

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE  
ĶĪMISKĀS FIZIKAS INSTITŪTS

**LOKANU OGLEKĻA NANOCAURULĪŠU-METĀLU  
HALKOGENĪDU HIBRĪDSTRUKTŪRU SINTĒZE UN  
ĪPAŠĪBAS**

BAKALaura DARBS

Autore: **Lāsma Bugovecka**

Studenta apliecības Nr.: lb18115

Darba vadītāji: prof. *Dr. chem.* Donāts Erts

*Dr. phys.* Jana Andžāne

RĪGA 2021

## ANOTĀCIJA

**Lokanu oglekļa nanocaurulīšu-metālu halkogenīdu hibrīdstruktūru sintēze un īpašības.** Bugovecka L., zinātniskie vadītāji *Dr.chem.* Erts D. un *Dr. phys.* Andžāne J. Bakalaura darbs, 45 lappuses, 31 attēls, 2 tabulas, 39 literatūras avoti, 3 pielikumi. Latviešu valodā.

Darbā ir veikti pētījumi par lokanu oglekļa nanocaurulīšu tīklojumu, oglekļa nanocaurulīšu-metālu halkogenīdu hibrīdstruktūru un to nanokompozītu ar nevadošiem polimēriem termoelektrisko īpašību izmaiņām materiālu lieces iespaidā. Bakalaura darba ietvaros tika sagatavoti lokani oglekļa nanocaurulīšu tīklu un oglekļa nanocaurulīšu-antimona telurīda/ oglekļa nanocaurulīšu-bismuta selenīda hibrīdstruktūru paraugi ar dažādu hibrīdstruktūru sadalījumu parauga tilpumā, kā arī tie tika iemaisīti vai iekapsulēti nevadoša polimēra matricā. Tika pētīta šo paraugu termoelektrisko īpašību (pretestības un Zēbeka koeficienta) atkarība no to liekuma rādiusa, un analizēti iegūtie rezultāti. Šāda tipa paraugiem Zēbeka koeficienta mērījumi atkarībā no liekuma rādiusa nav iepriekš veikti.

ANTIMONA TELURĪDS, BISMUTA SELENĪDS, HIBRĪDSTRUKTŪRAS,  
OGLEKĻA NANOCAURULĪTES, TERMoeLEKTRISKIE MATERIĀLI, POLIMĒRU  
NANOKOMPOZĪTI

## ABSTRACT

**Synthesis and properties of flexible carbon nanotube-metal chalcogenide structures.**

Bugovecka L., supervisors *Dr.chem.* Erts D. and *Dr. phys.* Andžāne J. Bachelor's thesis, 45 pages, 31 figure, 2 tables, 39 literature references, 3 appendices. In Latvian.

The thermoelectric properties of flexible carbon nanotube networks, carbon nanotube-metal chalcogenide hybrid structures and their nanocomposites with non-conductive polymers have been studied under the influence of bending. Within the framework of this bachelor's thesis, flexible films of carbon nanotube networks and carbon nanotube-antimony telluride/ carbon nanotube-bismuth selenide hybrid structures with different structure distribution gradients in the films were prepared. They were also mixed or encapsulated in a non-conductive polymer matrix. The thermoelectric properties (resistance and Seebeck coefficient) of these films were studied as a function of bending radius of these films and the obtained results were analyzed.

ANTIMONY TELLURIDE, BISMUTH SELENIDE, CARBON NANOTUBES,  
HYBRID STRUCTURES, THERMOELECTRIC MATERIALS, POLYMER  
NANOCOMPOSITES

# SATURA RĀDĪTĀJS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS .....	4
IEVADS.....	5
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	7
1.1. Termoelektriskās ierīces .....	7
1.2. Termoelektriskie materiāli .....	8
1.3. Oglekļa nanocaurulīšu uzbūve.....	10
1.4. Oglekļa nanocaurulīšu-metālu halkogenīdu hibrīdstruktūras .....	12
1.5. Elastīgu oglekļa nanocaurulīšu tīklojumu uzbūve un stabilitāte.....	13
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA .....	15
2.1. Izejvielu un aparatūras raksturojums .....	15
2.2. Paraugu sintēze .....	15
2.3. Paraugu raksturošana .....	18
2.4. Mērījumu veikšana.....	19
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS .....	21
3.1. Paraugu raksturojums.....	21
3.1. Paraugu pretestības izmaiņas .....	22
3.1. Paraugu Zēbeka koeficienta izmaiņas.....	36
SECINĀJUMI .....	41
IZMANTOTĀ LITERATŪRA .....	42
PATEICĪBAS .....	46
PIELIKUMI.....	47
1.pielikums. Silikonā iekapsulēta parauga Zēbeka koeficienta rezultātu piemērs .....	47
2.pielikums. Visu pētīto paraugu sastāvi .....	48
3.pielikums. Dokumentārā lapa .....	49

## APZĪMĒJUMU SARAKSTS

CNT – oglekļa nanocaurulītes

EDS – rentgenstaru enerģijas dispersīvā spektroskopija

MWCNT – daudzienu oglekļa nanocaurulītes

PDMS – polidimetilsiloksāns

PVS – polivinilspirts

SEM – skenējošais elektronu mikroskops

SWCNT – viensienas oglekļa nanocaurulītes

TEG – termoelektriskais ģenerators

wt% - masas procenti

## IEVADS

Pasaulē arvien aktuālāka kļūst problēma par atjaunojamiem dabas resursiem un gaisa piesārņojumu. Liela daļa no izmantotās enerģijas iet zudumos, jo neviena iekārta nav 100 % efektīva, kā rezultātā bieži saražotā siltumenerģija netiek lietderīgi izmantota, kā arī piesārņo apkārtējo vidi. Viens no potenciāliem risinājumiem, kā samazināt siltumenerģijas zudumus, ir efektīvu termoelektrisko (TE) ierīču izveide un pielietošana. Termoelektrisko ierīču izmantošana ir videi draudzīgs siltumenerģijas, to skaitā nelietderīgā siltuma zudumu pārveidošanas veids elektroenerģijā. TE ierīču priekšrocības ir iespēja izveidot mazu izmēru iekārtas, augsta uzticamība, tās nerada piesārņojumu, ir pielietojamas plašā temperatūru diapazonā, to nolietojums ir mazs, un kalpošanas ilgums liels, jo tām nav kustīgu daļu [1].

Lai izveidotu labas TE ierīces, ir nepieciešami atbilstoši termoelektriskie materiāli, ar augstu TE labuma faktoru (ZT), kas raksturo šo ierīču efektivitāti. Vieni no visplašāk izmantotajiem un pētītajiem TE materiāliem ir  $V_2VI_3$  tipa savienojumi, kuru TE parametrus var uzlabot dažādi, piemēram, legējot un nanostrukturējot. No šiem materiāliem potenciāli vislielākais pielietojums ir antimona(III) telurīdam ( $Sb_2Te_3$ ) un bismuta(III) selenīdam ( $Bi_2Se_3$ ), kas ir efektīvi izmantojami temperatūru intervālos, tuvu istabas temperatūrām. Tomēr šie neorganiskie materiāli vieni paši nav piemēroti izliektām vai lokanām termoelektriskajām ierīcēm, jo tie ir trausli, bet lokaniem organiskajiem TE materiāliem (piemēram, elektrovadošiem polimēriem) ir zema efektivitāte. Viens no izplatītiem veidiem, kā palielināt organisko termoelektrisko materiālu efektivitāti, ir izmantot oglekļa nanocaurulītes (CNT), piemēram, iemaisot tās polimēra matricā. Pēdējo gadu pētījumi rāda, ka vēl vairāk uzlabot mehāniskās un īpaši termoelektriskās īpašības paraugiem var apvienojot CNT ar neorganiskiem materiāliem, iegūstot nanokompozītus ar uzlabotām īpašībām [2, 3].

Šie nanokompozīti ar nanocaurulītēm var tikt iemaisīti polimērā, kā rezultātā var iegūt lokanus termoelektriskos materiālus. Šādi materiāli ar augstu efektivitāti ir paredzēti nelīdzenām virsmām, tie būtu ļoti noderīgi, piemēram, valkājamās un autonomās ierīcēs, jo TE ierīču pielietojumiem bieži ir nepieciešama materiālu elastība un spēja saglabāt savas īpašības, deformācijas laikā.

Lokanu TE materiālu raksturošanai ļoti svarīgi ir noteikt to raksturojošo parametru izmaiņas, paraugus liecot. Lai gan Zēbeka koeficients ir nozīmīgs parauga termoelektrisko īpašību raksturojošs lielums, tā mērījumi atkarībā no parauga liekuma rādiusa ir veikti ļoti maz. Pārsvārā tiek pētītas paraugu pretestības izmaiņas atkarībā no parauga liekuma rādiusa. Iepriekš nav veikti pētījumi mērot pretestību un Zēbeka koeficientu pie dažādiem liekuma rādiusiem

elastīgiem polimēru kompozītiem, kas satur MWCNT tīklus, MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> un MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> hibrīdstruktūras.

Pētījumiem daudzsienu oglekļa nanocaurulišu (MWCNT) tīklveida struktūras, MWCNT-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> un MWCNT-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> hibrīdstruktūras tika veidotas uz lokanas poliimīda pamatnes "Kapton", kā arī tika iemaisītas vai iekapsulētas nevadošā polimērā. Šajā darbā tika noteikta un salīdzināta dažādu paraugu pretestība un Zēbeka koeficients atkarībā no paraugu liekuma rādiusa.

**Darba mērķis:** Sintezēt oglekļa nanocaurulišu-metālu halkogenīdu hibrīdstruktūru materiālus un to nanokompozītus ar nevadošiem polimēriem, izpētīt termoelektriskās īpašības pielietojumiem lokanās termoelektriskās ierīcēs.

**Darba uzdevumi:**

1. Veikt literatūras analīzi par lokanām oglekļa nanocaurulišu-metālu halkogenīdu hibrīdstruktūrām un to īpašībām.
2. Sintezēt lokanu oglekļa nanocaurulišu-metālu halkogenīdu hibrīdstruktūras un uz to pamata izveidot dažādu tipu lokanas termoelektriskās plēves, iemaisot vai iekapsulējot hibrīdstruktūras saistvielā.
3. Izpētīt sintezēto hibrīdstruktūru un izveidoto termoelektrisko polimēru nanokompozītu plēvju īpašību atkarību no liekuma rādiusa.
4. Apkopot un analizēt iegūto informāciju un izvērtēt optimālāko lokano nanocaurulišu-metālu halkogenīdu hibrīdstruktūru sastāvu un polimēru nanokompozītu plēvju pielietojamību termoelektriskās ierīcēs.

Darba rezultātu publicēšana:

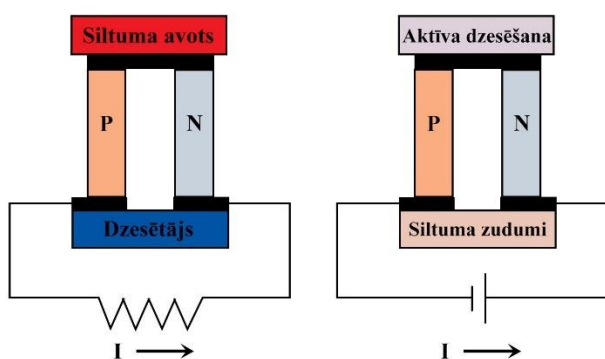
1. Par darba rezultātiem ziņots Latvijas Universitātes 79. starptautiskās zinātniskās konferences Fizikālās ķīmijas sekcijā:  
Bugovecka L.; Buks K.; Niherush K.; Andžāne J.; Erts D. Lokanu oglekļa nanocaurulišu-metālu halkogenīdu hibrīdstruktūru sintēze un īpašības, LU 79.starptautiskā zinātniskā konference; Rīga, Latvija, 12. februāris, 2021; tēžu krājums, 38. lpp.
2. Darba gaitā autors ir bijis līdzautors ar darba tematiku saistītā rakstā:  
Bitenijs J.; Buks K.; Merijs-Meri R.; Andzane J.; Ivanova T.; Bugovecka L.; Voikiva V.; Erts D.; Zicans J. Fabrication and properties of polyvinyl alcohol based n-type thermoelectric composites with Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-MWCNT hybrid structures as fillers for application in flexible thermoelectric devices. Iesniegts.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

Statistikas pētījumi liecina, ka katru gadu vairāk nekā 60 % no pasaulē izmantotās enerģijas iet zudumos, un lielākā šo zudumu daļa pāriet siltumenerģijā, kas tālāk netiek izmantota. Viens no veidiem, kā samazināt siltuma zudumus un efektīvi izmantot šo enerģiju, ir termoelektrisku ierīču izmantošana [1].

## 1.1. Termoelektriskās ierīces

Termoelektriskās ierīces jeb ģeneratori (TEG) ir cietvielu ierīces, kas tiešā veidā siltuma enerģiju pārvērš elektroenerģijā. Šīs ierīces sastāv no termoelektriskiem materiāliem, kuriem piemīt termoelektriskais efekts. Tas izpaužas kā sprieguma rašanās materiālā, temperatūras gradienta dēļ (Zēbeka efekts), vai kā siltuma absorbcija un rašanās, caur materiālu plūstot elektriskajai strāvai (Peltjē efekts). Šos efektus var izmantot dažādās ierīcēs, lai ražotu elektroenerģiju, piemēram, no neizmantotās siltumenerģijas, vai lai nodrošinātu cietvielu dzesēšanu. Ierīces sastāv no diviem dažādiem pusvadītājiem jeb “kājām”, no kurām viena ir n-tipa (materiālā esošie lādiņnesēji ir elektroni), bet otra p-tipa (lādiņnesēji ir caurumi) (skat. 1.1. att.) [4, 5].



1.1. att. Termoelektrisko ierīču shēma a) enerģijas ģeneratorā vai b) dzesētājā [6]

TEG darbības princips ir balstīts uz termoelektrisko jeb Zēbeka efektu – veidojoties temperatūru gradientam, materiālā esošie lādiņnesēji (elektroni vai caurumi) difundē no karstās puses, kur tiem ir lielāka enerģija, uz auksto pusi, kā rezultātā caur izveidoto ķēdi plūst strāva. Uzturot nemainīgu nelielu temperatūru starpību ( $\Delta T$ ) var izmērīt ķēdes ģenerēto jeb Zēbeka spriegumu (V) un aprēķināt Zēbeka koeficientu (S) [1, 4, 7]:

$$S = \frac{V}{\Delta T}$$

Šis koeficients ir viens no lielumiem, kas ietekmē termoelektrisko ierīču efektivitāti, kuru raksturo ar bezdimensionālu lielumu – termoelektrisko labuma faktoru ZT. Vēl ZT vērtība ir

atkarīga no termoelektriskā materiāla elektrovadītspējas ( $\sigma$ ), siltuma vadītspējas ( $\kappa$ ) un absolūtas temperatūras ( $T$ ), pie kuras notiek mērījumi:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}$$

Lielumu  $\sigma S^2$  dēvē par jaudas faktoru, jo tas TE ierīču pusvadītāju daļās raksturo lādiņnesēju transporta īpašības. Jo lielāka ir ZT vērtība, jo termoelektriskās ierīces efektivitāte ir augstāka, un lielāku daļu no uzņemtās siltumenerģijas tā spēj pārvērst elektroenerģijā. Komerciāli pieejamiem termoelektriskiem materiāliem ir salīdzinoši zema ZT vērtība ap 1, un lietderības koeficients ap 5 %. Lai TEG būtu konkurētspējīgi ar plaši izmantotiem ģeneratoriem, kas mehānisko enerģiju pārvērš elektroenerģijā, to veidojošo materiālu ZT faktoram būtu jāsasniedz vērtības vismaz 4 un lielākas. Tāpēc ir svarīgi sintezēt termoelektriskos materiālus ar augstu ZT, lai veicinātu termoelektrisko materiālu praktisko pielietojumu [1, 8, 9].

Lai palielinātu elektroenerģijas ieguvumu, TEG parasti izgatavo no daudziem virknē savienotiem termoelementiem. Katru termoelementu veido pusvadītāju pāris jeb “kāju” pāris,. Katrā pāri viena “kāja” sastāv no n-tipa materiāla, un otrā “kāja” – no p-tipa materiāla; galos tās ir savienotas (skat. 1.1. att.), un to Zēbeka koeficienti ir pretēji [10]. Jo lielāka ir Zēbeka koeficientu starpība pāri, jo vairāk termoenerģijas TEG spēj saražot. Lai nodrošinātu augstu Zēbeka koeficientu vienā materiālā, ir jānodrošina viena veida nesēju (n vai p tipa) esamība vienā “kājā”, jo jaukti n-tipa/p-tipa lādiņnesēji rada pretēju Zēbeka efektu, kā rezultātā kopējais Zēbeka efekts ir zems un samazinās termoenerģija [8].

## 1.2. Termoelektriskie materiāli

Pusvadītājos termoelektriskais efekts tika novērots jau 19. gadsimta sākumā. Pirmie TEG bija balstīti uz elektriskajiem vadītājiem un pusvadītājiem, piemēram, antimona, bismuta, vara, svina, cinka un dažādiem sakausējumiem. Vēlāk 20. gadsimtā tika izveidoti daudz jauni termoelektriskie materiāli, piemēram, keramika, kompozītmateriāli u.c. [5, 11].

Par potenciāli labiem termoelektriskajiem materiāliem uzskatīti pusvadītāji, pusmetāli un sakausējumi, piemēram, istabas temperatūrā vieni no labākajiem materiāliem ar termoelektriskām īpašībām ir  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  un  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  sakausējumi. Legētiem pusvadītājiem ir daudz lielāks termoelektriskais efekts nekā citiem materiāliem [6]. Vēl bez legēšanas materiālu termoelektriskās īpašības var uzlabot nanostrukturēšana un apvienošana ar oglekļa nanocaurulītēm (CNT). Kā labākie termoelektriskie materiāli ir pusvadītāji ar šauru aizliegtās enerģijas spraugu, kuru lādiņnesējiem ir liela efektīvā masa un kuri sastāv no augstas-simetrijas kristālu struktūrā sakārtotiem smago metālu elementiem [5].

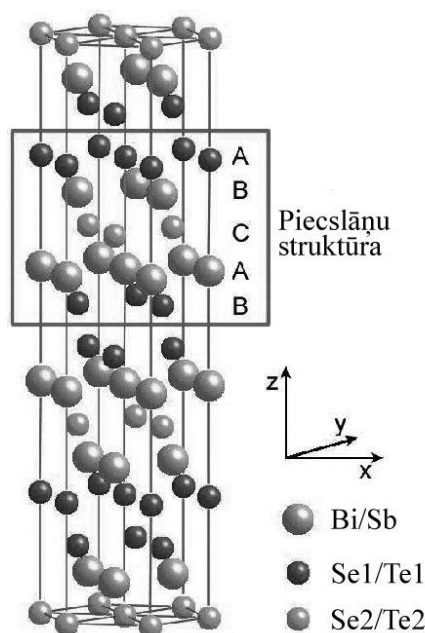
Termoelektriskos materiālus var iedalīt neorganiskajos un organiskajos. Vairāki no aktuāli pētītiem neorganiskajiem materiāliem ir halkogenīdi, oksīdi (piemēram,  $\text{LaCrO}_3$ ), oksohalkogenīdi, klatrāti (piemēram,  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{16}\text{Ge}_{30}$ ), silīcija – germānija sakausējumi un metāla silicīdi. Organiskie termoelektriskie materiāli ir parādījušies salīdzinoši nesen, bet arī to izstrāde un uzlabošana tiek intensīvi pētīta. Arvien plašāk termoelektrikā izmanto oglekļa nanocaurulītes (CNT), jo tās spēj ievērojami uzlabot citu materiālu termoelektriskās īpašības [12, 2]. Tātad CNT var apvienot ar neorganiskiem termoelektriskiem materiāliem, kā rezultātā var iegūt hibrīdstruktūras ar uzlabotām termoelektriskām un mehāniskām īpašībām.

