x=0,3$ kompozīcijām elektriskā pretestība, palielinot saķepināšanas temperatūru, praktiski nemainās. Tas izskaidrojams ar to, ka šīm kompozīcijām varētu dominēt p-tipa vadāmība. P-tipa pārejas metālu oksīdu pusvadītājos, graudu robežu elektriskā pretestība ir zemāka nekā graudu

tilpuma pretestība. Lādiņu pārnese notiek pa graudu virskārtu. Šī iemesla dēļ graudu izmērs p-tipa pārejas metālu oksīdu pusvadītājiem elektrisko pretestību neietekmē.



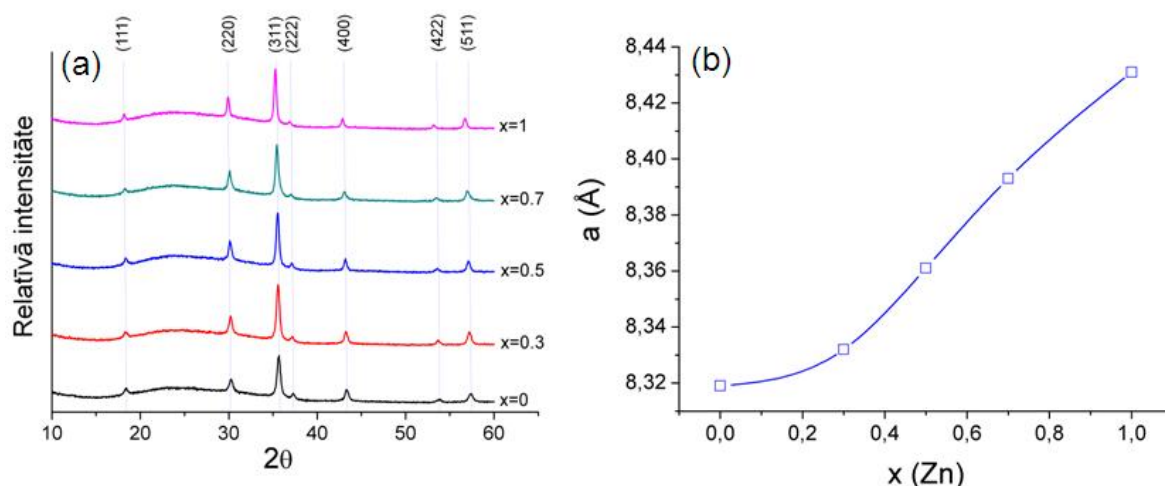
18. att. Stehiometrisku Ni-Zn ferītu elektriskās pretestības, porainības un graudu izmēru atkarība no apdedzināšanas temperatūras

Materiālā esošu atšķirīgu fāžu (graudu tilpuma un robežas) elektriskās īpašības noteiktas, izmantojot impedances spektroskopiju. Polikristālisks materiāls, kas sastāv no divām atsevišķām fāzēm, uz kompleksās impedances spektra var attēloties kā divi pusapļi (skat. 19. (a) att.). No kompleksās impedances spektriem noteiktā $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_{4-\delta}$ graudu tilpuma un virsmas pretestības atkarība no apdedzināšanas temperatūras parādīta 19. (b) attēlā. Kā redzams, gan graudu virsmas, gan tilpuma pretestība samazinās, palielinot apdedzināšanas temperatūru, tāpat graudu virsma salīdzinājumā ar graudu tilpumu raksturojas ar augstāku pretestību. Graudu robežā pie virsmas notiek intensīvāka divvērtīgā dzelzs jona oksidācija uz trīsvērtīgo – samazinās lādiņu nesēju, jeb skābekļa vakanču koncentrācija.



19. att. (a) Kompleksās impedances spektrs 900 °C saķepinātam $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_{4-\delta}$ un (b) graudu virsmas (R_V) un tilpuma (R_T) elektriskās pretestības vērtības dažādās temperatūrās saķepinātiem $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_{4-\delta}$

Ferītu materiālus augstfrekvences tehnikā izmanto jau vairākas desmitgades, bet veicot elektroiekārtu (piemēram, klēpj datoru vai viedtālrunu) izmēru, svāra, enerģijas patēriņa un lietderības optimizāciju, pēdējā laikā radies pieprasījums pēc ferītu plānām kārtiņām (biezums < 1 μm). Tajā pašā laikā informācija par ferītu plānām kārtiņām nav tik plaši pieejama, un visas šo materiālu priekšrocības attiecībā pret monolītmateriāliem nav pilnībā noskaidrotas. Šī iemesla dēļ, darba gaitā, izmantojot izsmidzināšanas pirolīzes metodi, tika iegūtas un pētītas arī $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ plānās kārtiņas uz stikla substrāta. 20. (a) attēlā redzamas iegūtās rentgenstaru difraktogrammas dažāda sastāva Ni-Zn ferītu plānajām kārtiņām. Rezultāti apstiprina, ka veidojušies špineļa tipa ferīti. Režģa konstante „a” (skat. 20. (b) att.) tā pat kā iepriekš iegūtajiem Ni-Zn ferītu pulverveida produktiem palielinās, palielinot cinka saturu.

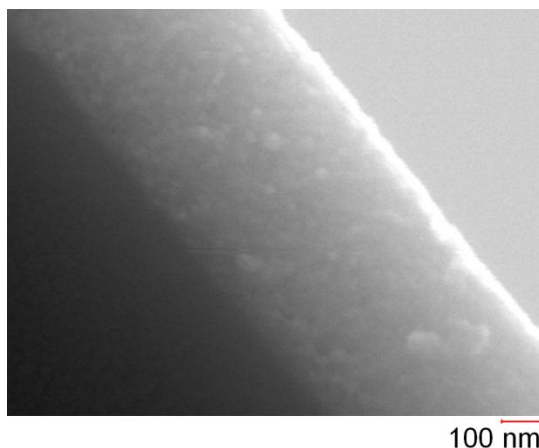


20. att. (a) $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ plāno kārtiņu difraktogrammas un (b) režģa konstantes atkarība no cinka satura.

