

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

JAUNA VEIDA CINKA
OKSĪDA/POLIAKRILNITRILA NANOKABEĻU
STRUKTŪRAS UN OPTISKO ĪPAŠĪBU SAISTĪBA

MAĢISTRA DARBS

Autors: **Kristaps Kovaļevskis**

stud.apl. kk10148

Darba vadītāji:

Dr. Phys. Roman Viter,

Dr. Chem., Donāts Erts.

Rīga 2015

Anotācija

Darbā tika pētīti jauna veida nanokabeļi, kuru apvalku veido cinka oksīda slānis, bet serdi poliakrilnitrils (ZnO/PAN). Paraugi tika izgatavoti apvienojot elektrovērpšanas un atomāru slāņu uzklāšanas (ASU) metodes, kas ļāva iegūt jaunu materiālu ar lielu virsmas/tilpuma attiecību. ZnO/PAN nanokabeļu struktūra tika pētīta ar rentgenstaru difrakcijas, skenējošās elektronu mikroskopijas, infrasarkanās Furjē spektroskopijas un transmisijas elektronu mikroskopijas metodēm. Tika pētīta nanokabeļu fotoluminiscences īpašību atkarība no ZnO slāņa biezuma robežās no 20 līdz 5 nm.

Darbā tiks izskaidrotas paraugus raksturojošo parametru izmaiņas atkarībā no novērotajām jauna veida materiāla struktūras un optiskajām īpašībām.

Atslēgvārdi: cinka oksīds, poliakrilnitrils, 1D nanostruktūras, elektrovērpšana, ASU, rentgenstaru difraktometrija, transmisijas elektronu mikroskopija, fotoluminiscence.

Abstract

The work was focused on novel type of nanocables that are made of zinc oxide sheath and polyacrylonitrile core (ZnO/PAN). The samples were prepared by the combination of electrospinning and atomic layer deposition (ALD) allowing to create a new material with high surface-to-volume aspect ratio. Structural properties of ZnO/PAN nanocables were investigated by XRD, SEM, FTIR and TEM methods. Optical properties were studied by photoluminescence measurements of samples that have ZnO layer with thicknesses from 20 to 5 nm.

Mechanisms of size dependent effects are proposed from analysis of optical and structural properties of 1-D nanostructures.

Key words: zinc oxide, Polyacrylonitrile, 1D nanostructures, electrospinning, ALD, x-ray diffraction, transmission electron microscopy, photoluminescence.

SATURS

Saīsinājumu un apzīmējumu saraksts.....	3
1. Ievads	5
2. Literatūras apskats.....	7
2.1. Cinka oksīds.....	7
2.2. Poliakrilnitrils	8
2.3. Cinka oksīda struktūras īpašības	8
2.4. Cinka oksīda optiskās īpašības	9
2.5. Nanokabeļu un nanošķiedru izgatavošanas metodes	11
3. Eksperimentālās metodes	14
3.1. Paraugu izgatavošanas metodes.....	14
3.1.1. Elektrovērpšana	14
3.1.2. Atomāro slāņu uzklāšana.....	16
3.2. Struktūras parametru raksturošanas metodes.....	19
3.2.1. Skenējošā elektronu mikroskopija.....	19
3.2.2. Rentgenstaru difrakcija.....	19
3.2.3. Transmisijas elektronu mikroskopija	22
3.2.4. Infrasarkanā Furjē spektroskopija	24
3.3. Optisko parametru raksturošanas metodes.....	25
3.3.1. Luminescences spektroskopija	25
3.3.2. Difūzā refleksija	26
4. Rezultātu analīze un diskusija	28
4.1. Struktūras īpašības	28
4.1.1. SEM mērījumu analīze.....	28
4.1.2. XRD mērījumu analīze.....	28
4.1.3. TEM mērījumu analīze.....	31

4.1.4. FTIR mērījumu analīze	34
4.2. Optiskās īpašības.....	35
4.2.1. Fotoluminiscences mērījumu analīze	35
4.2.2. Difūzās refleksijas mērījumu analīze	39
4.3. Saistība starp struktūras un optiskajām īpašībām	41
5. Secinājumi.....	44
6. Izmantotā literatūra un avoti	46

SAĪSINĀJUMU UN APZĪMĒJUMU SARAKSTS

Saīsinājumi:

ZnO – cinka oksīds

PAN – poliakrilnitrils

XRD – rentgenstaru difrakcija

TEM – transmisijas elektronu mikroskopija

FTIR – infrasarkanā Furjē spektroskopija

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

UV – ultravioletā gaisma

0D – nulldimensionāls

1D – viendimensionāls

2D – divdimensionāls

3D – trīsdimensionāls

ASU – atomāro slāņu uzklāšana

DEZ – dietilcinks ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)

Apzīmējumi:

nm – nanometrs

mm – milimetrs

cm – centimetrs

pm – pikometrs

Å – angstrēms

cm^{-1} – apgrieztie centimetri

eV - elektronvolts

meV – milielektronvolts

kV – kilovolts

O – skābeklis

Zn – cinks

OH – hidroksil grupa

Ar – argons

N_2 – slāpeklis

V_O – skābekļa vakance

V_Zn – cinka vakance

O_i – skābekļa starpmezgls
 Zn_i – cinka starpmezgls
wt – masas daļa
 $^{\circ}C$ – Celsija grāds
ml – mililitrs
h – stunda
 E_v – valences zona
 E_c – vadītspējas zona
 E_g – aizliegtās zonas platums
 E_U – Urbaha enerģija
hkl – Millera indeksi
 θ – difrakcijas leņķis
a, c – režģa parametri
d – attālums starp atomu plaknēm
 λ – viļņa garums
Pa – paskāls
 σ – režģa spraugums
D – graudu izmērs
 β – maksimuma pusplatums
 ν – viļņu skaitlis
k – ķīmiskās saites vidējā spēka konstante
r – ķīmiskās saites garums
mW – milivats
S – Kubelka-Munka izkliedes koeficients
K – Kubelka-Munka absorbcijas koeficients
 $F(R_{\infty})$ – Kubelka-Munka funkcija
 R_{∞} – refleksija bezgalīgi biežam paraugam
 α – absorbcijas koeficients
hv – fotona enerģija
p.v. – patvaļīga bezdimensionāla vienība

1. IEVADS

Nanostruktūru pielietojšanas iespējas elektronikas, optikas un fotonikas jomās mūsdienās izraisa ievērojamu interesi. Viendimensionālas pusvadītāju nanostruktūras, piemēram, nanovadi, nanošķiedras, nanokabeļi, nanojostas un nanocaurulītes pēdējo desmitgažu laikā tiek plaši pētītas gan fundamentālās zinātnes, gan industriālo pielietojumu jomā. Tam par iemeslu kalpo šo struktūru iespējamība tikt izmantotām kā izejmateriāliem apjomīgāku struktūru veidošanai. Mūsdienās viens no visvairāk pētītajiem materiāliem nanostruktūru izgatavošanai ir ZnO. [1].

Cinka oksīds ir populārs pusvadītājs, kuram piemīt daudzsološas katalītiskās, elektriskās, un optiskās īpašības [2]. Tam ir liels potenciāls izmantošanai nanoelektronikā, ķīmisko un optisko sensoru izgatavošanā, enerģijas pārveidē, uzglabāšanā u.c. Tādēļ darbam pie cinka oksīda nanostruktūru izgatavošanas un izpētes metodēm pēdējo gadu laikā tiek pievērsta arvien lielāka uzmanība.

Pateicoties izcilajām elektriskajām un optiskajām ZnO nanovadu īpašībām, tie tiek uzskatīti par piemērotām nanostruktūrām ultravioleto lāzeru, gaismas diožu, saules bateriju, nanogeneratoru, gāzu sensoru, fotodetektoru un fotokatalizatoru izgatavošanai [1].

Šī darba mērķis ir veikt jauna poliakrilnitrila/cinka oksīda (ZnO/PAN) materiāla izpēti, kas izgatavots apvienojot elektrovērpšanas un atomāro slāņu uzklāšanas metodes. Aplūkojot šī materiāla uzbūvi nanomērogā, redzams, ka tā ir viendimensionālu nanokabeļu struktūra, jo paraugus veido šķiedras ar iekšēju poliakrilnitrila serdi un ārēju cinka oksīda apvalku. Bakalaura darbā un iepriekšējās publikācijās ar autora piedalīšanos tika raksturoti plāni cinka oksīda nanoslāņi, kas ar atomāro slāņu uzklāšanas metodi bija uzklāti uz plakanām silīcija substrātiem. To struktūras un optisko īpašību izpētei tika izstrādāta pētnieciskā metodoloģija, kas tika izmantota arī jaunizveidoto ZnO/PAN paraugu izpētei.

Darba uzdevumi ietvēra jaunā ZnO/PAN materiāla struktūras un optisko īpašību izpēti, kā arī saistības noteikšanu starp tām. Tas ļaus turpmāk noteikt konkrētus izgatavošanas parametrus, kas dos iespēju izgatavot materiālus atbilstoši pielietojšanas vajadzībām. 2015. gadā ar autora dalību tika publicēts raksts, kas aprakstīja šajā darbā pētīto paraugu sensoru īpašības etanola gāzes noteikšanai. Ievērojami lielāka aktīvās virsmas laukuma dēļ tika novērota 2000 reizes intensīvāka fotoluminiscence, salīdzinot ar plakanu ZnO nanoslāni. Pētot ZnO/PAN materiāla struktūras īpašības, tika novērota arī ZnO slāņa fāzu pāreja no amorfa uz kristālisku stāvokli.

Lai sasniegtu darba mērķi tika izgatavotas ZnO/PAN nanostruktūras ar 5, 10, 15 un 20 nm bieziem ZnO slāņiem uz PAN virsmas. ZnO struktūras parametri (režģa konstantes,

starplakņu attālums, graudu izmērs, ķīmiskās saites garums) tika noteikti, paraugus pētot ar XRD, TEM, FTIR metodēm. Savukārt optiskie parametri (luminiscences enerģija, aizliegtās zonas platums, Urbaha enerģija) tika noteikti ar luminiscences spektroskopijas un difūzās refleksijas metodēm. Datu apstrāde tika veikta ar datorprogrammām *Microsoft Excel*, *Origin 9*, *ImageJ*.

Paraugu izgatavošana un eksperimentālie mērījumi tika veikti sadarbībā ar Odesas nacionālo universitāti (Odessa National I.I. Mechnikov University) Ukrainā, Eiropas Membrānu institūtu (European institute of membranes) Francijā, LU Atomfizikas un spektroskopijas institūtu un LU Ķīmiskās fizikas institūtu Latvijā. Darbs tika izstrādāts šādu projektu ietvaros: FP7-REGPOT-2011-1. FOTONIKA-LV, reģ. NR. 285912 un FP7-PEOPLES-IRSES BIOSENSORS-AGRICULT reģ. nr. 316177.

Kā galvenie literatūras avoti tika izmantotas dažādas zinātniskās publikācijas, raksti un grāmatas, kurās pievērsta uzmanība ZnO īpašībām un iespējamajiem pielietojumiem, kā arī aprakstītas šī materiāla pētījumos pielietotās metodes.

Darbā ir 3 nodaļas. Pirmā nodaļa satur literatūras apskatu, kurā darba autors ir apkopojis nepieciešamo teorētisko informāciju saistībā ar darba tematiku. Tiek aprakstīti ZnO un PAN materiāli, ZnO struktūras un optiskās īpašības, kā arī tiek sniegts vispārīgs pārskats par nanovadu un nanokabeļu izgatavošanas metodēm.

Otrajā nodaļā tiek raksturotas darbā izmantotās eksperimentālo datu ieguves un analīzes metodes. Tajās ietilpst paraugu izgatavošanas metožu apraksts un paraugu struktūras un optisko parametru ieguves metodikas apraksts, kas iekļauj informāciju par izmantotajām iekārtām un datu apstrādē izmantotajām aprēķinu formulām.

Trešā nodaļa veltīta darba gaitā iegūto rezultātu raksturošanai un diskusijai par noteikto struktūras un optisko parametru savstarpējo saistību.

Darbā iekļauta arī anotācija latviešu un angļu valodā, būtiskākie secinājumi un izmantotās literatūras saraksts.

2. LITERATŪRAS APSKATS

2.1. Cinka oksīds

Cinka oksīds ir n-tipa pusvadītājs ar daudzsološām katalītiskajām, elektroniskajām un optiskajām īpašībām [1]. Šajās jomās tam piemīt liels potenciāls, kas saistās ar materiāla unikālo ķīmisko un fizikālo īpašību kombināciju. Patiešām, augstā elektronu mobilitāte, augstā termiskā vadāmība, liels aizliegtās zonas platums (3,37 eV) un lielā eksitonu saites enerģija istabas temperatūrā (60 meV) ir būtiskākās ZnO īpašības, kas dod tam priekšroku attiecībā pret citiem pusvadītāju materiāliem [1, 2, 3]. Šim materiālam piemīt arī pjezoelektriskās īpašības, ultravioletās gaismas absorbcija 200-350 nm spektrālajā apgabalā un fotoluminescence tuvajā UV un redzamās gaismas apgabalā (attiecīgi, ap 380 un 500 nm) [2]. Turklāt monokristāliskām ZnO nanostrukturām piemīt liela izturība, augsts izoelektriskais punkts un lādiņu pārnese īpašības, kā arī bioloģiskā saderība un nekaitīga ietekme uz vidi [1, 2].

ZnO īpašības rosina pētīt iespējas to pielietot ļoti plašā tehnoloģisko risinājumu klāstā - no UV lāzeriem un katalizatoriem līdz optiskajiem viļņu vadiem un gāzu sensoriem u.c. Papildus interesi par ZnO materiālu rada tas, ka tas ir viens no nedaudzajiem oksīdiem, kam var novērot kvantu ierobežojuma¹ efektu eksperimentāli aplūkojamā mērogā. Kopš pirmajiem ziņojumiem par UV lāzeru veidošanu, izmantojot ZnO nanovadus, milzu resursi ir ieguldīti jaunu izgatavošanas paņēmienu attīstīšanai, lai veidotu arvien jaunas ZnO nanostrukturās, piemēram, nanodaļiņas, nanosfēras, nanostieņus un nanocaurulītes [3].

Aplūkojot ZnO nanovadu pielietojumus, redzams, ka tie ir izmantoti dažādu ķīmisko savienojumu klātbūtnes noteikšanai - etanola, skābekļa un ūdeņraža. Tam tikušas izmantotas materiāla elektriskās īpašības, kā robežsprieguma izmaiņas lauktranzistorā [4]. Sakārtotu viendimensionālu ZnO nanostrukturū masīvs ir viens no potenciālajiem nanovadu pielietošanas paņēmieniem elektroniskās un optoelektroniskās ierīcēs, jo tas ļautu uzlabot dažādu nanoiekārtu, piemēram, īsviļņu lāzeru, saules bateriju un emisijas lauka ekrānu, darbību [3].

No eksperimentālā viedokļa ZnO nanomateriālu izgatavošanai līdz šim jau ir izmantots ļoti plašs klāsts metožu [3], ko veicina fakts, ka ZnO nanomateriālus ir salīdzinoši vienkārši izgatavot un ka to izejmateriāli ir viegli pieejami [2]. Tomēr ievērojama daļa no izgatavošanas metodēm ir paredzēta konkrēti ZnO nanovadu un nanocaurulīšu izgatavošanai. Tam,

¹ Angļu valodā – *quantum confinement*

piemēram, ir plaši pielāgotas ķīmisku tvaiku depoziācijas, fizikālo tvaiku depoziācijas, elektroķīmiskās depoziācijas, sola-gela metodes un hidrotermālā sintēze.

2.2. Poliakrilnitrils

Poliakrilnitrils ir sintētisks, puskrīstālisks organiskais polimērs ar ķīmisko formulu $(C_3H_3N)_n$. Tam ir ļoti plašs pielietojumu klāsts, piemēram, ultrafiltrācijas membrānas, reversās osmozes šķiedras, tekstilizstrādājumi un ugunsdrošie materiāli [5].

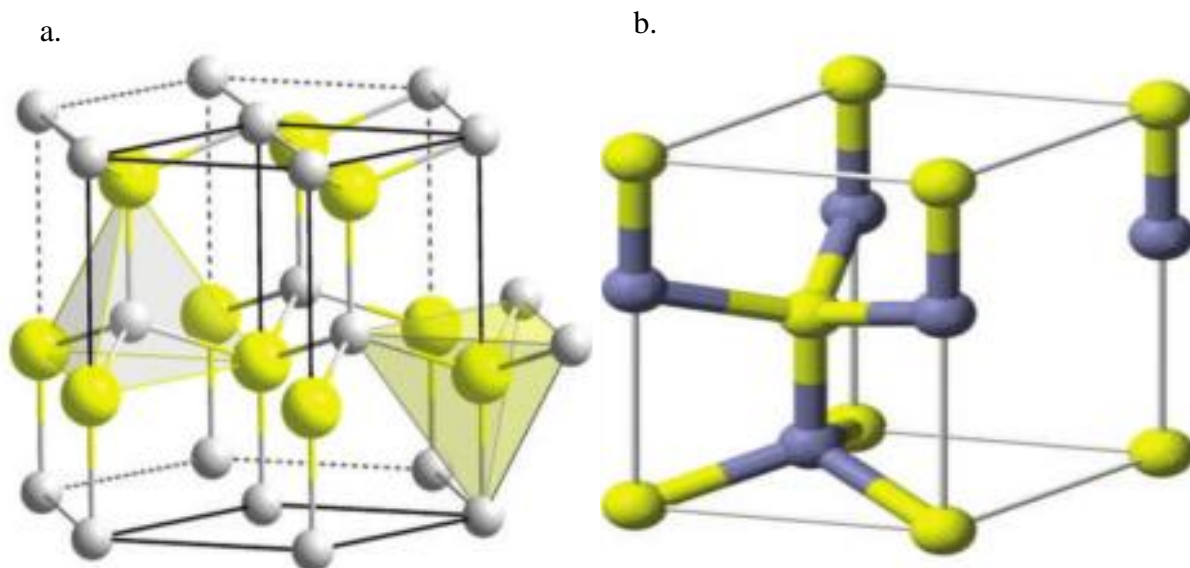
Uzskaitītie PAN pielietojumi cieši saistās ar tā piemērotību elektrovērpšanas procesam [5]. Elektrovērpšana ir tehnoloģiski vienkārša nanošķiedru izgatavošanas metode, ko izmanto tādu materiālu izgatavošanai, kurus var pielietot ultrafiltrācijai, audu inženierijai, zāļu transportam, katalīzei un nanoelektronikai [6]. Tā pieļauj izgatavot nanošķiedras ar diametru no dažiem nanometriem līdz vairākiem mikrometriem. Piemēram, parastu PAN šķiedru diametrs ir aptuveni 20 mikrometri, savukārt elektrovērpētu PAN šķiedru diametrs parasti ir mazāks par vienu mikronu. Tik mazs izmērs nodrošina vairākas reizes lielāku īpatnējo virsmas laukumu, kas ir viena no būtiskākajām īpašībām, kura nepieciešama nanomateriālu praktiskai pielietošanai. [6].

2.3. Cinka oksīda struktūras īpašības

ZnO kristāla struktūras divi izplatītākie veidi ir heksagonāla vircīta un kubiska struktūra [1]. Istabas temperatūrā termodinamiski stabilākā ir vircīta struktūra [2], bet cinka kubisko struktūru stabilā formā var iegūt vienīgi audzējot materiālu uz pamatnes ar tādu pašu simetriju.