Joprojām, radot termoelektriskos materiālus, pārsvarā kā pamatu izmanto uzlabotus pusvadītājus. Kā visizplatītākie ir  $\text{V}_2\text{VI}_3$  tipa savienojumi, jo to termoelektriskais labuma faktors  $ZT$  ir salīdzinoši liels pie istabas temperatūras [11, 3]. Divi no potenciāli uzlabojamiem termoelektriskajiem materiāliem ar salīdzinoši augstu efektivitāti ir antimona(III) telurīds  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  un bismuta(III) selenīds  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

### **Antimona(III) telurīds un bismuta(III) selenīds**

Antimona(III) telurīds un bismuta(III) selenīds (arī bismuta(III) telurīds) ir halkogenīdi, kas ir halkogēnu binārie savienojumi ar metāliem. Tie ir pusvadītāji ar šauru aizliegtās enerģijas spraugu, kuru vērtības attiecīgi ir 0,29 eV ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) un 0,38 eV ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) [13, 14, 15]. Gan  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , gan  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ir bismuta(III) telurīda kristāliskā režģa tips, abi pieder pie 166. telpiskās grupas ( $R\bar{3}m$  jeb  $D_{3d}^5$ ). Tiem ir trigonāls jeb romboedriska elementāršūnas veids ar parametriem  $a = b = 4,250 \text{ \AA}$ ,  $c = 30,35 \text{ \AA}$  ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) un  $a = b = 4,138 \text{ \AA}$ ,  $c = 28,64 \text{ \AA}$  ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ),  $\alpha = \beta = 90,00^\circ$  un  $\gamma = 120,00^\circ$  (abiem).

Kristālu uzbūve ir slāņveida (skat. 1.2. att.), tos veido pamatšūnas, kas sastāv no pieciem atomu slāņiem jeb kristālos veidojas piecslāņu struktūras  $z$  ass virzienā:  $-\text{Te}_1\text{-Sb-Te}_2\text{-Sb-Te}_1\text{-}$  antimona telurīdam un  $-\text{Se}_1\text{-Bi-Se}_2\text{-Bi-Se}_1\text{-}$  bismuta selenīdam. Vienā šūnā slāņi ir spēcīgi saistīti, kovalento saišu dēļ, bet starp elementāršūnām darbojas Van der Vālsa spēki, tādēļ tās savā starpā ir saistītas daudz vājāk [16, 17, 18, 19].



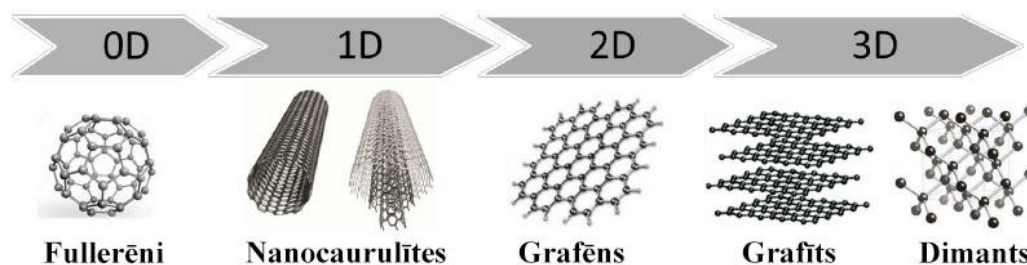
1.2. att.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  un  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  kristāliskā uzbūve, kur parādīta piecslāņu struktūra [20]

2009. gadā tika atklāts, ka  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , un  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ir trīsdimensiju (3D) topoloģiskie izolatori jeb dielektriķi. Šī ir salīdzinoši jauna materiālu klase, kuras pārstāvji tilpumā ir kā izolatori, bet to virsmai un malām piemīt elektrovadītspēja. Tie ir joslu izolatori, kam raksturīga spēcīga spinu-orbitāļu (SO) mijiedarbība, kas  $\Gamma$  punktā izraisa valences un vadīšanas zonu inversiju [13]. Tā rezultātā materiālu tilpumā pastiprinās elektriski izolējošs stāvoklis, un gar malām un uz virsmas palielinās elektrovadītspēja.

Šiem halkogenīdiem kā otrās paaudzes topoloģiskajiem izolatoriem piemīt vairākas labas īpašības: šaura aizliegtās enerģijas sprauga, aizsargāti vadošās virsmas šķautņu stāvokļi, ļoti augsts bojājumu sliekšnis, viegla sintezēšana un zemas izmaksas [21].

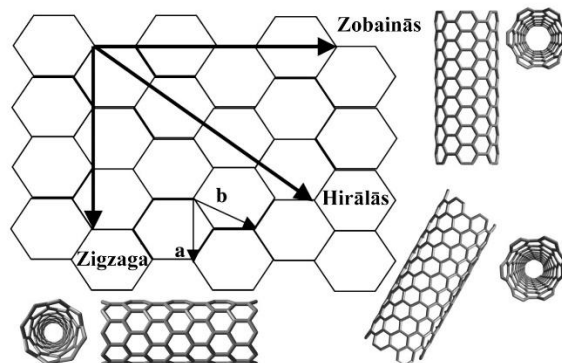
### 1.3. Oglekļa nanocaurulišu uzbūve

Ogleklim piemīt dažādas alotropiskās formas, jo var notikt  $sp$ ,  $sp^2$  un  $sp^3$  hibridizācija. Rezultātā var veidoties 0D jeb nultās dimensijas (fullerēni), 1D (oglekļa nanocaurulītes), 2D (grafēns) un 3D (grafīts, dimants) struktūras (skat. 3.att.) [22]. Oglekļa nanocaurulītes (CNT) un grafēns ir vismodernākie oglekļa materiāli, kam piemīt ievērojama elektrovadītspēja, un tie var ievērojami palielināt kompozītu elektrisko vadītspēju [23]. CNT ir viendimensionāli vadītāji, kuriem teorētiski varētu būt augstāka termoelektriskā veiktspēja nekā tilpuma un 2D materiāliem [24]. Grafēns sastāv no planāri sešstūros izkārtotiem oglekļa atomiem, un to izmanto kā sākuma punktu grafīta, CNT un fullerēnu aprēķinos [25].



1.3. att. Oglekļa alotropisko veidu atomu izvietojums molekulā [26]

CNT ir cilindriska molekula, kas sastāv no oglekļa atomiem. Tie, tāpat kā grafēnā, izkārtojas sešstūros, veidojot periodisku rakstu, un katrs oglekļa atoms ir saistīts ar trīs blakus atomiem. Šāda struktūra veidojas galvenokārt  $sp^2$  hibridizācijas dēļ. Kombinējoties vienai s-orbitālei un divām p-orbitālēm veidojas trīs  $sp^2$  orbitāles, kas cita no citas plaknē izvietotas ar  $120^\circ$  leņķu starpību [27]. CNT ir iespējamās dažādas formas: viensienu oglekļa nanocaurulītes (SWCNT), dubultsienu oglekļa nanocaurulītes (DWCNT) un daudzsienu oglekļa nanocaurulītes (MWCNT), kuras var attiecīgi aprakstīt kā vienslāņa, divslāņu vai daudzslāņu sarullēta grafēna slāņus [22]. Grafēna slānis var tikt sarullēts vairākos virzienos, veidojot dažāda veida CNT (grafēns ir viena atoma biežuma grafīta slānis). CNT veidu nosaka pēc grafēna novietojuma to sarullējot. Novietojumu raksturo ar vektoru, ko sauc par sarullēšanas jeb hirālo vektoru, un tas definē grafēna rullēšanas virzienu (skat. 4. att.) [28]. Hirālo vektoru r var izteikt kā režģa bāzes lineāro kombināciju (a un b), kuram atbilst vienādojums  $r = na + mb$ , kur m un n ir veseli skaitļi, un tie nosaka CNT veidu: ja  $m=0$  veidojas zigzaga,  $n=m$  zobainās (armchair) un pie citas vērtības – hirālās nanocaurulītes (skat. 1.4. att.). SWCNT var būt gan vaļēji, gan noslēgti gali [27].



1.4. att. CNT veidi atkarībā no sarullēšanas virziena jeb hirālā vektora [27]

CNT garums ir 1000 reizes lielāks par diametru, to diametrs ir mērāms nanometros un garums – mikrometros. SWCNT parasti ir šaurākas par MWCNT, ar diametriem 1-2 nm robežā, un tās parasti ir saliektas nevis taisnas. MWCNT var uzskatīt kā koncentrisku dažādu diametru SWCNT kopumu (tās sastāv no sarullēta daudzslāņu grafīta, veidojot cilindrisku formu). Šo

struktūru garums un diametrs ievērojami atšķiras no SWCNT struktūrām, kā arī ļoti atšķirīgas ir to īpašības [28].

Ir labi zināms, ka CNT var būt gan p-, gan n- tipa, un to termoelektriskās īpašības ietekmē dažādi leģējošie elementi. Piemēram, bezskābekļa vidē var iegūt stabilas n-tipa CNT. Tomēr tipiski uzskata, ka CNT ir p-tipa materiāls, kurā galvenie lādiņnesēji ir caurumi [24].

#### **1.4. Oglekļa nanocaurulīšu-metālu halkogenīdu hibrīdstruktūras**

Kā jau iepriekš minēts, apvienojot oglekļa nanocaurulītes ar neorganiskiem termoelektriskiem materiāliem, ir iespējams iegūt hibrīdstruktūras, kurām ir uzlabotas termoelektriskās un mehāniskās īpašības. Šādas hibrīdstruktūras ir tikušas veiksmīgi iegūtas, uz SWCNT uzsintezējot  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , iegūstot materiālus ar labām termoelektriskajām īpašībām ( $S = 110 - 170 \mu\text{V/K}$ ) un augstu elastību. Tomēr Zēbeka koeficients tika mērīts inertā vidē ar Ar (99,999 %) aizsardzību, kā rezultātā SWCNT uzrādīja n-tipa īpašības, un šo hibrīdstruktūru veiktspēja skābekļa vidē netika izpētīta [29]. Lai šādus materiālus veiksmīgi varētu izmantot termoelektriskās ierīcēs, tiem būtu jābūt stabiliem atmosfēras apstākļos.

Metālu halkogenīdi ir arī veiksmīgi sintezēti uz citiem materiāliem, piemēram, uz grafēna [30]. Tomēr visticamāk šādi paraugi būtu trausli, jo nanostruktūras uz grafēna sintezējas plānā kārtiņā, kā arī sintezējot uz grafēna, augstas termiskās vadāmības dēļ, nevar iegūt termoelektrisku efektu iekšējās plaknes virzienā jeb paralēli grafīta slāņiem. Turpretim CNT veido tīklu, kas ir elastīgs visos virzienos, un tam piemīt augsta elektriskā vadāmība, bet zema termiskā vadāmība, jo nanocaurulītes elektriski savienojas, bet termiski nē, kas ir termoelektrikai ir ļoti labas īpašības.

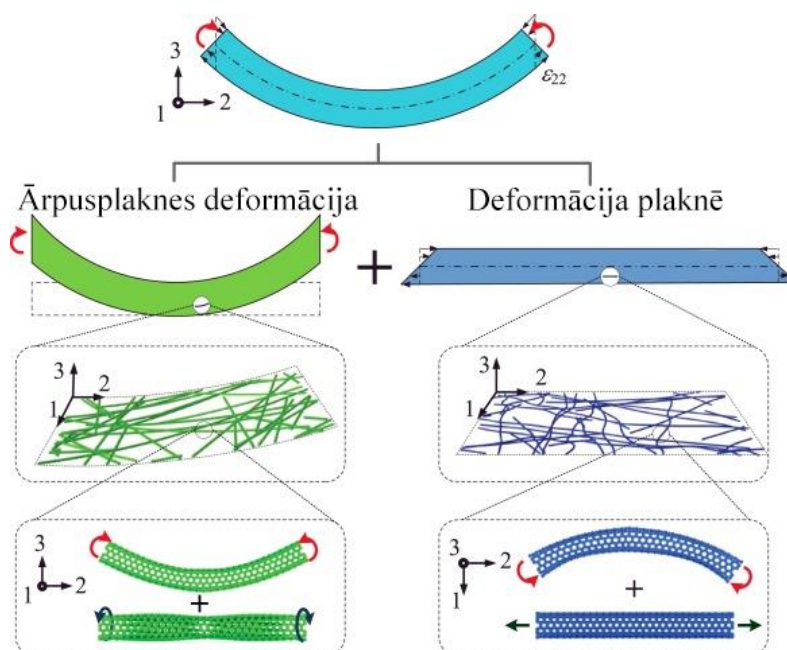
Literatūrā ir ziņots, ka elastīgo termoelektrisko materiālu minimālais liekuma rādiuss ir no 0,6 mm (plānām polipirola-SWCNT termoelektriskām plēvēm) līdz 5-10 mm (plānām SWCNT- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  plēvēm). Ir veikts pētījums, nogulsnējot MWCNT- $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  un MWCNT- $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  hibrīdstruktūru tīklus uz elastīgām vizlas pamatnēm, kā rezultātā iegūti elastīgi paraugi, kuri spēj saglabāt labu stabilitāti līdz pat 5 mm liekuma rādiusam. Samazinot MWCNT- $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  paraugos MWCNT masas procentus (masas %), izmērītais Zēbeka koeficients kļūst lielāks (no  $\sim 8 \mu\text{V/K}$  līdz  $\sim 80 \mu\text{V/K}$ ) [2]. Tātad šādas hibrīdstruktūras var būt mehāniski izturīgas un ar labām termoelektriskajām īpašībām, jo istabas temperatūrā dažādu formu  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Zēbeka koeficients parasti ir ap  $70-80 \mu\text{V/K}$ . Tomēr šajos pētījumos hibrīdstruktūras netika noņemtas no cietās pamatnes, bet, lai tās izmantotu lokanā termoelektrikā, tas būtu nepieciešams.

## 1.5. Elastīgu oglekļa nanocaurulišu tīklojumu uzbūve un stabilitāte

Plēvītēs, plāksnītēs, kārtiņās un citos materiālos, kas sastāv no CNT, atsevišķas oglekļa nanocaurulītes kopā saista Van der Vālsa spēki, un veidojas savītu CNT saišķu tīkls. Izmantojot mezoskopiskās dinamiskās simulācijas, ir atveidota CNT spontānā pašapvienošanās nepārtrauktos saišķu tīklos. Pēc šīm simulācijām ir konstatēts, ka bezdefektu CNT tīkla struktūru stabilitāti galvenokārt ietekmē izliekšanās (*bending buckling*) un CNT garums. Oglekļu nanocaurulišu izliekšanās samazina starpsavienojumu lieces enerģiju starp saišķiem un stabilizē starpsavienojumus, efektīvi ierobežojot CNT slīdēšanu. Nanocaurulišu garums, savukārt, ietekmē caurulīšu starpā mijiedarbojošos Van der Vālsa spēku spēju izlīdzināt iekšējos iztaisnošanās spēkus, kas nepārtrauktajos tīklos darbojas uz saliektajām nanocaurulītēm. Ja nanocaurulītes neizliektos, tad CNT tīkli būtu ļoti nestabili un izjuktu, paliekot tikai atsevišķiem CNT saišķiem, kas ir izpētīts simulācijas testos [31].

Reālos materiālos, kas sastāv no CNT ar dažādiem struktūras defektiem, ir vēl daudz citu faktoru, kas var ietekmēt tīklu struktūru stabilitāti. Kā papildus šķēršļi, lai CNT tīklu struktūras nesadalītos un kļūtu raupjākas, var būt kovalentās saites starp CNT, statiskā berze starp CNT, kas saistīta ar strukturāliem defektiem un/vai amorfām oglekļa daļiņām, tomēr pietiek ar izliekumu veidošanos, lai CNT nepārtrauktie tīkli tiktu stabilizēti [31].

Pakļaujot CNT plēvīti liekšanai, tās deformāciju var iedalīt divās daļās: ārpusplaknes deformācija un stiepes/spiedes deformācija plaknē (skat. 1.5. att.).



1.5. att. CNT deformācijas enerģijas sadalīšanās shēma saliektā plēvītē [32]

Pirmās deformācijas ietekmē var notikt izmaiņas tīklā esošo CNT izliekumā un divdimensiju leņķī (*dihedral angle*) – tās var savērtties, bet otrās deformācijas ietekmē var

notikt CNT izliekšanās un stiepe vai spiede plaknē. Ja nelielai deformācijai ir pakļauta izotropiska (viendabīga) sadalījuma CNT plēvīte, tad attiecīgi var pieņemt, ka sistēma ir lineāri elastīga un nepastāv stiepe vai spiede [32].

Paraugu liekšanas eksperimentus var veikt ar dažādām metodēm. Visizplatītākās metodes ir parauga liekšana ap cilindru ar noteiktu diametru un rādiusa samazināšana ar dažādu iekārtu palīdzību. Metode ar noteikta diametra cilindru nodrošina vienmērīgu lieces spriegumu visa parauga garumā. Tomēr šī metode nav piemērota, lai noteiktu ierīču veiktspējas un problēmu robežas, jo būtu nepieciešami daudz cilindri ar dažādiem diametriem, un metode kļūtu ļoti laikietilpīga. Visplašāk tiek izmantota metode ar parauga rādiusa samazināšanu, ko var panākt ar dažādu (bieži pašizgatavotu) iekārtu pielietošanu. Šīs metodes mīnuss ir tas, ka paraugi var neliekties perfekta cilindra formā, kā rezultātā liekšanas deformācija un stress nav vienmērīgi uz visa izliekuma virsmas. Tomēr rādiusa samazināšanas metodi var izmantot nosakot paraugu un ierīču veiktspējas robežas, kā arī var iegūt sinhronus elektriskās pretestības datus pie dažādiem liekuma rādiusiem. Tātad ar rādiusa samazināšanas metodi var izsekot parauga pretestības (kā arī izveidojot atbilstošu iekārtu – Zēbeka koeficienta) izmaiņām pie dažādiem liekuma rādiusiem [33].

Ir veikti dažādu CNT paraugu liekšanas pētījumi, galvenokārt nosakot parauga pretestības izmaiņas, to liecot. Pārsvarā pretestība pieaug, samazinoties parauga liekuma rādiusam. Kā piemēru var minēt CNT/TiO<sub>2</sub> kārtiņas uz polietilēntereftalāta (PET), pētījumos to pretestība sāka pieaugt zem 20 mm liekuma rādiusa, un ap 5 mm pretestība bija pieaugusi par 5 % no sākotnējās vērtības [34]. Arī paraugiem ar Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/SWCNT hibrīdstruktūrām nogulsnetām uz poliimīda pamatnes, paraugu liecot līdz aptuveni 25 mm liekuma rādiusam, pretestība pieauga par ~2 % [35].

Ir svarīgi pārbaudīt arī paraugu stabilitāti – to īpašību izmaiņas pēc vairākkārtējas locīšanas. Pētījumos ar integrētām Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/SWCNT nanokompozītu plēvītēm, tās liecot 500 reizes, plēvīšu pretestība pēc 500 reižu liekšanas bija apmēram 1,5 reizes jeb 50% augstāka nekā pirms locīšanas. Zēbeka koeficients šajā pētījumā mērīts tikai pirms un pēc locīšanas, un tas bija pasliktinājies par 11 % (no -120,4 līdz -106,7 μV/K) [36].

Darba eksperimentālajā daļā ir apskatītas hibrīdstruktūras uz elastīga materiāla, kā arī divu veidu noņemšana hibrīdstruktūrām no virsmas, tās iemaisot un iekapsulējot polimēros.