21. attēlā redzamas ZnFe_2O_4 kārtiņas šķērsgriezums. Kopumā iegūto kārtiņu biežums dažādiem sastāviem ir ~500 nm. No mikrofotogrāfijām bija iespējams arī secināt, ka kārtiņas ir blīvas, labi saistītas pie substrāta virsmas – nav novērojama to atslāņošanās, kā arī ir polikristāliskas.

Dažādu plāno kārtiņu struktūras, elektrisko un dielektrisko īpašību apkopojums parādīts 3. tabulā. No tabulas redzams, ka kārtiņu īpatnējā elektriskā pretestība palielinās, palielinot cinka saturu. Izsmidzināšanas pirolīzes procesā izmantotā temperatūra (500°C) ir zema, tāpēc cinka zudumi un tam sekojoša pretestības samazināšanās nav novērojama. Iegūtais elektriskās pretestības izmaiņas raksturs, palielinot cinka saturu kompozīcijā, korelē ar 800°C apdedzinātu Ni-Zn ferītu elektriskās pretestības maiņu. Tajā pašā laikā, neskatoties uz plāno kārtiņu blīvo mikrostruktūru, to elektriskā pretestība ir augsta. No praktiskā viedokļa ir svarīgi iegūt blīvus Ni-Zn ferītus

ar augstu elektrisko pretestību, jo poru klātbūtne materiālā samazina magnētisko uzņēmību.



21. att. Ar izsmidzināšanas pirolīzi iegūtas $ZnFe_2O_4$ kārtiņas šķērs griezumā

3. tabula

Plāno $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ kārtiņu īpašības: D_k – kārtiņas biezums, R_A – vidējais virsmas raupjums, d_0 – kristalītu izmērs, a – režģa parametrs, E_g – tiešās aizliegtās zonas enerģija, ρ_x - teorētiskais blīvums, ρ – īpatnējā elektriskā pretestība, $tg\delta$ – dielektriskie zudumi.

x	D_k , nm	R_A , nm	d_0 , nm	a, Å	E_g , eV	ρ_x , g/cm ³	ρ , Ω·cm	100 kHz
								tgδ
0	~400	61 ± 2	18,8	8,319	1,90	5,41	4,12·10 ⁶	0,024
0.3	~600	67 ± 2	22,5	8,332	2,10	5,42	1,22·10 ⁷	0,020
0.5	~500	36 ± 2	23,3	8,361	2,30	5,40	2,66·10 ⁸	0,019
0.7	~550	44 ± 2	22,9	8,393	2,52	5,37	1,04·10 ⁹	0,015
1	~500	35 ± 2	29,0	8,431	2,70	5,34	1,82·10 ¹⁰	0,011

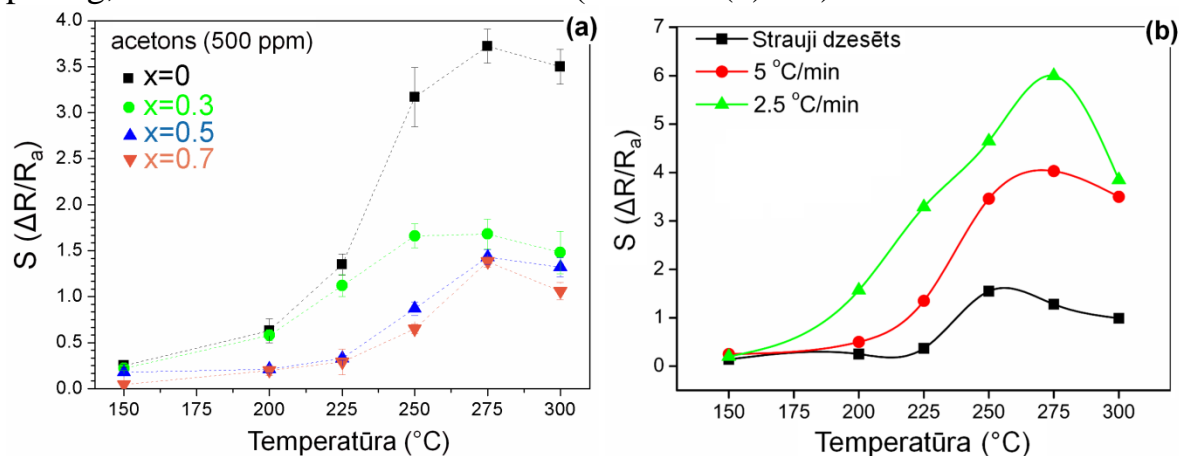
Iegūtajām Ni-Zn ferītu plānajām kārtiņām $tg\delta$ vērtības (skat. 3. Tabulu) samazinās palielinot Zn saturu kompozīcijā, kas izskaidrojams ar lokālās polarizācijas samazināšanos. Kā redzējām no līdzstrāvas pretestības mērījumiem, palielinoties Zn saturam Ni-Zn ferītu elektriskā pretestība pieaug, kas liecina par zemāku lādiņu nesēju, jeb atšķirīgas valences jonu pāra, piemēram, Fe^{2+} un Fe^{3+} koncentrāciju. Jāatzīmē, ka plāno kārtiņu $tg\delta$ vērtības, par spīti blīvajai mikrostruktūrai ir daudz zemākas, salīdzinot ar monolītiem Ni-Zn ferītu polikristāliskiem materiāliem [9]. Tas izskaidrojams ar monolīto materiālu salīdzinoši augstāko iegūšanas temperatūru, kā rezultātā pieaug lādiņu nesēju koncentrācija, un tajos sastopamo struktūras nehomogenitāti, proti, augstu graudu robežu un tilpuma elektriskās pretestības atšķirību, kā arī poru klātbūtni. Tajā pašā laikā iegūtās $tg\delta$ vērtības ir salīdzināmas ar literatūrā atrodamām vērtībām Ni-Zn ferītu plānajām kārtiņām,

piemēram, ar elektroforēzes metodi iegūtiem $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ planāriem induktoriem [10].

