

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE
ĶĪMISKĀS FIZIKAS INSTITŪTS

Margarita Baitimirova

**GRAFĒNU SATUROŠO SLĀŅAINU NANOSTRUKTŪRU
VEIDOŠANA UN TO ĪPAŠĪBU PĒTĪJUMI**

Promocijas darbs

Darba zinātniskais vadītājs:
Prof., Dr. chem. Donāts Erts

RĪGA
2022

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūtā laika posmā no 2014. gada līdz 2022. gadam.

Šis darbs ir izstrādāts ar ESF projekta “LU doktorantūras kapacitātes stiprināšana jaunā doktorantūras modeļa ietvarā” Nr. 8.2.2.0/20/I/006 (2021-2023), ERAF projekta “Termoelektriski nanomateriāli/topoloģiski dielektriķi efektīvākai siltuma zudumu pārveidei lietderīgā enerģijā ” Nr. 1.1.1.1/16/A/257 (2017-2020), Latvijas-Francijas sadarbības projekta “OSMOZE. ALD uz grafēna pielietojumiem optiskajos biosensoros” (2016-2017) un Latvijas Valsts pētījuma programmas “IMIS-2 Daudzfunkcionālie materiāli un kompozīti, fotonika un nanotehnoloģijas” (2014-2017) atbalstu.

NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA
Eiropas Sociālais
fonds



LATVIJAS
UNIVERSITĀTE

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Darbs sastāv no ievada, trim nodaļām, nobeiguma un literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija ķīmijas nozarē, fizikālās ķīmijas apakšnozarē.

Darba zinātniskais vadītājs: *Prof., Dr. chem.* Donāts Ertis

Darba recenzenti:

Asoc. prof., Dr. chem. Agris Bērziņš (Latvijas Universitāte)

Prof., Dr. sc. ing. Andris Šutka (Rīgas Tehniskā Universitāte)

Prof., PhD Justin D. Holmes (Korkas Universitātes koledža)

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2022. gada 4. novembrī, plkst. 15:00, Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē, Jelgavas iela 1, 108. auditorijā, Rīgā.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Raiņa bulvārī 19.

LU Ķīmijas nozares promocijas

Padomes priekšsēdētājs

prof. E. Sūna

Promocijas padomes sekretāre

asoc. prof. V. Rudoviča

ANOTĀCIJA

Grafēnu saturošo slāņainu nanostruktūru veidošana un to īpašību pētījumi. Margarita Baitimirova.

Darba zinātniskais vadītājs Prof., Dr. chem. Donāts Erts.

Promocijas darbs ir veltīts jaunu, uz unikālā materiāla – grafēna balstītu slāņainu nanomateriālu ar uzlabotu struktūru, optiskām un termoelektriskām īpašībām izveidošanai, to pārbaudei pielietojumam elektroniskās, termoelektriskās un fotojutīgās ierīcēs.

Darbā izstrādātas metodikas termoelektriskā materiāla bismuta selenīda atsevišķu nanostruktūru un nanostrukturēto pārklājumu sintēzei uz dažādām virsmām (stikls, kvarcs, grafēns, indija-alvas-oksīds, anodizēts alumīnija oksīds). Izveidots termoelektriskās ierīces prototips, balstīts uz bismuta selenīda nanostrukturētā pārklājumu, ieslēgtu starp diviem grafēna slāņiem. Pirmo reizi ir izveidoti grafēns/cinka oksīds nanolamināti ar dažādu grafēna starpslāņu skaitu un cinka oksīda slāņu biezumu. Izpētītas šo struktūru kristāliskās un optiskās īpašības atkarībā no grafēna slāņu skaita un cinka oksīda slāņu biezuma, kas ir svarīgi to perspektīviem pielietojumiem optiskos sensoros un optoelektroniskās ierīcēs. Uz grafēna pamatnēm ir izveidotas bismuta selenīda/cinka oksīda slāņainas heterostruktūras, izpētīta grafēna pamatnes ietekme uz cinka oksīda kārtiņas struktūru un optiskām īpašībām. Ir izskaidroti lādiņu pārnesanas procesi, kas notiek grafēnu saturošās slāņainās nanostruktūrās un atbild par šo struktūru optisko un termoelektrisko īpašību uzlabošanu.

GRAFĒNS, BISMUTA SELENĪDS, CINKA OKSĪDS, SLĀŅAINĀS
NANOSTRUKTŪRAS, NANOLAMINĀTI, FIZIKĀLĀ TVAIKU
NOGULSNĒŠANA, TERMOELEKTRISKS, FOTOLUMINESCENCE

SATURA RĀDĪTĀJS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	6
IEVADS	7
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	16
1.1. Grafēns, nanostrukturēts Bi ₂ Se ₃ un ZnO, to savstarpējā mijiedarbība heterostruktūrās	16
1.2. Nanostruktūru sintēze ar nogulsnešanas metodēm	19
1.3. Nanostruktūru raksturošanas metodes	22
1.3.1. Metodes morfoloģijas, kristāliskuma un ķīmiskā sastāva noteikšanai	22
1.3.2. Elektrovadošās un termoelektriskās īpašības	23
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	25
2.1. Nanostruktūru sintēze	25
2.2. Nanostruktūru raksturošanas metodes	27
2.3. Slāņainu nanostruktūru elektrovadošo, termoelektrisku un optisko īpašību raksturošanas metodes	28
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	30
3.1. Grafēns/Bi ₂ Se ₃ slāņainās nanostrukturās pielietojumiem termoelektriskās ierīcēs.....	30
3.1.1. Bi ₂ Se ₃ nanostruktūru sintēze un to morfoloģija uz dažādām pamatnēm	30
3.1.2. Bi ₂ Se ₃ nanostruktūru sintēze uz grafēna	32
3.1.3. Grafēns/Bi ₂ Se ₃ slāņainu nanostruktūru elektrovadošās un termoelektriskās īpašības	38
3.2. Grafēns/ZnO nanolamināti pielietojumiem sensoros.....	41
3.2.1. Grafēns/ZnO nanolaminātu struktūra.....	41
3.2.2. Grafēns/ZnO nanolaminātu optiskās īpašības.....	47
3.3. Grafēns/Bi ₂ Se ₃ /ZnO slāņainās heterostruktūras pielietojumam optoelektroniskās ierīcēs	50

3.3.1. Kvarcs/ Bi_2Se_3 / ZnO un grafēns/ Bi_2Se_3 / ZnO heterostruktūru morfoloģija.....	50
3.3.2. Grafēns/ Bi_2Se_3 / ZnO heterostruktūru optiskās īpašības.....	55
SECINĀJUMI.....	61
IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	62
PATEICĪBAS.....	68

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

- a.u. – relatīvas vienības (no *angl.* arbitrary units)
- AAO – anodizēts alumīnija oksīds
- AFM – atomspēku mikroskops (no *angl.* atomic force microscope)
- ALD – atomāro slāņu nogulsnešana (no *angl.* atomic layer deposition)
- CVD – ķīmiskā tvaiku nogulsnešana (no *angl.* chemical vapour deposition)
- EDX – enerģijas dispersā rentģenspektroskopija (no *angl.* energy-dispersive X-ray spectroscopy)
- FFT – ātrā Furjē transformācija (no *angl.* fast Fourier transform)
- G – grafēns
- IR – infrasarkanais (no *angl.* infrared)
- ITO – indija-titāna-alvas oksīds (no *angl.* indium-tin-oxide)
- L – slānis (no *angl.* layer)
- PL – fotoluminescence (no *angl.* photoluminescence)
- PMMA – poli(metilmetakrilāts)
- PVD – fizikālā tvaiku nogulsnešana (no *angl.* physical vapour deposition)
- SP – virsmas plazmoni (no *angl.* surface plasmons)
- SAED – iezīmētā lauka elektronu difrakcija (no *angl.* selected area electron diffraction)
- SEM – skenējošais elektronu mikroskops
- TE – termoelektrisks
- TEM – transmisijas elektronu mikroskops
- Q – kvarcs (no *angl.* quartz)
- UV – ultravioletais
- Vis – redzamā gaisma (no *angl.* visible)
- XRD – rentģendifrakcija (no *angl.* X-ray diffraction)

IEVADS

Pēdējos gados arvien aktuālāka kļūst siltuma zudumu samazināšana un enerģijas iegūšana no atjaunojamiem resursiem. Viens no šādu problēmu risinājumiem ir termoelektrisku (TE) ierīču izmantošana siltuma zudumu pārveidei elektroenerģijā. Bismuta selenīds (Bi_2Se_3) ir daudzsološs materiāls izmantošanai TE ierīču izveidei pateicoties tā termoelektriskām īpašībām, kas efektīvi izpaužas jau istabas temperatūrā.¹ Viens no veidiem kā uzlabot materiāla TE īpašības ir samazināt tā izmērus līdz nanometru skalai jeb nanostrukturēt. Nanostrukturēšanas rezultātā materiālam palielinās virsmas-tilpuma attiecība, mainās graudu lielumi un defektu koncentrācijas, kas ievērojami ietekmē materiāla TE īpašības. Papildus, samazinot izmērus līdz nanometru skalai, Bi_2Se_3 parādās topoloģiskā dielektriķa īpašības,² kas ir nozīmīgas pielietojumam elektronisku, spintronisko un kvantu skaitļošanas ierīču izveidošanā. Bi_2Se_3 augstais elastības modulis un zemā pretestība padara to par perspektīvu materiālu pielietojumiem nanoelektromehāniskos slēdžos.³

Viens no veidiem kā samazināt materiāla izmērus ir plāno kārtiņu, nanostrukturēto pārklājumu, nanoplāksnīšu un nanolentu sintēze uz dažādām virsmām. Nanostrukturētu Bi_2Se_3 var iegūt ar molekulāro stara epitaksiju (MBE), fizikālo tvaiku nogulsnešanu (PVD), termisko iztvaikošanu u.c. metodēm. Starp šīm metodēm PVD ir visvienkāršākā un vislētākā metode. Toties nanostrukturēto sintēzē ar šo metodi svarīga nozīme ir pamatnei, uz kuras nanostrukturētas tiek sintezētas, jo pamatnes virsmas īpašības var ietekmēt nanostrukturēto morfoloģiju un, attiecīgi, fizikālās īpašības. Tāpēc ir svarīgi izpētīt Bi_2Se_3 nanostrukturēto augšanu uz dažādām pamatnēm.

Nanostrukturēto Bi_2Se_3 pārklājumu iegūšanai kā substrāts perspektīvs materiāls ir grafēns. Grafēnu var iegūt ar dažādām metodēm: ķīmiskā tvaiku nogulsnešana (CVD) ar sekojošo uz polimēra balstīto pārvešanu, eksfoliēšana, termiskā SiC substrātu sadalīšana u.c. Starp šīm metodēm CVD metodei ir priekšrocības slāņainu nanostrukturēto veidošanā, jo ar CVD metodi ir iespējams iegūt liela laukuma monoslāņa grafēnu ar iespēju to pārnest uz mērķa substrātu. Pateicoties grafēna un Bi_2Se_3 kristālrežģu lielai sakritībai (atšķirība ir $\sim 2,9\%$), grafēns veicina Bi_2Se_3 epitaksiālu (horizontāli orientēto pret substrāta virsmu) augšanu.⁴ Pats grafēns šādās grafēns/ Bi_2Se_3 strukturēs var kalpot kā caurspīdīgs elektrods, pateicoties tā augstai elektrovadītspējai,

siltumvadītspējai, mehāniskai izturībai, kā arī augstai redzamās gaismas (Vis) un tuvā infrasarkanā (IR) starojuma caurlaidībai. Tradicionālu optiski caurspīdīgu elektrodu (piem. indija-titāna-alvas oksīda (ITO) elektrodu) aizstāšana ar grafēna monoslāni varētu paaugstināt termoelektrisko un optoelektrisko ierīču efektivitāti. Taču slāņainās G/Bi₂Se₃ struktūrās, grafēna, lielākās par Bi₂Se₃ elektrovadītspējas dēļ, TE mērījumi ir jāveic *perpendikulāri plaknei*, tāpēc šādās struktūrās TE efektīvākās būtu Bi₂Se₃ nanostruktūras, orientētas dažādos virzienos attiecībā pret substrāta virsmu, jo tādējādi palielinātos efektīvais virsmas laukums, samazinātos graudu robežas, un attiecīgi uzlabotos lādiņu pārnese un TE īpašības. Dažādos virzienos orientēto pret substrāta virsmu Bi₂Se₃ nanostruktūru iegūšana uz grafēna ir izaicinošs uzdevums iepriekš pieminētās epitaksiālās augšanas dēļ.

Nanostrukturētu Bi₂Se₃ kā topoloģisku dielektriķi varētu izmantot UV emisijas uzlabošanā tādām materiālam, kā cinka oksīds (ZnO), kas ir pazīstams kā materiāls ar izteiktu UV fotoluminescenci (PL) istabas temperatūrā. Nesenos teorētiskos pētījumos⁵ ir secināts, ka uz topoloģiskā dielektriķa virsmas eksistē virsmas plazmoni, kuri var uzlabot citu materiālu optisko emisiju. Līdz šim optisko īpašību uzlabošanas mehānismi un korelāciju starp optiskām un strukturālām īpašībām topoloģiskā dielektriķa-ZnO heterostruktūrās nav detalizēti izpētīti. Bi₂Se₃ nanostruktūras pārklājot ar ZnO slāni, varētu ne tikai uzlabot ZnO optiskās īpašības, bet arī pasargāt Bi₂Se₃ nanostruktūras no degradācijas apkārtējās vides mitruma un piesārņojuma ietekmē.⁶

ZnO plānās kārtiņas var sintezēt ar dažādām metodēm – hidrotermālo, magnetrona putināšanu, CVD, atomāro slāņu nogulsnešanu (ALD). Starp šīm metodēm ALD nodrošina plāno kārtiņu ar augstu kvalitāti un vienmērīgumu, kontrolējot procesu atomārā līmenī, iegūšanu. Ar ALD metodi ir iespējams veikt sintēzes zemās temperatūrās (60-100 °C), kas, savukārt, var samazināt materiālu savstarpējo difūziju slāņainā struktūrā.

Pateicoties augstai fotojutībai, ķīmiskai stabilitātei, bioloģiskai saderībai un netoksiskumam, ZnO izmanto UV, gāzu un bioloģiskos sensoros.⁷ ZnO jutību ir iespējams paaugstināt ne tikai nanostrukturējot to, bet arī kombinējot ar oglekļa nanomateriāliem (piemēram, ar grafēnu) kompozītmateriālos vai hibrīdās struktūrās.^{8,9} Pētījumi^{10,11} par robežvirsmu starp ZnO un grafēnu parādīja, ka grafēns ZnO/grafēns struktūrās lieliski darbojas kā fotoinducēto eksitonu transporta materiāls, kas padara šādu

materiālu veidošanu par daudzsološu pielietojumiem optoelektriskās ierīcēs un ķīmiskos sensoros. Taču nav veikts neviens pētījums, kur ZnO nanostruktūras būtu ieslēgtas starp diviem grafēna slāņiem vai veidotas “sviestmaizes” tipa daudzslāņu struktūras jeb nanolamināti ar grafēna un ZnO starpslāņiem.

Darba mērķis:

Sintezēt grafēnu un dažādus pusvadītājus (Bi_2Se_3 , ZnO) saturošas slāņainas nanostruktūras, kuras atšķiras pēc nanostruktūru morfoloģijas, biezuma un komponentu skaita. Raksturot iegūto nanomateriālu struktūras un dažādu ārējo faktoru (temperatūra, UV-Vis-IR starojums u.c.) ietekmi uz to optiskām, termoelektriskām un optoelektriskām īpašībām. Pārbaudīt šo sistēmu perspektīvo pielietojumu energoneatkarīgās TE un fotojutīgās ierīcēs.

Darba uzdevumi:

1. Izstrādāt metodi pēc morfoloģijas, biezuma un blīvuma atšķirīgu termoelektriskā materiāla Bi_2Se_3 nanostruktūru iegūšanai uz dažādām pamatnēm. Izpētīt šo nanostruktūru īpašības.

2. Izstrādāt metodi dažādu pēc morfoloģijas, orientācijas attiecībā pret substrāta virsmu un blīvuma uz laukuma vienību Bi_2Se_3 nanostruktūru iegūšanai, kā pamatni izmantojot grafēnu. Salīdzināt nanostruktūru augšanas mehānismu uz grafēna ar augšanu uz citām pamatnēm. Izvērtēt grafēns/ Bi_2Se_3 slāņainu nanostruktūru potenciālo pielietojumu termoelektriskās ierīcēs un infrasarkanos sensoros.

3. Izmantot grafēnu daudzkārtu slāņainu nanostruktūru (G/ZnO nanolaminātu) veidošanai, izpētīt tā mijiedarbību ar dažāda biezuma ZnO kārtiņām nanolaminātu struktūrā un ietekmi uz ZnO kristālisku struktūru un optiskām īpašībām nanolaminātos.

4. Uz grafēna pamatnēm sintezēt slāņainās $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūras ar dažāda biezuma ZnO kārtiņām un Bi_2Se_3 nanostruktūru orientāciju attiecībā pret pamatnes virsmu. Izpētīt grafēna ietekmi uz augšējo slāņu struktūru un optiskām īpašībām.

Aizstāvamās tēzes:

1. Mainot nesējgāzes plūsmu, ar bezkatalizatora fizikālo tvaiku nogulsnešanas metodi ir iespējams sintezēt Bi_2Se_3 nanostruktūras ar dažādu morfoloģiju.

2. Nanostrukturētos pārklājumos dažādos virzienos orientētas Bi_2Se_3 nanostruktūras izrādīs lielāku termoelektrisko efektivitāti salīdzinot ar horizontāli orientētām nanostruktūrām.

3. Grafēnu var izmantot individuālu slāņu struktūras un fizikālo īpašību kontrolei nanolaminātos un daudzslāņu heterostruktūrās.

Darba novitāte, zinātniskā un praktiskā nozīmība:

1. Izstrādāta lēta un vienkārša bezkatalizatora metode Bi_2Se_3 nanostrukturētu pārklājumu un atsevišķu nanostruktūru iegūšanai uz vadošām (grafēns, ITO) un nevadošām (stikls, kvarcs, anodizēts alumīnija oksīds (AAO)) pamatnēm. Tas dod iespēju kontrolēti un selektīvi sintezēt vēlamās nanostruktūras atkarībā no mērķa, kur tie tiks izmantoti (energoneatkarīgās TE, fotojutīgās ierīcēs, nanoelektromehāniskajos slēdžos vai strāvas standartos).

2. Bi_2Se_3 nanostrukturētiem pārklājumiem, kur nanoplāksnītes ir orientētas dažādos leņķos attiecībā pret grafēna substrāta virsmu, demonstrēts izteikts termoelektriskais efekts.

3. Izveidots prototips, balstīts uz Bi_2Se_3 nanostrukturētā pārklājuma, ieslēgta starp diviem grafēna slāņiem ($\text{G}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{G}$), kuru varētu izmantot TE jomā un IR starojuma detektēšanā.

4. Pirmo reizi ir sintezēti jauni nanomateriāli - G/ZnO nanolamināti. To struktūru un optiskās īpašības var optimizēt atkarībā no grafēna slāņu skaita un ZnO starpslāņu biezuma.

5. Pirmo reizi uz grafēna pamatnes ir izveidotas $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūras ar ievērojumu ZnO fotoluminescences (PL) uzlabojumu. Aprakstīti iespējamie mehānismi, kas skaidro šo PL uzlabojumu.

Promocijas darba aprobācija:

Darbā iekļautās publikācijas

1. **M. Baitimirova**, J. Andzane, R. Viter, B. Fraisse, O. Graniel, M. Bechelany, J. Watt, D. Peckus, S. Tamulevicius, D. Erts. Improved crystalline structure and enhanced photoluminescence ZnO nanolayers in Bi₂Se₃/ZnO heterostructures. *Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 31156-31166, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08417 (*ietekmes faktors* = 4,29)
2. G. Kunakova, R. Meija, J. Andzane, U. Malinovskis, G. Petersons, **M. Baitimirova**, M. Bechelany, T. Bauch, F. Lombardi, D. Erts. Surface structure promoted high-yield growth and magnetotransport properties of Bi₂Se₃ nanoribbons. *Scientific Reports* **2019**, *9*, 11328-11338, DOI: 10.1038/s41598-019-47547-0 (*ietekmes faktors* = 3,998)
3. J. Andzane, L. Britala, E. Kauranens, A. Neciporenko, **M. Baitimirova**, S. Lara-Avila, S. Kubatkin, M. Bechelany, D. Erts. Effect of graphene substrate type on formation of Bi₂Se₃ nanoplates. *Scientific Reports* **2019**, *9*, 4791-4798, DOI: 10.1038/s41598-019-41178-1 (*ietekmes faktors* = 3,998)
4. J. Andzane, K. Buks, M.N. Strakova, M. Zubkins, M. Bechelany, M. Marnauza, **M. Baitimirova**, D. Erts. Structure and doping determined thermoelectric properties of Bi₂Se₃ thin films deposited by vapour-solid technique. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **2019**, *18*, 948-954, DOI: 10.1109/TNANO.2019.2939862 (*ietekmes faktors* = 2,196)
5. J. Andzane, K. Buks, M. Zubkins, M. Bechelany, M. Marnauza, **M. Baitimirova**, D. Erts. Structure-determined thermoelectric properties of Bi₂Se₃ thin films deposited by vapour-solid technique. *Proceedings of the IEEE Conference on Nanotechnology* **2019**, 2018-July, 8626225 (*ietekmes faktors* = 0,102)
6. I. Iatsunskyi, **M. Baitimirova**, E. Coy, L. Yate, R. Viter, A. Ramanavicius, S. Jurga, M. Bechelany, D. Erts. Influence of ZnO/graphene nanolaminate periodicity on their structural and mechanical properties. *Journal of Materials Science & Technology*. **2018**, *34*, 1487-1493, DOI: 10.1016/j.jmst.2018.03.022 (*ietekmes faktors* = 5,07)

7. **M. Baitimirova**, R. Viter, J. Andzane, A. van der Lee, D. Voiry, I. Iatsunskyi, E. Coy, L. Mikoliunaite, S. Tumenas, K. Zaleski, Z. Balevicius, I. Baleviciute, A. Ramanavicius, S. Jurga, D. Erts, M. Bechelany. Tuning of structural and optical properties of Graphene/ZnO nanolaminates. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 23716–23725, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07221 (*ietekmes faktors* = 4,536)
8. **M. Baitimirova**, J. Andzane, G. Petersons, R. Meija, R. Poplauskis, M. Romanova, D. Erts. Vapor-solid synthesis and enhanced thermoelectric properties of non-planar bismuth selenide nanoplates on graphene substrate. *Journal of Materials Science* **2016**, *51* (17), 8224-8232, DOI 10.1007/s10853-016-0097-z (*ietekmes faktors* = 2,733)
9. J. Kosmaca, J. Andzane, **M. Baitimirova**, F. Lombardi, D. Erts. Role of nanoelectromechanical switching in the operation of nanostructured Bi₂Se₃ interlayers between conductive electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (19), 12257–12262, DOI: 10.1021/acsami.6b00406 (*ietekmes faktors* = 7,78)
10. J. Andzane, G. Kunakova, S. Charpentier, V. Hrkac, L. Kienle, **M. Baitimirova**, T. Bauch, F. Lombardi, D. Erts. Catalyst-free vapour-solid technique for deposition of Bi₂Te₃ and Bi₂Se₃ nanowires/nanobelts with topological insulator properties. *Nanoscale* **2015**, *7*, 15935–15944, DOI: 10.1039/c5nr04574f (*ietekmes faktors* = 7,76)

