

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 darba kopsavilkums

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

Rīga 2017

Rubenis K. Uz alvas dioksīda bāzētu materiālu iegūšana, struktūras un fizikālo īpašību pētījumi. Promocijas darba kopsavilkums. – R.: RTU Izdevniecība, 2017. – 30 lpp.

Iespiests saskaņā ar Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūta 2016. gada 16. jūnija lēmumu, protokola nr. 15-15/16

ISBN 978-9934-10-948-5

**PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU
DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI
RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ**

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2017. gada 31. maijā Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. habil. sc. ing.* Jānis Grabis
Neorganiskās ķīmijas institūts, Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

Vadošais pētnieks *Dr. phys.* Anatolijs Šarakovskis
Cietvielu fizikas institūts, Latvijas Universitāte, Latvija

Dr. Krzysztof Galazka
Institute of Plasma Physics and Laser Microfusion, Polija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Kristaps Rubenis

Datums:

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms – 121 lpp. Darbā ir 55 attēli, 11 tabulu, 39 vienādojumi, tajā izmantoti 156 literatūras avoti.

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.

SATURS

Darba vispārīgs raksturojums.....	6
Tēmas aktualitāte.....	6
Darba mērķis	6
Darba uzdevumi	6
Promocijas darba zinātniskā nozīme un novitāte	7
Promocijas darba praktiskā nozīme.....	7
Aizstāvamās tēzes	7
Autora ieguldījums.....	7
Darba aprobācija	7
Literatūras apskata kopsavilkums	8
Ekspierimentālā daļa	9
SnO ₂ sintēze ar hidrotermālo metodi, iegūto paraugu raksturošana	9
Ar līdzizgulsnēšanas metodi iegūta SnO ₂ un Sb leģēta SnO ₂ saķepināšana ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi, iegūto paraugu raksturošana	10
Rezultāti un to izvērtējums.....	11
1.1. SnO ₂ sintēze ar hidrotermālo metodi, iegūto materiālu raksturojums.....	11
Sintēzes izejas šķīdumam pievienotās HCl/NaOH ietekme uz sintēzes rezultātā iegūtā SnO ₂ strukturālajām un gāzes jutības īpašībām.....	11
2.1. SnO ₂ un ar Sb leģētas SnO ₂ keramikas iegūšana ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi, iegūto paraugu raksturojums	19
Ar līdzizgulsnēšanas metodi iegūtā SnO ₂ un Sb leģētā SnO ₂ raksturojums.....	19
SnO ₂ un Sb leģētā SnO ₂ saķepināšana ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi.....	20
Ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi iegūto Sn _{1-x} Sb _x O ₂ paraugu raksturojums	20
Ar SPS metodi iegūto Sn _{1-x} Sb _x O ₂ paraugu raksturojums pēc to atkvēlināšanas gaisa vidē.....	23
Secinājumi.....	28
Literatūras saraksts.....	29
Autora publikācijas un dalība konferencēs	30

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

SnO₂, pateicoties tā unikālajām ķīmiskajām un fizikālajām īpašībām, ir viens no visplašāk izmantotajiem pusvadītāju oksīdiem. Piemēram, SnO₂ ir visbiežāk lietotais hemorezistīvais materiāls komerciāli pieejamajos gāzes sensoros, kuru darbības pamatā ir hemorezistīvā materiāla elektriskās pretestības izmaiņas, kas rodas, detektējamajai gāzei mijiedarbojoties ar skābekli, kas jonosorbēts (*ionosorbed*) uz hemorezistīvā materiāla (piemēram, SnO₂) 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/mikrostruktūru izmantošana, kas, 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 publicēti daudzi pētījumi 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 SnO₂ un uz tā bāzēti materiāli rod lietojumu jomās, kurās agrāk netika izmantoti. Piemēram, vairāki pētījumi liecina, ka SnO₂ varētu būt perspektīvas uz oksīdiem bāzētu termoelektrisko materiālu jomā, tomēr praktiskam lietojumam būtu nepieciešams samazināt materiāla siltuma vadītspēju, kā arī keramisko materiālu kontekstā paaugstināt iegūstamā materiāla blīvumu.

Darba mērķis

Noskaidrot sintēzes parametru ietekmi uz hidrotermāli sintezēta SnO₂ strukturālajām un gāzes jutības īpašībām, kā arī noskaidrot dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodes ietekmi uz SnO₂ un Sb (1–5 mol%) leģēta SnO₂ strukturālajām un termoelektriskajām īpašībām.

Darba uzdevumi

1. Apkopot zinātniskajā literatūrā atrodamo informāciju par SnO₂ gāzes jutības un termoelektriskajām īpašībām, faktoriem, kas tās ietekmē, SnO₂ sintēzes metodēm, tajā skaitā hidrotermālās sintēzes metodi, kā arī SnO₂ saķepināšanu.
2. Ar hidrotermālās sintēzes metodi, variējot sintēzes parametrus (izejas šķīduma sastāvu, sintēzes laiku un temperatūru), sintezēt SnO₂.
3. Raksturot hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ strukturālās un gāzes jutības īpašības.
4. Ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi iegūt blīvus (relatīvais blīvums > 90 %) SnO₂ un ar Sb (1–5 mol%) leģētas SnO₂ keramikas paraugus, veikt iegūto keramikas paraugu atkvēlināšanu gaisa vidē.
5. Raksturot ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi iegūto SnO₂ un ar Sb leģēto SnO₂ 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 SnO₂ strukturālajām un gāzes jutības īpašībām. Pirmo reizi pētīta arī dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodes ietekme uz SnO₂ un ar Sb (1–5 mol%) leģēta SnO₂ strukturālajām un termoelektriskajām īpašībām (ietverot paraugu siltuma vadītspēju un termoelektrisko labuma skaitli).

Promocijas darba praktiskā nozīme

Promocijas darbā iegūtie un raksturotie materiāli potenciāli lietojami hemorezistīvajos gāzes sensoros, kā arī izmantojami kā termoelektriskie materiāli.

Aizstāvamās tēzes

1. Mainot SnO₂ 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 kristalītu izmēru.
2. Ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi iegūtas Sb (1–5 mol%) leģētas SnO₂ keramikas termoelektrisko jaudas faktoru iespējams palielināt, to atkvēlinot gaisa vidē – atkvēlināšanas laikā notiek Sb³⁺ oksidācija uz Sb⁵⁺, 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), slāpekļa sorbtometriju veikusi *Mg. sc. ing. Valentīna Stepanova* (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 trīs ar promocijas darba tēmu saistītas pilna teksta zinātniskās publikācijas, kā arī divas nesaistītas publikācijas. Promocijas darba autors piedalījies astoņās starptautiskajās zinātniskajās konferencēs.

LITERATŪRAS APSKATA KOPSAVILKUMS

Promocijas darba literatūras apskatā apkopota informācija par SnO₂ īpašībām (tajā skaitā gāzes jutības un termoelektriskajām īpašībām) un lietojumu, 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, kas veltītas SnO₂ un uz tā bāzētu materiālu īpašību izpētei un uzlabošanai, galvenokārt uzmanību vēršot uz SnO₂ galvenajām lietojuma 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, kas jonosorbēts (*ionosorbed*) uz hemorezistīvā materiāla (piemēram, SnO₂) virsmas. Gāzes jutības īpašību uzlabošanai SnO₂ var leģēt ar dažādiem ķīmiskajiem elementiem vai kombinēt ar citiem materiāliem. Alvas dioksīda gāzes jutības īpašības var būtiski uzlabot arī ar nanostrukturēšanu. Hemorezistīvo gāzes sensoru darbības princips tiešā veidā saistīts ar procesiem, kas notiek uz hemorezistīvā materiāla virsmas, tāpēc hemorezistīvā materiāla daļiņu izmēra samazināšana un attiecīgi materiāla īpatnējā virsmas laukuma palielināšana uzlabo tā gāzes jutības īpašības. Pēdējā desmitgadē īpaši aktuāla kļuvusi dažādu 2D, 3D un hierarhiālo (*hierarchical*) SnO₂ nanostrukturēšanu sintēze izmantošanai hemorezistīvajos gāzes sensoros. Attiecīgās struktūras daudz mazākā mērā veido aglomerātus, salīdzinot ar nanodaļiņām, kā rezultātā detektējamā gāze var brīvāk difundēt uz sensora pamatnes 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, nanostrukturēšana, 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 nanostrukturēšanu 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. Daudz pētījumu veltīts specifisku SnO₂ nanostrukturēšanu 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 struktūru un no tās izrietošajām materiāla īpašībām.

Pēdējā laikā SnO₂ un uz tā bāzēti materiāli tiek lietoti jomās, kurās agrāk netika izmantoti. Piemēram, SnO₂ tiek uzskatīts par perspektīvu materiālu (anodu) jaunās paaudzes litija jonu baterijās, kā arī superkondensatoros [1]. Tāpat vairāki pētījumi liecina, ka SnO₂ varētu būt zināmas perspektīvas uz oksīdiem bāzētu termoelektrisko materiālu jomā [2], [3]. Zinātniskajā literatūrā atrodama informācija gan par tīru, gan leģētu SnO₂ termoelektriskajām īpašībām, kas 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 termoelektriskās īpašības. SnO₂ raksturīga arī augsta siltuma vadītspēja (~ 40 W/m·K), ko izmantošanai termoelektrisko materiālu jomā nepieciešams būtiski samazināt. Elektrovadītspējas un attiecīgi termoelektrisko īpašību uzlabošanai SnO₂ parasti leģē ar Sb. Blīvu SnO₂ un Sb leģētu SnO₂ keramiku ar augstu elektrovadītspēju (> 2·10³ 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. Lielais karsēšanas un dzesēšanas ātrums, ko iespējams realizēt, piemēram, dzirkstelizlādes plazmas saķepināšanas (SPS) metodes izmantošanas gadījumā, ļauj iegūt arī nanostrukturētu keramiku, kas var būtiski samazināt tās siltuma vadītspēju un uzlabot termoelektriskās īpašības. Tomēr termoelektriskās īpašības SnO₂ un ar Sb leģētai SnO₂ keramikai, kuras iegūšanai izmantota SPS metode, praktiski nav pētītas.

EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

SnO₂ sintēze ar hidrotermālo metodi, iegūto paraugu raksturošana

Principiāli SnO₂ sintēze ar hidrotermālo metodi veikta šādi: 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 mol) SnCl₄·5H₂O. Pēc ½ h SnCl₄·5H₂O saturošajam šķīdumam, turpinot maisīšanu, pievienots noteikts daudzums (0; 0,0125; 0,0250 vai 0,0375 mol) NaOH vai HCl (attiecināts pret absolūtu HCl). Pēc tam iegūtais šķīdums pārņests uz hidrotermālās sintēzes reaktoru, kas pēc tā noslēgšanas ievietots termostatējamā žāvskapī un pakļauts noteiktam karsēšanas (5 K/min), izotermiskās izturēšanas (393–473 K; 1–24 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.

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

Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtajiem paraugiem raksturota kristālstruktūra (rentgendifrakcijas metode), virsmas morfoloģija (skenējošā elektronu mikroskopija), noteikts īpatnējais virsmas laukums (*BET* metode), veikta Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija, Ramana spektroskopija, kā arī noteikta gāzes jutība pret 100 ppm etanola tvaiku koncentrāciju gaisa vidē.

