

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**PĀREJAS METĀLU HALKOGENĪDU MIKROKRISTĀLU
ULTRASKAŅAS EKSFOLIĀCIJA UN FOTOELEKTRISKO ĪPAŠĪBU
PĒTĪJUMI**

BAKALaura DARBS

Autors: **Dace Nilova**

Studenta apliecības Nr.: dn15007

Darba vadītājs: pētnieks Mg. phys. Edgars Butanovs

RĪGA 2018

ANOTĀCIJA

Darbā tika pētīta un attīstīta metālu halkogenīdu divdimensiju mikrokristālu iegūšanas metode, izmantojot ultraskaņas eksfoliāciju šķidrumā, un no iegūtajiem mikrokristāliem tika izgatavoti un raksturoti fotodetektoru prototipi. Ierīču izveidošanai un raksturošanai tika izmantotas LU CFI pieejamās zinātniskās iekārtas. Darbs sastāv no literatūras apskata un eksperimentālās daļas, kurā aprakstītas izmantotās eksperimentālās metodes un ietverti iegūtie rezultāti.

Pētot izveidoto ierīču fotoelektriskās īpašības, tika izdarīti secinājumi par piemērotākajiem materiāliem modernu fotodetektoru izgatavošanai. Izmantojot suspensijas, kas veidotas no divdimensiju mikrokristāliem ar labām fotoelektriskajām īpašībām, ar pielāgotu printeri potenciāli nākotnē varētu drukāt lētus fotodetektorus uz lokāmām pamatnēm.

Atslēgvārdi: pārejas metālu halkogenīdi; divdimensiju mikrokristāli; slāņaini van der Vālsa materiāli; ultraskaņas eksfoliācija; fotodetektori.

ABSTRACT

In this work, a method of preparing two-dimensional metal chalcogenides microcrystals was studied and developed using ultrasonic exfoliation in a liquid, and photodetectors prototypes from as-prepared microcrystals were fabricated and characterized. The scientific equipment available at the UL ISSP was utilized to create and characterize the devices. The work consists of a literature review and an experimental section, which describes the experimental methods used and includes the results obtained.

By studying the photoelectric properties of the devices, the conclusions were made on the most suitable materials to produce advanced photodetectors. Using a suspension made of two-dimensional microcrystals of good photoelectric properties, a custom printer could potentially print cheap photodetectors on flexible substrates in the future.

Keywords: transitional metal chalcogenides; two-dimensional microcrystals; layer Van der Waals materials; ultrasonic exfoliation; photodetectors.

SATURA RĀDĪTĀJS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	5
1. IEVADS.....	6
1.1. Pētījuma aktualitāte un motivācija.....	6
1.2. Pētāmās problēmas, darba mērķis un uzdevumi	7
1.3. Darba struktūra un pētnieciskās metodes.....	8
2. LITERATŪRAS APSKATS	9
2.1. Slāņainu vdW materiālu un TMD raksturojums	9
2.2. 2D vdW materiālu iegūšanas metodes	12
2.3. 2D vdW fotodetektoru un to izveidošana	14
3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	16
3.1. Eksperimentālās iekārtas un materiāli.....	16
3.2. Mikrokristālu eksfoliācija šķīdumā	16
3.3. Fotodetektoru prototipu izgatavošana.....	18
3.4. Fotoelektrisko īpašību mērījumi	19
4. SECINĀJUMI.....	31
PATEICĪBAS	33
IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI	34

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

2D	Divdimensionāls
GaSe	Gallija selenīds
GaS	Gallija sulfīds
h-BN	Heksagonāls bora nitrīds
HfSe ₂	Hafnija selenīds
HfS ₂	Hafnija disulfīds
IS	Infrasarkans
M	Metāls
ReSe ₂	Rēnija selenīds
ReS ₂	Rēnija disulfīds
Si	Silīcijs
SiO ₂	Silīcija dioksīds
TaSe ₂	Tantāla selenīds
TaS ₂	Tantāla disulfīds
TMD	Pārejas metāla dihalkogenīds (<i>transition metal dichalcogenide</i>)
UV	Ultraviolets
vdW	Van der Vāls
WSe ₂	Volframa selenīds
WS ₂	Volframa disulfīds
X	Halkogenīds

1. IEVADS

1.1. Pētījuma aktualitāte un motivācija

Arvien vairāk pieaug printētas elektronikas nozīme, tā mūsdienās tiek intensīvi pētīta. Printējot var iegūt universālās plānās kārtiņas ar viegli kontrolējamiem parametriem, ar šo tehnoloģiju ir mazi izmantojamo materiālu zudumus, kā arī metode ir vienkārša, lēta, un ļauj printēt uz lokamām pamatnēm, kas var nodrošināt lielākus ražošanas apjomus [1, 2]. Tiek meklēti un pētīti dažādi materiāli, kuri būtu izmantojami elektrovadošo, pusvadošo un izolējošo tinšu izgatavošanai, tai skaitā izmantojot divdimensiju (2D) mikrokristālus. 2D materiāli ir viegli kombinējami savā starpā, kas ļauj veidot heterostruktūras, izmantojot printēšanas metodi. Ar tādām tintēm ir iespējams printēt dažādas elektroniskas ierīces, piemēram, tranzistorus un fotodetektorus, kuros tiek izmantoti 2D pārejas metālu dihalogēnīdi (TMD) vai citi slāņaini pusvadītāju materiāli [3, 4], kā arī elektrovadošais grafēns un izolators – heksogonāls bora nitrīds (h-BN).

Pateicoties grafēna pētījumiem, zinātniekiem ir parādījusies interese par 2D TMD, kuru tilpuma materiālu īpašības jau ir pētītas desmitiem gadu. TMD ir pusvadītāji ar slāņainu struktūru, starp slāņiem ir vājas van der Vālsa (vdW) saites, kas ļauj tos atdalīt līdz pat viena slāņa biezumam, turklāt tos ir potenciāli viegli izaudzēt, kas piesaista uzmanību šī tipa pusvadītājiem [5]. Interesi par šo materiālu pielietojumu rada arī tā mehāniskā elastība, optiskās un elektriskās īpašības, tai skaitā maināms aizliegtās zonas platums, kas atkarīgs no slāņa biezuma [6]. Tā kā slāņa biezumu ir pietiekami viegli kontrolēt, var iegūt heterostruktūras ar slāņa biezumu, kas samērojams ar izmantotā materiāla slāņa biezumu, kas padara TMD par daudzfunkcionālu materiālu, ko var izmantot lokāmu viegli pārnēsājamu, jaunu pusvadītāju sistēmu un ierīču izveidošanai [6].

Iespēju jaunu fotodetektoru izgatavošanai, kas veidoti no TMD, dod šo pusvadītāju optiskās īpašības, tai skaitā mainīgs aizliegtās zonas platums dažādiem šīs grupas materiāliem, kas ietver plašu spektrālo apgabalu no vidējā infrasarkanā (IS) līdz tuvam ultravioletajam (UV) (1 – 3 eV) [5]. Šo fotodetektoru jutība ir lielāka nekā tipiskiem no grafēna veidotiem fotodetektoriem, kas dod priekšrocību TMD materiāliem [7]. Optoelektroniskām ierīcēm, kurās tiek izmantoti 2D TMD, ir lielāka efektivitāte nekā, ja tiek izmantoti tilpuma TMD [7]. Kopā ar lielu daudzumu pieejamo TMD veidu, šī materiālu

grupa ir perspektīva dažādu ierīču izveidošanai, turklāt printējamas ierīces no TMD potenciāli var aizstāt šobrīd izmantotās silīcija tehnoloģijas kā lētāka alternatīva.

1.2. Pētāmās problēmas, darba mērķis un uzdevumi

Savu optisko un elektrisko īpašību dēļ 2D TMD ir perspektīvi materiāli printētu fotodetektoru izveidošanai, bet, izmantojot 2D materiālus, ir svarīgi to izgatavošanas parametri [8], kas savukārt ietekmē no šī materiāla izvedoto optoelektronisko ierīču raksturlielumus un kvalitāti [7].

2D TMD iegūšanai ir divas sintēzes pieejas – *top-down* un *bottom-up* [7]. Viena no svarīgākajām *top-down* metodēm, kas tiek pielietota liela daudzuma 2D materiāla iegūšanai, ir eksfoliācija šķidrumā, ko izmanto gan pētījumiem, gan ierīču prototipu izveidošanai [8]. Izmantojot eksfoliāciju šķidrumā ar pareizi piemeklētiem procesa parametriem un piemeklētu šķīdinātāju, var izgatavot *tinti*, ko izmantot elektronikas printēšanai.

2D TMD ir viena no iespējamām materiālu grupām, ko var izmantot fotodetektoru izveidei. Ar slāņainu struktūru šajā grupā ir aptuveni 40 savienojumi: gan pusvadītāji, piemēram, molibdēna, volframa dihalogēnīdi, gan metāli un pusmetāli, piemēram, vanādija, niobija dihalogēnīds [9]. Pie slāņainiem vdW materiāliem pieder šie materiāli kā arī 4. grupas monohalogēnīdi, piemēram, germānija sulfīds, gallija un indija monohalogēnīdi, kas ir pusvadītāji [10]. Pateicoties liela daudzuma vdW materiālu, ir iespēja piemeklēt piemērotākus savienojumus fotodetektoru izveidošanai.

Šobrīd no visa klāsta slāņainu vdW materiālu plaši pētīta ir tikai neliela daļa, piemēram, molibdēna disulfīds. Daudziem savienojumiem vēl nav pietiekami izpētītas optoelektriskās īpašības un to iegūšanas iespējas ar ultraskaņas eksfoliāciju šķidrumā. Fotodetektoru izveidošanai ir nepieciešams vairāk informācijas par citiem slāņainiem vdW materiāliem, lai saprastu, kuri savienojumi ir piemērotāki šim pielietojumam.