Metālu oksīdu pusvadītāju gāzes jutība ir tieši saistāma ar savienojumu elektriskajām īpašībām. Iepriekš redzējām, ka Ni-Zn ferītu elektriskās īpašības ir samērā viegli variējamas ļoti plašās robežās, tāpēc darbā vislielākā uzmanība pievērsta Ni-Zn ferītu gāzes sensoru izveidei un jutības izpētei. Jāmin, ka gāzes jutības novērtēšanas mērījumi ir derīgi arī špineļa tipa ferītu elektrisko īpašību dziļākai izpratnei.

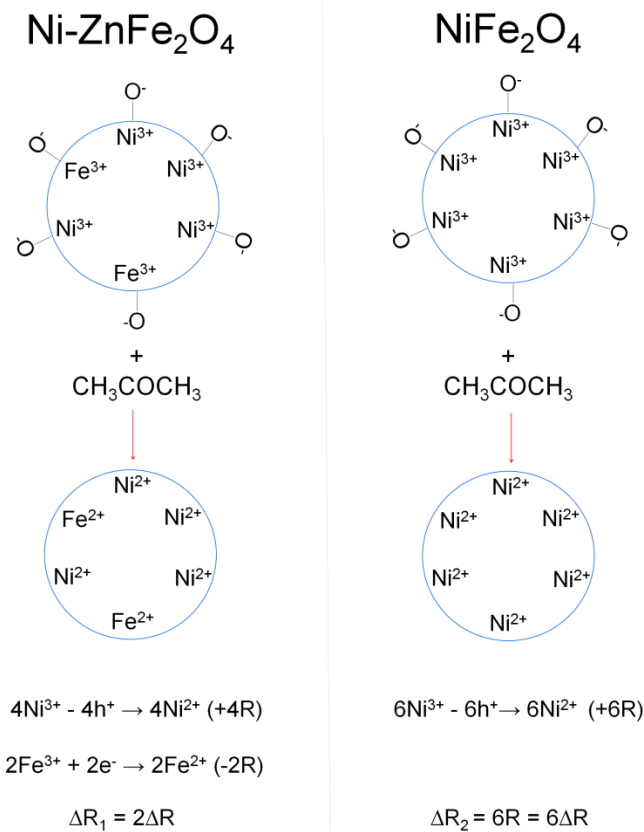
Darba gaitā pētīta cinka jona un dzesēšanas apstākļu ietekme uz NiFe_2O_4 jutību un dzelzs jona saturs ietekme uz Ni-, Ni-Zn un Zn ferītu gāzes sensoru īpašībām, kā arī novērtēta graudu izmēru ietekme uz jutību. Gāzu jutība pētīta arī ZnFe_2O_4 plānajām kārtiņām.

NiFe_2O_4 jutība samazinās, palielinot Zn^{2+} saturu (skat. 22. (a) att.), bet pieaug, samazinot dzesēšanas ātrumu (skat. 22. (b) att.).



22. att. $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ jutības atkarība no temperatūras attiecībā pret acetona tvaikiem (koncentrācija 500ppm)

NiFe_2O_4 jutības samazināšanās Zn jona pievienošanas rezultātā saistāma ar Ni^{2+} koncentrācijas samazināšanos un Fe^{3+} pieaugumu oktaedriskajā tukšumā. Tas rada Fe^{2+} veidošanās iespēju. Tā kā Fe^{3+} reducēšanās uz Fe^{2+} ir pretējs process Ni^{2+} oksidācijai, tad cinka jona pievienošana kavē skābekļa adsorbciju uz niķeļa ferīta gāzes sensora materiāla graudu virsmas. Tāpat gāzei mijiedarbojoties ar hemisorbēto skābekli tiek izsaukta Ni^{3+} reducēšanās uz Ni^{2+} un elektriskās pretestības pieaugums, bet Fe^{3+} reducēšana uz Fe^{2+} - nosaka elektriskās vadāmības pieaugumu, tādējādi dodot mazāku summāro elektriskās pretestības izmaiņu. Reducēšanās procesa, jeb gāzes un skābekļa mijiedarbības laikā materiālā notiekošie procesi un ietekme uz pretestību (R) shematiski parādīta 23. attēlā.



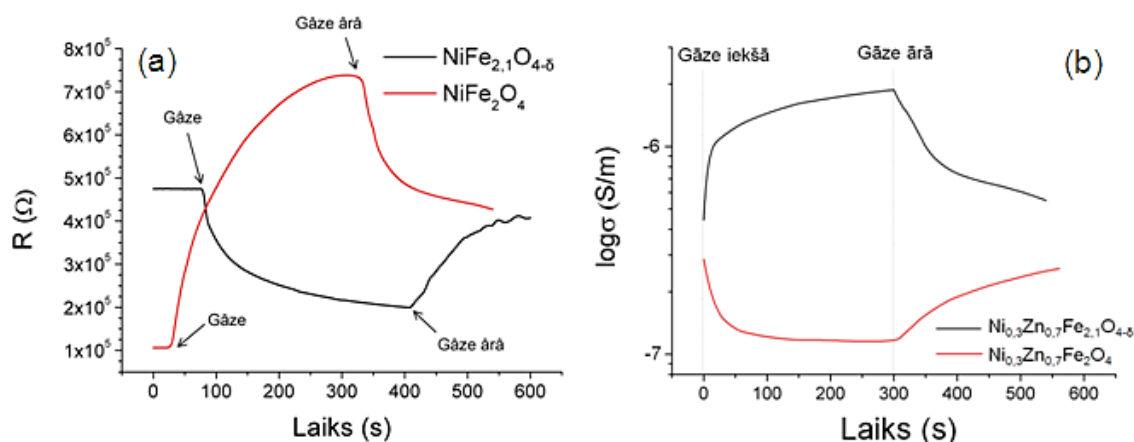
$$\Delta R_1 < \Delta R_2$$

23. att. Detektējamās gāzes un skābekļa mijiedarbības laikā materiālā notiekošie jonu reducēšanās procesi un ietekme uz pretestību (R)