Darbā neiekļautās publikācijas

11. D. Kulmatova, **M. Baitimirova**, U. Malinovskis, C.F. Chang, Y. Gu, A. Tamuleviciene, D. Erts, J. Prikulis. Photoluminescence and micro-extinction spectroscopy from zinc oxide nanorods with plasmonic nanoparticles. *Lithuanian Journal of Physics* **2021**, *61*, 161-168 (*ietekmes faktors* = 0,70)
12. J. Maniks, V. Mitin, U. Kandars, V. Kovalenko, P. Nazarov, **M. Baitimirova**, R. Meija, R. Zabels, K. Kundzins, D. Erts. Deformation behavior and interfacial sliding in carbon/copper nanocomposite films deposited by high power DC magnetron sputtering. *Surface &*

Coatings Technology **2015**, 276, 279-285, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.07.004 (*ietekmes faktors* = 2,53)

13. **M. Baitimirova**, A. Pastare, J. Katkevics, A. Viksna, J. Prikulis, D. Erts. Gold nanowire synthesis by semi-immersed nanoporous anodic aluminum oxide templates in potassium dicyanoaurate-hexacyanoferrate electrolyte. *Micro & Nano Letters* **2014**, 9, 761-765, doi: 10.1049/mnl.2014.0489 (*ietekmes faktors* = 0,952)

Autores ieguldījums publikācijās:

1. Veica kvarcs/Bi₂Se₃/ZnO un grafēns/Bi₂Se₃/ZnO nanostruktūru sintēzi, veica EDX, XRD, absorbcijas un fotoluminescences spektru datu analīzi, bija viena no galvenajiem publikācijas rakstītājiem.
2. Veica Bi₂Se₃ nanolentu XRD datu apstrādi un analīzi, piedalījās publikācijas rakstīšanā.
3. Veica eksperimentus Bi₂Se₃ nanostruktūru nogulsnešanai uz CVD grafēna un vizlas, piedalījās publikācijas rakstīšanā.
4. Veica Bi₂Se₃ nanostruktūru sintēzi uz grafēna pamatnēm, veica XRD datu apstrādi un analīzi, piedalījās publikācijas rakstīšanā.
5. Veica Bi₂Se₃ nanostruktūru sintēzi uz grafēna un kvarca pamatnēm, piedalījās XRD un termoelektrisku mērījumu datu analīzē, piedalījās publikācijas rakstīšanā.
6. Veica nanolaminātu sintēzi, piedalījās XRD un Ramana spektru datu analīzē, piedalījās publikācijas rakstīšanā.
7. Veica nanolaminātu sintēzi, veica XRD, AFM, Ramana spektru datu analīzi, bija viena no galvenajiem publikācijas rakstītājiem, sagatavoja publikāciju iesniegšanai.
8. Veica eksperimentus Bi₂Se₃ nanostruktūru sintēzei uz grafēna, piedalījās SEM, TEM, AFM, datu analīzē, piedalījās termoelektrisko īpašību noteikšanas mērījumos un datu analīzē, piedalījās publikācijas rakstīšanā, sagatavoja publikāciju iesniegšanai.
9. Veica Bi₂Se₃ nanostruktūru sintēzi uz indija-alvas-oksīda, piedalījās atsevišķu nanolentu nanoelektromehānisku pārslēgšanās eksperimentu veikšanā, piedalījās publikācijas rakstīšanā.
10. Veica Bi₂Se₃ nanovadu/nanolentu sintēzi uz stikla pamatnēm, piedalījās publikācijas rakstīšanā.

Starptautiskās zinātniskās konferences - kopā 23 referāti, starp tiem nozīmīgākie:

1. **M. Baitimirova**, J. Andzane, R. Viter, M. Bechelany, D. Erts. Graphene/Bi₂Se₃/ZnO heterostructures with enhanced photoluminescence of ZnO nanolayers. 12th International conference “Nanomaterials: Applications & Properties, IEEE NAP-2022”, 11-16 September 2022, Krakow, Poland
2. **M. Baitimirova**, J. Andzane, R. Viter, B. Fraisse, O. Graniel, M. Bechelany, D. Peckus, S. Tamulevicius, D. Erts. Structure and optical properties of Bi₂Se₃/ZnO and graphene/Bi₂Se₃/ZnO heterostructures. International conference "Nanomaterials for biosensors and biomedical applications", 2-4 July 2019, Jurmala, Latvia
3. **M. Baitimirova**, R. Viter, J. Andzane, I. Iatsunskyi, A. Ramanavicius, M. Bechelany, D. Erts. Nanolamination of graphene and ZnO in heterostructures. International conference "European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, ECASIA'17", 24-29 September, 2017, Montpellier, France
4. **M. Baitimirova**, J. Andzane, R. Poplausks, M. Romanova, D. Erts. Graphene/Bismuth selenide heterostructures for thermoelectric applications. International conference "Trends in Nanotechnology, TNT-2017", 5-9 June, 2017, Dresden, Germany
5. **M. Baitimirova**, R. Viter, J. Andzane, I. Iatsunskyi, V. Fedorenko, A. Ramanavicius, M. Bechelany, D. Erts. Influence of graphene on crystal structure of ZnO layers in Graphene/ZnO nanolaminates. 18th International conference "Advanced Materials and Technologies". 27-31 August, 2016, Palanga, Lithuania
6. **M. Baitimirova**, R. Viter, J. Andzane, D. Erts, M. Bechelany. Fabrication and characterization of ZnO/Graphene layered structures. International Conference „EuroNanoForum-2015”, 10-12 June, 2015, Riga, Latvia
7. **M. Baitimirova**, D. Jevdokimovs, D. Erts, J. Andzane. Fabrication and properties of graphene/bismuth chalcogenide layered structures. 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies „RCBJSF-2014-FM&NT”, 29 September – 2 October, 2014, Riga, Latvia

*Latvijas Universitātes starptautiskās un LU Cietvielu fizikas institūta
gadskārtējās konferences: attiecīgi, 12 un 4 referāti.*

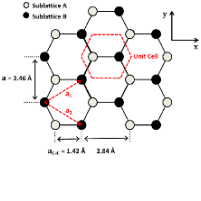
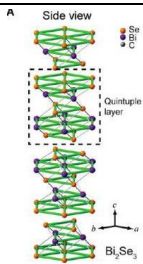
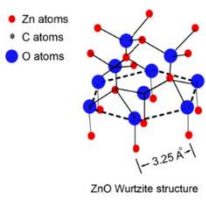
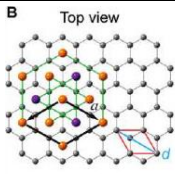
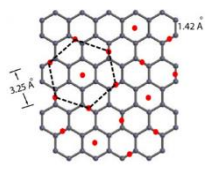
1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Grafēns, nanostrukturēts Bi_2Se_3 un ZnO , to savstarpējā mijiedarbība heterostruktūrās

Grafēns ir viena atoma plāns oglekļa slānis, kas sastāv no sp^2 hibridizētiem oglekļa atomiem sakārtotiem heksagonālā divdimensionālā kristāliskajā režģī (skat. 1.1. tabulā).

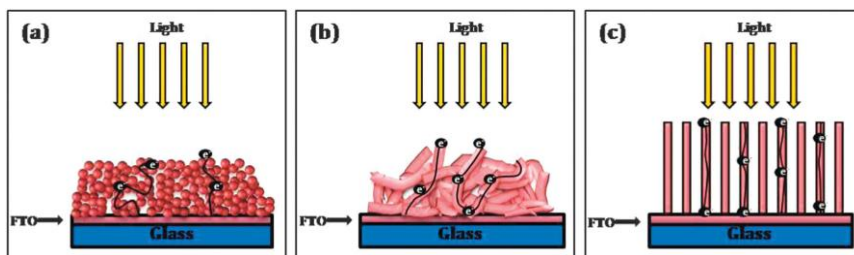
1.1. tabula

Kristālrežģu parametri un to savstarpējā savietojamība^{4, 9, 12}

	<i>Grafēns</i>	<i>Bismuta selenīds</i>	<i>Cinka oksīds</i>
Singonija	heksagonālā	romboedriskā	heksagonālā
$a = b$, Å	2,46	4,14	3,25
c , Å	-	28,64	5,21
α (°)	-	90	90
β (°)	-	90	90
γ (°)	120	120	120
Attālums starp diviem atomiem, Å	1,42	-	3,25
Shematiskais attēlojums			
Savietojamība ar grafēna kristālrežģi	-		
Kristālrežģa nobīde no grafēna kristālrežģa, %	-	~2,9 %	~5 %

Pateicoties šādai struktūrai grafēnam piemīt augsta mehāniskā izturība (stiepes izturība 42 N/m), augsts lādiņnesēju kustīgums (līdz $200\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) un siltumvadītspēja ($>5000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Grafēns ir caurspīdīgs materiāls, kas absorbē tikai 2,3 % sarkanās un 2,6 % zaļās gaismas.¹²

Pateicoties grafēna heksagonālai struktūrai, uz tā ir iespējama nanostrukturūru augšana pēc van der Vālsa epitaksijas, ja abu materiālu kristālrežģu sakritība ir liela (kristālrežģu atšķirībai ir jābūt $< 25\%$).¹³ Vislabāk tam der **bismuta selenīds** (Bi_2Se_3) – pazīstams kā viens no efektīviem TE un IR starojuma jutīgiem materiāliem, topoloģiskais dielektriķis (materiāls, kuram piemīt dielektriķa īpašības tilpumā, bet elektronu vadošās - pa tā virsmu) ar 0,3 eV aizliegto zonu. Tā kristālrežģa atšķirība no grafēna kristālrežģa ir aptuveni 2,9 %⁴ (skat. 1.1. tabulā). Bi_2Se_3 nanostrukturēšana ir pievilcīga pētījumiem, tādēļ ka ļoti liela virsmas-tilpuma attiecība atklāj tā topoloģiskā dielektriķa virsmas efektu, ko nevar noteikt tilpuma materiālam. Kā arī iepriekšējie pētījumi^{14,15} par Bi_2Se_3 nanostrukturām parāda, ka morfoloģijai, kristālisku graudu lielumam, augšanas virzienam un graudu robežām ir būtiska loma TE un fotojutīgu īpašību uzlabošanā. Tā, piemēram, 1.1. attēlā ir shematiski parādīts, ka vertikāli orientētajās nanostrukturās elektronu pārnesanas ceļš ir taisnāks, kā rezultātā Bi_2Se_3 plānās kārtiņās, veidotas no vertikāli orientētām ziedlapiņu līdzīgām nanostrukturām, uzrādīja labāku fotoķīmisko atbildes reakciju, nekā plānās kārtiņās, veidotas no nanošķiedrām vai nanosfērām.¹⁵



1.1. att. Shematiskais salīdzinājums elektronu transportam nanostrukturētās Bi_2Se_3 plānās kārtiņās, kas veidotas no a) nanosfērām, b) nanošķiedrām, c) vertikāli orientētām ziedlapiņām līdzīgām nanostrukturām (iegūtas ar ķīmisko nogulsnesēšanas metodi)¹⁵

Bi_2Se_3 nanostrukturūru augšanai ir raksturīgs Vollmer-Weber jeb saliņu¹⁶ augšanas modelis: nejausā kārtībā uz pamatnes izvietotie nukleācijas centri aug saliņu veidā, un tad apvienojas, veidojot nepārtrauktu nanostrukturēto

kārtiņu. Pamatnes materiāls, pamatnes temperatūra, nogulsnējamā materiāla plūsma u.c. faktori var ietekmēt epitaksiālu augšanu. Uz eksfoliētā daudzslāņu grafēna substrāta Bi_2Se_3 nanostruktūru sintēzē ar nogulsnēšanas metodi epitaksiālā augšana izpaužas kā attiecībā pret grafēna virsmu horizontāli orientēto nanoplāksnīšu veidošanās, pateicoties iepriekš minētajiem praktiski vienādiem grafēna un Bi_2Se_3 kristāliskajiem režģiem.⁴

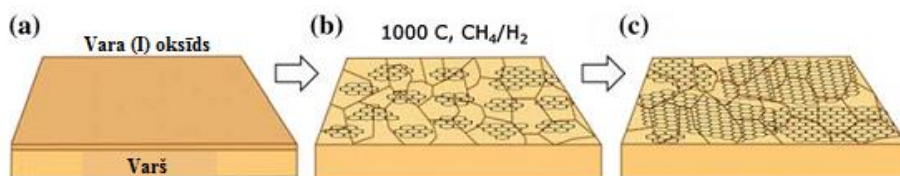
Cits pusvadītājs, kam ir maza (~5%⁹, skat. 1.1. tabulā) kristālrežģa atšķirība no grafēna kristālrežģa ir **cinķa oksīds (ZnO)** – pazīstams kā pusvadītājs ar platu aizliegtu zonu (3,3 eV) un lielu eksitonu saites enerģiju (60 meV)¹⁷, rezultātā tam piemīt izteiktā luminiscence jau istabas temperatūrā. Pateicoties augstai fotojutībai, ķīmiskai stabilitātei, bioloģiskai saderībai un netoksiskumam ZnO izmanto pielietojumam UV, gāzu un bioloģiskos sensoros.⁷ Pielietojot grafēnu kā pamatni ZnO nanostruktūru hidrotermālā sintēzē, grafēns sekmēja ZnO nanostruktūru sakārtošanos nanovadu masīvā, kā arī uzlaboja ZnO UV un Vis PL un fotovadāmību.^{9,18} Ir demonstrējumi¹⁹, kur grafēns ir veiksmīgi pielietots kā caurspīdīgs augšējais elektrods UV fotodektoros, balstītos uz ZnO nanovadu kopas. Taču iepriekš nav publicēts neviens pētījums, kur būtu izveidoti grafēns-ZnO nanolamināti un pētīta grafēna ietekme uz ZnO īpašībām (kristāliskā struktūra, PL) un otrādi – ZnO slāņu ietekme uz grafēna īpašībām (sastiepums, uzlādēšanās) šajās struktūrās.

ZnO fotojutības uzlabošanas mehānisms, apvienojot to ar grafēnu, balstās uz lādiņu pārnesei caur robežvirsmu un virsmas lādiņa potenciāla samazināšanos ZnO augšējos slāņos.¹⁹ Pēc līdzīgā mehānisma ZnO PL uzlabošana tika detektēta kombinējot ZnO ar alumīnija oksīdu Al_2O_3 (plaša aizliktā zona jeb ~6 eV), izveidojot $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ daudzslāņu heterostruktūras jeb nanolaminātus.²⁰ Turpretim ZnO kombinēšana ar šaurās aizliktās zonas materiāliem (tādiem kā Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3) varētu dot priekšrocības pielietojumam optoelektriskās ierīcēs pateicoties fotoaktīvo lādiņu sadalīšanai Vis un IR gaismas apgabalos. Nesenie teorētiskie pētījumi⁵ paredz virsmas plazmonu (SP) esamību uz topoloģiskā dielektriķa virsmas (kāds ir Bi_2Se_3). SP var izmantot ZnO UV emisijas uzlabošanā. PL palielinās pateicoties saistībai starp spinu un ierosināšanas lādiņu, kas rodas spina un momenta bloķēšanas rezultātā. Tam atbilst eksperimentālais PL uzlabojums, kas tika novērots ZnO/ Bi_2Te_3 heterostruktūrām, kuros mehāniski eksfoliētās Bi_2Te_3 pārslas ar biezumu zem 200 nm novietoja uz ZnO virsmas.²¹

1.2. Nanostruktūru sintēze ar nogulsnešanas metodēm

Darbā slāņainu nanostruktūru sintēzei tika izmantotas trīs tipu nogulsnešanas sintēzes metodes. Tās ir ķīmiskā (ķīmiskā tvaiku nogulsnešana grafēna sintēzei), fizikālā (fizikālā tvaiku nogulsnešana Bi_2Se_3 nanostruktūru sintēzei) un fizikāli-ķīmiskā (atomāro slāņu nogulsnešana ZnO nanostruktūru sintēzei).

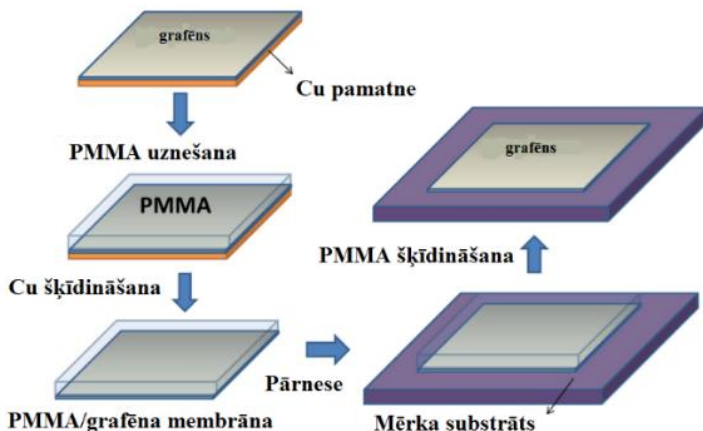
Grafēna sintēze, izmantojot ķīmisko tvaiku nogulsnešanas metodi ar sekojošo pārvešanu uz citam virsmām, pamatā ir oglekļa gāzes (visbiežāk metāna, retāk – acetilēna, heksāna) sadalīšana par ūdeņradi un tīru oglekli augstā temperatūrā pārejas metāla klātienē²² (1.2. att.). Vienslāņa grafēna iegūšanai kā pamatni un katalizatoru izmanto vara foliju. Oglekļa metāla cietajam šķīdumam atdziestot, ogleklis izgulsnējas uz katalizatora virsmas, veidojot grafēna struktūru.



1.2. att. Grafēna augšanas uz vara katalītiskās virsmas shematiskais attēlojums²³

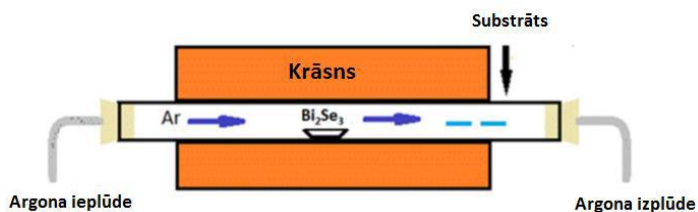
Pēc sintēzes grafēns ir saistīts ar vara pamatni. Lai atbrīvotos no pamatnes, veic pārvešanas procedūru, kurā grafēnu sākumā pārklāj ar polimēra kārtu (visbiežāk – ar poli(metilmetakrilātu) jeb PMMA), kas darbojas kā balsts grafēna pārklājumam, kad vara pamatne tiks nokodināta (1.3. att.).

Vara kodināšanas sākumposmā izmanto atšķaidītu slāpekļskābi, jo ar to oksidēšanas-reducēšanas reakcija notiek ātri, kas dod iespēju ātri nošķīdināt biežāku vara kārtu. Taču pilnīgai vara pamatnes nokodināšanai slāpekļskābi neizmanto, jo reakcijas rezultātā izveidotie slāpekļa monoksīda gāzes burbuļi var saplaisāt grafēnu. Tālākai kodināšanai izmanto mazāk agresīvus reaģentus, tādus kā dzelzs (III) hlorīds. Tas efektīvi šķīdina varu, neveidojot gāzveida un cietus reakcijas produktus.²⁴ Pēc pamatnes nokodināšanas, grafēna/PMMA paraugus pārnes uz mērķa substrāta, nožāvē. Tad no PMMA kārtiņas atbrīvojas to izšķīdinot ar acetonu un atlikumus sadedzinot 400°C argona un ūdeņraža gāzu maisījumā.²⁵



1.3. att. Uz vara pamatnes sintezētā grafēna pārvešanas procedūras shematisks attēlojums²⁴

Fizikālā tvaiku nogulsnešana ir viena no vienkāršākām nanostruktūru sintēzes metodēm. Tās pamatā ir cietvielas iztvaikošana augstā temperatūrā zemā spiediena apstākļos un tās desublimācija uz substrāta noteiktā zemākā temperatūras apgabalā, veidojot nanostruktūras. Bi_2Se_3 nanostruktūru sintēzes gadījumā kā izejmateriāls visbiežāk tiek izmantots 99,999% Bi_2Se_3 pulveris vai kristāli (1.4. att.). Sintēzes procesā izmanto konstanto inertās gāzes plūsmu, lai pārnestu izejmateriāla tvaikus no iztvaikošanas apgabala uz nogulsnešanas apgabalu, kurā novietots substrāts. Sasniedzot substrātu, kuram ir zemāka temperatūra, tvaikos veidojas pārsātinājums, kā rezultātā notiek materiāla izgulsnešana uz substrāta, nanostruktūru nukleācija un augšana.

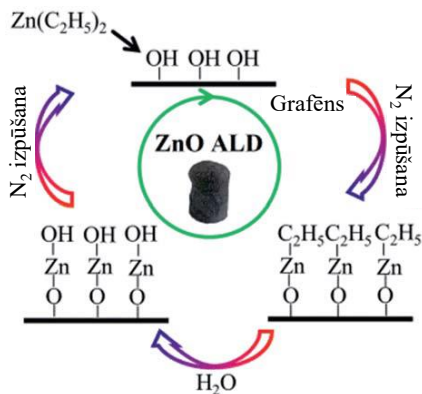


1.4. att. Fizikālās tvaiku nogulsnešanas metodes principālā shēma²⁶

Kā pamatni PVD sintēzei parasti izmanto kvarcu, jo tas ir ideāls substrāts priekš optiskiem, elektriskiem un termoelektriskiem mērījumiem pateicoties tā optiskai caurlaidībai, zemi siltumvadītspējai un elektrību nevadošām īpašībām. Kvarcu aizvieto arī ar stiklu kā lētāko alternatīvu ar līdzīgām īpašībām. Nanostruktūras var sintezēt arī uz vizlas un silīcija

pamatnēm. Sintēzes procesā, izmantojot konstanto inertās gāzes plūsmu, uz šādām pamatnēm nogulsņējas nanostruktūru maisījums no nanovadiem, nanolentēm un individuālām nanoplāksnītēm.²⁶ Bi₂Se₃ nanolentu/nanovadu sintēzei var pielietot zelta vai titāna oksīda nanodaļiņas^{27, 28}, kas darbosies kā nukleācijas centri Bi₂Se₃ nanostruktūru augšanai. Tomēr šādas struktūras saturēs piesārņojumu no izmantotiem katalizatoriem.

