

TAMARA B. IVETIĆ¹
MARIA VESNA P. NIKOLIĆ²
VLADIMIR B. PAVLOVIĆ¹
PANTELIJA M. NIKOLIĆ³
MOMČILO M. RISTIĆ³

¹Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti, Beograd

²Centar za multidisciplinarnu studiju Univerziteta u Beogradu, Beograd

³Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd

NAUČNI RAD

661.847.2'881+666.3:536.421.5:
:53.091:543.4

ISPITIVANJE SINTEROVANE CINK-KALAJ-OKSIDNE KERAMIKE FOTOAKUSTIČNOM SPEKTROSKOPIJOM*

Prahovi ZnO i SnO₂ pomešani u molamom odnosu 2:1 mehanički su aktivirani u planetarnim mlinu sa kuglama u intervalu od 10 do 160 minuta. Dobljene smeše presovane su i izotermiski sinterovane na 1300 °C, dva sata. Uzorci su analizirani primenom rendgenostrukturalne analize, mikrostrukturne analize i fotoakustične spektroskopije. Fotoakustični (FA) fazni i amplitudski spektri sinterovanih uzoraka snimljeni su u funkciji čopovane frekvencije upotrebljenog laserskog zračenja (crveni laser snage 25 mW, λ = 632 nm) u toplotno-transmission konfiguraciji. Teorijska analiza eksperimentalnih rezultata FA merenja na osnovu Rosencwaig-Gersho termalno-klipnog modela omogućila je izračunavanje toplotne difuzivnosti, D_T (m²s⁻¹), difuzionog koeficijenta manjinskih slobodnih nosilaca, D (m²s⁻¹) i optičkog apsorpcionog koeficijenta (m⁻¹).

Dobro je poznato da se cink-kalaj oksidna (ZnO-SnO₂) keramika koristi u proizvodnji detektora – senzora vlage i štetnih gasova, prevlaka za primenu u fotoelektrohemijskoj kao i u kombinaciji sa srebrom za električne kontakte [1–4]. Spinel cink-stanat (Zn₂SnO₄) koristi se i u proizvodnji ravnih monitora, tankih filmova solarnih ćelija (međusloj u CdS/CdTe solarnim ćelijama) i prozorskih prevlaka [5–7]. Nedavno su sintetisani i nano-pojasevi (engl. nanobelts) i nano-konusi (engl. nanocones) cink-stanata čiji luminescentni spektri ukazuju na njegovu moguću primenu u nanometarskim optoelektronskim uređajima [8,9].

Jedan od razloga velike zainteresovanosti za sistem ZnO-SnO₂ jeste i mogućnost sinteze cink-stanatnog spinela primenom tradicionalne tehnologije dobijanja karamičkih materijala odvijanjem reakcije u čvrstoj fazi [10]. Ovom metodom, mehanički aktivirane smeše ZnO i SnO₂ prahova kompaktiraju se presovanjem nakon čega sledi proces zgušnjavanja sinterovanjem na visokim temperaturama.

Fotoakustične (FA) metode se veoma često koriste u karakterizaciji elektronskih materijala pre svega prilikom određivanja toplotne difuzivnosti poluprovodnika. Poslednjih nekoliko godina FA metoda se dosta koristi i u karakterizaciji sinterovanih materijala gde toplotna difuzivnost koja zavisi od difuzije jona i toplotnih vibracija atoma u rešetki zavisi i od defektnosti formiranog sinterovanog materijala [11–14]. Imajući ovo u vidu, u ovome radu prikazani

su rezultati ispitivanja sinterovane ZnO-SnO₂ keramike primenom fotoakustične spektroskopije.