Šī darba mērķis ir pārbaudīt dažādu 2D slāņainu vdW materiālu pielietojamību gaismas detektēšanā, tos iegūstot ar ultraskaņas eksfoliāciju šķidrumā, un novērtēt metodes izmantošanu printējamu fotodetektoru izgatavošanai.

Darba uzdevumi:

1. Izmantojot ultraskaņas eksfoliāciju šķidrumā, nanostrukturēt dažādus slāņainus vdW materiālus (volframa sulfīds (WS_2), volframa selenīds (WSe_2), rēnija sulfīds (ReS_2), rēnija selenīds ($ReSe_2$), tantāla sulfīds (TaS_2), tantāla

selenīds (TaSe_2), gallija sulfīds (GaS), gallija selenīds (GaSe), hafnija sulfīds (HfS_2), hafnija selenīds (HfSe_2)) 2D mikrokristālos, un piemeklēt atbilstošos procesa parametrus.

2. Izmantojot tiešā ieraksta fotolitogrāfiju, izveidot mikroelektrodus uz oksidēta silīcija (SiO_2/Si) pamatnes.
3. Izgatavot fotodetektoru prototipus no iegūtajiem 2D mikrokristāliem un noteikt to fotoelektriskās īpašības.

1.3. Darba struktūra un pētnieciskās metodes

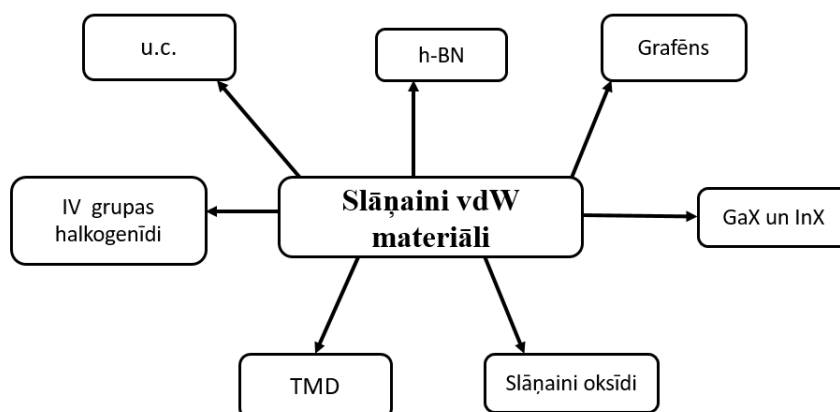
Darba pamata daļa sastāv no divām daļām - literatūras apskata daļas un eksperimentālās daļas. Literatūras apskatā tiek aplūkotas TMD materiālu īpašības, iegūšanas metodes, un šo materiālu pielietošana fotodetektoru izveidošanai, skaidrojot darbā novērotās fizikālās parādības. Eksperimentālajā daļā tiek aprakstīta TMD materiālu iegūšanas metode un parametru izvēle, fotodetektoru prototipu izgatavošana un to īpašību pētījumi, izmantojot Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā pieejamo aparatūru. Darbā netiek izšķirta atsevišķa rezultātu sadaļa, jo metodes izstrāde un veiktie mērījumi ir pētnieciskā darba rezultāts, un tiek iekļauti eksperimentālajā daļā.

2. LITERATŪRAS APSKATS

2.1. Slāņainu vdW materiālu un TMD raksturojums

Slāņaini vdW materiāli sastāv no to veidojošo savienojumu slāņiem, kurus kopā satur vājās vdW saites. Vienā slānī atomi ir saistīti ar stiprām kovalentām saitēm. Attiecīgā materiāla uzbūve ļauj iegūt 2D kristālus, pieliekot pietiekami lielu enerģiju vdW saišu pārraušanai. [11, 12]

Pie slāņainiem vdW materiāliem pieder plašs savienojumu grupu diapazons, dažas no šīm grupām var redzēt 2.1. attēlā. Grafēns ir viens no visvairāk izpētītiem un populārākajiem 2D materiāliem. Ne mazāk populāri ir TMD savienojumi, kas sastāv no pārejas metāla (M) un halkogenīda (X); par halkogenīdiem sauc 6A grupas elementus – sēru, selēnu un telūru. Vienā slānī atrodas pārejas metāla atomu slānis starp halkogenīda slāņiem ar struktūru X – M – X, kur saite starp atomiem ir kovalenta. Tādu slāņu biezums parasti ir 6 – 8 Å, kā arī tā virspusē atrodas sapāroti halkogenīda elektroni, tādējādi samazinot tieksmi veidot savienojumus, jo nav brīvu virsmas saišu, ar kurām varētu noritēt reakcija - tas padara TMD atsevišķos slāņus ķīmiski stabilus. 4A grupas halkogenīdi ir pusvadītāji ar ortorombisku struktūru. Gallija un indija halkogenīdiem ir heksogonāla struktūra, līdzīgi kā TMD, bet katrs slānis sastāv no 2 metāla slāņiem starp halkogenīda slāņiem (X – M – M – X). Heksagonāls bora nitrīds ir izolators, kuram piemīt izturība pret mehānisko iedarbību un ķīmisko mijiedarbību, tā aizliegtās zonas platums atrodas UV diapazonā. Slāņainus oksīdus var uzskatīt par jauniem materiāliem, kurus uzskata par jaunu 2D kristālu avotu. [10, 12–14]



2.1.attēls. Slāņainu vdW materiālu iedalījums

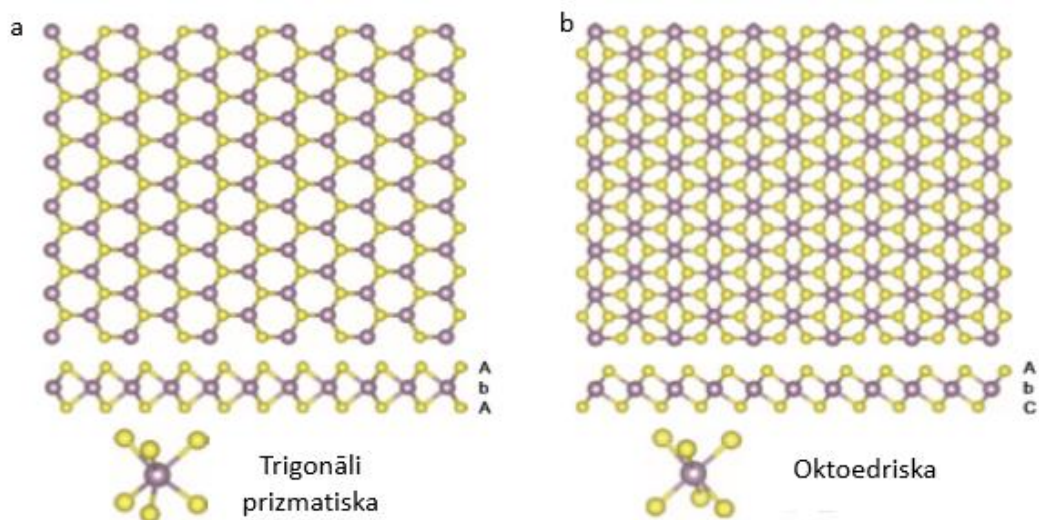
Lielu daļu slāņainu vdW materiālu īpašības nosaka zonu struktūra. Viena no metodēm kā teorētiski nosaka materiāla zonu struktūru balstās uz blīvuma funkcionāla teoriju un lokālo blīvuma aproksimāciju [15]. Pārejot uz 2D sistēmu, tās samazināšanās pastiprina kvantu efektus, kā rezultātā atvieglojot sistēmas zonu struktūras aprakstu [13] un izmainot materiāla īpašības. Tas liecina par to, ka 2D materiālu īpašības var ievērojami atšķirties no to tilpuma analogiem [10].

TMD ir viena no slāņaino materiālu grupām, kas piesaista uzmanību ar plašu īpašību klāstu: mainīgs aizliegtās zonas platums, augsts lādiņnesēju kustīgums un ieslēgšanas/izslēgšanas koeficients, pielietojot pārslēgšanās ierīcēs, ķīmiski stabili ārējā vidē [6], šiem materiāliem var izpausties gan pusvadītāju, gan metālu gan pusmetālu, gan izolatoru īpašības (skat. 2.2. attēlu). Savienojumā pārejas metāls iegulda četrus elektronus no kuriem divus paņem halkogenīds, kā rezultātā oksidācijas pakāpe metālam ir +4 un halkogenīdam -2, un TMD savienojuma vispārīgā formula ir MX_2 . Pārejas metāli, kas veido TMD ķīmisko elementu periodiskajā tabulā atrodami no 4B grupas līdz 10B grupai (skat. 2.2.attēlu) [11].