Atomāro slāņu nogulsņēšanas metode ir balstīta uz secīgām, pašierobežojošām reakcijām no gāzes fāzes, kuras kontrolēti norisinās uz virsmas. Ar šo metodi nanostruktūru sintēze notiek pa vienam atomāram slānim, veidojot ultraplānas (biezums <10 nm) un plānas (biezums >10 nm) kārtiņas. ALD apvieno sevī fizikālo un ķīmisko tvaiku nogulsņēšanu. Tāpat kā ķīmiskajā tvaiku nogulsņēšanā, ALD ir tēmēta uz reaģenta A un reaģenta B reakcijas produkta C iegūšanu ($A+B \rightarrow C$). Ja CVD metodē šie A un B reaģenti vienlaicīgi atrodas reakcijas kamerā, tad ALD metodē tie tiek padoti pa soļiem un atsevišķi viens no otra, t.i. binārās reakcijas gadījumā reaģenti A un B tiks padoti atsevišķi un pakāpeniski secībā ABAB... utt.²⁹ Šāda procedūra ļauj augšanas mehānismu kontrolēt nanomērogā, kā rezultātā tiek iegūtas augstas kvalitātes plānas kārtiņas ar precīzu biezumu un vienmērīgu pārklājumu, kas ideāli klāj jebkuras morfoloģijas substrāta virsmu.³⁰



1.5. att ZnO nanostruktūru nogulsņēšanas mehānisms, sintezējot ar atomāro slāņu nogulsņēšanas metodi³¹

ZnO nanostruktūru ALD sintēzē substrāts tiek secīgi apstrādāts ar dietilcinku Zn(C₂H₅)₂ un ūdens tvaikiem (1.5. att.), reaģentu atlikumus izvadot ar inerto gāzi pirms nākamā reaģenta ievadīšanas. Parasti ALD sintēzes procesā izmanto oksīdu virsmas, kuras tipiski ir pārklātas ar hidroksilgrupām (piem., Si/SiO₂). Pirmajā ALD solī dietilcinka

Zn(CH₂CH₃)₂ molekulas (kā Zn avots) adsorbējas uz substrāta virsmas, reaģējot ar OH-grupām. Hemisorbcijas rezultātā veidojas O-Zn saites un atbrīvojas etāns C₂H₆ kā reakcijas produkts. Ideālā gadījumā pēc 1. soļa visas OH-grupas uz substrāta virsmas ir izreaģējušas un satur -(CH₂CH₃) galu. Pēc tam, kad cinka acetāta molekulu pārpalikums ir aizvākts prom, tiek padots ūdens – sintēzes reakcijas otrais reaģents (3. solis). Tas reaģē ar -(CH₂CH₃) galiem, kas adsorbēti uz virsmas, atbrīvojot C₂H₆ molekulas un veidojot nākamās –OH grupas uz substrāta virsmas. Pēc H₂O pārpalikuma un reakcijas blakusproduktu aizvākšanas, ALD ciklu atkārto, tādējādi audzējot ZnO kārtiņu ar nepieciešamo biežumu.³¹ Parasti pēc viena ALD cikla veidojas 2,5 Å bieza ZnO monoslāņa kārtiņa.³²

1.3. Nanostruktūru raksturošanas metodes

1.3.1. Metodes morfoloģijas, kristāliskuma un ķīmiskā sastāva noteikšanai

Pētot nanostruktūras, ļoti bieži tam ir jānosaka morfoloģija, biežums, virsmas raupjums, jāpārbauda to ķīmiskais sastāvs un jānosaka kristāliskā struktūra. To var veikt ar tehnikām, kurām piemīt augsta izšķiršanas spēja. Pie šādām tehnikām un metodēm pieder skenējošā elektronu mikroskopija (SEM), transmisijas (caurejošā) elektronu mikroskopija (TEM), atomspēku mikroskopija (AFM), virsmas profilometrija, elipsometrija, rentgendifraktometrija (XRD), enerģijas dispersā rentgēnspektroskopija (EDX), rentgenstarojuma atstarošanas spektroskopija (XRR). 1.2. tabulā ir apkopots kopsavilkums par metožu pielietojumu nanomateriālu struktūras un ķīmiskā sastāva raksturošanai. Katrai metodei ir savi ierobežojumi, dažādi darbības principi, tāpēc dažādiem nanomateriāliem viena un tā paša raksturlieluma noteikšanai var būt tikt pielietotas atšķirīgas metodes.

Metožu pielietojums nanomateriālu struktūras un ķīmiskā sastāva noteikšanai

	<i>Optiskā mikro-skopija</i>	<i>SEM</i>	<i>TEM</i>	<i>AFM</i>	<i>Virsmas profi-lometrija</i>	<i>Elipso-metrija</i>	<i>XRD</i>	<i>EDX</i>	<i>XRR</i>
Morfoloģija	x	x		x					
Biezums		x	x	x	x	x			x
Virsmas raupjums				x	x	x			x
Kristāliskā struktūra			x				x		
Ķīmiskais sastāvs								x	

Nanostruktūru struktūras raksturošanai darbā ir izmantota mazo leņķu rentgendifraktometrija (*grazing incidence X-ray diffraction*). Atšķirībā no tradicionālās rentgendifraktometrijas, mazo leņķu rentgendifraktometrijā ierosināšanas rentgenstarojuma krituma leņķis tiek fiksēts ļoti mazā leņķī ($<5^\circ$), lai rentgenstari būtu fokusēti tikai uz parauga virsējas kārtas jeb uz nanomateriāla plānās kārtiņas. Tādā veidā mazo leņķu difraktometrijā tiek novērsta situācija, kad parauga pamatne rada ļoti intensīvu signālu, kas slāpē signālu no pētāmajām nanostruktūrām.

Tāpat kā tradicionālajā rentgendifraktometrijā, mazo leņķu difraktometrijā paraugs tiek apstarots ar rentgenstarojumu noteiktā leņķī Θ . Sasniedzot atomu plaknes, noteikta staru daļa tiek izkliedēta, kā rezultātā atkarībā no atomu izkārtojuma tiek iegūta difrakcijas aina. Pēc difrakcijas ainas var noteikt pētāmā parauga kristālisko uzbūvi – elementāršūnas singoniju, izmērus, nanostruktūras dominējošo augšanas virzienu, kristālisku graudu lielumu un kristālrežģa spriegumu, kas rodas nanostruktūras un pamatnes kristālrežģu atšķirību dēļ.

1.3.2. Elektrovadošās un termoelektriskās īpašības

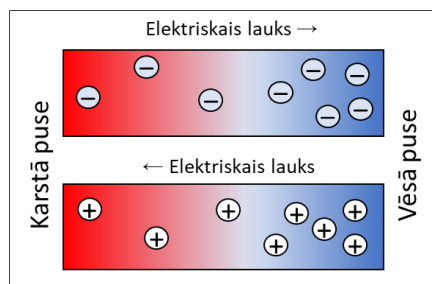
Kā zināms, visas cietvielas var sadalīt 1) vadītājos, kuros visi elektroni ir brīvi un var pārvietoties pa visas vielas tilpumu, 2) dielektriķos, kuros elektroni ir sasaistīti ar atomu kodoliem, un 3) pusvadītājos, kuros elektroni var piedalīties strāvas veidošanā, ja tiem tiek pievadīta noteikta aktivācijas

enerģija, ko sauc par aizliegtās zonas platumu. Ja pusvadītājos elektrons iegūst lielāku enerģiju par aizliegtās zonas platumu, tas var pārvarēt saites un kļūt par brīvu lādiņnesēju. Atkarībā no lādiņnesēju vairākuma materiālus iedala pie p-tipa (vairākumā ir elektronu vakances jeb caurumi) un n-tipa (vairākumā ir elektroni). Pie n-tipa materiāliem pieder šajā darbā pētāmie materiāli – Bi₂Se₃, kuram piemīt n-tipa vadītspēja dabisku n-tipa defektu dēļ (tādiem, kā selēna vakances), un ZnO, kura n-tipa vadītspēja rodas skābekļa vakancu un cinka ieslēgumu dēļ.

P- un n-tipa materiālus izmanto termoelektrisko ierīču jeb ģeneratoru izveidei. Termoelektrisko ierīču darbības princips ir balstīts uz termoelektriskā efekta – temperatūras starpības tiešā veidā pārveidošanu elektriskajā spriegumā (Zēbeka efekts) un otrādi (Peltjē efekts). Šajā darbā izveidoto nanostruktūru termoelektriskās īpašības ir raksturotas ar Zēbeka efektu, nosakot Zēbeka koeficientu S pēc 1.1. vienādojuma³³:

$$S = -\frac{dU}{dT}, \quad (1.1)$$

kas apraksta, ka lādiņnesēji difundē pretēji pieliktajam temperatūras gradienta ΔT virzienam, veidojot iekšējo lādiņu un potenciāla starpību ΔU . Radusies spriegumu starpība ir proporcionāla temperatūru starpībai starp karsto un auksto galu.



1.6. att. Shematisks attēlojums lādiņnesēju pārdalei n- un p-tipa pusvadītājos: parādoties temperatūras gradientam, elektroni sāk pārvietoties uz vēso galu un caurumi, pretēji, - uz karsto galu

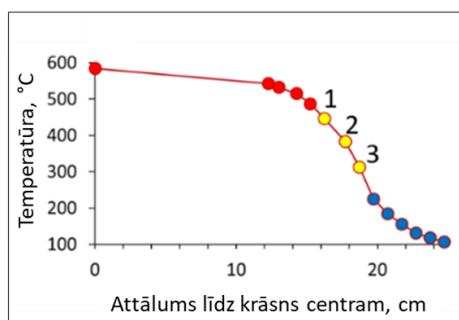
N-tipa pusvadītājos brīvie elektroni karstajā galā iegūst lielāku enerģiju un pārvietojas uz auksto galu (skat. 1.6. att.), bet p-tipa pusvadītājos caurumi pārvietojas pretējā virzienā – no aukstā gala uz karsto. Saslēdzot p- un n-tipa pusvadītājus ķēdē, temperatūras starpības ietekmē ķēdē rodas elektriskā strāva, ko izmanto termoelektriskos ģeneratoros.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Nanostruktūru sintēze

Nanostruktūru veidošanai grafēns tika sintezēts ar ķīmisko tvaiku nogulsnešanas metodi CVD First Nano Easy tube 101 reaktorā (LU Ķīmiskās fizikas institūts, Latvija) uz elektroķīmiski nopulēta vara substrāta (GoodFellow, 99,9%) 1000 °C 1h, kā oglekļa avotu izmantojot metānu, atšķaidītu ar ūdeņradi (gāzes plūsmas attiecīgi 35 cm³/min un 20 cm³/min, spiediens 0,5 Torr).³⁴ Sintezētais grafēns tika pārnest uz kvarca pamatnēm vai uz nanostruktūrām izmantojot uz polimēra balstītās pārvešanas procedūru.^{25,35}

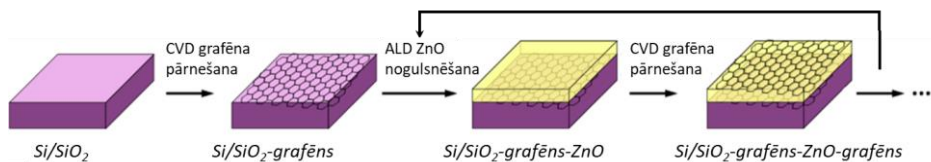
Bi₂Se₃ nanostruktūras tika sintezētas ar PVD metodi uz nevadošām (kvarcs, stikls, AAO) un vadošām (grafēns, ITO) pamatnēm. Bi₂Se₃ izejmateriālu (99,999%, „Sigma-Aldrich”) novietoja augsttemperatūras vakuumkrāsns GSL-1100X, MTI Corp, (LU Ķīmiskās fizikas institūts, Latvija) kvarca caurules centrā. Substrātu novietoja lejupstrāumē 16-18 cm attālumā no krāsns caurules centra jeb 380-330 °C temperatūras apgabalā (skat. 2.1. att.). Pēc izejmateriāla un substrāta ievietošanas, kvarca caurule tika izpūsta ar N₂ gāzes plūsmu un atsūknēta līdz 200 mTorr spiedienam. Izejmateriālu uzkarēja līdz 585 °C temperatūras ar uzsilšanas ātrumu 12-18 °C/min, tad izturēja vēl 15 min šādā temperatūrā. Karsēšanas procesā spiediens caurulē pakāpeniski paaugstinājās no 200 mTorr līdz 1-4 Torr.



2.1. att. Temperatūras sadalījums vakuumkrāsns caurulē (dzeltenie punkti ir attiecināti uz temperatūru uz substrāta): 1) 445 °C, 2) 380 °C, 3) 310 °C

Krāsni atdziestot līdz 535 °C temperatūras, kvarca caurulē ievadīja N₂ plūsmu tā, lai spiediens caurulē no 1-4 Torr paceltos līdz 35 Torr. Saglabājot 35 Torr spiediena līdzsvaru starp gāzes piegādi un atsūkņēšanu, N₂ plūsmu nodrošināja temperatūru intervālā no 535 °C līdz 470 °C. Sasniedzot 470 °C temperatūru, kvarca cauruli piepildīja ar N₂ gāzi līdz 860 Torr un atstāja atdzist līdz istabas temperatūrai. Priekš salīdzināšanās Bi₂Se₃ nanostrukturās tika sintezētas ar šo pašu metodi, bet bez N₂ gāzes plūsmas (sintēzes process no sākuma līdz beigām norisinājās vakuumā, zema spiediena apstākļos).

G/ZnO nanolaminātu un Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūru uz kvarca un grafēna veidošanai ZnO plānas kārtiņas ar dažādu biezumu (no 10 līdz 100 nm) tika sintezētas ar atomāro slāņu nogulsņēšanas metodi uz sagatavotām grafēna un Bi₂Se₃ nanostrukturām un salīdzināšanai – uz p-dopētām Si pamatnēm ((100), Sir-Mat), izmantojot pašizgatavoto ALD reaktoru (Monpeljē Universitātes Eiropas membrānu institūts, Francija) pēc sintēzes parametriem kā iepriekš sintezētām un pētītām ALD ZnO plānām kārtiņām.³² Dietilcinku (95%, STREM Chemicals Inc.) izmantoja kā cinka avotu un ūdeni – kā oksidētāju. ZnO kārtiņas audzēja ar ātrumu 0,2 nm/cikls 100 °C temperatūrā. G/ZnO nanolaminātu veidošanai ZnO un grafēna kārtiņas tika uznestas secīgi viena pēc otras, kā pirmo un pēdējo slāni uzliekot grafēnu (skat. 2.2. att.).



2.2. att. Shematisks attēlojums grafēns/ZnO nanolaminātu veidošanai ar secīgu ZnO atomāro slāņu sintēzi un ķīmiski tvaiku nogulsnētā grafēna pārnešanu

ZnO viens ALD cikls ietvēra 0,2 s impulsu ar dietilcinka pievadīšanu reakcijas kamerā, 40 s pauzes dietilcinka adsorbcijai, 60 s argona pievadīšanas dietilcinka atlikuma izvadīšanai no reakcijas kameras, 0,2 s impulsu ar ūdens pievadīšanu reakcijas kamerā, 40 s pauzes ūdens hemisorbcijai un 60 s argona pievadīšanas ūdens pārpalikuma un reakcijas blakusproduktu izvadīšanai no reakcijas kameras. ALD ciklus atkārtoja 50, 125, 250 un 500 reizes, lai iegūtu, attiecīgi, 10, 25, 50 un 100 nm biezus ZnO slāņus. Nākamajā solī monoslāņa grafēns tika pārņemts uz sintezēto ZnO slāni.

Šādu secīgu grafēna un ZnO slāņu veidošanu atkārtoja vairākas reizes līdz izveidoja daudzslāņu struktūru ar kopējo biezumu 100 nm.

2.2. Nanostruktūru raksturošanas metodes

Lai novērtētu morfoloģiju (garums, platums un bļivums – nanolentēm, biezums – nanoplāksnītēm un nanostruktūrētiem pārklājumiem), kristālisko struktūru un ķīmisko elementu sastāvu, sintezēto nanostruktūru raksturošanai izmantoja vairākās iekārtas.

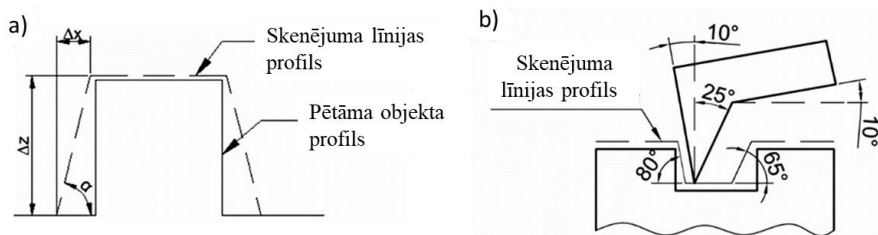
Skenējošā elektronu mikroskopa attēli uzņemti ar Hitachi S4800 (LU Ķīmiskās fizikas institūts, Latvija), kura enerģijas dispersās rentgenspektroskopijas (EDX) detektoru Bruker Nano XFlash 5010 izmantoja morfoloģijas un ķīmisko elementu sastāva noteikšanai.

Kristāliskās struktūras un plānās kārtiņas biezuma noteikšanai, kā arī materiālu savstarpējās difūzijas novērtēšanai slāņainās struktūrās, paraugi tika analizēti ar augstizšķirtspējas transmisijas elektronu mikroskopiem – Fei Tecnai CF20 (200 kV), kas aprīkots ar EDX detektoru EDAX (LU Cietvielu fizikas institūts, Latvija), Jeol ARM 200F (200 kV) (NanoBioMedicīnas centrs, Polija) un Fei Titan (300 kV), kas aprīkots ar EDX detektoru EDAX (Los Alamos Nacionālā laboratorija, ASV). Individuālas nanostruktūras mehāniski pārnesa uz TEM sietiņiem, kas pārklāti ar oglekli. Slāņainu nanostruktūru šķērsriezuma TEM attēlu iegūšanai, no paraugiem izgriezta analizējamo apgabalu ar fokusēto jonu kūli (FIB) Jeol JIB-4000 (NanoBioMedicīnas centrs, Polija) vai Thermo Fisher Scientific Scios 2 Dual Beam SEM/FIB (Los Alamos Nacionālā laboratorija, ASV), nostiprināja uz pusēm sagriezta Cu TEM sietiņa un tālāk nofrēzēja ar Ga⁺ staru.

Kristāliskā struktūra tika pētīta izmantojot pulvera rentgendifraktometru Bruker D5000 ar Cu K α starojumu un PANalytical X'Pert MRD ar Cu K α starojumu mazo leņķu režīmā (abi atrodas Eiropas membrānu institūtā, Francijā).

Bi₂Se₃ nanostrukturēto pārklājumu virsmas morfoloģijas raksturošanai izmantoja atomspēka mikroskopu (AFM) Asylum Research MFP-3D (LU Ķīmiskās fizikas institūts, Latvija) ar Olympus AC160TS AFM adatām. Nanostruktūru noliekšanas leņķus attiecībā pret pamatnes virsmu bija

iespējams noteikt maksimāli līdz 65° , kas saistīts ar AFM adatas formas ierobežojumiem (skat. 2.3. att.).



2.3. att. AFM mērīšanas ierobežojums noliekšanas leņķu noteikšanā: a) shematiskais salīdzinājums starp pētāma objekta un AFM skenēšanas profiliem – objekts, kas orientēts perpendikulāri pamatnes virsmai, tiek attēlots ar noliekšanas leņķi α , b) AFM adatas Olympus ACI60TS forma un attiecīgais noliekšanas leņķis skenēšanas līnijas profilā ³⁶

2.3. Slāņainu nanostruktūru elektrovadošo, termoelektrisku un optisko īpašību raksturošanas metodes

Elektrovadošo un termoelektrisko īpašību noteikšanai uz paraugiem elektriskos kontaktus izveidoja ar sudraba krāsu.

Nanostrukturētiem pārklājumiem elektrovadošās īpašības noteica, izmantojot pikoampērmetru/sprieguma avotu Keithley 6430 (LU Ķīmiskās fizikas institūts).

Termoelektriskos mērījumus veica istabas temperatūrā ar uz Peltjē elementa balstīto mērīšanas iekārtu, kas kalibrēta 295-320 K temperatūras diapazonam ar standarta references materiālu 3451 (NIST) Zēbeka koeficienta noteikšanai zemās temperatūrās (10-390K) ((LU Ķīmiskās fizikas institūts). Termoelektriskās reakcijas uz IR starojumu noteikšanai uz paraugiem 3 min spīdināja IR diodi (940 nm, $0,1 \text{ W/cm}^2$, apstarošanas punkta diametrs 6 mm). Nanostruktūru ģenerēto spriegumu detektēja ar voltmetru HP34401A, kas savienots ar datoru.

Optiskās īpašības noteica ar Ramana spektroskopiju, izmantojot Ramana spektrometru Witek ALFA300R ar 532 nm ierosināšanas viļņu garumu (Valsts zinātniskais institūts, fizikālo zinātņu un tehnoloģijas centrs, Lietuva).

UV-Vis atstarošanas/caurlaidības spektrus uzņēma ar UV-Vis atstarošanas spektrometru Shimadzu UV-3600 (Valsts zinātniskais institūts, fizikālo zinātņu un tehnoloģijas centrs, Lietuva) un optiskās šķiedras spektrometru Ocean Optics HR2000+ (LU Atomfizikas un spektroskopijas institūts, Latvija).

PL spektrus uzņēma 340-775 nm viļņu garuma diapazonā, izmantojot PL mērīšanas spektrometru Edinburg Instruments FLS 980 ar Xe lampu, centrētu 280 nm viļņu garumā (Valsts zinātniskais institūts, fizikālo zinātņu un tehnoloģijas centrs, Lietuva) un optiskās šķiedras spektrometru Ocean Optics HR2000+ ar slāpekļa lāzeri ar ierosināšanas starojumu pie 266 nm viļņa garuma (LU Atomfizikas un spektroskopijas institūts, Latvija). Iegūtos PL spektrus sadalīja komponentēs, izmantojot datorprogrammu MagicPlot 2.7.1.0 un aproksimējot Gausa formas komponentes, kuru joslas maksimumu pozīcijas turēja nemainīgus robežās $\pm 0,02$ eV un pusplatumu $\pm 0,03$ eV.

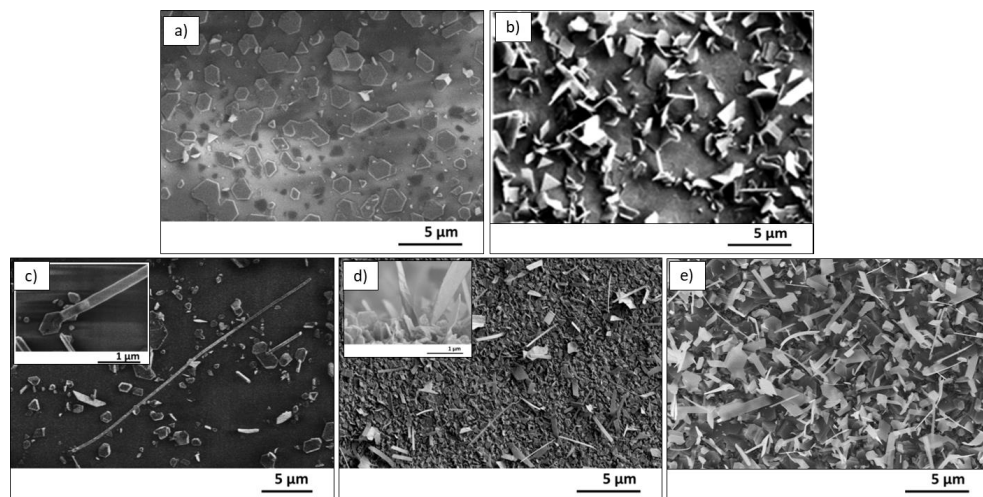
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Grafēns/ Bi_2Se_3 slāņainās nanostrukturās pielietojumiem termoelektriskās ierīcēs

3.1.1. Bi_2Se_3 nanostrukturū sintēze un to morfoloģija uz dažādām pamatnēm

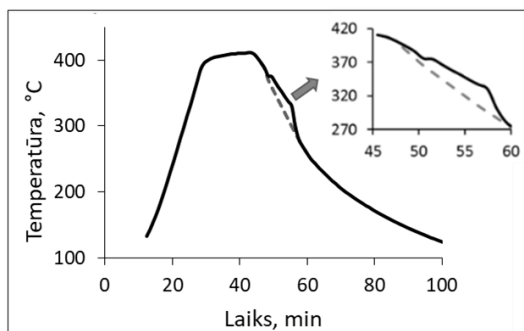
Šīs nodaļas pētījuma rezultāti ir aprakstīti 2., 4., 9. un 10. rakstā.