EKSPERIMENTALNI DEO

Prah cink-oksida (p.a. Aldrich) i kalaj-oksida (p.a. Aldrich) pomešan je u molarnom odnosu ZnO:SnO₂ = 2:1 i mehanički aktiviran mlevenjem u visokoenergetskom planetarnom mlinu (Fritsch Pulverisette 5). Aktivacija je obavljena u kontinualnom režimu, u atmosferi vazduha, u trajanju od 10, 40, 80 i 160 minuta, pri maksimalnoj ugaonoj brzini nosećeg diska od 320 rpm (obrta u minuti) i brzini rotacije posuda od 400 rpm. Korišćene su posude zapremine 500 ml i kuglice prečnika 10 mm od cirkonijum-oksida (odnos mase kugli i praha je bio 40:1). Mehanički aktivirane smeše prahova presovane su u cilindričnom kalupu prečnika 10 mm pod pritiskom od 980 MPa, bez veziva. Presovani uzorci sinterovani su izotermiski 120 minuta na 1300 °C (oznake ispitivanih uzoraka su sledeće: ZSO-10, ZSO-40, ZSO-80 i ZSO-160 za 10, 40, 80 i 160 minuta aktivirane i sinterovane uzorke, redom). Brzina zagrevanja cevne peći (Lenton Thermal Desings Typ 1600) do temperature sinterovanja bila je u svim slučajevima konstantna i jednaka 10 °C/min.

Rendgenostrukturalna analiza izotermiski sinterovanih uzoraka urađena je na difraktometru Norelco-Philips PW-1050 sa CuK α zračenjem i grafitnim monohromatorom, na sobnoj temperaturi u opsegu uglova 0–60 ° 2 θ i sa korakom od 0,02°/0,4 s.

Evolucija mikrostrukture izotermiski sinterovanih uzoraka ispitana je na skenirajućem elektronskom mikroskopu SEM (JEOL JSM – 6460LV) u cilju utvrđivanja promena nastalih tokom sinterovanja različito aktiviranih smeša sistema ZnO-SnO₂.

Snimani su fotoakustični fazni i amplitudni spektri sinterovanih uzoraka kao funkcija čopovane

*Rad saopšten na skupu "Peti seminar mladih istraživača", Beograd, decembar 25–26, 2006.

Adresa autora: Tamara B. Ivetić, Institut tehničkih nauka SANU, Knez Mihailova 35/IV, 11000 Beograd, Srbija
E-mail: tamara@itn.sanu.ac.yu
Rad primljen: Decembar 25, 2006.
Rad prihvaćen: Februar 20, 2007.

frekvencije upotrebljenog laserskog zračenja (crveni laser snage 25 mW, $\lambda = 632$ nm) u toplotno–transmisionoj konfiguraciji [14].

Eksperimentalni rezultati su numerički analizirani postupkom fitovanja (usaglašavanja) eksperimentalnih dijagrama sa teorijskim funkcijama dobijenim koristeći Rozencvajg–Geršo model vibracionog klipa za slučaj transmisione detekcione konfiguracije [15–16]. Numeričkom analizom određene su vrednosti toplotne difuzivnosti, optičkog apsorpci-

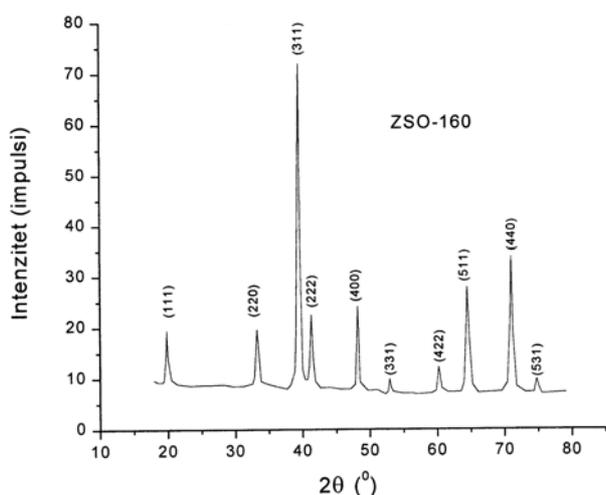
onog koeficijenta kao i koeficijenta difuzije manjinskih slobodnih nosilaca.