## 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 2.1. Izejvielu un aparatūras raksturojums

#### Izmantotās izejvielas

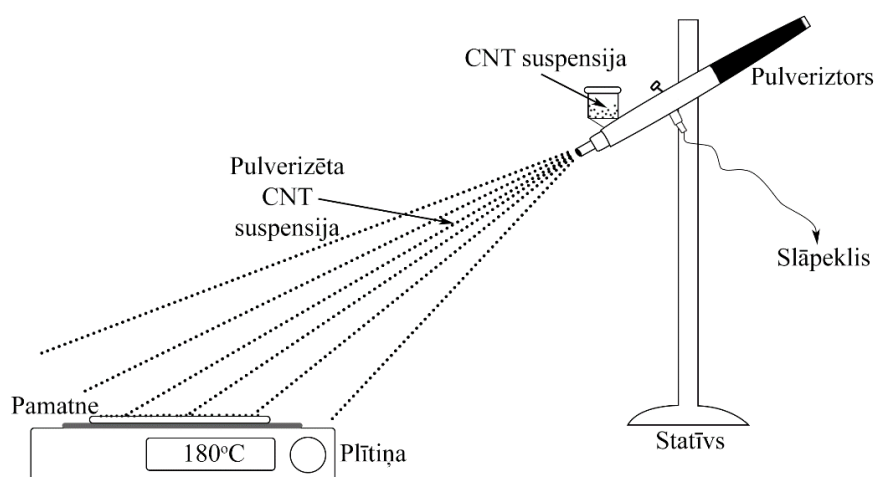
- MWCNT (Bayer, outer diameter (OD)  $\frac{1}{4}$  15-35 nm)
- $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (Sigma Aldrich 99,999 %)
- $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (Sigma Aldrich 99,999 %)
- Silikona elastomērs – polidimetilsiloksāns (PDMS) (DOWSIL 184)
- Poliimīda līmlente “Kapton” 12 mm  $\times$  33 m, biezums 0,07 mm (Tesa 51408)
- Elektrovadoša sudraba krāsa (Electrolube)

#### Izmantotā aparatūra

- programmējama krāsns OTF-1200X-S, maksimālā temperatūra 1200 °C
- pikoampērmetrs/sprieguma avots KEITHLEY 6487
- digitālais multimetrs HP 34401A (kā voltmētrs)
- pašizgatavota iekārta paraugu locīšanai, sildīšanai, dzesēšanai
- K-tipa termopāris
- portatīvais dators (datu reģistrēšanai un apstrādei)
- lauka emisijas skenējošais elektronu mikroskops Hitachi S-4800 ar EDS analīzes detektoru Bruker XFLASH 5010 EDX
- analītiskie svāri KERN ABP 200-5DM, max 220 g,  $\pm 1$  mg

### 2.2. Paraugu sintēze

Par pamatu tika izmantoti jau sagatavoti CNT pārklājumi uz stikla priekšmetstikliņiem, kuri tika pagatavoti, izmantojot CNT pulverizatoru (skat. 2.1. att.), tādējādi pārklājot stikla pamatnes ar CNT.

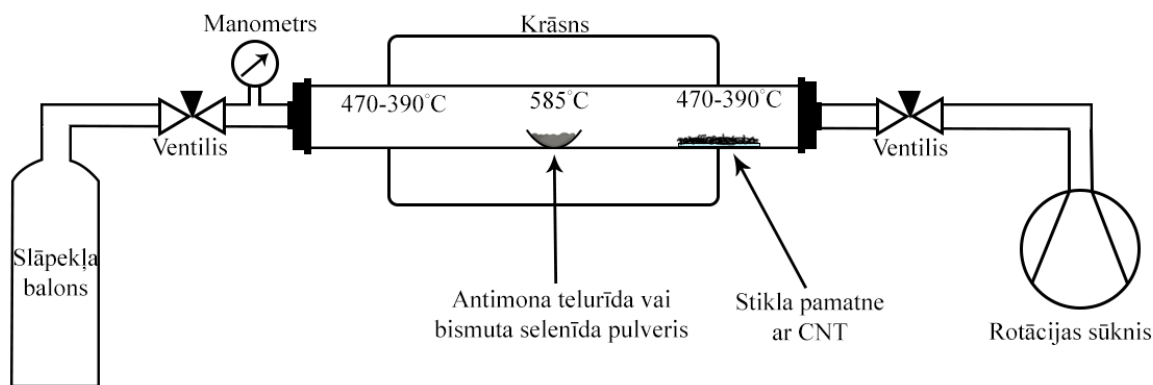


2.1. att. Shēma CNT pārklājuma iegūšanai ar pulverizatoru

Oglekļa nanocaurulišu-metālu halkogenīdu hibrīdstruktūru tīkli tika sintezēti, tieši nogulsņējot termoelektrisko materiālu ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  vai  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) uz CNT tīkliem, izmantojot fizikālo tvaiku nogulsņēšanas metodi [37].

Pirms katra soļa veikšanas tika nosvērts paraugs (sākumā nosvēra tikai pamatni, tad pamatni ar CNT, un tad pamatni ar CNT- $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  vai CNT- $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  hibrīdstruktūrām). Vispirms aprēķināja nogulsnēto CNT masu uz pamatnes, un, izmērot ar CNT pārklāto laukumu, aprēķināja CNT masu uz laukuma vienību. Tad veica  $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sintēzi, pēc kuras nokasīja no pamatnes galiem struktūras, kur pārklājums nebija vienmērīgs. Pēc nosvēršanas aprēķināja uzsintezētā  $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$  masu, un, izmantojot iepriekš aprēķināto CNT masu uz laukuma vienību, aprēķināja uz parauga palikušo CNT masu. Dalot zināmo CNT masu ar kopējo hibrīdstruktūru masu (CNT+ $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ), aprēķināja iegūtos CNT masas procentus paraugā. Piemēram, iegūstot MWCNT- $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  hibrīdstruktūras, vienam no paraugiem iegūtā CNT masa uz pamatnes bija 0,3525 mg, un aprēķinātā CNT masa uz laukuma vienību 0,098 mg/cm<sup>2</sup>. Beigu parauga laukums bija 2,4140 cm<sup>2</sup>, tātad beigu CNT masa bija 0,2366 mg. Izdalot  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  masu (0,5209 mg) ar beigu CNT masu, iegūst paraugā esošo CNT masas procentus (31,2 masas %). Sintēzei izmantoja 19,6 mg  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  pulveri.

Sintēzes veica programmējamā krāsnī OTF-1200X, kvarca caurulē, kurai abos galos ir regulējami ventīļi, vienā galā pievienots slāpekļa balons, bet otrā – rotācijas sūknis pēc metodes, kas aprakstīta (skat. 2.2. att.). Sākumā uz keramikas laiviņas nosvēra izejvielu ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  vai  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  pulveri). Mainot eksperimentos izejvielu masu, tika mainīts uz CNT pamatnēm uzsintezētā  $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$  daudzums. Šo laiviņu ievietoja krāsnī, caurules centrā, kur temperatūra sintēzes laikā sasniedz 585 °C, un stikla priekšmetstikliņu, uz kura uzsintezētas CNT, ievietoja caurulē vietā, kur pamatnes temperatūra ir 470-390 °C. Caurules abus galus noslēdza, uzliekot gumijas blīves un tērauda atlokus. Ar rotācijas sūkni vakuumēja cauruli, un no otras puses ar ventīli regulēja slāpekļa plūsmu (līdz 100 Torr), ventilējot atmosfēras gaisu apmēram 3-5 minūtes. Tad aizvēra slāpekļa ventīli un turpināja darbināt sūkni, līdz spiediens caurulē sasniedza 70 mTorr, pie kuriem pārbaudīja caurules vakuumteci (tai jābūt zem 60 mTorr/min). Krāsns darbību iestatīja atbilstoši sintēzes nepieciešamībai, un sāka sintēzi. Vispirms 30 minūšu laikā krāsns uzsila līdz 585 °C, un šo temperatūru saglabāja nemainīgu 10 minūtes. Tad krāsns atdzesēja cauruli līdz 470 °C, un, ielaižot caurulē slāpekli, tika pārtraukts fizikālo tvaiku nogulsņēšanās process. Uzsintezētos paraugus izņēma tikai tad, kad temperatūra caurulē sasniedza istabas temperatūru.



2.2. att. Shēma sintēzes procesam krāsnī ar norādītu izejvielas un substrāta izvietojumu

Pēc CNT-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> hibrīdstruktūru sintēzes, paraugus noņēma no stikla divos veidos, lai padarītu tos elastīgus jeb lokāmus. Tāpat tika iegūti arī elastīgi paraugi ar tikai CNT tīklojumu. Tika izmantoti jau citu sagatavoti paraugi, kuros tīkli bija iemaisīti polivinilspirta (PVS) matricā, un tika sagatavoti paraugi, aplejot tos ar silikona – polidimetilsiloksāna (PDMS) elastomēru jeb iekapsulējot un noceļot no stikla.

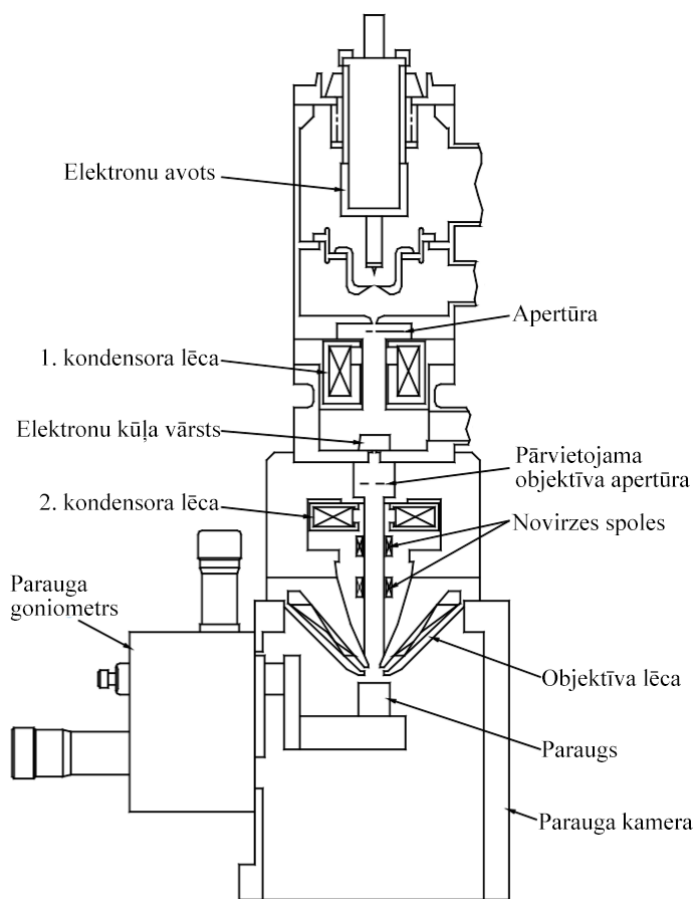
Iekapsulēšanai tika izmantots silikona elastomērs “DOWSIL 184”. Tas sastāv no bāzes un katalizatora, kas ir jā sajauc attiecībās 10:1. Ar polietilēna pipeti 1 mL elastomēra bāzes iepildīja centrifūgas mēģenē, tad ar mikropipeti pievienoja 0,1 mL katalizatora. Sastāvdaļas rūpīgi samaisīja (apmēram 5 minūtes), izmantojot mikropipeti. Tad, izmantojot jaunu polietilēna pipeti, uz stikla pamatnes esošo tīklojumu pārklāja ar viskozo maisījumu un uzmanīgi izlīdzināja. Šo paraugu ievietoja caurules centrā, jau iepriekš uzkarstētā krāsnī, 150 °C, un karsēja 10 minūtes. Pēc karsēšanas paraugu uzmanīgi izņēma, atdzesēja, un, izmantojot pinceti, atdalīja elastīgo silikona elastomēru ar tīklojumu no stikla pamatnes.

Vēl tika sagatavoti arī paraugi, kuriem kā pamats bija poliimīda plēve “Kapton”, kas ir elastīga, ķīmiski stabila (nav zināmi organiskie šķīdinātāji, kas to spētu izšķīdināt) un stabila plašā temperatūru diapazonā no -269 līdz +400 °C [38]. Turpmāk tekstā poliimīda plēve apzīmēta ar vārdu “kaptons”. CNT-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> hibrīdstruktūru sintēze uz kaptona pamatnēm bija tāda pati kā uz stikla pamatnēm. Vienīgā atšķirība bija tāda, ka sākumā kaptons bija jā sagatavo, jo tas komerciāli ir pieejams kā līmlente (kaptons ar silikona līmi). Sagatavojot kaptona paraugus, sākumā nogrieza kaptona līmlentes gabalu (platumā 1,2 cm, garumā apmēram 4-5 cm). Tad kaptona gabaliņu ievietoja Petri trauciņā ar toluolu un mehāniski ar skalpeli nokasīja silikona līmi. Ievietošana toluolā ir nepieciešama, jo silikons tajā šķīst, un kļūst iespējama tā nokasīšana. Tālāk šādi sagatavotus kaptona paraugus uzlika uz stikla priekšmetstikliņa, nostiprinot tā galus ar mazākiem stikla gabaliņiem, lai kaptons nepārvietotos (tas viegli elektrizējas statistiskās strāvas ietekmē). Paraugus ievietoja krāsnī caurulē un tika

veikta ventilēšana un karsēšana līdzīgi kā  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  sintēzei, tikai kaptona pamatnes lika caurules vidū, tādēļ uzstādītā temperatūra bija  $430\text{ }^\circ\text{C}$  (kas ir vidējā pamatnes temperatūra  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  sintēžu laikā). Šī karsēšana tika veikta, lai atbrīvotos no šķīdinātāja atlikuma uz kaptona pamatnes, lai vēlāk nemainītos parauga masa.

### 2.3. Paraugu raksturošana

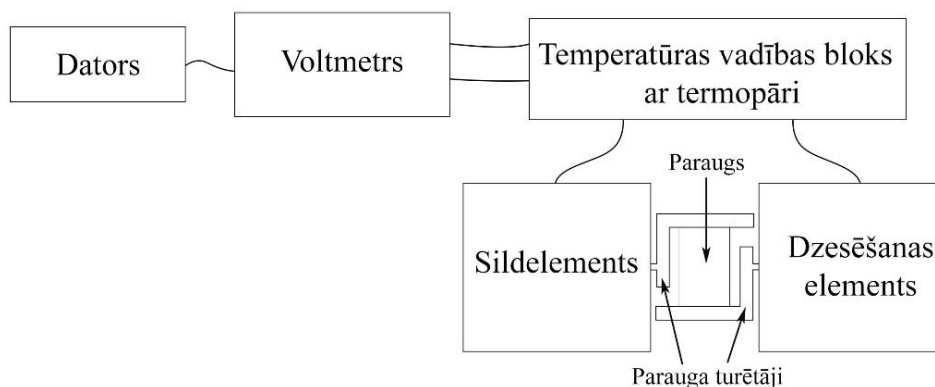
Lai izpētītu un raksturotu paraugu uzbūvi un struktūru, tie tika apskatīti ar lauka emisijas skenējošo elektronu mikroskopu (SEM) Hitachi S-4800 (skat. 2.3. att.). Ar šo mikroskopu ir iespējams apskatīt nanostruktūras lielā palielinājumā, kas var būt līdz pat 800000 reizēm. Sākumā ar lauka emisijas elektronu avotu, kas sastāv no katoda un diviem anodiem, tiek iegūts elektronu stars. Lai no katoda izrautu elektronus, starp to un pirmo anodu tiek pievadīts izvelkošais spriegums, bet lai šos elektronus paātrinātu, starp katodu un otro anodu tiek pievadīts paātrinošais spriegums. Tālāk ar kondensoru lēcām elektronu stars tiek fokusēts. Tiek iegūts paralēlu elektronu kūlis, ar kuru, izmantojot novirzes spoles, tiek skenēts noteikts parauga apgabals. Attēlu iegūšana ir balstīta uz detektoros reģistrētajiem sekundārajiem un atpakaļ izkliedētajiem elektroniem, kas rodas fokusētam elektronu staram mijiedarbojoties ar parauga virsmu.



2.3. att. Skenējošā elektronu mikroskopa Hitachi S-4800 kolonnas šķērsgriezuma shēma [39]

## 2.4. Mērījumu veikšana

Zēbeka koeficientu mērīja ar pašizgatavotu iekārtu (skat. 2.4. att.), kas ir balstīta uz Peltjē efektu un kalibrēta ar standarta atsauces materiālu zemas temperatūras Zēbeka koeficientam (NIST-3451). Tā ir paredzēta paraugu locīšanai, sildīšanai un dzesēšanai. Iekārta veidota no divām atdalītām Peltjē plāksnēm jeb turētājiem, kuru temperatūras var regulēt no +20 līdz +80 °C. Starp abiem turētājiem ievietoja paraugu, lai radītu temperatūras gradientu tajā. Paraugā temperatūras starpību  $\Delta T$  mērīja ar iekārtai pievienotu termopāri, un radīto termospiriegumu  $\Delta V$  mērīja ar digitālo voltmetru HP 34401A. Zēbeka koeficientu aprēķināja kā dalījumu  $\Delta V/\Delta T$ .



2.4. att. Iekārtu shēma parauga Zēbeka koeficienta mērījumiem (mērot pretestību, voltmetra vietā ir pikoampērmetrs)

Parauga elektriskos mērījumus (nosakot strāvas stiprumu atkarībā no sprieguma, lai aprēķinātu pretestību) veica istabas temperatūrā vai nedaudz augstākā (ap 26-28 °C) apkārtējās vides apstākļos, izmantojot pikoampērmetru/sprieguma avotu KEITHLEY 6487 kombinācijā ar pašizgatavoto iekārtu, ar kuru varēja kontrolēti locīt paraugu jeb mainīt parauga liekuma rādīsu.

Mērījumus ar pašizgatavoto iekārtu veica sekojoši: sagatavoja piemērota izmēra CNT-metālu halkogenīdu hibrīdstruktūras paraugu (aptuveni 20 mm × 5-12 mm), lai to varētu ievietot pašizgatavotajā iekārtā. Paraugam uzzīmēja divas strīpas (vienu katrā galā) ar elektrovadošu sudraba krāsu, lai iegūtu labāku elektrisko kontaktu. Pēc parauga iestiprināšanas, iekārtu pievienoja pie temperatūras vadības bloka, kas ietver termopārus, un digitālā voltmetra HP 34401A. Uzsāka sprieguma mērījumu reģistrēšanu ar tam paredzētu datorprogrammu un vienlaicīgi sāka parauga vienas puses dzesēšanu (ap 24 °C) un otras puses karsēšanu (ap 58 °C), izvēloties noteiktu temperatūru starpību (ap 34 °C). Kad temperatūru starpība bija nemainīga (tā nostabilizējās parauga tilpumā), kā rezultātā termoelektriskie sprieguma mērījumi kļuva konstanti, tika pierakstītas temperatūras abās parauga pusēs un apturēja sprieguma mērījumu

reģistrēšanu (vidēji tas aizņēma 3 minūtes). Tālāk sprieguma mērījumi tika reģistrēti pie katra parauga liekuma rādiusa, tā turpinot līdz maksimālajam iespējamam salocīšanas leņķim un atpakaļ.

Tad atvienoja voltmetru un pievienoja pikoampērmētru/sprieguma avotu KEITHLEY 6487, mērīja plūstošās strāvas stiprumu paraugā atkarībā no pievadītā sprieguma, kas bija konstants. Pievadītā sprieguma vērtības tika izvēlētas 0,1 V – 3,5 V robežās, jo tika konstatēts, ka šajā diapazonā visiem paraugiem voltampērlīknes bija lineāras.