Slāņainiem TMD raksturīgi ir divu veidu atomu koordinācija slānī: trigonāli prizmatiska un oktoedriskā (skat. 2.3.att.), kā arī ir sastopamas dažādas kristāliskās struktūras. Izplatītākās no tām ir 1T, 2H un 3R, kur burts apzīmē struktūru: trigonāla,

Periodiskās tabulas grupa	Pārejas metāls	Raksturīgās īpašības
4B	Titāns (Ti)	Pusvadītāji ar aizliegtās zonas platumu 0.2 – 2 eV, dažos gadījumos arī izolatori.
	Cirkonijs (Zr)	
	Hafnijs (Hf)	
5B	Vanādijs (V)	Metāli vai pusmetāli ar šauru aizliegtās zonas platumu, supravadītāji.
	Niobijs (Nb)	
	Tantāls (Ta)	
6B	Molibdēns (Mo)	Sulfīdi un selenīdi ir pusvadītāji ar aizliegtās zonas platumu ~1 eV, telurīdi parasti ir pusmetāli.
	Volframs (W)	
7B	Tehnēcijs (Tc)	Pusvadītāji ar šauru aizliegto zonu.
	Rēnijs (Re)	
10B	Pallādijs (Pd)	Sulfīdi un selenīdi pusvadītāji ar aizliegtās zonas platumu 0.4 eV, telurīdiem metāliskas īpašības.
	Platīns (Pt)	

2.2. attēls. Pārejas metāli, kas veido TMD savienojumus, un to raksturīgās īpašības [16]



2.3. attēls. Slāņaina TMD metāla (violets) un halkogenīdu (dzeltens) atomu koordinācijas shematisks attēlojums, kurā parādīts slāņu virsskats, šķērsriezums un saišu virzieni [16]

heksogonāla un romboedriska, bet cipars – cik daudz X – M – X elementu ir vienā elementāršūnā. Atkarībā no savienojuma struktūras var spēcīgāk izpausties dažādas īpašības, piemēram, TMD ar trigonāli prizmatisku 2H sakārtošanās veidu, piemēram, volframa disulfīdam, izpaužas pusvadītāju īpašības, bet ar oktoedrisko struktūru 1T vairumā izteiktākas ir metāliskas vai pusmetāliskas īpašības, izņemot titāna sulfīdam, kuram var novērot pusvadītāju īpašības. [9, 10, 16]

TMD īpašības ir atkarīgas ne tikai no tā struktūras, bet arī no d orbitāles aizpildījuma ar elektroniem, piemēram, ReS_2 d orbitāles nepilnais aizpildījums pastiprina materiāla metālisko vadāmību, bet, ja šī orbitāle ir pilnībā aizpildīta, savienojums ir pusvadītājs. Materiāla aizliegtās zonas platumu ietekmē halkogenīda d orbitāle. Palielinoties atoma numuram, palielinās orbitāles izplūšana, kas samazina aizliegtās zonas platumu, piemēram, molibdēna sulfīdam aizliegtās zonas platums ir 1.3 eV, turpretī molibdēna telurīdam – 1.0 eV. Sadalot TMD monoslāņos, starp slāņiem izzūd sp orbitālā mijiedarbība, kas izmaina orbitālo hibridizāciju, šādas izmaiņas dēļ netiešās pārejas TMD pusvadītāju tilpuma kristāli 2D formā pāriet tiešās pārejas pusvadītājā, kā arī palielinās aizliegtās zonas platums, piemēram, WS_2 aizliegtās zonas platums ir 1.3 eV, bet tā monoslānim ir 2.1 eV [11]. Katrā materiālā pastāv defekti, tādi kā kristāliskā režģa struktūras defekti, piejaukuma atomi un vakances, kas izmaina sagaidāmās fizikālās, elektriskās un optoelektriskās īpašības TMD monoslānī, piemēram, vakances defekti izmaina zonu struktūru, radot rekombinācijas centrus aizliegtajā zonā, un vadāmību, halkogenīda koncentrācija var izmainīt atomu

konfigurāciju slānī, piemēram, molibdēna disulfīdam sēra vakance palielina vadāmību, kā arī, atkarībā no tā koncentrācijas, monoslāņa struktūra var būt gan trigonāli prizmatiska, gan oktoedriska [6, 9, 17].

Slāņainu vdW materiālu dažādās īpašības un ķīmiskā stabilitāte 2D formā paver iespējas to plašajam pielietojumam. Apvienojot dažādu savienojumu atšķirīgās īpašības, piemēram, izveidojot heterostruktūras, kurās katras slānis ir atšķirīgs materiāls, var iegūt struktūru ar vēlamajām īpašībām. Iespēja izveidot šādas struktūras, kā arī pārējās šī tipa materiālu priekšrocības ļauj veidot jaunas, efektīvākas elektroniskās ierīces ar lētākām tehnoloģijām. Piemērs šādu materiālu pielietojumu iespējām ir 2D TMD mikrokristālu izmantošana pusvadītāju elektronikā un optoelektronikā, kas balstās uz šo materiālu mainīgu aizliegtās zonas pāreja veidu, kas atkarībā no slāņu daudzuma var būt gan netiešās pārejas un tiešo pārejas, piemēram, izgatavojot fotodetektorus. [11, 3, 14]

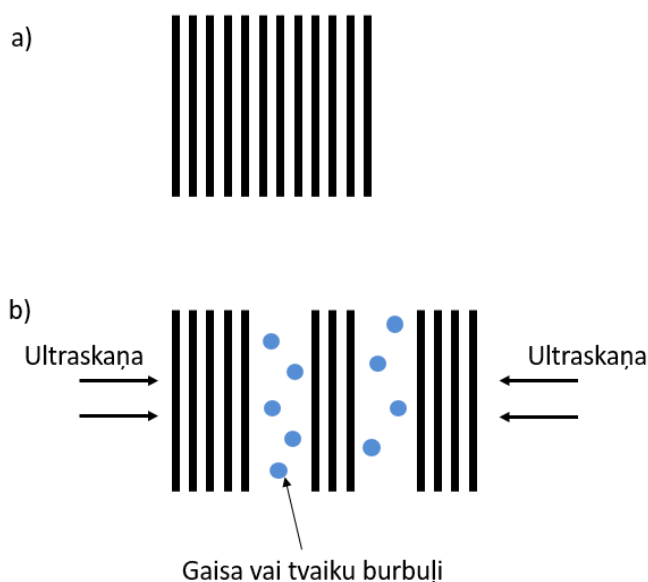
2.2. 2D vdW materiālu iegūšanas metodes

Parādoties jaunam perspektīvam materiālam, pētnieki sastopas ar nozīmīgu problēmu - kā iegūt augstas kvalitātes materiālu lielos apjomos [11]. Līdzīgi ir arī ar slāņainiem materiāliem, tiek pētītas un izmantotas dažādas šo materiālu 2D slāņu iegūšanas metodes. Šobrīd šīs metodes pēc ieguves principiem var iedalīt divās lielās grupās – *top - down* un *bottom - up*. Viena no pazīstamākajām *bottom-up* metodēm ir ķīmisko tvaiku depozicija, materiāla slānis tiek uzaudzēts uz izvēlētas pamatnes, šī metode ir populāra lielu apjomu ražošanai [6]. *Top - down* metodi var saukt arī par eksfoliācijas metodi, tās ideja ir iegūt monoslāņus no tilpuma kristāla [6]. Viena no agrākajām TMD kristālu sintēzes metodēm balstījās uz ķīmisko tvaiku transportu. Noslēgtu cauruli ar vakuumu, kurā atrodas pārejas metāls, halkogenīds un transporta gāze, ievieto krāsnī, kuras pretējos galos nodrošina nepieciešamo temperatūras gradientu. Metāla atomi sasaistās ar transporta gāzi un pārvietojas uz vēsāko galu, kur, reaģējot ar halkogenīda tvaikiem, veido TMD kristālus. Metode izrādījās veiksmīga, bet tā ļāva iegūt tikai mikrokristālu struktūras. Dotajā brīdī ar šo metodi iegūtos mikrokristālus izmanto tālākai eksfoliācijai [9].

Eksfoliācijas var tikt pielietota gan gaisā, gan šķidrā vidē. Eksfoliācija gaisā parasti norit izmantojot mehāniskās eksfoliācijas metodi, pazīstamākā tiek saukta par *skoča* metodi. 2D materiāla iegūšanai izmanto līmlenti, slāņi tiek atdalīti salīmējot kopā lenti un nākamajā solī atlīmējot, atkārtojot šo procesu vairākas reizes pakāpeniski tiek iegūti arvien plānāk

slāņi. Izmantojot šo metodi var iegūt līdz pat monoslānim biezus augstas kvalitātes paraugus nelielā daudzumā, bet monoslāņu iegūšanas laikā nevar kontrolēt iegūto slāņu biezumu. Parasti šo iegūšanas metodi izmanto fundamentāliem pētījumiem, jo daudziem citiem pētījumiem ir nepieciešams iegūt lielāku apjomu materiāla, ko iespējams panākt ar eksfoliāciju šķidrumā. Eksfoliējot šķidrā vidē, parasti izmanto daļiņas, ko materiāls absorbē starp slāņiem, vājinot vdW saites starp tiem, vai ultraskaņas sonikāciju, lai sarautu saites starp slāņiem. Pazīstama šķidrums eksfoliācijas metode ir jonu interkalācija, šī metode pieder pie ķīmiskās atdalīšanas metodes. Materiāls atrodas šķīdumā ar joniem, parasti izmanto litija jonus, kuri ar laiku tiek absorbēti starp slāņiem palielinot attālumu starp tiem. Pēc šī interkalācijas procesa slāņus atdala vienu no otra ar ultraskaņas sonikāciju vai izšķīdinot materiālu ūdenī. Šķīšanas procesā litija jonu un ūdens reakcijas rezultātā rodas ūdeņraža gāze, kas sarauj starpslāņu saites. Šīs metodes trūkumi ir sarežģīta realizējamība, pie tām tā var izmantēt materiāla kristālisko fāzi. [6, 12, 18, 19]

Ultraskaņas eksfoliācijā šķidrumā slāņi tiek sadalīti mehāniski, šķidrumā rodas spiediena svārstības, kuru rezultātā starp slāņiem rodas gaisa vai šķidrums tvaika burbuļi, kas sarauj vdW saites (skat. 2.4. attēlu), slāņi uz virsmas adsorbē šķidrumā esošās molekulas, kas elektrostatisks spēku dēļ traucē notikt slāņu agregācijai [18, 20]. Ultraskaņas eksfoliācijas process var norisināties divos veidos: pirmajā, ultraskaņu radošs uzgalis atrodas šķidrumā un tieši iedarbojas uz vidi un materiālu; otrajā, trauks ar šķidrumu tiek iemērkti