REZULTATI I DISKUSIJA

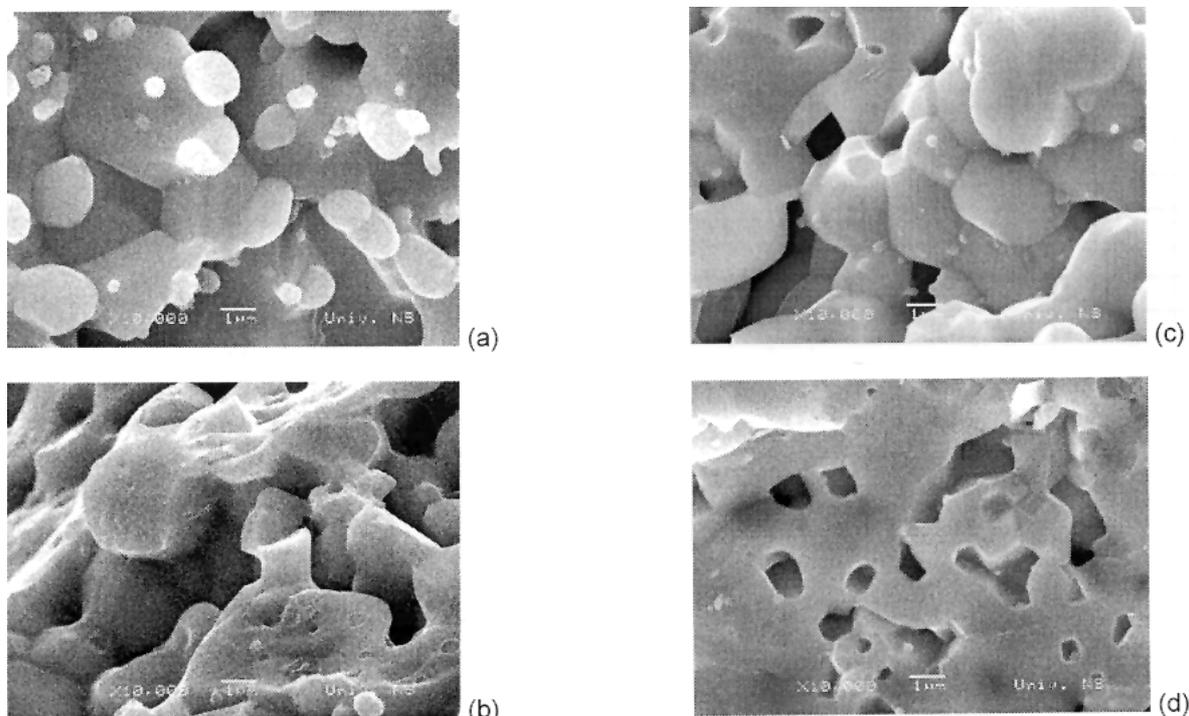
S obzirom da se promena reakcione sposobnosti polidisperznog sistema pod uticajem mehaničke aktivacije može desiti usled promene dimenzija čestica, njegove strukture kao i faznog i hemijskog sastava, uzorci su najpre analizirani primenom rendgenostrukturalne analize i skenirajuće elektronske mikroskopije. Rendgenostrukturalna analiza svih različito aktiviranih (10, 40, 80 i 160 minuta) i sinterovanih uzoraka potvrdila je prisustvo samo pikova karakterističnih za polikristalni spinel cink–stanat. Prema relativnim intenzitetima, obliku difrakcionih maksimuma i d vrednostima, u odnosu na vrednosti standardnog JCPDS uzorka broj 24–1470, najbolje su kristalisali, najpribližnije čistom Zn_2SnO_4 , uzorci ZSO–160 i ZSO–40, nešto manje uzorak ZSO–10 i ZSO–80. Ova odstupanja su najverovatnije posledica različitog stepena urednosti, kristalne rešetke sintetisanog Zn_2SnO_4 a u skladu sa različitim uslovima sinteze. Primer rendgenograma dat je na slici 1 za ZSO–160 uzorak.