Nanostrukturū sintēzē ir liela nozīme pamatnei, uz kuras tās tiek sintezētas. Atkarībā no pamatnes veida var mainīt nanomateriālu morfoloģiju un īpašības. Līdz ar to pirms slāņainu nanostrukturū sintēzes ir nepieciešamas izpētīt Bi_2Se_3 nanostrukturū augšanas procesus ar bezkatalizatora fizikālo tvaiku nogulsnešanas metodi uz dažādām pamatnēm. Tādēļ Bi_2Se_3 nanostrukturū sintēzei tika izmantoti dažāda tipa substrāti: stikls, kvarcs, ITO, AAO, grafēns. SEM attēli Bi_2Se_3 nanostrukturām, sintezētām ar bezkatalizatora PVD metodi uz dažādām pamatnēm, ir parādīti 3.1. attēlā.



3.1. att. SEM attēli nanostrukturētām Bi_2Se_3 uz dažādām pamatnēm: nanoplāksnītes uz kvarca/stikla (a), nanostrukturēts pārklājums uz kvarca/stikla, veidots no saaugušām nanoplāksnītēm, orientētām dažādos leņķos attiecībā pret pamatni (b), nanolentes, kas iegūtas uz kvarca (c), indija-alvasoksīda (d) un anodizētā alumīnija oksīda (e)

Uz stikla un nepasivēta kausētā kvarca pamatnēm sintēzes procesā veidojas Bi_2Se_3 nanoplāksnītes, orientētas dažādos leņķos pret pamatnes virsmu, kuras, saaugot kopā, veido nepārtrauktu nanostrukturētu pārklājumu (skat. 3.1.a, b att.). Šādas stikla un kvarca pamatnes satur nepiesātinātās saites struktūrā, kas veicina dažādos virzienos orientētu nanoplāksnīšu veidošanos. Iegūto atsevišķu nanoplāksnīšu biezums lielākoties ir 150-200 nm. Nanostrukturētā pārklājuma biezums variē no 150 līdz 350 nm. Atsevišķu nanoplāksnīšu platums ir no 500 nm līdz 2,5 μm .



3.2. att. Temperatūras izmaiņas Bi_2Se_3 nanostrukturū sintēzes procesa laikā (nepārtrauktā līnija – ar nesējgāzes plūsmas padevi, pārtrauktā līnija – bez gāzes plūsmas noteiktā temperatūras intervālā)

Ja sintēzes procesā noteiktā temperatūru intervālā krāsns atdzišanas laikā tiek izmantota nesējgāzes plūsma, kas strauji palielina Bi_2Se_3 tvaiku koncentrāciju uz pamatnes, kas veicina temperatūras izmaiņu uz pamatnes (skat. 3.2. att.) un sekmē brīvi-stāvošu nanolentu augšanu uz stikla un kvarca pamatnēm. Sintēzes procesā sākotnēji izveidotās horizontāli orientētās nanoplāksnītes kalpo par nanolentu nukleācijas centriem (skat. 3.1.c, ielīme). Iespējams, nesējgāzes plūsma ierosina temperatūras gradientu gar iepriekš izveidotām nanoplāksnītēm, tādējādi izjaucot nanoplāksnīšu augšanas simetriju, un sekmē augšanu tikai vienā noteiktā virzienā. Iegūto nanolentu garums ir līdz 50 μm , platums starp 20 un 800 nm, biezums variē no 20 līdz 100 nm un vidējais blīvums ir apm. 2 gab/1000 μm^2 .

Uz ITO stikla, līdzīgi kvarca/stikla pamatnēm, nesējgāzes plūsmas izmantošana noteiktā temperatūru intervālā krāsns atdzišanas procesā sekmē nanolentu un atsevišķu nanoplāksnīšu, orientētu dažādos leņķos attiecībā pret pamatni, augšanu (skat 3.1.d att.). Uz ITO pamatnes alvas klātieks darbojas kā katalizators Bi_2Se_3 nanostrukturū augšanai, līdzīgi Bi_2Te_3 nanolentu

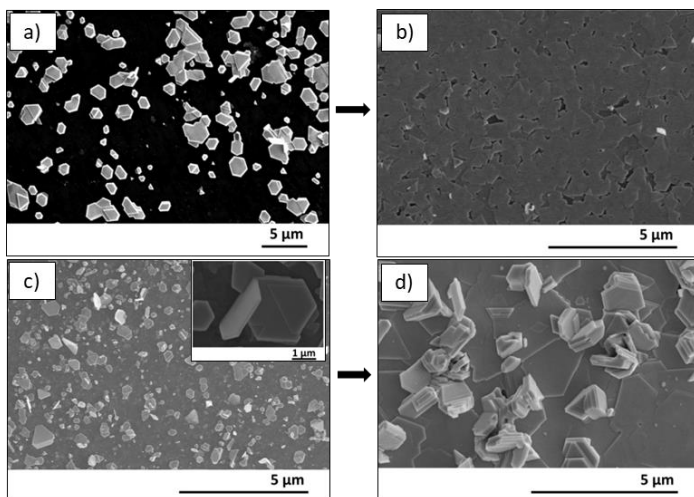
augšanai ar fizikālo tvaiku nogulsnešanu, izmantojot kā katalizatoru titāna oksīda nanodaļiņas²⁸, zelta nanodaļiņas³⁷ vai ZnTe nanovadu augšanai uz fluora-dopētā alvas oksīda (FTO) substrātiem³⁸. Salīdzinot ar bezkatalizatora sintēzes procesu uz stikla/kvarca pamatnēm, katalizatora (ITO pamatnes) klātbūtnes ietekmē Bi₂Se₃ nanolentu vidējais blīvums ir palielinājies aptuveni 2 reizes, t.i. to vidējais blīvums ir apm. 5 gab/1000 μm². Nanolentu, iegūtu uz ITO, platums ir 70-500 nm, garums 2-50 μm, biezums 40-100 nm.

Bi₂Se₃ nanolentu sintēzei ar bezkatalizatora metodi piemērotāks ir AAO substrāts. Uz tā iegūto nanolentu blīvums vidēji ir 20 gab/1000 μm², kas ir, attiecīgi, ~10 un ~4 reizes lielāks par iegūto uz stikla/kvarca un ITO pamatnēm (skat. 3.1.e att.). AAO sakārtotās porainās struktūras liels virsmas raupjums un piltuvveida poru atveres kalpo par Bi₂Se₃ dažādos leņķos orientētu nanoplāksnīšu veidošanos, no kurām Bi₂Se₃ nanolentu augšana notiek pēc mehānisma kā uz stikla pamatnēm, t.i. no neheksagonālās formas nanoplāksnītēm vai no nesakārtotu nanoplāksnīšu kopas. Uz AAO iegūto nanolentu garums ir līdz 20 μm, platums variē no 100 līdz 600 nm.

3.1.2. Bi₂Se₃ nanostruktūru sintēze uz grafēna

Šīs nodaļas pētījuma rezultāti ir aprakstīti 3., 4. un 8. rakstā.

Uz grafēna sintezēto individuālu Bi₂Se₃ nanostruktūru un nanostrukturēto pārklājumu SEM attēli ir parādīti 3.3. attēlā. Pateicoties grafēna un Bi₂Se₃ kristālrežģu lielai sakritībai un tam, ka grafēna pamatne nesatur nepiesātinātās saites, uz grafēna Bi₂Se₃ nanostruktūru augšana notiek epitaksiāli: veidojas horizontāli orientētas nanoplāksnītes, kurām saaugot kopā veidojas nepārtraukts nanostrukturēts pārklājums ar biezumu 150-300 nm (skat. 3.3.a, b att.). Šādus pārklājumus, kas veidoti no saaugušām horizontāli orientētām nanoplāksnītēm, nav iespējams iegūt uz nepasivētā kausētā kvarca un stikla pamatnēm to struktūrās esošo ķīmisko defektu klātienes dēļ.³⁹ Uz grafēna audzēto atsevišķu nanoplāksnīšu biezums variē no 50 nm līdz 375 nm, platums variē no 500 nm līdz 3 μm.

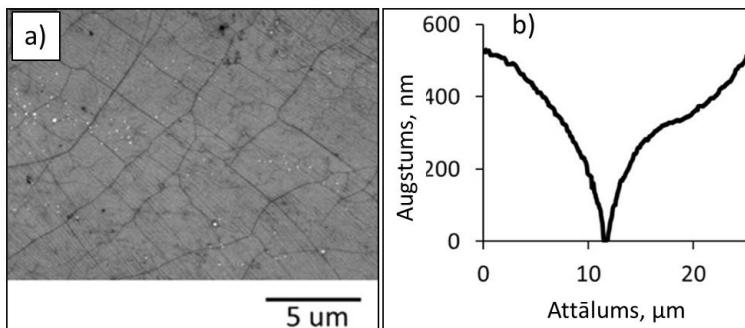


3.3. att. SEM attēli Bi_2Se_3 nanostrukturām, sintezētām uz grafēna: individuālās horizontāli orientētas (a) un individuālās dažādos virzienos pret pamatni orientētas (c) nanoplāksnītes, un attiecīgie nanostrukturētie pārklājumi (b) un (d), kas veidojas saaugot nanoplāksnītēm

Nanostrukturētā pārklājuma, kas veidots no dažādos leņķos attiecībā pret pamatnes virsmu orientētām nanoplāksnītēm, iegūšana uz grafēna ir izaicinājums epitaksiālās augšanas dēļ. Tomēr, uz CVD grafēna dažādos leņķos pret virsmu orientētas nanostrukturās var iegūt, Bi_2Se_3 nogulsēšanas laikā izmantojot nesējgāzes plūsmu noteiktā temperatūru intervālā sintēzes procesa atdzišanas posmā. Domājams, nesējgāzes plūsma ierosina ātru iztvaikotā izejas materiāla koncentrācijas pieaugumu nogulsēšanas vietā, tādā veidā apgrūtinot horizontālo augšanu un sekmējot dažādos virzienos pret pamatni orientētu nanoplāksnīšu veidošanos uz sākotnēji izveidotu horizontāli orientētu nanoplāksnīšu malām (skat. 3.3.c att.). Ja sintēzē tiek izmantots lielāks izejas materiāla daudzums, notiek nanostrukturētā pārklājuma, veidota no dažādos leņķos attiecībā pret pamatnes virsmu orientētām saaugušām nanoplāksnītēm (skat. 3.3.d. att.). Atsevišķu dažādos leņķos orientētu individuālu Bi_2Se_3 nanoplāksnīšu blīvums uz grafēna ir apm. $15 \cdot 10^4$ gab/mm² un pārklājumā - $(25-40) \cdot 10^4$ gab/mm². Iegūto Bi_2Se_3 nanostrukturēto pārklājumu biezums variē no 100 līdz 200 nm.

Dažādos leņķos orientētās nanoplāksnītes var veidoties uz virsmas nelīdzenumiem, kas veidojas horizontāli orientētajām nanoplāksnītēm saaugot kopā, kā arī uz nanoplāksnīšu defektu vietām, kas saistītas ar lielo augšanas ātrumu. Papildus, CVD grafēna pamatnes gadījumā, dažādos leņķos

orientētās nanoplāksnītes var veidoties uz grafēna domēnu saaugšanas robežām. CVD grafēna domēnu struktūra ir saistīta ar vara pamatnes graudaino struktūru, uz kuras grafēns tiek sintezēts (skat. 3.4.a att.). Grafēna domēnu saaugšanas robeža vara graudu robežvirsmā dziļumā var sasniegt līdz pat dažiem desmitiem nanometru (skat. 3.4.b att.). Domēnu robežas var kavēt Bi_2Se_3 nanoplāksnīšu horizontāli orientēto augšanu un sekmēt jauno, dažādos virzienos orientētu nanoplāksnīšu augšanu uz jau izveidoto nanoplāksnīšu malām.

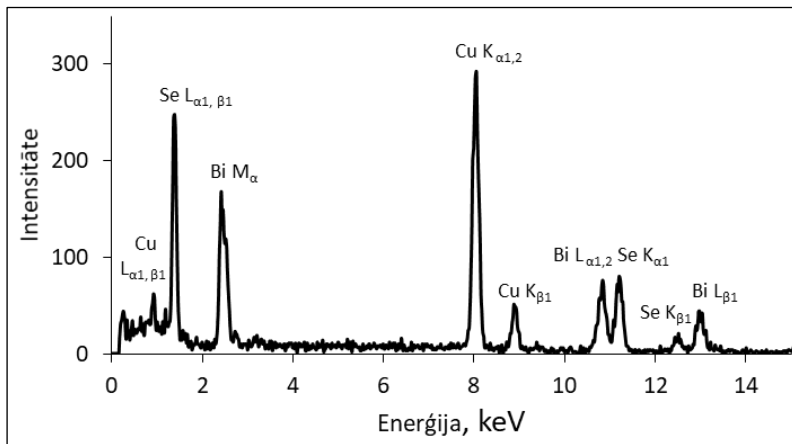


3.4. att. SEM attēls CVD grafēnam, pārnestam uz stikla pamatnes (a) un augstuma profils tipiskai vara pamatnes graudu robežai ar virsū uzsintezēto CVD grafēnu (b)

Atšķirībā no stikla/kvarca pamatnēm, kad nesējgāzes ietekmē iespējams sintezēt nanolentes, uz grafēna vienvirziena nanostruktūru augšana un nanolentēm līdzīgu struktūru veidošanās tiek kavēta grafēna augstās termiskās vadītspējas dēļ.

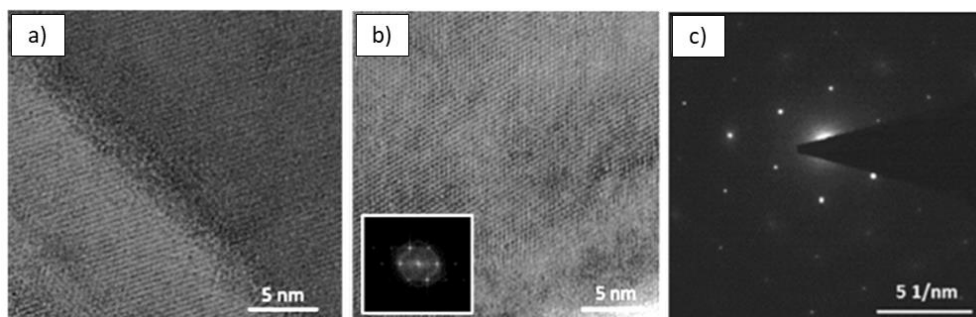
Lai raksturotu nehorizontāli orientētas Bi_2Se_3 nanoplāksnītes, kas audzētas uz grafēna, tās tika pārnestas mehāniski uz ar oglekli pārklātiem TEM sietiņiem TEM-EDX analīzei. Nanoplāksnītes dažādos leņķos orientētas jeb orientētas leņķī tuvā 90° attiecībā pret grafēna virsmu ir izvietotas augstāk nekā horizontāli orientētas plāksnītes, tāpēc var uzskatīt, ka uz TEM sietiņu pārnestas nanoplāksnītes pieder pie dažādos leņķos orientētām. Iegūto Bi_2Se_3 nanostruktūru EDX spektrs ir parādīts 3.5. attēlā. Tajā ir redzamas intensīvas Se, Bi un Cu joslas. Cu joslu izcelsme ir no TEM sietiņa, uz kura nanoplāksnītes tika novietotas. Savukārt no spektra aprēķinātā Bi:Se atomāro masas procentu attiecība pēc K_M un K_L līniju intensitātēm ir 40:60 at% attiecīgi, kas norāda par dažādos leņķos orientēto nanoplāksnīšu

sastāva atbilstību stehiometriskajam Bi_2Se_3 savienojumam un ka tās nesatur piemaisījumus mērīšanas kļūdas robežās (<2 %).



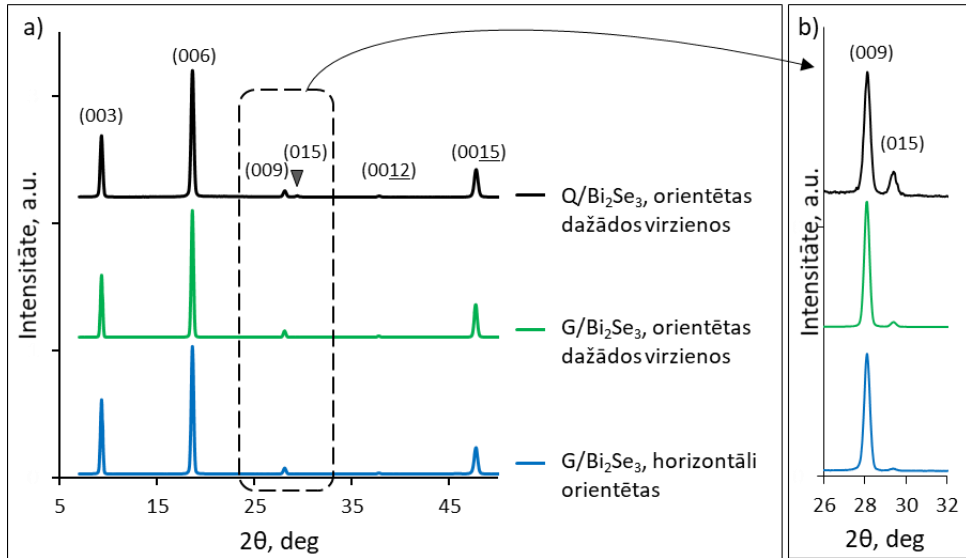
3.5. att. EDX spektrs Bi_2Se_3 nanoplāksnītēm, orientētām dažādos leņķos attiecībā pret grafēna pamatnes virsmu, pārnestām uz TEM vara sietiņa

Uz grafēna substrātiem iegūto dažādos leņķos orientēto Bi_2Se_3 nanoplāksnīšu augstas izšķirtspējas TEM attēli (skat. 3.6. att.) parāda, ka nanoplāksnītes ir monokristāliskas un to virsma ir pārklāta ar dabisko oksīda amorfo kārtiņu, kas veidojas Bi_2Se_3 oksidējoties apkārtējā vidē.⁴⁰ Bi_2Se_3 nanoplāksnīšu monokristāliskumu apstiprināja ideāli simetriskais heksagonālais punktu modelis, kas iegūts ātrās Furjē transformācijas (FFT) attēlā (skat. 3.6.b, ielīme att.) un iezīmētā lauka elektronu difrakcijas (SAED) attēlā (skat. 3.6.c att.).



3.6. att. Augstas izšķirtspējas TEM attēli Bi_2Se_3 nanoplāksnītēm, sintezētām uz grafēna: nanoplāksnītes mala ar izteiktām terasēm ar slāņainu struktūru (a), nanoplāksnītes monokristāliskā struktūra un tai atbilstošais FFT attēls (b) un SAED attēls (c)

No SAED un FFT attēliem aprēķinātais starplakņu attālums nanoplāksnītei, noņemtai no grafēna pamatnes, ir $3,5 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Stehiometriskam Bi_2Se_3 ar rombisku singoniju un kristālrežģa konstantēm $a \sim 4,140 \text{ \AA}$ un $c \sim 28,636 \text{ \AA}$ (ref. kods 00-033-0124), šāds starplakņu attālums atbilst (101) kristalogrāfiskajai plaknei.^{41, 42}



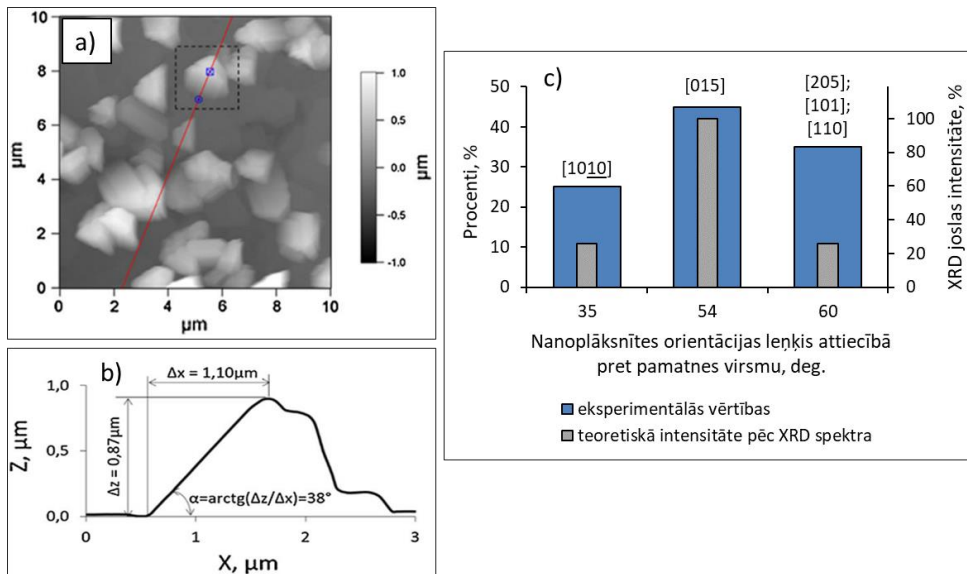
3.7. att. Rentgenfraktogrammas Bi_2Se_3 nanostrukturētiem pārklājumiem, veidotiem no saaugušām nanoplāksnītēm, orientētām dažādos leņķos attiecībā pret grafēna (G) un kvarca (Q) pamatņu virsmu: a) pilnais spektru apgabals, b) spektru palielinājums

Bi_2Se_3 nanostrukturēto pārklājumu, kas veidoti no dažādos virzienos orientētām saaugušām nanoplāksnītēm, kristāliskās struktūras noteikšanai tika uzņemtas rentgenfraktogrammas (skat. 3.7. att.). Tajās pēc morfoloģijas dažādiem Bi_2Se_3 pārklājumiem (uz grafēna - veidots no horizontāli orientētām nanoplāksnītēm, uz grafēna un kvarca – veidots no nanoplāksnītēm, orientētām dažādos leņķos pret pamatni) tika detektēti intensīvi refleksi pie $2\theta = 9,26; 18,58; 27,94; 37,66; 47,62^\circ$, kas attiecīgi atbilst 003, 006, 009, 0012, 0015 Bi_2Se_3 kristalogrāfiskajām plaknēm.⁴¹ Tas norāda, ka nanostrukturēto augšana uz grafēna un kvarca pamatnēm pārsvarā notiek [001] augšanas virzienā, jeb paralēli substrāta virsmai.