Visbiežāk sastopamajai vircīta struktūrai raksturīga heksagonālā singonija (2.1. a. attēls), kurā katram cinka atomam apkārt ir četru skābekļa atomu veidots tetraedrs un otrādi. Tādējādi materiālu veido pārmaiņus gan skābekļa O^{2-} , gan Zn^{2+} atomu slāņi. Visi tetraedri ir orientēti vienā un tajā pašā virzienā paralēli c asij un to kopums veido ZnO heksagonālo simetriju. Galvenā c ass ir simetriski polāra un nodrošina atšķirīgas kristāliskās struktūras pastāvēšanu katrā no tās galiem bez kopēji nosakāmas simetrijas plaknes vai simetrijas centra. Tipiskākā kristalogrāfiskā plakne cinka oksīdā ir polārā skābekļa plakne (001), kuras viens gals ir pozitīvajos Zn režģa punktos un otrs negatīvajos O režģa punktos [2, 4]. Napolārās tetraedra sānu plaknes ir ar zemu simetriju, un tās veido trīs cinka atomi. Šīs plaknes ir stabilākas, taču iepriekš minētajai polārajai (001) plaknei piemīt augstāka īpatnējā virsmas enerģija. Tādēļ ar šo plakni sakrītošās c ass virzienā pastāv lielāks kristāla augšanas ātrums [1, 2]. Vircīta kristāla elementārajā šūnā (2.1. b. attēls) nepastāv inversijas centrs, tāpēc šai asij ir

raksturīga izteikta asimetrija, kas noved pie anizotropiskas kristāla augšanas [001] virzienā [1, 2]. Rezultātā teorētiski visstabilākā kristāla augšanas struktūra ir heksagonāla prizma, kas pagarināta c ass virzienā [1, 2].



2.1. att.. ZnO struktūra: a. vircīta struktūras modelis, b. vircīta struktūras elementāršūna. Dzeltenā krāsā – O^{2-} , pelēkā krāsā - Zn^{2+} [1]

Hidrotermālos apstākļos kristāla augšanas ātrumi atkarībā no virziena atbilst šādai attiecībai: $V(0001) > V(1011) > V(1010)$. Relatīvais kristāla augšanas ātrums noteiks rezultējošās ZnO nanostruktūras formu un proporcionālos izmērus [1].

Līdz šim izpētīto ZnO kristālu režģa parametru vērtības ir $a=b=0,3253$ un $c=0,5213$ nm (atbilstoši JCPDS kartei nr. 891-1397 [7]). Parametru c un a attiecība $c/a=1,633$ ir tuva ideālai heksagonālo šūnu parametru attiecībai, kas ir apmēram 1,6 [1].

ZnO materiāliem ir raksturīgas n-tipa pusvadītāju īpašības, ko izraisa neizbēgama pašvielas defektu veidošanās. Tādi defekti ir, piemēram, skābekļa vakances un cinka starpmezgli [8]. To koncentrāciju ir iespējams samazināt, dopējot ZnO ar ķīmiskajiem elementiem, kuru elektronegativitāte ir pielīdzināma Zn vai O. Tie, piemēram, var būt hlorīdi, kas samazinātu ar skābekļa atomiem saistīto defektu skaitu vai V vai I grupas ķīmisko elementu atomi, kas ZnO īpašības pietuvinātu p-tipa pusvadītājiem [8].

2.4. Cinka oksīda optiskās īpašības

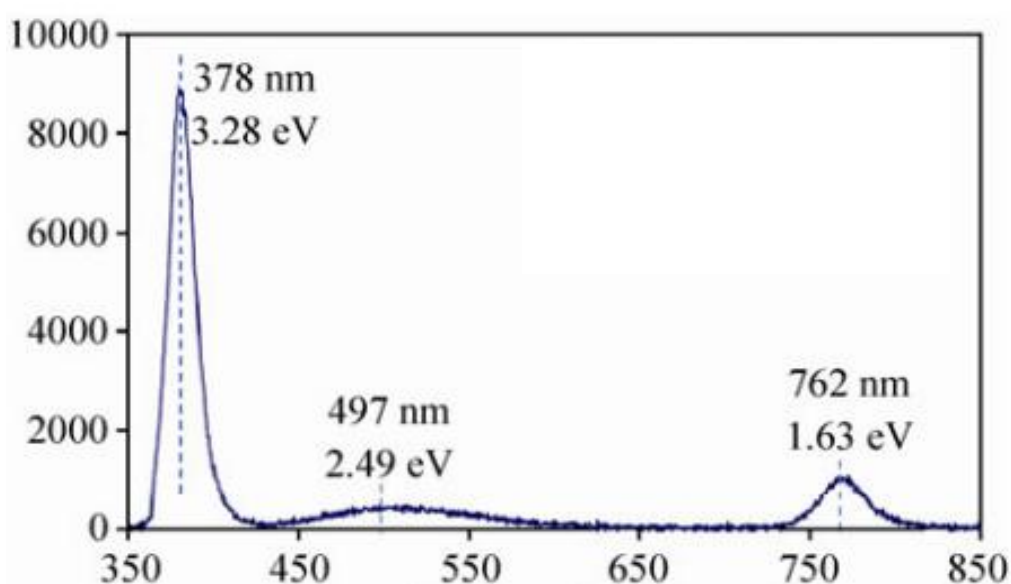
ZnO aizliegtās zonas platums ir 3,37 eV un tā eksitonu saites enerģija istabas temperatūrā ir 60 meV [1, 2, 8]. Salīdzinoši lielais aizliegtās zonas platums ļauj šim materiālam demonstrēt augstu caurlaidību redzamās gaismas diapazonā un absorbciju ultravioletajā diapazonā.

Eksitonu saites enerģija istabas temperatūrā ir lielāka par materiālam piemītošo termisko enerģiju (25 meV). Tāpēc eksitoni spēj saglabāt stabilu stāvokli un efektīvi rekombinēt viegli nodrošināmos ārējos apstākļos, kas ir būtiski lāzeru izgatavošanā. ZnO piemīt arī augsts refrakcijas indekss ($n=2,45$), kas pieļauj iespēju to pielietot optiskajos viļņu vados [8].

ZnO fotoluminiscences spektrā, kas iegūts, materiālu apstarojot ar UV lāzeru, parasti ir novērojamas divas emisijas joslas. Viena no tām ir UV diapazonā un atbilst eksitonu rekombinācijas procesam, kas aizliegtajā zonā atbilst elektrona pārejai no vadītspējas zonas uz valences zonu. Savukārt redzamās gaismas emisiju izraisa elektronu un caurumu rekombinācijas process aizliegtās zonas dziļākajos līmeņos, ko rada iekšējie pašvielas un virsmas defekti, piemēram, kristālrežģī pastāvošās vakances un starpmezgli un audzēšanas procesā uz virsmas adsorbētās hidroksilgrupas [8].

Aizliegtās zonas platuma izmaiņas uz lielākām vērtībām izraisa eksitonu emisijas zilo nobīdi, kas var notikt apkārtējās temperatūras samazināšanās rezultātā. Attiecīgi temperatūras paaugstināšanās veicinātu emisijas maksimuma sarkano nobīdi un aizliegtās zonas platuma samazināšanos [8].

Attēls 2.2. parāda tipisku ZnO nanovadu fotoluminiscences spektru istabas temperatūrā. 380 nm tuvumā novērojams izteikts UV gaismas emisijas maksimums, ko izraisa elektronu pārejas starp vadāmības un valences zonu. Mazāk izteikts maksimums atrodas pie 500 nm, ko rada pastāvošie pašvielas defekti. Savukārt emisijas maksimums tuvajā infrasarkanajā apgabalā ap 760 nm saistāms ar UV otrās kārtas starojumu, kas veidojas parauga struktūrā notiekošās interferences rezultātā. [8].



2.2. att. ZnO nanovadu fotoluminiscences spektrs istabas temperatūrā [8]

Luminiscences maksimumu zilā nobīde, ko bieži var novērot ZnO fotoluminiscences spektrā, kad materiāla kārtiņas biezums ir mazāks par 10 nm, var skaidrot ar kvantu ierobežojuma efektu. Savukārt defektu klātbūtnes pieaugums materiālā mazina brīvo eksitonu dzīves laiku un līdz ar to arī UV emisijas intensitāti. [8].

ZnO materiāla raksturīgākie pašvielas defektu veidi ir skābekļa vakance (V_O), kas var būt neitrāla, vienkārši vai divkārši jonizēta, cinka vakance (V_{Zn}), skābekļa starpmezgls (O_i), cinka starpmezgls (Zn_i), skābekļa antivietas (V_O) u.c. [9]. Vielā var veidoties defektu klasteri, piemēram, V_OZn_i . ZnO pašvielas defekti bieži tieši vai netieši ietekmē materiāla dopēšanas procesu, lādiņu dzīves laiku un luminiscences efektivitāti. Saskaņā ar iepriekš veiktiem pētījumiem, ZnO spēj luminiscēt praktiski visā redzamās gaismas diapazonā. Par spīti tam, vēl nav izdevies viennozīmīgi saistīt defektu pastāvēšanu ar katru no novērotajām optiskajām pārējām, jo ar dažādām metodēm izgatavotiem ZnO paraugiem iespējamā defektu stāvokļu kombinācija ir visai atšķirīga. Tabulā 2.1. redzams viens no nesenākajiem ZnO izstaroto spektrālo līniju skaidrojumiem, nosaucot katrai krāsai atbilstošo defektu izraisīto optisko pāreju [9].

Tabula 2.1.

Līdz šim novērotās ZnO fotoluminiscences starojuma krāsas un tās izraisošās optiskās pārejas starp pašvielas defektiem, valences zonu un vadītspējas zonu [9]

Luminiscences krāsa, viļņa garuma diapazons	Luminiscenci izraisošā pāreja
Violeta (380 – 435 nm)	$Zn_i \rightarrow E_v$
Zila (435-520 nm)	$Zn_i \rightarrow V_{Zn}$ vai $E_c \rightarrow V_O$
Zaļa (520 – 565 nm)	$E_c \rightarrow V_O / V_{Zn}$, vai $E_c \rightarrow V_O / V_{Zn}$
Dzeltena (565 – 590 nm)	$E_c \rightarrow O_i$
Oranža (590 – 625 nm)	$E_c \rightarrow O_i$ vai $Zn_i \rightarrow O_i$
Sarkana (625 – 780 nm)	Režģa deformācijas c ass virzienā

2.5. Nanokabeļu un nanošķiedru izgatavošanas metodes

Raugoties no morfoloģiskā viedokļa, nanostruktūras var iedalīt četros pamattipos: 0D (nanoklāsteri, nanodaļiņas), 1D (nanošķiedras, nanokabeļi, nanocaurulītes, nanovadi, nanojostas), 2D (nanoplāksnes, nanoslāņi) un 3D (nanoziedi) [2]. Katrai no šīm struktūrām gadu gaitā ir izstrādātas atbilstošas izgatavošanas metodes, kas nodrošina iespēju iegūt vēlamo rezultātu. Taču vienmēr pastāv iespējas attīstīt arvien jaunas metodes, kas ļautu izgatavot pilnīgi jaunus un unikālus nanostruktūru veidus atbilstoši katram pētniecības virzienam [2]. Tā kā šī darba galvenais izpētēs objekts ir materiāls, kura forma līdzinās gan

nanošķiedrām, gan nanokabeļiem, šajā apakšnodaļā tiks brīvi aplūkotas pamatmetodes šo nanostruktūru izgatavošanai.

Tipiskākās nanošķiedru izgatavošanas metodes ir šablona, pašsakārtošanās, fāzu atdalīšanas, izkausēšanas/žāvēšanas un elektrovērpšanas metodes [10]. No tām šobrīd visplašāk izmantotā ir pēdējā – elektrovērpšanas – metode. Tās priekšrocība ir relatīvi ātrais un vienkāršais izgatavošanas process, ar ko tiek iegūtas ļoti garas un nepārtrauktas nanošķiedras ar diametru nano un mikro mērogā [10].

Elektrovērpšana šobrīd tiek uzskatīta par visefektīvāko metodi nepārtrauktu šķiedru ar diametru līdz dažiem nanometriem izgatavošanai. Šo metodi var pielietot gan sintētiskiem, gan dabiskiem polimēriem, polimēru sakausējumiem, metāliem un keramikai. Elektrovērpšanas tehnoloģija un tās dažādie risinājumi ļauj izgatavot sarežģītas nanostruktūras kā, piemēram, spirāles šķiedras, porainas šķiedras un dobas šķiedras. Ir iespējams izgatavot gan vienu nepārtrauktu šķiedru, gan sakārtotu šķiedru veidojumu. Kopš šī gadsimta sākuma, zinātnieki visa pasaulē ir no jauna atsākuši darbu pie elektrovērpšanas procesa attīstīšanas un dažādošanas, turklāt tas notiek ne tikai zinātnes, bet arī industriālās attīstības nolūkos [5].

Mūsdienu nanozinātnē pastāv populāra tendence izgatavot tievas nanošķiedras no dažādiem polimēriem. Šādām šķiedrām ir iespējams iegūt īpaši mazu diametru, kas veido ārkārtīgi lielu īpatnējo virsmas laukumu. Tādējādi polimēru nanošķiedru veidojumiem piemīt arī augsta porainība un izturība. Savukārt, pārklājot šķiedras ar kādu citu materiālu, tās ir iespējams konkrēti funkcionalizēt un pielāgot pētnieku vajadzībām. [10].

Nanokabeļu izgatavošana parasti ir sarežģītāks process, jo tajā nākas izmantot vismaz divas dažādas izejvielas un rezultātā ir jāiegūst koaksiāla kodola/apvalka struktūra. Tos var izgatavot ar augstas temperatūras iztvaicēšanu, šķidrums notiekošām ķīmiskām reakcijām, nanovadu ieaudzēšanu caurulītēs, nanostieņu vai nanošķiedru pārklāšanu vai vairāku slāņu uzklāšanu [11]. Pastāv arī vēl cita nanokabeļu izgatavošanas metode, kura balstās uz jau minēto elektrovērpšanas tehnoloģiju [12]. Tajā kodola/apvalka struktūra tiek iegūta tieši šķiedras izgatavošanas procesā, apvienojot divas dažādas izejvielas vienā struktūrā. Šādi iepriekš ir izdevies iegūt pusvadītāja/pusvadītāja, pusvadītāja/metāla un metāla/pusvadītāja nanokabeļu struktūras [12].

Kopumā var pamatoti apgalvot, ka pēdējās desmitgades laikā ir ievērojami pieaugusi viendimensionālu nanošķiedru izgatavošanas metožu popularitāte, nozīmīgu lomu atvēlot tieši elektrovērpšanas tehnoloģijai. Tiek patērēts liels daudzums resursu, lai izgatavotu nanošķiedru kompozītmateriālus ar precīzām dimensijām un pielāgotām īpašībām, kas pavērtu jaunas zinātniskās pētniecības iespējas nanomateriālu izgatavošanā. Šo darbību

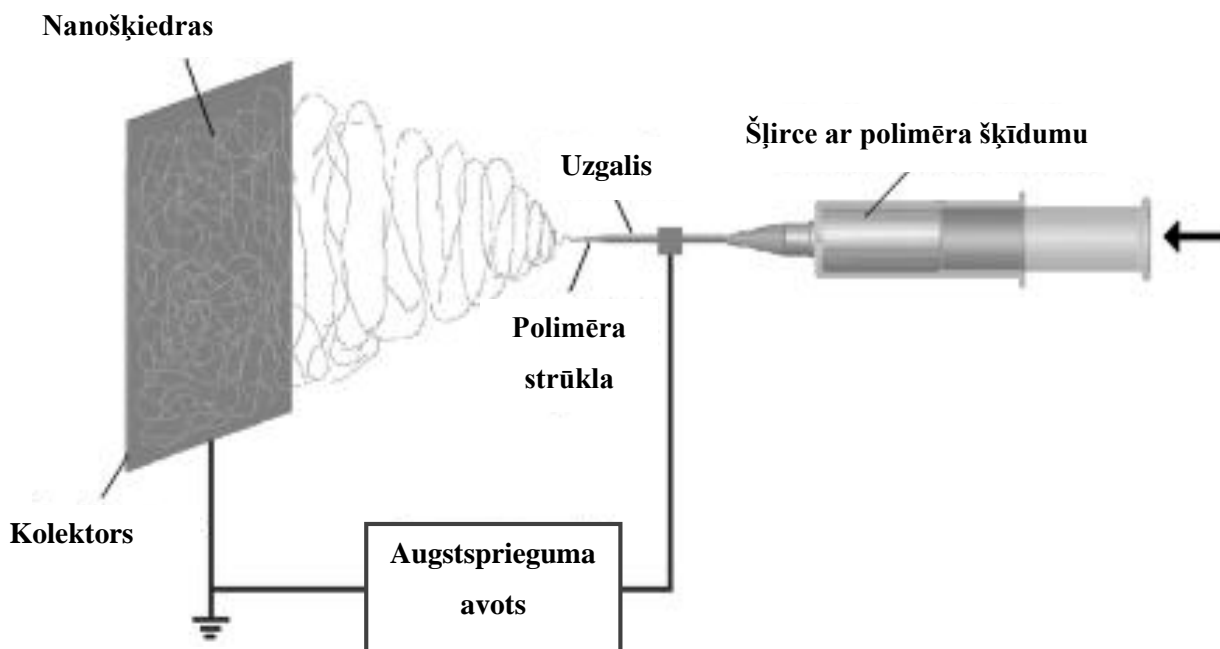
mērķis ir iegūt unikālus kompozītmateriālus ar uzlabotām īpašībām, kas nevar tikt sasniegtas, izmantojot tikai vienu no sastāvdaļām. Ar to var saprast, piemēram, organisko materiālu (polimēru, biomolekulu) īpašību kā mehāniskās izturības un elastības apvienošanu ar neorganisko materiālu (oglekļa, metālu, keramikas, stiklu) īpašībām kā cietību un termisko noturību vienotā sistēmā. Līdz ar to, kā ērtākais un kvalitatīvākais minēto materiālu izgatavošanas veids arvien biežāk tiek aplūkots iespēja uzklāt funkcionālos nanomateriālus uz elektrovērpšanas ceļā izgatavotām nanošķiedrām. Šādam paņēmienam ir plašs pielietojumu klāsts elektronikā, medicīnā, sensoru izgatavošanā u.c. jomās [13].

3. EKSPERIMENTĀLĀS METODES

3.1. Paraugu izgatavošanas metodes

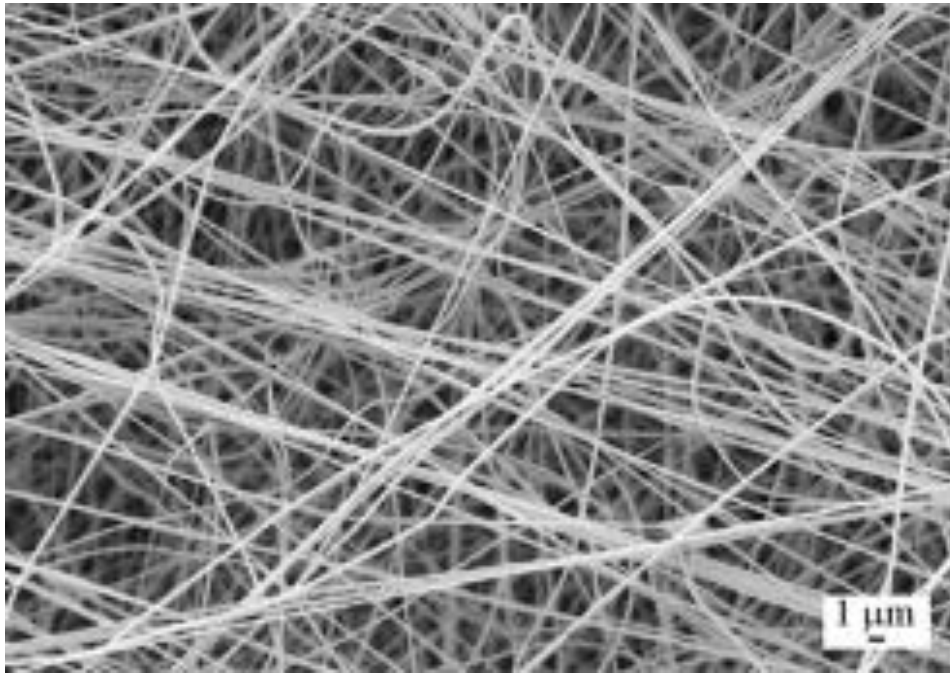
3.1.1. Elektrovērpšana

Pirmais elektrovērpšanas iekārtas patents tika publicēts 1934. gadā, un kopš tā laika tehnoloģija līdz ir piedzīvojusi ievērojamu attīstību [10, 14]. Tehniskajā ziņā, elektrovērpšana ir process, kurā spēcīgs elektriskais lauks tiek pielietots, lai izstieptu polimēra šķīdumu tievā šķiedrā. Atbilstošās iekārtas shēma ir aplūkojama attēlā 3.1. Redzams, ka tā sastāv no šļirces, augstsprieguma avota un elektroda plāksnes, kas kalpo kā kolektors. Šķiedras tiek izgatavotas no izkausēta polimēra vai tā šķīduma, ar augstspriegumu (parasti 10 – 50 kV) iedarbojoties uz šļirces uzgali un elektrodu. Paralēli tam, šķīdums tiek kontrolēti izspiests no trauka ar šļirces mehānismu [14]. Līdz ar augstsprieguma pieslēgšanu, šķīdums tiek uzlādēts, un tā piliens šļirces uzgaļa galā iegūst konusveidīgu formu, ko dēvē par Teilora konusu. Tā veidošanos nosaka divi pretēji vērsti spēki - elektrostatiskās atgrūšanās spēks un virsmas spraigums. Spriegumam sasniedzot kādu kritisku vērtību, elektrostatiskās atgrūšanās spēks kļūst spēcīgāks par virsmas spraiguma spēku un no Teilora konusa virsotnes izšaujas uzlādēta polimēra šķīduma strūkļa, kas piezemējas uz pretī novietotā elektroda. [10, 14].