NiFe₂O₄ jutības paaugstināšanās, samazinot dzesēšanas ātrumu, skaidrojama ar katjonu vakanču koncentrācijas samazināšanos, veicot lēnu dzesēšanu pēc apdedzināšanas. Temperatūrā, kas tuva apdedzināšanas temperatūrai, Ni²⁺ ir tieksme piesaistīt papildus skābekli, kas iespiežas kristāliskajā režģī. Šajā gadījumā NiFe₂O₄ var atainot ar formulu (NiO_δ)·Fe₂O₃, kur δ > 1. Režģa elektroneitralitātes atjaunošanai Me²⁺ maina oksidācijas pakāpi uz Me³⁺. Veicot strauju dzesēšanu, šis stāvoklis tiek iesaldēts. Lēnas dzesēšanas laikā sistēma tiecas ieņemt sākotnējo stāvokli (δ → 1). Strauji dzesētiem paraugiem struktūrā ir lielāks Ni³⁺ saturs, kas špineļa struktūrā nevar oksidēties par Ni⁴⁺ un līdz ar to arī nav spējīgs no apkārtējās vides ķīmiski saistīt skābekli reakcijai ar detektējamo savienojumu. Lēni dzesētiem NiFe₂O₄ materiāliem sastāvā ir augstāka Ni²⁺ koncentrācija. Ni²⁺ ir spējīgs mainīt valenci uz Ni³⁺, tātad var ķīmiski saistīt skābekli.

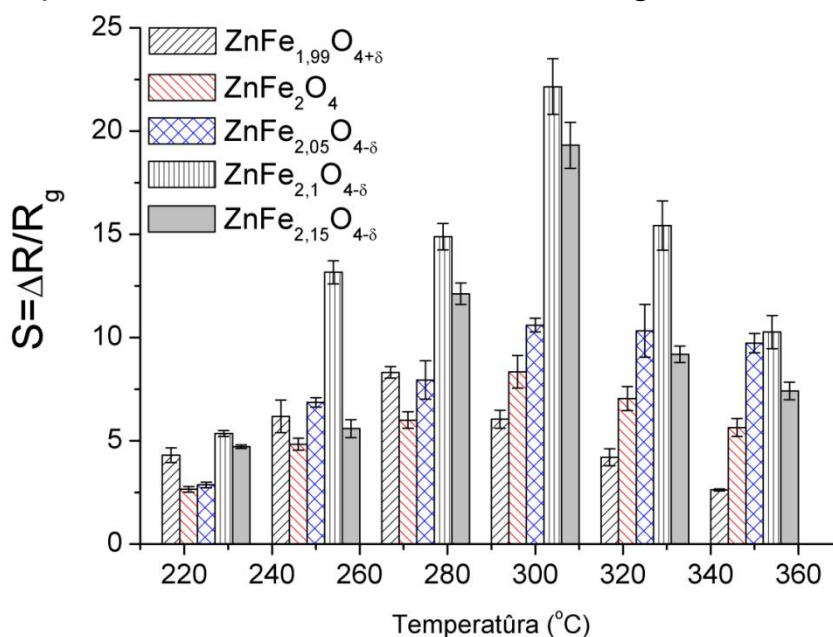
Izmainot dzelzs jona saturu, iespējams izmainīt ferīta savienojuma pusvadītāja dabu (skat. 24. att.) vai paaugstināt jutību (skat. 25. att.). Dzelzs jona pievienošana, jeb ievadīšana sastāvā pārākumā, rada skābekļa vakances un izjauc režģa elektroneitralitāti, kuras atjaunošanai Me³⁺ reducējas uz Me²⁺.

Šo procesu izsakot ar Krogera-Vinka izteiksmi iespējams uzrakstīt $2xFe_{Fe}^{3\bullet} \rightarrow 2xFe_{Fe} + 3xV_o^{2\bullet} + 6Me_{Me}'$.



24. att. Elektriskās pretestības maiņas raksturs ievadot un izvadot kamerā 500 ppm acetonu 275 °C: (a) stehiometriskam un nestehiometriskam niķeļa ferītam, (b) stehiometriskam un nestehiometriskam $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$

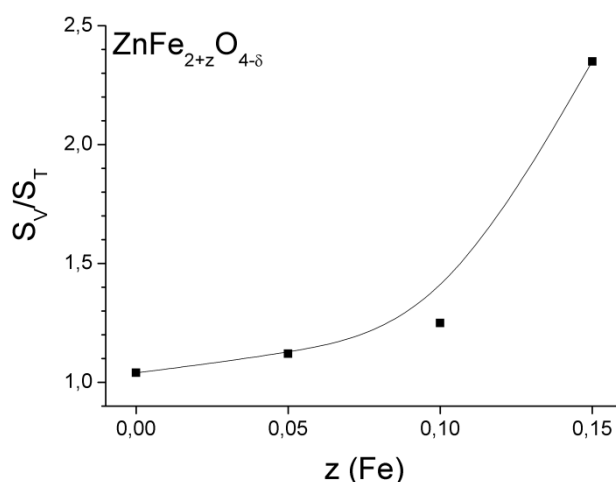
Piemēram, $NiFe_2O_4$ ferīta pusvadītāja daba mainās no p-tipa uz n-tipu, jo visi Ni^{3+} reducējas par Ni^{2+} un daļēji notikusi Fe^{3+} reducēšanās uz Fe^{2+} . Šī iemesla dēļ materiālā vairs nenotiek caurumu, bet gan elektronu pārnese.