Atšķirības starp Bi_2Se_3 nanostrukturēto augšanu uz grafēna un kvarca pamatnēm tika novērotas analizējot mazāk intensīvu refleksu augstumus. Tika novērots, ka (015) plaknes intensitāte (2θ pozīcija ir 29.38°) ir vislielākā

pārklājumam uz kvarca un pakāpeniski samazinās rindā pārklājums uz grafēna, kas veidots no dažādos leņķos orientētām plāksnītēm, un uz grafēna, kas veidots no horizontāli saaugušām plāksnītēm (skat. 3.7.b att.). Šāds sadalījums sakrīt ar SEM attēlos redzamo lielāku dažādos leņķos orientēto nanoplāksnīšu īpatsvaru nanostrukturētā pārklājumā uz kvarca, salīdzinot ar pārklājumu uz grafēna, kas veidots no saaugušām horizontāli orientētām nanoplāksnītēm (skat. 3.1.b un 3.3.b att.).

Lai noteiktu atsevišķu nehorizontāli orientētu nanoplāksnīšu augšanas virzienu uz Bi_2Se_3 nanostrukturētā pārklājuma, kas veidotā no dažādos leņķos orientētām nanoplāksnītēm uz grafēna, un pārbaudītu to sakrītību ar [101] un [015] augšanas virzieniem, kas noteikti no SAED attēliem un XRD ainām, nanoplāksnīšu orientācijas leņķi pret pamatnes virsmu tika noteikti pēc mērījumiem ar AFM (skat. 3.8.a att.). Nanoplāksnīšu orientācijas leņķa noteikšanas piemērs ir parādīts 3.8.b attēlā.



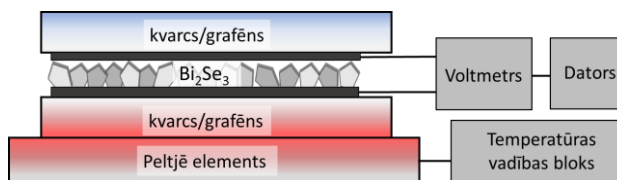
3.8. att. a) AFM attēls Bi_2Se_3 nanostrukturētā pārklājumā, veidotā no dažādos virzienos orientētām saaugušām nanoplāksnītēm uz grafēna substrāta; (b) nanoplāksnīšu augstuma profils un orientācijas leņķa aprēķināšanas piemērs; (c) attiecībā pret substrāta virsmu nehorizontāli orientētu nanoplāksnīšu orientācijas leņķu histogramma (virs stabīņiem ir norādīti iespējamie nanoplāksnīšu augšanas virzieni, kas pieņemti pēc rentgendifraktogrammas)

Eksperimentāli iegūtie nanoplāksnīšu orientācijas leņķi attiecībā pret pamatni tika salīdzināti ar stehiometriskā Bi_2Se_3 kristālografisko plakņu orientācijas leņķiem, kas teorētiski tika aprēķināti attiecībā pret (001) kristālografisko plakni. Ņemot vērā $\pm 5^\circ$ mērījuma precizitāti, jo kopā saaugušas horizontāli orientētas nanoplāksnītes varētu būt ne līdz galam orientētas paralēli grafēna substrāta virsmai (piem., var būt orientētas ap $5\text{--}15^\circ$ leņķi), un pieņemot, ka nehorizontāli orientētu nanoplāksnīšu augšana notiek galvenajos Bi_2Se_3 kristālografiskajos virzienos, no orientācijas leņķu histogrammas sadalījuma (skat. 3.8.c att.) tika secināts: 45% no nanoplāksnītēm aug $54^\circ \pm 5^\circ$ attiecībā pret grafēna virsmu, kas varētu būt attiecināts uz [015] augšanas virzienu, bet 30% no nanoplāksnītēm ir orientētas leņķī $>65^\circ$. AFM mērījumu kļūdu robežās nanoplāksnīšu orientēto leņķī $>65^\circ$ augšanas virziens var būt attiecināts uz vairākiem virzieniem ([205], [101] un [110] ar orientācijas leņķiem 70° , 82° un 90° attiecīgi), kurus precīzāk ar šo metodi nevar identificēt. Pārējo 25% nehorizontāli orientētu nanoplāksnīšu orientācijas leņķi ir $35^\circ \pm 5^\circ$, kas varētu atbilst [1010] augšanas virzienam. Pret grafēna pamatni nehorizontāli orientēto Bi_2Se_3 nanoplāksnīšu augšanas virziens [015], kas noteikts eksperimentāli no AFM attēliem, sakrīt ar virzienu, kas noteikts no XRD datiem.

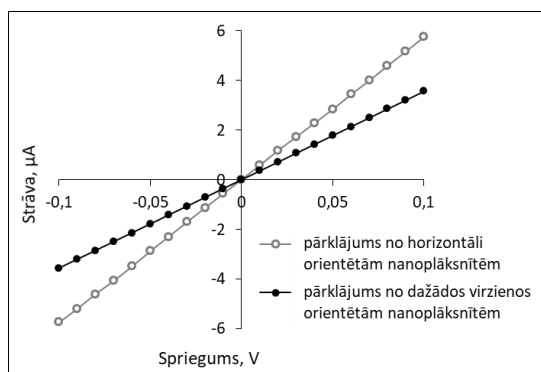
3.1.3. Grafēns/ Bi_2Se_3 slāņainu nanostrukturēto elektrovadošās un termoelektriskās īpašības

Šīs nodaļas pētījuma rezultāti ir aprakstīti 5. un 8. rakstā.

G/ Bi_2Se_3 nanostrukturētu pārklājumu raksturošanai tika veidotas slāņainas G/ Bi_2Se_3 /G struktūras, virs Bi_2Se_3 kārtiņas uzliekot uz kvarca pamatnes pārnestu grafēna monoslāni. Tādejādi Bi_2Se_3 nanostrukturētas tika novietotas starp diviem grafēna monoslāņiem, kuri kalpoja kā elektrodi (skat. 3.9. att.). Šo slāņaino struktūru elektriskās un termoelektriskās īpašības tika noteiktas, mērījumus veicot *perpendikulāri plaknei*.



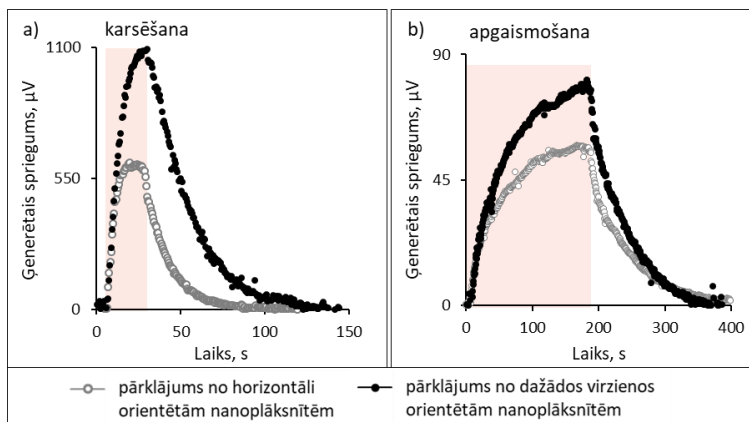
3.9. att. Grafēns/ Bi_2Se_3 /grafēns slāņainas struktūras elektrisko un termoelektrisko mērījumu sistēmas shematisks attēlojums



3.10. att. Voltampērlīknes grafēns/ Bi_2Se_3 /grafēns slāņainām struktūrām, kas izveidotas no Bi_2Se_3 nanostrukturētiem pārklājumiem, veidoti no saaugušām nanoplāksnītēm, kas orientētas horizontāli un orientētas dažādos leņķos attiecībā pret substrāta virsmu

Iegūtās voltampērlīknes $\text{G}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{G}$ struktūrām ir lineāras (skat. 3.10. att), kas, neskatoties, ka viens kontakts ar grafēnu ir veidots mehāniski satuvinot virsmas, norāda uz labi izveidotiem omiskiem kontaktiem starp grafēna slāņiem un Bi_2Se_3 nanostrukturētiem pārklājumiem. Savukārt, no voltampērlīknēm ir redzams, ka elektriskā vadītspēja saaugušajām Bi_2Se_3 nanoplāksnītēm, kas orientētas dažādos virzienos pret grafēna pamatnes virsmu, ir zemāka nekā tām, kas orientētas horizontāli. Tas varētu būt skaidrojams ar to, ka izveidotajā mehāniskajā kontaktā elektriskā kontaktā dominē nehorizontāli orientētas nanoplāksnītes ar grafēna slāņiem, kā rezultātā samazinās kontakta laukums salīdzinot ar mehāniskā kontakta laukumiem starp grafēnu un horizontāli orientētām nanoplāksnītēm.

Termoelektriskos mērījumus veica radot temperatūras gradientu, augšējo grafēna elektrodu noturot istabas temperatūrā (+24 °C), bet apakšējo – sildot no istabas temperatūras līdz +40 °C. Nanostrukturās gradienta ietekmē radītais spriegums tika mērīts līdz piesātinājuma sasniegšanai. Tad sistēmai ļāva dabiski atdzist.



3.11. att. Sprieguma līknes, kas ģenerētas no horizontāli orientētām un orientētām dažādos virzienos Bi_2Se_3 nanostrukturām grafēns/ Bi_2Se_3 /grafēns slāņainā sistēmā, tām pieliekot temperatūras gradientu (a) un iedarbojoties ar infrasarkanā starojumu (b)

3.11.a attēlā ir parādītas izveidoto slāņaino G/ Bi_2Se_3 /G struktūru ģenerētais spriegums, kas rodas struktūras sildot no ārpusē un tādējādi veidojot 16 °C temperatūras gradientu (reālais temperatūras gradients gar Bi_2Se_3 nanostrukturām var būt mazāks siltuma izkliedes dēļ kvarca pamatnēs) aptuveni 20 s (attēlots kā taisnstūris 3.11.a attēlā). Slāņainā struktūra, kas veidota no grafēna elektrodiem un dažādos virzienos orientētām Bi_2Se_3 nanoplāksnītēm, temperatūras gradienta ietekmē ģenerēja 1100 μV spriegumu, kas ir gandrīz 2 reizes lielāks nekā spriegums, kuru tādos pašos apstākļos ģenerēja G/ Bi_2Se_3 /G struktūra, veidota no horizontāli orientētām plāksnītēm (600 μV), norādot uz dažādos virzienos orientētu struktūru lielāku efektivitāti.

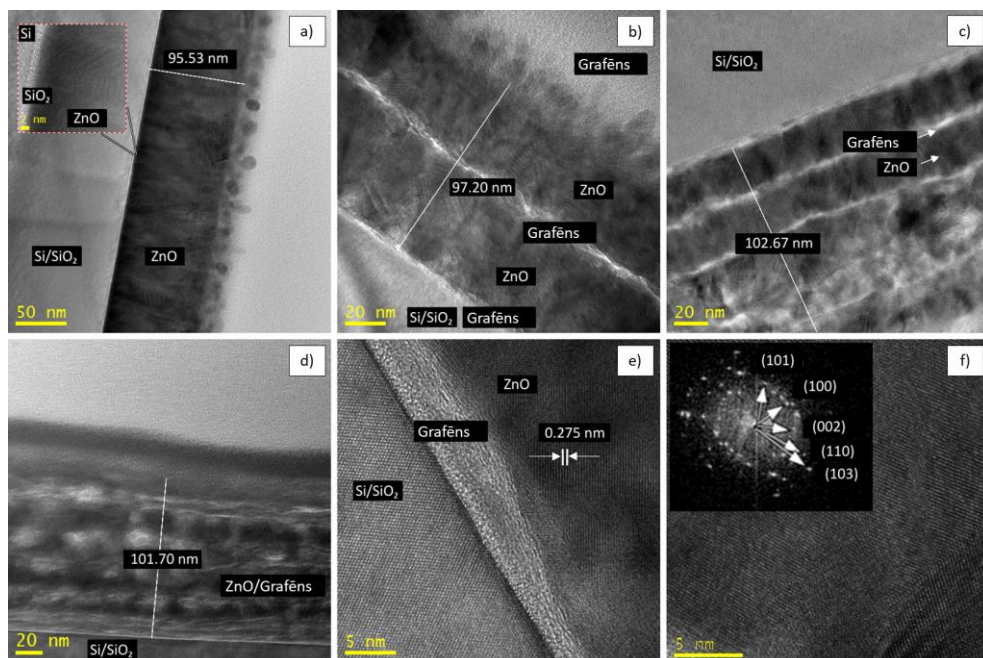
Līdzīgi termoelektriskajai reakcijai uz tiešo termisko iedarbību, dažādos virzienos orientētas Bi_2Se_3 struktūras uzrādīja ap 1,5 reižu intensīvāku reakciju uz IR starojumu nekā horizontāli orientētas Bi_2Se_3 struktūras (skat. 3.11.b att), t.i. 80 μV un 55 μV attiecīgi. Tādējādi G/ Bi_2Se_3 /G slāņainu struktūru, kas veidotas no dažādos virzienos orientētām nanoplāksnītēm, būtiskā termoelektriskā efektivitāte un intensīvā atbildes reakcija uz IR starojumu pierāda šādu slāņaino struktūru lielāku efektivitāti pielietojumiem termoelektriskās ierīcēs un IR sensoros.

3.2. Grafēns/ZnO nanolamināti pielietojumiem sensoros

3.2.1. Grafēns/ZnO nanolaminātu struktūra

Šīs nodaļas pētījuma rezultāti ir aprakstīti 6. un 7. rakstā.

No grafēna slāņiem un dažāda biezuma ZnO plānām kārtiņām (sākot no 10 nm līdz 100 nm) tika izveidotas “sviestmaizes” tipa daudzslāņu nanostruktūras jeb nanolamināti. Iegūtie paraugi tālāk tekstā tiek apzīmēti ar formulu $G_{x,L}ZnO_{y,nm}$, kur x atbilst grafēna slāņu (L) skaitam nanolaminātā un y – individuālā ZnO slāņa biezumam nanometros.



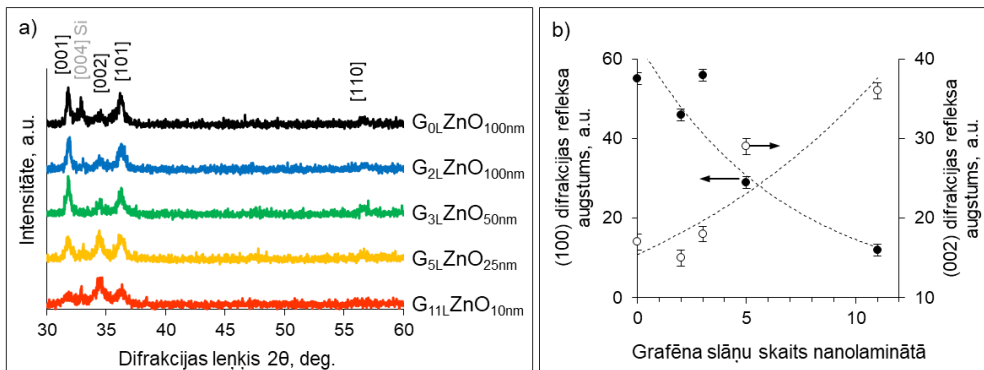
3.12. att. Nanolaminātu šķersgriezumu augstas izšķirtspējas TEM attēli: a) ZnO slānis uz Si virsmas jeb $G_{0L}ZnO_{100nm}$, b) $G_{3L}ZnO_{50nm}$, c) $G_{5L}ZnO_{25nm}$, d) $G_{11L}ZnO_{10nm}$, e) Si/SiO₂-grafēns-ZnO robežvirsmas, f) ZnO starpslānis $G_{11L}ZnO_{10nm}$ nanolaminātā un tā FFT attēls (ielīme)

G/ZnO nanolaminātu augstas izšķirtspējas TEM attēli parādīja, ka ir realizēta secīga grafēna un ZnO slāņu maiņa (skat. 3.12.a-d att.). TEM attēlos var redzēt, ka izmantotā silīcija plāksnītes ir pārklātas ar aptuveni 2 nm biezu dabīgā silīcija oksīda (SiO₂) kārtiņu (skat. 3.12.a att.). Visiem iegūtajiem G/ZnO nanolaminātiem pēc TEM attēliem noteiktais kopējais biežums ir ap 100 nm. Katrā analizējamā nanostruktūrā individuālo ZnO starpslāņu

biezums ir konstants un atkārtojams. Taču palielinot grafēna slāņu skaitu un attiecīgi samazinot ZnO starpslāņu biežumu, nanolaminātu gludums pasliktinās (skat. 3.12.c, d att.), kas ir saistīts ar nanolaminātu virsmas raupjuma palielināšanos.

Pēc TEM attēla noteiktais starpplakņu attālums ZnO starpslānī ir 0,275 nm (skat. 3.12.e att.), kas atbilst ZnO heksagonālā kristālrežģa (100) plaknei. Savukārt, pēc FFT attēla (skat. 3.12.f att.) noteiktās (100), (002), (101), (110) un (103) kristālografiskās plaknes norāda uz ZnO slāņu polikristāliskumu.

Iegūtajos G/ZnO nanolaminātu XRD ainās, (skat. 3.13.a att.) ir redzami difrakcijas refleksi pie $2\theta = 31,80^\circ$; $34,54^\circ$; $36,16^\circ$ un $56,32^\circ$, kas, attiecīgi, atbilst (100), (002), (101) un (110) ZnO heksagonālā kristālrežģa kristalogrāfiskajām plaknēm, kas savukārt ideāli sakrīt ar TEM rezultātiem. ZnO (103) plaknes difrakcijas reflekss, kas redzams FFT attēlā (skat. 3.12.f att.), netiek novērots rentgendifraktogrammās mērīšanas diapazona ierobežojuma dēļ ((103) plaknes difrakcijas refleksa pozīcija ir pie $2\theta = 62,7^\circ$).⁴³ Difraktogrammās novērotais difrakcijas reflekss pie $2\theta = 32,95^\circ$ atbilst silīcija substrāta (004) kristālografiskajai plaknei.



3.13. att. Rentgendifraktogrammas ZnO plānai kārtīņai un grafēns/ZnO nanolaminātiem (a) un līknes, kas parāda difrakcijas refleksu (100) plaknes (pamata y-ass) un (002) plaknes (sekundārā y-ass) intensitātes maiņu atkarībā no grafēna slāņu skaita grafēns/ZnO nanolaminātā (b)

No XRD ainām aprēķinātās ZnO kristālrežģa parametri ir $a = 0,325$ nm un $c = 0,519$ nm, kas labi sakrīt ar ZnO kristālrežģa parametriem ($a = 0,325$ nm un $c = 0,521$ nm).⁴³ Starpplakņu attālums, noteikts pēc FFT attēla ZnO starpslānim, labi korelē ar XRD datiem (skat. 3.12.f un 3.13.a att.). ZnO

starpstlāņu biezuma samazinājums nanolaminātos neietekmē ZnO kristālrežģa parametrus, kas labi saskan ar iepriekš aprakstītajiem dažāda biezuma ZnO plāno kārtiņu, sintezētu ar ALD metodi, kristālrežģa parametriem.³²

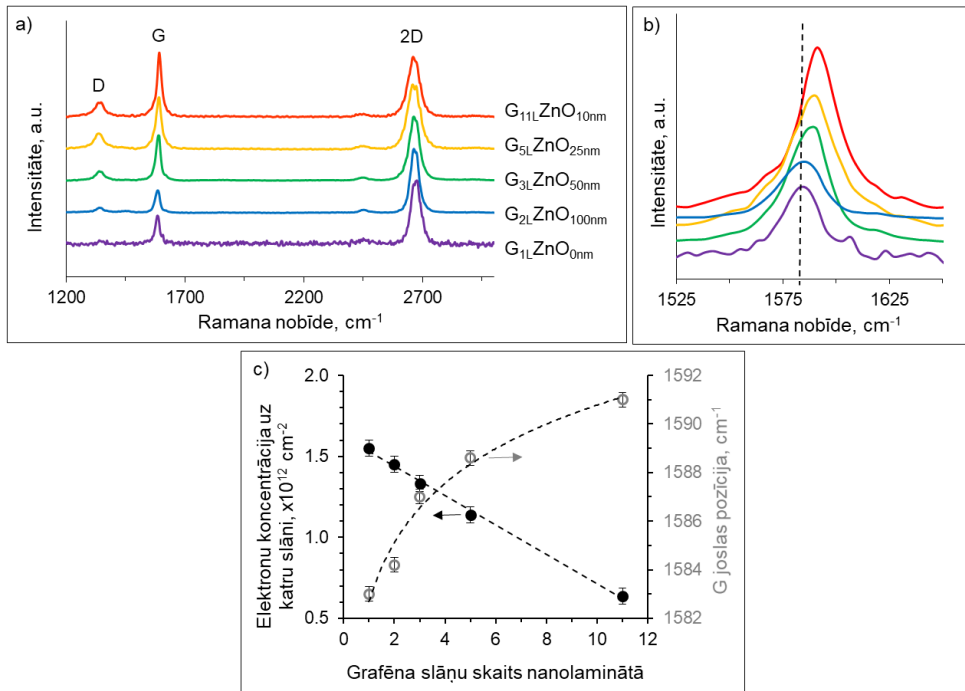
Pretstatā ZnO plānām kārtiņām, sintezētām ar ALD uz Si/SiO₂ pamatnēm,³² un Al₂O₃/ZnO nanolaminātiem,²⁰ kuros augšanas pāreja no amorfā uz kristālisko tika novērota ZnO slāņiem ar biežumiem lielākiem par 25 un 10 nm attiecīgi, iegūtajos G/ZnO nanolaminātos pat 10 nm biežām ZnO kārtiņām novērojama kristāliskā struktūra (skat. XRD un TEM datus G_{11L}ZnO_{10nm} 3.13a, 3.12f att.).

Pēc difrakcijas refleksu intensitātēm XRD ainās (skat. 3.13.a, b att.) var redzēt, ka 10 un 25 nm biežiem ZnO starpslāņiem dominē [002] augšanas virziens, bet, palielinot ZnO starpslāņa biežumu līdz 50 nm, kā arī 100 nm plānajai ZnO kārtiņai, kas sintezēta uz Si/SiO₂ pamatnes, [100] un [101] augšanas virzieni sāk ievērojami dominēt pār [002] un [110] augšanas virzieniem. Iespējams, ka grafēna pamatnes G/ZnO nanolaminātos veicina ZnO pārejas kristāliskā slāņa veidošanos [002] augšanas virzienā, kas varētu būt saistīts ar ļoti līdzīgiem grafēna un ZnO kristālrežģiem (to režģu parametru starpība ir <5%).⁹ Palielinot ZnO starpslāņa biežumu līdz 50 nm, par dominējošiem kļūst [100] un [101] augšanas virzieni, kuri tiek uzskatīti par ātrajiem augšanas virzieniem.⁴⁴ Šie rezultāti parāda grafēna substrāta priekšrocību gadījumos, kad ir nepieciešams sintezēt ultraplānas kristāliskas ZnO plānās kārtiņas.