3.1. att. Vienkāršota elektrovērpšanas iekārtas shēma [10]

Pateicoties strūkļas mijiedarbībai ar ārējo elektrisko lauku, tā izliecas un savērpjas, iegūstot ļoti tievu diametru [11]. Strūklai virzoties kolektora virzienā, tā sacietē vai iztvaiko tās sastāvā esošais šķīdinātājs un rezultātā tiek iegūtas haotiski izkārtotas šķiedras, kuru diametri var būt nano līdz mikro mērogā (3.2. attēls) [15].



3.2. att. Elektrovērptu nanošķiedru SEM attēla paraugs [10]

Līdz šim brīdim ir izdevies iegūt elektrovērptas nanošķiedras no vairāk kā 100 polimēriem, kā arī daudziem neorganiskiem materiāliem [10]. Ļoti smalkais diametrs padara tās piemērotas pielietošanai daudzās nozarēs, kuru loks arvien tiek paplašināts. Šo nozaru vidū ietilpst filtrēšana, audu inženierija, katalizatoru transports, sensoru iekārtas un enerģijas uzkrāšana u.c. [10].

Sensoru iekārtas mūsdienās kļūst arvien pieprasītākas, pateicoties to pielietošanai ķimikāliju noteikšanā, kas ļauj veikt vides aizsardzību un industriālo procesu uzraudzīšanu, medicīnas diagnostiku un militāro aizsardzību. Labam sensoram jāpiemīt tādām īpašībām kā augstai jutībai, ātram atbildes laikam, mazam izmēram. Augstu jutību un ātru atbildes laiku, kas ir būtiskākie sensora kvalitātes kritēriji, var nodrošināt ar lielu jutīgā materiāla īpatnējās virsmas laukumu. Šī īpašība pārlicinoši raksturo jebkuras elektrovērptas nanošķiedras, tāpēc liela nozīme ir centieniem izgatavot nanošķiedru sensorus, polimēra materiālā iestrādājot jutīgās vielas molekulas vai uzklājot to uz nanošķiedras virsmas ar atsevišķu uzklāšanas tehnoloģiju [10].

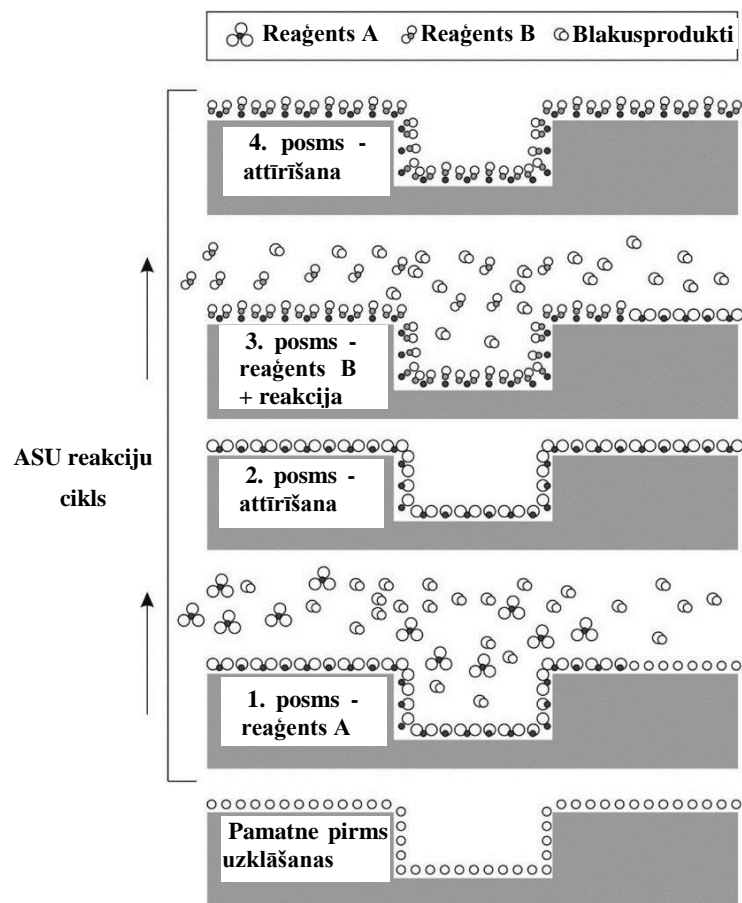
Šajā darbā pētīto paraugu izgatavošanai tika veikta poliakrilnitrila (PAN) šķiedru elektrovēršana. Materiāls vispirms tika izšķīdināts dimetilformamīda šķīdinātājā (10 wt % PAN). Šķīdums tika vienu stundu noturēts nogulsnešanas nolūkos un tad 10 minūtes karsēts eļļas vannā 80 °C temperatūrā. Elektrovēršanas iekārta bija pašizgatavota un sastāvēja no generatora HPx 600 605 (Physical Instruments) un šļirces sūkņa KDS 100. Polimēra šķīdums tika vērpts gaisa atmosfērā ar augstspriegumu 25 kV un plūsmas ātrumu 3 ml/h. Šļirces adata

ar diametru 0,7 mm bija pieslēgta sprieguma ģenerators pozitīvajai izejai. Kolektors bija novietots 25 cm attālumā no šļirces adatas smailes un bija pieslēgts ģenerators negatīvajai izejai. Šļirces gala izspiestais piliens tika pārveidots Teilora konusa formā ar elektrostatiskā atgrūšanās spēka palīdzību un tad izstiepts garā šķiedrā, kas piezemējās uz kolektora. Iegūto šķiedru vidējais diametrs bija 250 – 350 nm.

3.1.2. Atomāro slāņu uzklāšana

ASU ir ķīmisko tvaiku uzklāšanas metodes veids, kurā gāzveida izejmateriāli tiek secīgi pievadīti pamatnes virsmai. Reakciju kamera tiek attīrīta ar inertu gāzi starp izejmateriālu pievades soļiem. Pirms pārklājuma veidošanas, reaģenti tiek glabāti atsevišķi un to savstarpējās reakcijas norit tieši uz pamatnes virsmas, tas ir, tās nenotiek gāzes fāzē, kā tas notiek citās metodēs [15, 16]. Katra reakcija ir atdalīta ar attīrīšanas posmu, kura laikā ar inertas gāzes palīdzību tiek aizvadītas prom neizreagējušās molekulas un reakciju blakus produkti [16].

Secīgi reakciju un attīrīšanas posmi, kuru laikā rodas viens iegūstamā materiāla atomu monoslānis, veido noslēgtu ciklu (3.3. attēls). Kārtnas biezumu, kas iegūts viena cikla laikā, sauc par cikla pieaugumu. [15, 16]. Lai gan šis lielums teorētiski ļauj prognozēt iegūstamo kārtnas biezumu, stēriskie traucējumi un reakcijas vietu trūkums mēdz samazināt cikla pieauguma vērtību [16]. Tomēr tā vērtība saglabājas pietiekoši konstanta, lai ar veikto uzklāšanas ciklu skaita palīdzību būtu iespējams ērti kontrolēt paraugu biezumu [15].



3.3. att. Viena ASU uzklāšanas cikla piemērs [16]

Tā kā ASU uzklāšanas metode balstās uz reakcijām, kas notiek tieši uz pamatnes virsmas, var apgalvot, ka tā viennozīmīgi nodrošina kvalitatīvāku kārtiņu izgatavošanu, nekā ķīmisko tvaiku uzklāšana. Tāpēc ASU ir kļuvusi par būtisku metodi plāno kārtiņu uzklāšanai uz pamatnēm ar augstu virsmas laukuma/tilpuma attiecību [15]. Cita svarīga ASU priekšrocība ir tā, ka kārtiņu uzklāšanu ir iespējams veikt salīdzinoši zemās temperatūrās 100 – 350 °C diapazonā, kas ir ievērojami mazāk nekā termiskās sadalīšanās temperatūra lielākajai daļai izmantoto reaģentu.

ASU metodi var pielietot plašam materiālu veidu lokam, piemēram, metāliem, oksīdiem, nitrīdiem, sulfīdiem un fosfātiem [16]. Metālu oksīdu uzklāšana šobrīd ir viens no būtiskākajiem pētījumu virzieniem.

Ūdens ir visizplatītākā viela, kas tiek izmantota kā skābekļa avots oksīdu veidošanai ASU procesā [16]. Metāla oksīda saišu veidošanās ASU gadījumā notiek divās secīgās reakcijās:

- 1) Ūdens hidrolīze, kurā ūdens izveido -OH grupas vai metāla oksīda saites;
- 2) Kondensācija, kurā -OH grupas reaģē ar metāla oksīda monoslāni, kurš iepriekš ir nogulsnēts uz virsmas.

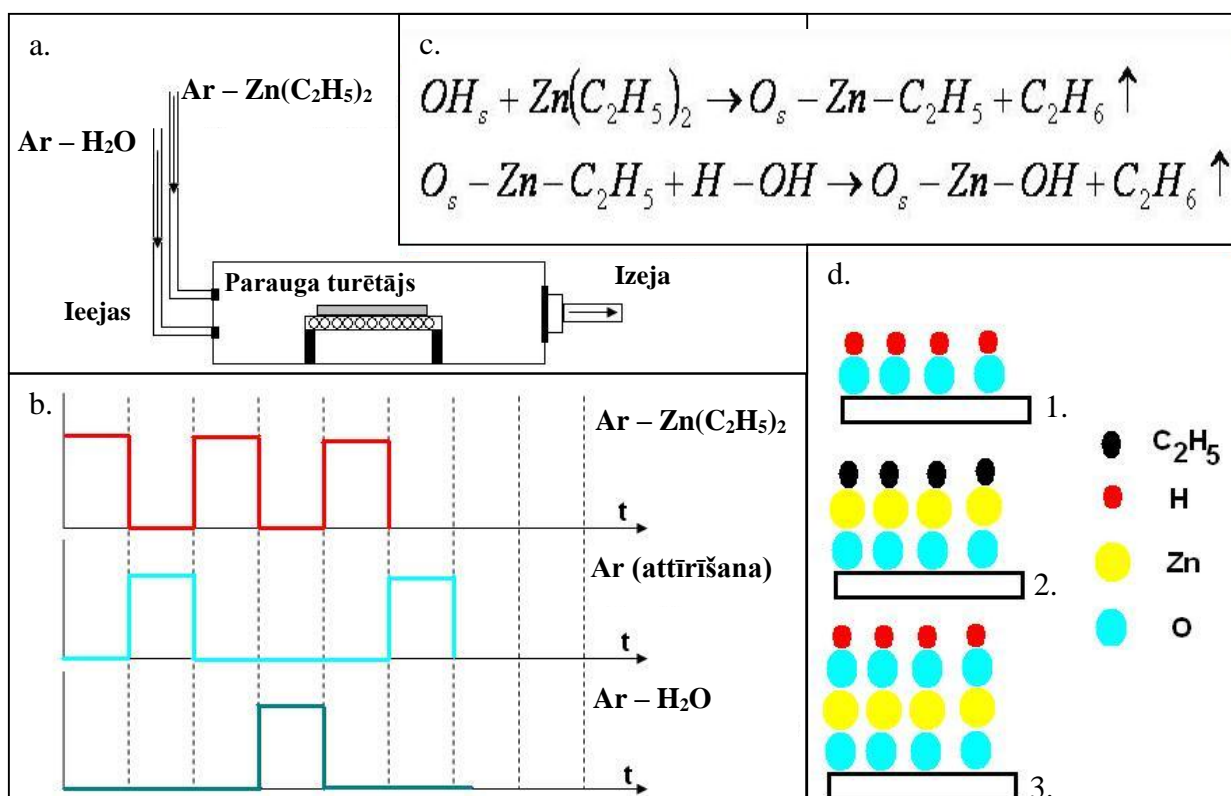
ASU var tikt izmantota plāno kārtiņu uzklāšanai uz ļoti dažādu formu pamatnēm [16]. Tās var būt gan plakanas virsmas, gan kompleksas struktūras, kuru daudzveidība funkcionālo nanostruktūru izgatavošanas nolūkos nepārtraukti papildinās. Neatkarīgi no tā, kāda ir parauga forma, ASU spēj nodrošināt precīzu kārtiņas biezumu un vienmērīgumu, kas tiek nodrošināts jebkurā formas punktā.

Šajā darbā ASU metode tika pielietota, lai pārklātu PAN nanošķiedras ar plāniem ZnO slāņiem, veidojot koaksiālu nanokabeļu struktūru. Darbā tika izmantota pašizgatavota ASU iekārta (3.4. a. attēls). Tā sastāvēja no divām izolētām izejvielu tvertnēm, ieejas caurulēm, reakcijas kameras, sildāma parauga turētāja, izejas kanāla un vakuumsūkņa. ZnO tika iegūts 100 °C temperatūrā, kamerā secīgi ievadot izejvielas – 95 % DEZ un dejonizētu ūdeni. Starp izejvielu pievadi tika veikta kameras attīrīšana ar argona gāzi (plūsmas ātrums 100 sccm). Uzklāšanas soļu garums laika izteiksmē bija šāds (3.4. b. attēls):

- 1) 2 s impulss ar DEZ, 30 s reakcijas laiks, 50 s attīrīšanas impulss ar Ar gāzi;
- 2) 3 s impulss ar H₂O, 40 s reakcijas laiks, 60 s attīrīšanas impulss ar Ar gāzi.

Izraudzītās impulsu, reakcijas laika un attīrīšanas laika vērtības tika izvēlētas tā, lai nodrošināto ASU virsmas reakciju (3.4. c., d. attēli) pilnvērtīgu norisi un lai novērstu reaģentu sajaukšanos. Līdz ar to tika sasniegts tipiskais ZnO cikla pieaugums 2 Å/ciklā.

Veicot iepriekš minētos soļus, tika izgatavotas četras ZnO/PAN nanokabeļu struktūras, kuru ārējo apvalku veidoja ZnO slāņi ar dažādu biezumu. Uzklāšanas ciklu skaiti bija 25, 50, 75 un 100, kas nozīmē, ka aptuvenais iegūto ZnO slāņu biezums uz poliakrilnitrila šķiedrām bija attiecīgi 5, 10, 15 un 20 nm.



3.4. att. a. ASU eksperimentālās iekārtas shēma, b. uzklāšanas soļu laika grafiks, c. uzklāšanas gaitā notiekošās ķīmiskās reakcijas, d. Viena uzklāšanas cikla gaitā iegūtā ZnO monoslāņa veidošanās process

3.2. Struktūras parametru raksturošanas metodes

3.2.1. Skenējošā elektronu mikroskopija

SEM izmanto fokusētu augstas enerģijas elektronu kūli, lai iegūtu signālus, kas satur informāciju par cietas vielas virsmu [17]. Tie rodas elektronu un parauga savstarpējās mijiedarbības rezultātā, satur informāciju par parauga ārējo tekstūru, ķīmisko uzbūvi un kristālu orientāciju. Lielākajā daļā gadījumu, dati tiek iegūti attēlā, ar kura palīdzību ir iespējams aprakstīt šos parametrus. SEM izšķirtspēja parasti ir no 1-2 nm, savukārt modernie mikroskopi nodrošina izšķirtspēju līdz pat 0,5 nm [15].

Darbā pētītie paraugi tika analizēti ar SEM S-4800 Hitachi skenējošo elektronu mikroskopu, kura maksimālā izšķirtspēja ir 1 nm. Darbā tika izmantots paātrinājuma spriegums 1 kV, kas nodrošināja 20 nm izšķirtspēju.

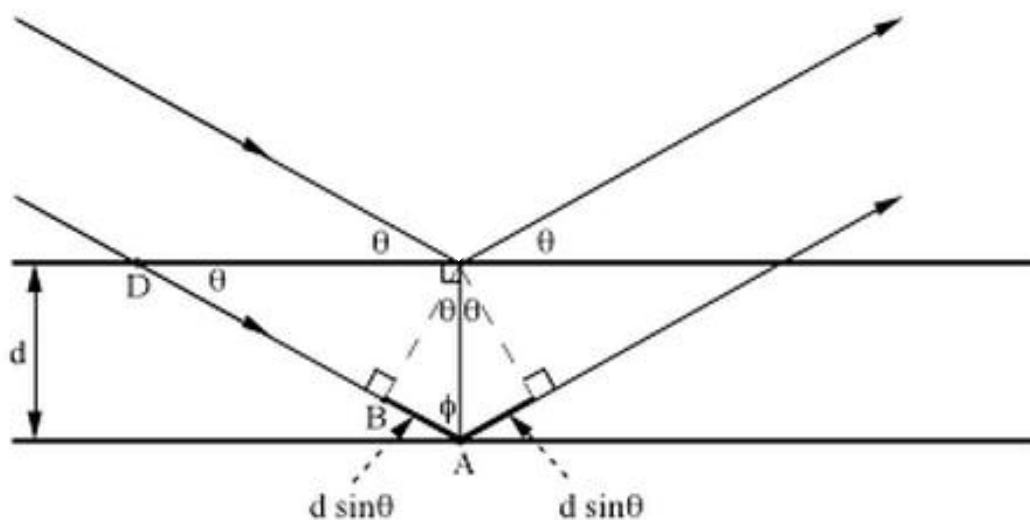
3.2.2. Rentgenstaru difrakcija

Rentgenstaru difrakcijas mērījumos rentgena vilnis krīt uz pētāmā materiāla virsmu un kustīgs detektors jeb goniometrs reģistrē atstaroto viļņu virzienus un intensitātes [18]. Krītošā

starojuma viļņa garumam ir jābūt izmēra ziņā pielīdzināmam ar attālumu starp parauga atomu plaknēm. Tā mijiedarbība ar parauga virsmu notiek koherentas izkliedes veidā, tādēļ, analizējot atstarotos viļņus, ir iespējams iegūt informāciju par parauga struktūras periodiskumu. Starp parauga virsmā un tilpumā izkliedētajiem viļņiem var notikt konstruktīvā vai destruktīvā interference. Konstruktīvās interference ceļā pastiprinātie viļņi veido difrakcijas ainu un nodrošina iespēju reģistrēt to virzienu (leņķi). Tam piemīt ģeometriskā saistība ar parauga atomāro struktūru, ko sauc par Brega likumu [18]:

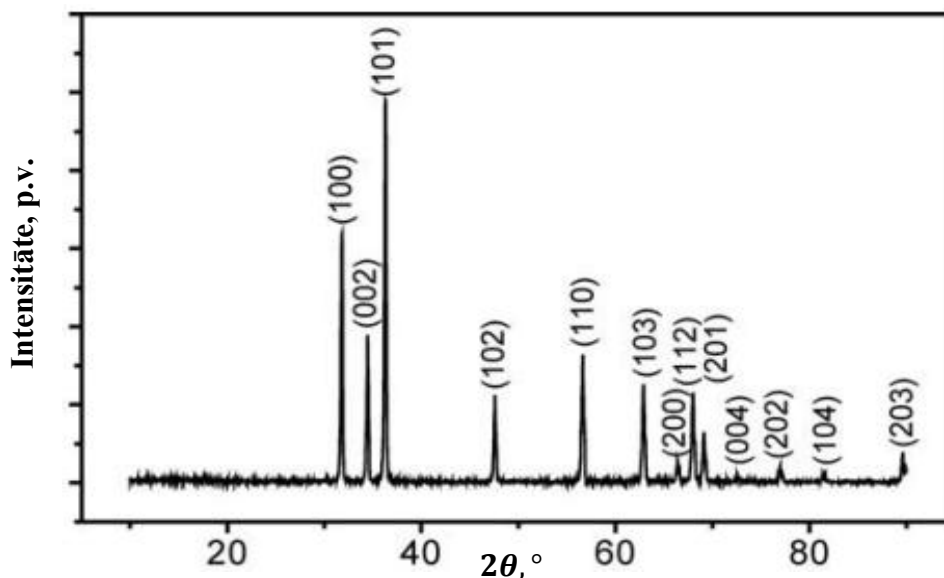
$$2d\sin\theta = \lambda \quad (3.1.)$$

kur d ir attālums starp atomu plaknēm, θ ir leņķis starp krītošo/atstaroto vilni un parauga virsmu, λ ir viļņa garums (3.5. attēls)



3.5. att.. No divām blakus esošām atomu plaknēm izkliedēta viļņa ģeometrija (Brega likums) [18]

Rentgenstaru difrakcijas spektrs ir reāls pētāmā materiāla atomu režģa attēls [18]. Tas parasti satur vairākus maksimumus, kuri atbilst atomu plakņu attālumam dažādos kristalogrāfiskajos virzienos, kas tiek apzīmēti ar Millera indeksiem (hkl) (3.6. attēls) [18].