Tika reģistrēti vairāki mērījumi pie katra parauga liekuma rādiusa, un no katra iegūtā punkta aprēķināja pretestību un pēc tam vidējo pretestību. Mērījumus turpināja līdz maksimālajam iespējamam salocīšanas leņķim un atpakaļ.

Visiem paraugiem pirmais bija mērījums pie bezgalīga liekuma rādiusa (kad paraugs netiek deformēts), un tie pārsvarā tika locīti no liekuma rādiusa aptuveni 5 cm līdz 0,3 cm. Locīšanas solis tika samazināts, samazinoties liekuma rādiusam, to var redzēt 1. pielikuma 2.1. tabulā. Samazinot locīšanas soli pie mazākiem parauga liekuma rādiusiem, var precīzāk noteikt parauga pretestības un Zēbeka koeficienta stabilitāti un izmaiņu robežu.

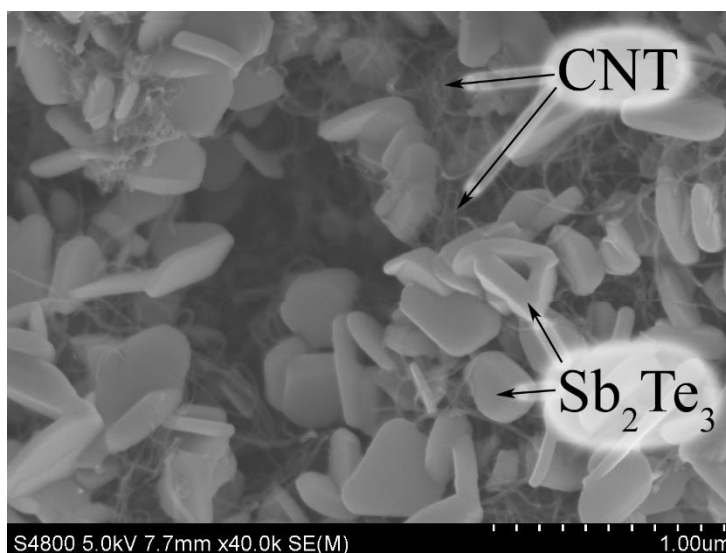
No iegūtajiem sprieguma datiem, kad tas bija nostabilizējies, aprēķināja vidējo sprieguma vērtību, un, to dalot ar temperatūru starpību, aprēķināja Zēbeka koeficientu pie noteikta liekuma rādiusa. Gan pretestības rezultāti, gan Zēbeka koeficienta rezultāti tika normēti, lai būtu vieglāk redzēt procentuālās izmaiņas un rezultātus salīdzināt savā starpā. Normēšanu veica pēc punkta pie mazākā liekuma rādiusa, jo šiem mērījumiem teorētiski būtu jābūt vienādiem, ja parauga parametri laikā ir stabili. Rezultātā ieguva relatīvas vērtības, kuru grafikus noliekot blakus ir viegli salīdzināt pretestību vai Zēbeka koeficienta izmaiņu lielumu un virzienu.

### 3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

#### 3.1. Paraugu raksturojums

Tika sagatavoti un pētīti dažādi lokanu CNT un CNT heterostruktūrās ar  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  un  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  paraugu veidi: tīklveida paraugi uz kaptona, iekapsulēti silikonā un iemaisīti polivinilspirtā.

Paraugu struktūra ar  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  un  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  pēc tā sintēzes tika pārbaudīta ar SEM, un MWCNT- $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  paraugu reprezentatīva bilde ir 3.1. attēlā. Redzams, ka CNT tīklojumā uz nanocaurulītēm ir sintezēti  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  kristāli, tātad tika veiksmīgi iegūtas MWCNT- $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  hibrīdstruktūras.



3.1. att. Tipisks MWCNT- $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  hibrīdstruktūru SEM attēls

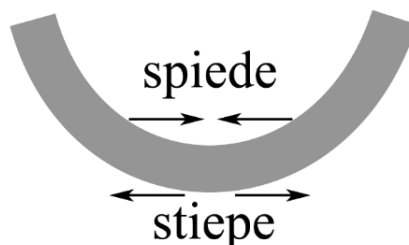
Iegūto paraugu veidi un sastāvs redzami 3.1. tabulā. CNT koncentrācijas paraugos tika izvēlētas vadoties no iepriekšējiem pētījumiem [2], kur CNT koncentrācijās ap 15 – 37 % kombinācijā ar  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  uzrādīja Zēbeka koeficienta vērtības tuvu makromateriālam, pie tam nezaudējot elastību. Pie lielākām CNT koncentrācijām Zēbeka koeficients bija zemāks.

3.1. tabula

Pētīto paraugu veidi un sastāvs

Parauga veids	Paraugu sastāvs		
	MWCNT	MWCNT+ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$	MWCNT+ $\text{Bi}_2\text{Se}_3$
Uz kaptona	CNT = 0,203 mg/cm <sup>2</sup>	CNT = 0,098 mg/cm <sup>2</sup> jeb 31,2 masas %	
Iekapsulēts silikonā	CNT = 0,062 mg/cm <sup>2</sup>	CNT = 0,064 mg/cm <sup>2</sup> jeb 45,6 masas %	
Iemaisīts PVS	CNT = 15 masas %	CNT/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ = 15 masas %; CNT = 36,5 masas %	CNT/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ = 30 masas %; CNT = 10 masas %

Sagatavotie paraugi tika locīti mērot pretestību vai Zēbeka koeficientu. Vispārīgi paraugu liekšanu var attēlot ar modeli, kas redzams 3.2. attēlā. Saliecot paraugu, tā viena puse ir pakļauta spiedei, bet otra puse ir pakļauta stiepei. Ja paraugā tīklu sadalījums ir vienmērīgs, locīšanas virzienam nav nozīmes. Turpretim, ja paraugā tīklu sadalījums ir nevienmērīgs, dominēs stiepe vai spiede atkarībā no parauga liekšanas virziena. Katram paraugam tika veikti mērījumi to gan saliecot, gan atliecot, kas tālāk grafikos apzīmēts ar “sal” un “atl”.



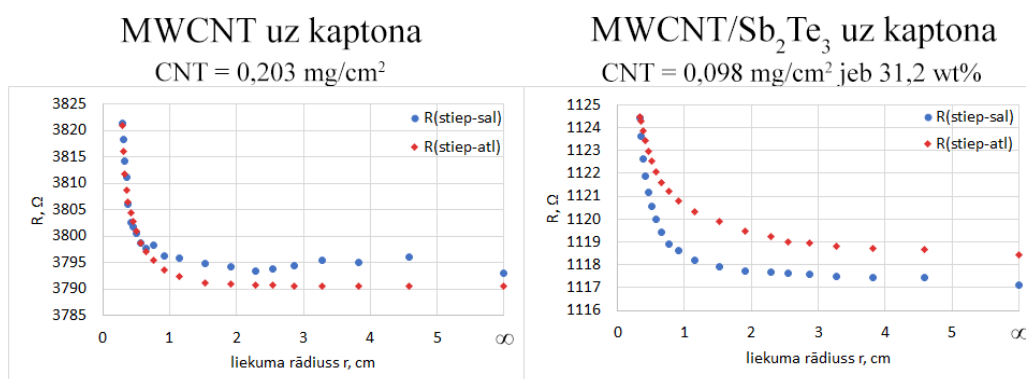
3.2. att. Shematiski attēlots, ka, liecot paraugu, tā viena puse ir pakļauta stiepei, bet otra - spiedei

Tālāk analizēti iegūtie dati, par paraugu pretestību un Zēbeka koeficientu izmaiņām atkarībā no paraugu liekuma rādiusa.

### 3.1. Paraugu pretestības izmaiņas

Paraugu pretestību noteikšanai parauga galiem tika pievadīts konstants spriegums un mērīta strāva.

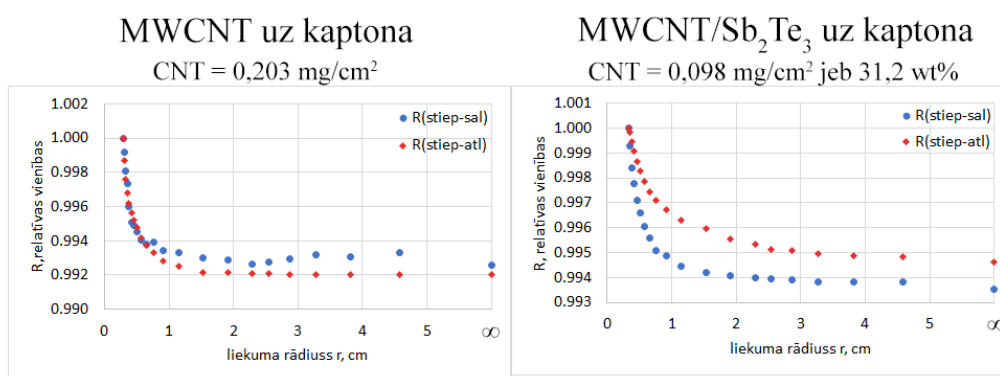
**Daudzsienu oglekļa nanocaurulišu un to heterostruktūru ar  $Sb_2Te_3$  tīkli uz kaptona virsmas.** Noteiktās pretestības atkarībā no liekuma rādiusa paraugiem ar MWCNT tīklojumu un MWCNT/ $Sb_2Te_3$  heterostruktūrām uz kaptona, parādītas 3.3. attēlā. Paraugam, kas saturēja tikai MWCNT tīklus, nanocaurulišu daudzums sastādīja  $0,203 \text{ mg/cm}^2$ . Parauga pretestība pirms liekšanas bija  $3794 \Omega$ , un pie mazākiem parauga liekuma rādiusiem (zem  $10 \text{ mm}$ ) pretestība palielinājās, sasniedzot  $3821 \Omega$  pie  $3 \text{ mm}$  liekuma rādiusa. Atliecot paraugu atkal sākuma stāvoklī – līdz tas ir iztaisnots, pretestība samazinājās un sasniedza  $3790 \Omega$ , kas ir tuvu sākuma vērtībai.



3.3. att. Paraugu ar MWCNT un MWCNT/ $Sb_2Te_3$  heterostruktūru tīkliem uz kaptona pretestības atkarībā no liekuma rādiusa

Paraugam ar nogulsņējām MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostruktūrām uz kaptona CNT daudzums sastādīja 0,098 mg/cm<sup>2</sup>, jeb 31,2 masas % no Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-MWCNT heterostruktūru masas. Parauga pretestība pirms liekšanas bija 1117 Ω, un, tāpat kā MWCNT paraugam uz kaptona, pretestība, samazinot parauga liekuma rādiusu līdz 3 mm, palielinājās (līdz 1124 Ω). Atliecot paraugu atpakaļ sākuma stāvoklī, pretestība atgriezās tuvu pie sākuma vērtības (tā sasniedza gandrīz 1118 Ω).

Lai vieglāk varētu redzēt pretestības procentuālās izmaiņas un rezultātus salīdzināt savā starpā, dati tika normēti. Relatīvās pretestības atkarībā no liekuma rādiusa MWCNT un MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> tīkliem uz kaptona redzamas 3.4. attēlā. Abi tīklojuma veidi ir stabili liecot līdz 3 mm, jo to pretestību izmaiņas ir zem 1 %, un pēc locīšanas paraugu pretestības atgriežas sākuma stāvoklī (maksimālā novirze no sākuma vērtības ir 0,1 %).

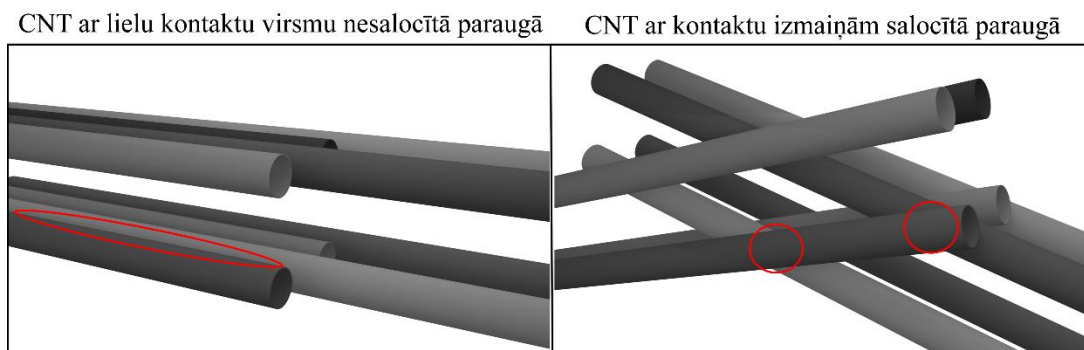


**3.4. att. Paraugu ar MWCNT un MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> tīkliem uz kaptona relatīvā pretestība atkarībā no liekuma rādiusa**

MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugam uz kaptona CNT daudzums bija mazāks nekā MWCNT paraugam uz kaptona, kam teorētiski vajadzētu palielināt pretestību, jo CNT ir elektrovadošas. Tomēr absolūtā pretestība paraugam ar Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (1117 Ω) ir apmēram 3 reizes mazāka nekā paraugam tikai ar CNT tīklojumu (3794 Ω). Tātad sintezējot Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> uz MWCNT parauga, kuram kā pamatne ir kaptons, uzlabojas kontakti gan starp nanocaurulītēm, gan starp Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanostrukturām, un parauga pretestība samazinās. Vēl 3.4. attēlā ir redzams, ka MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> parauga, sintezēta uz kaptona virsmas, pretestības izmaiņas liecot paraugu ir mazākas (par 0,2 %) nekā paraugam tikai ar CNT tīklojumu, tātad tas ir stabilāks.

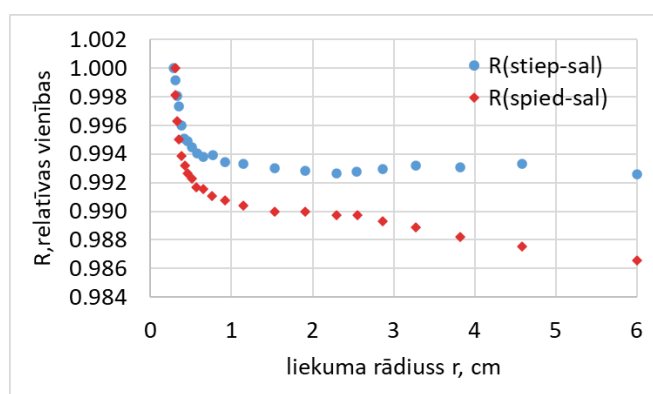
Tā kā paraugu pretestība palielinās pie mazākiem liekuma rādiusiem (zem 10 mm, un straujāk zem 5 mm), bet atliecot paraugu sākuma stāvoklī, pretestība atkal samazinās, var secināt, ka abu veidu tīklojumiem uz kaptona, to liekšanas laikā, visticamāk, notiek nelielas struktūru izmaiņas, tomēr šīs izmaiņas nav neatgriezeniskas. Pretestības pieaugšanu var skaidrot ar CNT nanokontaktu laukumu izmaiņām, kā ar CNT-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanokontaktu izmaiņām MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostruktūru paraugos. Liecot paraugus, kontaktu laukums starp blakus

esošām CNT samazinās, un to nekompensē jaunu kontaktu veidošanās ar citām nanocaurulītēm (skat. 3.5. att.). Rezultātā samazinās parauga elektrovadītspēja un pieaug pretestība, tomēr atliecot paraugu atpakaļ, CNT kontaktu laukumi atkal atjaunojas. Mazākas pretestības izmaiņas liešanas rezultātā MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> hibrīdstruktūrās liecina, ka tajās liešanas rezultātā, iespējams, veidojas vairāk jaunu nanokontaktu nekā tīru MWCNT tīklojumu gadījumā, kuri daļēji kompensē esošo nanokontaktu laukumu samazināšanos.



3.5. att. Shematiski attēlotas kontaktu laukumu izmaiņas starp CNT, paraugus saliecot

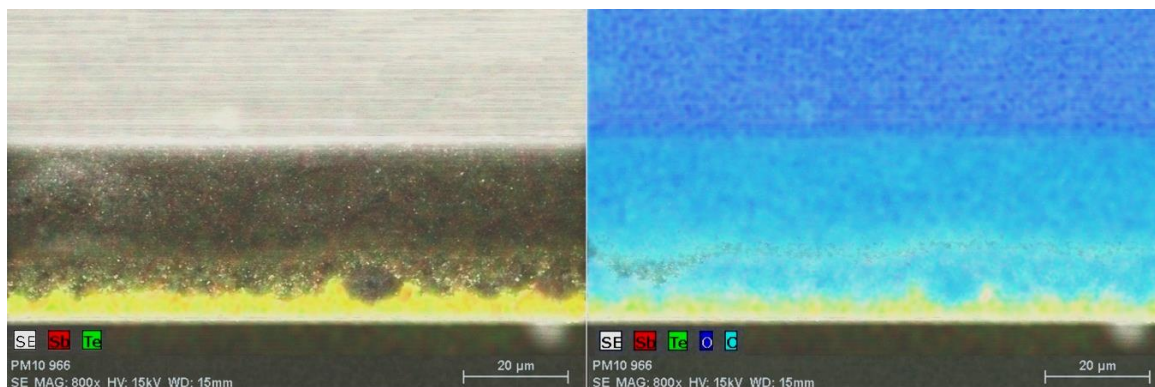
Mainot paraugu puses (veicot stiepi un spiedi pusei, uz kuras ir pārklājums) liešanas eksperimentos, pretestības izmaiņas ir līdzīgas, kas paraugam ar MWCNT uz kaptona redzamas 3.6. att. (abos gadījumos pretestība pieaug). Liecot šo paraugu uz vienu pusi (apzīmējums “stiep”) pretestība pieaug par 0,7 %, un liecot uz otru pusi (apzīmējums “spied”) pretestība pieaug par 1,3 %. Tas liecina par to, ka šie paraugi ir homogēni tilpumā, un nav svarīgi, uz kuru pusi tie tiek locīti, jo stiepe un spiede izlīdzina viena otru.



3.6. att. Parauga ar MWCNT tīkliem uz kaptona relatīvā pretestība atkarībā no liekuma rādiusa, mainot parauga puses (stiepe un spiede)

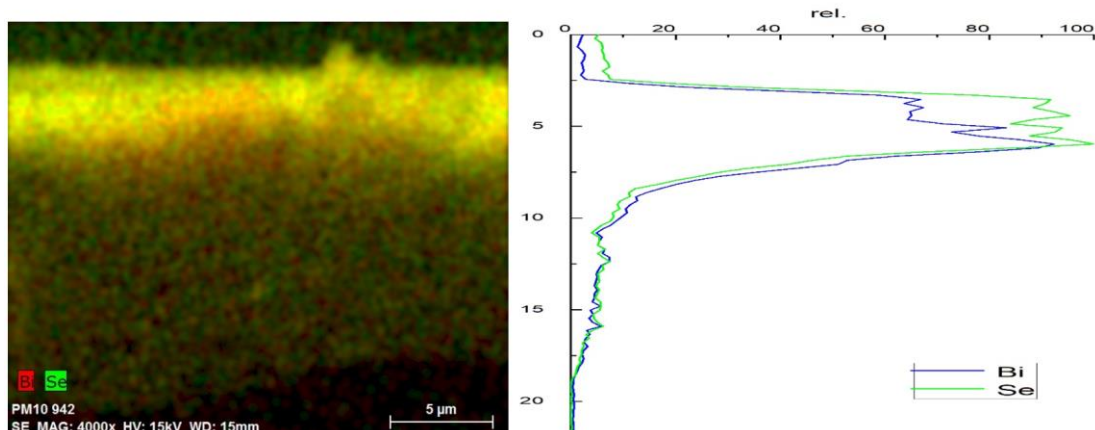
**Daudzsienu oglekļa nanocaurulītes un to heterostruktūras ar Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> vai Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> iemaisītas polivinilspirtā.** PVS/MWCNT paraugā CNT saturs bija 15 masas %, PVS/MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugā Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/CNT saturs bija 15 masas %, no kuriem CNT daudzums sastādīja 36,5 masas %. PVS/MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> paraugā Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CNT saturs bija 30 masas %, no kuriem CNT daudzums sastādīja 10 masas %.