SEM mikrografije prelomnih površina ZSO uzoraka izotermiski sinterovanih na 1300 °C, dva sata, prikazani su na slici 2.

Utvrđeno je da mlevenje vodi formiranju strukture sa smanjenom veličinom čestica što ubrzava pro-



Slika 1. Difraktogram uzorka ZSO–160
Figure 1. XRD spectra of the ZSO–160 sample



Slika 2. SEM mikrografije: (a) ZSO–10, (b) ZSO–40, (c) ZSO–80 i (d) ZSO–160 uzoraka

Figure 2. SEM images of the: (a) ZSO–10, (b) ZSO–40, (c) ZSO–80 and (d) ZSO–160 samples

ces formiranja spinela. Takođe je konstatovano da mehanička aktivacija dovodi do ojačavanja granice zrna, što se manifestovalo porastom loma kroz zrno sa vremenom aktivacije, kao i da rast zrna spinelne faze usporava zgušnjavanje i zajedno sa obrazovanim aglomeratima, nastalim tokom mehaničke aktivacije, uzrokuje pojavu porozne mikrostrukture.

Dalje ispitivanje sinterovanih uzoraka izvršeno je analizom fotoakustičnih faznih i amplitudnih spektara u funkciji čopovane frekvencije upotrebljenog laserskog zračenja u toplotno–transmisionoj konfiguraciji.

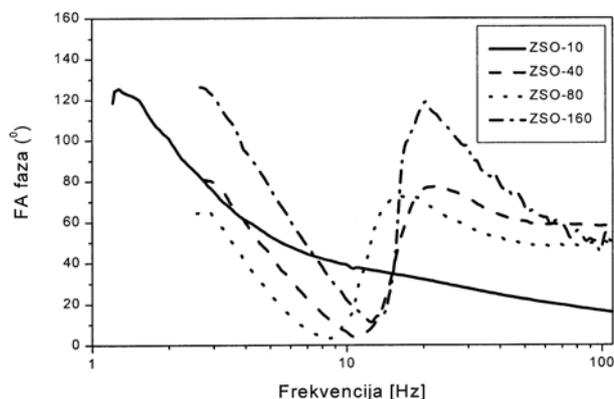
Analiza FA dijagrama radi određivanja toplotnih i elektronskih transportnih parametara podrazumeva složen postupak izračunavanja teorijskih FA signala i njihovo poređenje – usaglašavanje (fitovanje) sa eksperimentalnim. Radi se o složenoj višeparametarskoj proceduri usaglašavanja koja zahteva dobru programsku podršku [14]. Koristili smo kvalitetan program za efikasno usaglašavanje razvijen u istraživačkom timu Združene laboratorije za materijale Srpske akademije nauka i umetnosti. Program omogućava korisniku da bira koje će parametre da fituje, i to jedan po jedan, više parametara odjednom ili sve zajedno. Isto tako korisnik može da bira veličinu promene svakog parametra u postupku fitovanja kao i njegove minimalne i maksimalne vrednosti. Upotrebom prethodno opisanih mernih procedura i programa za fitovanje određene su vrednosti za optičko–toplotno–električne parametre (tabela 1) i postignute su sledeće tačnosti: koeficijent optičke apsorpcije (α) je određen sa tačnošću od $\pm 5\%$, toplotna difuzivnost (D_T) sa $\pm 2\%$, koeficijent difuzije manjinskih slobodnih nosilaca (D) sa $\pm 10\%$ [17].