Gāzes jutības noteikšanai 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 – Al₂O₃ caurulītes (caurulītē ievietots Ni-Cr sildelements) ar diviem elektrodiem. 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, kas gāzes jutības mērījumu laikā netika darbināts). Sensora (parauga) elektriskās pretestības izmaiņu detektēšanai, kas rodas to ievadot/izvadot no gāzes vides, izmantots t. s. sprieguma dalītāja (*voltage divider*) princips. Sensora elektriskā pretestība gaisa un detektējamās gāzes vidē aprēķināta ar vienādojuma 1.1. palīdzību, izmantojot ar digitālo multimetru uz slodzes rezistora izmērītās izejas sprieguma vērtības.

$$R_{\text{sensors}} = \left(\frac{U_{\text{slēguma}} - U_{\text{izejas}}}{U_{\text{izejas}}} \right) \cdot R_{\text{slodzes}} \quad (1.1.)$$

Paraugu gāzes jutības noteikta 423 līdz 673 K temperatūrā (sensorelementa temperatūra). Paraugu gāzes jutības aprēķināšanai izmantots vienādojums 1.2.

$$S = \frac{R_{\text{gaisa}}}{R_{\text{gāze}}}, \quad (1.2.)$$

kur S – sensora (parauga) gāzes jutība;

R_{gais} – 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 %.

Ar līdzīgulsnēšanas metodi iegūta SnO₂ un Sb leģēta SnO₂ saķepināšana ar dzirkstelzīlādes plazmas saķepināšanas metodi, iegūto paraugu raksturošana

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 ir 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 piestas un piestālas palīdzību saberzts smalkā pulverī un termiski apstrādāts 773 K temperatūrā (izturēšanas laiks 3 h, karsēšanas/dzesēšanas ātrums 2 K/min).

Līdzīgulsnēšanas reakciju un termiskās apstrādes rezultātā iegūto Sn_{1-x}Sb_xO₂ pulveru saķepināšana veikta ar dzirkstelzīlādes plazmas saķepināšanas metodi (SPS). Tablešu formas paraugu iegūšanai izmantota grafitā presforma. Lai presformu pasargātu no tiešas mijiedarbības ar Sn_{1-x}Sb_xO₂ pulveriem, presformas virsmas, kas nonāk tiešā saskarē ar saķepināmo materiālu, nosegtas ar grafitā 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 trīs minūtes. Pēc izotermiskās izturēšanas posma beigām presformai ļauts nekontrolēti atdzist līdz istabas temperatūrai. Pēc SPS procesa beigām iegūtie paraugi izņemti no presformas un slīpēti/pulēti, līdz to virsma pilnībā attīrīta no grafitā plēves.

Lai uzlabotu SPS procesa rezultātā iegūto Sn_{1-x}Sb_xO₂ paraugu elektrovadītspēju, tie atkvēlināti gaisa vidē. Paraugu atkvēlināšana veikta trīs dažādās temperatūrās: 1073, 1173 un 1248 K (izturēšanas laiks – 48 h, karsēšanas/dzesēšanas ātrums – 2 K/min).

Līdzīgulsnēšanas reakcijās iegūto produktu termiskās apstrādes rezultātā iegūtajiem SnO₂ un Sb leģētajiem SnO₂ pulveriem raksturota kristālstruktūra (rentgendifrakcijas metode), virsmas morfoloģija (skenējošā elektronu mikroskopija), kā arī noteikts īpatnējais virsmas laukums (BET metode).

SPS rezultātā iegūtajiem, kā arī pēc SPS procesa gaisa vidē atkvēlinātajiem SnO₂ un Sb leģētajiem SnO₂ keramikas paraugiem raksturota kristālstruktūra (rentgendifrakcijas metode), lūzumu virsmas morfoloģija (skenējošā elektronu mikroskopija), noteikts blīvums (pēc Arhimēda metodes), kā arī veikta ķīmiskā sastāva un ķīmisko saišu dabas analīze (fotoelektronu spektroskopijas metode). Paraugiem raksturotas arī termoelektriskās īpašības temperatūru intervālā no T_{ist} līdz 1073 K. Paraugu Zēbeka koeficients un elektrovadītspēja noteikta, izmantojot komerciālo iekārtu *RZ2001i* (*Ozawa science*, Japāna). Mērījumi izdarīti uz taisnstūrveida šķērsgriezuma stienīšveida paraugiem, kas ar augstas precizitātes zāģi izzāģēti no saķepinātajiem un atkvēlinātajiem tablešu formas paraugiem. Paraugu elektriskās pretestības noteikšanai izmantota četru zonžu metode, savukārt Zēbeka koeficients noteikts ar t. s. stacionārā stāvokļa (*steady state*) metodi. Paraugu siltuma vadītspēja aprēķināta, izmantojot tiem noteiktās blīvuma, termodifuzivitātes (lāzera impulsa metode) un siltuma ietilpības (diferenciāli skenējošās kalorimetrijas metode) vērtības, savukārt termoelektriskais labuma skaitlis $Z(T)$ aprēķināts, izmantojot vienādojumu 1.3.

$$Z(T) = \frac{S^2 \sigma}{k} \cdot T, \quad (1.3.)$$

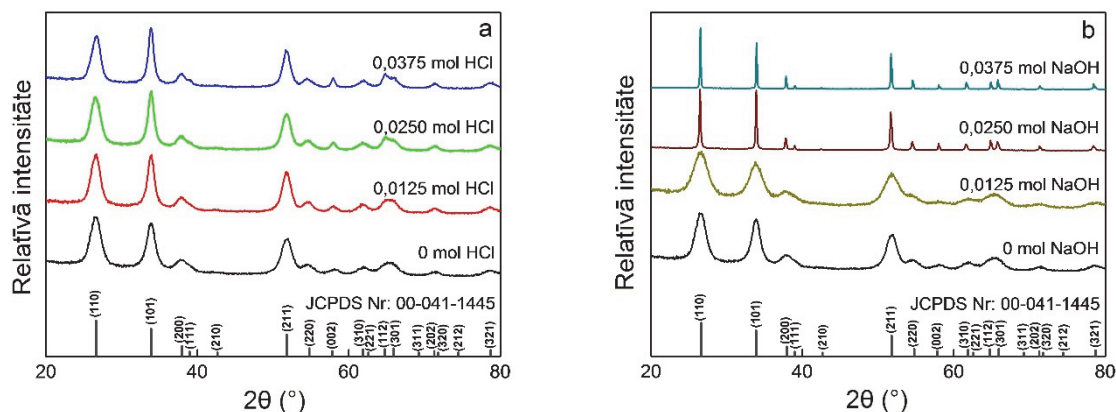
kur S – parauga Zēbeka koeficients;
 σ – parauga elektrovadītspēja;
 k – parauga siltuma vadītspēja.

REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

1.1. SnO₂ sintēze ar hidrotermālo metodi, iegūto materiālu raksturojums

Sintēzes izejas šķīdumam pievienotās HCl/NaOH ietekme uz sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ strukturālajām un gāzes jutības īpašībām

1. attēlā redzamas rentgendifrakcijas ainas hidrotermālās sintēzes (veikta 473 K temperatūrā 12 h) rezultātā iegūtajiem cietās fāzes produktiem, kuru sintēžu izejas šķīdumi sastāvējuši no 60 ml H₂O, kurā izšķīdināts 1 g (0,0285 mol) SnCl₄·5H₂O un noteikts daudzums (0; 0,0125; 0,0250 vai 0,0375 mol) NaOH vai HCl (attiecināts pret absolūtu HCl).



1. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūto cietās fāzes produktu rentgendifrakcijas ainas atkarībā no to sintēzes izejas šķīdumiem pievienotā HCl (a) vai NaOH (b) daudzuma.

Visu iegūto paraugu rentgendifrakcijas ainās detektētie difrakcijas refleksi identificēti kā atbilstoši SnO₂ kasiterīta fāzei (JCPDS kartītes Nr. 00-041-1445), tomēr novērojamas atšķirības to relatīvajās intensitātes un platumos pie pusintensitātes (FWHM) atkarībā no paraugu sintēzes izejas šķīdumiem pievienotā HCl vai NaOH daudzuma.

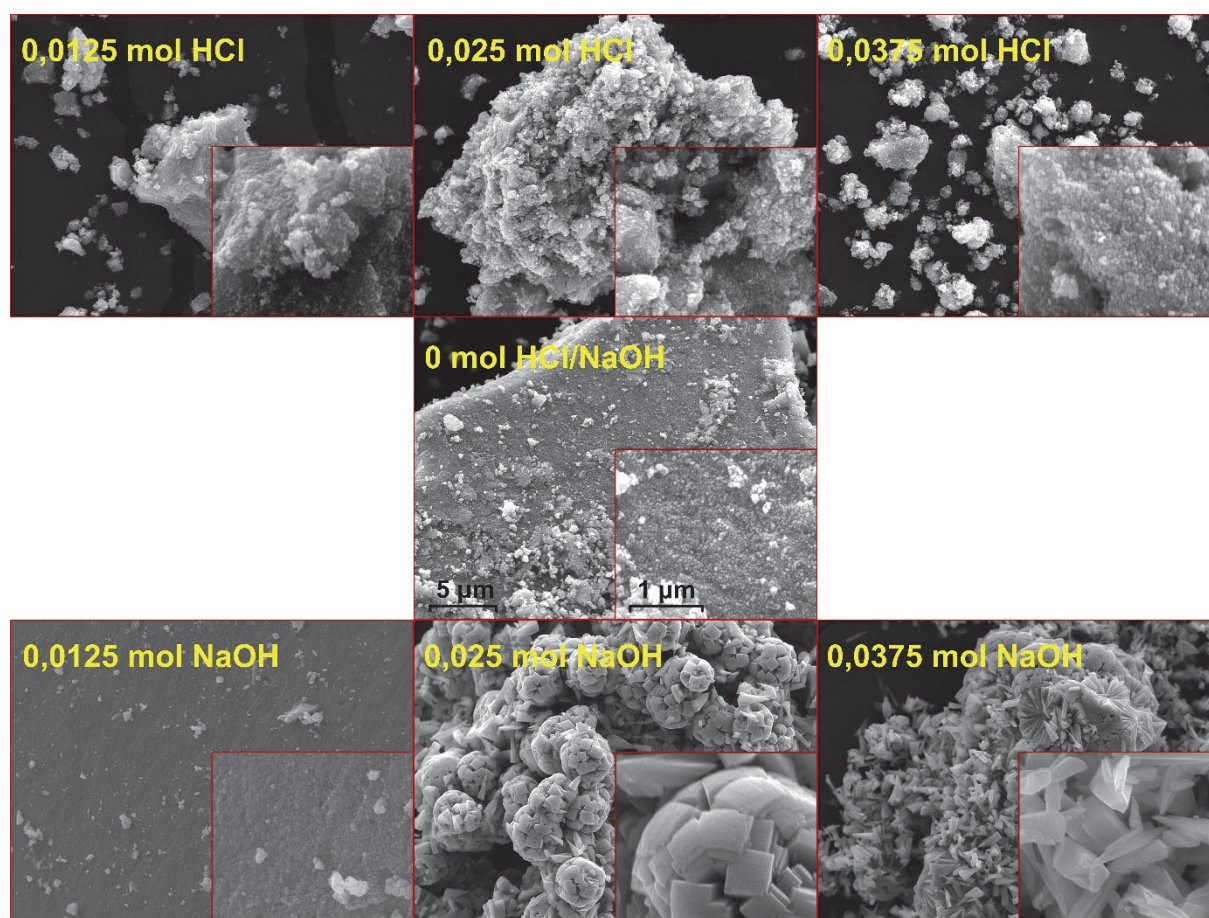
1. tabula

Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ ĪVL, vidējais kystalītu izmērs un difrakcijas refleksu FWHM atkarībā no SnO₂ sintēzes izejas šķīdumam pievienotā HCl/NaOH daudzuma

HCl vai NaOH saturs sintēzes izejas šķīdumā	Parauga 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

Sintēzes izejas šķīdumiem pievienotais HCl vai NaOH daudzums būtiski ietekmē arī sintēzes rezultātā iegūto paraugu īpatnējo virsmas laukumu (ĪVL) un kristālītu izmēru (1. tabula). Īpaši krāsas sintēžu rezultātā iegūto paraugu ĪVL un kristālītu vidējā izmēra izmaiņas novērojamas gadījumos, kad sintēzes izejas šķīdumam pievienoti 0,0250 vai 0,0375 mol NaOH.