2.4. attēls. Ultraskaņas eksfoliācijas shematiskais attēlojums: a) slāņains materiāls pirms eksfoliācijas; b) ultraskaņas eksfoliācijas process

ultraskaņas vannā. Pastāv liels daudzums parametru, kas ietekmē eksfoliācijas procesa rezultātu; pamatā tas ir atkarīgs no šķidrums, kurā norisinās eksfoliācija, materiāla koncentrācijas, eksfoliācijas laika, un iegūstāmās suspensijas daudzuma. Papildus atslāņošanu ietekmē iekārtas, kas tiek izmantota, izejas jauda, skaņas viļņu amplitūda un temperatūra. Temperatūras kontrolei ir liela nozīme, jo spiedienu svārstību rezultātā paceļas šķidrums temperatūra, bet materiāla pārkarsēšana var izraisīt degradāciju vai dispersijas samazināšanos suspensijā. Veicot eksfoliāciju ultraskaņas vannā ir arī jāņem vērā tā izvietojums tajā, lai enerģija pienāktu no visām pusēm vienmērīgi. Šis process ir lēts un vienkāršs, bet tam arī ir savi trūkumi, tipiski ultraskaņas eksfoliācijas process norisinās vairākas stundas, daudzi procesa parametri ir katram materiālam individuāli, papildus ir grūti kontrolēt iegūstamo slāņu biezumu, kā arī eksfoliācijas laikā var tikt sarautas ne tikai saites starp slāņiem bet arī paši slāņi var tikt saplēsti (samazinās to izmērs).

2.3. 2D vdW fotodetektoru un to izveidošana

Mūsdienās sensoriem ir nozīmīga loma industrijā, drošības sistēmās u.c. Pastāv daudzas sensoru klases, tai skaitā fotodetektoru, gāzu sensori un mehāniskās slodzes sensori. Kā minēts iepriekš, slāņainu materiālu īpašības, tādas kā liels aizliegtās zonas platums, kas mainās atkarībā no slāņu daudzuma, tiešās un netiešās pārejas mehānismi un augsts ieslēgšanas/izslēgšanas koeficients ļauj tos izmantot fotodetektoru izveidošanai. [1]

Fotodetektoros dažādu enerģētiskās pārejas mehānismi dēļ norisinās dažādi efekti, fotovadīšanas efekts, fotovoltiskais efekts, fototermiskais efekts u.c., pēc kuriem tos var klasificēt atsevišķās grupās. Fotovadītāju darbības pamatā ir gaismas pārvēršana elektriskajā signālā, tas tiek realizēts ar lādiņnesēju ģenerāciju, ko ierosina fotonu absorbcija. Absorbējot gaismas fotonu, elektrons no valences zonas pāriet vadītspējas zonā, veidojot brīvu elektrona – cauruma pāri, ko apzīmē kā fotostrāvu. Fotostrāvas virziens ir atkarīgs no pieliktā elektriskā laika virziena. Fotodetektoros caur fotojūtīgo elementu patstāvīgi plūst neliela strāva pie noteikta pielikta sprieguma, ko sauc par tumsas strāvu. [21 – 23]

Detektoros, kuru darbība balstās uz fotovadīšanu, elektronu pāreja absorbējot fotonu var norisināties divos veidos atkarībā no tā aizliegtās zonas struktūras: tiešā pāreja vai netiešā pāreja. Tiešās pārejas pusvadītājos elektronu pāreja vadītspējas zonā notiek tikai ar fotonu starpniecību, turpretī netiešajā pārejā pāreja var norisināties tikai arī izmainoties momentam - mijiedarbojoties ar kristāliskā režģa svārstību (fononiem). Tā kā tiešai pārejai ir

nepieciešams tikai viens process atšķirība no netiešās pārejas, tad tai ir lielāka varbūtība norisināties, rezultātā šāds process ir daudz efektīvāks.

Fotodetektoru var raksturot ar sekojošiem parametriem: kvantu efektivitāte un jutība. Papildus var pieminēt detektora tumsas strāvu, kas ir strāva, kas plūst detektorā, kamēr tas nejūt nekādu starojumu. Kvantu efektivitāte ir process, kas apraksta efektivitāti fotonu pārvēršanas procesam lādiņnesējos. To nosaka pēc absorbēto fotonu daudzums pret krītošiem fotoniem. Fotodetektora jutība apraksta ģenerēto fotostrāvu pret krītošās gaismas jaudu. Ideālam fotodetektoram tas ir 100%, šis parametrs tiek dēvēts arī par spektrālo jutību, jo tas atkarīgs no krītošā viļņa garuma. [24]

Fotodetektoriem, kas tiek veidoti no slāņainiem materiāliem novērojama spektrālā jutība plašā diapazonā, pateicoties to īpašībām, līdz ar to šie materiāli var tikt izmantoti, izgatavojot jutīgus detektorus, bet tā kā pētījumos ir novērota salīdzinoši lēns pārslēgšanās laiks (mikrosekundes – sekundes), tad to izmantošana ir lietderīga, kur nav prasības pret ātrdarbību [7]. Izgatavojot fotodetektorus no 2D vdW materiāliem, var izmantot strūklas printēšanas tehnoloģiju, *tinti* var izgatavot disperģējot materiāla daļiņas šķīdumā. Pateicoties šīs metodes priekšrocībām, piemēram, zemām izmaksām un maziem materiālu zudumiem, tā ir perspektīva veicot pētījumus nākotnē. [1]

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

3.1. Eksperimentālās iekārtas un materiāli

Fotoelektrisko īpašību pētījumiem, ar ķīmisko tvaiku transporta metodi tika izaudzēti slāņainu materiālu (WSe_2 , ReS_2 , ReSe_2 , TaS_2 , TaSe_2 , GaS , GaSe , HfS_2 , HfSe_2) kristalīti milimetru izmērā, pašizgatavotā iekārtā, kas sastāv no kvarca caurules ievietotas krāsnī. Iegūtie kristāli, kā arī WS_2 pulveris (*Sigma-Aldrich*) tika eksfoliēti ultraskaņas vannīnā (*PS – 20AL, 120W, 3 litru tvertne, Digital Pro*), par suspensijas vidi tika izmantots ūdens, etanols vai izopropanols. Virsū SiO_2/Si pamatnei (*Semiconductor Wafer, Inc.*) ar 50 nm biezu SiO_2 slāni ar tiešā ieraksta lāzera fotolitogrāfiju (*$\mu\text{PG 101}$, Heidelberg Instruments*) un fizikālo tvaiku uznešanu tika izveidoti zelta elektrodi, kas tika izmantoti kā fotodetektoru pamatne. Paraugu attēlu uzņemšanai tika izmantots optiskais mikroskops (*Eclipse L150, Nikon*).

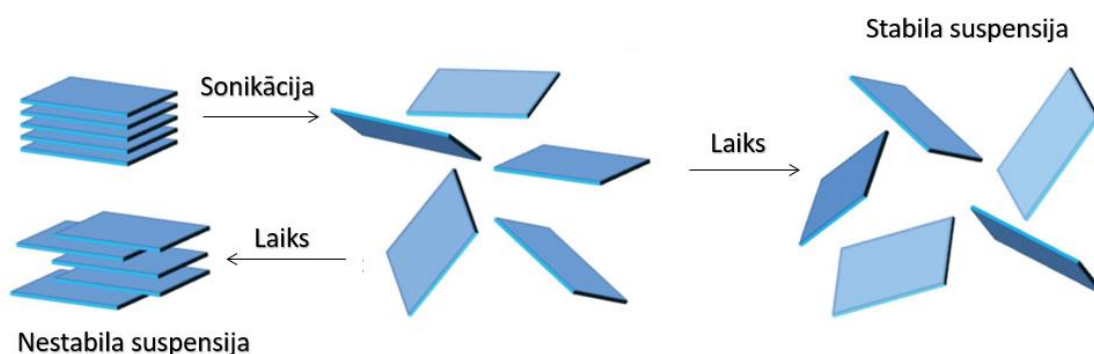
Fotoelektriskie mērījumi tika veikti uz zondes stacijas ar mikrodatu kontaktiem, kuri tika pieslēgti pie strāvas pastiprinātāja ar sprieguma avotu (*SR570, Stanford Research Systems*), savukārt kura izejas signāls tika mērīts ar osciloskopu (*TDS2004B, Tektronix*). Par gaismas avotu tika izmantoti pusvadītāju diožu lāzери ar viļņa garumiem 405 nm, 532 nm un 660 nm, kuru starojuma intensitāte tika mainīta ar gaismas filtriem. Fotodetektoru apstarošanas ilgums tika kontrolēts ar slēģi (*SH05, Thorlabs*), kas tika vadīts ar kontrolieri (*SC10, Thorlabs*). Eksperimenti tika vadīti ar *LabView* vidē veidotu programmu. Mērījumi tika veikti tumsā, gaisā, pie istabas temperatūras.