Tabela 1. FA karakteristike ZSO uzoraka
Table 1. PA characteristics of the ZSO samples

Uzorak	D_T (m^2s^{-1})	D (m^2s^{-1})	α (m^{-1})
ZSO-10	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	6220
ZSO-40	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	11668
ZSO-80	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	10037
ZSO-160	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	8911

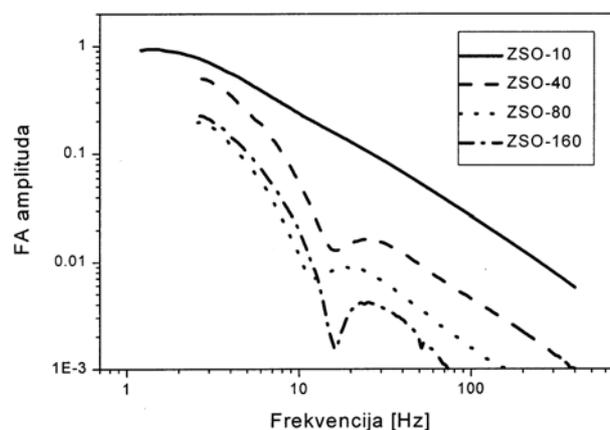
Na slikama 3 i 4 prikazani su eksperimentalni fazni i amplitudski spektri ZSO uzoraka, redom.

Očigledno je da postoje razlike u FA spektrima uzoraka. Najveće razlike vide se u FA spektru ZSO-10 uzorka. Zavisnosti faze od učestanosti modulacije laserskog snopa za više aktivirane uzorke ima izražen minimum. Amplitudski dijagrami, na učestanostima gde fazni dijagram ima minimum, pokazuje kolenastu promenu nagiba krive. Očito je da na toj učestalosti, u uzorcima aktiviranim $t_{akt.} > 10$ min, dolazi do zna-



Slika 3. FA fazni dijagram u funkciji učestanosti modulacije za ZSO uzorke

Figure 3. Photoacoustic (PA) phase spectra as a function of the laser beam modulating frequency of the ZSO samples



Slika 4. FA amplitudski dijagram u funkciji učestanosti modulacije za ZSO uzorke

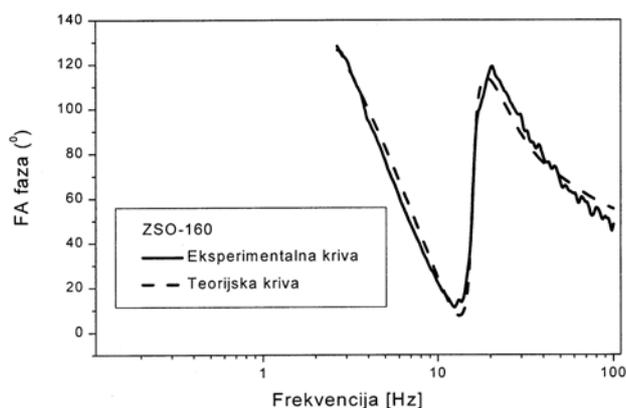
Figure 4. Photoacoustic (PA) amplitude spectra as a function of the laser beam modulating frequency of the ZSO samples

čajnih promena u ponašanju ispitivanog materijala. Uzorci se ponašaju kao "toplotno debeli" na učestalostima višim od te kritične, dok su oni "toplotno tanki" na nižim učestanostima.

U oblasti nižih frekvencija dominantnu ulogu u generaciji FA signala ima toplotna difuzivnost i koeficijent optičke apsorpcije ispitivanog materijala.

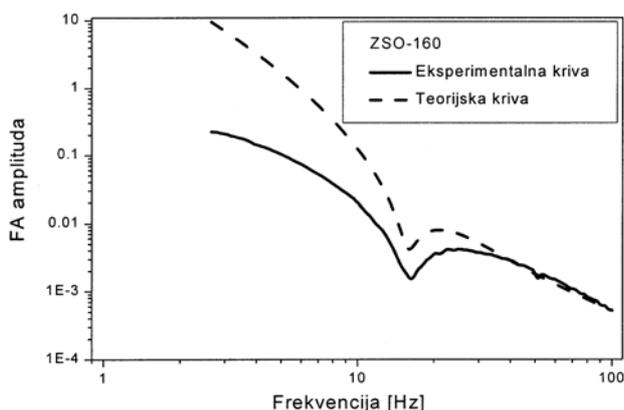
U oblasti učestalosti modulacije većih od pomenute kritične učestalosti, kada se uzorci ponašaju kao toplotno debeli, intenzitet i faza FA signala zavise prvenstveno od električnih transportnih osobina uzoraka. Analizom FA signala u ovom frekventnom opsegu dobijaju se korisne informacije o transportnim osobinama uzoraka [14].