Iemaisītajos paraugos MWCNT, MWCNT-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> un MWCNT-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> hibrīdstruktūru tīkli atrodas visa parauga tilpumā, tomēr to sadalījums parauga tilpumā ir nevienmērīgs, kas tika konstatēts izmantojot enerģijas dispersīvo rentgenstaru spektroskopiju (EDS). Ķīmisko elementu kartes ar EDS tika uzņemtas paraugu šķērsriezumiem (skat. 3.7. att.). Plēvīšu šķērsriezumu ķīmisko elementu kartēs ir redzams paraugos esošo elementu koncentrāciju izvietojums. MWCNT-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostruktūru izvietojums paraugā tika noteikts pēc antimona un telūra koncentrāciju sadalījuma tilpumā, un MWCNT-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterostruktūru izvietojums paraugā tika noteikts pēc bismuta un selēna koncentrāciju sadalījuma tilpumā.



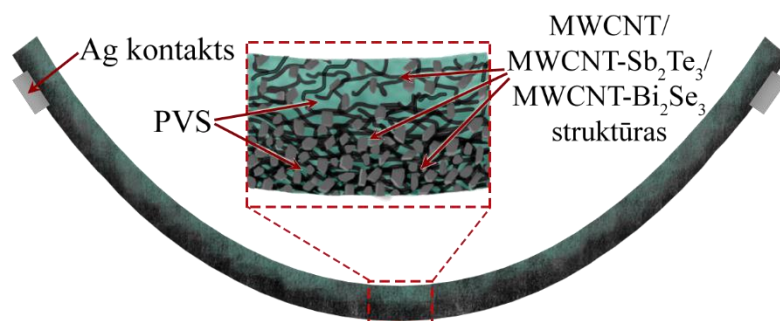
3.7. att. Tipiskas iemaisīta PVS/CNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> parauga šķērsriezuma EDS ķīmisko elementu kartes (PVS matricā iemaisīti 25 masas % Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-MWCNT hibrīdstruktūru, kurās CNT daudzums ir 36,5 masas %)

3.7. attēlā ir redzams, ka MWCNT-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostruktūrām Sb un Te sadalījums tilpumā nav vienmērīgs, un lielākā daļa heterostruktūru ir nogulsņējušās aptuveni 6 μm biezā slānī vienā parauga malā. Vizuāli plēvītes pusi, kurā ir lielākā heterostruktūru koncentrācija, var atšķirt, jo tā vājāk atstaro gaismu un ir gaišāka par otru pusi (pelēcīga). Tātad, lai gan heterostruktūras tika mehāniski vienmērīgi iemaisītas paraugā, polimēra sacietēšanas laikā (48 h) ir notikusi daļēja to nogulsņēšanās. 3.8. attēlā ir parādīts Bi un Se sadalījuma profils iemaisīta polimēra šķērsriezumā. Redzams, ka heterostruktūras ir daļēji nogrimušas, tomēr tās atrodas visā parauga tilpumā.

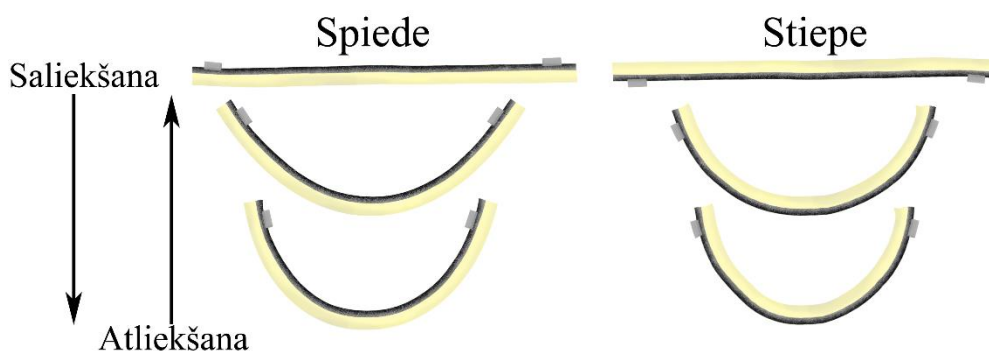


**3.8. att. MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterostruktūru sadalījums PVS polimērā (PVS matricā iemaisīti 30 masas % Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-MWCNT hibrīdstruktūru, kurās CNT daudzums ir 10 masas %)**

Sagaidāms, ka lielāku ieguldījumu vadāmībā dos parauga puse, kurā ir lielāka heterostruktūru koncentrācija. Nevienmērīga sadalījuma dēļ, liecot paraugu uz vienu vai otru pusi, šis slānis tiks vairāk pakļauts tikai stiepes vai tikai spiedes ietekmei. Šī iemesla dēļ galvenā uzmanība tika pievērsta šim koncentrētajam heterostruktūru slānim, kontrolējot, vai tas ir pakļauts stiepei vai spiedei (skat. 3.9. un 3.10. att.), kas darba grafikos attiecīgi apzīmēts ar “stiep” un “spied”. Nanokompozītā, kurā bija iemaisītas tikai oglekļa nanocaurulītes, ar EDX to sadalījumu noteikt nebija iespējams, jo ogleklis ir arī polimēra sastāvā. Taču vizuālās krāsu atšķirības dažādās parauga pusēs ļāva izdarīt pieņēmumu, ka arī nanocaurulišu gadījumā notiek to noslāņošanās plēvītes vienā pusē, tāpēc eksperimentos plēvītes puse pelēkajā krāsā tika uzskatīta par slāni ar lielāku nanocaurulišu koncentrāciju, kura tika dominējoši pakļauta stiepes vai spiedes deformācijai.



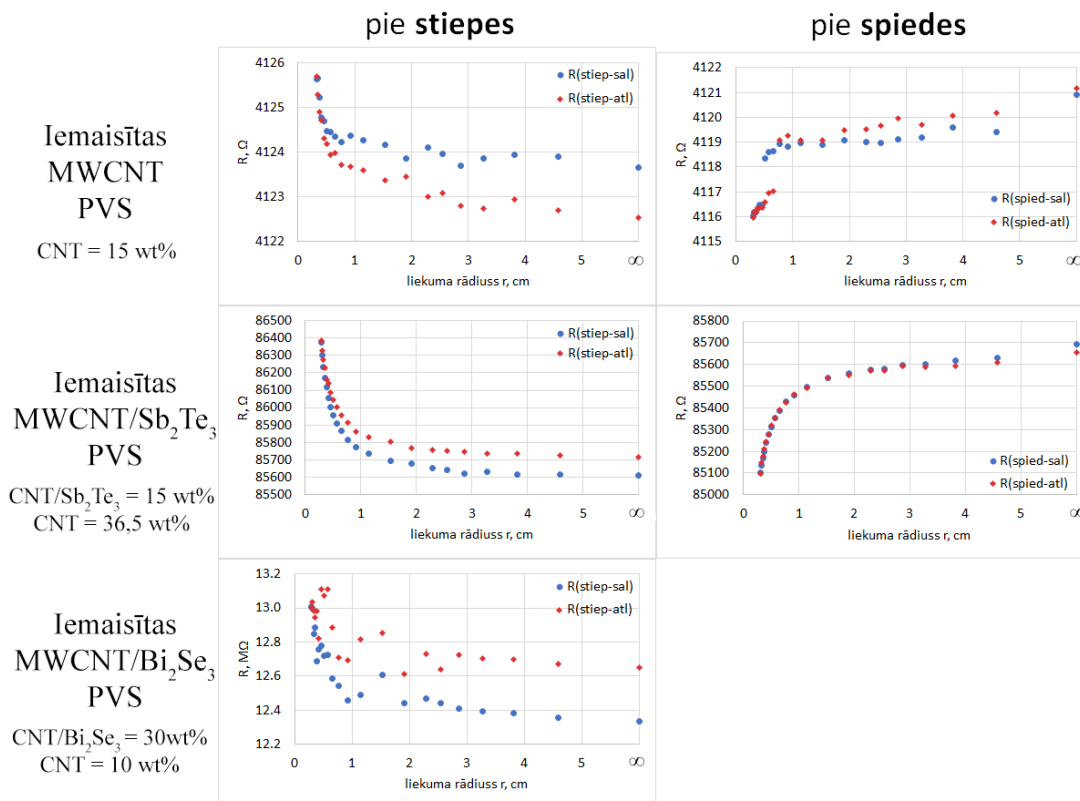
**3.9. att. Pētīto iemaisīto paraugu struktūras attēlojums**



**3.10. att. Shematiski attēlots paraugu locīšanas virziens – spiede un stiepe**

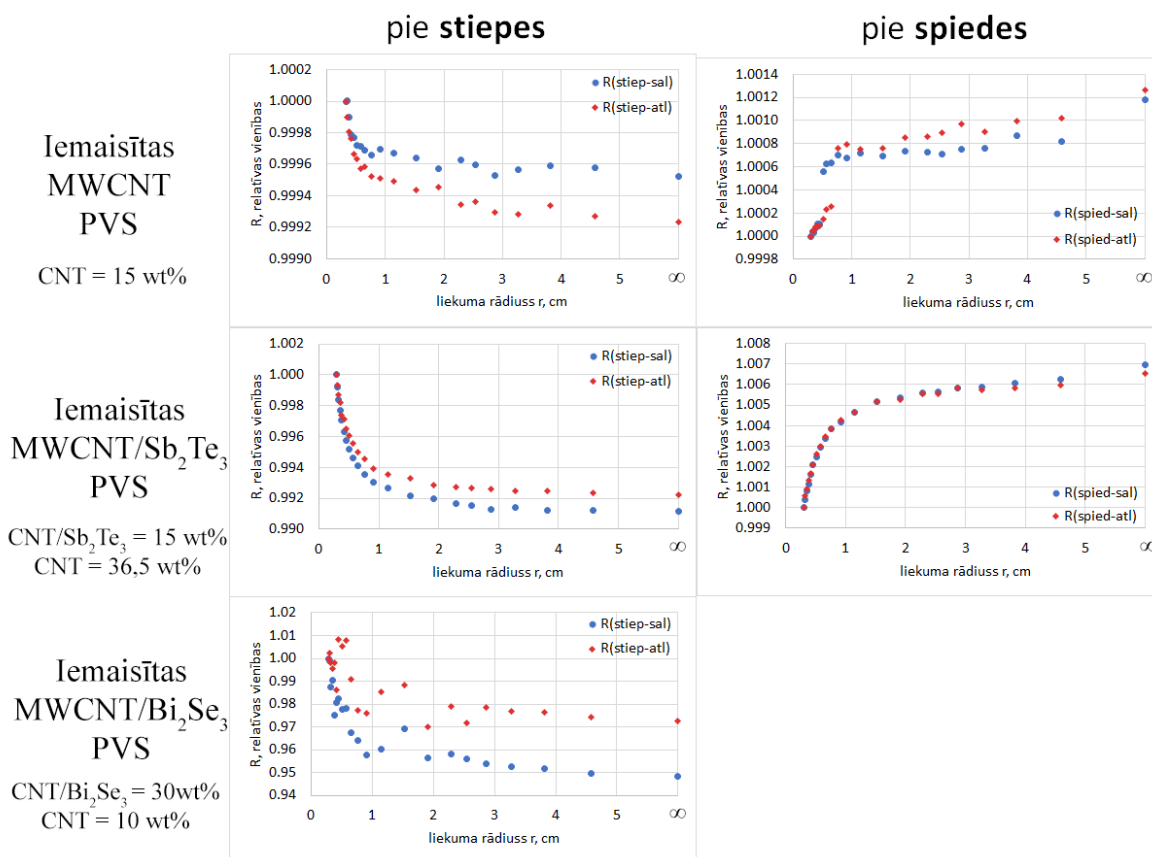
Tālāk apskatītas noteiktās pretestības atkarībā no liekuma rādiusa paraugiem, kuri ir iemaisīti polivinilspirtā (PVS) (skat 3.11. att.). MWCNT paraugiem ar antimona telurīdu pretestība ir aptuveni 20 reizes lielāka nekā paraugiem tikai ar CNT (attiecīgi ~86500 Ω un ~4122 Ω nesalocītā stāvoklī). Tas varētu būt saistīts ar dažādu CNT daudzumu polimērā – PVS/MWCNT paraugos tīro CNT daudzums sastāda 15 masas %, bet PVS/MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

paraugos ar 15 masas % hibrīdstruktūru daudzumu tīrās CNT sastāda tikai 5,5 masas %. PVS/MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> paraugam ir vēl lielāka pretestība – 12,3 MΩ. To var skaidrot ar vēl mazāku CNT sastāvu paraugā – tīrās CNT sastāda tikai 3 masas % no kopējās parauga masas. Tātad tīkli paraugā, iespējams, ir reti izvietoti, ir izveidojušies salīdzinoši maz kontakti starp CNT un MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterostruktūrām, un polimērs neveda elektrību, kā rezultātā paraugam ir augsta pretestība.



3.11. att. PVS iemaisīto nanocaurulišu tīklu un MWCNT-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> un MWCNT-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterostruktūru pretestība atkarībā no liekuma rādiusa

Tā kā absolūtās pretestību vērtības ir salīdzinoši dažādas, lai tās vieglāk būtu salīdzināt, 3.12. attēlā ir redzamas relatīvās pretestību vērtības atkarībā no parauga liekuma rādiusa. Visiem iemaisītajiem paraugu veidiem, samazinoties parauga liekuma rādiusam (zem 10 mm), pie stiepes pretestība pieaug, bet pie spiedes pretestība samazinās (paraugiem ar Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> netika veikti spiedes mērījumi). Pie stiepes, saliecot līdz 3 mm liekuma rādiusam, pretestība palielinās sekojoši: iemaisītajam PVS/MWCNT paraugam par 0,05 %, PVS/MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugam par 0,9 %, un PVS/MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> paraugam par 5 %. Atliecot paraugus atpakaļ, to pretestība atgriežas pie sākuma vērtības. Lielākās neatgriezeniskās izmaiņas ir ap 2 % paraugam ar Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, tad ap 0,1 % paraugam ar Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, un vismazākās neatgriezeniskās pretestības izmaiņas (ap 0,03 %) ir paraugam ar tīrām MWCNT.

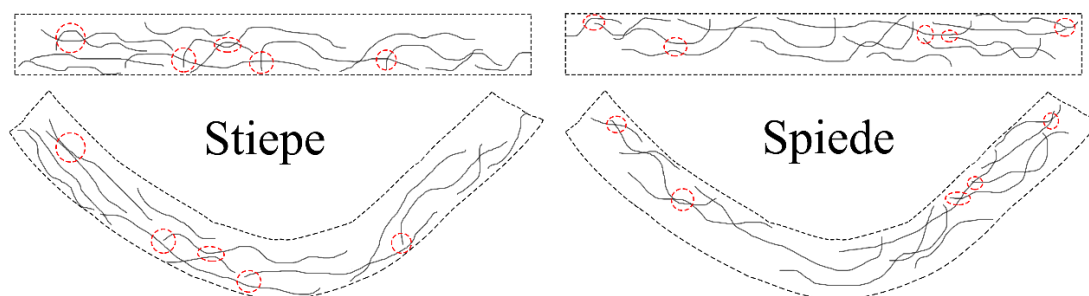


3.12. att. PVS iemaisīto paraugu relatīvā pretestība atkarībā no liekuma rādiusa

Visstraujākās pretestības izmaiņas visiem iemaisītajiem paraugiem pie stiepes ir zem 5 mm liekuma rādiusa, bet pie spiedes zem 7 mm liekuma rādiusa. Pie spiedes, saliecot paraugu līdz 3 mm liekuma rādiusam, novēro pretēju ainu, salīdzinājumā ar paraugu stiepi, pretestības palielināšanās vietā novēro tās pazemināšanos pie liekuma rādiusiem, mazākiem par 10 mm. Pretestība samazinās par 0,12 % iemaisītajam PVS/MWCNT paraugam un par 0,7 % PVS/MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugam. Atliecot paraugus atpakaļ, to pretestība arī atgriežas pie sākuma vērtības, neatgriezeniskās izmaiņas ir ap 0,01 % iemaisītajam paraugam ar MWCNT un ap 0,05 % iemaisītajam paraugam ar MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Kopumā salīdzinot iemaisīto paraugu pretestības izmaiņas atkarībā no liekuma rādiusa (skat. 3.12. att.), PVS/MWCNT paraugi ir visstabilākie (to pretestības izmaiņas ir procentuāli mazākās), bet PVS/MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> paraugi ir nestabilāki par PVS/MWCNT un PVS/MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, jo pretestības izmaiņas liecot ir lielākas. Tas var būt saistīts ar Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> un Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanostruktūru mazāku elastību, ar tām var notikt mehāniskas deformācijas, kā arī ar jau iepriekš minētajām CNT koncentrācijām paraugos, jo tieši šādā secībā samazinās tīro CNT koncentrācija paraugos: PVS/MWCNT sastāvā ir 15 masas % tīrās CNT, PVS/MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sastāvā ir 5,5 masas % tīrās CNT, un PVS/MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sastāvā ir 3 masas % tīrās CNT.

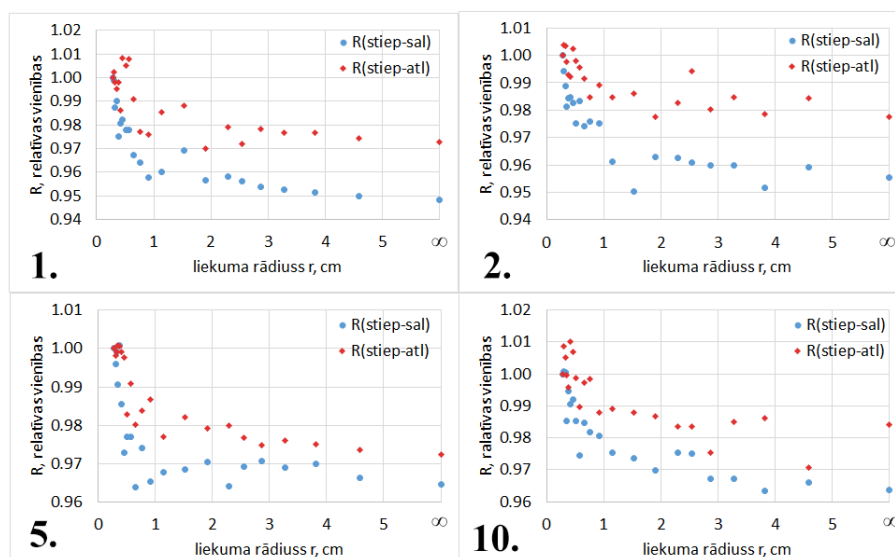
Pretestības izmaiņas pie stiepes un spiedes varētu skaidrot ar paraugu uzbūvi. Iemaisītajos paraugos pie stiepes pieaug pretestība, jo, nostiepjoties koncentrētākajam tīklu slānim, notiek

strukturālas izmaiņas paraugā, nanocaurulītes attālinās un zūd kontakti starp tām (skat. 3.13. att.), kā arī var daļēji zust kontakti starp sintezēto metālu halkogenīdu un CNT. Tomēr, atliecot paraugu atpakaļ, kontakti atjaunojas un parauga pretestība atgriežas pie sākuma vērtības (lielākās neatgriezeniskās izmaiņas ir ap 2 % paraugam ar  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  un zem 0,1 % paraugiem ar iemaisītām tīrām MWCNT un MWCNT/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  heterostruktūrām). Turpretim, saspiežot slāni ar lielāku tīklu koncentrāciju, pretestība samazinās, jo, iespējams, var arī izjukt kontakti starp nanocaurulītēm un  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nanostrukturām, bet veidojas daudz jauni (skat. 3.13. att. kontaktu izjukšanu starp CNT). Tā kā caurulītes labi vada elektrisko strāvu, parauga vadāmība palielinās un pretestība samazinās. Arī šīs strukturālās izmaiņas nav pilnībā neatgriezeniskas, jo pretestības vērtība, atliecot paraugu, salīdzinot ar sākotnējo vērtību ir izmainījies apmēram par 0,1 % iemaisītajam PVS/MWCNT/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  paraugam un par 0,01 % iemaisītajam MWCNT paraugam (skat. 3.12. att.). Tātad iemaisītiem paraugiem halkogenīdu pievienošana palielina paliekošos efektus. Jo vairāk halkogenīdi tiek pievienoti, jo lielāks ir efekts, tomēr tie nepārsniedz 2 %, ja nanocaurulīšu daudzums ir tikai 3 masas %.