3.2. Mikrokristālu eksfoliācija šķīdumā

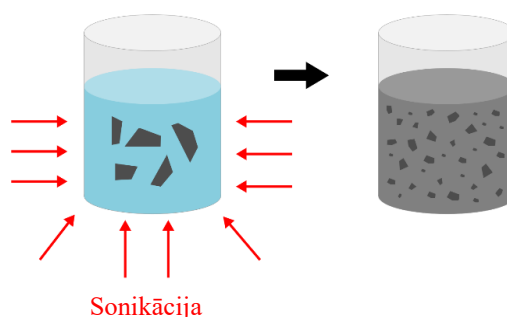
2D mikrokristālu suspensijas iegūšanai ependorfā sajauc 5 mg izaudzēto kristalītu vai WS_2 pulvera ar 1 ml šķīduma, šajā pētījumā tika izmantots ūdens, etanols vai izopropanols. Izvēlētā izejvielu proporcija jau tika izmantota citos pētījumos, kur bijusi veiksmīga [8], [25], kā arī, šajā darbā veicot eksperimentus ar attiecīgo proporciju, ir izdevies iegūt stabilu suspensiju ar pietiekamu daļiņu koncentrāciju. Izejvielu koncentrācijai ir liela nozīme stabilas suspensijas iegūšanai un pielietojumam. Suspensiju ar pārāk mazu daļiņu koncentrāciju grūti pielietot, jo ir problemātiski, veidojot fotodetektorus, iegūt kontaktu starp elektrodiem. Turpretī pie pārāk lielas koncentrācijas suspensijā eksfoliācijas process norit

ilgāk un ir lielākas grūtības sadalīt slāņos, kā rezultātā iegūst mazāk monoslāņu struktūru, pie tam suspensijā rodas piesātinājums un ar laiku notiek slāņu agregācija (skat. 3.1.att.).

Ependorfu ievietoja turētājā ultraskaņas vanniņā, eksfoliācijas laiks un šķidrums, kurā norisinās eksfoliācija tika meklēti eksperimentāli. Izvēlētie šķidrums atšķirīgi slapina materiālu, tāpēc katram materiālam var piemērot vidi, kurā eksfoliācija notiks efektīvāk. Lai atrastu piemērotāko vidi, katrs materiāls tika eksfoliēts 3 šķīdumos: ūdenī, etanolā un izopropanolā. Pēc noteikta eksfoliācijas laika tika sagatavoti testa paraugi, uzpildot iegūto suspensiju uz SiO₂/Si pamatnes, un izpētīti, izmantojot optisko mikroskopu. Pēc laika izveidoja jaunus testa paraugus, kurus izpētīja, tā pat kā iepriekš šējos. Tāda veidā tika atrasts, ka ūdenī vislabāk sadalās slāņos WS₂ un WSe₂, etanolā – ReS₂, ReSe₂, GaS un GaSe, turpretī izopropanolā – TaS₂, TaSe₂, HfS₂ un HfSe₂. Līdzīgi tika piemēlēts eksfoliācijas laiks, jo, izmantojot pārāk īsu laiku sprīdi eksfoliācijai, iegūtajā suspensijā daudzi mikrokristāli nebūs sadalījušies, bet pie pārāk ilga laika 2D slāņi tiks mehāniski salauzti un to izmēri būs pārāk mazi. Katram materiālam eksfoliācijas procesā ik pēc laika sprīža tika uztaisīti paraugi, kas



3.1. attēls. Slāņainu vdW materiālu ultraskaņas eksfoliācijas procesā iegūtu stabilu un nestabilu suspensiju shematisks attēlojums [18]



3.2. attēls. Slāņainu vdW materiālu ultraskaņas eksfoliācijas procesa shematisks attēlojums, iegūstot suspensiju ar dažādu izmēru mikrokristāliem

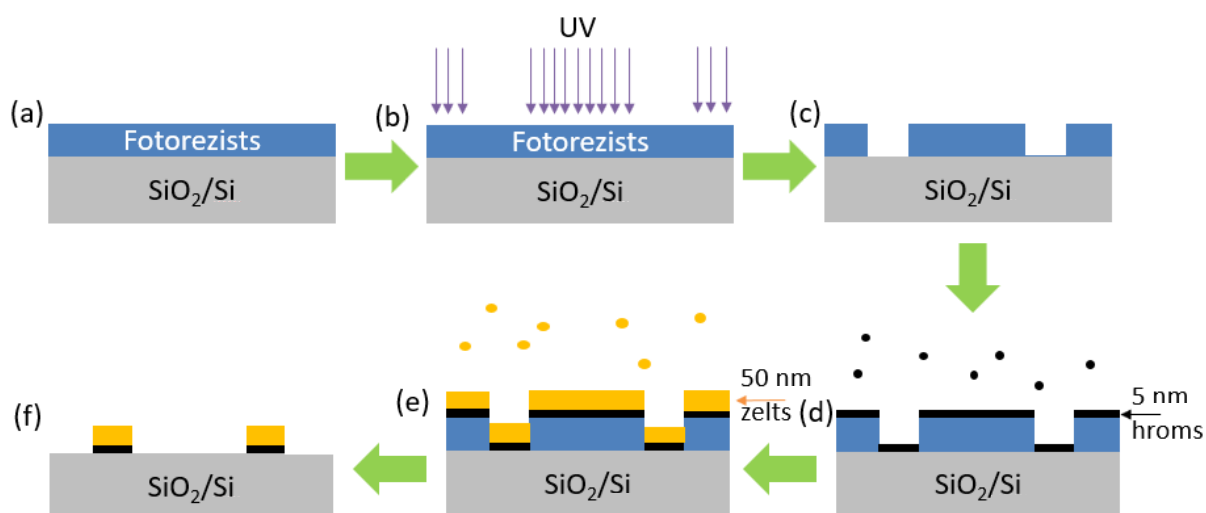
tika izpētīti ar optisko mikroskopu. Tādā veidā noteica, ka WS_2 , ReS_2 , $ReSe_2$, GaS un HfS_2 iespējamais eksfoliācijas laiks ir 3h, WSe_2 – 5.5 h, TaS_2 – 0.5h, $TaSe_2$ – 5h, $GaSe$ – 2.5 h un $HfSe_2$ – 2h.

Pētījumu veikšanai iegūtās 2D mikrokrīstālu suspensijas (skat. 3.2.att.) tika sadalītas frakcijās. Nosēžoties smagākiem, vairāku slāņu mikrokrīstāliem, ar pipeti noņēma vieglākas frakcijas, kurās ir vairāk mono- vai dažu slāņu mikrokrīstāli, šīs vieglākas frakcijas izmantoja fotodetektoru izgatavošanā.

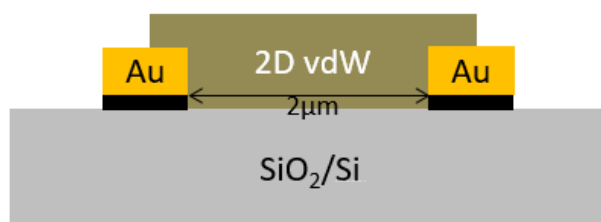
3.3. Fotodetektoru prototipu izgatavošana

Izgatavojot fotodetektoru prototipus uz SiO_2/Si pamatnes, vispirms izveidoja zelta elektrodus, izmantojot tiešā ieraksta lāzera litogrāfiju. Pirmajā solī uz pamatnes uznesa negatīvu fotorezistu SU-8, kuru ar rotējošā diska metodi vienmērīgi izklāja pa virsmu (skat. 3.2. (a) attēlu), izveidojot vienmērīgu fotorezista kārtiņu. To 1 minūti 30 sekundes karsēja uz plītiņas temperatūrā $100^\circ C - 105^\circ C$. Nākamajā solī pamatni ievietoja tiešā ieraksta litogrāfijas iekārtā, nofiksējot pamatni, un izvēlējās nepieciešamos parametrus, fokusu, eksponējamo attēlu, attēla izmēru, gaismas intensitāti, attālumu no malām, attēlu skaitu uz pamatnes, un sāka ekspozīciju (skat. 3.2. (b) attēlu), pēc tās atkal karsē pamatni uz plītiņas 1 minūti 30 sekundes tajā pašā temperatūrā, lai fiksētu iegūto attēlu. Pēc tam ar attīstītāju apskaloja pamatni 2 minūtes 15 sekundes, noņemot nesacietējošo fotorezistu (skat. 3.2. (c) attēlu). Izveidoto pamatni ievietoja fizikālu tvaiku uznešanas iekārtā, kurā vispirms uzputināja 5 nm biezu hroma kārtiņu (skat. 3.2. (d) attēlu), lai nodrošinātu labu zelta kārtiņas adhēziju, kuru savukārt uzklāja 50 nm biezu slāni (skat. 3.2. (e) attēlu). Pēc kārtiņas uzklāšanas ar traukā $60^\circ C$ sakarsēto SU-8 fotorezista noņēmēju (*PG – Remover*) nokodināja fotorezistu ar uz tā uzputināto metālu kārtiņu, mērcējot tajā paraugu 5 – 30 minūtes, iegūstot tīru pamatni ar zelta elektrodiem (skat. 3.2. (f) attēlu).

Virsu izveidotajiem elektrodiem uzpilināja sagatavoto 2D mikrokrīstālu suspensiju, kuru žāvēja pie $\sim 70^\circ C$ EtOH un IPA vai $\sim 100^\circ C$ H_2O uz plītiņas. Žāvēšanas temperatūra tika izvēlēta tā, lai, šķīdramam iztvaikojot, mikrokrīstāli vienmērīgi pārklāj elektrodus, “sastājoties” starp tiem (skat. 3.3. attēlu). Ja temperatūra ir par zemu, visas daļiņas sastājas piliena malās, jo iztvaikošana no malām norit ātrāk, tādējādi visa suspensija no vidus pārvietojas uz malām, turpretī pie augstākas temperatūras šķīdrams nedaudz sāk vārīties un parādās mazi burbulīši, ap kuriem koncentrējas daļiņas.