3.6. att. Tipisks ZnO nanovadu rentgenstaru difrakcijas spektrs [19]

Millera indeksi saista attālumu starp atomu plaknēm ar katras kristāliskās struktūras režģa parametru vērtībām. Režģa parametri a un c , kas raksturīgi ZnO vircīta struktūrai var aprēķināt, izmantojot šādas sakarības [20]:

$$a = \sqrt{\frac{1}{3} \frac{\lambda}{\sin\theta}} = \sqrt{\frac{1}{3}} 2d \text{ un} \quad (3.2.)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} = 2d. \quad (3.3.)$$

Režģa parametri parasti ir atkarīgi no brīvo elektronu koncentrācijas, svešu atomu koncentrācijas, pašvielas defektiem, iekšējā spraiguma un temperatūras [20]. Rentgenstaru difrakcijas spektrs var sniegt informāciju arī par paraugu fāzu sastāvu, uz ko norāda difrakcijas maksimumu parādīšanās, salīdzinot dažāda biezuma slāņus [15]. Maksimumu atrašanās vieta un forma satur būtisku informāciju par kristāliskās struktūras iekšējo spraigumu, savukārt platums ir saistīts ar kristāla graudu izmēriem.

Vielas režģa spraiguma vērtību var raksturot ar šādu izteiksmi [21]:

$$\sigma = -233 \cdot \left(\frac{c-c_0}{c_0} \right), \quad (3.4.)$$

kur c ir aprēķinātā režģa parametra vērtība un c_0 ir nenostiepta režģa parametra vērtība. Spraigums ar šī formulas palīdzību tiek izteikts 10^9 Pa mērvienībās.

Kristāla graudu izmērus ar rentgenstaru difrakciju analizētajos paraugos var novērtēt izmantojot Debaja-Šerera formulu [20, 22]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}, \quad (3.5.)$$

kur D ir kristāla graudu izmērs (nm), λ ir rentgena starojuma viļņa garums (nm), β ir maksimuma pusplatums (radiānos) un θ ir Brega difrakcijas leņķis [20, 22].

Rentgenstaru difraktometrijas mērījumi tika veikti ar PANAnalytical Xpert-PRO difraktometru ar X'celerator detektoru. Detektora skenēšanas diapazons bija 10-70°, bet skenēšanas ātrums - 0.07 grādi minūtē. Tika izmantots niķeļa filtrēts Cu starojums ar viļņa garumu $\lambda = 0.154$ nm. Rentgenstaru difrakcijas mērījumos iegūtie dati tika apstrādāti ar datorprogrammu *Origin 9*.

3.2.3. Transmisijas elektronu mikroskopija

TEM ir vēl viena metode, kas ļauj raksturot kristāliskas struktūras [23]. Lai gan skenējošā tuneļmikroskopija un atomspēka mikroskopija spēj nodrošināt attēlu izšķirtspēju līdz atomu izmēru līmenim, to tehniskais paņēmiens, izmantojot mikroskopa adatu, nespēj nodrošināt pilnvērtīgu atomāro slāņu un nanodaļiņu analīzi. TEM ir ļoti spēcīga iekārta, ar kuras palīdzību ir iespējams aplūkot atomu izvietojumu uz nanokristālisku paraugu virsmas.

Mūsdienās TEM ir plaša pielietojuma rīks, ar ko var iegūt ne tikai atomu līmeņa izšķirtspējas attēlus, bet arī informāciju par parauga ķīmisko sastāvu, ļaujot identificēt to katram nanokristāla graudam individuālo. Ar precīzi noregulētu elektronu kūli ir iespējams pilnībā raksturot pat vienas sīkas nanodaļiņas īpašības [23].

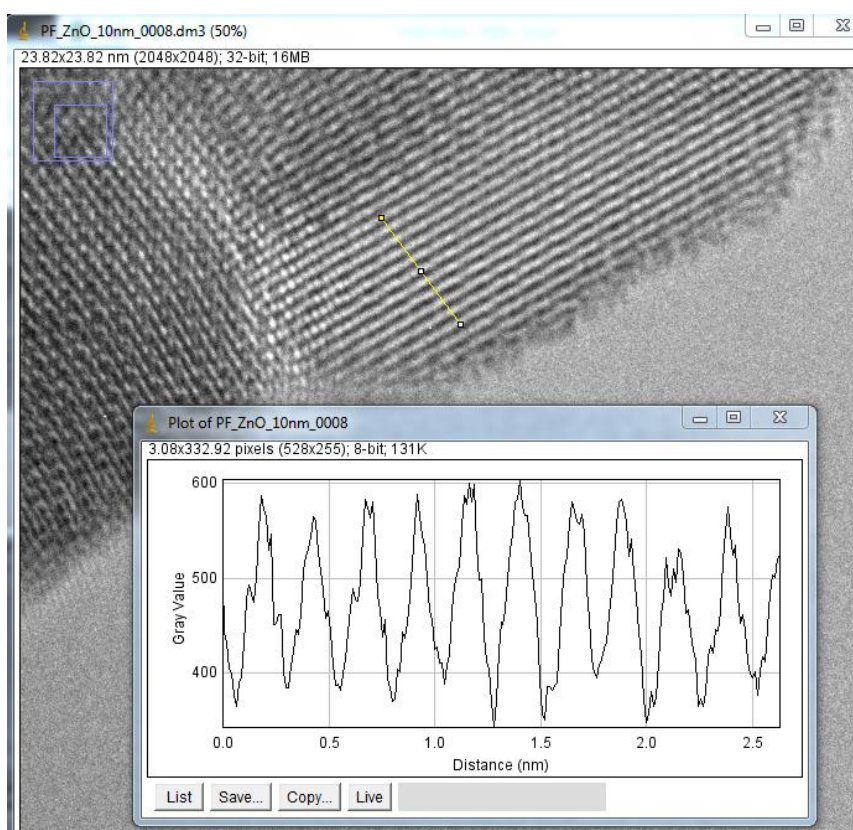
Tādējādi transmisijas elektronu mikroskopija ir viena no piemērotākajām metodēm arī nanodaļiņu izmēra un izmēru sadalījuma noteikšanai [24]. Lai to izdarītu, vispirms ir nepieciešams iegūt vairākus pētāmā parauga attēlus. Pēc tam nepieciešams saskaitīt tik daudz nanodaļiņu, lai datiem būtu iespējams veikt ticamu statistisko analīzi. Daļiņas var skaitīt pa vienai, vizuāli aplūkojot iegūtos TEM attēlus, taču šāds process ir monotons un sarežģīts. Bieži vien nav iespējams uzskaitīt pietiekoši daudz piemērotu daļiņu, lai varētu veikt pilnvērtīgu statistikas analīzi [24].

Šī iemesla dēļ ir radusies nepieciešamība automatizēt daļiņu skaitīšanas procesu ar datorprogrammas palīdzību. Viena no šādām programmām, kas ir speciāli piemērota darbam ar TEM attēliem, ir *ImageJ* bezmaksas programma [24], kuras funkcijas ļauj automātiski saskaitīt arī šajā darbā pētītajos paraugos esošos kristāliskos graudus. Pirmais solis attēlu apstrādei ir kontrasta un spilgtuma noregulēšana tā, lai meklētie graudi izteikti izceltos uz attēla fona. Pēc tam jāiestata kontrastējošās krāsas sliekšnis², lai vēl vairāk izceltu graudu aprises. Tad ar programmas funkciju “*Analyze Particles*” tiek automātiski uzskaitīti visi attēlā

² Angļu valodā – *threshold*

saskatāmie graudi un tabulā apkopoti dati par to laukuma un diametra vērtībām. Meklējamo graudu laukums datu apstrādes gaitā tika ierobežots tā, lai programma meklētu graudus izmēros no 5 līdz 15 nm, kas bija sagaidāmais mērījumu rezultāts. Datu tabula tika pārkopēta programmā *Microsoft Excel*, kur tika veikta turpmākā datu apstrāde, veidojot histogrammas, kas attēlotu graudu diametra vērtību sadalījumu. Tā kā graudi tika meklēti elipses formā, diametrs tika noteikts kā vidējā vērtība starp elipses lielās un mazās ass garumiem [24].

ImageJ programma tika izmantota arī atomu plakņu attāluma d vērtību noteikšanai. Lai to izdarītu, tika speciāli iegūti paraugu šķērsriezuma attēli. Tie tika analizēti, izmantojot “*Plot profile*” funkciju, kas ļāva grafiski iegūt atomāro slāņu izkārtojumu paraugā (3.7. attēls). Izdalot attālumu starp diviem attāliem maksimumiem (plaknēm) ar to starpā esošo maksimumu (plakņu) skaitu, ir iespējams aprēķināt pētāmā materiāla starpplakņu attālumu [25]. Ievietojot d vērtības izteiksmēs (3.2.), (3.3.), arī ir iespējams aprēķināt režģa parametru skaitliskās vērtības.



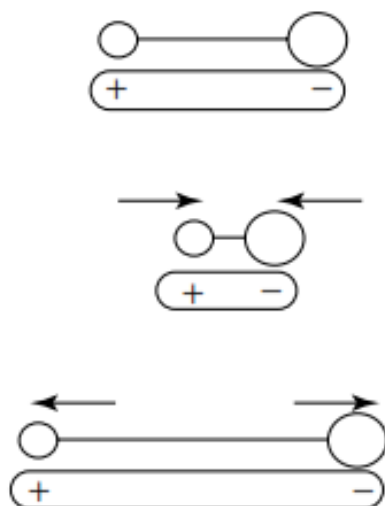
3.7. att. *ImageJ* funkcijas “*Plot profile*” pielietošana attāluma noteikšanai starp atomu plaknēm 10 nm biežam ZnO slānim

TEM attēli ar darbā pētītajiem paraugiem tika iegūti ar JEOL ARM 200F augstas izšķirtspējas transmisijas elektronu mikroskopu (200 kV).

3.2.4. Infrasarkanā Furjē spektroskopija

Infrasarkanā Furjē spektroskopija ir izpētes metode, kas balstās uz atomu saišu vibrāciju molekulās [26]. Šajā metodē caur paraugu tiek raidīts infrasarkanais starojums, kas daļēji tiek absorbēts vielā atbilstoši konkrētām enerģijas vērtībām. Cauri izgājušais starojums tiek interpretēts kā absorbcijas spektrs, kura maksimumi atbilst paraugā esošo molekulu saites vibrāciju frekvencei.

Lai molekula būtu spējīga absorbēt infrasarkanā gaismu, tās dipola momenta izmaiņai ir jānotiek ar tādu pašu vibrācijas frekvenci, kāda piemīt ienākošajam infrasarkanajam starojumam [26]. Attēlā 3.7. parādītā shēma parāda šāda veida “infrasarkanās gaismas jutīgu” molekulu, kuras saites saraušanās un izplešanās process izmaina molekulas dipola momentu. Jo lielāka šī izmaiņa jo intensīvāka būs absorbcija, tātad, absorbcijas spektrā esošie maksimumi var tikt izmantoti pētīto molekulu saites garuma novērtēšanai [26].



3.8. att. Dipola momenta izmaiņa divatomu molekulā [26]

Saites garums ir attālums starp divu savstarpēji saistītu atomu centriem [27]. Tas parasti tiek izteikts angstrēmos, un to tipiskās vērtības ir 1 līdz 2 angstrēmu diapazonā. Lai gan saite nepārtraukti vibrē, to garums eksperimentāli var tikt noteikts ar precizitāti līdz +/- 1 pm. Saišu garumi ir atkarīgi galvenokārt no atomu izmēriem un saites spēka. Parasti molekulās saišu dabiskās vibrācijas frekvences sakrīt ar noteiktu infrasarkanās gaismas frekvenci, un katrs noteiktai frekvencei atbilstošais viļņa garums, kas ierosina saites vibrācijas kustību, tiks absorbēts molekulā. Jo stiprāka saite un vieglāki atomi jo lielāka būs molekulas stiepšanās frekvence un īsāks absorbētais viļņa garums. Attēlojot grafiski absorbcijas intensitāti atkarībā

no viļņu skaitļa, iegūst molekulas infrasarkano spektru, kas ļauj secināt, kādas saites pastāv pētāmajā paraugā [27].

Vidējo saites garumu nosaka ar formulu [27]:

$$\nu = \left(\frac{1}{2\pi c}\right) \cdot \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.6.)$$

kur ν ir viļņu skaitlis, c ir gaismas ātrums vakuumā ($3 \cdot 10^8$ m/s), k ir vidējā spēka konstante cinka un skābekļa saitei un μ ir efektīvā saites masa, ko var iegūt ar formulu [27]:

$$\mu = \frac{M(O) \cdot M(Zn)}{M(O) + x \cdot M(Zn)}, \quad (3.7.) \quad 27$$

kur $M(O)$ un $M(Zn)$ ir O un Zn atommasas. Saites spēka konstante k ir saistīta ar vidējo Zn-O saites garumu r saskaņā ar formula [27]:

$$k = \frac{10^{-28} \cdot 17}{r^3}. \quad (3.8.)$$

FTIR mērījumi tika veikti ar Bruker Raman spektrometru, ierosinot paraugu ar 532 nm lāzera gaismas avotu. Paraugi tika pētīti 500 – 2000 cm^{-1} un 200-600 cm^{-1} diapazonos.

3.3. Optisko parametru raksturošanas metodes

3.3.1. Luminescences spektroskopija

Paraugu fotoluminescences spektri tika iegūti, tos ierosinot ar lāzera gaismas avotu (N_2 , 337 nm, 0,4 mW) un reģistrējot ar *Ocean Optics* spektrometru HR 2000+ (spektrālajā apgabalā 360 – 800 nm). Katra parauga fotoluminescences spektrs tika padziļināti izpētīts ar *Origin 9* programmu.

Lāzera stars tika virzīts uz paraugu, ierosinot parauga fotoluminescenci. Iegūtais starojums tika apstrādāts ar monohromatora palīdzību un pastiprināts ar fotoelektronu pavairotāju. Starojuma spektrs tika reģistrēts ar spektrometru un datorā esošu atbilstošu programmatūru. Šādā veidā tika iegūti visu četru pētīto ZnO/PAN paraugu fotoluminescences spektri. Sākotnējie rezultāti attēloja starojuma intensitātes atkarību no viļņa garuma, taču detalizētākas starojumu izraisošo faktoru izpētes veikšanai viļņa garuma vērtības tika pārvērstas enerģijā (eV). Tas tika darīts pēc formulas [28]:

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3.9.)$$

kur E ir starojuma enerģija, h ir Planka konstante ($h=4.14 \cdot 10^{-15}$ eV·s), c ir gaismas ātrums vakuumā ($3 \cdot 10^8$ m/s), λ ir starojuma viļņa garums.

Fotoluminiscences spektrā novērotie emisijas maksimumi satur informāciju par paraugos notiekošo optisko pāreju raksturīgajām enerģijām, ko izraisa materiālā pastāvošie pašvielas defekti. Katra defekta veida nozīme kopējā redzamās gaismas luminiscences maksimuma veidošanā tika analizēta ar *Origin 9* programmas *Multiple Peak fit* funkciju. Defektu stāvokļiem atbilstošās enerģijas tika piemeklētas ar Gausa funkciju palīdzību un to amplitūdu vērtības raksturoja aplūkoto pašvielas defektu īpatsvaru vielā.

3.3.2. Difūzā refleksija

Aizliegtās zonas platums (E_g) ir viens no būtiskākajiem pusvadītāju materiālu parametriem, kas nosaka to pielietojamību optoelektronikā. Tā vērtība visbiežāk tiek iegūta, mērot UV un redzamās gaismas absorbciju. Tomēr šī analītiskā metode nespēj dot kvalitatīvus un ticamus datus par koloidāliem paraugiem, kuros notiek ne tikai izstarotās gaismas absorbcija, bet arī izkliede. UV-redzamās gaismas spektroskopija nespēj atšķirt šīs divas parādības vienu no otras, tāpēc ir ieviesta difūzās refleksijas metode, kas spēj veikt pulverveida un citu kompleksu paraugu analīzi [28].

Šīs metodes teoriju izstrādāja zinātnieki Kubelka un Munks. Viņi izstrādāja Kubelka-Munka vienādojumu, kas raksturo refleksijas procesu bezgalīgi biežam paraugam pie jebkuras viļņa garuma vērtības [28]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty), \quad (3.10.)$$

kur S un K ir tā sauktie K-M izkliedes un absorbcijas koeficienti. $F(R_\infty)$ ir Kubelka-Munka funkcija, $R_\infty = \frac{R_{\text{paraugs}}}{R_{\text{standarts}}}$ ir refleksija bezgalīgi biežam paraugam.

E_g vērtība ir saistīta ar vielas absorbcijas koeficientu saskaņā ar šādu vienādojumu [28]:

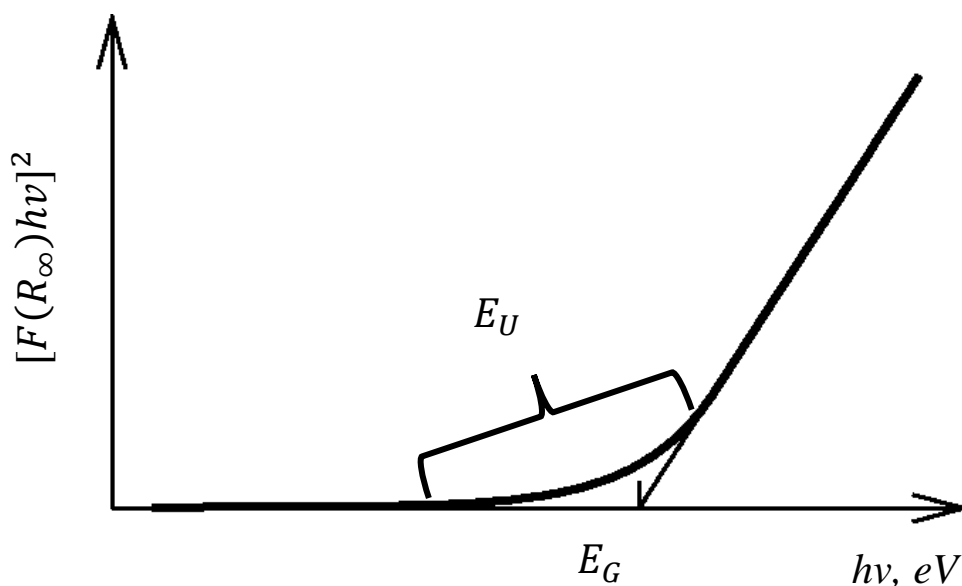
$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (3.11.)$$

kur α ir materiāla lineārais absorbcijas koeficients, $h\nu$ ir fotona enerģija un C_1 ir proporcionalitātes koeficients. Kad materiālā notiek ideāla izkliede, K-M absorbcijas koeficients K kļūst vienāds ar 2α . Tādā gadījumā, pieņemot, ka K-M izkliedes koeficients S ir konstants atkarībā no viļņa garuma vērtības, kā arī ņemot vērā Kubelka-Munka funkciju, izteiksmes 3.10. un 3.11. var apvienot šādā formā:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g). \quad (3.12.) [28]$$

Līdz ar to, nomērot $F(R_\infty)$ un attēlojot grafiski $[F(R_\infty)h\nu]^2$ atkarību no $h\nu$, iespējams iegūt aizliegtās zonas platuma E_g vērtību (3.9. attēls). To var izdarīt lineāri aproksimējot

grafiku absorbcijas malas apgabalā, jo aproksimācijas taisnes un x ass (fotona enerģijas) krustpunkts atbildīs aizliegtās zonas platuma vērtībai eV [28].