25. att. $ZnFe_{2\pm z}O_4$ jutība atkarībā no dzelzs jona satura un temperatūras

Tā kā n-tipa pusvadītāja īpašības visā temperatūru intervālā uzrādīja tikai $ZnFe_2O_4$, tad tam dzelzs stehiometrijas ietekme uz jutību tika pētīta, variējot dzelzs jonu saturu plašās robežās ($ZnFe_{2.1}O_{4-\delta}$, kur $z = 0; 0,05; 0,1$ un $0,15$). Kā redzams 25. attēlā, sastāvi ar dzelzs jona pārākumu visā testēšanas temperatūru diapazonā uzrāda augstāku jutību, kā arī jutība palielinās,

palielinot z līdz 0,1 un tad samazinās. Jūtības paaugstinājums, palielinot dzelzs jonu saturu līdz 0,1 ieskaitot, skaidrojams ar Fe^{2+} un Fe^{3+} pāra, jeb skābekļa vakanču koncentrācijas pieaugumu, tādējādi veicinot skābekļa adsorbciju uz graudu virsmas. Jūtības samazināšanās, ja $z > 0,1$ novērojama, pateicoties tam, ka samazinās uz grauda virsmas esošā pārejas slāņa aizņemtā tilpums, ko pierādīja impedances spektroskopijas rezultāti. Pielāgojot Ninkvista līknes, jeb komplekso impedances spektru, kas iegūts gaisā un etanola tvaikos 300°C , bija iespējams atsevišķi izteikt grauda tilpuma un robežas pretestības izmaiņu un līdz ar to jutību etanola ievadīšanas rezultātā. Par strauju pārejas slāņa biezuma samazināšanos, ja $z > 0,1$ liecināja graudu virsmas un tilpuma jutības attiecības straujš pieaugums dotajam satāvam (skat. 26. att.).



26. att. Grauda virsmas jutības attiecība pret tilpuma jutību atkarībā no dzelzs jona satura ZnFe_2O_4 ferītā. Jūtība noteikta attiecībā pret etanolu (tvaiku koncentrācija 500 ppm) 300°C

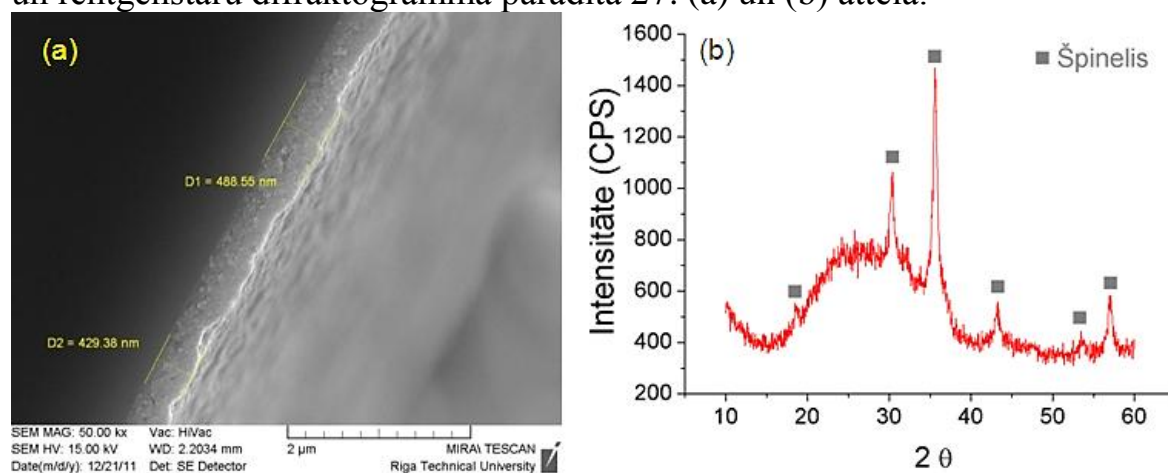
Veicot mērījumus, novērots, ka visiem pētītajiem ferītu savienojumiem palielinoties temperatūrai jutība pieaug, līdz sasniedz maksimumu, un tad samazinās. Šāds jutības izmaiņas raksturs novērojams visiem metālu oksīdu pusvadītāju gāzes sensoriem. Pieaugums izskaidrojams ar ķīmiski adsorbētā skābekļa un no struktūras piesaistīto elektronu daudzuma pieaugumu, notiekot sekojošām mijiedarbībām: $\text{O}_2(\text{gāze}) \rightarrow \text{O}_2(\text{adsorbēts}) \rightarrow \text{O}_2^-(\text{adsorbēts}) \rightarrow 2\text{O}^-(\text{adsorbēts}) \rightarrow \text{O}^{2-}(\text{adsorbēts})$ [3]. Jūtības samazināšanās augstākā temperatūrā (virs 275°C) skaidrojama ar uz grauda virsmas ķīmiski adsorbētā skābekļa stabilitātes samazināšanos. Temperatūru, kurā novērojama augstākā jutība, sauc par sensora darba temperatūru.

Jāpiezīmē, ka visos gadījumos tika pētīta arī gāzes sensoru paraugu mikrostruktūra. Noskaidrots, ka sastāvs, stehiometrija un dzesēšanas ātrums būtisku ietekmi uz mikrostruktūru neatstāj. Tāpat paraugiem tika izvērtēta selektivitāte, kas visiem savienojumiem, kā jau metālu oksīdu gāzes sensoriem ierasts, bija zema. Mērot atbildes-atjaunošanās reakcijas laikus, noskaidrojās,

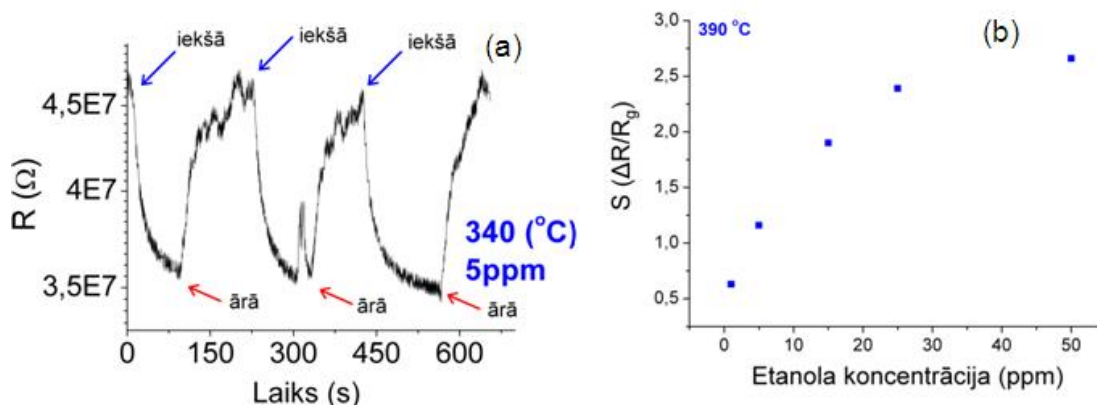
ka tie attiecīgi pārsniedz 2 un 5 minūtes, kas uzskatām par ilgu. Tajā pašā laikā strauja pretestības izmaiņa novērojama jau no pirmajām mērījumu sekundēm (kā vienu no piemēriem skatīt 24. att.). Lēnais atbildes un atjaunošanās reakcijas raksturs novērojams pateicoties tabletes veida sensora elementa relatīvi lielā tilpuma.