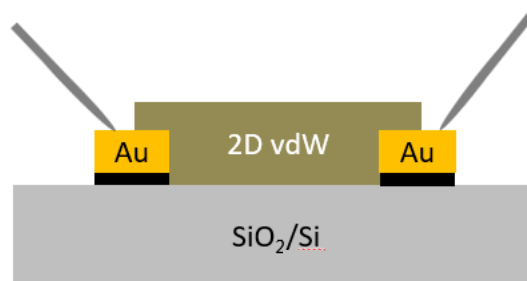
3.2. attēls. Elektrodu izveidošanas shēma: (a) fotorezista uzklāšana uz pamatnes; (b) fotorezista apstarošana; (c) neeksponēta fotorezista noņemšana; (d) hroma kārtiņas uzklāšana; (e) zelta kārtiņas uzklāšana; (f) fotorezista kodināšana



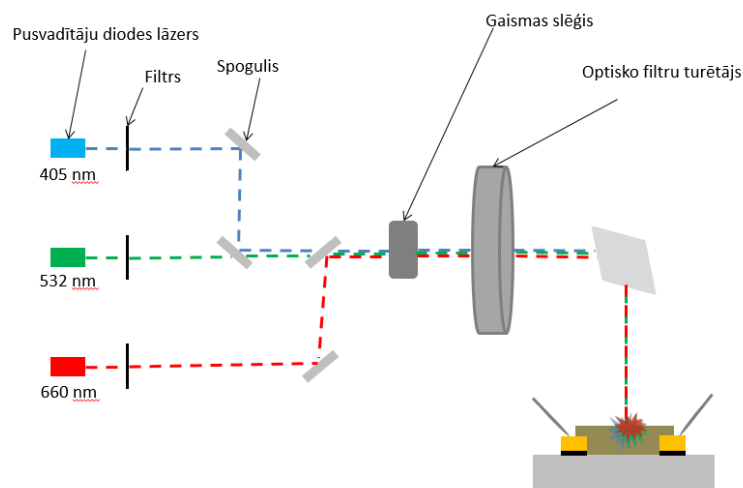
3.3. attēls. Izveidotā fotodetektora shematisks attēlojums.

3.4. Fotoelektrisko īpašību mērījumi

Mērījumu veikšanai izveidotais fotodetektora prototips tika novietots uz zondes stacijas, pie tā elektrodiem pielika iekārtas mikroadatas (skat. 3.4. attēlu). Iekārtas adatas



3.4. attēls. Fotodetektora prototips ar pieliktām zondes stacijas mikroadatām mērījumu veikšanai



3.5. attēls. Lāzera staru gaitas shematisks attēls mērījumu sistēmā

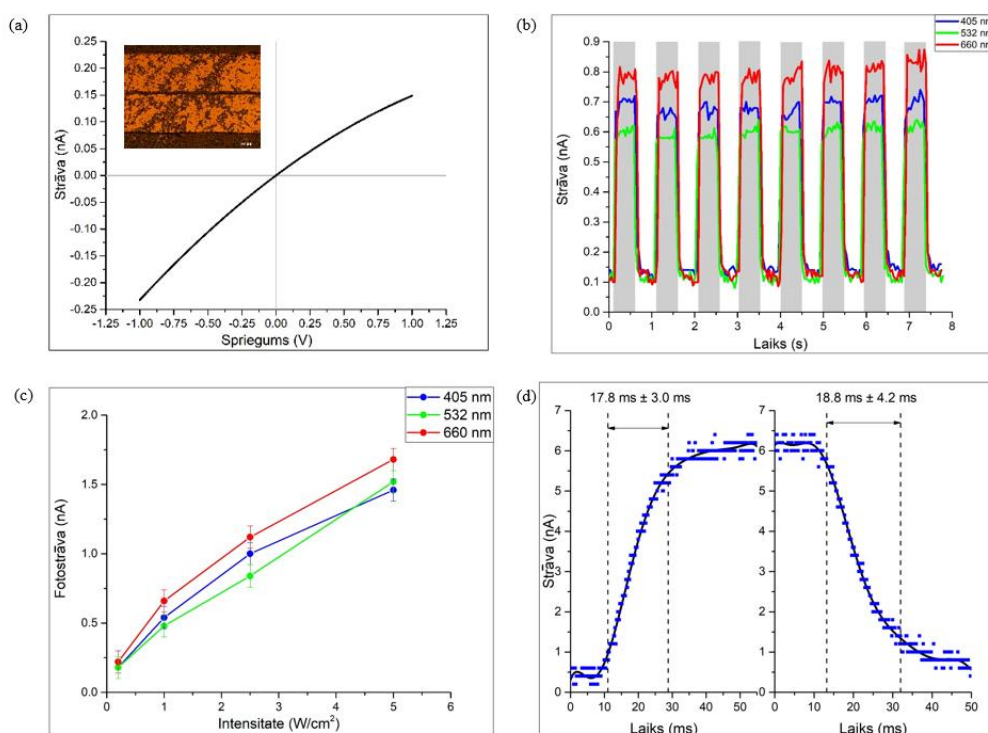
pieslēdza pie strāvas pastiprinātāja ar sprieguma avotu, ierīce padeva ar datorprogrammu uzdoto spriegumu uz adatu, strāva plūda caur vienu adatu uz otru caur slāņainā materiāla mikrokristāliem. Strāvas pastiprinātājs pastiprināja strāvu un izejā pārveidoja to sprieguma signālos, kas tika mērīti ar osciloskopu. Fotostrāvas mērījumiem paraugu apstaroja ar lāzera gaismu (skat. 3.5. attēlu). Šajā sistēmā pirmie filtri ir nepieciešami, lai izmantojamo lāzera staru intensitātes būtu vienādas, gaismas slēģis ļauj kontrolēt apstarošanas laiku, bet optiskie filtri ļauj iegūt dažādu intensitāšu gaismu. Izmantotās iekārtas, bija pietiekami jutīgas, lai varētu reģistrēt ļoti vājas strāvas izmaiņas (cauri paraugiem tipiski plūst nA līdz pA maza strāva), tas tika izmantots, lai reģistrētu fotostrāvu materiālā.

Voltampēra raksturlīkne tika uzņemta pie tumsas strāvas, sprieguma diapazonu izvēloties atkarībā no detektora elektriskās pretestības. Ieslēgšanas/izslēgšanas līknes uzņem, izmantojot slēģi, pie ieslēgta lāzera slēģi atver un aizver uz īsu laika sprīdi vairākus ciklus pēc kārtas, laiks atvērtam un aizvērtam slēģim tika izvēlēts – 0.5 s, izņemot GaSe, kur izvēlētais periods bija 1s. Tādas līknes uzņem pie dažādām gaismas intensitātēm, lai noteiktu fotostrāvas atkarību no gaismas intensitātes, tās aprēķināšanai no iegūtās fotostrāvas atņēma tumsas strāvu, šai vērtībai par kļūdu pieņēma trokšņu līmeni. Detektora pielietojamības novērtējumam tika noteikts arī tā reakcijas laiks pie lielākās enerģijas viļņa garuma vai pie ātrāka reakcijas laika, to aprēķina nosakot laika intervālu starp 10% un 90%, kurā apstarojot vai beidzot apstarot strāva ieņem stacionāru pozīciju, šo aprēķinu ietvaros, par kļūdu pieņēma osciloskopa soli un trokšņu līmeni.

3.4.1. WS₂ fotoelektrisko īpašību pētījumi

Pētāmā WS₂ aizliegtās zonas platums monoslānim ir 1.8 – 2.1 eV [6], līdz ar to sagaidāms, ka lielāka fotostrāva būs pie gaismas, kuras viļņa garums būs pie sarkanās gaismas. To var skaidrot ar to, elektronu pāreja no valences zonas vadītspējas zonā efektīvāk norisinās pie gaismas, kuras viļņa garums sakrīt ar aizliegtās zonas platumu.

Izveidotā fotodetektora voltampēra raksturlīkne ir tuvu lineārai (skat. 3.6. (a) attēlu), no kā var secināt, ka starp elektrodiem rodas omisks kontakts, no ieslēgšanas/izslēgšanas līknes (skat. 3.6. (b) attēlu) un fotostrāvas atkarības no gaismas intensitātes (skat. 3.6. (c) attēlu), var novērot, ka pie gaismas ar viļņa garumu 660 nm, kas atbilst sarkanai gaismai, tika iegūta lielāka fotostrāva, kas bija paredzēts, balstoties uz WS₂ aizliegtās zonas platuma. Lāzera staram ar viļņa garumu 405 nm, kas atbilst zilajai gaismai var novērot augstu fotostrāvu, kas var tikt izraisīta tādēļ, ka šim viļņa garumam ir lielāka enerģija, un var notikt augstākas kārtas pārejas. Papildus ieslēgšanās/izslēgšanās līkne rāda stabilu fotodetektora