3.9. att. Absorbcijas malas apgabals un tā elementi, no kuriem iespējams noteikt aizliegtās zonas platumu E_g (lineārā daļa) un Urbaha enerģiju E_U (eksponenciālā daļa)

Aplūkojot absorbcijas malu, tās sākuma daļa parasti ir eksponenciāli atkarīga no fotonu enerģijas (3.9. attēls). Šo sakarību raksturo Urbaha likums [29]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right), \quad (3.13.) \quad 29$$

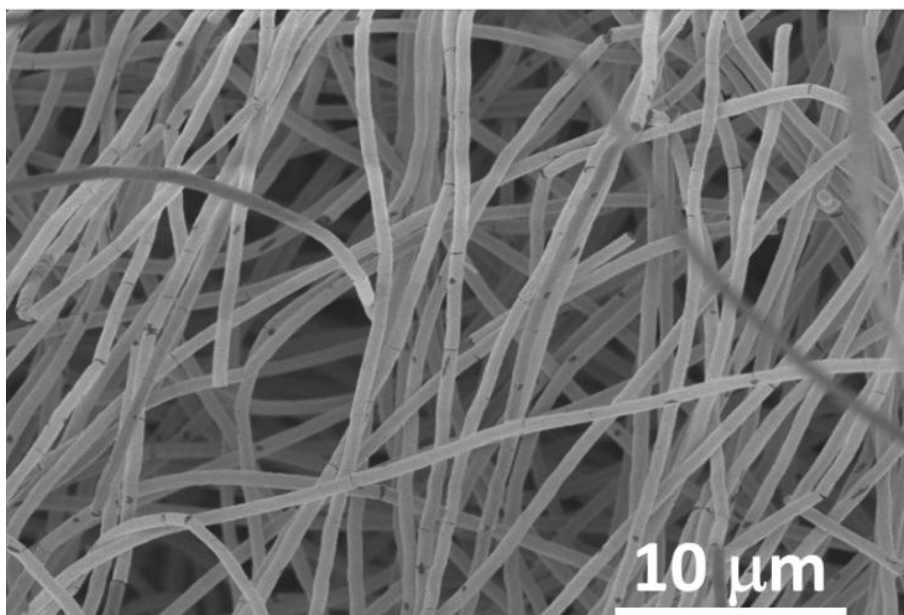
kur E_u Urbaha enerģija. Tā raksturo lokalizēto stāvokļu platumu aizliegtajā zonā un to var aprēķināt, grafiski attēlojot $\ln\alpha$ atkarībā no fotonu enerģijas $h\nu$. Šādā grafikā absorbcijas malas sākumā būs novērojama lineāra, nevis eksponenciāla absorbcijas atkarība. To lineāri aproksimējot tiks iegūts taisnes virziena koeficients, kura apgrieztā vērtība atbildīs Urbaha enerģijai [29]. Urbaha enerģiju uzskata par struktūras nekārtību raksturojošu lielumu, kas saistās ar novirzēm no ideāli stehiometriskā un kristāliskā stāvokļa [30].

4. REZULTĀTU ANALĪZE UN DISKUSIJA

4.1. Struktūras īpašības

4.1.1. SEM mērījumu analīze

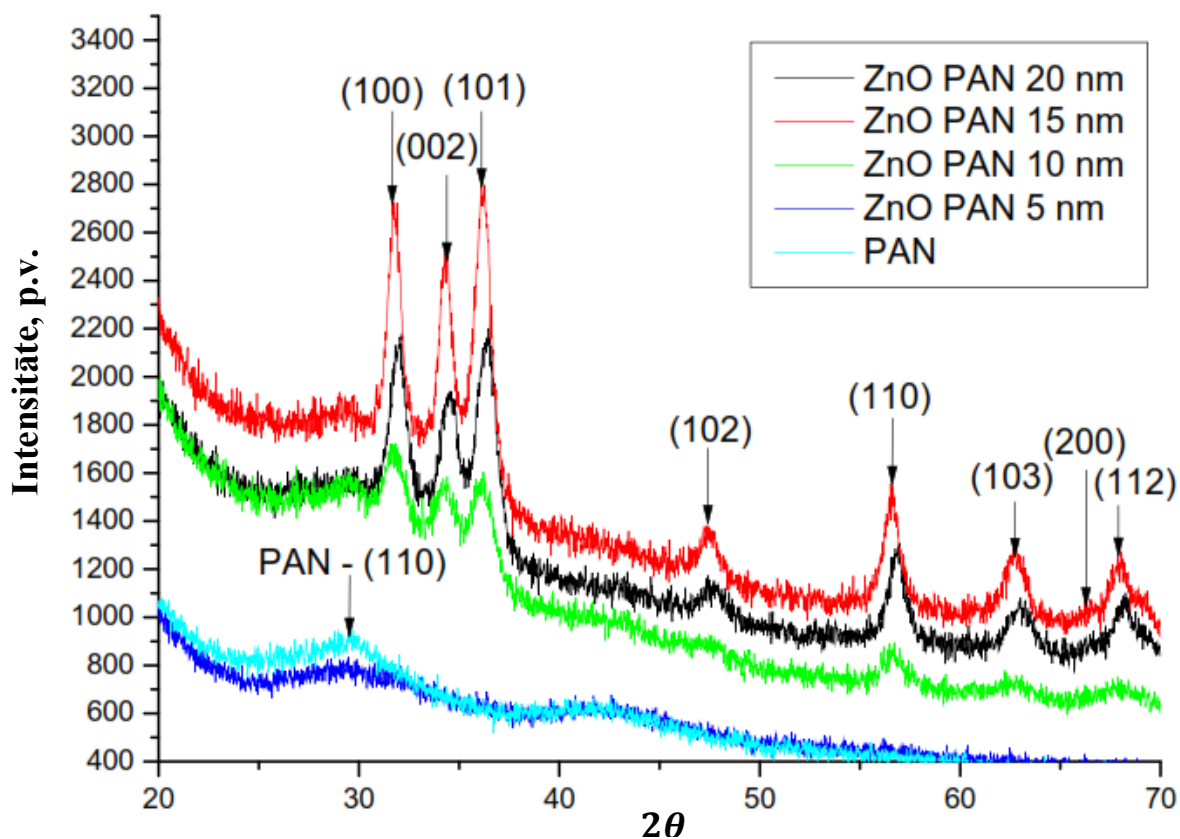
Attēlā 4.1. ir redzams ar SEM iegūts 1D ZnO/PAN nanokabeļu attēls. Tajā ir redzams paraugs, kurš sastāv no poliakrilnitrila šķiedras, uz kuras virsmas ar 50 ASU cikliem ir uzneests ZnO slānis 10 nm biezumā. Attēlā tika novērots, ka polimēra šķiedras izdevies pārklāt vienmērīgi, apliecinot ASU metodes piemērotību šāda veida paraugu izgatavošanai.



4.1. att. SEM attēls paraugam, kas izgatavots ar elektrovērpšanu un 50 ZnO ASU cikliem
100°C temperatūrā

4.1.2. XRD mērījumu analīze

Sākotnēji iegūto datu grafisks attēlojums redzams attēlā 4.2. Tajā redzami vairāki difrakcijas maksimumi, kas atbilst (100), (002), (101), (102), (110) (103), (200) un (112) kristalogrāfiskajām plaknēm, kas parasti ir novērojamas ZnO nanomateriāliem saskaņā ar JCPDS kartes nr. 891397 datiem [7].



4.2. att. PAN šķiedras un pētīto ZnO/PAN nanokabeļu (ar 5, 10, 15 un 20 nm bieziem ZnO slāņiem) rentgenstaru difrakcijas spektri

No veiktajiem rentgenstaru difrakcijas mērījumiem tika novēroti vairāki procesi saistībā ar ZnO slāņu biezuma palielināšanu. Pirmkārt, tika noteikts, ka 5 nm biežam ZnO slānim nav novērojami difrakcijas maksimumi. Tā kā tas ir salīdzinoši ļoti plāns, tā struktūra ir ievērojami atkarīga no haotiskā kristalizācijas centru izvietojuma uz PAN šķiedru virsmas. Tie nodrošina ZnO molekulu veidošanos, taču neļauj tām veidot regulāru kristāliska vircīta struktūru. Tāpēc 5 nm biežais ZnO slānis ir amorfs un nespēj atstarot rentgenstarus. Šī iemesla dēļ nebija iespējams aprēķināt plānākā ZnO slāņa struktūras parametrus. XRD spektros tika noteikts arī PAN materiālam raksturīgais (110) difrakcijas maksimums. [31].

Palielinot ZnO slāņa biezumu līdz 10 nm, ievērojami pieauga atstaroto staru intensitāte un kļuva iespējams novērot jau konkrētus ZnO difrakcijas maksimumus ((100), (002), (101) utt.). Tomēr ne visi ZnO difrakcijas maksimumi parādījās aplūkotajā spektrā (piemēram, netika novērots (102) maksimums). Slāņa biezumam pieaugot līdz 15 un 20 nm, palielinājās iepriekš novēroto maksimumu intensitātes, kā arī tie kļuva šaurāki. Maksimumu sašaurināšanos apliecināja maksimumu pusplatumu vērtības samazināšanās, kas ir norādīta tabulā 4.1. Šī tendence norāda uz paraugu kristāliskās struktūras kvalitātes uzlabošanu, jo rentgenstari arvien biežāk tiek atstaroti leņķī, kas atbilst ZnO vircīta struktūrai raksturīgajām

kristalogrāfiskajām plaknēm. Jāatzīmē, ka ZnO/PAN paraugiem fāzu pāreja tika novērota pie daudz mazākas ZnO slāņa biezuma vērtības (10 nm), nekā uzklājot to uz silīcija pamatnes (50 nm) [32]. To var izskaidrot ar lielāku PAN materiāla virsmas raupjumu, kas nodrošina lielāku kristalizācijas centru skaitu, tādējādi veicinot ZnO kristālu augšanu [33].

Tabula 4.1

XRD Maksimumu pusplatumu vērtības ZnO raksturīgajiem difrakcijas maksimumiem atkarībā no slāņa biezuma

Plakne	Pusplatums (5 nm)	Pusplatums (10 nm)	Pusplatums (15 nm)	Pusplatums (20 nm)
100	-	1,9	0,81	1,1
200	-	1,6	0,73	1,1
101	-	1,2	0,81	0,95

Aplūkojot XRD maksimumu pusplatumu vērtības, tika konstatēts, ka 15 nm biežais slānis demonstrē augstākas intensitātes maksimumus un šaurāku pusplatuma vērtību, nekā 20 nm biežais slānis. Šāda tendence parasti tiek interpretēta kā labāka kristāliskā kvalitāte, taču tas nesaskan ar pētījumiem [34, 35, 36], kuros tiek apgalvots, ka ZnO nanoslāņu kristāliskā kvalitāte pieaug pakāpeniski līdz ar biezuma palielināšanos. Neprecizitātes iemesls varētu būt parauga sarežģītā telpiskā un dobā struktūra, kas liedz rentgena stariem korekti izkliedēties paraugā.

Izmantojot Debaja-Šerera formulu (3.5.), tika aprēķināti graudu izmēri paraugiem ar 10, 15 un 20 nm biezu ZnO slāni (Tabula 4.2.). Aprēķinu rezultāti norādīja, ka paraugam ar 15 nm ZnO slāņa biezumu ir lielākais graudu izmērs 10,7 nm, ko ietekmē tas, ka Debaja-Šerera formulā tika izmantota maksimuma pusplatuma vērtība, kas 15 un 20 nm slāņu savstarpējā attiecībā nesaskan ar citos pētījumos [34, 35, 36] ziņotiem rezultātiem. Tādēļ arī aprēķinātās graudu izmēra vērtības nav pilnībā uzticamas un to pareizība tika pārbaudīta darba turpinājumā, veicot TEM attēlu apstrādi. Vienlaikus jāatzīst, ka graudu izmēra pieauguma tendence, salīdzinot 10 un 20 nm slāņus, uzskatāma par korektu.

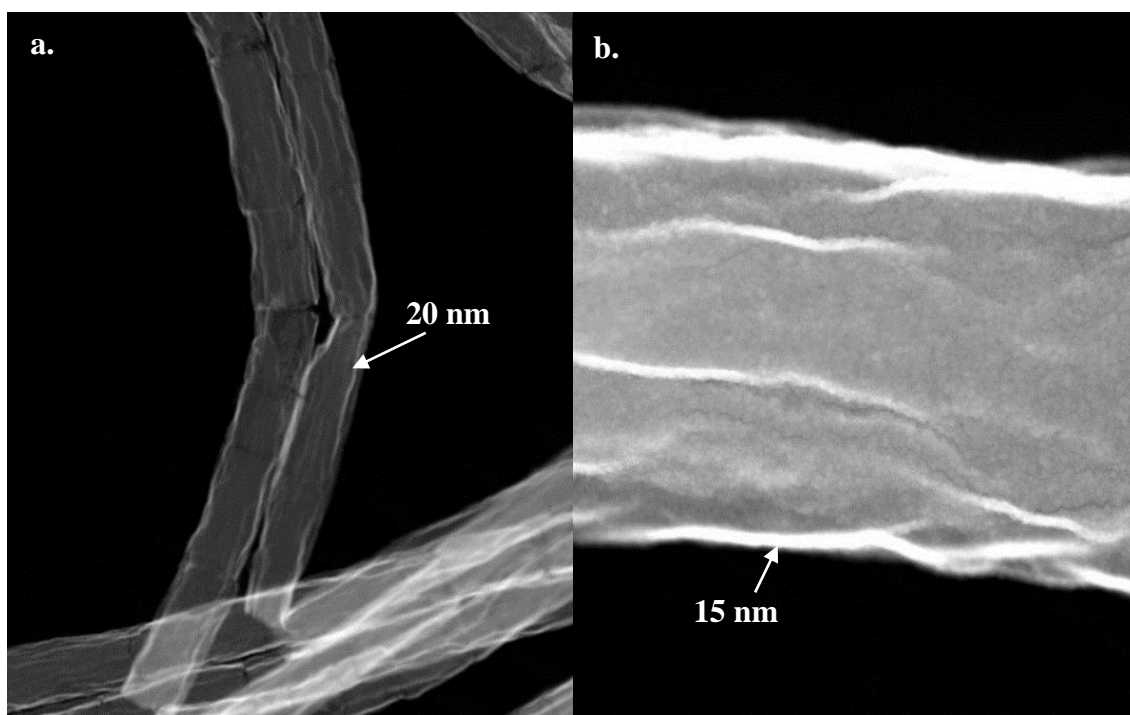
Tabula 4.2.

Aprēķinātās graudu izmēru vērtības

Biezums	<i>D</i> , nm
20 nm	8,0
15 nm	10,7
10 nm	5,4

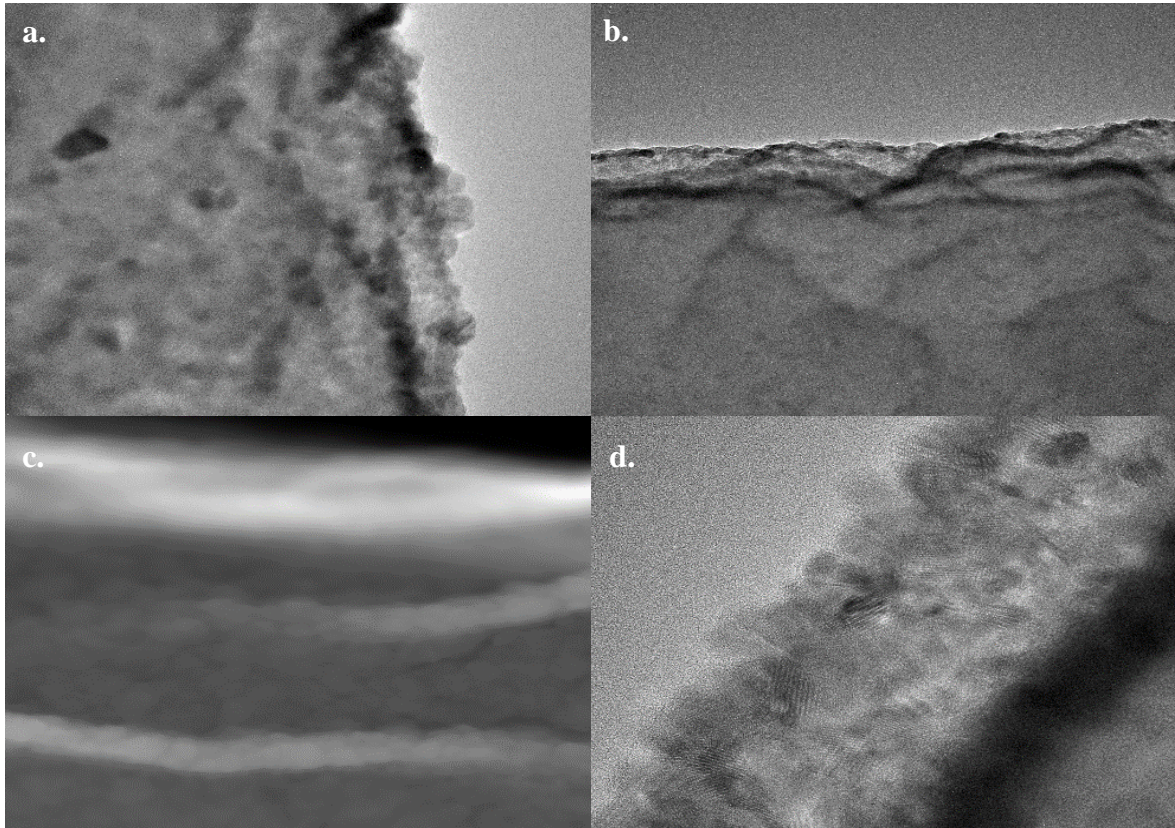
4.1.3. TEM mērijumu analīze

PAN nanošķiedru pārklāšanas kvalitāte tika novērtēta arī ar TEM mērijumiem. Aplūkojot attēlus 4.3. a. un b., redzams, ka ar ASU metodi uzklātie slāņi ir vienmērīgi uzklāti uz poliakrilnitrila virsmas, veidojot nanokabeļiem raksturīgo kodola/apvalka struktūru. *ImageJ* mērīšanas funkcijas ļāva izmērīt ZnO slāņu biezumu, un iegūtās vērtības, piemēram, slāņiem, kas tika uzklāti ar 100 un 75 uzklāšanas cikliem, bija tuvas prognozētajām 20 un 15 nm vērtībām.