Utvrđeno je da vrednosti za toplotnu difuzivnost sinterovanih uzoraka rastu sa vremenom aktivacije. To je u saglasnost sa mikrostrukturnom analizom jer sa povećanjem vremena aktivacije raste poroznost, opada gustina a defektnost sistema je veća.



Slika 5. Eksperimentalna i teorijska kriva zavisnosti faze FA signala u zavisnosti od frekvencije modulisanog laserskog zračenja za uzorak ZSO-160

Figure 5. Experimental and theoretical dependence of the phase PA signal as a function of the laser beam modulating frequency of the ZSO-160 sample



Slika 6. Eksperimentalna i teorijska kriva zavisnosti amplitude FA signala u zavisnosti od frekvencije modulisanog laserskog zračenja za uzorak ZSO-160

Figure 6. Experimental and theoretical dependence of the amplitude PA signal as a function of the laser beam modulating frequency of the ZSO-160 sample

Primer dobre usaglašenosti (dobrog postignutog fitovanja) dat je na slikama 5 i 6 kao uporedni prikaz eksperimentalnih i teorijskih FA dijagrama za uzorak ZSO-160.

ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitali smo promene koje nastaju u različito aktiviranim ZnO-SnO₂ sinterovanim uzorcima primenom fotoakustične spektroskopije. Rengenostukturalna analiza potvrdila je prisustvo samo Zn₂SnO₄ polikristalnog spinela koji je nastao kao rezultat reakcije u čvrstoj fazi polaznih ZnO i SnO prahova. FA fazni i amplitudski spektri sinterovanih uzoraka snimani su u funkciji čopovane frekvencije

upotrebljenog laserskog zračenja u toplotnoj transmisionoj detekcionoj konfiguraciji. Izmerena su toplotno-električna svojstva dobijene Zn₂SnO₄ keramike i uočene su razlike u vrednostima tih parametara koje ukazuju na promene nastale usled različitog postupka pripreme polaznih prahova za proces sinterovanja.