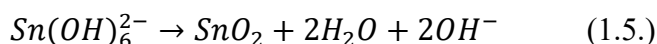
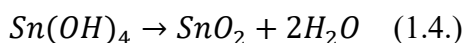
Ja hidrotermālās sintēzes izejas šķīdums saturējis tikai $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ vai tam papildus pievienoti 0,0125–0,0375 mol HCl, vai 0,0125 mol NaOH, sintēžu rezultātā iegūtais SnO_2 sastāv no nanoizmēru daļiņu aglomerātiem (2. attēls). Ja sintēzes izejas šķīdumam pievienoti 0,0250 mol NaOH, hidrotermālās sintēzes laikā veidojas hierarhiālas (*hierarchical*) SnO_2 struktūras ar dimensijām mikronu diapazonā – stienīšu veida kristāli, kas, augot no kopīga kristalizācijas centra, veido sfēriskas struktūras. Ja sintēzes izejas šķīdumam pievienoti 0,0375 mol NaOH, papildus iepriekš minētajām hierarhiālajām kristālu struktūrām novērojama arī individuālu stienīšu veida kristālu klātbūtne.



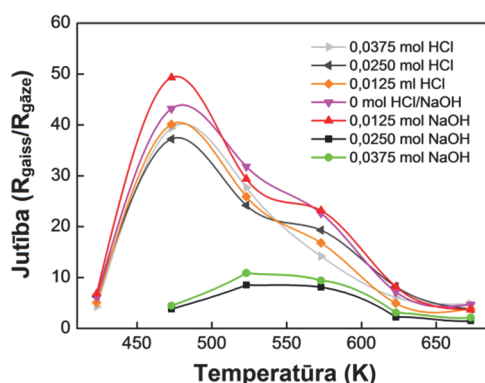
2. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO_2 virsmas morfoloģija atkarībā no tā hidrotermālās sintēzes izejas šķīdumam pievienotā NaOH vai HCl daudzuma.

Skābā un neitrālā vidē, ko var attiecināt uz gadījumiem, kad sintēzes izejas šķīdumam pievienoti 0,0125–0,0375 mol HCl vai 0,0125 mol NaOH, hidrolīzes reakcijas norisinās ātrāk nekā sārmainā vidē, kā rezultātā vienlaikus veidojas liels nukleācijas centru skaits un galvenokārt veidojas nanodaļiņas [4].

Sārmainā vidē sintēzes sākuma posmā, kad Sn^{4+} koncentrācija pret OH^- jonu koncentrāciju šķīdumā ir salīdzinoši liela, SnO_2 tajā var veidoties pēc reakciju vienādojumā 1.4. attēlotā principa. SnO_2 daļiņas, kas 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, no kura SnO_2 savukārt var veidoties pēc reakciju vienādojumā 1.5. attēlotā principa. Šajā gadījumā tiek veicināta SnO_2 kristālu augšana, nevis jaunu kristalizācijas centru veidošanās.



Kā sagaidāms, augstāku jutību pret etanola tvaiku koncentrāciju 100 ppm (3. attēls) uzrāda sintezētie SnO₂ paraugi ar kristalītu izmēru < 7 nm (1. tabula), starp kuriem augstāko R_{gaisis}/R_{gāze} vērtību ~ 50 473 K temperatūrā uzrāda SnO₂ paraugs, kura sintēzes izejas šķīdums saturējis 0,0125 mol NaOH. 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 (paraugi, kuru sintēzei izmantoti 0,0250 un 0,0375 mol NaOH) gāzes jutība ir būtiski zemāka. Augstāko jutību (8 – paraugs, kura sintēzes izejas šķīdums saturējis 0,0250 mol un 11 – paraugs, kura sintēzes izejas šķīdums saturējis 0,0375 mol NaOH) attiecīgie paraugi uzrāda 523 K temperatūrā.



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

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 veidojas nanodaļiņu virsmas tuvumā [5].

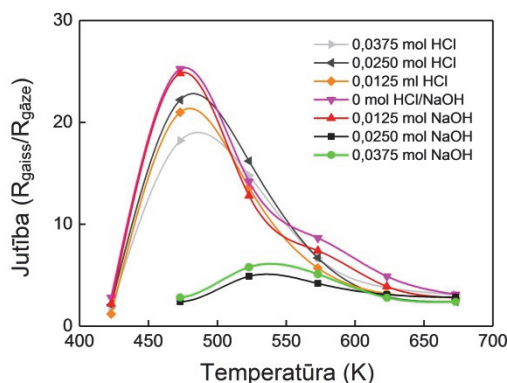
Lai novērtētu sintezēto materiālu dimensiālo stabilitāti paaugstinātās temperatūrās, tie 3 h termiski apstrādāti 673 K temperatūrā gaisa vidē. Pēc termiskās apstrādes hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūto nanostrukturēto (kristalītu izmērs pēc sintēzes < 7 nm (1. tabula)) SnO₂ paraugu ĪVL atkarībā no to sintēzei izmantoto izejas šķīdumu HCl vai NaOH satura samazinās par 39–59 %, savukārt vidējais paraugus veidojošo kristalītu izmērs pieaug par 38–44 % (2. tabula).

2. tabula

Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ ĪVL un vidējais kristalītu izmērs atkarībā no SnO₂ sintēzes izejas šķīdumam pievienotā NaOH vai HCl daudzuma pēc termiskās apstrādes 673 K temperatūrā (3h)

HCl vai NaOH saturs sintēzes izejas šķīdumā	Parauga 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 (4. attēls). Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūto nanostrukturēto (kristalītu izmērs pēc sintēzes < 7 nm (1. tabula)) SnO₂ paraugu jutība pret etanola tvaikiem (100 ppm) 473 K temperatūrā pēc to termiskās apstrādes samazinās par 49–51 % un atrodas robežās no 18 līdz 25 (atkarībā no paraugu sintēzei izmantoto izejas šķīdumu HCl/NaOH satura). Jutības samazināšanās pēc termiskās apstrādes novērojama arī hierarhiālo SnO₂ struktūru (paraugi, kuru sintēzei izmantoti 0,0250 vai 0,0375 mol NaOH) gadījumā.

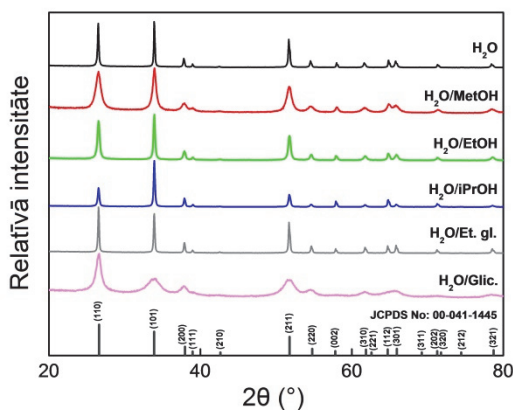


4. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ jutība pret etanola tvaikiem (100 ppm) kā funkcija no temperatūras pēc termiskās apstrādes gaisa vidē 673 K temperatūrā (3h) atkarībā no SnO₂ sintēzei izmantotā izejas šķīduma NaOH/HCl satura.

Novērotās paraugu etanola tvaiku jutības izmaiņas pēc to termiskās apstrādes saistāmas ar telpiskā lādiņa slāņa biezuma samazināšanos kristalītu izmēra pieauguma, kā arī virsmas defektu skaita izmaiņu rezultātā [6].

Papildu šķīdinātāju pievienošanas hidrotermālās sintēzes izejas šķīdumam ietekme uz SnO₂ strukturālajām un gāzes jutības īpašībām

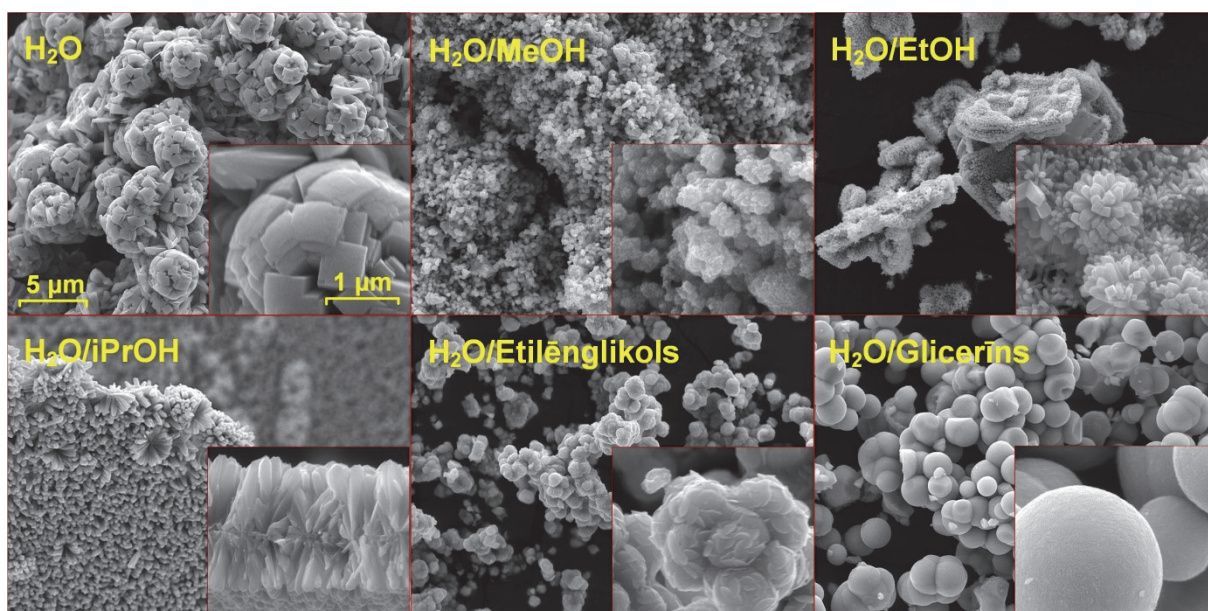
Etanols ir visbiežāk lietotais papildu šķīdinātājs, ko izmanto ar hidrotermālo metodi sintezēta SnO₂ morfoloģijas modificēšanai. Promocijas darbā bez etanola apskatīta arī metanola, izopropanola, etilēnglikola un glicerīna papildu šķīdinātāju ietekme uz SnO₂ hierarhiālo struktūru veidošanos hidrotermālās sintēzes laikā. Šajā gadījumā 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 attiecīgajiem papildu šķīdinātājiem. Visos gadījumos hidrotermālā sintēze veikta 473 K temperatūrā 12h.



5. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūto cietās fāzes produktu rentgendifrakcijas ainas atkarībā no sintēzes izejas šķīdumam pievienotā papildu šķīdinātāja veida.

Visi hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūto cietās fāzes produktu rentgendifrakcijas ainās detektētie difrakcijas refleksi (5. attēls) identificēti kā atbilstoši SnO₂ kasiterīta fāzei, taču difrakcijas refleksu intensitāte un platums pie pusintensitātes mainās atkarībā no sintēzes izejas šķīdumam pievienotā papildu šķīdinātāja veida, liecinot, ka attiecīgie papildu šķīdinātāji ietekmē SnO₂ kristālu augšanas ātrumu, augšanas virzienu un orientāciju.

Kā iepriekš minēts, ja sintēze veikta no šķīduma, kuram papildu šķīdinātājs nav pievienots, sintēzes rezultātā veidojas stienīšu veida kristāli, kas, augot no kopīga kristalizācijas centra, veido sfēriskas struktūras. Metanola klātbūtnē galvenokārt veidojas neregulāras formas SnO₂ nanodaļiņas, taču atsevišķos apgabalos novērojama arī stienīšu veida struktūru klātbūtne (6. attēls). Etanola un izopropanola klātbūtnē veidojas stienīšu veida struktūras, kas apvienotas atšķirīga veida klasteros. Ja par papildu šķīdinātāju izmantots etanols, stienīša veida kristāli apvienoti neregulāras formas struktūrās, savukārt izopropanola izmantošanas 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, kas sastāv no plāksņveidīgām SnO₂ struktūrām, veidojas etilēnglikola izmantošanas gadījumā. Glicerīna izmantošanas gadījumā veidojas blīvas, sfēriskas SnO₂ struktūras.



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

Sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ ĪVL būtiski mainās atkarībā no sintēzei izmantotā papildu šķīdinātāja veida (3. tabula). Neatkarīgi no izmantotā papildu šķīdinātāja sintēzes rezultātā iegūtā materiāla ĪVL ir lielāks visos gadījumos, kad papildu šķīdinātājs tika izmantots.

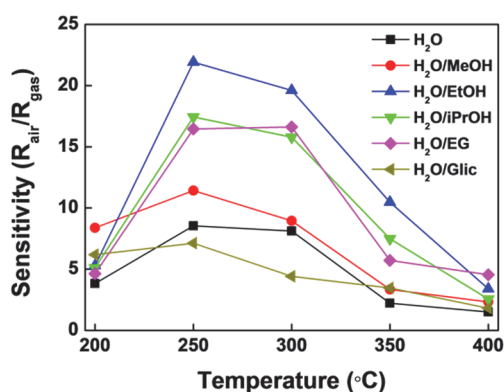
Lielākais ĪVL (10,9 m²/g) ir H₂O/MeOH vidē sintezētajam paraugam. Novērojams, ka ĪVL samazinās, pieaugot īsās oglekļa atomu virknes spirtu (metanols, etanols, izopropanols) oglekļa atomu virknes garumam.

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

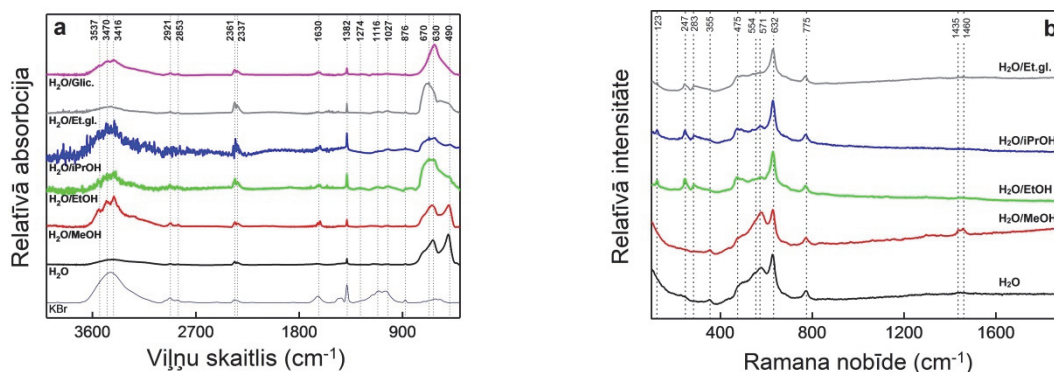
Papildu šķīdinātāju izraisītās atšķirības sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ morfoloģijā saistāmas ar dažādiem faktoriem. Pirmkārt, attiecīgie papildu šķīdinātāji atšķirīgi ietekmē SnO₂ sintēzei izmantoto reaģentu (SnCl₄·5H₂O un NaOH), kā arī to reakciju produktu (piemēram, Na₂Sn(OH)₆) šķīdību. Otrkārt, tiem ir dažādas viskozitātes, kas būtiski ietekmē difūzijas procesus un līdz ar to SnO₂ kristālu augšanas ātrumu sintēzes laikā. Izmantotajiem papildu šķīdinātājiem ir atšķirīgi tvaika spiedieni, tāpēc tie sintēzes laikā atšķirīgi ietekmē spiedienu hidrotermālā reaktora iekšienē, ietekmējot gan reaktorā notiekošās ķīmiskās reakcijas, gan difūzijas procesus. Iespējama arī izmantoto papildu šķīdinātāju molekulu adsorbēcija uz noteiktām SnO₂ kristālu plaknēm, sintēzes laikā veicinot specifisku SnO₂ kristālu plakņu augšanu.

Neskatoties uz to, ka SnO₂, kura sintēzei kā papildu šķīdinātājs izmantots MeOH, sastāv no nanoizmēru daļiņām (6. attēls), kā arī tam ir lielākais ĪVL (3. tabula) starp visiem paraugiem, augstāko jutību (~ 22) pret etanola tvaiku koncentrāciju 100 ppm uzrāda paraugs, kura sintēzei kā papildu šķīdinātājs izmantots EtOH (7. attēls).



7. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ jutība pret etanola tvaikiem (100 ppm) kā funkcija no temperatūras atkarībā no SnO₂ sintēzei izmantotajam izejas šķīdumam pievienotā papildu šķīdinātāja veida.

Lai noskaidrotu iespējamus cēloņus atiecīgo paraugu uzrādītajām gāzes jutības īpašībām, tiem uzņemti FT-IS un Ramana spektri.



8. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ FT-IS (a) un Ramana (b) spektri atkarībā no SnO₂ sintēzei izmantotā papildu šķīdinātāja veida.

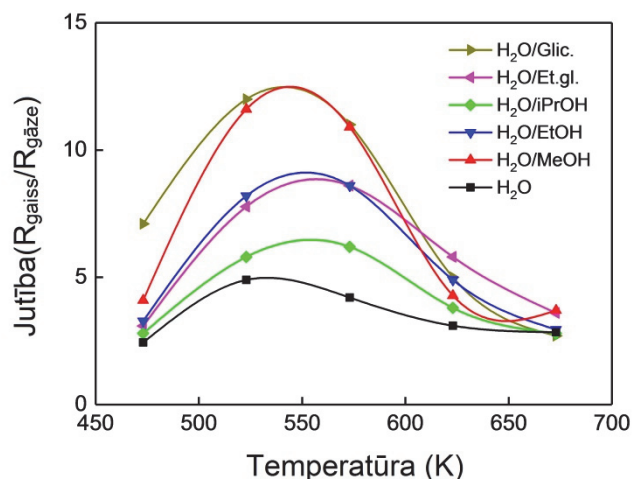
Būtiskas atšķirības atkarībā no paraugu sintēzei izmantotā papildu šķīdinātāja veida novērojamas SnO₂ raksturīgajā IS absorbcijas reģionā ($< 800 \text{ cm}^{-1}$). H₂O un H₂O/MeOH vidē sintezēto paraugu FT-IS spektros SnO₂ raksturīgajā IS absorbcijas reģionā novērojama divu izteiktu, līdzīgas intensitātes absorbcijas joslu pārklāšanās, kuru maksimumi atrodas pie 630 un 490 cm^{-1} . H₂O/EtOH un H₂O/iPrOH vidē sintezēto paraugu FT-IS spektros absorbcijas josla ar maksimumu pie 630 cm^{-1} ir ar daudz 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 H₂O/Et.gl. vidē sintezētā parauga gadījumā, taču intensīvākā IS absorbcija novērojama pie 670 nevis 630 cm^{-1} . H₂O/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. Absorbcijas joslas ar maksimumiem pie ~ 670 un 490 cm^{-1} tiek saistītas ar Sn-O izstiepšanās svārstībām.

Arī uzņemtajos Ramana spektros (3.12. b attēls) novērojamas atšķirības atkarībā no SnO₂ sintēzei izmantotā papildu šķīdinātāja veida. Visiem paraugiem uzņemtajos spektros novērojamas tipiskās SnO₂ raksturīgās modas: E_g pie 475 , A_{1g} pie 632 un B_{2g} pie 775 cm^{-1} . 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 SnO₂ virsmas defektiem [7]. SnO₂ Ramana joslas zem 400 cm^{-1} parasti nav aktīvas, taču gadījumā, ja tā virsma satur daudz defektu, kā arī SnO₂ nanostruktūru gadījumā, joslas zem 400 cm^{-1} var kļūt aktīvas. Attiecīgajam paraugam novērojamā josla pie 355 cm^{-1} tiek asociēta ar SnO₂ E_u LO modu [8].

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 parādās pie 123 , 247 un 283 cm^{-1} . Par SnO₂ Ramana joslām šajos spektra apgabalos ziņots arī *M. Rumyatseva* publicētajā pētījumā, taču to cēloņi nav skaidri un tiek saistīti ar SnO₂ E_u modu aktivāciju alvas dioksīda virsmas defektu rezultātā [9]. Visticamāk, novērotās paraugu lokālās struktūras atšķirības paraugu FT-IS un Ramana spektros atkarībā no to sintēzei izmantoto papildu šķīdinātāju veida varētu izraisīt atšķirīgo gāzes jutību.