Lai novērtētu iespējamo grafēna deformāciju (t.i. spriegumu)⁴⁵ G/ZnO nanolaminātos un lādiņu pārnesei caur grafēna-ZnO robežvirsmu, tika uzņemti Ramana spektri (skat. 3.14.a att.). Visos G/ZnO nanolaminātos, kā arī tīram grafēna monoslānim ir redzamas grafēnam raksturīgās G (1583 cm⁻¹) un 2D (2671 cm⁻¹) joslas, kas attiecīgi ir saistītas ar pamata un sekundārām sp²-hibridizētā oglekļa vibrācijām.⁴⁶ Abas G un D joslu formas pēc ALD nogulsnešanas saglabājas šauras, kas liecina par to, ka ZnO slāņu ALD sintēzes laikā grafēna oksidēšanās par grafēna oksīdu⁴⁷ nenotika un grafēna kvalitāte pēc daudzslāņu struktūras izveidošanās ir saglabājusies.

Grafēna 2D pret G joslu intensitātes attiecība (I_{2D}/I_G) ir lielāka par 2 (skat. 3.1. tab., G_{1L}ZnO_{0nm}), kas apstiprina tā monoslāņa struktūru.⁴⁸ Novērotā zemas intensitātes D josla (1350 cm⁻¹) liecina par nenozīmīgu strukturālo defektu skaitu monoslānī, tipisku CVD grafēnam.⁴⁹ Uz grafēna sintezējot dažāda biezuma ZnO kārtiņas, I_D/I_G joslu attiecība mēreni

palielinās no 0,1 grafēna monoslānim līdz $\sim 0,22$ G/ZnO nanolaminātiem (skat. 3.1. tab.), kas liecina, ka, salīdzinot ar citām sintēzes metodēm (piemēram, uzputināšana ar radiofrekvences magnetronu, kur tipiski pēc ZnO uzklāšanas uz grafēna ir novērojams I_D/I_G attiecības palielinājums līdz pat 1),⁵⁰ ZnO slāņu uznešana ar ALD tehniku neizraisa nozīmīgu grafēna struktūras bojājumu.



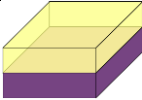
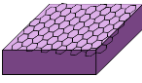
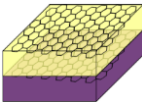
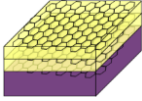
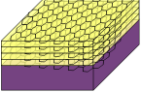
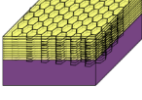
3.14.att. Ramana spektri grafēnam un G/ZnO nanolaminātiem (a), G joslas nobīžu palielinājums (b), līknes G joslas nobīdei (sekundārā y ass) un lādiņam uz grafēna monoslāņa (pamata y ass) atkarībā no grafēna slāņu skaita G/ZnO nanolaminātos (c)

G/ZnO nanolaminātu Ramana spektros I_{2D}/I_G attiecība samazinās no 2,68 nanolaminātam ar diviem grafēna slāņiem G_{2L}ZnO_{100nm} līdz 1,33 un 1,20 G_{3L}ZnO_{50nm} un G_{5L}ZnO_{25nm} struktūrām, kam attiecīgi ir trīs un pieci grafēna slāņi, un līdz 0,87 G_{11L}ZnO_{10nm} nanolaminātam ar 11 grafēna slāņiem (skat. 3.1. tab.). Šādas izmaiņas I_{2D}/I_G attiecībās varētu būt saistītas ar tādiem procesiem kā, piemēram, uzlādēšanās lādiņu pārnese caur robežvirsmu un mehāniskais spriegums.^{45, 51} Mehāniskais spriegums G/ZnO nanolaminātos var rasties van der Vālsa mijiedarbības rezultātā⁴⁴ starp grafēnu un silīcija substrātu (pirmajā/apakšējā grafēna slānī) un starp grafēna un ZnO (002)

kārtiņu tas var rasties kristālrežģu atšķirības, kā arī nanolaminātu raupjuma palielinājuma dēļ (nākamajos grafēna slāņos nanolaminātā). Tomēr mehāniski spriegotam grafēnam raksturīgā G un/vai 2D joslu sarkanā nobīde (novērota par 30–50 cm⁻¹ 0,5 % spriegojuma izmaiņu gadījumos)⁴⁵ iegūtajos Ramana spektros nav novērota. 2D joslu pozīcija ir nemainīga, bet G joslu pozīcijas nobīdās uz pretējo, zilo, pusi (skat. 3.14. a, b att.). Tas liecina, ka G/ZnO nanolaminātos grafēna starpslāņi nav pakļauti nozīmīgam mehāniskam spriegumam un izmaiņas joslu pozīcijās un G pret 2D joslu intensitātes attiecībās, visticamāk, ir saistītas ar lādiņa izmaiņām grafēna monoslānī.

3.1. tabula

Joslu attiecības tīram grafēna slānim un grafēns/ZnO nanolaminātiem, aprēķinātas pēc Ramana spektriem

Paraugs	Schematisks attēlojums	Katra ZnO starpslāņa biezums (nm)*	Grafēna slāņu skaits (gab)	ZnO slāņu skaits (gab)	I _{2D} /I _G	I _D /I _G
Si/ZnO jeb G _{0L} ZnO _{100nm}		100 ± 5	0	1	–	–
Si/G jeb G _{1L} ZnO _{0nm}		–	1	0	2,18	0,10
G _{2L} ZnO _{100nm}		100 ± 5	2	1	2,68	0,22
G _{3L} ZnO _{50nm}		50,0 ± 1,4	3	2	1,33	0,20
G _{5L} ZnO _{25nm}		25,0 ± 0,5	5	4	1,20	0,24
G _{11L} ZnO _{10nm}		10,0 ± 0,3	11	10	0,87	0,21

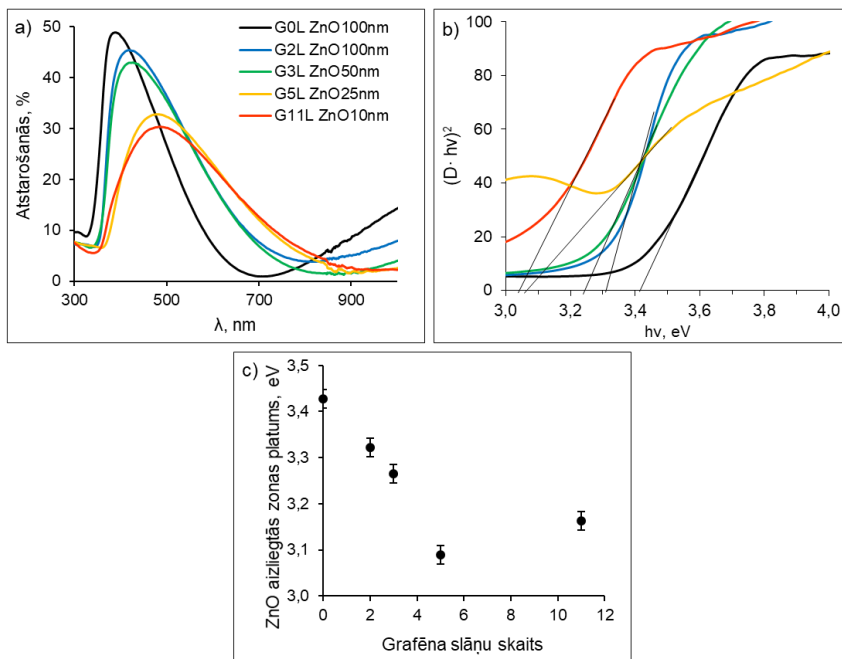
Par grafēna uzlādēšanos, kas saistīta ar lādiņu pārnesi caur grafēns-ZnO robežvirsmu, liecina arī Ramana spektros novērotais G joslas pozīcijas nobīdes pieaugums uz zilo pusi ⁵² līdz ar grafēna slāņu skaita pieaugumu un attiecīgi ZnO starpslāņu biezuma samazinājumu (skat. 3.14.b att.). Elektroniem pārejot no ZnO slāņiem uz grafēnu, grafēns tiek negatīvi uzlādēts, savukārt ZnO slāņos pie grafēna virsmas veidojas iztukšotais slānis, t.i. apgabals, nabadzīgs ar elektroniem.

Lai noteiktu lādiņa lielumu grafēna monoslānī G/ZnO nanolaminātos balstoties uz literatūrā⁵¹ aprakstītajām G joslas nobīdēm atkarībā no elektronu koncentrācijas grafēna monoslānī, tika veikts elektronu koncentrācijas novērtējums katrā grafēna slānī. Tika noteikts, ka negatīvais lādiņš katrā grafēna monoslānī lineāri samazinās līdz ar grafēna slāņu skaita palielinājumu un attiecīgi ZnO starpslāņu biezuma samazināšanos (skat. 3.14.c att.). Šāds grafēna lādiņa samazināšanās iemesls varētu būt saistīts ar ZnO starpslāņu mijiedarbību un slānim pretējās pusēs veidot iztukšošanās slāņu pārklāšanos līdz ar ZnO biezuma samazināšanos, kā arī ar defektu koncentrācijas izmaiņu ZnO slāņos, kas saistīta ar dominējošo kristālografisko augšanas virzienu izmaiņām, mainoties ZnO slāņa biezumam. Šāda lineārā grafēna slāņu uzlādēšanās atkarībā no grafēna slāņu skaita G/ZnO nanolaminātos varētu būt noderīga ar lādiņiem saistītiem pielietojumiem, piemēram, ar grafēna slāņu skaitu variēšanu G/ZnO nanolaminātos iespējams grafēna lādiņu pielāgot pozitīvi lādēto mērķa molekulu selektīvai adsorbēšanai uz grafēna virsmas.

3.2.2. Grafēns/ZnO nanolaminātu optiskās īpašības

Šīs nodaļas pētījuma rezultāti ir aprakstīti 7. rakstā.

Grafēna slāņu skaits un ZnO starpslāņu biezums G/ZnO nanolaminātos ietekmē to optiskās īpašības. Dažādu G/ZnO nanolaminātu iegūtajos atstarošanas spektros ir redzama ZnO absorbcijas malas nobīde no 360 nm uz 400 nm, pieaugot grafēna slāņu skaitam nanolaminātos (skat. 3.15.a att.).



3.15.att. Atstarošanās spektri (a), aizliegtās zonas platuma noteikšana uz absorbcijas malas no atstarošanās spektriem (b), ZnO aizliegtās zonas platuma atkarība no grafēna slāņu skaita (c) G/ZnO nanolaminātiem un ZnO plānai kārtiņai

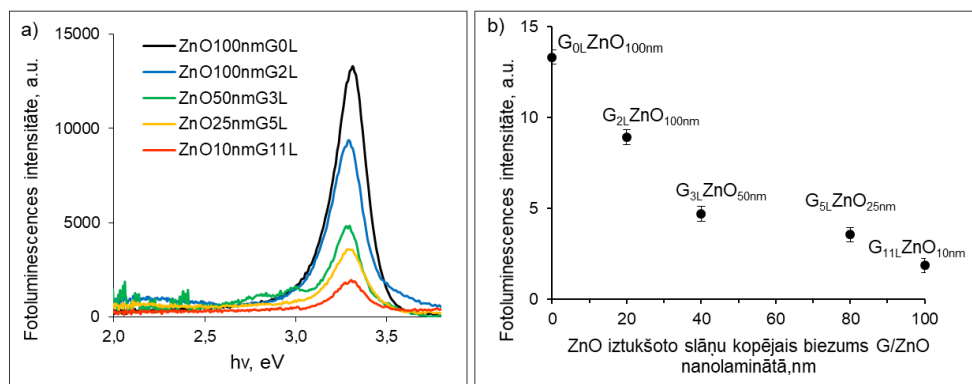
Absorbcijas malas nobīde G/ZnO nanolaminātiem attiecībā pret 100 nm ZnO plānās kārtiņas absorbcijas malu varētu būt saistīta ar optiski aktīvu defektu veidošanos uz grafēna-ZnO robežvirsmas un ZnO graudu robežām. G/ZnO nanolaminātu aizliegtās zonas platums tika aprēķināts, pieņemot, ka absorbcijas mala ir saistīta ar atstarošanos un aizliegtās zonas platumu pēc 3.1. un 3.2. vienādojumiem³²:

$$D = \ln\left(\frac{100}{R}\right) \quad (3.1.)$$

$$(D \cdot hv)^2 \sim (hv - E_g), \quad (3.2.)$$

kur R , D , hv un E_g ir attiecīgi atstarošanās, optiskais blīvums, fonona enerģija un aizliegtās zonas platums. E_g vērtības tika rēķinātas, līknes lineāro daļu ekstrapolējot līdz hv asij. Pielāgošana veikta automātiski, izmantojot Origin 7.0 datorprogrammu (skat. 3.15.b att.).

No atstarošanās spektriem noteiktās ZnO aizliegtās zonas platums samazinās, palielinoties grafēna slāņu skaitam un samazinoties ZnO slāņu biezumam, sākot no 3,42 eV vērtības, kas iegūta tīrai ZnO plānai kārtiņai, līdz 3,10–3,13 eV vērtībai, kas iegūti nanolaminātiem ar pieciem un vairāk grafēna slāņiem (skat. 3.15.c att.). Šāda aizliegtās zonas platuma vērtību izlīdzināšanās ZnO slāņiem ar biezumu zem 25 nm varētu būt saistīta ar to, ka ZnO augšana šādos biežumos [002] kristālogrāfiskās augšanas virzienā dominē pār augšanu pārējos virzienos, ko apstiprina XRD dati (skat. 3.13. att.), un kas nozīmē, ka [002] virzienā augušiem ZnO kristāliem ir samazināta optiski aktīvo defektu koncentrācija.



3.16.att. (a) Fotoluminescences spektri ZnO plānai kārtiņai un G/ZnO nanolaminātiem, (b) G/ZnO nanolaminātu fotoluminescences intensitāte atkarībā no elektronu nabadzīgo slāņu kopsummas ZnO (pieņemot, ka iztukšotā slāņa biezums pie katras grafēns-ZnO robežvirsmas ir 10 nm)

Grafēns/ZnO nanolaminātu PL spektros (skat. 3.16. att.) visiem iegūtajiem paraugiem ir novērots intensitātes maksimums pie $\sim 3,3$ eV (375 nm), kas atbilst ierosināšanas pārējām ZnO.^{32,53} PL pie enerģijām ap 2,4–2,5 eV (skābekļa un cinka vakances, cinka ieslēgumi)⁵⁴, kā arī pie 2,0 eV

(skābekļa ieslēgumi ZnO kārtiņās)⁵⁴ nav novērota ne ZnO plānā kārtiņā, ne G/ZnO nanolaminātos. Iegūtajos PL spektros var skaidri redzēt, ka PL intensitātes signāls samazinās, palielinoties grafēna slāņu skaitam un attiecīgi samazinoties ZnO starpslāņu biezumam G/ZnO nanolaminātos. PL emisija var samazināties vairāku iemeslu dēļ, piemēram, tādu kā negatīvo lādiņu klātbūtni uz grafēna virsmas ar vienlaicīgu skrīninga efektu grafēnā,⁵⁵ fotoinducēto elektronu pāreju un ieslēgšanu grafēnā,^{10, 44} kā arī iztukšotā slāņa ieguldījumu PL samazināšanā līdz ar ZnO slāņa biezuma samazināšanos.²⁰ Uzskaitīto faktoru ietekmē eksitonu luminescence samazinās, palielinoties grafēnu slāņu skaitam un samazinoties ZnO starpslāņu biezumam G/ZnO nanolaminātos.

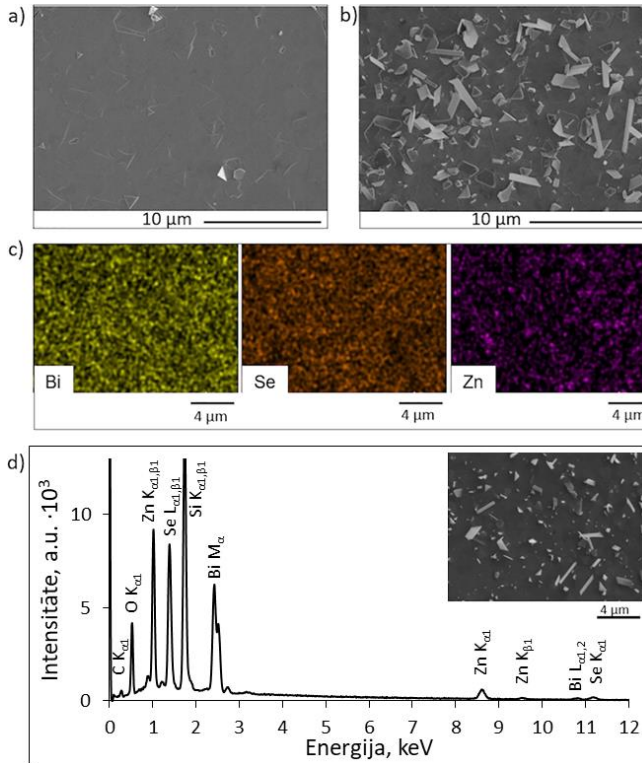
Iztukšotā slāņa biezums, kurā PL varētu tikt pilnībā dzēsta, tika noteikts ar empīrisku linearizāciju kā funkciju no visu iztukšoto slāņu biezumu kopsummas katrā G/ZnO nanolaminātā. Funkcija, kas ir vistuvākā lineārai līknei, tika iegūta, pieņemot, ka ZnO iztukšotā slāņa biezums ir 10 nm pie katras grafēns/ZnO robežvirsmas. Tomēr, kā redzams 3.16. attēlā, PL signāls joprojām tiek detektēts arī tad, kad ZnO starpslāņu biezums starp diviem grafēniem ir 10 nm (skat. 3.16.b att., $G_{11L}ZnO_{10nm}$). Tas var nozīmēt, ka PL samazināšanās nanolaminātos nav saistīta tikai ar nanostrukturācijas dimensijām un ir nepieciešams izveidot komplicētāku modeli G/ZnO slāņaino struktūru optisko īpašību izpratnei.

3.3. Grafēns/Bi₂Se₃/ZnO slāņainās heterostruktūras pielietojumam optoelektroniskās ierīcēs

3.3.1. Kvarcs/Bi₂Se₃/ZnO un grafēns/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūru morfoloģija

Šīs nodaļas pētījuma rezultāti ir aprakstīti 1. rakstā.

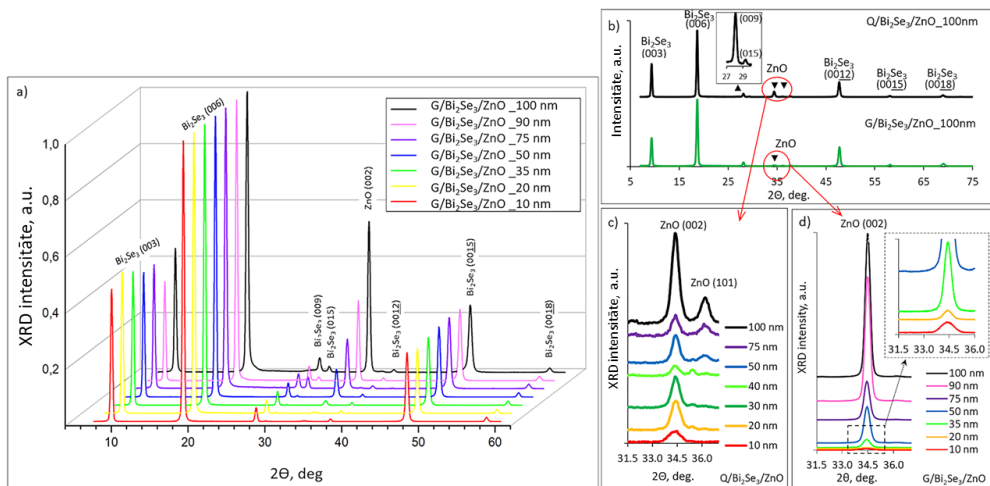
Nogulsnējot dažāda biezuma (10-100 nm) ZnO plānās kārtiņas uz 3.1. nodaļā aprakstītajiem Bi₂Se₃ nanostrukturētajiem pārklājumiem, kas veidoti no saaugušām, dažādos virzienos orientētām nanoplāksnītēm uz kvarca (Q) un no horizontāli orientētām nanoplāksnītēm uz grafēna (G) (skat., attiecīgi 3.1.b un 3.3.b att.). Sintezētās heterostruktūras attiecīgi tika apzīmētas kā Q/Bi₂Se₃/ZnO un G/Bi₂Se₃/ZnO.



3.17.att. SEM virsmas attēli ~110–130 nm bieziem Bi₂Se₃ nanostrukturētiem pārklājumiem, pārklātiem ar 50 nm ZnO plāno kārtiņu: a) G/Bi₂Se₃/ZnO, b) Q/Bi₂Se₃/ZnO, c) SEM-EDX elementu kartēšanas piemērs, d) EDX spektrs Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrai

Izveidoto heterostruktūru SEM-EDX elementu kartēšanas attēli liecina, ka ar ALD nogulsnētas ZnO kārtiņas vienmērīgi pārklāj Bi_2Se_3 virsmu (skat. 3.17.c att.), atkārtojot to struktūru. Kā jau tika aprakstīts 3.1. nodaļā $\text{G}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūru Bi_2Se_3 pārklājums pārsvarā sastāv no saaugušām, horizontāli orientētam nanoplāksnītēm un $\text{Q}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūru Bi_2Se_3 nanostrukturēts pārklājums satur daudz plāksnišu, kas orientētas dažādos leņķos attiecībā pret substrāta virsmu (skat. 3.17.a, b att.).

Pēc ZnO uznešanas uz Bi_2Se_3 virsmas Bi un Se saturs noteikts pēc EDX mērījumiem izveidotajās $\text{G}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ un $\text{Q}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūras ir attiecīgi (39 ± 3) at.% un (61 ± 3) at.%, kas mērījumu kļūdas robežās atbilst stehiometriskajam Bi_2Se_3 savienojumam (skat. 3.17.d att.). Tas nozīmē, ka zemas temperatūras ($100\text{ }^\circ\text{C}$) ZnO ALD neizjauc sintezēto Bi_2Se_3 nanostrukturēto uzbūvi. Arī rentgendifraktogrammās (skat. 3.18.a, b att.) nav detektēti difrakcijas refleksi, kas atbilst citiem Bi un Se savienojumiem (piemēram, Bi_4Se_3 , Bi_3Se_4) vai citiem blakusproduktiem, kas varētu rasties ZnO ALD nogulsnešanās procesā uz Bi_2Se_3 (piemēram, ZnSe).⁵⁶



3.18. att. Rentgendifraktogrammas heterostruktūrām (a) $\text{G}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ ar ZnO kārtiņu biezumu 10–100 nm, (b) $\text{G}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ un $\text{Q}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ ar 100 nm biezo ZnO kārtiņu, (c, d) XRD ainās palielināts attēls ZnO difrakcijas refleksu diapazonā – $\text{Q}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ (c) un $\text{G}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ (d) ar dažādiem ZnO kārtiņu biezumiem

G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūru XRD ainās ir detektēti tādi paši Bi₂Se₃ atbilstošie refleksi, kā aprakstīts 3.1.2. apakšnodaļā (skat. 3.18.b un 3.7. att.). Uz kvarca pamatnes ir detektēts lielākas intensitātes $2\Theta = 29,36^\circ$ reflekss nekā uz grafēna, kas ir saistīts ar lielāku Bi₂Se₃ nehorizontāli orientēto nanoplāksnīšu daudzumu uz kvarca pamatnes.