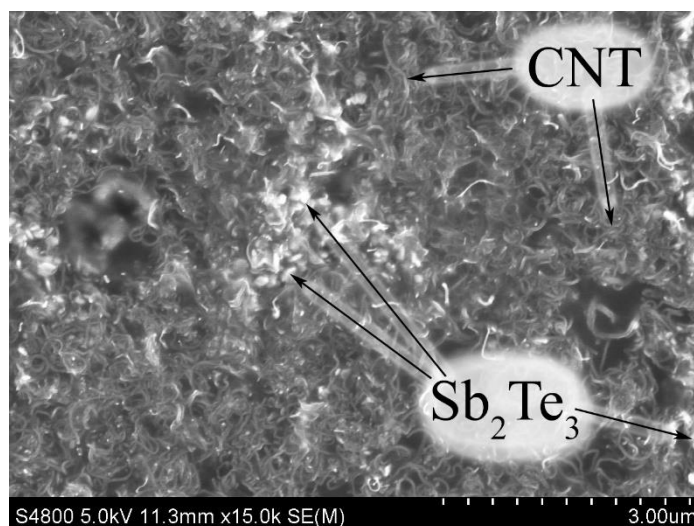
3.13. att. Iespējamo CNT kontaktu izmaiņu attēlojums liecot PVS iemaisītos paraugus

Var secināt, ka visi iemaisītie paraugi, tāpat kā paraugi uz kaptona pamatnes ir īpaši stabili pret locīšanu līdz 10 mm liekuma rādiusam. Iemaisītajiem MWCNT un MWCNT/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  paraugiem pretestība būtiski nemainās gan locīšanas laikā līdz 3 mm (lielākās izmaiņas ir zem 1 %), gan pēc parauga atlocīšanas (lielākās izmaiņas ir zem 0,1 %). Iemaisītajam MWCNT/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  paraugam pretestības izmaiņas liecot ir ap 5 %, bet atliecot pretestība ir izmainījies par aptuveni 2 %. Tomēr vairākkārt liecot paraugu, pretestības paliekošie efekti samazinās (skat. 3.14. att.). Redzams ka stiepes un spiedes līnijas 3.14. grafikos 5. liekšanas reizē jau ir diezgan tuvu, un 10. liekšanas reizē ir vēl tuvāk viena otrai. Paliekošās pretestības izmaiņas no 5 % pirmajā grafikā samazinās līdz apmēram 3 % pēdējā grafikā (10. locīšanas reizē). Ja paraugā ir daudz halkogenīdu, ir vēlams to lietot līdz ne tik maziem liekuma rādiusiem, jo struktūras ir trauslākas un veidojas lielāki paliekoši efekti, paraugus liecot.



3.14. att. PVS iemaisīta MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> parauga relatīvā pretestība atkarībā no liekuma rādiusa, 1., 2., 5. un 10. liekšanas reize (PVS matricā iemaisīti 30 masas % Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-MWCNT hibrīdstruktūru, kurās CNT daudzums ir 10 masas %)

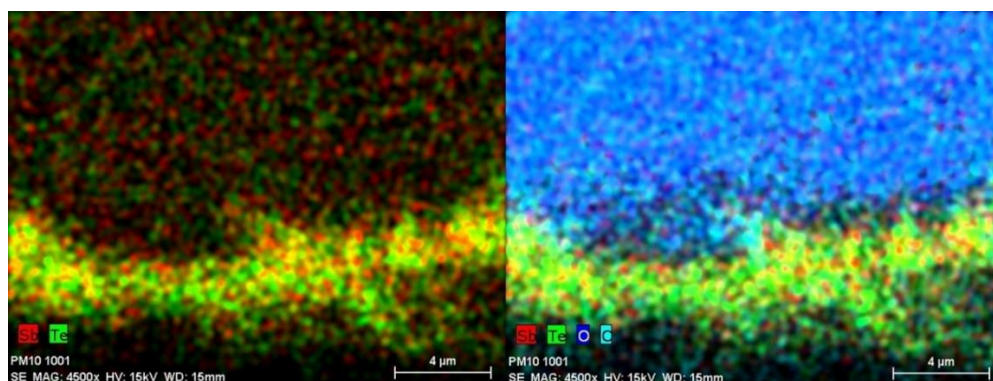
Daudzsienu oglekļa nanocaurulītes un to heterostruktūras ar Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> iekapsulētas silikona elastomērā. Reprezentatīva silikonā iekapsulēto paraugu ar MWCNT un antimona telurīdu uzbūve ir parādīta SEM attēlā (skat. 3.15. att.), kur redzams MWCNT tīklojums un Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanostruktūras. MWCNT redzamas vairāk par Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> kristāliem, jo šī ir parauga puse, kas bija uz stikla un tika nocelta ar silikonu.



3.15. att. Tipisks silikonā iekapsulēta parauga virsmas SEM attēls (silikonā iekapsulētas Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-MWCNT hibrīdstruktūras, kuras satur ~34 masas % MWCNT)

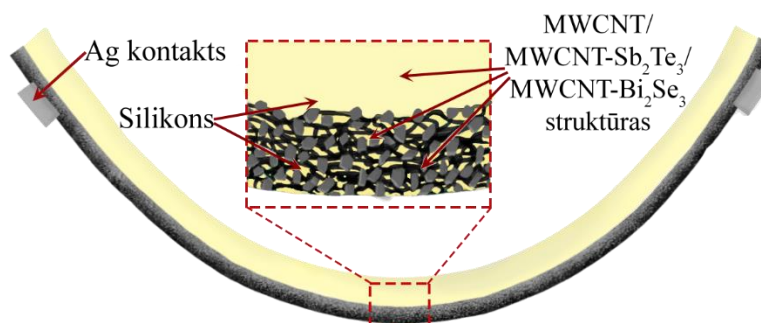
Izmantojot EDS tika uzņemtas paraugu šķērsgriezumu ķīmisko elementu kartes (skat. 3.16. att.). No 3.16. attēla var secināt, ka iekapsulētajiem paraugiem, visas heterostruktūras ir lokalizētas parauga apakšā, un silikona tilpumā Sb un Te nav koncentrēti. Tā kā silikona sastāvā

ir skābeklis, pēc skābekļa elementu kartes ir redzams, ka silikons atrodas attēla augšpusē. CNT-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> hibrīdstruktūru noteiktais biezums no attēla ir ap 3 μm.



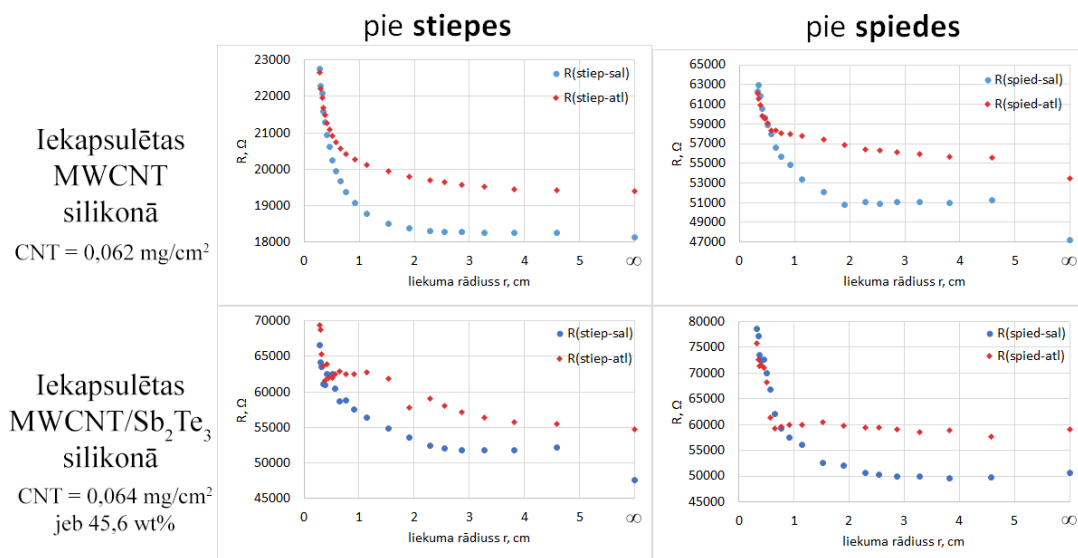
3.16. att. Tipiskas silikonā iekapsulēta parauga šķērsriezuma EDS ķīmisko elementu kartes (silikonā iekapsulētas Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-MWCNT hibrīdstruktūras, MWCNT ~34 masas %)

Paraugu uzbūves modelis ir redzams 3.17. attēlā. Silikonā iekapsulētajos paraugos tīkli ir nevienmērīgi sadalīti visā parauga tilpumā (atrodas pārsvarā vienā malā), bet silikons nevada elektrību, tātad paraugu elektrovadošais slānis ir ar vienmērīgu tīklu sadalījumu tilpumā.



3.16. att. Pētīto iekapsulēto paraugu struktūras attēlojums

Tāpat kā PVS iemaisītajiem paraugiem, arī silikonā iekapsulētajiem paraugiem tika veikti pretestības mērījumi pie stiepes un pie spiedes. Noteiktās pretestības atkarībā no liekuma rādiusa paraugiem, kuri ir iekapsulēti silikonā, redzamas 3.18. attēlā. Silikona/MWCNT paraugam CNT daudzums bija 0,062 mg/cm<sup>2</sup>. Paraugs tika sadalīts uz pusēm, un viena puse tika izmantota stiepes mērījumiem, otra puse – spiedes mērījumiem. Silikona/MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugam CNT daudzums bija 0,064 mg/cm<sup>2</sup>, jeb 45,6 masas % no heterostruktūru masas.

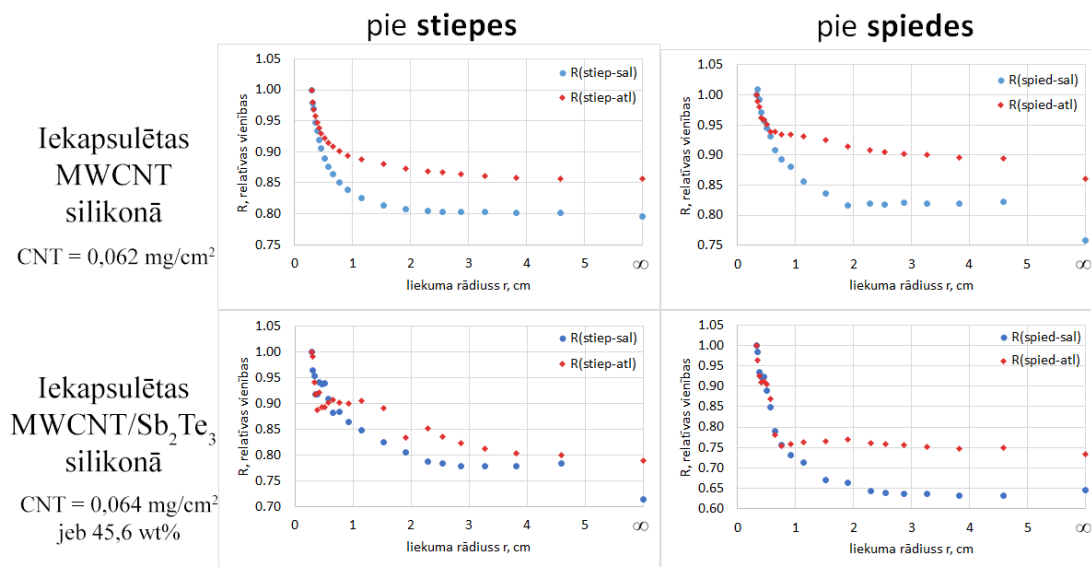


3.18. att. Silikonā iekapsulēto paraugu pretestība atkarībā no liekuma rādiusa

Absolūtās pretestības silikonā iekapsulētajiem paraugiem ir vismaz 4 reizes lielākas nekā paraugiem uz kaptona pamatnes, bet pārsvarā tās ir vēl lielākas – aptuveni 12 reizes (pretestību vērtības iekapsulētajiem paraugiem variē no 20000 līdz 80000 Ω, paraugiem uz kaptona pretestība ir ap 1100 Ω un ap 3800 Ω). Iekapsulētajām MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> un iemaisītajām PVS/MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostruktūrām pretestības ir salīdzināmas, tās ir attiecīgi 47000-80000 Ω un 85000-86400 Ω. Tomēr iemaisītajiem MWCNT tīkliem pretestība ir zemāka un stabilāka (ap 4100 Ω) nekā iekapsulētajiem tīkliem (18000-23000 Ω pie stiepes un 50000-80000 Ω pie spiedes). Pretestība silikonā iekapsulētajiem paraugiem varētu būt lielāka par visiem paraugiem uz polimēra un iemaisītajiem tīkliem PVS, kontaktpretestībai palielinoties ar sudraba kontaktiem, jo silikons pārklāj lielāko daļu no heterostruktūrām, tāpēc vēlāk uzklātā kontakta pretestība ir liela.

Tāpat kā struktūrām, kuras nav iekapsulētas, visiem silikonā iekapsulētajiem paraugiem gan lokot gan uz vienu, gan uz otru pusi pretestība palielinās, samazinoties parauga liekuma rādiusam (izmaiņas pārsvarā notiek zem 10 mm liekuma rādiusa, bet zem 5 mm liekuma rādiusa pretestība sāk pieaugt visstraujāk). Pretestības izmaiņas pie 3 mm liekuma rādiusa ir lielākas paraugam, kuram ir uzsynetizēts Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (skat. 3.19. att.), pie stiepes pretestība palielinās par 30 % no sākuma vērtības, bet pie spiedes par 35%. Paraugam bez antimona telurīda šīs izmaiņas ir attiecīgi ap 20 % un 25 %. Atliecot paraugus atpakaļ sākuma stāvoklī, pretestība samazinās, tomēr ne līdz iepriekšējai vērtībai. Izmaiņas no sākotnējās pretestības vērtības, pēc atliekšanas, iekapsulētajiem MWCNT un MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugiem pie stiepes attiecīgi ir virs 5 % un ap 8 %, bet pie spiedes ap 10 % un ap 9 %. Pretestības pieaugšanu iekapsulētajiem paraugiem, liecot paraugu gan stiepes, gan spiedes virzienā var skaidrot ar iepriekš apskatīto paraugu struktūru. Silikonā iemaisīto MWCNT un MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> tīkli veido vienmērīgu

elektrovadošo slāni, kas ir salīdzinoši plāns. Tātad varētu pieņemt, ka sistēma ir lineāri elastīga, kā rezultātā paraugam nebūtu izteikts stiepes un spiedes virziens. Lai gan neiekapsulētiem paraugiem pretestības izmaiņas stiepes un spiedes rezultātā praktiski neatšķirās, lielākas pretestības izmaiņas spiedes rezultātā iekapsulētiem paraugiem var būt saistītas ar dažādām izmaiņām heterostruktūru tilpumā, polimēram difundējot tajā. Silikons, iespējams, dažādi ierobežo un izmaina MWCNT tīklu un MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostruktūru pārvietošanās iespējas parauga tilpumā, liecot paraugu. Šī iedarbība varētu dominēt no pārlietās parauga puses, un mazāk izteikti no otras, kas atradās uz stikla pamatnes.



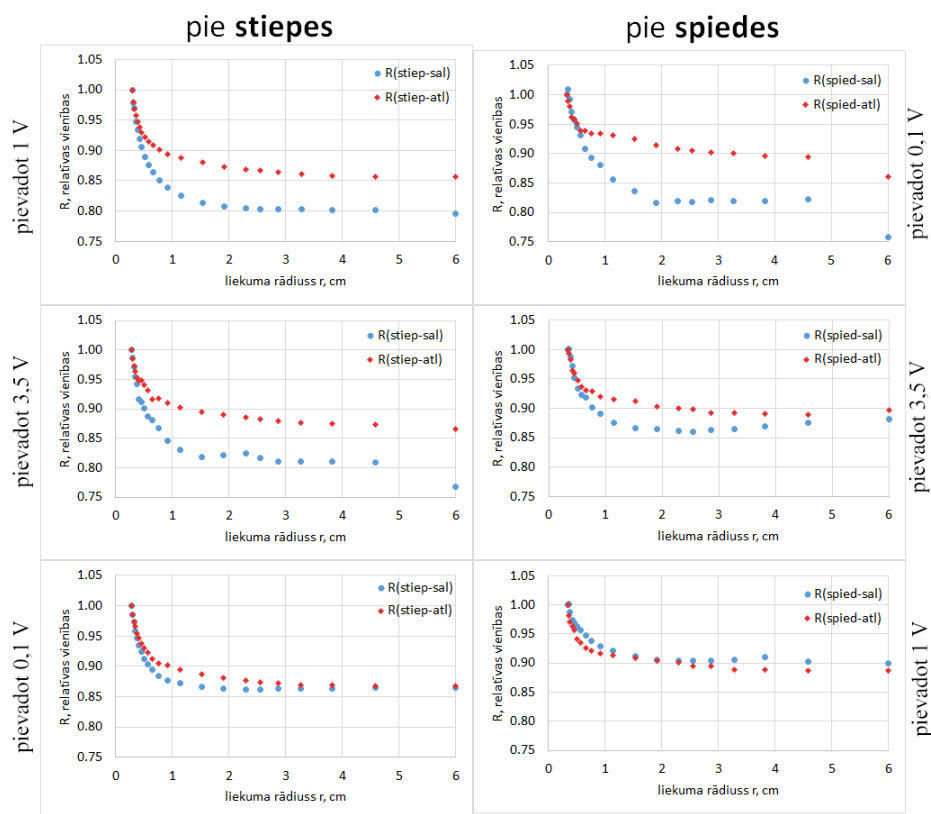
### 3.19. att. Silikonā iekapsulēto paraugu relatīvā pretestība atkarībā no liekuma rādiusa

Tātad pirmajās locīšanas reizēs silikonā iekapsulētajiem paraugiem, atliecot tos atpakaļ sākuma stāvoklī, notiek neatgriezeniska pretestības palielināšanās (ne vairāk kā par 10 %). Tas, visticamāk, liecina par paraugu MWCNT tīklojumu un/vai MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> struktūru neatgriezenisku izmaiņu, tomēr ir iespēja, ka šis pretestības pieaugums varētu rasties arī kontaktpretestības palielināšanās dēļ, sudraba kontaktiem pasliktinoties. Šādu secinājumu var veikt, jo strukturālās izmaiņas paraugiem ar kaptona pamatni un iemaisītajiem paraugiem PVS neradīja tik lielas neatgriezeniskas pretestības izmaiņas. Paaugstināta kontaktpretestība silikonā iekapsulētajiem paraugiem varētu būt iemesls arī tam, ka paraugu pretestības ir daudz lielākas, salīdzinot ar paraugiem, kuriem tīkli atrodas uz kaptona. Sudraba kontakti ir cieti, bet silikons ir elastīgs, kā rezultātā, ievietojot paraugu locīšanas iekārtas turētājos, šie kontakti nedaudz ieplaisā, un to kvalitāte varētu pasliktināties arī locīšanas laikā. Šis varētu būt arī iemesls, kādēļ vairāk kā uz pusi atšķiras pretestības uz pusēm sadalītajam silikona/MWCNT paraugam (viena puse izmantota pie stiepes, otra pie spiedes) (skat. 3.18. att.).