Atsevišķi tika pētīta arī graudu izmēru ietekme uz jutību, un noskaidrots, ka jutība samazinās palielinoties graudu izmēram, jo samazinās īpatnējās virsmas laukums.

Nobeigumā jutības un atbildes-atjaunošanās reakcijas laiku uzlabošanas nolūkos ar izmidzināšanas pirolīzi uz komerciāli pieejamas sensoru pamatnes (skat. 4. att.) tika izveidota $ZnFe_2O_4$ plāna kārtiņa. Tās SEM mikrofotogrāfija un rentgenstaru difraktogramma parādīta 27. (a) un (b) attēlā.



27. att. $ZnFe_2O_4$ gāzes sensora plānās kārtiņas SEM mikrofotogrāfija (a) un rentgenstaru difraktogramma (b)



28. att. (a) $ZnFe_2O_4$ plānās kārtiņas sensora elementa pretestības izmaiņa, to vairākkārtīgi ievadot kamerā ar etanola koncentrāciju 5 ppm un izņemot ārā un (b) jutības atkarība no etanola koncentrācijas

28. (a) attēlā parādīta sensora elementa pretestības izmaiņa to vairākkārtīgi ievadot kamerā ar etanolu (tvaiku koncentrācija 5 ppm) un izņemot ārā. Redzams, ka sensors uzrāda n-tipa pusvadītāja dabu, pilnīgi

atgriezenisku detektēšanas procesu un ātru atbildes un atjaunošanās reakcijas raksturu, salīdzinot ar tabletes veida paraugiem. 28. (b) attēlā parādīta sensora jutības atkarība no etanola koncentrācijas. Redzams, ka sensors spējīgs detektēt etanolu pat pie 1 ppm koncentrācijas, kas uzskatāma par ļoti zemu. Tāpat jutības piesātināšanās vērojama jau pie 50 ppm. Salīdzinājumam, tabletes veida sensoram piesātinājums nebija novērojams pat koncentrācijā 7000 ppm.

Vispārīgi secinājumi

1. Darba gaitā noskaidrots, ka izmantojot SGPM un veicot sekojošu apdedzināšanu temperatūrā, kas nav zemāka par 700 °C, iespējams iegūt augstas tīrības Ni-Zn ferītu nanomateriālus.
2. Nanostrukturētu Ni-Zn ferītu lādiņu nesēju koncentrācija, pretēji mikrostrukturētiem Ni-Zn ferītiem, samazinās palielinot cinka jonu saturu kompozīcijā, kas liecina par lādiņu nesēju rekombināciju, jeb savienojumā notiekošajiem oksidēšanās-reducēšanās procesiem.
3. Veidojot nanostrukturētus $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ar dzelzs jonu pārākumu iespējams panākt pretestības pieaugumu, ja $x < 0,5$ vai samazinājumu, ja $x > 0,5$, kas skaidrojams ar lādiņu rekombināciju ($x < 0,5$) vai koncentrācijas pieaugumu ($x > 0,5$).
4. Mērot elektriskās pretestības atkarību no temperatūras, nanostrukturētiem ferītiem atsevišķās temperatūrās novērojams anomāls elektriskās pretestības izmaiņas raksturs, kas liecina par materiāla mijiedarbību ar apkārtējās vides mitrumu un skābekļa adsorbciju. Pierādīts, ka atkarībā no pretestības anomalitātes rakstura iespējams noteikt pusvadītāja dabu.
5. Nanostrukturētu ferītu dielektriskās īpašības korelē ar līdzstrāvas elektriskās pretestības mērījumiem, kā arī liecina, ka nanostrukturētos Ni-Zn ferītos mazākā mērā izpaužas Maksvela-Vāgnera un lokālā polarizācija.
6. Palielinot apdedzināšanas temperatūru, pieaug graudu izmērs, Fe^{2+} saturs un samazinās porainība. Tā rezultātā n-tipa ferītiem novērojams elektriskās pretestības samazinājums par vairākām kārtām, bet p-tipa ferītiem pretestība nemainās, kas liecina, ka starp graudiem neveidojas barjeras lādiņu pārnesei.
7. Izmantojot izsmidzināšanas pirolīzi, iegūtas ~500 nm biezas nanostrukturētas, bez citu fāžu piemaisījumiem Ni-Zn ferītu plānās kārtiņas. Par to liecina rentgenstaru difraktometrijas rezultāti un rentgenstaru fluorescences analīze. Plāno kārtiņu elektriskās pretestības izmaiņas raksturs vienāds ar zemās temperatūrās iegūtiem Ni-Zn ferītiem, kas apstiprina rekombinācijas procesu norisi.
8. Ferītu gāzes sensoru jutība atkarīga no dzesēšanas ātruma, sastāva un stehiometrijas. Jutības izmaiņas raksturs galvenokārt saistīts ar skābekļa un katjona vakanču koncentrācijas izmaiņām.