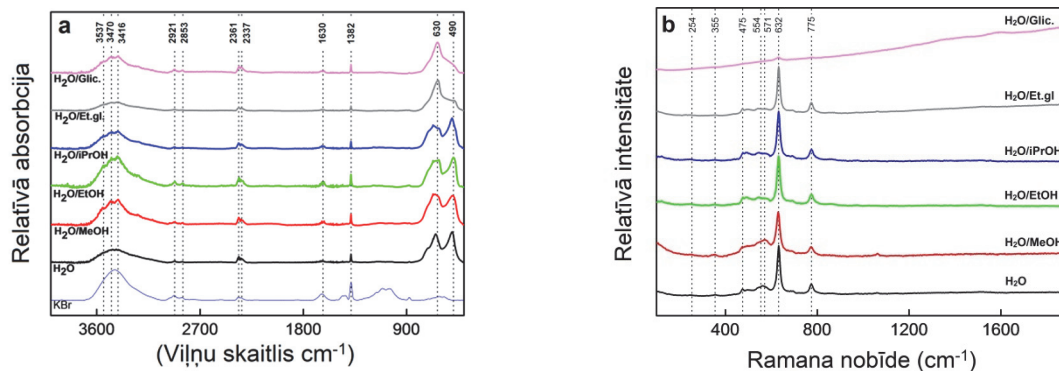
Hidro/solvotermāli sintezēto paraugu gāzes jutību būtiski ietekmē termiskā apstrāde gaisa vidē 673 K temperatūrā (9. attēls).



9. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ jutība pret etanola tvaikiem (100 ppm) kā pēc atkvēlināšanas gaisa vidē 673 K temperatūrā (3h) atkarībā no SnO₂ sintēzes izejas šķīdumam pievienotā papildu šķīdinātāja veida.

Pēc atkvēlināšanas visu paraugu gāzes jutība samazinās. Augstāko jutību (~ 12) 523 K temperatūrā uzrāda H₂O/MeOH un H₂O/Glic. vidē sintezētais paraugs.

Salīdzinot ar FT-IS un Ramana spektriem, kas uzņemti paraugiem pēc to hidrotermālās sintēzes, 673 K temperatūrā termiski apstrādātajiem paraugiem uzņemtajos FT-IS un Ramana spektros novērojamas būtiskas izmaiņas (10. attēls). H₂O/EtOH un H₂O/iPrOH vidēs sintezēto paraugu FT-IS spektros pēc to termiskās apstrādes 673 K temperatūrā tipiskajā SnO₂ IS absorbcijas apgabalā, līdzīgi kā H₂O un H₂O/MeOH vidēs sintezētajiem paraugiem novērojamas absorbcijas joslas pie 630 un 490 cm⁻¹, savukārt H₂O/Etilēnglikola un H₂O/Glicerīna vidēs sintezētajiem paraugiem novērojama viena izteikta absorbcijas josla pie 630 cm⁻¹.



10. attēls. Hidrotermālās sintēzes rezultātā iegūtā SnO₂ FT-IS (a) un Ramana (b) spektri pēc paraugu termiskās apstrādes 673 k temperatūrā atkarībā no SnO₂ sintēzei izmantotā papildu šķīdinātāja veida.

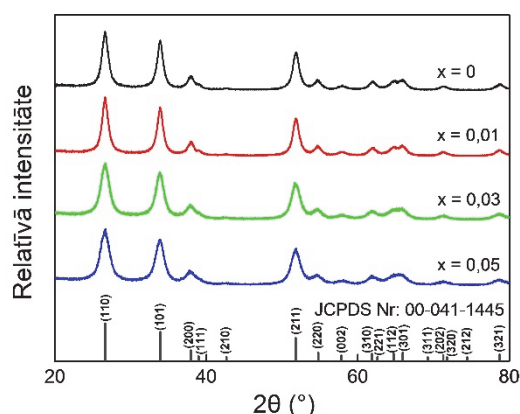
Termiski apstrādāto paraugu Ramana spektros (10. b attēls) dominē tipiskās SnO₂ Ramana joslas pie 475, 632 un 775 cm⁻¹. Sintezēto SnO₂ paraugu FT-IR un Ramana spektros novērotās atšķirības pēc to termiskās apstrādes liecina, ka termiskā apstrāde izraisa izmaiņas to lokālajā struktūrā, kas var ietekmēt paraugu gāzes jutības īpašības.

2.1. SnO₂ un ar Sb leģētas SnO₂ keramikas iegūšana ar dzirkstelzīlādes plazmas saķepināšanas metodi, iegūto paraugu raksturojums

Ar līdzizgulsnēšanas metodi iegūtā SnO₂ un Sb leģētā SnO₂ raksturojums

Visi līdzizgulsnēšanas reakcijās iegūto, termiski apstrādāto cietās fāzes produktu rentgendifrakcijas ainās detektētie difrakcijas refleksi (11. attēls) neatkarīgi no cietās fāzes produktu Sb satura identificēti kā atbilstoši SnO₂ kasiterīta fāzei (ICDD kartītes Nr. 00-041-1445). Pieaugot iegūto materiālu Sb saturam, difrakcijas refleksu platums pie pusintensitātes (FWHM) palielinās, norādot uz kristalītu izmēra samazināšanos. Analogiska korelācija novērojama arī kompozīciju īpatnējā virsmas laukumā (ĪVL) un aprēķinātajās daļiņu diametra vērtībās (4. tabula).

ĪVL palielināšanās, kristalītu un daļiņu izmēra samazināšanās, pieaugot Sb saturam iegūtajās Sn_{1-x}Sb_xO₂ kompozīcijās, saistāma ar pieaugošu Sb³⁺ segregāciju SnO₂ daļiņu virsmas slāņos [10]. Sb³⁺ slānītis ierobežo Sn⁴⁺ jonu difūziju no daļiņu tilpuma uz virsmas un limitē to augšanu termiskās apstrādes laikā [11].



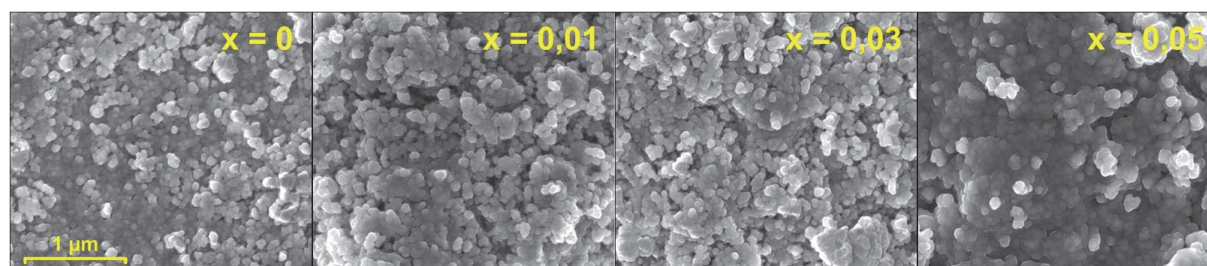
11. attēls. Līdzizgulsnēšanas reakcijās iegūto, 773 K temperatūrā termiski apstrādāto cietās fāzes produktu rentgendifrakcijas ainās (x – nominālais Sb saturs (mol%) kompozīcijā attiecībā pret Sn).

4. tabula

Līdzizgulsnēšanas reakciju cietās fāzes produktu termiskās apstrādes rezultātā (773 K) iegūto Sn_{1-x}Sb_xO₂ kompozīciju ĪVL, vidējais daļiņu diametrs un kristalītu izmērs

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

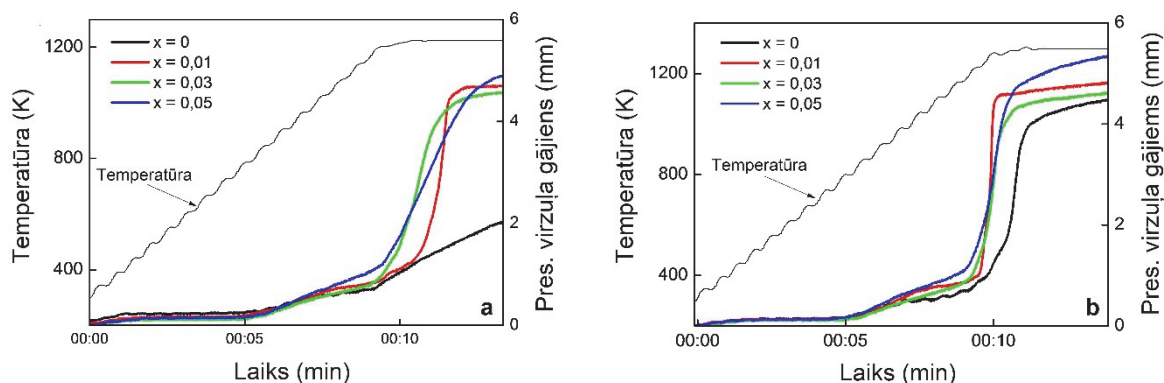
Iegūtās Sn_{1-x}Sb_xO₂ kompozīcijas galvenokārt veido mikronu izmēru nanodaļiņu aglomerāti (12. attēls).



12. attēls. Līdzizgulsnēšanas reakcijās iegūto nogulšņu termiskās apstrādes rezultātā (773 K) iegūto Sn_{1-x}Sb_xO₂ kompozīciju SEM virsmas morfoloģijas attēli.

SnO₂ un Sb legētā SnO₂ saķepināšana ar dzirkstelzīlādes plazmas saķepināšanas metodi

Sn_{1-x}Sb_xO₂ pulveri saķepināti divās dažādās temperatūrās: 1223 un 1298 K (13. attēls). Grafikos uz x ass attēlots SPS procesa laiks, uz y_1 – presformas temperatūra, savukārt uz y_2 – relatīvā presēšanas virzuļa novirze (sniedz informāciju par parauga sablīvēšanās procesu SPS laikā).



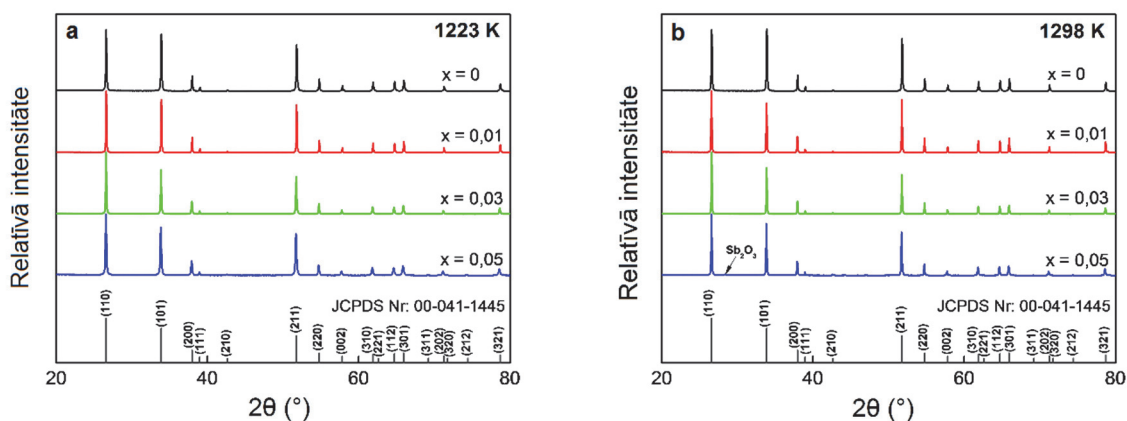
13. attēls. Grafisks Sn_{1-x}Sb_xO₂ pulveru saķepšanas procesa attēlojums SPS laikā, ja saķepināšana veikta 1223 K (a) un 1298 K (b) temperatūrā.