Silikonā iekapsulēto tīklu paraugu pretestības stabilitāte ir zemāka par stabilitāti uz kaptona nogulsnētajiem tīkliem un PVS iemaisītajiem tīkliem liekšanas laikā, jo izmaiņas ir

procentuāli lielākas (skat. 3.19. att.). Vislielākās izmaiņas no nesalocīta parauga līdz maksimālajam liekšanas rādiusam (3 mm) ir silikonā iekapsulētajam MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugam, kura pretestība mainās aptuveni par 35 %. Procentuāli tas ir daudz, it īpaši salīdzinot ar MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> tīklu uz kaptona un PVS iemaisīto MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> tīklu maksimālajām pretestības izmaiņām, kas bija ap 1%.

Lai pārlicinātos, ka silikonā iekapsulētos paraugus var locīt, un pretestība visu laiku neturpinātu palielināties, tika veikti vēl trīs pretestības mērījumi liecot iekapsulētos silikona/MWCNT paraugus pie stiepes un pie spiedes (skat. 3.20. att.).



3.20. att. Silikonā iekapsulēto MWCNT paraugu relatīvā pretestība atkarībā no liekuma rādiusa paraugus liecot trīs reizes, pie dažādiem spriegumiem (CNT = 0,062 mg/cm<sup>2</sup>)

Grafikos 3.20. attēlā redzams, ka paraugus liecot trīs reizes, pretestības vērtība nostabilizējas. Pēdējā jeb ceturtajā locīšanas reizē (ņemot vērā, ka šis paraugs vienreiz tika locīts, lai iegūtu pirmos rezultātus, kas redzami 3.18. att.) gan pie stiepes, gan pie spiedes pretestības vērtība sakrīt pirms un pēc parauga liekšanas (vērtības ir tuvāk par 0,02 %). Šajos mērījumos tika izmantoti dažādi pievadītie spriegumi, bet, kā jau minēts iepriekš, tas neietekmē pretestību rezultātus.

Pretestības izmaiņas atkarībā no liekuma rādiusa visiem paraugiem tika apkopotas 3.2. tabulā. Salīdzinot visus paraugu veidus, stabilāki ir paraugi, ar tīklveida struktūrām, kuras nav iemaisītas vai iekapsulētas polimērā un iemaisītie paraugi, jo to pretestības izmaiņas liecot

paraugus nepārsniedz 1 %. Kā arī pretestība atgriežas tuvu sākotnējai vērtībai, atliecot paraugu, lielākās izmaiņas ir 0,1%. No visiem paraugiem vismazāk pretestība mainījās saliecot PVS iemaisīto MWCNT paraugu, izmaiņas pie stiepes bija tikai 0,05 % un pie spiedes 0,12 %.

3.2. tabula

**Pētīto paraugu pretestības izmaiņu atkarībā no liekuma rādiusa apkopojums**

Parauga veids	Pretestības procentuālās izmaiņas no sākotnējās vērtības, %			
	Saliecot līdz 3mm		Atliecot sākuma stāvoklī	
MWCNT uz kaptona	↑ ap 0,8		↓ zem 0,1	
MWCNT/Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> uz kaptona	↑ ap 0,65		↑ ap 0,1	
	Pretestības procentuālās izmaiņas, %			
	Pie stiepes		Pie spiedes	
	Saliecot līdz 3 mm	Atliecot sākuma stāvoklī	Saliecot līdz 3 mm	Atliecot sākuma stāvoklī
Iemaisītas MWCNT PVS	↑ ap 0,05	↓ 0,03	↓ 0,12	↑ 0,01
Iemaisītas MWCNT/Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> PVS	↑ zem 0,9	↑ ap 0,1	↓ 0,7	↓ ap 0,05
Iemaisītas MWCNT/Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> PVS	↑ ap 5	↑ ap 2	-	-
Iekapsulētas MWCNT silikonā	↑ ap 20	↑ ap 5	↑ ap 25	↑ ap 10
Iekapsulētas MWCNT/Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> silikonā	↑ zem 30	↑ ap 8	↑ ap 35	↑ ap 9

↑ - apzīmē pretestības pieaugumu salīdzinot ar sākuma vērtību

↓ - apzīmē pretestības samazinājumu salīdzinot ar sākuma vērtību

Iemaisītie MWCNT un MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugi bija vienīgie, kuriem pie spiedes samazinājās pretestība – tāvad uzlabojās kontakti starp CNT, CNT un Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, kā arī Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Tāvad ir rekomendējoši šos paraugus locīt tā, lai puse, kurā tīklojums ir koncentrētākais, tiktu pakļauta spiedei. Un pretestības mērīšanu, liecot paraugus uz abām pusēm, var izmantot kā metodi, lai novērtētu piedevu sadalījumu nanokompozītos. Ja ir dažādas pretestības izmaiņas vienai parauga pusei veicot stiepi un spiedi, var secināt, ka struktūru sadalījums parauga tilpumā ir nevienmērīgs.

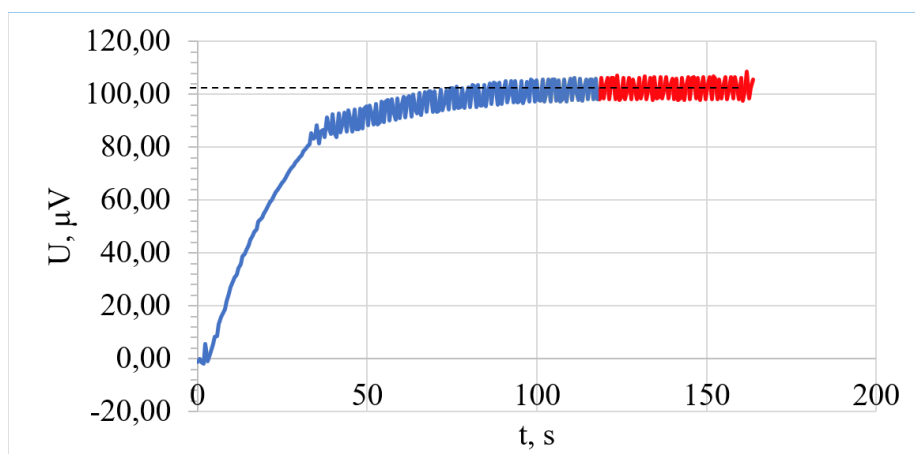
Iemaisītajam MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> paraugiem pretestība, liecot līdz 3 mm liekuma rādiusam, palielinājās par ~5 %, bet, atliecot paraugu, neatgriezeniskās izmaiņas nepārsniedza 2 %. Lielās izmaiņas varētu būt saistītas ar lielu daudzumu trauslo Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> kristālu, salīdzinājumā ar Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugiem, tomēr pārbaudei ir nepieciešami papildus eksperimenti. Pretestības izmaiņas ir tādā

pašā virzienā, bet zemākas, salīdzinājumā ar literatūrā aprakstītajām integrētajām SWCNT/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> plēvēm, kurām pretestība pieauga par 50 %, paraugus liecot 500 reizes [36].

Iemaisītiem PVS/MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugiem pretestība ir ap 85100 – 86400 Ω, kas ir lielāka nekā iekapsulētiem silikons/MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugiem (ap 50000 – 80000 Ω) un uz kaptona nogulsnētiem MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugiem (ap 1110 – 3820 Ω). Šīs atšķirības, visticamāk, ir paraugu struktūras dēļ. Iemaisot hibrīdstruktūras PVS, tiek izjauktas daudzas saites heterostruktūrā, kā rezultātā paraugam varētu būt lielāka pretestība.

### 3.1. Paraugu Zēbeka koeficienta izmaiņas

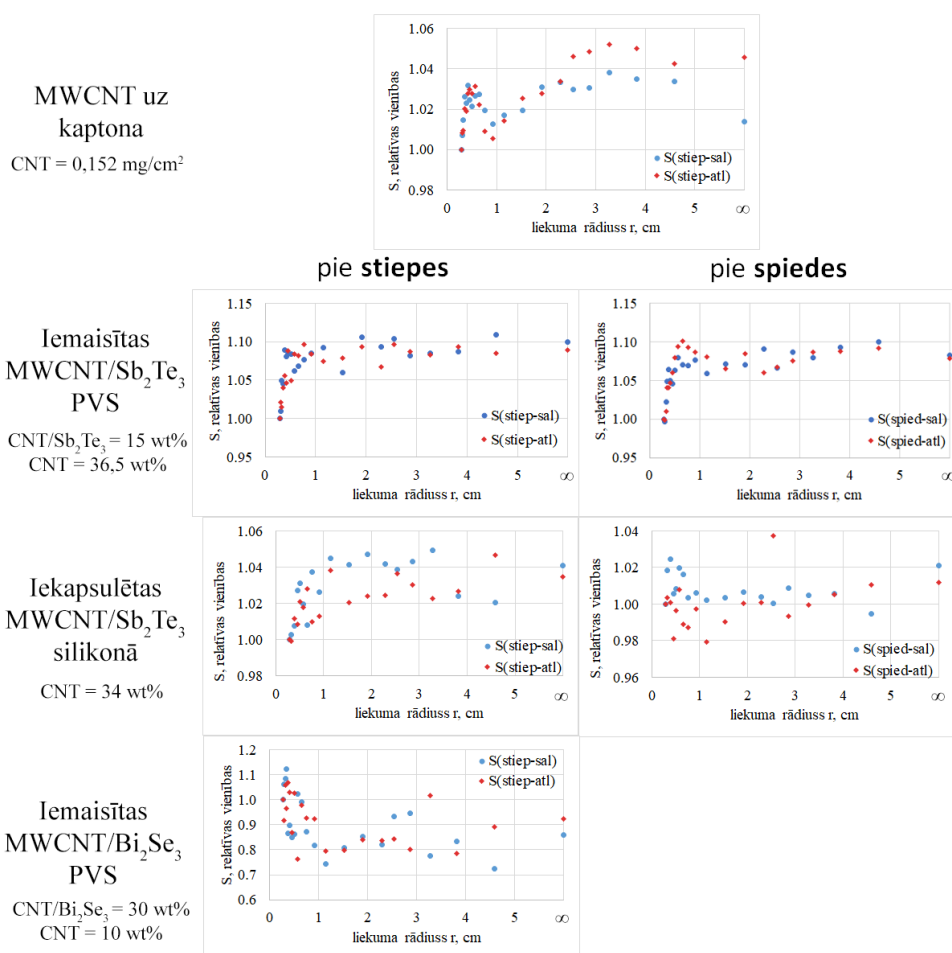
Pie katra liekuma rādiusa tika noteikts parauga Zēbeka koeficients. Pievadot paraugam siltumu vienā galā un otru galu dzesējot, tika reģistrēts parauga radītais termospriegums (skat. 3.21. att.). Aprēķinos izmantots spriegums, kurš tika noteikts pēc temperatūras gradienta nostabilizēšanās paraugā, kad spriegums kļuva konstants, kas redzams 3.21. attēla sarkanajā posmā. Nākamās mērījumus varēja uzņemt ātrāk, jo temperatūru gradients jau bija nostabilizējies.



3.21. att. Piemērs termoelektriski ģenerētā sprieguma notikšanai paraugā, stabilizējoties temperatūru gradientam

Zēbeka koeficienta izmaiņu mērīšanai tika izmantoti tādi paši paraugi, kādi tika pētīti pie pretestības izmaiņām, vai citi paraugi ar līdzīgu sastāvu un MWCNT koncentrācijām. Atkarībā no parauga liekuma rādiusa Zēbeka koeficienta izmaiņas tika mērītas nogulsnētajiem MWCNT paraugiem uz kaptona (CNT = 0,152 mg/cm<sup>2</sup>), iemaisītajiem PVS/MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (CNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> = 15 masas %; CNT = 36,5 masas %) un PVS/MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> paraugiem (CNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> = 30 masas %; CNT = 10 masas %), un iekapsulētajiem paraugiem silikons/MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (CNT = ~34 masas %). Ņemot vērā to, ka ar pašizgatavoto iekārtu ir sarežģīti precīzi nomērīt parauga temperatūru, bet ir zināma iekārtai pievadītā temperatūra, Zēbeka koeficienta absolūtās vērtības netiek analizētas. Tālāk tiek apskatītas Zēbeka

koeficienta relatīvās vērtības atkarībā no parauga liekuma rādiusa. Kā redzams 3.22. attēlā, samazinoties parauga liekuma rādiusam, paraugam ar MWCNT tīkliem uz kaptona Zēbeka koeficients nevienmērīgi (palielinoties un samazinoties), bet kopumā samazinās par 1,5 %. Tomēr šīs Zēbeka koeficienta izmaiņas nav neatgriezeniskas, un, paraugu atliecot, tā Zēbeka koeficients ir kļuvis par 3 % augstāka. Šis paraugs no pārējiem atšķiras ar to, ka nesatur hibrīdstruktūras ar metālu halkogenīdiem, bet satur tikai CNT. Iespējams, liecot paraugu pie lielākiem liekuma rādiusiem, jaunu kontaktu veidošanās starp CNT dominē par kontaktu izjukšanu, tādēļ Zēbeka koeficients nemainās un pat pieaug, palielinoties lādiņnesēju pārnesei. Tomēr samazinoties liekuma rādiusam, uz tīklu struktūrām tiek pielikts arvien lielāks stress, un kontaktu izjukšana sāk dominēt, kā rezultātā samazinās lādiņnesēju pārnese, tādēļ Zēbeka koeficients sāk strauji pieaugt zem 0,5 mm liekuma rādiusa. Atliecot paraugu kontakti atkal atjaunojas, kā arī, iespējams, saglabājas daļa jaunizveidoto kontaktu, tādēļ Zēbeka koeficients ir augstāks par sākotnējo vērtību.



3.22. att. Paraugu relatīvie Zēbeka koeficienti atkarībā no liekuma rādiusa

Paraugiem ar MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> tīkliem, iemaisītiem PVS un iekapsulētiem silikonā, Zēbeka koeficienta vērtības samazinās pēc liekuma rādiusa zem 10 mm. Iemaisītajiem MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> tīkliem ir izteikti straujāka Zēbeka koeficienta samazināšanās (īpaši zem

5 mm liekuma rādiusa), un izmaiņas ir ap 10 %. Iekapsulētajiem MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> tīkliem Zēbeka koeficienta izmaiņas pie minimālā (3 mm) liekuma rādiusa ir mazākas nekā iemaisītajiem – ap 4 % pie stiepes un ap 2 % pie stiepes. Visas šīs Zēbeka koeficienta izmaiņas ir atgriezeniskas, un, atliecot paraugus sākuma stāvoklī, Zēbeka koeficientu izmaiņas nepārsniedz 1 %. Zēbeka koeficienta izmaiņas paraugos ar Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> var skaidrot ar atgriezenisku savienojumu pārraušanu starp MWCNT un kontaktaukumu samazināšanos MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostruktūrās, kā rezultātā paraugos lādiņnesēju mobilitāte samazinās saliecot, bet palielinās atliecot paraugus.

Visatšķirīgākās Zēbeka koeficienta izmaiņas ir iemaisītajam MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> paraugam pie stiepes (pie spiedes mērījumi netika veikti), samazinoties liekuma rādiusam zem 10 mm. Atšķirībā no visiem pārējiem mērījumiem, šim paraugam pie mazākiem liekuma rādiusiem Zēbeka koeficients palielinās. Kopumā Zēbeka koeficients pieauga par 26 %. Salīdzinot ar visiem mērītajiem paraugiem, šīs ir procentuāli vislielākās izmaiņas, un liekšanas laikā uzlabojas Zēbeka koeficients. Literatūrā minēts, ka integrētām SWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> plēvēm Zēbeka koeficients pēc 500 parauga locīšanas reizēm pasliktinās par 11 % [36], tātad šajā darbā iegūtais MWCNT-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> tīklu paraugs ir ar labākām īpašībām, jo Zēbeka koeficients, liecot paraugu, uzlabojas par 26 %. Šīm MWCNT-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> hibrīdstruktūrām bija negatīvs Zēbeka koeficients, jo tas ir n tipa vadītājs. Tātad, liecot paraugu, Zēbeka koeficients kļuva negatīvāks, bet, atliecot paraugu atpakaļ iztaisnotā stāvoklī, Zēbeka koeficients kļuva atkal pozitīvāks (rezultātā vērtība uzlabojās par apmēram 8 %). Zēbeka koeficienta palielināšanās iemesls varētu būt nevienmērīgais hibrīdstruktūru sadalījums tilpumā. Puse ar lielāko hibrīdstruktūru koncentrāciju tiek spiesta, bet pretējā pusē notiek spiede. Tātad parauga otrā pusē var palielināties saskares laukums starp CNT saišķiem, kas atvieglo lādiņnesēju pārnesei, un rezultātā Zēbeka koeficients, liecot paraugu, uzlabojas. Lielākajai ietekmei būtu jābūt tieši no Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, jo, lai gan iemaisītajam paraugam ar Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> arī ir nevienmērīgs tīklu sadalījums tilpumā, MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugiem Zēbeka koeficients ne pie stiepes, ne spiedes neuzlabojās, kā arī tikai Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> paraugā rada negatīvu Zēbeka koeficientu. Izpētot zinātnisko literatūru, tika secināts ka rezultātu atšķirības starp iemaisītajiem MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> un MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> varētu skaidrot ar dažādiem metālu halkogenīdu izgulsnēšanās procesiem. Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> izgulsnējoties vienmērīgi pārklāj nanocaurulišu virsmu, bet Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> uz caurulītēm izgulsnējas nevienmērīgi ar lielākiem gabaliem [2].

Kopumā nepārklāti paraugi ar polimēru, iemaisīti PVS un iekapsulēti silikonā ir elastīgi. To pretestība un Zēbeka koeficienta vērtības mainās, paraugus saliecot, bet atkal atgriežas pie sākotnējām vērtībām, paraugus atliecot. Visi paraugi ir īpaši stabili tos saliecot līdz 10 mm

liekuma rādiusam, straujākās pretestības izmaiņas notiek saliecot paraugus zem 5 mm liekuma rādiusam. Visstabilākie paraugi pēc pretestības izmaiņām ir paraugi uz kaptona un PVS iemaisītie paraugi. Šiem paraugiem pretestības izmaiņas liecot paraugus nepārsniedza 1 %, un neatgriezeniskās izmaiņas bija zem 0,1 %. Silikonā iekapsulētajiem paraugiem pretestības izmaiņas bija lielākas, pirmajā reizē liecot paraugu, pretestība neatgriezeniski mainījās pat līdz 10 %. Tomēr tika veikti vēl eksperimenti un secināts, ka ar katru locīšanas reizi, iekapsulēto paraugu pretestības kļuva arvien stabilākas.

Nogulsnējot uz oglekļa nanocaurulītēm antimona telurīdu, tiek iegūtas hibrīdstruktūras un samazinās parauga pretestība. Tas labi redzams salīdzinot paraugus, kas ir nogulsnēti uz kaptona, jo lai gan MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugam ir mazāka CNT koncentrācija, kam vajadzētu palielināt parauga pretestību, notiek tieši pretējais – pretestība ir mazāka. Šo nevar attiecināt uz iemaisītajiem paraugiem, jo to sagatavošanas laikā tīklojuma struktūras tiek mehāniski izjauktas, kā arī notiek izmaiņas, paraugam sacietējot, tādēļ parauga pretestība lielā mērā ir atkarīga no parauga apstrādes. Kā arī silikonā iekapsulētajiem paraugiem netika novērota pretestības samazināšanās, apvienojot nanocaurulītes ar antimona telurīdu.