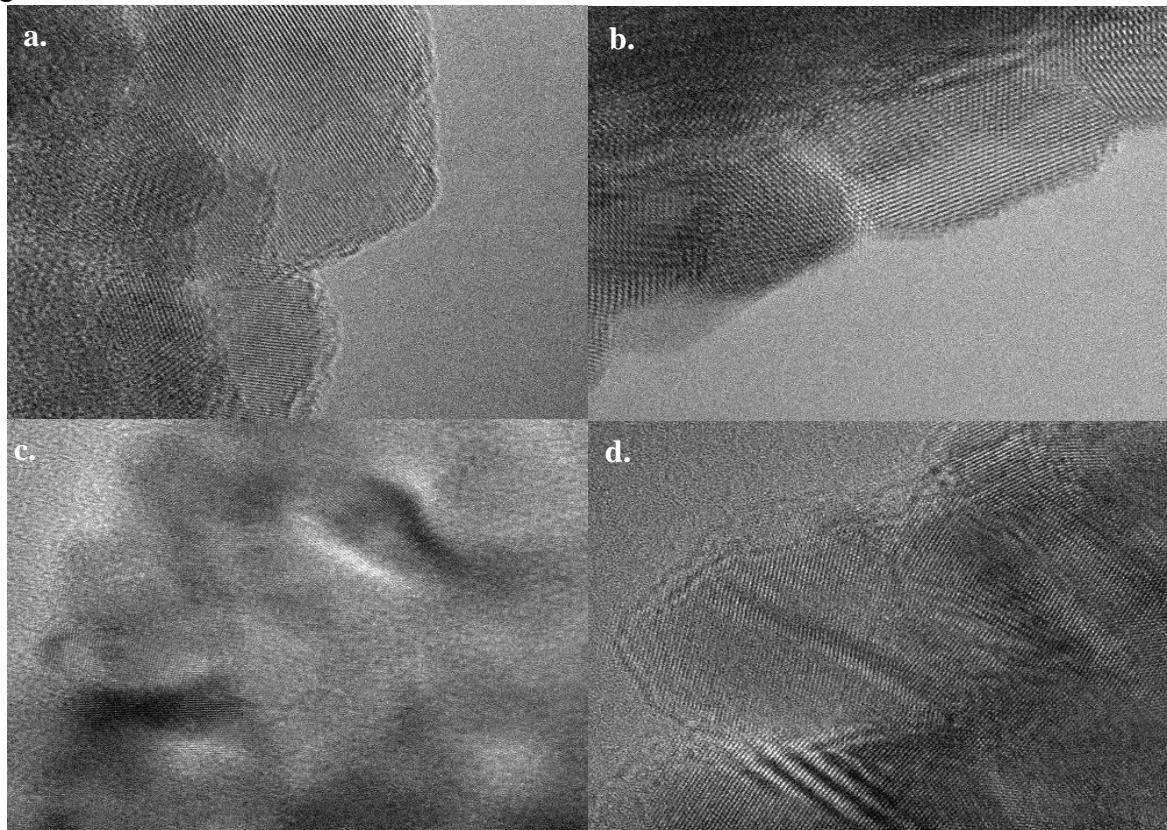
4.3. att. Zemas izšķirtspējas TEM attēli ar 1D ZnO nanostrukturām, kas uzklātas ar a. 100 un b. 75 uzklāšanas cikliem

Paraugu graudu izmērs tika noteikts izmantojot attēlā 4.4. redzamos un citus līdzvērtīga izskata TEM attēlus, kuros saskatāmas ZnO slāņa graudu aprises



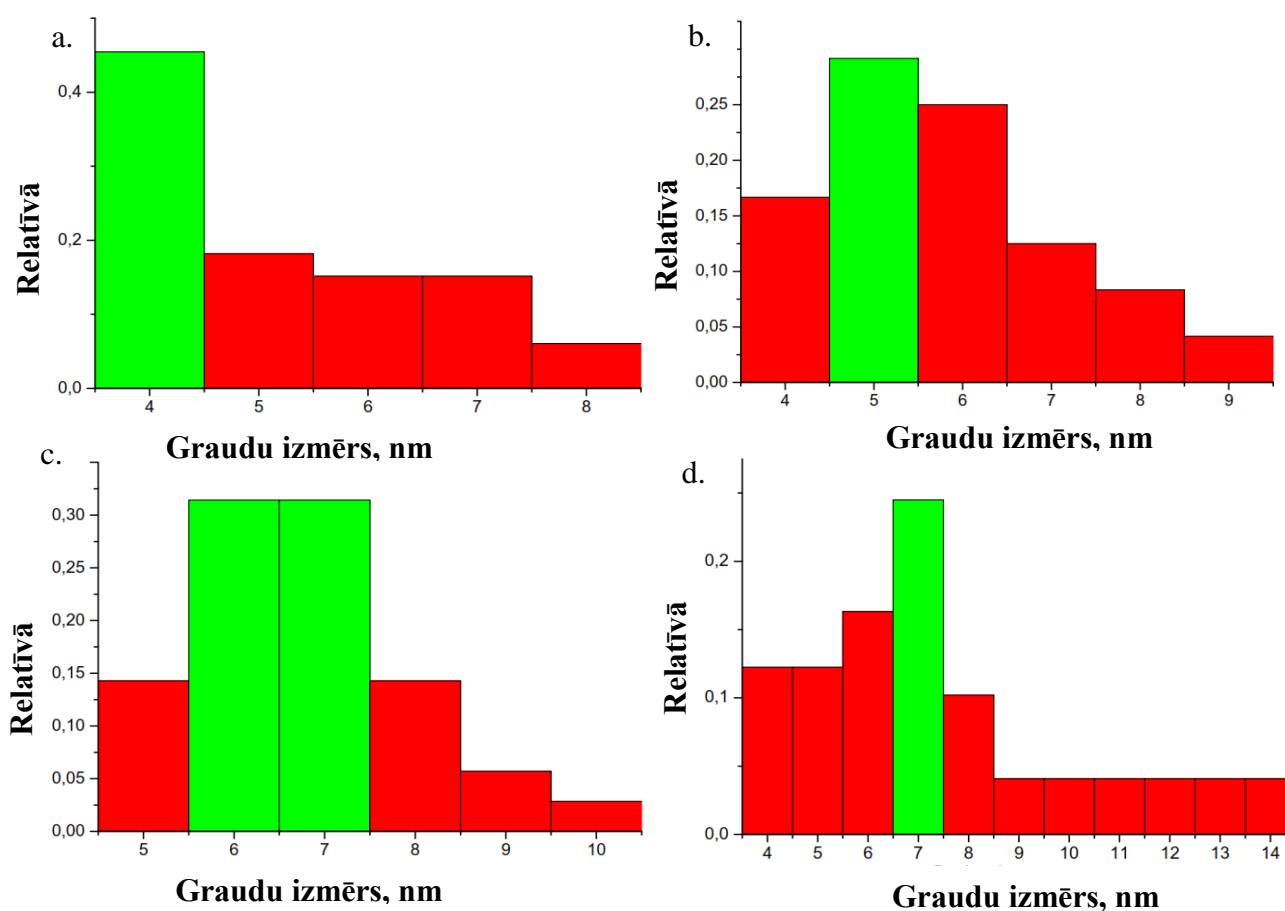
4.4. att. Graudu izmēru noteikšanai izmantotie TEM attēli paraugiem ar a. 5 nm, b. 10 nm, c. 15 nm, d. 20 nm ZnO slāņa biezumu

Attēlā 4.5. ir redzami pētīto paraugu TEM attēli, kas tika izmantoti starpplakņu attāluma un režģa konstanšu noteikšanai.



4.5. att. Starpplakņu attāluma un režģa konstanšu noteikšanai izmantotie TEM attēli paraugiem ar a. 5 nm, b. 10 nm, c. 15 nm, d. 20 nm ZnO slāņa biezumu

Apstrādājot TEM attēlus, tika aprēķināts un grafiski attēlots graudu izmēra sadalījums katram no uzklātajiem ZnO slāņiem, arī visplānākajam 5 nm slānim (4.6. attēls). Tā kā attēlu kvalitāte visiem paraugiem nebija pietiekoši augsta, ne vienmēr izdevās atrast vismaz 100 datu punktus (graudus). Iegūtie rezultāti norādīja uz graudu izmēra pieaugumu līdz ar ZnO slāņa biezuma palielināšanos, kas bija novērojama tendence arī aprēķiniem no XRD mērījumiem. Graudu izmērs pieauga no aptuveni 4 nm (5 nm biežajam slānim) līdz aptuveni 7 nm (20 nm biežajam slānim), kas uzskatāmas par precīzākām vērtībām, nekā XRD rezultātiem. Tomēr graudu izmēru sadalījums ir visai plašs visiem paraugiem, tātad tie var atstāt dažādu ietekmi uz paraugu optiskajām īpašībām.



4.6. att. Graudu izmēru sadalījums, attēlojot katra izmēra relatīvo daļu. a. 5 nm, b. 10 nm, c. 15 nm, d. 20 nm.

Apkopojot starpplakņu attālumu d vērtības no TEM attēliem un izmantojot izteiksmes (3.2.) un (3.3.), tika aprēķinātās uzklāto ZnO slāņu režģa parametru vērtības (Tabula 4.3.). Tās izdevās iegūt salīdzinoši līdzīgas teorētiskajām $a=0,32$ un $c=0,52$ nm vērtībām. Papildus šiem aprēķiniem tika novērtēts arī režģa spraugums, kas tika iegūts izmantojot izteiksmi (3.4.). Negatīvā zīme nozīmē, ka materiāls atrodas nospriegotā stāvoklī. Spraugumu var

ietekmēt tādi aspekti, kā, piemēram, punktvēda defektu izraisītais iekšējais spraugums vai izplešanās koeficienta vērtības neatbilstība starp pamatni un vielas slāni [22]. Šie spraugumu izraisītie faktori kļūst arvien mazāk nozīmīgi līdz ar ZnO slāņa biezuma pieaugumu – XRD dati apstiprināja kristāliskās struktūras uzlabošanos, kas saistās ar defektu koncentrācijas samazināšanos un režģu nesaderības mazināšanos.

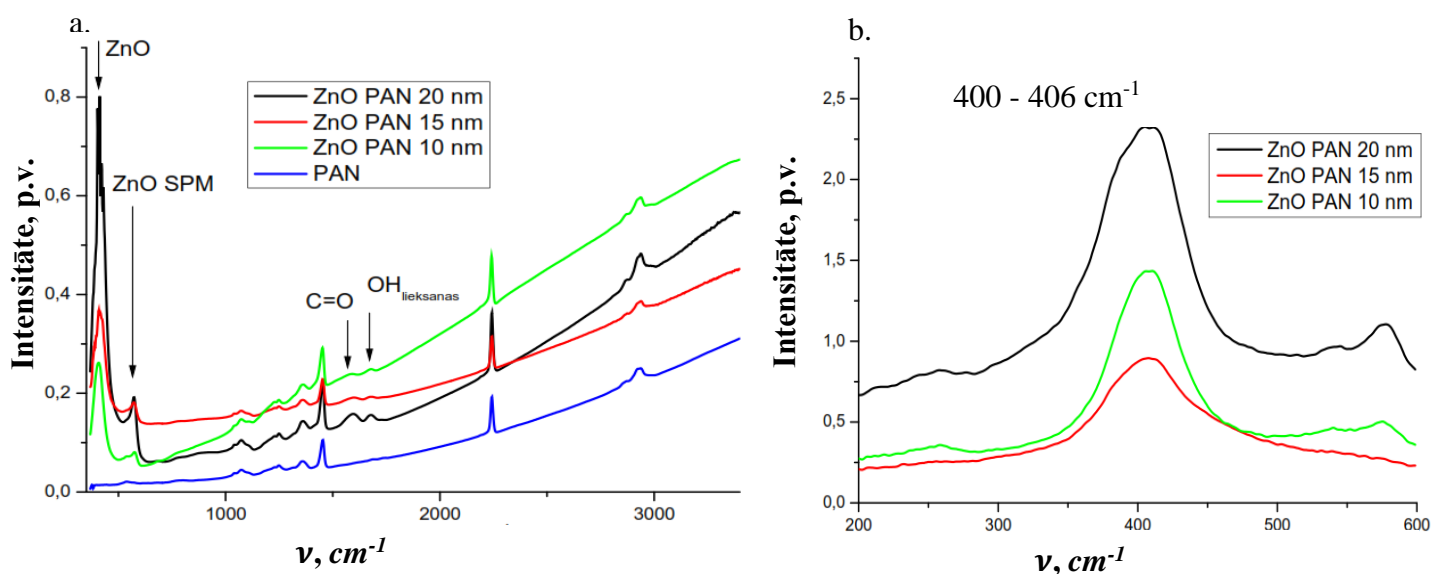
Tabula 4.3.

Režģa parametru un režģa sprauguma vērtību atkarība no ZnO slāņa biezuma

Biezums, nm	a , nm	σ , 10^9 Pa	c , nm	σ , 10^9 Pa
10	0,314	-0,80	0,514	-0,33
15	0,318	-0,56	0,516	-0,24
20	0,320	-0,39	0,520	-0,06

4.1.4. FTIR mērījumu analīze

Ar infrasarkano Furjē spektroskopiju iegūtie mērījumu ir aplūkojami attēlā 4.7. a. 5 nm biežam ZnO slānim absorbcijas maksimumi netika novēroti, tāpēc tas nav iekļauts grafikā. Biezākām ZnO kārtiņām absorbcijas spektrā ir novērojami maksimumi aptuveni pie $390\text{-}405\text{ cm}^{-1}$, $530\text{-}560\text{ cm}^{-1}$, 1597 cm^{-1} un 1670 cm^{-1} . Pirmais maksimums atbilst Zn un O saišu stiepšanās vibrācijām, kas savieno atomus starp plaknēm [37, 38]. Otrais maksimums ir saistāms ar virsmas fononu vibrācijām [38], savukārt trešais un ceturtais maksimums atbilst attiecīgi C=O saitēm un OH grupu liekšanās vibrācijām [38]. C=O un OH klātbūtne ir saistāma ar CO₂ un H₂O molekulu klātbūtni, kas tiek adsorbētas uz paraugu virsmas no atmosfēras [38].



4.7. att. FTIR mērījumu rezultāti: a. PAN bez pārklājuma, 10, 15 un 20 nm biezo ZnO pārklājumu uz PAN virsmas absorbcijas spektri, b) ZnO saitei atbilstošā maksimuma tuvinājums

ZnO pārklājumu kristāliskās struktūras kvalitātes uzlabošanās tika identificēta arī no FTIR datiem, jo ZnO saišu stiepšanās vibrācijām atbilstošais maksimums, palielinoties slāņa biezumam, kļuva arvien izteiktāks, kas liecina par kristāliski kvalitatīvu ZnO slāņu skaita pieaugumu, jo tajos ir mazāk defektu. Visintensīvākie C=O un OH grupu maksimumi tika novēroti 10 nm biežam slānim, kuram iepriekš tika noteikta sliktāka kristāliskuma kvalitāte un salīdzinoši mazāks graudu izmērs. Līdz ar graudu izmēra samazināšanos ir palielinājies parauga īpatnējais virsmas laukums un spēja no apkārtējās vides adsorbēt lielāku daudzumu molekulu, kas noveda pie C=O un OH grupām raksturīgo maksimumu intensitātes pieauguma.

Tuvināti tika aplūkots ZnO molekulu saišu ierosinātais absorbcijas maksimums (4.7. b. attēls). Tas tika veikts diapazonā no 200 līdz 600 cm^{-1} . Tabulā 4.4. attēloti ar formulu (3.6.), (3.7.) un (3.8.) palīdzību aprēķinātie ZnO molekulu saišu garumi, kas nosaka attālumu starp atomu plaknēm vertikālā c ass virzienā. Tika novērots, ka absorbcijas maksimumi nobīdās uz īsāko viļņu pusi līdz ar slāņa biezuma palielināšanos, savukārt Zn-O saites garums pieaug, kas principiāli ir līdzvērtīgs process režģa konstanšu vērtību pieaugšanai slāņa iekšējā sprauguma izmaiņu dēļ. Uzlabojoties kristālu kvalitātei, mazinās defektu koncentrācija un nesaderība starp slāņiem, tādējādi spraugums samazinās.

Tabula 4.4.

Zn-O vidējā saites garuma vērtība atkarībā no ZnO slāņa biezuma

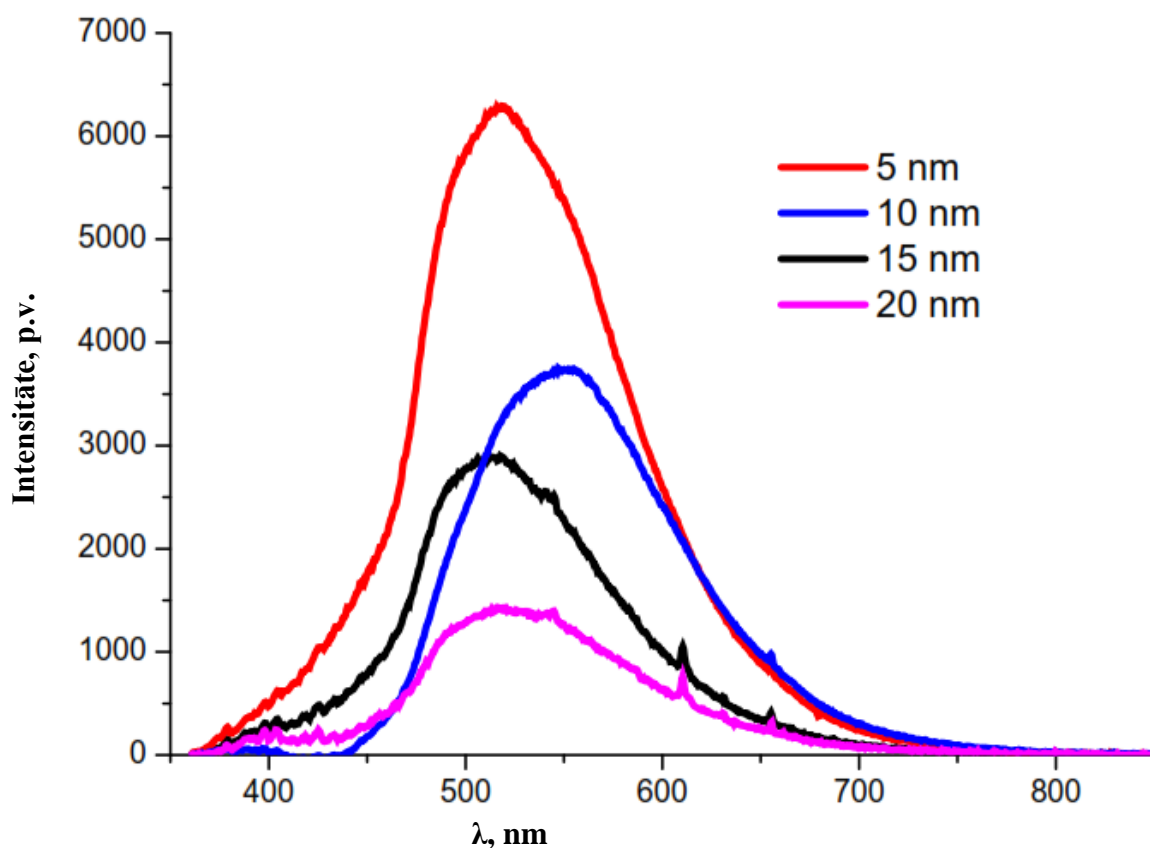
Biezums, nm	FTIR maksimuma pozīcija, cm^{-1}	k, N/m	Zn-O saites garums, nm
10 nm	406,19	125,08	0,239
15 nm	405,31	124,54	0,239
20 nm	400,48	121,59	0,241

4.2. Optiskās īpašības

4.2.1. Fotoluminiscences mērījumu analīze

Nomērītie paraugu fotoluminiscences spektri redzami attēlā 4.8.. Tos aplūkojot, tika noteikts, ka neviens paraugs neizrāda izteiktu ultravioletās gaismas emisiju, kas parasti ir raksturīga ZnO paraugiem saistībā ar zonu pārējām ar enerģiju ap 3,37 eV. Toties visiem paraugiem bija raksturīga intensīva redzamās gaismas emisija ar ļoti platu maksimumu zaļās gaismas diapazonā (apmēram 500 līdz 550 nm). Šī maksimuma pozīcija katram paraugam