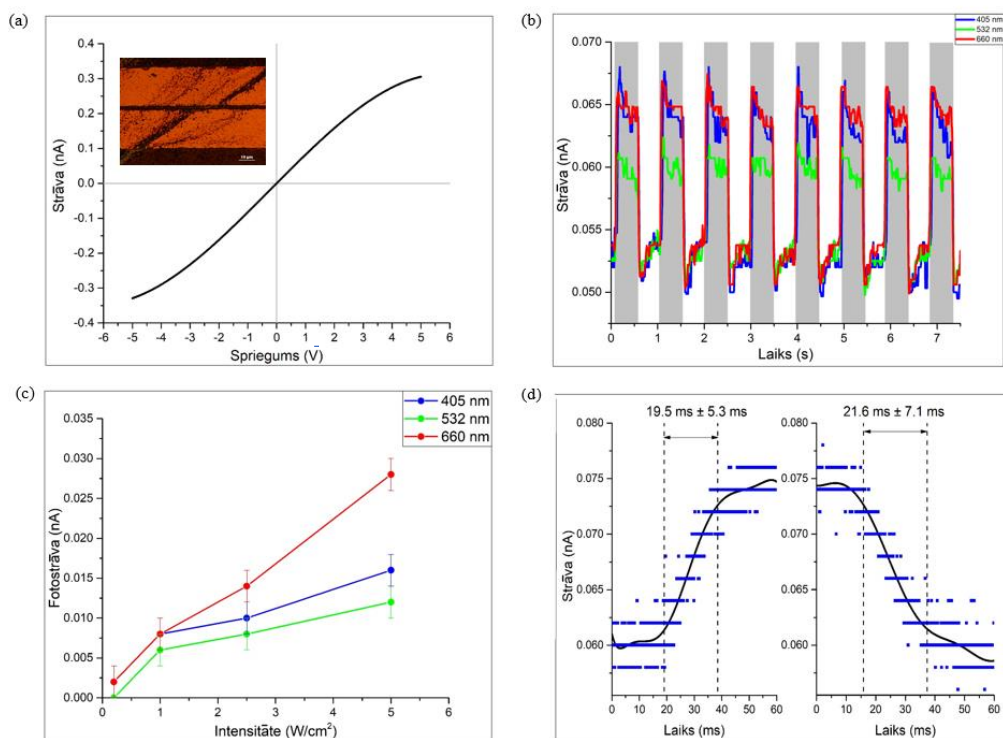


3.6. attēls. WS₂ fotodetektora izmērītās fotoelektriskās īpašības pie 1V sprieguma: (a) voltampēru raksturlīkne un optiskā mikroskopa attēls ar mikrokristāliem uz elektrodiem; (b) ieslēgšanās/izslēgšanās līknes pie gaismas intensitātes 1 W/cm²; (c) fotostrāva atkarībā no viļņa garuma; (d) reakcijas laiks uz 405 nm viļņa garuma gaismu pie gaismas intensitātes 2.5 W/cm²

darbību, kurā līknes svārstības atbilst trokšņu līmenim. Tika uzņemts, ka palielinoties gaismas intensitātei palielinās fotostrāva, to var skaidrot ar to, ka pie lielākas intensitātes vairāk fotonu krīt uz detektoru, kā rezultātā vairāk fotonu tiek pārvērsti fotostrāvā. Izveidotā detektora reakcijas laiku (skat. 3.6. (d) attēlu) dažos desmitos milisekunžu var uzskatīt par pietiekami labu, lai turpmāk strādātu ar šāda materiāla detektoru. Reakcijas laiku var ierobežot gan materiāla struktūras defekti, gan tas, ka 2D mikrokristālu slāņi sastājas viens otram, veidojot nevienmērīgu kompozītīpa struktūru, kas var radīt kapacitatīvos efektus.

3.4.2. WSe₂ fotoelektrisko īpašību pētījumi

WSe₂ aizliegtās zonas platums monoslānim ir 1.5 – 1.7 eV [6], kas nozīmē, ka efektīvākai pārejai būtu jābūt pie sarkanā lāzera. Uzņemot voltampēra raksturlīkni (skat. 3.7. (a) attēlu) ir novērojams, ka līkne ir tuvu lineārai, taču novērojams neliels piesātinājums, kas iespējams ir defektu dēļ. Ieslēgšanas/izslēgšanas līkne (skat. 3.7. (b) attēlu) šim materiālam

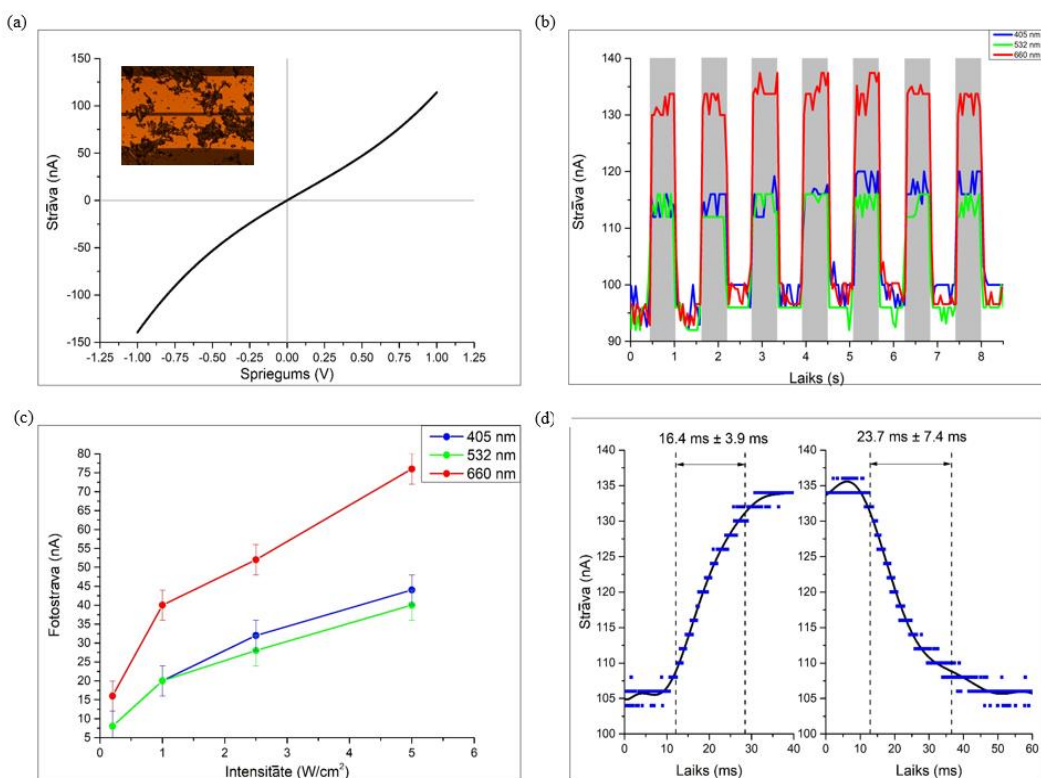


3.7. attēls. WSe₂ fotodetektora izmērītās fotoelektriskās īpašības pie 5V sprieguma: (a) voltampēru raksturlīkne un optiskā mikroskopa attēls ar mikrokristāliem uz elektrodiem; (b) ieslēgšanās/izslēgšanās līknes pie gaismas intensitātes 2.5 W/cm²; (c) fotostrāva atkarībā no viļņa garuma; (d) reakcijas laiks uz 405 nm viļņa garuma gaismu pie gaismas intensitātes 2.5 W/cm²

ir stabila, bet novērojams, kas sasniedzot maksimumu tā nedaudz nokrītas, kas vistīcāmāk parādās, reakcijas sākumā “iztukšojot” elektronus defektu līmeņos. Balstoties uz aizliegtās zonas platumu, pie sarkana lāzera fotostrāvai jābūt lielākai, kas redzams fotostrāvas atkarībā no gaismas intensitātes (skat. 3.7. (c) attēlu). Pie mazām intensitātēm arī pie viļņa garuma 405 nm ir augstāka fotostrāva, ko līdzīgi, kā iepriekš var skaidrot ar augstākas kārtas pārejām vai defektiem. Var novērot, ka pētāmais materiāls rāda augstu reakcijas laiku (skat. 3.7. (c) attēlu), kas ir samērojams ar WS₂.

3.4.3. ReS₂ fotoelektrisko īpašību pētījumi

ReS₂ aizliegtais zonas platumu ir 1.85 eV monoslānim un 1.7 eV diviem slāņiem [26], fotodetektoram no šī materiāla sagaidāma lielāka fotostrāva pie sarkanās gaismas. Šis savienojums atšķiras no pārējiem ar to, ka, kā rāda jaunākie pētījumi, tas ir tiešās pārejas pusvadītājs, ja ir 2 slāņi, monoslānim un tilpuma kristālam novērojama netiešā pāreja [26].

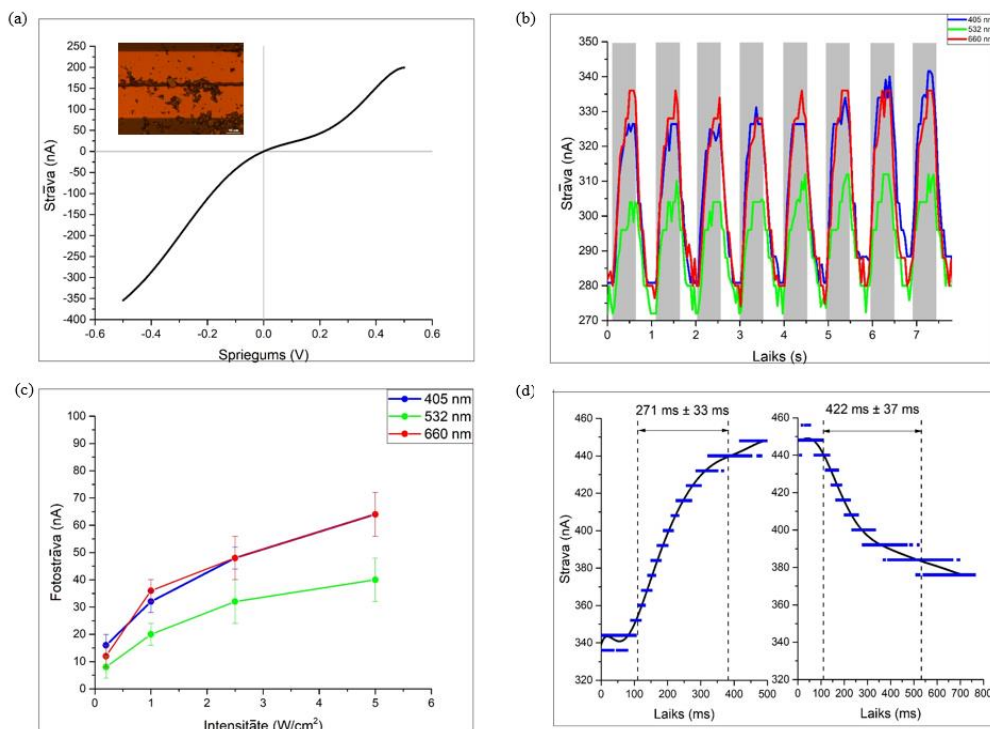


3.8. attēls. ReS₂ fotodetektora izmērītās fotoelektriskās īpašības pie 1V sprieguma: (a) voltampēru raksturlīkne un optiskā mikroskopa attēls ar mikrokristāliem uz elektrodiem; (b) ieslēgšanās/izslēgšanās liknes pie gaismas intensitātes 1 W/cm²; (c) fotostrāva atkarībā no viļņa garuma; (d) reakcijas laiks uz 405 nm viļņa garuma gaismu pie gaismas intensitātes 2.5 W/cm²