Presēšanas virzuļa novirze (13. a attēls) liecina, ka legēšana ar Sb pazemina SnO₂ saķepināšanas temperatūru – presēšanas virzulis 1223 K temperatūrā saķepināto Sb saturošo paraugu gadījumā, sasniedzot saķepināšanas procesa beigas, ir novirzījies par ~2,5 mm tālāk nekā SnO₂ parauga gadījumā. Tāpat novērojams, ka paraugu Sb saturs ietekmē presēšanas virzuļa nobīdes raksturu. Izteikta sablīvēšanās arī SnO₂ parauga gadījumā novērojama, ja saķepināšana veikta 1298 K temperatūrā (13. b attēls), taču izteiktākā presēšanas virzuļa novirze SnO₂ parauga gadījumā notiek augstākā temperatūrā (1240–1298 K) nekā attiecīgajā temperatūrā saķepināto Sb saturošo paraugu gadījumā (1223–1285 K).

Antimons atkarībā no oksidācijas pakāpes (Sb³⁺ vai Sb⁵⁺), kādā tas iekļaujas SnO₂ kristālrežģī, tajā var palielināt skābekļa vai alvas vakanču skaitu, tāpēc palielinātais katjonu un anjonu vakanču daudzums var veicināt masas pārnesei un attiecīgi uzlabot SnO₂ sablīvēšanos SPS procesa laikā.

Ar dzirkstelzīlādes plazmas saķepināšanas metodi iegūto Sn_{1-x}Sb_xO₂ paraugu raksturojums

Visi 1223 K temperatūrā saķepināto Sn_{1-x}Sb_xO₂ paraugu rentgendifrakcijas ainās (14. a attēls) detektētie difrakcijas refleksi neatkarīgi no paraugu sastāva identificēti kā atbilstoši SnO₂ kasiterīta fāzei. 1298 K temperatūrā saķepināto paraugu gadījumā (14. b attēls) papildus konstatēta arī Sb₂O₃ (ICDD kartītes Nr. 00-011-0691) fāzes klātbūtne Sn_{0,95}Sb_{0,05}O₂ kompozīcijas paraugā. Visticamāk, reducējošie apstākļi SPS procesa laikā augstās temperatūrās varētu veicināt Sb⁵⁺ reducēšanos uz Sb³⁺ un Sb₂O₃ fāzes veidošanos, Sb³⁺ sasniedzot šķīdības robežu SnO₂.



14. attēls. Ar SPS metodi 1223 (a) un 1298 K (b) temperatūrā iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu rentgendifrakcijas ainās.

SnO_2 kristālrežģa parametri, pieaugot paraugu Sb saturam, palielinās (skat 5. tabulu), norādot uz Sb jonu iekļaušanos SnO_2 kristālrežģī. Saķepināšanas temperatūra paraugu kristālrežģa parametrus būtiski neietekmē.

5. tabula

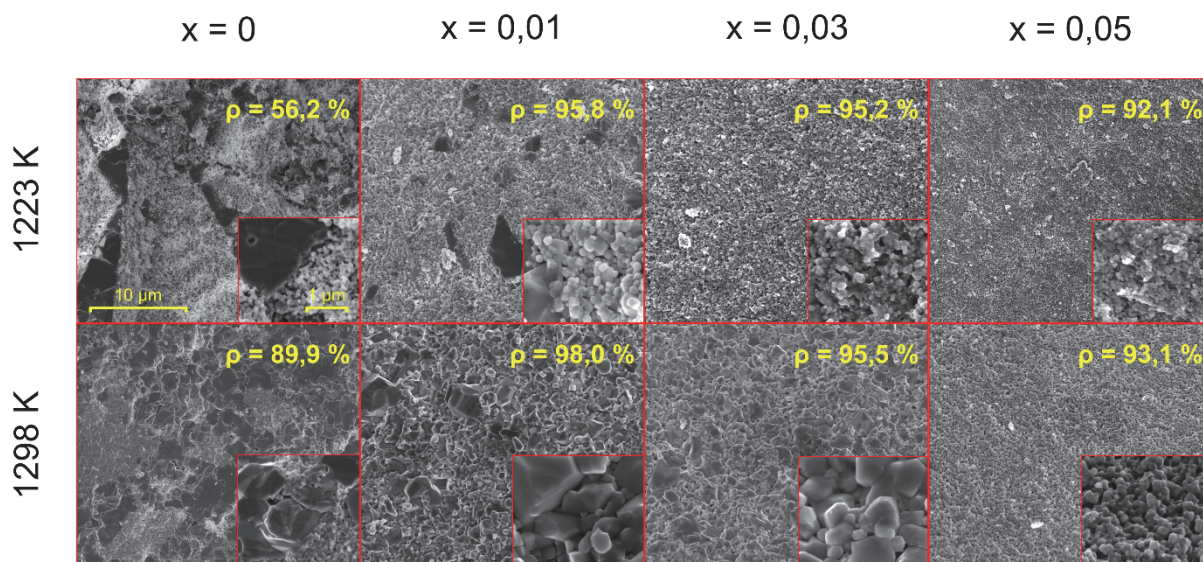
Ar SPS metodi 1223 un 1298 K temperatūrā iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu kristālrežģa parametri (SnO_2 fāze) un identificētās fāzes

Parauga kompozīcija	Režģa konstante (Å)		Elementāršūnas tilpums (Å 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	$\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$

Sb^{3+} jona rādiuss (0,76 Å) ir lielāks nekā Sb^{5+} (0,60 Å) un Sn^{4+} (0,69 Å) jonu rādiuss, tāpēc SnO_2 režģa konstanšu palielināšanās, tajā pieaugot Sb saturam, liecina, ka antimons paraugu struktūrā galvenokārt iekļaujas kā Sb^{3+} , uz ko norāda arī detektētā Sb_2O_3 fāzes klātbūtne 1298 K temperatūrā saķepinātā $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ parauga gadījumā.

Saķepināšanas temperatūra un Sb saturs būtiski ietekmē ar SPS metodi saķepināto paraugu mikrostruktūru (skat. 15. attēlu). 1223 K temperatūrā saķepinātā SnO_2 parauga mikrostruktūra ir nehomogēna. Tā galvenokārt sastāv no graudiem ar izmēru < 100 nm, tomēr paraugā novērojama arī salīdzinoši lielu graudu klātbūtne ar izmēriem 1–15 μm robežās. Arī 1223 K temperatūrā saķepinātā $\text{Sn}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{O}_2$ kompozīcijas parauga mikrostruktūra ir nehomogēna un sastāv gan no nano izmēru (280–600 nm), gan daļēji arī no mikronu izmēru (1–8 μm) graudiem. Saķepināšanai izmantotie $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ pulveri galvenokārt sastāv no mikronu izmēru nanodaļiņu aglomerātiem (12. attēls), tāpēc būtiska loma nehomogēnās saķepināto paraugu mikrostruktūru veidošanā ir nevienmērīgam saķepināmā pulvera blīvuma sadalījumam saķepināšanas presformā [12]. 1223 K temperatūrā saķepināto $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ un $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ kompozīciju paraugu mikrostruktūras ir homogēnākas un praktiski sastāv tikai no graudiem ar vidējo diametru < 300 nm. 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 mikronu izmēru (0,7–3 μm) graudi, tomēr tajā novērojami arī apgabali ar nano izmēru (80–250 nm) graudiem.

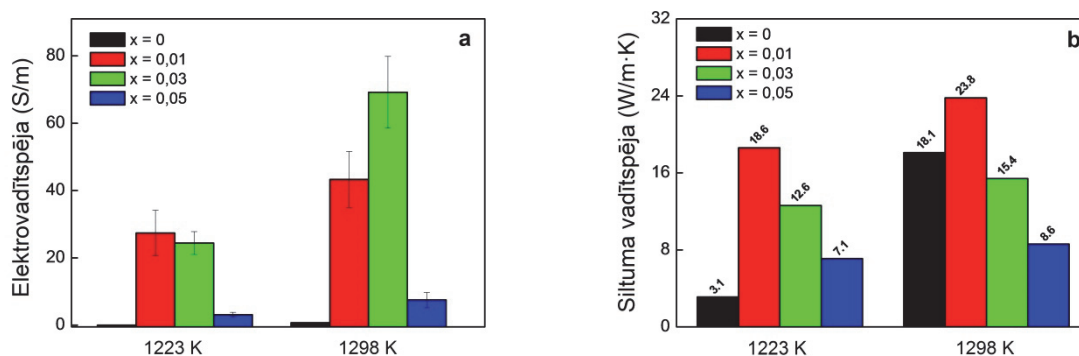
Arī 1298 K temperatūrā saņemtajam $\text{Sn}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugam raksturīgs bimodāls graudu izmēru sadalījums – lai gan to galvenokārt veido graudi ar izmēriem 0,6–1,5 μm diapazonā, paraugā novērojama arī būtiski lielāku graudu klātbūtne, kuru izmērs pārsniedz 3 μm . 1298 K temperatūrā saņemtajam $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugam veido 0,5 līdz 2,2 μm lieli graudi, savukārt $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugam – 50 līdz 270 nm lieli graudi. Gan 1298 K, gan 1223 K temperatūrā saņemtajam Sb saturošam $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugam mikrostruktūra kļūst homogēnāka, pieaugot to Sb saturam. Tas, līdzīgi kā saņemšanai izmantoto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ pulveru gadījumā, saistāms ar Sb^{3+} segregāciju SnO_2 graudu virsmas slāņos.



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

Gan 1223, gan 1298 K temperatūrā saņemtajam Sb saturošam paraugam relatīvais blīvums pārsniedz 90 %. SnO_2 paraugu blīvums, kā uz to norādīja presēšanas virzuļa novirze paraugu saņemšanai laikā (13. attēls), pieaug no 56,2 līdz 89,9 % (no teorētiskā blīvuma), ja saņemšanas temperatūra paaugstināta no 1223 K līdz 1298 K temperatūrai.

Gan Sb saturs, gan saņemšanas temperatūra būtiski ietekmē iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu elektrovadītspēju (skat. 16. a attēlu).