9. Augstākā jutība pret oglekļa dioksīda tvaikiem sasniegta nestehiometriskam $\text{ZnFe}_{2,1}\text{O}_{4\pm\delta}$, kas bija vairāk kā divas reizes augstāka par stehiometriskā ZnFe_2O_4 jutību. Palielinot dzelzs jonu pārākumu vēl vairāk, jutība samazinās. Izmantojot impedances spektroskopiju noskaidrots, ka jutība pieaug, jo palielinās lādiņu nesēju, jeb skābekļa vakanču koncentrācija. Novērotais jutības samazinājums dzelzs jonu pārākumu palielinot virs kādas noteiktas vērtības, saistīts ar grauda pārejas slāņa aizņemtā tilpuma samazinājumu. No tā izriet, ka lai sasniegtu vienlīdz augstu jutību, nepieciešams iegūt līdzsvara stāvokli starp lādiņu nesēju koncentrāciju un pārejas slāņa biezumu.
10. Iegūti augsti jutīgi ZnFe_2O_4 plāno kārtiņu gāzes sensori, kas izmantojami organisku savienojumu tvaiku detektēšanā pat pie 1 ppm koncentrācijas.

AIZSTĀVĀMĀS TĒZES

1. Nanostrukturētu Ni-Zn ferītu līdzstrāvas elektriskā pretestība Zn^{2+} satura palielināšanas rezultātā pieaug, jo notiek lādiņu nesēju koncentrācijas samazināšanās, ko izraisa Ni^{3+} reducēšanās uz Ni^{2+} .
2. Nanostrukturētu Ni-Zn ferītu pusvadītāja dabu iespējams noteikt, mērot līdzstrāvas elektriskās pretestības atkarību no temperatūras.
3. Izmantojot impedances spektroskopiju, izstrādāta oriģināla metode ferītu gāzes sensoru jutības izmaiņas iemeslu izziņai, kas balstīta uz graudu robežu un tilpuma gāzes jutības noteikšanu un savstarpējās attiecības salīdzināšanu dažādiem sastāviem.
4. Dzelzs jonu pārākuma palielināšana līdz noteiktai koncentrācijai Zn ferītā palielina jutību, jo nodrošina līdzsvara stāvokļa sasniegšanu starp lādiņu nesēju, jeb skābekļa vakanču koncentrāciju un pārejas slāņa aizņemto tilpumu graudu robežās.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Gul I.H., Ahmed W., Maqsood A. Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Zn ferrite synthesis by co-precipitation route// Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2008. – Nr. 320. – 270. – 275. lpp.
2. Van Uitert L.G. Dielectric properties of conductivity in ferrites// Proceedings of the IRE – 1956. – Nr. 1. – 1294. – 1303. lpp.
3. Giber J., Perczel I.V., Gerblinger J., Lampe U., Flischer M. Coadsorption and cross sensitivity on high temperature semiconducting metal oxides: water effect on the coadsorption process// Sensors and Actuators B-Chemical – 1994. – Nr. 18. – 19. – 113. – 118. lpp.

4. Tianshu Z., Hing P., Jiancheng Z., Lingbing K. Ethanol-sensing characteristics of cadmium ferrite prepared by chemical coprecipitation. *Materials Chemistry and Physics* – 1999. – Nr. 61 – 192. – 198. lpp.
5. Mohan G.R., Ravinder D., Reddy A.V.R., Boyanov B.S. Dielectric properties of polycrystalline mixed Ni-Zn ferrites// *Materials Letters* – 1999. – Nr. 40. – 39. – 45. lpp.
6. Verma A., Goel T.C., Mendiratta R.G., Kishan P. Magnetic properties of nickel-zinc ferrites prepared by the citrate precursor method// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2000. – Nr. 208. – 13. – 19. lpp.
7. Parvatheeswara R.B., Rao K.H. Effect of sintering conditions on resistivity and dielectric properties of Ni-Zn ferrites// *Journal of Materials Science* – 1997. - Nr. 32. - 6049. - 6054. lpp.
8. Fang C., Zhou D.X., Gong S.P. Voltage effect in PTCR ceramics: Calculation by the method of tilted energy band// *Physica B* – 2010. – Nr. 405. – 852. – 856. lpp.
9. Atif M., Nadeemb M., Grossingera R., Turtelli S. R. Studies on the magnetic, magnetostrictive and electrical properties of sol-gel synthesized Zn doped nickel ferrite// *Journal of Alloys and Compounds* – 2011. – Nr. 509. – 5720. – 5724. lpp.
10. Lee J.J., Hong Y.K., Bae S., Park J.H., Jalli J., Abo G.S., Syslo R., Choi B.C., Donohoe G.W. High-Quality Factor Ni-Zn Ferrite Planar Inductor// *IEEE Transactions on Magnetics* – 2010. – Nr. 46. – 2417. – 2420. lpp.

AUTORA PUBLIKĀCIJAS

Raksti žurnālos un zinātnisko rakstu krājumos

1. A. Šutka, G. Mežinskis. Characterization of sol-gel auto-combustion reaction and attained products. *Material Science and Applied Chemistry*. Vol. 22 (1), 2010, pp. 51-56. ISSN 1407-7353.
2. A. Šutka, G. Mežinskis, A. Plūdonis, I. Juhņēviča. Synthesis and Analysis of Spinel Type Ferrite Nanoparticles. *Latvian Journal of Chemistry*. 2010. Nr. 1. 17-25 lpp. ISSN 0868-8249.
3. A. Sutka, G. Mezinskis, A. Pludons. Preparation of dissimilar ferrite compounds by sol-gel auto-combustion method. *CHEMINĒ TECHNOLOGIJA*. 2010. Nr. 1 (54) pp. 41-46. ISSN 1392-1231.
4. A. Shutka, G. Mezinskis, A. Pludons, S. Lagzdina. Structural and electric properties of nanostructured spinels ferrites obtained by auto-combustion method. *CYSENI 2010*, May 27-28, Kaunas, Lithuania. ISSN 1822-7554
5. A. Sutka, G. Mezinskis, A. Pludons, S. Lagzdina. Characterization of sol-gel auto-combustion derived spinels ferrite nano-materials. *Energetika*, 2010, 56, pp. 254-259.