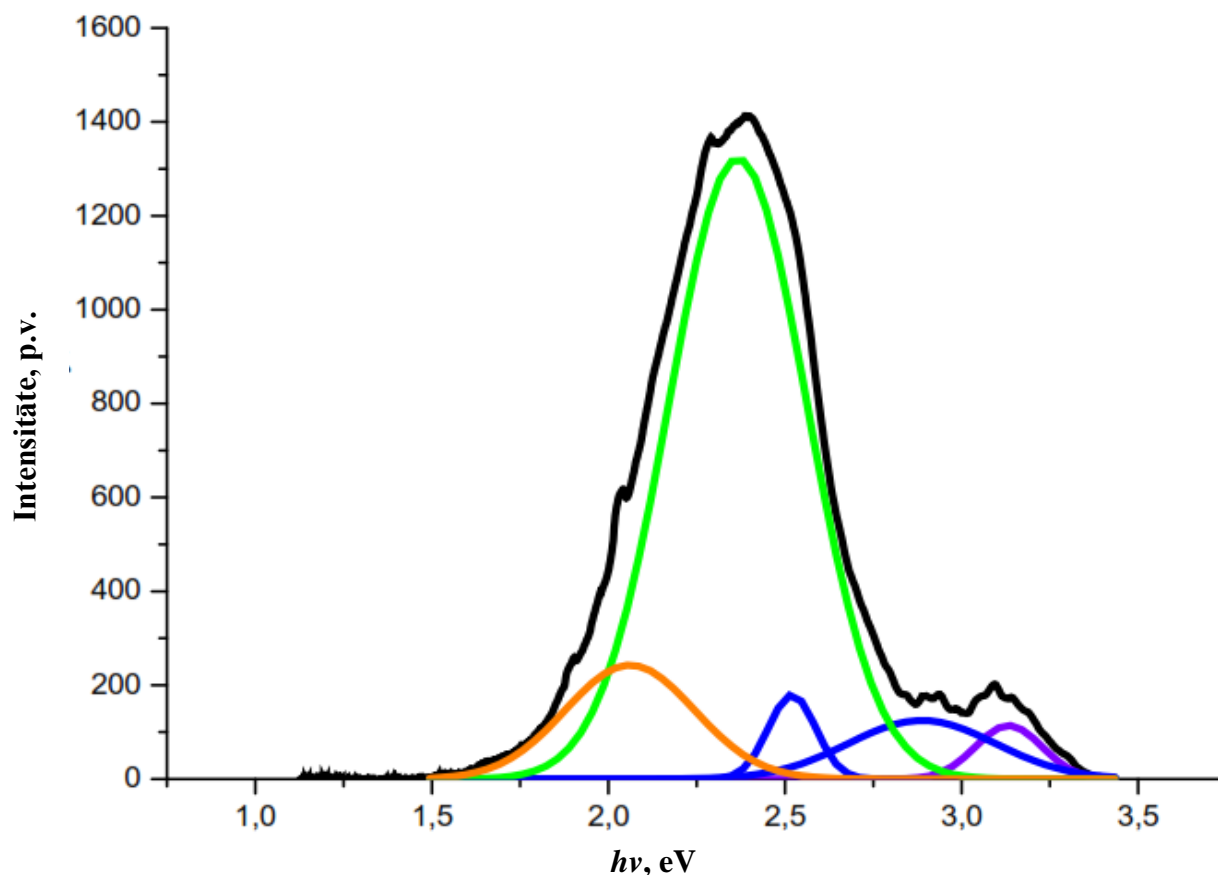
atradās pie cita viļņa garuma. Redzams, ka luminiscences intensitāte samazinājusies līdz ar ZnO slāņa biezuma palielināšanos, savukārt maksimumu pozīciju izmaiņas neuzrādīja konkrēti nosakāmu tendenci. Abi novērojumi visticamāk ir saistīti ar dažāda veida defektu daudzuma izmaiņām materiālā. Maksimumu intensitātes samazinājums skaidrojams ar kopējā defektu daudzuma samazināšanos, bet pozīcijas izmaiņas saistītas ar atsevišķo defektu veidu daudzuma izmaiņām.



4.8. att. Fotoluminiscences mērījumu rezultāti ZnO/PAN nanokabeļiem ar 5, 10, 15 un 20 nm biezu ZnO apvalku

Tā kā ZnO redzamās gaismas luminiscenci nosaka pašvielas defekti, fotoluminiscences maksimumi tika analizēti ar *Multiple peak fit* funkciju [37], ar kuras palīdzību tika meklētas pēc iespējas precīzākas defektu stāvokļiem atbilstošās optisko pāreju enerģijas, kas kopsummā veido spektrā novērotos platos redzamās gaismas emisijas maksimumus. Nosakāmo vērtību meklēšana tika balstīta uz teorētiski minētajām defektu pāreju viļņa garumu vērtībām, kas tika aprakstītas 2.4. nodaļā, un tiem atbilstošajām enerģētisko stāvokļu vērtībām. Maksimumu pozīcijas tika piemeklētas ar Gausa funkciju palīdzību, sadalot summāro emisijas maksimumu atsevišķos maksimumos, kuru pozīcijas tuvināti atbilst teorētiskajām defektu stāvokļu vērtībām, kas minētas nodaļā 2.4. un literatūras avotā [9].

Attēlā 4.9. var aplūkot ilustratīvu piemēru šīs analīzes metodes izmantošanai 20 nm bieza ZnO slāņa gadījumā.



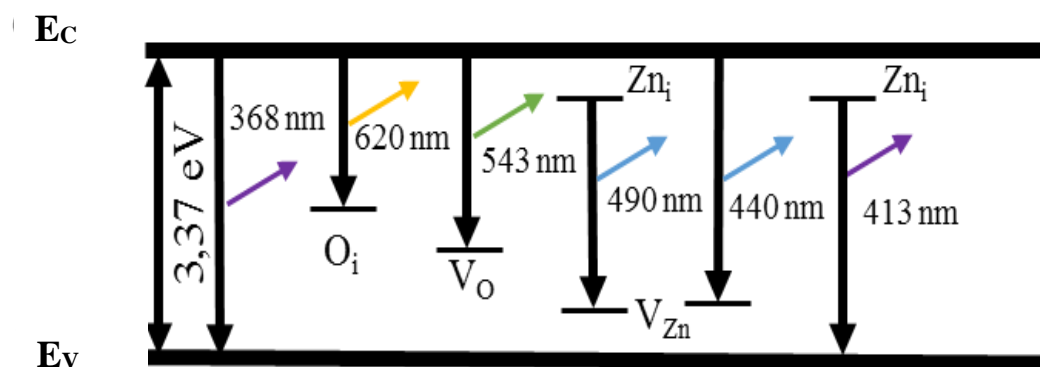
4.9. att. 20 nm bieza ZnO slāņa fotoluminiscences spektra sadalīšana ar Gausa funkcijām, meklējot defektu stāvokļiem atbilstošās optisko pāreju enerģijas

Iepriekš aprakstītās analīzes rezultātā visiem pētītajiem paraugiem tika noteiktas aptuvenās defektu izraisīto optisko pāreju vērtības (Tabula 4.5.). Iegūtie rezultāti sniedz diezgan precīzu pastāvošo pašvielas defektu klātbūtnes raksturojumu. Summāro emisijas maksimumu veidošanās tika saistīta ar skābekļa starpmezglu atomiem ($\sim 2,0$ eV), vienkārši jonizētām skābekļa vakancēm ($\sim 2,28$ eV), cinka vakancēm ($\sim 2,82$ eV), cinka starpmezglu atomiem ($\sim 3,0$ eV). Vēl viena pāreja tika novērota pie aptuveni $\sim 2,53$ eV un tā varētu atbilst elektrona pārejai no cinka starpmezglu atoma uz cinka vakanci [9].

Aprēķinātās defektu izraisīto optisko pāreju maksimumu vērtības atkarībā no ZnO slāņa biezuma

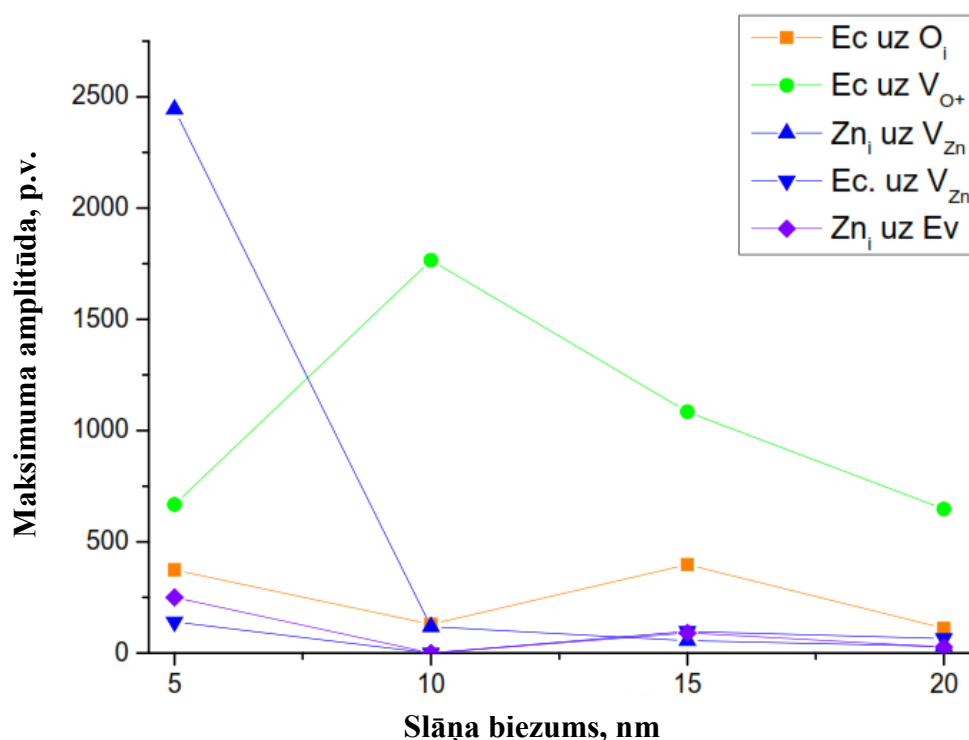
Biezums \ Optiskā pāreja	5 nm	10 nm	15 nm	20 nm
$E_C \rightarrow O_i$	2,02	1,95	2,18	2,06
$E_C \rightarrow V_{O+}$	2,20	2,26	2,42	2,37
$Zn_i \rightarrow V_{Zn}$	2,45	2,49	2,53	2,52
$E_C \rightarrow V_{Zn}$	2,82	-	2,82	2,89
$Zn_i \rightarrow E_V$	3,02	-	3,08	3,13

Attēls 4.10. vizuāli attēlo nomērīto fotoluminiscences spektru sadalīšanas rezultātā noteikto optisko pāreju procesus aizliegtajā zonā.



4.10. att. Pašvielas defektu izraisītās optiskās pārejas ZnO aizliegtajā zonā

Noteiktajām optiskajām pārejām atbilstošo maksimumu amplitūdu vērtības atkarībā no ZnO slāņa biezuma tika apkopotas attēlā 4.11. Tajā redzams, ka visu defektu izraisītā gaismas emisija zaudēja intensitāti līdz ar slāņa biezuma palielināšanos, norādot uz kristāliskās kvalitātes uzlabošanos, palielinoties kārtiņas biezumam. Vadoties pēc šī grafika, var apgalvot, ka būtiskākais redzamās gaismas luminiscences iemesls bija jonizēto skābekļa vakanču defekti, kas parasti veidojas uz virsmas adsorbēto skābekļa molekulu dēļ. Šī defekta veida pārsvara dēļ summārie fotoluminiscences maksimumi bija novērojami tieši zaļās gaismas diapazonā. Izņēmums ir 5 nm biežais slānis, kurā būtiskāku luminiscences ieguldījumu sniedz cinka starpmezglu atomu un vakanču izraisītas pārejas. To var skaidrot ar faktu, ka, atbilstoši XRD mērījumiem, šis paraugs bija amorfs, tātad bagāts ar pašvielas defektiem. Pārējo defektu daudzums ir salīdzinoši maznozīmīgs, tomēr tik un tā sniedz savu ieguldījumu summāro fotoluminiscences maksimumu veidošanā.

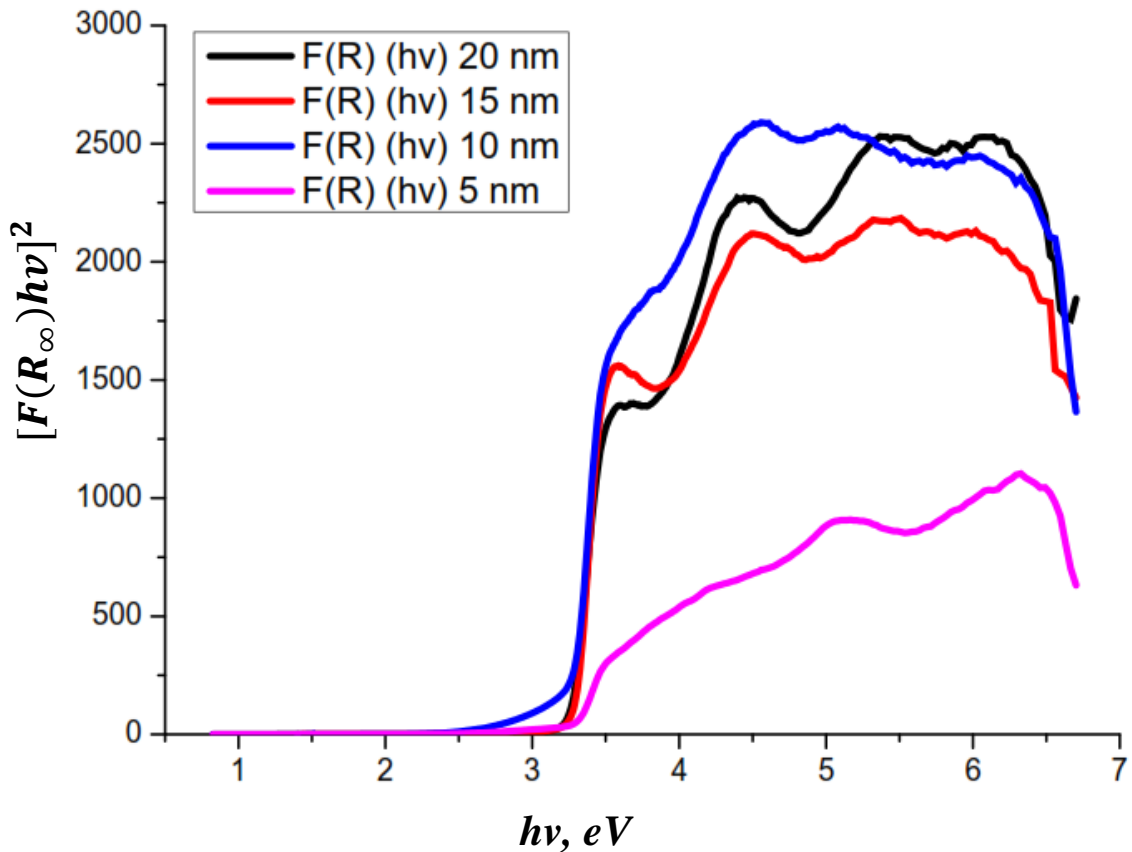


4.11. att. Pašvielas defektu fotoluminiscences intensitātes atkarībā no ZnO slāņa biezuma

Apkopojot informāciju par ZnO/PAN nanokabeļu redzamās gaismas emisijas raksturu, secināms, ka tā būtiski samazinās līdz ar slāņa biezuma palielināšanos. To var izskaidrot ar novēroto kristāliskās kvalitātes uzlabošanos, kas liecina par defektu daudzumu samazināšanos ZnO.

4.2.2. Difūzās refleksijas mērījumu analīze

Pārveidojot iegūtos difūzās refleksijas mērījumus, kā absorbcijas atkarību no fotona enerģijas, tika iegūti pētīto paraugu absorbcijas spektri (4.12. attēls). Tika konstatēts, ka 10, 15 un 20 nm biežajiem ZnO slāņiem piemīt izteikta ultravioletās gaismas absorbcija, savukārt 5 nm biežajam slānim tā ir ievērojami mazāka. Ņemot vērā eksperimentālajā daļā aprakstīto metodiku, vizuāli tika novērtēts, ka 5 nm biežajam ZnO slānim būs ievērojami lielāka aizliegtās zonas platuma vērtība nekā pārējiem paraugiem, jo tā absorbcijas mala ir nobīdīta uz lielākām enerģijas vērtībām. Tas var tikt saistīts ar kvantu ierobežojuma efektu, kas var gan palielināt aizliegtās zonas platumu, gan samazināt absorbcijas intensitāti [39, 40].



4.12. att. Darbā pētīto 5, 10, 15 un 20 nm biezo ZnO slāņu absorbcijas spektri

Saskaņā ar formulām (3.12.) un (3.13.) no absorbcijas spektriem tika aprēķinātas ZnO aizliegtās zonas un Urbaha enerģijas vērtības. Aprēķinu rezultāti aplūkojami tabulā 4.6.. Lielākā aizliegtās zonas platuma vērtība 3,4 eV tika noteikta 5 nm slānim, kas atbilst citos rakstos publicētiem rezultātiem, kuros raksturoti graudi ar 4 nm izmēru [40]. 10, 15 un 20 nm biežajiem slāņiem aizliegtās zonas platums arvien samazinājās līdz ar biežuma palielināšanos. Šis efekts saistāms ar minēto kvantu ierobežojuma efektu, kas ir raksturīgs ļoti mazām nanostrukturām (< 10 nm). Tā kvantu ierobežojums ir cieši saistīts ar struktūras īpašībām, tas tiks konkrētāk paskaidrots nākamajā nodaļā.

Tabula 4.6.

Aprēķināto aizliegtās zonas platuma un Urbaha enerģijas vērtību atkarība no ZnO slāņa biežuma

Biezums, nm	E_g , eV	E_u , eV
5	3,4	0,1
10	3,32	0,09
15	3,3	0,06
20	3,28	0,05

Lielākā Urbaha enerģijas vērtība arī tika novērota 5 nm biežajam slānim. Slāņa biežumam pieaugot 4 reizes, tās vērtība samazinājās divas reizes. Tā kā Urbaha enerģija tiek

uzskatīta par materiāla nesakārtotības mēru, šie rezultāti palīdz vēlreiz apstiprināt apgalvojumus, ka 5 un 10 nm biezo slāņu struktūra ir pārsvarā amorfa, savukārt 15 un 20 nm biezie slāņi ir ar salīdzinoši daudz labāku kristālisko kvalitāti.

4.3. Saistība starp struktūras un optiskajām īpašībām

Darba gaitā tika noteikts, ka ZnO/PAN nanokabeļu optiskās īpašības ir cieši saistītas ar dažādu struktūras parametru izmaiņām. Šī saistība tiek pamatota ar struktūras īpašību (kristāliskuma, graudu izmēra, režģa parametru, ķīmiskās saites garuma) ietekmi uz aplūkotajām optiskajām īpašībām (fotoluminiscence, aizliegtās zonas platums, Urbaha enerģija). Veiktā analīze balstās uz ZnO pašvielas defektu klātbūtni, iztukšotā slāņa³ veidošanos un kvantu ierobežojuma efektu.

XRD strukturālā analīze uzrādīja, ka plānākais no slāņiem ar 5 nm biezumu ir pavisam amorfs jeb nekristālisks. 10 nm slānis uzrādīja salīdzinoši vājas intensitātes rentgenstaru difrakcijas maksimumus, apliecinot kristāliskās kvalitātes uzlabošanos, salīdzinot ar 5 nm slāni. Turpmāka ZnO kristāliskuma uzlabošanās novērojama 15 un 20 nm biežajiem slāņiem. Aprēķinātās graudu izmēru vērtības no TEM datiem liecināja, ka kristalītu izmērs palielinājās aptuveni no 4 līdz 7 nm līdz ar slāņa biezuma pieaugumu.