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

Abās saņemšanas temperatūrās iegūto Sb saturošam paraugam elektrovadītspēja ir augstāka nekā SnO_2 paraugu elektrovadītspēju, taču to būtiski ietekmē paraugu Sb saturs. Augstāko elektrovadītspēju 1223 K temperatūrā saņemtajam paraugam gadījumā uzrāda $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$

kompozīcijas paraugs (~ 27 S/cm), kamēr paraugiem ar augstāku Sb saturu elektrovadītspēja samazinās, pieaugot Sb saturam paraugā. Saķepināšanas temperatūras paaugstināšana palielina visu paraugu elektrovadītspēju. 1298 K temperatūrā saķepināto Sb saturošo paraugu elektrovadītspēja pieaug, līdz Sb saturs paraugos nomināli sasniedz 3 mol% (~ 69 S/cm), savukārt pēc tam būtiski samazinās, Sb saturam paraugā sasniedzot 5 mol%. Novērotās izmaiņas Sb saturošo paraugu elektrovadītspējā atkarībā no to Sb satura saistāmas ar abu antimona oksidācijas pakāpju (Sb^{3+} un Sb^{5+}) klātbūtni, kā arī ar paraugu mikrostruktūru. Ja Sb^{5+} tiek kompensēts elektroniski, SnO_2 aizliegtajā zonā tuvu vadītspējas zonai veidojas sekli donoru līmeņi, kā rezultātā jau istabas temperatūrā Sb leģētais SnO_2 uzrāda augstu n -tipa vadītspēju. Sb^{3+} alvas dioksīda kristālrežģī var tikt kompensēts gan joniski, gan elektroniski, tomēr, tā kā SnO_2 pieder pusvadītājiem, kuros p -tipa vadītspēju ir sarežģīti realizēt, par dominējošo kompensācijas mehānismu uzskatāma joniskā kompensācija. Lai gan SnO_2 kristālrežģa parametru palielināšanās, to leģējot ar Sb (5. tabula), liecina, ka antimons saķepināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu kristālrežģī galvenokārt iekļaujas Sb^{3+} veidā, to salīdzinoši augstā elektrovadītspēja attiecībā pret SnO_2 paraugiem saistāma ar Sb^{5+} elektroniskās kompensācijas mehānismu. Pieaugot Sb saturam SnO_2 , pieaug tajā iekļāvušos $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ jonu attiecība, tāpēc, iespējams, ar 5 mol% Sb leģēto paraugu gadījumā lielāka loma ir Sb^{3+} elektroniskās kompensācijas mehānismam, kas paraugu elektrovadītspēju būtiski samazina [13]. Salīdzinoši mazākais 1223 K temperatūrā saķepinātā $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ parauga graudu izmērs varētu būt galvenais iemesls tā salīdzinoši zemākajai elektrovadītspējai attiecībā pret attiecīgajā temperatūrā saķepinātā $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ parauga elektrovadītspēju. Lielāks graudu izmērs un augstāks paraugu blīvums (skat. 15. attēlu) ir galvenie iemesli, kāpēc 1298 K temperatūrā saķepinātie $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugi uzrāda augstāku elektrovadītspēju attiecībā pret 1223 K temperatūrā seķepinātajiem paraugiem.

Ja saķepināšana veikta 1223 K temperatūrā, visu iegūto Sb saturošo paraugu siltuma vadītspēja ir augstāka par SnO_2 parauga siltuma vadītspēju (saistāms ar parauga salīdzinoši zemo blīvumu (15. attēls)), taču tā samazinās, pieaugot paraugu Sb saturam (16. b attēls). Sn un Sb atomu masas un rādiusi ir samērā līdzīgi, tāpēc novērotā Sb saturošo paraugu siltuma vadītspējas samazināšanās, pieaugot to Sb saturam, saistāma ar paraugu mikrostrukturālajām atšķirībām. Līdzīgi kā elektrovadītspējas gadījumā, visu paraugu siltuma vadītspēja pieaug, ja paaugstināta to saķepināšanas temperatūra. 1298 K temperatūrā saķepinātā SnO_2 parauga siltuma vadītspēja ir zemāka tikai par attiecīgajā temperatūrā iegūtā $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ parauga siltuma vadītspēju, savukārt augstāka nekā $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ un $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ kompozīciju paraugiem. Būtiski augstākā 1298 K temperatūrā saķepinātā SnO_2 parauga siltuma vadītspēja ($18,1$ W/m·K), salīdzinot ar 1223 K temperatūrā saķepināto SnO_2 paraugu ($3,1$ W/m·K), saistāma ar tā salīdzinoši būtiski augstāko blīvumu un lielāku 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. Mikrostrukturālās atšķirības 1298 K temperatūrā saķepināto paraugu gadījumā skaidro $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ 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.

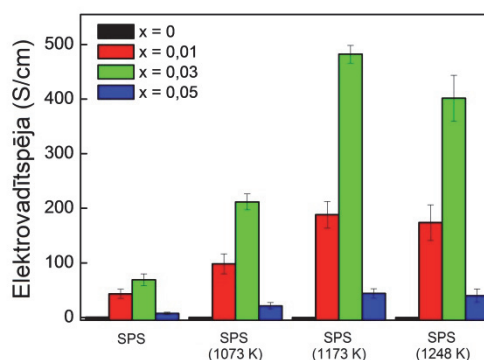
Ar SPS metodi iegūto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu raksturojums pēc to atkvēlināšanas gaisa vidē

Atkvēlināšana gaisa vidē veikta 1298 K temperatūrā saķepinātajiem paraugiem.

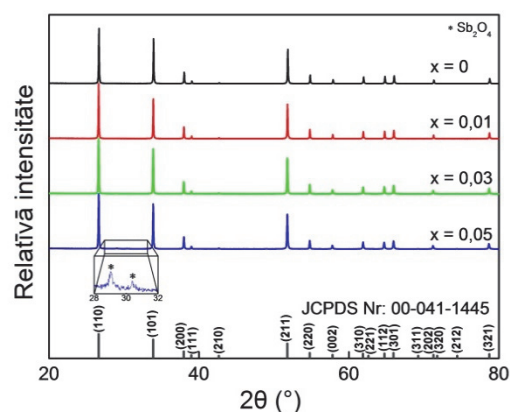
Visu Sb saturošo paraugu elektrovadītspēja (17. attēls) neatkarīgi no atkvēlināšanas temperatūras būtiski pieaug, kamēr SnO₂ paraugu elektrovadītspēja samazinās (no ~ 0,7 S/cm neatkvēlinātajam paraugam līdz ~ 0,02 S/cm 1248 K temperatūrā atkvēlinātajam paraugam). Līdzīgi kā 1298 K temperatūrā saķepināto Sb saturošo paraugu gadījumā, arī atkvēlināto Sb saturošo paraugu elektrovadītspēja pieaug, līdz Sb saturs paraugos nomināli sasniedz 3 mol%, savukārt pēc tam, sasniedzot 5 mol%, būtiski samazinās.

Atmosfēras skābeklis atkvēlināšanas laikā var aizpildīt SnO₂ kristālrežģa skābekļa vakances, piesaistot elektronus, kas tika atbrīvoti skābekļa vakancu veidošanās laikā, kā rezultāta atkvēlināto SnO₂ paraugu elektrovadītspēja samazinās attiecībā pret neatkvēlinātajiem. Sb saturošo paraugu gadījumā SnO₂ kristālrežģī esošie Sb³⁺ joni atkvēlināšanas rezultātā var tikt oksidēti uz Sb⁵⁺. Tā rezultātā SnO₂ vadītspējas zonā nonāk vairāk elektronu, un paraugu elektrovadītspēja pieaug. Augstākās elektrovadītspējas vērtības uzrāda 1173 K temperatūrā atkvēlinātie paraugi, liecinot, ka materiālā tiek sasniegta līdzsvara Sb³⁺/Sb⁵⁺ attiecība.

Par Sb saturošo paraugu kristālrežģī esošo Sb³⁺ jonu oksidēšanos uz Sb⁵⁺ atkvēlināšanas rezultātā liecina detektētā Sb₂O₄ fāzes klātbūtne (pēc saķepināšanas 1298 K temperatūrā attiecīgajā paraugā bez SnO₂ fāzes tika detektēta Sb₂O₃ fāzes klātbūtne (skat. 14. attēlu)) atkvēlinātā Sn_{0,95}Sb_{0,05}O₂ parauga gadījumā, visu paraugu režģa konstanšu samazināšanās attiecībā pret neatkvēlinātajiem paraugiem (skat. 6. tabulu), kā arī Sb 3d_{3/2} pīķa nobīde atkvēlināto Sb saturošo paraugu XPS spektros augstākas enerģijas virzienā.



17. attēls. Ar SPS metodi 1298 K temperatūrā saķepināto Sn_{1-x}Sb_xO₂ paraugu elektrovadītspēja pēc atkv. gaisa vidē.



18. attēls. 1298 K temperatūrā saķepināto/1173 K temperatūrā atkvēlināto Sn_{1-x}Sb_xO₂ paraugu rentgendifrakcijas ainas.

6. tabula

1298 K temperatūrā saķepināto Sn_{1-x}Sb_xO₂ 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
	<i>a</i> = <i>b</i>	<i>c</i>		
SnO ₂ (1298 K/–)	4,738	3,187	71,56	SnO ₂
Sn _{0,99} Sb _{0,01} O ₂ (1298K /–)	4,738	3,187	71,56	SnO ₂
Sn _{0,97} Sb _{0,03} O ₂ (1298 K/–)	4,741	3,190	71,71	SnO ₂
Sn _{0,95} Sb _{0,05} O ₂ (1298 K/–)	4,744	3,193	71,84	SnO ₂ + Sb ₂ O ₃
SnO ₂ (1298K/1173 K)	4,738	3,187	71,56	SnO ₂
Sn _{0,99} Sb _{0,01} O ₂ (1298 K/1173 K)	4,738	3,187	71,56	SnO ₂
Sn _{0,97} Sb _{0,03} O ₂ (1298 K/1173 K)	4,740	3,190	71,69	SnO ₂
Sn _{0,95} Sb _{0,05} O ₂ (1298 K/1173 K)	4,742	3,191	71,75	SnO ₂ + Sb ₂ O ₄

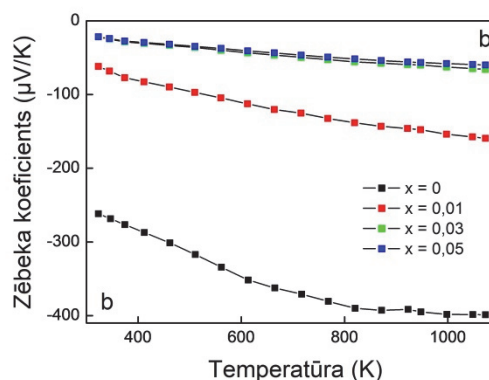
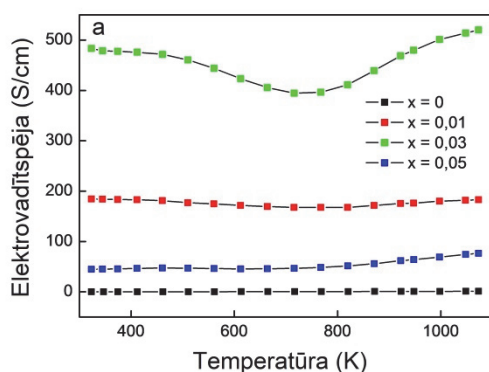
Atkvēlināšana ietekmē ne tikai paraugu elektrovadītspēju, bet arī Zēbeka koeficientu un siltuma vadītspēju (skat. 7. tabulu). Gan neatkvēlināto, gan atkvēlināto paraugu Zēbeka koeficients ir negatīvs (*n*-tipa vadītspēja). Zēbeka koeficients ir apgriezti proporcionāls elektrovadītspējai (lādiņnesēju koncentrācijai), tāpēc SnO₂ parauga Zēbeka koeficienta palielināšanās pēc atkvēlināšanas saistīta ar tā elektrovadītspējas samazināšanos. Sb saturošo paraugu Zēbeka koeficients pēc atkvēlināšanas samazinās. Lai gan Sn_{0,95}Sb_{0,05}O₂ parauga elektrovadītspēja gan pirms, gan pēc atkvēlināšanas ir zemāka nekā neatkvēlinātajam un neatkvēlinātajam Sn_{0,97}Sb_{0,03}O₂ paraugam, tā Zēbeka koeficients ir zemāks. Kā iepriekš minēts, iespējams, Sb³⁺ sasniedzot noteiktu koncentrāciju SnO₂, lielāka loma ir Sb³⁺ elektroniskās kompensācijas mehānismam, kas kompensē Sb⁵⁺ ieguldījumu materiāla elektrovadītspējā un Zēbeka koeficientā. Paraugu siltuma vadītspēja pēc atkvēlināšanas nedaudz palielinās (par 4–15 % atkarībā no Sn_{1-x}Sb_xO₂ kompozīcijas Sb satura), kas saistāms ar kristālrežģa defektu skaita samazināšanos, kā arī paraugu elektrovadītspējas palielināšanos (ar Sb legēto paraugu gadījumā). Atkvēlināšanas rezultātā pieaugusi Sb saturošo paraugu elektrovadītspēja kompensē to Zēbeka koeficienta samazināšanos, kā rezultātā attiecīgo paraugu termoelektriskais jaudas faktors pēc atkvēlināšanas pieaug.