6. A. Sutka, K.A. Gross, G. Mezinskis, G. Bebris, M. Knite. The effect of heating conditions on the properties of nano- and microstructured Ni-Znferrite. *PhysicaScripta*, 2011, 83, 025601
7. A. Sutka, G. Mezinskis, S. Lagzdina, G. Bebris. Effect of cooling conditions on nano-sized NiFe₂O₄ electrical properties. *Advanced Materials Research*. 2011, 222, pp 263-266.
8. A. Sutka, S. Lagzdina, G. Mezinskis, A. Pludons, I. Vitina, L. Timma. A comparative study of Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄ obtained by sol-gel auto-combustion and flash combustion methods. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 25 (2011) 012019
9. A. Sutka. Metal oxide semiconductor gas sensors. *Latvian journal of chemistry*. 2011, 50, 233-241.
10. A. Sutka, M. Stingaciu, G. Mezinskis, A. Lysis. An alternative method to modify the sensitivity of p-type NiFe₂O₄ gas sensor. *Journal of Materials Science*. 2012, 47, pp. 2856–2863.
11. A. Sutka, G. Mezinskis, A. Lysis, D. Jakovlevs. Influence of iron non-stoichiometry on spinel zinc ferrite gas sensing properties. *Sensors & Actuators: B. Chemical*. 2012, 171-172, pp. 204-209.
12. A. Sutka, G. Mezinskis, A. Lysis, M. Stingaciu. Gas sensing properties of Zn-doped p-type nickel ferrite. *Sensors & Actuators: B. Chemical*. 2012, 171-172, pp. 354-360.
13. A. Sutka, G. Mezinskis. Sol-gel auto-combustion synthesis of spinels type ferrite nanomaterials. *Frontiers of Materials Science*, 2012, 6, pp. 128-141.
14. A. Sutka, A. Borisova, J. Kleperis, G. Mezinskis, D. Jakovlevs, I. Juhnevica. Effect of nickel addition on colour of nanometer spinel zinc ferrite pigments. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2012, 48, pp. 150-155.
15. A. Sutka, G. Mezinskis. Gas sensitivity of excess-iron Ni-Zn ferrite. *CYSENI 2012*, May 24-25, Kaunas, Lithuania. ISSN 1822-7554
16. A. Sutka, J. Zavickis, G. Mezinskis, D. Jakovlevs, J. Barloti. Ethanol monitoring by ZnFe₂O₄ thin film obtained by spray pyrolysis. *Sensors & Actuators: B*. 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.09.061>

Patenti

1. A. Šutka, G. Mežinskis. Špineļa tipa ferītu gāzes sensoru jutības paaugstināšanas paņēmiens. LV 14372
2. A. Šutka, G. Mežinskis. Jauni špineļa tipa ferītu gāzes sensoru materiāli. LV 14467

Tēzes konferencēs

1. A. Shutka, G. Mezinskis, S. Lagzdina. Structural and electric properties of combustion synthesis derived nanocrystalline Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe₂O₄ –

- investigation of optimal calcination parameters. *Electroceramics* 12 (2010), June 13-16, Trondheim, Norway.
2. A. Sutka, G. Mezinskis. Characterization of nano sized Ni-Zn ferrite. *Inter-Academia* (2010), August 9-12, Riga, Latvia.
 3. A. Sutka, G. Mezinskis, A. Pludons. Combustion Synthesis, Electrical and Microstructural Properties of Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄. *Advanced Materials and Technologies* (2010), August 2010, Palanga, Lithuania.
 4. S. Lagzdiņa, A. Šutka. Nanostrukturēta Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe₂O₄ sintēze ar sola-gēla liesmas iniciēšanas un pašizdegšanās metodēm. 52. RTU studentu zinātniskās un tehniskās konferences materiāli II. pp. 201.
 5. A. Sutka, G. Mezinskis, L. Timma, I. Vitina. Electrical and Structural Properties of Nanostructured Stoichiometric and Non-Stoichiometric Ni-Zn Ferrites. *BaltSilica 2011: Book of abstracts*, 2011, pp. 34-35.
 6. G. Mezinskis, L. Grase, I. Buike, A. Pludons, L. Lindina, I. Vitina, A. Sutka. The Evaluation of Illite/Kaolinite Clay Submicrometer Particulate Materials for the Development of Geopolymer Type Solids. *BaltSilica2011: Bookofabstracts*, 2011, pp. 38-39.
 7. G. Mezinskis, M. Slesareva, I. Juhnevica, D. Andersone, M. Karpe, A. Sutka. Photocatalytic Activity of TiO₂ Coatings Deposited on to Porous Silica Glass Fibres. *BaltSilica2011: Bookofabstracts*, 2011, pp. 70-71.
 8. A. Sutka, G. Mezinskis, L. Timma, A. Pludons, S. Lagzdina. Synthesis and Characterization of Nanosized Spinel Ferrites for Gas Sensor Applications. *MC10: Conference proceedings*, 2011, AT_P172.
 9. A. Sutka, G. Mezinskis, A. Lūsis, G. Strikis. Study of impedance properties on non-stoichiometric Ni-Zn ferrite annealed at different temperatures. *RTU 52. starptautiskā zinātniskā konference*, 2011, pp. 78.
 10. A. Šutka, G. Mežinskis, A. Lūsis. Špineļa tipa ferītu gāzes sensoru raksturošana izmantojot impedances spektraskopiju. *Apvienotais pasaules latviešu zinātnieku III kongress*, 2011, pp. 116.
 11. I. Dirba, A. Šutka, G. Mežinskis, M. Majorovs, J. Kleperis. Synthesis and properties of nano-sized magnetic-hard materials. *Institute of Solid State Physics 28th Scientific conference*. 2012, pp. 48.
 12. A. Knoks, I. Dirba, A. Sutka, M. Majorovs, J. Kleperis, G. Mezinskis. Magnetic and electric field effect on the growth of ferrite films in spray pyrolysis process. *Functional Materials and Nanotechnologies*. 2012, pp. 176.
 13. L. Grinberga, I. Liepina, A. Sutka, J. Kleperis, G. Bajars, G. Mezinskis. Light sensitivity enchase of TiO₂ Thin films with ferrite nanoparticles using multi-source spray-pyrolysis method. *Functional Materials and Nanotechnologies*. 2012, pp. 177.
 14. A. Sutka, G. Mezinskis, A. Lūsis. A route towards more sensitive ZnFe₂O₄ gas sensors. *Electroceramics XIII*, 2012, pp. 51.