Visu paraugu veidu Zēbeka koeficienta vērtības ir visstabilākās līdz apmēram 10 mm liekuma rādiusam, pēc 5 mm vērtības sāk strauji mainīties: palielināties iemaisītajam MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> paraugam un samazināties pārējiem paraugiem. Zēbeka koeficienta vērtība parauga liekšanas laikā visvairāk pasliktinājās PVS iemaisītajam MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugam – tā samazinājās par aptuveni 10 %, bet visvairāk uzlabojās PVS iemaisītajam MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> paraugam – tā palielinājās par 26%. Tā kā iemaisītā MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> parauga Zēbeka koeficienta rezultāti ir izlecoši, tie tika salīdzināti ar zinātniskajā literatūrā atrastu integrētu SWCNT/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> plēvju Zēbeka koeficientu rezultātiem. Paraugam SWCNT/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> pēc parauga 500 salocīšanas reizēm, Zēbeka koeficients pasliktinājās par 11 %, tātad paraugs MWCNT/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ir ar labākām termoelektriskajām īpašībām [36]. Atšķirības starp iemaisītajiem MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> un MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Zēbeka koeficienta rezultātiem visticamāk ir cieši saistītas ar paraugu struktūru. Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> un Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> atšķiras izgulsnēšanās procesi, rezultātā Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> vienmērīgi pārklāj nanocaurulīšu virsmu, bet Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> uz caurulītēm izgulsnējas nevienmērīgi ar lielākiem gabaliem [2].

MWCNT tīkliem uz kaptona un silikonā iekapsulētajām MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostruktūrām Zēbeka koeficienta izmaiņas, liecot paraugus, bija zem 6 %. Tomēr, atliecot šos paraugus atpakaļ sākuma iztaisnotā stāvoklī, Zēbeka koeficienta vērtība no sākotnējās vērtības nesamazinājās par vairāk kā 1% iemaisītajiem un iekapsulētajiem paraugiem ar antimona telurīdu, nepalielinājās par vairāk kā 3 % paraugam bez metālu halkogenīdiem un nepalielinājās par vairāk kā 8 % paraugam ar bismuta selenīdu.

Visticamāk Zēbeka koeficienta vērtības mainās, samazinoties parauga liekuma rādiusam, jo visos paraugu veidos notiek tīklu struktūru izmaiņas – samazinās CNT un CNT-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> hibrīdstruktūru kontaktaukums, kas pasliktina lādiņnesēju pārnesei, un palielinās CNT-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> kontaktaukums, kas uzlabo lādiņnesēju pārnesei. Tomēr pēc iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka paraugi ir elastīgi, un šīs strukturālās izmaiņas ir atgriezeniskas.

Konkrētāku secinājumu izdarīšanai nepieciešami papildus eksperimenti ar lielāku halkogenīdu koncentrāciju variāciju.

## SECINĀJUMI

1. Visu paraugu pretestības un Zēbeka koeficienti ir stabili, liecot tos līdz 10 mm liekuma rādiusam. Pretestību un Zēbeka koeficientu relatīvās izmaiņas gandrīz visiem brīvi stāvošiem uz poliimīda, iemaisītiem PVS un iekapsulētiem silikonā MWCNT tīklojumiem, MWCNT-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> un MWCNT-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterostruktūru tīklojumiem\* nepārsniedz 2 %, izņemot iekapsulētajiem MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugiem pie pretestības, kuri nepārsniedz 10 %.
2. Relatīvās pretestības izmaiņas pie liekšanas dažādos virzienos (stiepe un spiede) līdz 3 mm liekuma rādiusam MWCNT un MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugiem nogulsnētiem uz poliimīda, kā arī iemaisītiem PVS, nepārsniedza aptuveni 1%. Paraugiem nogulsnētiem uz poliimīda pretestība vienādi palielinājās gan pie stiepes, gan pie spiedes, kas liecina par paraugu viendabīgumu. PVS iemaisītiem paraugiem pretestība palielinājās pie stiepes, bet samazinājās pie spiedes, kas visdrīzāk ir saistīts ar nevienmērīgu pildvielas sadalījumu paraugā. Pretestības relatīvās izmaiņas pie stiepes un spiedes var izmantot parauga pildvielas sadalījuma nanokompozītos novērtēšanai.
3. Liecot MWCNT un MWCNT/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> paraugus līdz 3 mm liekuma rādiusam, vismazākās pretestības (~ 0.8%) un Zēbeka koeficienta (~ 1.5%) izmaiņas bija nogulsnētajiem paraugiem uz poliimīda. PVS iemaisītiem un silikonā iekapsulētiem paraugiem tika novērotas pretestības izmaiņas līdz ~35% un Zēbeka koeficienta samazinājums līdz ~10%, kas var būt saistīts ar kontaktu izmaiņām, rezultātā ietekmējot lādiņnesēju pārnesei paraugos.
4. MWCNT/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> paraugam ar lielu heterostruktūru koncentrāciju (CNT/ Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sastāda 30 masas %) iemaisītam PVS Zēbeka koeficients pieauga par ~ 26%, liecot paraugu līdz rādiusam 3 mm, bet tā pretestības pieaugums nepārsniedza 5%, kas var būt saistīts ar atšķirīgu no Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> izgulsnēšanās mehānismu un liecina par termoelektriskās efektivitātes pieaugšanu, paraugu liecot.

\* Paraugu procentuālo sastāvu skatīt 2. pielikuma 3.1. tabulā

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- (1) Zhang, X.; Zhao, L. D. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. *Journal of Materiomics*. Chinese Ceramic Society June 1, 2015, pp 92–105. DOI: 10.1016/j.jmat.2015.01.001.
- (2) Buks, K.; Andzane, J.; Smits, K.; Zicans, J.; Bitenieks, J.; Zarins, A.; Erts, D. Growth mechanisms and related thermoelectric properties of innovative hybrid networks fabricated by direct deposition of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> on multiwalled carbon nanotubes. *Mater. Today Energy* **2020**, *18*, 100526. DOI: 10.1016/j.mtener.2020.100526.
- (3) Yelgel, Ö. C.; Srivastava, G. P. Thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> quantum well systems. *Philos. Mag.* **2014**, *94*, 2072–2099. DOI: 10.1080/14786435.2014.903340.
- (4) Zabek, D.; Morini, F. Solid state generators and energy harvesters for waste heat recovery and thermal energy harvesting. *Thermal Science and Engineering Progress*. Elsevier Ltd March 1, 2019, pp 235–247. DOI: 10.1016/j.tsep.2018.11.011.
- (5) Morelli, D. T. Thermoelectric materials. In *Springer Handbooks*; Springer, 2017; p 1. DOI: 10.1007/978-3-319-48933-9\_57.
- (6) Mahan, G.; Sales, B.; Sharp, J. Thermoelectric materials: New approaches to an old problem. *Phys. Today* **1997**, *50*, 42–47. DOI: 10.1063/1.881752.
- (7) Thermoelectric power generator - Principles of operation | Britannica. <https://www.britannica.com/technology/thermoelectric-power-generator/Principles-of-operation>. (skatīts 24.11.2020).
- (8) Chen, Z. G.; Hana, G.; Yanga, L.; Cheng, L.; Zou, J. Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge. *Progress in Natural Science: Materials International*. Elsevier B.V. December 1, 2012, pp 535–549. DOI: 10.1016/j.pnsc.2012.11.011.
- (9) Mahan, G. D.; Sofo, J. O. The Best Thermoelectric. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1996**, *93*, 7436–7439.
- (10) Jaziri, N.; Boughamoura, A.; Müller, J.; Mezghani, B.; Tounsi, F.; Ismail, M. A comprehensive review of Thermoelectric Generators: Technologies and common applications. *Energy Reports*. Elsevier Ltd December 24, 2019. DOI: 10.1016/j.egyr.2019.12.011.
- (11) Polozine, A.; Sirotinskaya, S.; Schaeffer, L. History of development of thermoelectric

- materials for electric power generation and criteria of their quality. *Mater. Res.* **2014**, *17*, 1260–1267. DOI: 10.1590/1516-1439.272214.
- (12) Freer, R.; Powell, A. V. Realising the potential of thermoelectric technology: A Roadmap. *Journal of Materials Chemistry C*. Royal Society of Chemistry January 2, 2020, pp 441–463. DOI: 10.1039/c9tc05710b.
- (13) Manjón, F. J.; Vilaplana, R.; Gomis, O.; Pérez-González, E.; Santamaría-Pérez, D.; Marín-Borrás, V.; Segura, A.; González, J.; Rodríguez-Hernández, P.; Muñoz, A.; Drasar, C.; Kucek, V.; Muñoz-Sanjosé, V. High-pressure studies of topological insulators Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2013**, *250*, 669–676. DOI: 10.1002/pssb.201200672.
- (14) Lokhande, C. D.; Sankapal, B. R.; Sartale, S. D.; Pathan, H. M.; Giersig, M.; Ganesan, V. A novel method for the deposition of nanocrystalline Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films - SILAR. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *182*, 413–417. DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00461-5.
- (15) Erdoğan, I. Y.; Demir, Ü. Synthesis and characterization of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanofilms via electrochemical co-deposition method. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *633*, 253–258. DOI: 10.1016/j.jelechem.2009.06.010.
- (16) Zhang, W.; Yu, R.; Zhang, H. J.; Dai, X.; Fang, Z. First-principles studies of the three-dimensional strong topological insulators Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *New J. Phys.* **2010**, *12*. DOI: 10.1088/1367-2630/12/6/065013.
- (17) Mehl, M. J.; Hicks, D.; Toher, C.; Levy, O.; Hanson, R. M.; Hart, G.; Curtarolo, S. The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 1. *Comput. Mater. Sci.* **2017**, *136*, S1–S828. DOI: 10.1016/j.commatsci.2017.01.017.
- (18) Persson, K.; Project, M. Materials Data on Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> by Materials Project. **2017**. DOI: 10.17188/1266263.
- (19) Persson, K.; Project, M. Materials Data on Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> by Materials Project. **2020**. DOI: 10.17188/1188507.
- (20) Wang, B. T.; Zhang, P. Phonon spectrum and bonding properties of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>: Role of strong spin-orbit interaction. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*. DOI: 10.1063/1.3689759.
- (21) Lawal, A.; Shaari, A.; Ahmed, R.; Jarkoni, N. Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> crystal a potential absorber material for broadband photodetector: A first-principles study. *Results Phys.* **2017**, *7*, 2302–2310. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.06.040.
- (22) Chakraborty, P.; Ma, T.; Zahir, A. H.; Cao, L.; Wang, Y. Carbon-Based Materials for Thermoelectrics. *Advances in Condensed Matter Physics*. Hindawi Limited 2018. DOI: 10.1155/2018/3898479.

- (23) Zhang, Y.; Heo, Y. J.; Park, M.; Park, S. J. Recent advances in organic thermoelectric materials: Principle mechanisms and emerging carbon-based green energy materials. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*. DOI: 10.3390/polym11010167.
- (24) Wang, X.; Wang, H.; Liu, B. Carbon nanotube-based organic thermoelectric materials for energy harvesting. *Polymers*. MDPI AG October 26, 2018. DOI: 10.3390/polym10111196.
- (25) Katsnelson, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*. Elsevier January 1, 2007, pp 20–27. DOI: 10.1016/S1369-7021(06)71788-6.
- (26) (PDF) Potential of Flexible Carbon Nanotube Films for High Performance Strain and Pressure Sensors. [https://www.researchgate.net/publication/281438116\\_Potential\\_of\\_Flexible\\_Carbon\\_Nanotube\\_Films\\_for\\_High\\_Performance\\_Strain\\_and\\_Pressure\\_Sensors](https://www.researchgate.net/publication/281438116_Potential_of_Flexible_Carbon_Nanotube_Films_for_High_Performance_Strain_and_Pressure_Sensors). (skatīts 01.01.2021).
- (27) Ruoff, R. S.; Qian, D.; Liu, W. K. Mechanical properties of carbon nanotubes: Theoretical predictions and experimental measurements. *Comptes Rendus Physique*. Elsevier Masson SAS November 1, 2003, pp 993–1008. DOI: 10.1016/j.crhy.2003.08.001.
- (28) Aqel, A.; El-Nour, K. M. M. A.; Ammar, R. A. A.; Al-Warthan, A. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*. Elsevier January 1, 2012, pp 1–23. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.08.022.
- (29) Jin, Q.; Jiang, S.; Zhao, Y.; Wang, D.; Qiu, J.; Tang, D. M.; Tan, J.; Sun, D. M.; Hou, P. X.; Chen, X. Q.; Tai, K.; Gao, N.; Liu, C.; Cheng, H. M.; Jiang, X. Flexible layer-structured Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric on a carbon nanotube scaffold. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 62–68. DOI: 10.1038/s41563-018-0217-z.
- (30) Andzane, J.; Britala, L.; Kauranens, E.; Neciporenko, A.; Baitimirova, M.; Lara-Avila, S.; Kubatkin, S.; Bechelany, M.; Erts, D. Effect of graphene substrate type on formation of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanoplates. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1–8. DOI: 10.1038/s41598-019-41178-1.
- (31) Volkov, A. N.; Zhigilei, L. V. Structural stability of carbon nanotube films: The role of bending buckling. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6187–6195. DOI: 10.1021/nn1015902.
- (32) Pan, F.; Chen, Y.; Liu, Y.; Guo, Z. Out-of-plane bending of carbon nanotube films. *Int. J. Solids Struct.* **2017**, *106–107*, 183–199. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2016.11.020.
- (33) Mao, L.; Meng, Q.; Ahmad, A.; Wei, Z. Mechanical analyses and structural design requirements for flexible energy storage devices. *Advanced Energy Materials*. Wiley-

- VCH Verlag December 6, 2017, p 1700535. DOI: 10.1002/aenm.201700535.
- (34) Di, J.; Yong, Z.; Yao, Z.; Liu, X.; Shen, X.; Sun, B.; Zhao, Z.; He, H.; Li, Q. Robust and aligned carbon nanotube/titania core/shell films for flexible tco-free photoelectrodes. *Small* **2013**, *9*, 148–155. DOI: 10.1002/sml.201201168.
- (35) Li, Y.; Qiao, J.; Zhao, Y.; Lan, Q.; Mao, P.; Qiu, J.; Tai, K.; Liu, C.; Cheng, H. A flexible thermoelectric device based on a Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-carbon nanotube hybrid. *J. Mater. Sci. Technol.* **2020**, *58*, 80–85. DOI: 10.1016/j.jmst.2020.03.066.
- (36) Yabuki, H.; Yonezawa, S.; Eguchi, R.; Takashiri, M. Flexible thermoelectric films formed using integrated nanocomposites with single-wall carbon nanotubes and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanoplates via solvothermal synthesis. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 1–11. DOI: 10.1038/s41598-020-73808-4.
- (37) Andzane, J.; Kunakova, G.; Charpentier, S.; Hrkac, V.; Kienle, L.; Baitimirova, M.; Bauch, T.; Lombardi, F.; Erts, D. Catalyst-free vapour-solid technique for deposition of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanowires/nanobelts with topological insulator properties. *Nanoscale* **2015**, *7*, 15935–15944. DOI: 10.1039/c5nr04574f.
- (38) DuPont™ Kapton® is used in applications such as the solar array and for thermal management in the United States space program. DUPONT™ KAPTON® SUMMARY OF PROPERTIES.  
<http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/membranes-and-films/polyimide-films/documents/DEC-Kapton-summary-of-properties.pdf>. (skatīts 25.05.2021).
- (39) Hitachi. *Instruction Manual for Model S-4800 Field Emission Scanning Electron Microscope*; 2002.

## PATEICĪBAS

Izsaku pateicību bakalaura darba vadītājiem prof. *Dr. chem.* Donātam Ertam un *Dr. phys.* Janai Andžānei par sniegto palīdzību, konsultācijām un veltīto laiku darba izstrādes laikā. Darba kolēģiem: Krišjānim Bukam par apmācību darbam ar krāsni un skenējošo elektronu mikroskopu, EDS attēliem, kā arī padomiem un palīdzību. Raitim Sondoram par mērījumu programmas izstrādi un mērījumu optimizēšanu. Kā arī pārējiem kolēģiem LU Ķīmiskās fizikas institūtā par sniegto palīdzību un atbalstu bakalaura darba gaitā.

## PIELIKUMI

1.pielikums

**Silikonā iekapsulēta parauga Zēbeka koeficienta rezultātu piemērs**

2.1. tabula

**PDMS-34 (silikonā iekapsulētas Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> MWCNT hibrīdstruktūras, MWCNT ~34 masas %) parauga Zēbeka koeficienta mērījumi atkarībā no liekuma rādiusa**

r, cm (liekuma rādiuss)	S(stiep-sal), μV/K	S(stiep-atl), μV/K	S(spied-sal), μV/K	S(spied-atl), μV/K
∞	10,03	9,89	11,11	11,17
4,6	9,83	10,00	10,82	11,16
3,8	9,87	9,81	10,94	11,10
3,3	10,11	9,78	10,93	11,04
2,9	10,05	9,85	10,98	10,97
2,6	10,01	9,91	10,88	11,46
2,3	10,04	9,79	10,92	11,05
1,9	10,09	9,78	10,95	11,05
1,5	10,03	9,75	10,92	10,94
1,2	10,07	9,92	10,91	10,82
0,9	9,89	9,68	10,95	11,02
0,8	10,00	9,65	10,92	10,90
0,7	9,71	9,82	11,06	10,92
0,6	9,82	9,73	11,09	11,13
0,5	9,93	9,76	10,97	11,01
0,5	9,89	9,64	10,94	10,84
0,4	9,71	9,67	11,15	11,06
0,3	9,66	9,55	11,08	11,09
0,3	-	-	10,88	11,05
0,3	9,63	9,56	-	-

3.1.tabula

**Visu pētīto paraugu sastāvu apkopojums**

Parauga veids	Tīklojuma veids	Izmantoto paraugu sastāvs, kuriem mērītas termoelektriskās īpašības atkarībā no liekuma rādiusa	
		Mērīta pretestība	Mērīts Zēbeka koeficients
Uz kaptona	MWCNT	CNT = 0,203 mg/cm <sup>2</sup>	CNT = 0,152 mg/cm <sup>2</sup>
	MWCNT/Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	CNT = 0,098 mg/cm <sup>2</sup> jeb 31,2 masas %	
Iemaisīts PVS	MWCNT	CNT = 15 masas %	
	MWCNT/Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	CNT/Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> = 15 masas %; CNT = 36,5 masas %	
	MWCNT/Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	CNT/Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> = 30 masas %; CNT = 10 masas %	
Iekapsulēts silikonā	MWCNT	CNT = 0,062 mg/cm <sup>2</sup>	
	MWCNT/Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	CNT = 0,064 mg/cm <sup>2</sup> jeb 45,6 masas %	CNT = 34 masas %

Bakalaura darbs „Lokanu oglekļa nanocaurulišu-metālu halkogenīdu hibrīdstruktūru sintēze un īpašības” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: \_\_\_\_\_ Lāsma Bugovecka  
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs profesors, *Dr. chem.* Donāts Erts: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (datums)

Vadītāja *Dr. phys.* Jana Andžāne: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzente *Dr. chem.* Elīna Pajuste: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: 07.06.2021.

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: \_\_\_\_\_ Ilze Gaile  
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

\_\_\_\_\_ protokols Nr. \_\_\_\_\_ (ieraksta sekretārs)  
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)