No XRD ainām aprēķinātās ZnO kristālrežģa parametri ir $c = (0,521 \pm 0,014)$ nm un $d = (0,261 \pm 0,005)$ nm abu tipa paraugiem – gan G/Bi₂Se₃/ZnO, gan Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām. Šādas kristālrežģa parametru vērtības saskan ar ALD 100 nm plānas ZnO kārtiņas, kas uzklāta uz Si pamatnes, kristālrežģa parametriem ($c = 0,5213$ nm un $d = 0,2606$ nm).²⁰

Iegūtājās XRD ainās detektētie difrakcijas refleksi ZnO kārtiņām ar 10 nm biezumu liecina par 10–100 nm plāno ZnO kārtiņu augsto kristāliskumu izveidotajās G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās, salīdzinot ar Si/ZnO kārtiņām, kurās pāreja no amorfā uz kristālisko stāvokli tika detektēta kārtiņām ar biezumu sākot no 50 nm.³² Visām G/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām ir detektēts tikai viens ZnO atbilstošais difrakcijas reflekss - atbilstošs (002) kristālogrāfiskajai plaknei (skat. 3.18.d att., $2\Theta = 34,38^\circ$). Tas liecina par ZnO graudu augšanu vienā virzienā uz G/Bi₂Se₃ substrāta, kas ievērojami atšķiras no ALD ZnO augšanas uz Si, uz kura veidojas polikristāliskas plānas kārtiņas ar trim difrakcijas refleksiem, kas atbilst (100), (002) un (101) plaknēm.³²

Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām ZnO (002) plaknes reflekss ir dominējošs visiem pētītajiem ZnO kārtiņas biežumiem, taču tā intensitāte ir zemāka nekā G/Bi₂Se₃/ZnO paraugos. Viens no tipiskiem polikristāliskās ALD uz Si pamatnes ZnO plānās kārtiņas difrakcijas refleksiem, kas atbilst (101) kristālogrāfiskajai plaknei, ir detektēts Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām ar ZnO biezumu lielāku par 50 nm (skat. 3.18.c att.). Atšķirībā no G/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām, kur ZnO kārtiņai ir novērojams tikai viens graudu augšanas virziens, ZnO augšana uz Q/Bi₂Se₃ pamatnēm notiek vienā virzienā līdz 50 nm kārtiņas biežumam, bet pie lielākiem biežumiem ZnO augšana notiek arī (101) virzienā, kas raksturīgs Si/ZnO plānām kārtiņām. Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūru XRD ainās nenovēro ZnO plānām kārtiņām uz Si virsmas raksturīgo otra galvenā augšanas virziena (100) difrakcijas refleksa maksimumu, kas liecina par to, ka ZnO augšanas mehānisms ir tāds pats, kā G/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām (augšana vienā virzienā). Zemākās intensitātes (002) reflekss nekā G/Bi₂Se₃/ZnO un (101) refleksa klātie

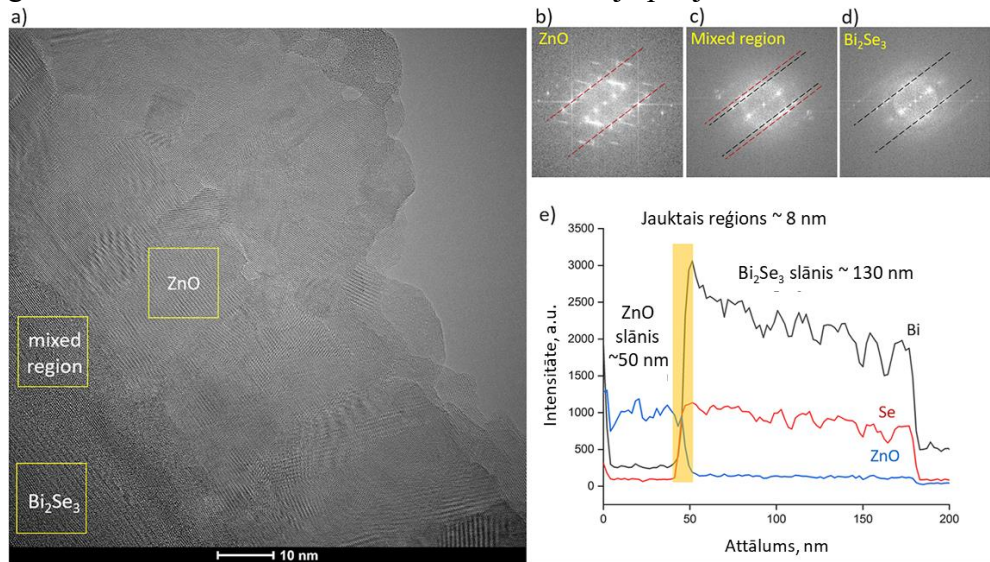
Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās var būt saistīta ar Q/Bi₂Se₃ pamatnes morfoloģiju, kas veicina ZnO kārtiņu augšanu ne tikai paralēli kvarca virsmai, bet arī dažādos leņķos, t.i. uz dažādos leņķos orientētām Bi₂Se₃ nanoplāksnītēm.

Augstas izšķirtspējas TEM un FFT attēli (skat. 3.19. a-d att.) apstiprina ZnO kristālisko graudu orientāciju dažādos virzienos Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrā ar ZnO kārtiņas biezumu 50 nm. EDX analīze Q/Bi₂Se₃/ZnO parauga šķērsgrīzumam (skat. 3.19.e att.) atklāj arī aptuveni 8 nm plānu pārejas slāni Bi₂Se₃/ZnO robežvirsmā.

No ZnO (002) difrakcijas refleksiem Q/Bi₂Se₃/ZnO un G/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūru XRD ainās pēc Šērera (*Scherrer*) vienādojuma⁵⁷ tika aprēķināti aptuvenie kristālisko graudu lielumi:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (3.3.)$$

kur λ – rentgenstaru viļņa garums, β – integrālais pusplatums, θ – difrakcijas leņķis. Ņemot vērā to, ka pēc TEM datiem (skat. 3.19. att.) ZnO kristālisko graudu forma ir nesfēriska, K faktora vērtība šajā pētījumā ir vienāda ar 0,9.



3.19. att. (a) Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūras ar 50 nm biezu ZnO kārtiņu šķērsgrīzuma augstas izšķirtspējas TEM attēls, (b-d) FFT attēli ZnO, Bi₂Se₃/ZnO robežvirsmas pārejās slānim un Bi₂Se₃ pārklājumam, kas iegūti no TEM attēlā iezīmētajiem laukumiem, (e) EDX līnijas skenējums Q/Bi₂Se₃/ZnO (50 nm) parauga šķērsgrīzumam

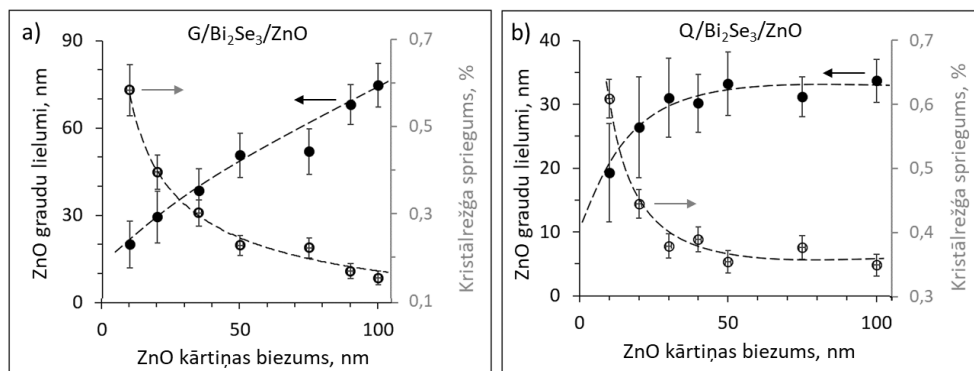
Kristālrežģa spriegums ε cinka oksīdam tika aprēķināts pēc 3.4. vienādojuma⁵⁷:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)} \quad (3.4.)$$

Graudu lieluma un sprieguma lielākai precizitātei aprēķinos tika ņemta vērā instrumentālā līnijas paplašināšanās. Līnijas paplašināšanās korekcija tika aprēķināta pēc 3.5. vienādojuma:

$$\beta = [(\beta_{\text{izmerītais}})^2 - (\beta_{\text{instrumentu}})^2]^{1/2} \quad (3.5.)$$

Jāatzīmē, ka pat ņemot vērā instrumentālo paplašināšanos, noteiktajiem graudu lielumiem precizitāte var būt 10–15 %. Tādēļ noteiktie graudu lielumi ir izmantoti tikai, lai noteiktu galvenās izmaiņu tendences atkarībā no ZnO kārtiņas biezuma un pamatnes veida, nevis pašus graudu izmērus. Pēc 3.3.–3.5. vienādojuma iegūtās sakarības starp graudu lielumu, spriegumu un ZnO kārtiņas biežumu Q/Bi₂Se₃/ZnO un G/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūras ir redzamas 3.20. attēlā.



3.20. att. ZnO graudu lieluma (pamata y ass, pildītie aplīši) un kristālrežģa sprieguma (sekundārā y ass, tukšie aplīši) atkarība no ZnO kārtiņas biezuma: a) G/Bi₂Se₃/ZnO un b) Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūras

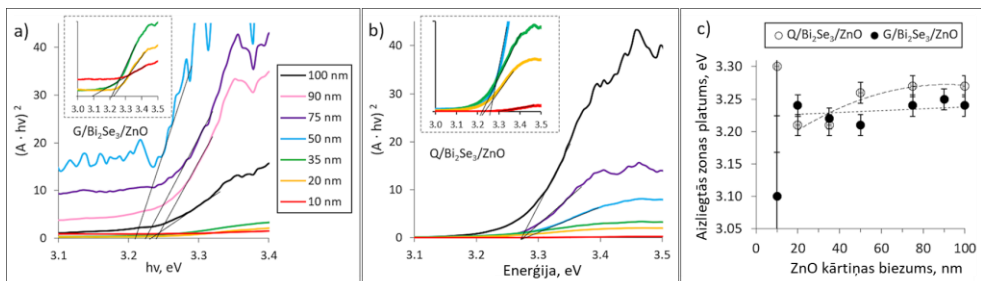
G/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām (skat. 3.20.a att.) ir novērots gandrīz lineārs graudu lieluma pieaugums līdz ar ZnO kārtiņas biezuma pieaugumu. Tajā pašā laikā kristālrežģa spriegums līdz ar kārtiņas biezuma pieaugumu samazinās no 0,6 % līdz 0,15 %. Tas liecina par ZnO kristāliskās struktūras uzlabošanos, pieaugot ZnO kārtiņas biežumam. Savukārt Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās kristālrežģa sprieguma samazināšanās un graudu izmēru

palielināšanās līdz ar kārtiņas biezuma pieaugumu ir novērota tikai paraugiem ar ZnO kārtiņu biezumu, mazāku par 30 nm (skat. 3.20.b att.). Virs šī biezuma graudu lielums Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās vidēji ir 30 nm, un tas praktiski nemainās palielinoties uzklātā ZnO kārtiņas biezumam, kas sakrīt ar augstas izšķirtspējas TEM attēlos redzamo ZnO graudu lielumiem (skat. 3.19.a att.). Mazāks vidējais ZnO graudu lielums, visticamāk, ir saistīts ar Q/Bi₂Se₃ substrātu virsmas morfoloģiju. Kad ZnO kārtiņas aug uz Bi₂Se₃ nanoplāksnītēm, kas orientētas dažādos leņķos, ZnO graudi sāk traucēt cits citam, tādējādi kavējot lielāku graudu izveidošanos. Šāda starpība starp ZnO graudu lielumiem G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās var radīt lielāka daudzuma optisko defektu veidošanos uz ZnO graudu robežām Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās.

3.3.2. Grafēns/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūru optiskās īpašības

Šīs nodaļas pētījuma rezultāti ir aprakstīti 1. rakstā.

ZnO kārtiņu aizliegtās zonas vērtības G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās tika noteiktas grafiski pēc sakarībām 3.1. un 3.2. vienādojumiem (skat. 3.21.a, b att.).



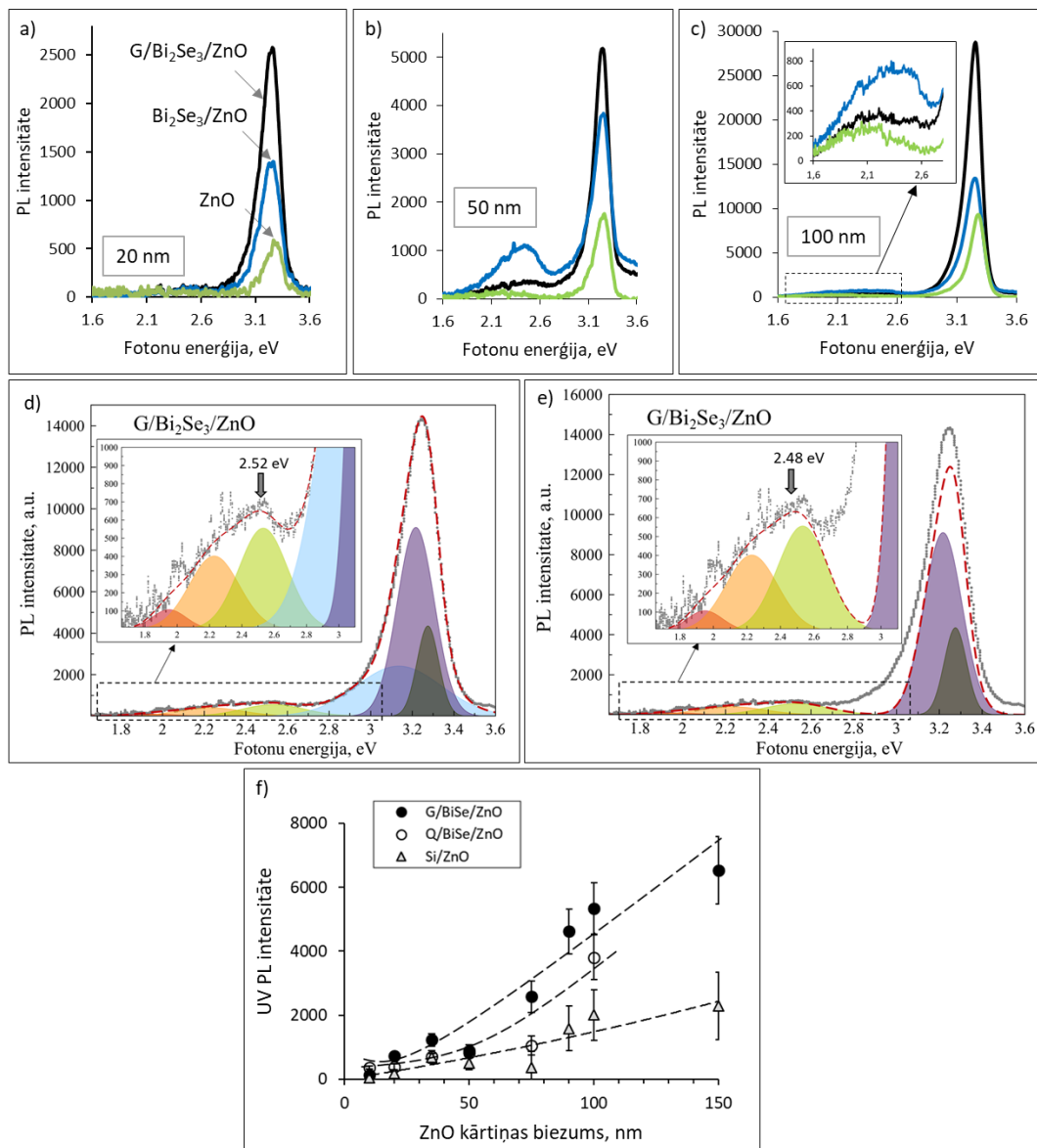
3.21. att. Dažāda biezuma ZnO kārtiņu aizliegtās zonas platuma noteikšana no absorbcijas spektriem: a) G/Bi₂Se₃/ZnO, b) Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām, c) aizliegtās zonas vērtības atkarība no ZnO kārtiņas biezuma G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās

ZnO kārtiņu aizliegtās zonas vērtības, kas noteiktas pēc absorbcijas spektriem, variē no 3,21 līdz 3,27 eV Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās un no 3,21 līdz 3,25 eV G/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās (skat. 3.21.c att.). Jāatzīmē,

ka aizliegtās zonas vērtības 10 nm ZnO kārtiņām nav ņemtas vērā tālākā analizē to noteikšanas zemās precizitātes dēļ.

Iegūtās G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO cinka oksīda aizliegtās zonas vērtības sakrīt ar iepriekš minētajām aizliegtās zonas vērtībām ZnO plānajām kārtiņām uz Si pamatnes (3,2 eV),^{32, 58} bet ir zemākas par raksturīgo aizliegtās zonas vērtību ZnO monokristālam (3,37 eV).⁵⁹ Šāda aizliegtās zonas sarkanā nobīde ZnO kārtiņām Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās no aizliegtās zonas platuma monokristālos varētu būt saistīta ar lielāku optisko defektu, tādu kā Zn un O vakances, Zn ieslēgumi, kas veidojas tuvu Bi₂Se₃/ZnO robežvirsmi, kā arī uz ZnO graudu robežām, daudzumu. Šādi defekti var veidot sekus stāvokļus tuvu vadītspējas un valences zonām,^{20, 32, 60-61} kas var veicināt aizliegtās zonas platuma samazinājumu.

PL spektros, kas mērīti G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām un ZnO plānajām kārtiņām uz silīcija pamatnēm ar tādiem pašiem ALD ZnO kārtiņas biežumiem, ir detektēti divi maksimumi (skat. 3.22. a-c att.) – šaurs, intensīvs pie ~3,2 eV un plats, centrēts pie 2,3-2,4 eV. Šo spektru sadalīšana komponentēs pēc Gausa metodes (skat. 3.22.d att.) atklāj divas PL joslas ar maksimumiem pie 3,24 eV un 3,30 eV, abas saistītas ar ZnO eksitonu luminiscenci, un četras PL joslas, kas ir saistītas ar defektiem, tādiem kā neitrālā cinka ieslēgumi (josla ar maksimumu ~3,11 eV), stipri jonizētas skābekļa un cinka vakances (josla ar maksimumu ~2,5 eV), divkārti jonizētā skābekļa vakances (~2,23 eV) un skābekļa ieslēgumi (~1,96 eV).^{30, 62} 3.22.d attēlā redzams, ka emisijas josla, kas ir atbilstoša neitrālām cinka vakancēm (~3,11 eV), ievērojami ietekmē abu kopējo eksitonu un defektu PL joslu maksimumus. Parasti šī josla netiek atdalīta no kopējām ZnO eksitonu un ar defektiem saistīto PL joslām. Lai analizētu PL joslu komponentu dinamiku, šajā pētījumā defektu emisijas josla pie ~3,11 eV no kopējās intensitātes ir izslēgta (skat. 3.22.e att.) un tālāk eksitonu PL intensitātes izmaiņas tika analizētas balstoties uz joslām ar maksimumiem ~3,24 un ~3,30 eV, bet ar defektiem saistītās PL izmaiņas - balstoties uz joslām ar maksimumiem ~1,96, ~2,23 un ~2,5 eV.

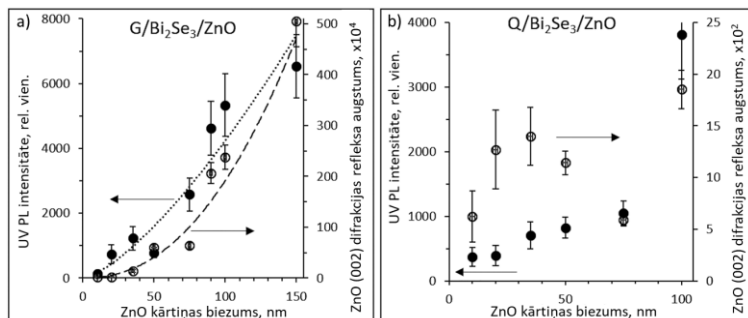


3.22. att. Fotoluminescences spektri G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām un salīdzināšanai – ZnO kārtiņām uz Si, ar ZnO kārtiņu biezumiem: a) 20 nm, b) 50 nm, c) 100 nm. d) Piemērs G/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūras PL spektra sadalīšanai komponentēs un e) šī spektra sadalīšana komponentēs, izslēdzot 3,11 eV joslas ieguldījumu kopējā joslas intensitātē. f) Eksitonu PL intensitātes (ar izslēgto 3,11 eV joslas ieguldījumu kopējā joslas intensitātē) atkarībā no ZnO kārtiņas biezuma G/Bi₂Se₃/ZnO, Q/Bi₂Se₃/ZnO un Si/ZnO paraugos

ZnO eksitonu luminiscences joslas intensitāte G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās pie visiem pētītajiem ZnO kārtiņu biezumiem ir ievērojami lielāka, salīdzinot ar Si/ZnO plānām kārtiņām (attiecīgi ~3,3 un ~1,7 reizes, skat. 3.22.f att.). Šāds eksitonu PL uzlabojums varētu būt saistīts ar dažādiem mehānismiem: (i) lādiņu pārvešana starp Bi₂Se₃ un ZnO slāņiem; (ii) ZnO kristāliskās struktūras uzlabojums augšanas laikā; (iii) eksitonu apvienošanās ar virsmas plazmonu polaritoniem.

Pretstatā ZnO kārtiņām, kas nogulsnētas uz p-dopētām Si pamatnēm, kur iztukšotais slānis veidojas tuvu abu materiālu robežvirsmi, ZnO un Bi₂Se₃ apvienošana heterostruktūrā izveido ar elektroniem un caurumiem bagātus apgabalus, attiecīgi, ZnO un Bi₂Se₃. Ar caurumiem bagātu apgabalu veidošanās Bi₂Se₃ izraisa elektronu koncentrācijas samazinājumu šajā materiālā.⁶ Savukārt ar elektroniem bagātu apgabalu veidošanās skābekļa hemisorbcijas dēļ ZnO samazina iztukšotā slāņa biezumu tuvu ZnO virsmai.^{20,63-64} Iztukšotā slāņa biezuma samazinājums ZnO, pateicoties Bi₂Se₃/ZnO heteropārejas izveidošanai, sekmē ZnO eksitonu luminiscences intensitātes palielināšanos, salīdzinot ar tāda paša biezuma ZnO, kas nogulsnēts uz Si pamatnēm.

Tomēr vienlīdzīgs ZnO iztukšotā slāņa samazinājums abu tipu heterostruktūrām neizskaidro ievērojami lielāku ZnO PL G/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās, salīdzinot ar Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām (skat. 3.22.f att.). Šāda starpība var rasties citu mehānismu rezultātā.