7. tabula

1298 K temperatūrā saņemto paraugu istabas temperatūras elektrovadītspēja, Zēbeka koeficients, siltuma vadītspēja un termoelektriskais jaudas faktors pirms un pēc atkvēlināšanas gaisa vidē 1173 K temperatūrā

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

1173 K temperatūrā atkvēlinātā SnO₂ parauga elektrovadītspēja, pieaugot temperatūrai, palielinās (19. a attēls), norādot uz SnO₂ pusvadītāja dabu. Visu Sb saturošo paraugu elektrovadītspēja sākotnēji, pieaugot parauga temperatūrai, samazinās, taču, sasniedzot ~ 650–700 K temperatūru, atkal sāk pieaugt, kas īpaši izteikti izpaužas Sn_{0,97}Sb_{0,03}O₂ kompozīcijas parauga gadījumā. Vairākos publicētos zinātniskajos pētījumos par Sb saturošu oksīdu keramiku un stikliem novērotas līdzīgas pētīto paraugu elektrovadītspējas izmaiņas, pieaugot temperatūrai, kas tiek saistītas ar fluktuācijām starp Sb³⁺ un Sb⁵⁺ temperatūras ietekmē [14], [15].

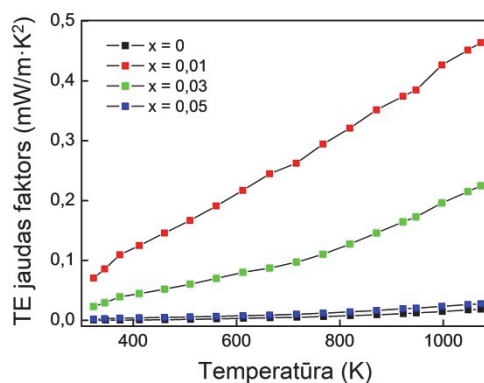


19. attēls. 1298 K temperatūrā saķepināto un 1173 K temperatūrā gaisa vidē atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu elektrovadītspēja (a) un Zēbeka koeficients (b) kā funkcija no temperatūras (323–1073 K).

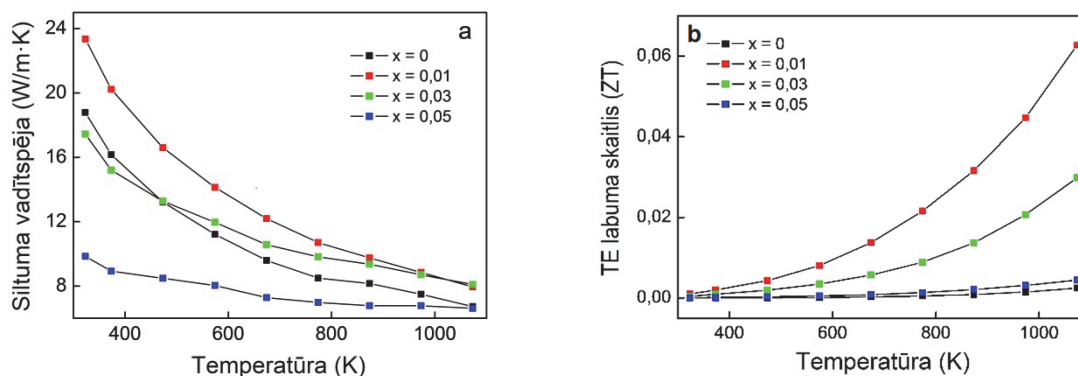
Zēbeka koeficients visu 1173 K temperatūrā atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīciju paraugu gadījumā, pieaugot temperatūrai, palielinās (17. b attēls). Augstāko Zēbeka koeficienta vērtību ($\sim 400 \mu\text{V/K}$) 1073 K temperatūrā sasniedz SnO_2 paraugs. No Sb saturošajiem paraugiem augstāko Zēbeka koeficientu ($\sim 159 \mu\text{V/K}$) 1073 K temperatūrā sasniedz $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugs.

Lai gan Sb saturošo paraugu Zēbeka koeficients ir vairākas reizes zemāks nekā SnO_2 paraugam, to kompensē salīdzinoši augstā Sb saturošo paraugu elektrovadītspēja, kā rezultātā visi Sb saturošie paraugi uzrāda augstākas termoelektriskā jaudas faktora vērtības nekā SnO_2 . Augstāko termoelektriskā jaudas faktora vērtību ($\sim 0,46 \text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$) 1073 K temperatūrā uzrāda $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugs. Lai gan $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ paraugam ir augstākā elektrovadītspēja starp visu $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ kompozīciju paraugiem, tā ir būtiski zemākā Zēbeka koeficienta dēļ (19. attēls) parauga termoelektriskais jaudas faktors ir zemāks nekā $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugam.

Visu 1173 K temperatūrā atkvēlināto paraugu siltuma vadītspēja (21. a attēls), izņemot $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugu, pieaugot temperatūrai, samazinās līdzīgā veidā. $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$ parauga gadījumā siltuma vadītspēja samazinās salīdzinoši lēnāk, un 1073 K temperatūrā uzrāda augstāko vērtību ($8,08 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) starp visiem paraugiem. Lai gan istabas temperatūras tuvumā paraugu siltuma vadītspēja atkarībā no to Sb satura atšķiras pat 2,4 reizes ($\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ un $\text{Sn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$ kompozīcijas paraugi), 1073 K temperatūrā atšķirība nepārsniedz 1,2 reizes. Tas skaidrojams ar materiāla siltuma vadītspēju ierobežojošo mehānismu maiņu. Istabas temperatūras tuvumā dominējošais siltuma vadītspēju ierobežojošais mehānisms, ir fononu izkliede pret punktveida defektiem un graudu robežām, savukārt, pieaugot paraugu temperatūrai, aizvien lielāka loma ir fononu-fononu izkliedei (Umklapa process). 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, saistītāms ar tā salīdzinoši augsto elektrovadītspēju (19. a attēls).



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



21. attēls. 1298 K temperatūrā saķepināto un 1173 K temperatūrā gaisa vidē atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu siltuma vadītspēja (a) un termoelektriskais labuma skaitlis (b) kā funkcija no temperatūras (323–1073 K).

Visu 1173 K temperatūrā atkvēlināto $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ paraugu termoelektriskais labuma skaitlis palielinās, pieaugot paraugu temperatūrai (21. b attēls). Sb saturošie paraugi uzrāda augstākas termoelektriskā labuma skaitļa vērtības nekā SnO_2 paraugs, kas saistīts ar tos raksturojošajām elektrovadītspējas, Zēbeka koeficienta un siltuma vadītspējas vērtībām. Augstāko termoelektriskā labuma skaitļa vērtību ($\sim 0,06$) 1073 K temperatūrā uzrāda $\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_2$ kompozīcijas 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 8. tabulā.

8. tabula

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

Parauga kompozīcija	σ (S/cm)	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	k ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	k_{el} ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	k_{kr} ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	JF ($\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}^2$)	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 SnO₂ 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 SnO₂ kristalītu izmēru, lokālo struktūru, īpatnējo virsmas laukumu, kristalītu morfoloģiju un attiecīgi gāzes jutības īpašības.
3. Leģēšana ar Sb (1–5 mol%) samazina ar līdzizgulsnēšanas metodi iegūta SnO₂ kristalītu izmēru un palielina īpatnējo virsmas laukumu.
4. Leģēšana ar Sb (1–5 mol%) pazemina SnO₂ 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 SnO₂ gadījumā (1298 K).
5. Leģēšana ar Sb (1–5 mol%) uzlabo ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi iegūtas SnO₂ keramikas elektrovadītspēju, taču to būtiski ietekmē Sb saturs SnO₂, kā arī paraugu saķepināšanas temperatūra.
6. Atkvēlināšana gaisa vidē palielina ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodi iegūtas Sb leģētas SnO₂ keramikas elektrovadītspēju, kā rezultātā pieaug arī materiāla termoelektriskais jaudas faktors.
7. Sb (1–5 mol%) leģētas SnO₂ keramikas augstākā termoelektriskā labuma skaitļa vērtība iegūstama Sn_{0,99}Sb_{0,01}O₂ kompozīcijas paraugam.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] 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, Article ID 850147;
- [2] 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;
- [3] 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;
- [4] 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;
- [5] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors, *Sensors.*, 10, 2010, pp. 2088–2106;
- [6] M. Bätzill, Surface Science Studies of Gas Sensing Materials: SnO₂, *Sensors*, 6(10), 2006, pp. 1345–1366;
- [7] 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;
- [8] 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;
- [9] 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;
- [10] D. R. Leite, I. O. Mazali, E. C. Aguiar, W. C. Las, M. Cilense, The effect of Sb and Nb on the electrical conductivity of tin dioxide based ceramics, *J. Mater. Sci.*, 41, 2006, pp. 6256–6259;
- [11] Y.-Q. Li, J.-L. Wang, S.-Y. Fu, S.-G. Mei, J.-M. Zhang, K. Yong, Facile synthesis of antimony-doped tin oxide nanoparticles by a polymer-pyrolysis method, *Mater. Res. Bull.*, 45, 2010, pp. 677–681;
- [12] C. D. Sagel-Ransijn, a. J. a. Winnubst, B. Kerkwijk, a. J. Burggraaf, H. Verweij, Production of defect-poor nanostructured ceramics of Yttria-Zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 1997, pp. 831–841;
- [13] 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;
- [14] 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;
- [15] 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.

AUTORA PUBLIKĀCIJAS UN DALĪBA 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 SnO₂ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, Vol. 692, pp. 515–521. (Pieejams *Scopus* datubāzē);
2. K. Rubenis, J. Locs. Hydrothermal synthesis of SnO₂ structures with various morphologies in the presence of different alcoholic co-solvents. *Key Engineering Materials*, 2017, Vol. 721, pp. 87–91. (Pieejams *Scopus* datubāzē);
3. K. Rubenis, J. Locs, J. Mironova, R. Merijs-Meri. Influence of phase separation on thermal conductivity of Ti_{1-x}Sb_xO₂ ceramics. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2016, Vol. 7 (1), pp. 135–138. (Pieejams *Scopus* datubāzē);

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 CaMn_{1-x}M_xO_{3-δ}. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, Vol. 119 (38), pp. 21860–21867. (Pieejams *Scopus* datubāzē);
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. (Pieejams *Scopus* datubāzē).

Ziņojumi starptautiskās 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 microstructure 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.