ZAHVALNOST

Ovaj rad urađen je u okviru projekta "Proučavanje međuzavisnosti u trijadi sinteza-struktura-svojstva za funkcionalne materijale", red. br. ugovora 142011 G koje finansira Ministarstvo za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] W.J. Moon, J.H. Yu and G.M. Choi, Sens. Actuators B **87** (2002) 464-470.
- [2] J.H. Yu and G.M. Choi, J. Electriceram. **8** (2002) 249-255.
- [3] D.E. Scaife, Solar Energy **25** (1980) 41-54.
- [4] J.H. Yu, G.M. Choi, Sens. Actuators B **72** (2001) 141-148.
- [5] T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, W.P. Mulligan, X. Wu, J. Vac. Sci. Technol. A **18** (2000) 2646-2660.
- [6] D.L. Young, D.L. Williamson, T.J. Coutts, J. Appl. Phys. **91** (2001) 1464-1471.
- [7] X. Wu, S. Asher, D.H. Levi, D.E. King, Y. Yan, T.A. Gessert, P. Sheldon, J. Appl. Phys. **89** (2001) 4564-4569.
- [8] J.X. Wang, S.S. Xie, H.J. Yuan, X.Q. Dan, D.F. Liu, Y. Gao, Z.P. Zhou, L. Song, L.F. Liu, X.W. Zhao, X.Y. Dou, W.Y. Zhou, G. Wang, Solid State Commun. **131** (2004) 435-440.
- [9] Y. Li and X.L. Ma, Phys. Stat. Sol. **202** (2005) 435-440.
- [10] N. Nikolić, Z. Marinković, T. Srečković, J. Mater. Sci. **39** (2004) 5239-5242.
- [11] T. Toyoda, S. Shimamoto, Mater. Sci. Eng. B **54** (1998) 29-32.
- [12] J. Soldner and K. Stephan, Chem. Eng. Process. **38** (1999) 585-591.
- [13] N.A. George, T. Paul, P. Radhakrishnan, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan, M.T. Sebastian, J. Mater. Sci. Lett. **19** (2000) 499-501.
- [14] P.M. Nikolić, D. Vasiljević, M. Miletić, Voice CCCLXXX of the Serbian Academy of Science and Arts, Department of Technical Sciences **32** (1998) 27-34.
- [15] P.M. Nikolić, M.V. Nikolić, D. Luković, S. Savić, M.M. Ristić, Z. Metallk. **95** (2004) 147-150.
- [16] A. Rosenwaig, A. Gersho, J. Appl. Phys. **47** (1976) 64-69.
- [17] P.M. Nikolić, D. M. Todorović, Proučavanje poluprovodničkih materijala fotoakustičnom metodom, Posebna izdanja Srpske akademije nauka i umetnosti, Odeljenje tehničkih nauka - Monografija DCXLVIII, Knjiga 40, Beograd, 2001, str. 99.

SUMMARY**PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY INVESTIGATION OF SINTERED ZINC-TIN-OXIDE CERAMICS**

(Scientific paper)

Tamara B. Ivetić¹, Maria Vesna P. Nikolić², Vladimir B. Pavlović¹, Pantelija M. Nikolić³, Momčilo M. Ristić³

¹Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Science and Arts, Belgrade, Serbia

²Center for Multidisciplinary Studies of the University of Belgrade, Belgrade, Serbia

³Serbian Academy of Science and Arts, Belgrade, Serbia

In this paper the changes that occurred in differently activated ZnO–SnO₂ and sintered samples were investigated using photoacoustic spectroscopy. ZnO and SnO₂ powders, mixed in the molar ratio 2:1, were mechanically activated in a planetary ball mill for 10–160 min. The mixtures were pressed and isothermally sintered at 1300 °C for two hours. X-ray diffraction analysis of the obtained sintered samples was performed in order to investigate changes of the phase composition and confirmed only the presence of a pure zinc stannate (Zn₂SnO₄) phase in all the sintered samples as a result of the solid state reaction and reaction sintering between the starting ZnO and SnO₂ powders. The microstructure of the sintered samples was examined by scanning electron microscopy and showed that mechanical activation leads to the formation of a structure with reduced particle size which accelerates spinel formation. Grain growth of the spinel phase slows down the densification process and together with the agglomerates formed during mechanical activation causes the appearance of a porous microstructure. The photoacoustic (PA) phase and amplitude spectra of the sintered samples were recorded as a function of the chopped frequency of the laser beam used (red laser with a power of 25 mW, $\lambda = 632$ nm) in a thermal–transmission detection configuration. PA experimental data were analyzed using the Rosenzweig–Gersho thermal–piston model, which enabled determination of the thermal diffusivity, D_T (m²s⁻¹), diffusion coefficient of the minority free carriers D (m²s⁻¹) and the optical absorption coefficient (m⁻¹). The detected differences of the measured thermal–electrical properties of the obtained Zn₂SnO₄ ceramics indicate changes in the material induced by the different preparation procedure of the starting powders before the sintering process.

Key words: Mechanical activation • Sintering • Zinc stannate • Photoacoustic spectroscopy • Thermal diffusivity •

Ključne reči: Mehanička aktivacija • Sinterovanje • Cink–stanat • Fotoakustična spektroskopija • Toplotna difuzivnost •