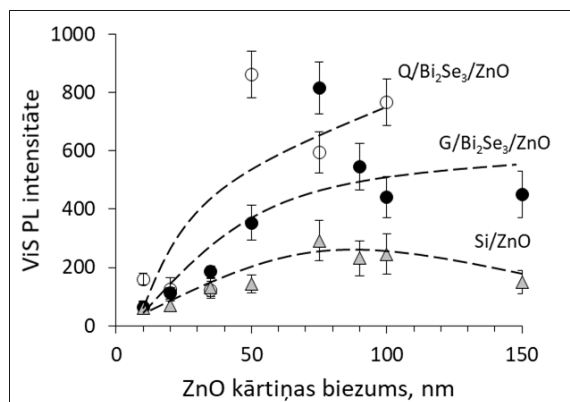


3.23. att. ZnO fotoluminiscences intensitātes (pamata y ass, pildītie aplīši) un (002) XRD refleksa maksimuma intensitātes (sekundārā y ass, tukšie aplīši) atkarība no ZnO kārtiņas biezuma: a) G/Bi₂Se₃/ZnO; b) Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās

3.23. attēlā redzama korelācija starp XRD refleksa intensitāti atbilstošajai ZnO (002) kristalogrāfiskajai plaknei un ZnO eksitonu

luminiscences intensitāti G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām. Pieaugot ZnO kārtiņas biezumam, G/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās pieaug PL un XRD [002] plaknes refleksa maksimuma intensitāte, kas korelē ar graudu lieluma pieaugumu (skat. 3.20.a att.). Tas apstiprina, ka kristāliskā struktūra ietekmē ZnO PL izveidotajās heterostruktūrās. Turpretī Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās sakarība starp ZnO XRD (002) refleksa un PL intensitātēm nav saskatāma (3.23.b att.). Iespējams, šajā gadījumā ZnO kristāliskuma uzlabošanās nav ietekmējošs faktors eksitonu luminiscences intensitātes pieaugumam. Par to var arī liecināt ZnO graudu lieluma nemainīgums līdz ar ZnO kārtiņas biezuma pieaugumu Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās (skat. 3.20.b att.).

Savukārt G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūru PL intensitātes lielāka palielināšanās, salīdzinot ar XRD refleksa intensitāti (skat. 3.23. att.), var liecināt par trešo iespējamo PL mehānismu. Tas varētu būt saistīts ar ZnO eksitonu apvienošanu ar Bi₂Se₃ virsmas plazmonu polaritonu pēc līdzīga mehānisma, kas aprakstīts pētījumā²¹, kur mehāniski eksfoliētās cita topoloģiskā dielektriķa - Bi₂Te₃ pārslas ar biezumu zem 200 nm tika novietotas uz ZnO virsmas.



3.24. att. Ar defektiem saistītās PL intensitātes (ar izslēgto 3,11 eV joslas ieguldījumu kopējā joslas intensitātē) atkarībā no ZnO kārtiņas biezuma G/Bi₂Se₃/ZnO, Q/Bi₂Se₃/ZnO un Si/ZnO paraugiem

Atšķirībā no eksitonu luminescences, visintensīvākā ar defektiem saistītā PL ir detektēta Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām (par sešām reizēm lielāka nekā Si/ZnO PL intensitāte). G/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām šīs joslas intensitāte ir 1,5-3 reizes lielākā par Si/ZnO struktūru PL (skat. 3.24. att.). ZnO defektu PL intensitātes palielinājums Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās,

salīdzinot ar ZnO kārtiņām uz Si pamatnēm, visdrīzāk ir saistīts ar iztukšotā slāņa biezuma samazināšanos.^{20,32}Savukārt tik liela starpība starp G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām, iespējams, ir saistīta ar atšķirībām virsmas morfoloģijā un mazāku ZnO graudu lielumu Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās, un attiecīgi lielāku graudu robežu laukumu. Līdz ar to defektu PL palielinājums var būt saistīts ar vienjonizētu skābekļa un cinka vakanču (~ 2,5 eV) lielāku koncentrāciju Q/Bi₂Se₃/ZnO paraugos, jo, kā zināms, šo defektu koncentrācija uz graudu robežām ir vislielākā.

SECINĀJUMI

1. Bi_2Se_3 nanostruktūru sintēzē ar bezkatalizatora fizikālo tvaiku nogulsnešanas metodi noteiktā temperatūru intervāla dzesēšanas laikā nesējgāzes plūsma sekmē strauju iztvaikotā izejas materiāla tvaiku koncentrācijas pieaugumu uz pamatnes un rada temperatūras gradientu uz nanoplāksnītēm, novirzot nanostruktūru augšanas virzienu uz citiem galvenajiem kristalogrāfiskajiem augšanas virzieniem. Tādā veidā uz dažādām pamatnēm ir iespējams iegūt pēc morfoloģijas dažādas stehiometriskā Bi_2Se_3 monokristāliskas nanostruktūras – individuālās nanoplāksnītes, nanolentes un nanostrukturētus pārklājumus, kas veidoti no vienā vai dažādos virzienos pret pamatni orientētām nanoplāksnītēm.
2. Bi_2Se_3 nanostrukturēts pārklājums uz grafēna, veidots no nanoplāksnītēm, kas orientētas dažādos leņķos attiecībā pret substrāta virsmu, uzrāda 2 reizes labāku termoelektrisku reakciju uz tiešo termisko iedarbību un 1,5 reizes – uz infrasarkanā starojumu, ko var izmantot termoelektrisku un fotojutīgās ierīču efektivitātes palielināšanai.
3. Izstrādāta metode daudzslāņu nanostruktūru – grafēns/ ZnO nanolaminātu – sintēzei ar precīzi kontrolējamu slāņu sastāvu un starpslāņu biezumu. Grafēna starpslāņi sekmē ZnO kristāliskās struktūras veidošanos un fotoinducētu elektronu pānesi. Iegūtā ZnO fotoluminiscences un grafēna uzlādēšanas atkarību no grafēna slāņu skaita nanolaminātos un ZnO starpslāņu biezuma var izmantot optisko sensoru izstrādē.
4. $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūru sintēzē uz grafēna pamatnes uzlabo Bi_2Se_3 un ZnO kristālisko struktūru un ievērojami palielina ZnO eksitonu luminiscenci, salīdzinot ar $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūrām uz kvarca un ZnO plānām kārtiņām uz silīcija. $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūru fotoluminiscences intensitātes palielinājums ir saistīts ar: 1) iztukšotā slāņa samazinājumu lādiņu pārnesšanas $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ robežvirsmā un elektroniem un caurumiem bagātu zonu veidošanos, attiecīgi, Bi_2Se_3 un ZnO ; 2) ZnO kristāliskuma pakāpes uzlabojumu, it īpaši $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūrām uz grafēna; 3) ZnO eksitonu rezonanci ar Bi_2Se_3 virsmas plazmonu polaritoniem $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ robežvirsmā.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- (1) Mishra, S.K.; Satpathy, S.; Jespen, O. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide. *J. Phys. Condens. Matter*, **1997**, *9*, 461-470
- (2) Zhang, H.; Liu, C.-X.; Qi, X.-L.; Dai, X.; Fang, Z.; Zhang, S.-C. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nat. Phys.*, **2009**, *5*, 438-442
- (3) Kosmaca, J.; Jasulaneca, L.; Meija R.; Andzane, J.; Romanova, M.; Kunakova, G.; Erts, D. Young's modulus and indirect morphological analysis of Bi_2Se_3 nanoribbons by resonance measurements. *Nanotechnology*, **2017**, *28*, 325701
- (4) Dang, W.; Peng, H.; Li, H.; Wang, P.; Liu, Z. Epitaxial heterostructures of ultrathin topological insulator nanoplate and graphene. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2870
- (5) Raghu, S.; Chung, S. B.; Qi, X.-L.; Zhang, S.-C. Collective modes of a helical liquid. *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, *104*, 116401
- (6) Hong, S. S.; Cha, J. J.; Kong, D.; Cui, Y. Ultra-low carrier concentration and surface-dominant transport in antimony-doped Bi_2Se_3 topological insulator nanoribbons. *Nat. Commun.*, **2012**, *3*, 757
- (7) Tereshchenko, A.; Bechelany, M.; Viter, R.; Khranoyssky, V.; Smyntyna, V.; Starodub, N.; Yakimova, R. Optical biosensors based on ZnO nanostructures: advantages and perspectives. A review. *Sens. Actuators B*, **2016**, *229*, 664
- (8) Nazareth, V. Thin-film single-walled carbon nanotube transistors fabricated using mechanical meniscus aligned arrays. *Materials Science* **2012**.
- (9) Biroju, R.K.; Tilak, N.; Rajender, G.; Dhara, S.; Giri, P.K. Catalyst free growth of ZnO nanowires on graphene and graphite oxide and its enhanced photoluminescence and photoresponse. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 145601
- (10) Dutta, M.; Sarkar, S.; Ghosh, T.; Basak, D. ZnO/Graphene quantum dot solid-state solar cell. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20127
- (11) Liu, F.; Zhang, Y.; Yu, J.; Wang, S.; Ge, S.; Song, X. Application of ZnO/Graphene and S6 Aptamers for Sensitive Photoelectrochemical

- Detection of SK-BR-3 Breast Cancer Cells Based on a Disposable Indium Tin Oxide Device. *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *51*, 413
- (12) Geim, K. A.; Novoselov, S. K. Graphene. Scientific background on the nobel prize in physics 2010. The Royal Swedish Academy of Sciences, **2010**. <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-physicsprize2010.pdf> [skatīts 26.08.2021]
- (13) Palisaitis, J.; Vasiliauskas, R. Epitaxial growth of thin films. *Physics of Advanced Materials Winter School*, **2008**, <https://www.mti-japan.com/wp/wp-content/uploads/2014/07/Epitaxial-growth-of-thin-film.pdf> [skatīts 03.01.2022]
- (14) Sun, Z.; Liufu, S.; Chen, X.; Chen, L. Enhancing thermoelectric performance of bismuth selenide films by constructing a double-layer nanostructure. *CrystrEngComm* **2010**, *12*, 2672
- (15) Kharade, S.D.; Pawar, N.B.; Ghanwat, V.B.; Mali, S.S. et al. Room temperature deposition of nanostructured Bi₂Se₃ thin films for photoelectrochemical application: effect of chelating agents. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 2821
- (16) Pearsall T.P. *Strained-layer superlattices: Materials science and technology. Semiconductors and semimetals*. Vol. 33. Academic Press, Inc.: New York, **1991**, 443
- (17) Ozgur, U.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morkoc, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 41301
- (18) Jiao, K.; Wu, X.; Duan, C.; Zhang, D.; Wang, Y.; Chen, Y. Novel ALD-assisted growth of ZnO nanorods on graphene and its Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x}) solar cell application. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 4757
- (19) Zhang, H.; Babichev, A. V.; Jacopin, G.; Lavenus, P.; Julien, F. H.; Egorov Y. A.; Zhang, J.; Pauporte, T.; Tchernycheva, M. Characterization and modeling of a ZnO nanowire ultraviolet photodetector with graphene transparent contact. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 234505
- (20) Chaaya, A. A.; Viter, R.; Baleviciute, I.; Bechelany, M.; Ramanavicius, A.; Gertnere, Z.; Erts, D.; Smyntyna, V.; Miele P. Tuning optical properties of Al₂O₃/ZnO nanolaminates synthesized by atomic layer deposition. *J. Phys. Chem. C.* **2014**, *118*, 3811

- (21) Laio, Z.-M.; Han B.-H.; Wu, H.-C.; Yashina, L. V.; Yan, Y.; Zhou, Y.-B.; Bie, Y.-Q.; Bozhko, S. I.; Fleischer, K.; Shvets, I. V.; Zhao, Q.; Yu, D.-P. Surface plasmon on topological insulator/dielectric interface enhanced ZnO ultraviolet photoluminescence. *AIP Adv.*, **2012**, 2, 022105
- (22) Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S.I.; Seal, S. Graphene based materials: past, present and future. *Progress in Materials Science* **2011**, 56, 1178
- (23) Brownson, D. A. C.; Banks, C. E. *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. Springer: London, Heidelberg, New York, Dordrecht **2014**, 201
- (24) Kumar, A.; Lee, C.H. Synthesis and biomedical applications of graphene: present and future trends. *Advances in Graphene Science* **2013**, 5772-5578, DOI: 10.5772/55728
- (25) Kumar, K.; Kim, Y.; Yang, E. The influence of thermal annealing to remove polymeric residue on the electronic doping and morphological characteristics of graphene. *Carbon* **2013**, 65, 35
- (26) Mlack, J.T.; Rahman, A.; Johns, G.L.; Livi, K.J.; Markovic, N. Substrate-independent catalyst-free synthesis of high-purity Bi₂Se₃ nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 102, 193108
- (27) Hamdou, B.; Kimling, J.; Dorn, A.; Pippel, E.; Rostek, R.; Woias, P.; Nielsch, K. Thermoelectric characterization of bismuth telluride nanowires, synthesized via catalytic growth and post-annealing. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 239
- (28) Schonherr, P.; Zhang, F.; Kojda, D.; Mitdank, R.; Albrecht, M.; Fischer, S.F.; Hesjeda, T. Free-standing millimetre-long Bi₂Te₃ sub-micron belts catalyzed by TiO₂ nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, 11, 308
- (29) George, S.M. Atomic layer deposition: An overview. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 111
- (30) Eliasa, J.; Bechelany, M.; Utke, I.; Erni, R.; Hosseini, D.; Johann, Michler J.; Philippea, L. Urchin-inspired zinc oxide as building blocks for nanostructured solar cells. *Nano Energy* **2012**, 1, 696
- (31) Yu, M.; Wang, A.; Wang, Y.; Li, C.; Shi, G. An alumina stabilized ZnO-graphene anode for lithium ion batteries via atomic layer deposition. *Nanoscale* **2014**, 6, 11419
- (32) Chaaya A. A.; Viter, R.; Bechelany, M.; Alute, Z.; Erts, D.; Zalesskaya, A.; Kovalevskis, K.; Rouessac, V.; Miele, P. Evolution of microstructure

- and related optical properties of ZnO grown by atomic layer deposition. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2013**, *4*, 690
- (33) Eibl, O.; Nielsch, K.; Peranio, N.; Volklein, F. *Thermoelectric Bi₂Te₃ nanomaterials*. John Wiley & Sons, **2015**, 314
- (34) Mattevi, C.; Kim, H.; Chhowalla, M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3324
- (35) Ghoneim, M. T.; Smith, C. E.; Hussain, M. M. Simplistic graphene transfer process and its impact on contact resistance. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 183115
- (36) Scan line profile determined by the tip shape. Micro Cantilevers. Olympus Corporation, **2018**. <http://probe.olympus-global.com/en/product/scanprfl.html> [skafits 03.01.2022]
- (37) Sondors, R.; Kunakova, G.; Jasulaneca, L.; Andzane, J.; Kauranens, E.; Bechelany, M.; Erts, D. High-yield growth and tunable morphology of Bi₂Se₃ nanoribbons synthesized on thermally dewetted Au. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 2020
- (38) Song M. S., Choi S.B., Kim Y. Wurtzite ZnTe nanotrees and nanowires on fluorine-doped tin oxides glass substrates. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 4365
- (39) Tu, F.; Xie, J.; Cao, G.; Zhao, X. Self-assembly of Bi₂Te₃-nanoplate/graphene-nanosheet hybrid by one-pot route and its improved Li-storage properties. *Materials*, **2012**, *5*, 1275-1284
- (40) Kong, D.; Cha, J.J.; Lai, K.; Peng, H.; Analytis, J.G. Rapid surface oxidation as a source of surface degradation factor for Bi₂Se₃. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4698
- (41) Morris, M.C.; Murdie H.F.; Evans, E.H.; Paretzkin, B.; Parker, H.S.; Panagiotopoulos, N.C. *Standard X-ray diffraction powder patterns*. Nat. Bur. Stand., Washington **1981**
- (42) Sun, Z.; Liufu S.; Liu, R.; Chen, X.; Chen L. A general strategy to bismuth chalcogenide films by chemical vapor transport. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2351
- (43) Klingshirn, C. Introduction. *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer: Berlin, Heidelberg, **2010**, 1-6
- (44) Xu, P.; Tang, Q.; Zhou, Z. Structural and electronic properties of graphene-ZnO interfaces: dispersion-corrected density functional theory investigations. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 305401

- (45) Si, C.; Sun, Z.; Liu, F. Strain engineering of graphene: a review. *Nanoscale* **2016**, *8*, 3207
- (46) Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **2009**, *473*, 51
- (47) Kudin, K. N.; Ozbas, B.; Schniepp, H. C.; Prud'homme R. K.; Aksay, I. A.; Car, R. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 36
- (48) Wu, W.; Yu, Q.; Peng, P.; Liu, Z.; Bao, J.; Pei, S.-S. Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive electrodes. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 35603
- (49) Luo, Z.; Lu, Y.; Singer, D. W.; Berck, M. E.; Somers, L. A.; Goldsmith, B. R.; Johnson, A. T. C. Effect of substrate roughness and feedstock concentration on growth of wafer-scale graphene at atmospheric pressure. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1441
- (50) Shin, K.-S.; Jo, H.; Shin, H.-J.; Choi, W. M.; Choi, J.-Y.; Kim, S.-W. High quality graphene-semiconducting oxide heterostructure for inverted organic photovoltaics. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13032
- (51) Beams, R.; Cancado, L. G.; Novotny, L. Raman characterization of defects and dopants in graphene. *J. Phys. Condens. Matter.* **2015**, *27*, 83002
- (52) Iqbal, M. W.; Iqbal, M. Z.; Khan, M. F.; Jin, X.; Hwang, C.; Eom, J. Modification of the structural and electrical properties of graphene Layers by Pt Adsorbates. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15*, 55002
- (53) Viter, R.; Chaaya A. A.; Iatsunskyi, I.; Nowaczyk, G.; Kovalevskis, K.; Erts, D.; Miele, P.; Smyntyna, V.; Bechelany, M. Tuning of ZnO 1D nanostructures by atomic layer deposition and electrospinning for optical gas sensor applications. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 105501
- (54) Ozerov, I.; Arab, M.; Safarov, V. I.; Marine, W.; Giorgio, S.; Sentis, M.; Nanai, L. Enhancement of exciton emission from ZnO nanocrystalline films by pulsed laser annealing. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *226*, 242
- (55) Reynolds, D. C.; Look, D. C.; Jogai, B.; Collins, T. C. Polariton and free-exciton-like photoluminescence in ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3794
- (56) Benchaabane, A.; Ben Hamed, Z.; Kouki, F.; Sanhoury, M.A.; Zellama, K.; Zeinert, A.; Bouchriha, H. Performances of effective medium model in interpreting optical properties of polyvinylcarbazole:ZnSe nanocomposites. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 134313

- (57) Bindu, P.; Thomas, S. Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. *J. Theor. Appl. Phys.* **2014**, *8*, 123
- (58) Saleh, W. R.; Saeed, N. M.; Twej, W. A.; Alwan, M. Synthesis sol-gel derived highly transparent ZnO thin films for optoelectronic applications. *Adv. Mater. Phys. Chem.* **2012**, *02*, 11
- (59) Liang, W. Y.; Yoffe, A. D. Transmission spectra of ZnO single crystals. *Phys. Rev. Lett.* **1968**, *20*, 59
- (60) Arif, A.; Belahssen, O.; Gareh, S.; Benramache, S. The calculation of band gap energy in zinc oxide films. *J. Semicond.* **2015**, *36*, 013001
- (61) Fang, J.; Fan, H.; Ma, Y.; Wang, Z.; Chang, Q. Surface defects control for ZnO nanorods synthesized by quenching and their anti-recombination in photocatalysis. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *332*, 47
- (62) Janotti, A.; Van De Walle, C. G. Native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *76*, 165202
- (63) Viter, R.; Iatsunskyi, I.; Fedorenko, V.; Tumenas, S.; Balevicius, Z.; Ramanavicius, A.; Balme, S.; Kempinski, M.; Nowaczyk, G.; Jurga, S.; et al. Enhancement of electronic and optical properties of ZnO/Al₂O₃ nanolaminate coated electrospun nanofibers. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 5124
- (64) Reshchikov, M. A.; Behrends, A.; Bakin, A.; Waag, A. Photoluminescence from ZnO nanowires. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2009**, *27*, 1688

PATEICĪBAS

Izsaku pateicību manam darba vadītājam prof. Donātam Ertam par atbalstu promocijas darba tapšanas laikā, par iespēju pētīt tik unikālu materiālu – grafēnu. Paldies par iespēju attīstīties – mācīties jaunas sintēzes metodes, mācīties strādāt pie sarežģītām iekārtām, iespēju gūt pieredzi nanotehnoloģiju jomā gan tepat Latvijā, gan ārzemēs.

Pateicos visiem kolēģiem no LU Ķīmiskās fizikas institūta. Liels paldies Dr. Janai Andžānei par radošām idejām, sniegtajām konsultācijām, par palīdzību ar eksperimentiem un rezultātu skaidrošanu, par atbalstu un apmācībām ietekmīgu publikāciju rakstīšanā. Īpašais paldies Dr. Raimondam Popļauskim, Dr. Raimondam Meijam, Dr. Marinai Romanovai par palīdzību ar mērījumiem un Dr. Jurim Katkevičam, Dr. Jeļenai Kosmačai, Dr. Jurim Prikulim, Dr. Irinai Oliševičai, Andrim Leščinskim, Uldim Maļinovskim, Danielam Jevdokimovam, Lāsmai Bugoveckai, Edgaram Mamim, Ingum Andersonam un Gvido Pētersonam par diskusijām un nozīmīgu emocionālo atbalstu promocijas darba tapšanas laikā.

Izsaku pateicību Dr. Roman Vīter no LU Atomfizikas un spektroskopijas institūta un Dr. Igor Iatsunskyi no NanoBiomedicīnas centra Polijā par sadarbību, sniegtajām konsultācijām un palīdzību iegūto mērījumu rezultātu skaidrošanā.

Vēlos pateikties Dr. Mikhael Bechelany no Monpeljē Universitātes Eiropas membrānu institūta par iespēju iegūt pieredzi un izstrādāt daļu no promocijas darba viņa zinātniskajā grupā. Pateicos ERASMUS+prakse programmai un Latvijas-Francijas partnerības projektam „OSMOZE” par finansiālo atbalstu un iespēju piedalīties šajā zināšanu apmaiņā. Vēlos pateikties Eiropas membrānu institūta darbiniekiem par draudzīgu un jauku komunikāciju manas ERASMUS prakses laikā. Īpašais paldies Dr. Viktoriia Fedorenko, Dr. Matthiu Weber un Dr. Octavio Graniel par palīdzību strādāšanā ar ALD iekārtu.

Vēlos pateikties Latvijas Universitātei, Eiropas Sociālajam fondam, Eiropas Reģionālās attīstības fondam par stipendijām un finansiālu atbalstu. Pateicos L’Oreal Baltic par stipendiju “Sievietēm zinātnē” ar UNESCO Latvijas Nacionālas komisijas un Latvijas Zinātņu akadēmijas atbalstu.

Visbeidzot, īpašu pateicību vēlos izteikt savai ģimenei. Paldies par atbalstu un sapratni, kad naktīs dega gaisma un klikšķināja tastatūra.