ZnO aizliegtās zonas aprēķini norādīja uz būtisku tās vērtības palielināšanos līdz ar graudu izmēru samazināšanos. Ņemot vērā to, ka TEM mērījumi apliecināja kristalītu pastāvēšanu uz visu izgatavoto paraugu virsmām, šo parādību ir iespējams skaidrot ar kvantu ierobežojuma efektu. Tas ietekmē aizliegtās zonas platumu un absorbcijas spektru materiāliem, kuru kristalītu dimensijas ir mazākas par 10 nm. Ierosinot elektronu, tas pamet savu atrašanās vietu atomā un atstāj aiz sevis caurumu – veidojas elektrona un cauruma pāris jeb eksitons. Katrā vielā ir noteikts attālums, cik tālu no cauruma elektrons var aizvirzīties un šo attālumu sauc par Bora rādiusu [41]. ZnO tipiskais eksitonu Bora rādiuss ir aptuveni 2,34 nm [40]. Kad kristalītu izmēri tuvojas šai vērtībai, eksitona viļņa funkcija tiek satverta kristāla robežu ierobežotajos izmēros [41]. Uz grauda virsmas veidojas potenciāla barjera, kas liek viļņa funkcijas vērtībai nokristies līdz 0 un tādējādi tā tiek satverta kristāla iekšienē. Tas izraisa eksitonu enerģijas jeb aizliegtās zonas platumu pieaugumu līdz ar kristalītu izmēru samazināšanos, kā arī apgrūtina absorbcijas procesu, jo elektrona ierosināšanai nepieciešams pievadīt fotonus ar lielāku enerģiju [40]. Saskaņā ar TEM mērījumu datiem, 5 nm biežajam ZnO slānim visbiežāk novērotā kristalītu izmēra vērtība bija 4 nm, kas ir ļoti tuvu divkārsīai

³ Angļu valodā – *depletion layer*

ZnO Bora rādiusa vērtībai, izpildot galveno nosacījumu kvantu ierobežojuma efekta novērošanai.

Aprēķinātās Urbaha enerģijas pētītajiem paraugiem ļāva stiprināt apgalvojumu par kristāla kvalitātes uzlabošanos līdz ar kārtiņas biezuma pieaugumu. Tā kā Urbaha enerģija tiek uzskatīta par vielas nesakārtotības mēru, tās palielināšanās/samazināšanās ir saistīta ar kristāliskās kvalitātes uzlabošanos/samazināšanos. Lielākā Urbaha enerģijas vērtība tika novērota 5 nm biežajam ZnO slānim, savukārt mazākā – 20 nm slānim. Urbaha enerģijas nozīme optisko īpašību nodrošināšanā saistās ar to, ka tās palielināšanās pieļauj tādu fotonu absorbciju, kuru enerģija ir mazāka par aizliegtās zonas platumu. Tas ir iespējams, pateicoties aizliegtajā zonā pastāvošajām Urbaha enerģijas “astēm”, kas samazina aizliegtās zonas platumu.

Fotoluminiscences mērījumi norādīja uz to, ka visiem pētītajiem paraugiem piemīt spēja fotoluminiscences ceļā emitēt starojumu redzamās gaismas diapazonā. Starojuma intensitāte palielinājās līdz ar ZnO slāņa biezuma samazināšanos, kas saistās ar materiāla amorfo struktūru un mazo graudu izmēru. Redzamās gaismas luminiscences novērošana ir iespējama pateicoties ZnO pašvielas defektiem, kas neizbēgami veidojas parauga izgatavošanas procesā. Parasti, tie lokalizējas graudu virsmu tuvumā. Slāņiem ar mazu graudu izmēru ir lielāks kopējais graudu virsmas izmērs, tātad graudu izmēra samazināšanās palielina defektu daudzumu paraugos un paaugstina redzamās gaismas luminiscences intensitāti [32].

ZnO aizliegtās zonas platums 3,37 eV parasti šajā materiālā izraisa brīvo eksitonu rekombinācijas procesu, kurā tiek izstarots UV starojums ar viļņa garumu aptuveni 380 nm. Nevienam no šajā darbā aplūkotajiem paraugiem šāds starojums ar ievērojamu intensitāti netika noteikts. Šādu novērojumu var pamatot ar iztukšotā slāņa veidošanos uz paraugu virsmas. ZnO nanomateriāliem ir ļoti raksturīgi uz savas virsmas adsorbēt skābekļa molekulas no apkārtējās vides [32]. Kristalītu izmēru samazināšanās rada lielāku kopējo īpatnējo virsmas laukumu, kas ļauj adsorbēt lielāku skaitu šo molekulu, savukārt adsorbētais skābeklis spēj saķert ierosinātos elektronus no vadītspējas zonas [32]. Šis process uz katra grauda virsmas ar laiku izveido iztukšoto slāni, izraisot potenciāla barjeras veidošanos starp ik diviem blakus esošiem graudiem. Potenciāla barjera aiztur un samazina elektronu kustību, tādējādi to spēja rekombinēt ar caurumiem un līdz ar to arī ultravioletās gaismas emisija kļūst ierobežota. Saskaņā ar literatūras avotu [42], iztukšotā slāņa biezums jeb Debaja garums L_D šajā darbā pētītajos paraugos ir novērtējams aptuveni 6 nm garumā. Ja slāņa biezums $d <$

$2L_D$, tad var tikt pieņemts, ka slānis ir pilnībā iztukšots. Līdz ar to, var tikt apgalvots, ka paraugi, kuru ZnO slāņa biezums ir 5 un 10 nm ir pilnībā iztukšoti, savukārt 15 un 20 nm slāņi ir daļēji iztukšoti.

Iztukšotais slānis tiek minēts kā būtiska īpašība, kas uzlabo gāzes sensoru darbību. Sensoram nonākot saskarsmē reducējošu gāzi, adsorbētais skābeklis reaģē ar to, veidojot oksidējušos reakcijas produktu. Reakcijas ceļā atbrīvojas skābekļa saķertais elektrons un tas nonāk atpakaļ vadītspējas zonā [43]. Rezultātā samazinās potenciāla barjera un līdz ar to sarūk iztukšotā slāņa biezums, ko ir iespējams noteikt ar materiāla fotoluminiscences mērījumiem.

5. SECINĀJUMI

1. ZnO materiāla uzklāšana uz PAN pamatnes izraisa tā fāzu pāreju no amorfa uz kristālisku stāvokli pie daudz mazākas slāņa biezuma vērtības (10 nm), nekā tas iepriekš novērots ZnO slānim uz Si pamatnes (50 nm).
2. ZnO nanoslāņa augšanu uz PAN nanovadiem ietekmē kristalizācijas centru skaits materiāla iekšējā spraiguma atbrīvošanās.
3. ZnO/PAN nanokabeļi uzrāda vairākas uzlabotas optiskās īpašības:
 - Intensīvu redzamās gaismas emisiju diapazonā no 500 līdz 550 nm,
 - Palielinātu aizliegtās zonas vērtību 5 nm biežam ZnO nanoslānim,
 - “astu” stāvokļu pastāvēšanu aizliegtajā zonā.
4. Ultravioletās gaismas luminiscences pazušana ir saistīta ar iztukšotā slāņa veidošanās uz ZnO slāņa virsmas.
5. Aizliegtās zonas platuma palielināšanās apstiprina kvantu ierobežojuma efekta ietekmi.
6. Iztukšotā slāņa veidošanās uz ZnO/PAN nanostruktūras virsmas ir nozīmīga īpašība, lai to pielietotu kā gāzu sensoru.

Pateicība

Vislielāko pateicību vēlos izteikt savam darba vadītājam Roman Viter, kurš jau četrus gadus vada manu zinātnisko darbību fizikas jomā. Tā kā viņš pēc tautības nav latvietis, daļu pateicības rakstu arī angļu valodā.

I am very grateful to my supervisor Roman Viter for guiding me through the process of writing my Master's thesis. I highly appreciate his effort in consulting and supporting me in order to achieve the best possible result. I will always be thankful for the academic knowledge he has provided me with.

Tālāk, vēlos pateikties savam otram darba vadītājam Donātam Ertam par neskaitāmu vērtīgu ieteikumu sniegšanu darba kvalitātes uzlabošanā.

Izsaku pateicību arī LU ASI Atomfizikas, atmosfēras fizikas un fotoķīmijas laboratorijas vadītājam Arnoldam Ūbelim par atbalstu darba izstrādē un piedāvātajām iespējām iesaistīties FOTONIKA-LV projekta aktivitātēs.

Pateicos arī ģimenei un savai draudzenei par sapratni un pausto morālo atbalstu darba veikšanas laikā.

6. IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

1. Zhang, Y.; Ram, M. K.; Stefankos, E. K.; Yogi Goswami, D., *Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO nanowires*. Journal of Nanomaterials, Vol. **2012**, Article ID 624520.
2. Bhushan, B, Luo, D., Schrieker, S. R., Sigmund W., Zauscher S., *Handbook of Nanomaterials Properties*. **2014**.
3. Bechelany, M; Amin, A.; Brioude A.; Cornu, D; Miela, P, *ZnO nanotubes by template-assisted sol-gel route*. J Nanopart Res **2012**, 14:980.
4. Dasgupta, N. P.; Sun J.; Liu, C.; Brittman, S.; Andrews, S. C.; Lim, J.; Gao, H.; Yan, R.; Yang, P., *Semiconductor Nanowires – Synthesis, Characterization, and Applications*. Advanced Materials **2014**, 26, 2137-2184.
5. Yu, D. G.; Zhou, J.; Chatteron N. P.; Li, Y.; Huang, J.; Wang X., *Polyacrylonitrile nanofibers coated with silver nanoparticles using a modified coaxial electrospinning process*. International Journal of Nanomedicine **2012:7**, 5725-5732.
6. Tavanai, H.; Jalili, R.; Morshed, M., *Effects of fiber diameter and CO₂ activation temperature on the pore characteristics of Polyacrylonitrile based activated carbon nanofibers*. Surface and Interface Analysis **2009**, 41, 814-819.
7. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Powder Diffraction File, Card no. 891397. Reference: Schulz, H., Thiemann, K.H., Solid State Commun., 32, 783 (**1979**).
8. Xu, S.; Lin Wang, Z., *One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties*. Nano Res. **2011**, 4 (11): 1013-1098.
9. Willander, M., Nur, O., Rana Sadaf, J., Israr Qadir, M., Zaman, S., Zainelabdin, A., Bano, N., Hussain, I., *Luminiscence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices*. Materials 3, **2010**, 2643-2667.
10. Jian, F.; HaiTao, N.; Tong L.; XunGai, W., *Applications of electrospun nanofibers*. Chinese Science Bulletin **2008**, vol. 53, no. 15, 2265-2286.
11. Yin, Y.; Lu, Y.; Sun, Y.; Xia, Y., *Silver Nanowires Can Be Directly Coated with Amorphous Silica To Generate Well-Controlled Coaxial Nanocables of Silver/Silica*. Nano Lettters **2002**, Vol. 2, No. 4, 427-430.
12. Song, J.; Chen, M.; Buster Olesen, M.; Wang, C.; Havelund, R.; Li, Q.; Xie, E.; Yang, R.; Boggild, P.; Wang, C.; Besenbacher, F.; Dong, M., *Direct*

- electrospinning of Ag/polyvinylpyrrolidone nanocables*. *Nanoscale* **2011**, 3, 4966-4971.
13. Wei, K., Kim, H. R.; Kim, B. S.; Kim, I. S., *Electrospun Metallic Nanofibers Fabricated by Electrospinning and Metallization*. *Nanofibers – Production, Properties and Functional Applications*, Dr. Tong Lin (Ed.). ISBN: 978-953-307-420-7, InTech. Pieejams internetā: <http://www.intechopen.com/books/nanofibersproduction-properties-and-functional-applications/electrospun-metallic-nanofibers-fabricated-by-electrospinning-and-metallization>.
 14. Ding, B., Yu, J., *Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications*. Springer Science & Business Media **2014**.
 15. Jones, C. A., Hitchman, M.L., *Overview of Chemical Vapour deposition*. *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, **2009**.
 16. Marichy, C.; Bechelany, M.; Pinna, N., *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials for Energy and Environmental Applications*. *Advanced Materials* **2012**, 24, 1017-1032.
 17. Interneta avots: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/semcl.html Informācija iegūta 21.04.2015.
 18. Fultz, B.; Howe, J. M., *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Springer Science & Business Media **2007**.
 19. Dai, Y.; Zhang, Y.; Bai, Y. Q.; Wang, Z. L., *Bicrystalline zinc oxide nanowires*. *Chemical Physics Letters* 375 **2003**, 96-101.
 20. Shakti, N.; Gupta, P.S., *Structural and Optical Properties of Sol-Gel ZnO Thin Films*. *Applied Physics Research Vol. 2* **2010**, 19-28.
 21. Lupan, O., Pauporte, T., Chow, L., Viana, B., Pele, F., Ono, L.K., Roldan Cuenya, B., Heinrich, H., *Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium*. *Applied Surface Science* 256, **2010**, 1895-1907.
 22. Seetawan, U.; Jugsujinda, S.; Seetawan, T.; Ratchasin, A.; Euvananont, C.; Junin, C.; Thanachayanont, C.; Chainaronk, P., *Effect of Calcinations Temperature on Crystallography and Nanoparticles in ZnO Disk*. *Materials Sciences and Applications* **2011**, 2, 1302-1306.

23. Wang, Z. L., *Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies*. Journal of Physical Chemistry **2000**, 104, 1153-1175.
24. Woehrle, G. H.; Hutchison, J. E.; Ozkar, S.; Finke, R. G., *Analysis of Nanoparticle Transmission Electron Microscopy Data Using a Public-Domain Image Processing Program, Image*. Turk J Chem 30 **2006**, 1-13.
25. Interneta avots: <http://rsb.info.nih.gov/ij/docs/examples/tem/> Informācija iegūta 22.04.2015.
26. Stuart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd **2004**.
27. Interneta avots: <http://www.chem1.com/acad/webtext/chembond/cb01.html#BL>, Informācija iegūta 22.04.2015.
28. Escobedo Morales, A., Sanchez Mora, E., Pal, U., *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*. Revista Mexicana de fisica **2007**, 53 (5), 18-22.
29. Ebraheem, S., El-Saied, A., *Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass system Doped with TiO₂ by Using Diffuse Reflectance Technique*. Materials Sciences and Applications, **2013**, 4, 324-329.
30. Wasim, S., M., Marin, G., Rincon, C., Bocaranda, P., Sanchez Perez, G., *Urbach's tail in the absorption spectra of the ordered vacancy compound CuGa₃Se₅*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **2000**, 61, 669-673.
31. Wu, M., Wang, Q., Li, K., Wu, Y., Liu, H., *Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers*. Polymer Degradation and Stability 97, **2012**, 1511-1519.
32. Abou Chaaya, A., Viter, R., Bechelany, M., Alute, Z., Erts, D., Zalesskaya, A., Kovalevskis, K., Rouessac, V., Smyntyna, V., Miele, P., *Evolution of microstructure and related optical properties of ZnO grown by atomic layer deposition*. Bellstein Journal of Nanotechnology 4, **2013**, 690-698.
33. Viter, R., Abou Chaaya, 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 26, **2015**, 105501 (6pp).

34. Kakati, N., Hyun Jee, S., Hyun Kim, S., Young Oh, J., Soo Yoon, Y., *Thickness dependency of sol-gel derived ZnO thin films on gas sensing behaviors*. Thin Solid Films 519, **2010**, 494-498.
35. Solis-Pomar, F., Martinez, E., Melendrez, M., Perez-Tijerina, E., *Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films*. Nanoscale Research Letters, **2011**. Pieejams internetā: <http://link.springer.com/article/10.1186/1556-276X-6-524/fulltext.html#ContactOfAuthor4>
36. Zak Khorsand, A., Abd. Majid, W.H., Abrishami, M.E., Yousefi, R., *X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods*. Solid State Sciences 13, **2011**, 251-256.
37. Srinet, G., Kumar, R., Sajal, V., *Effects of aluminum doping on structural and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles*. Ceramics International 40, **2014**, 4025-4031.
38. Mosquera, A.A., Horwat D., Rashkovskiy, A., Kovalev A., Miska, P., Wainstein, D., Albella J.M., Endrino, J.L., *Exciton and core-level electron confinement effects in transparent ZnO thin films*.
39. Tolbert, S.H., Herhold, A.B., Johnson, S., Alivisatos, A.P., *Comparison of Quantum Confinement Effects on the Electronic Absorption Spectra of Direct and Indirect Gap Semiconductor Nanocrystals*. Physical Review Letters 73, **1994**, 3266-3269.
40. Lin, K.F., Cheng, H.M. Hsu, H.C., Lin, L.J., Hsich, W.F., *Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method*. Chemical Physics Letters 409, **2005**, 208-211.
41. Dvorak, M., Wei, S.H., Wu, Z., *Origin of the Variation of Exciton binding energy in Semiconductors*. Physical Review Letters 110, **2013**, 016402.
42. Cho, S., Kim, D.H., Lee, B. S., Jung, J., Yu, W.R., Hong, S.H., Lee, S., *Ethanol sensors based on ZnO nanotubes with controllable wall thickness via atomic layer deposition, an O₂ plasma process and an annealing process*. Sensors and Actuators B: Chemical 162, **2012**, 300-306.
43. Pati, S., Majumder, S.B., Banerji, P., *Role of oxygen vacancy in optical and gas sensing characteristics of ZnO thin films*. Journal of Alloys and Compounds 541, **2012**, 376-379.

Informācija par darba rezultātu atspoguļošanu konferencēs un publikācijās

Dalība konferencēs:

1. K. Kovalevskis, A. Zalesskaya, R. Viter, M. Bechelany, A.A. Chaaya, V. Vataman, D. Erts, V. Smyntyna, and P. Miele, *Novel 1-D photonic materials formed by atomic layer deposition*. 10th international Young Scientists conference “Developments in Optics and Communications 2014”. Rīga, Latvija, 2014. gada 9.-12. aprīlis.

Publicēts raksts:

1. R. Viter, A.A. Chaaya, I. Iatsunskyi, G. Nowaczyk, K. Kovalevskis, D. Erts, P. Miele, V. Smyntyna, and M. Bechelany, *Tuning of ZnO 1D nanostructures by atomic layer deposition and electrospinning for optical gas sensor applications*. *Nanotechnology* 26, **2015**, 105501.

Papildus aktivitātes:

1. Maģistra darba izstrādes gaitā 2014. gada janvārī devos mēnesi ilgā komandējumā no LU ASI uz Odesas Nacionālo universitāti. Tā laikā praktizējos fotoluminiscences mērījumu veikšanā, dažāda veida eksperimentālo datu apstrādē un skaidrošanā, kā arī sagatavojos konferencē. Tas notika mana darba vadītāja Roman Viter vadībā. Komandējuma noslēgumā nolasīju semināru vietējās universitātes studentiem par savas zinātniskās darbības tematiku, tajā skaitā par pētnieciskajiem aspektiem, kas aplūkoti šajā darbā.

Maģistra darbs „Jauna veida cinka oksīda/poliakrilnitrila nanokabeļu struktūras un optisko īpašību saistība” izstrādāts Latvijas Universitātes Fizikas un matemātikas fakultātē.

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

Autors: _____ K. Kovaļevskis
paraksts paraksta atšifrējums

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Darba vadītājs: Dr. Phys. Roman Viter _____ (personīgais paraksts),
datums

Darba vadītājs: Dr. Chem. Donāts Erts _____ (personīgais paraksts),
datums

Recenzents: Dr. Phys. Anatolijs Šarakovskis _____

Darbs iesniegts Fizikas un matemātikas fakultātē _____. _____. 2015.

Dekāna pilnvarotā persona: vecākā metodiķe Dzintra Holsta _____
paraksts

Darbs aizstāvēts Fizikas maģistra gala pārbaudījumu komisijas sēdē
_____. _____. 2015. protokols Nr. _____

Komisijas sekretārs: _____
Vārds, uzvārds paraksts