Voltampēru raksturlīknē (skat. 3.8. (a) attēlu) novērojama nelinearitāte, ko var skaidrot ar tilpuma lādiņa ierobežotu strāvu, ko novēro nanoizmēru materiāliem [27], [28]. Tika iegūtas stabilas ieslēgšanas/izslēgšanas līknes (skat. 3.8. (b) attēlu) ar relatīvi lielu fotostrāvas vērtību, iegūtā fotostrāvas atkarība no viļņa garuma (skat. 3.8. (c) attēlu) rāda izteikti lielāku fotostrāvu pie sarkanās gaismas un mazāku savstarpēji līdzīgu pie zaļās un zilās. Pie lielākām intensitātēm zilai gaismai novērojama lielāka fotostrāva nekā pie zaļās, ko varētu izraisīt augstākas pārejas. No rezultātiem var novērot, ka ReS₂ reakcijas laika kārtas sakrītība ar WS₂ un WSe₂ reakcijas laiku (skat. 3.8. (d) attēlu).

3.4.4. ReSe₂ fotoelektrisko īpašību pētījumi

ReSe₂ aizliegtās zonas platums plānam slānim ir 1.29 eV [29]. Izmantojamo viļņa garumu enerģija ir daudz lielāka par aizliegtās zonas platumu līdz ar to mērījumos visdrīzāk tiek novērotas augstākas kārtas pārejas pie izmantotajiem viļņa garumiem.



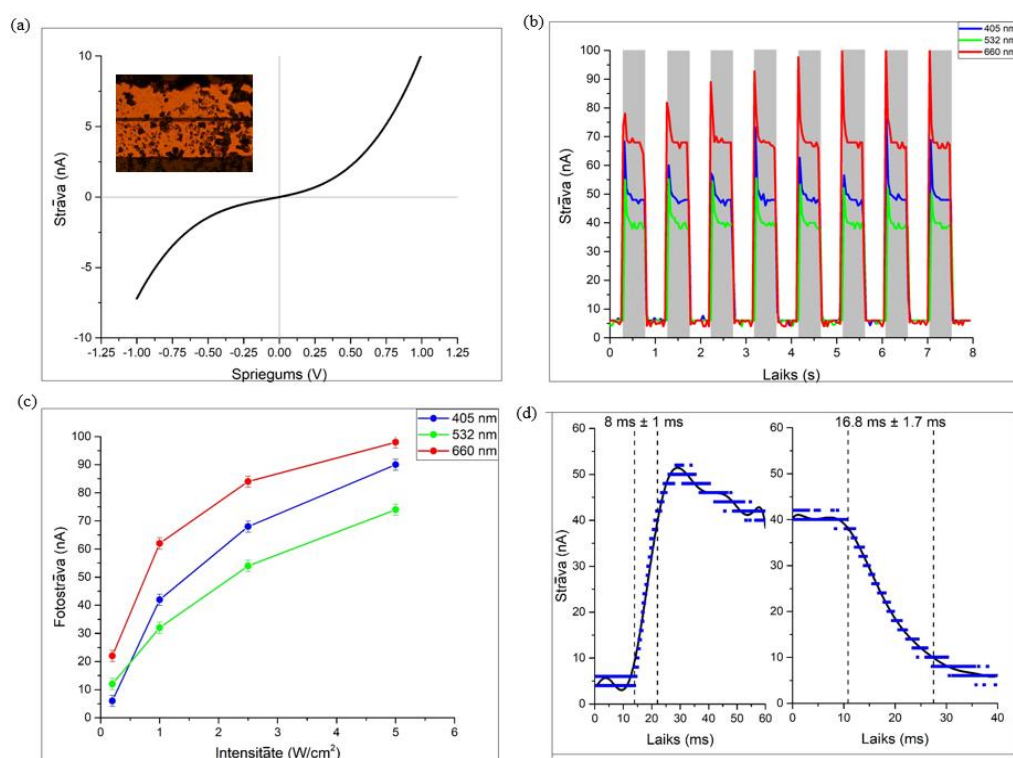
3.9. attēls. ReSe₂ izmērītās fotoelektriskās īpašības, (a) voltampēra raksturlīkne ar optiskā mikroskopa attēlu, (b) ieslēgšanās/ izslēgšanās līknes pie gaismas intensitātes 2.5 W/cm², (c) fotostrāva atkarībā no viļņa garuma, (d) reakcijas laiks uz gaismu pie gaismas intensitātes 5 W/cm² un viļņa garumu 405 nm

Uzņemtai voltampēru raksturlīknei (skat. 3.9. (a) attēlu), ir novērojama izteikta nelinearitāte, tādas formas līkne, iespējams, ir izveidojusies nestabila kontakta dēļ, piemēram, kāds kontaktu veidojošs mikrokrīstāls maina orientāciju elektriskā lauka ietekmē. Ieslēgšanas/izslēgšanas līknes (skat. 3.9. (b) attēlu) forma arī atšķiras no iepriekšējo materiālu izskata, tā ir izveidojusies parauga salīdzinoši lēnā reakcijas laika dēļ (skat. 3.9. (d) attēlu), līknes forma ir izliekta, fotostrāva sasniedz savu maksimumu un pēc īsa brīža gaisma vairāk neapstaro paraugu, kā rezultātā samazinās lādiņnesēju skaits un fotostrāvas līkne dilst.

Fotostrāvai atkarībā no intensitātes (skat. 3.9. (c) attēlu) var novērot, ka lielāka iegūtā fotostrāva ir pie zilās un sarkanās gaismas.

3.4.5. TaS₂ fotoelektrisko īpašību pētījumi

TaS₂ atkarībā no fāzes var būt metālīks vai pusvadošs, pusvadītāja formā tā aizliegtas zonas platums nanoizmēros ir 1.92 eV [30]. Šī materiāla voltampēru raksturlīkņē (skat. 3.10.

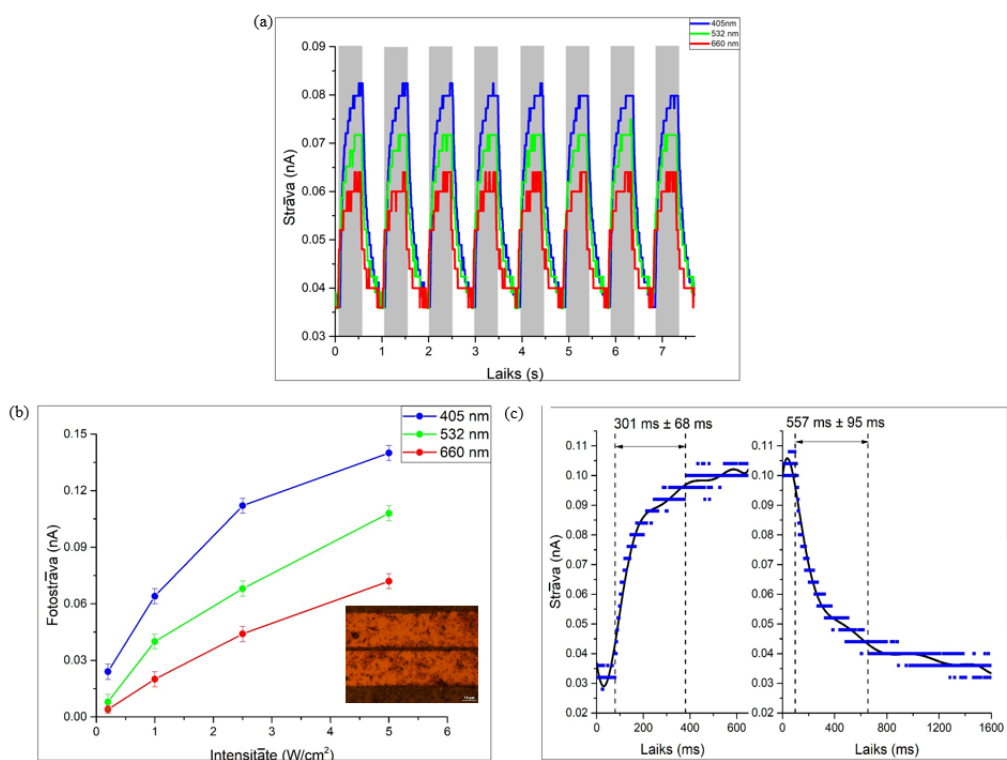


3.10. attēls. TaS₂ fotodetektora izmērītās fotoelektriskās īpašības pie 1V sprieguma: (a) voltampēru raksturlīkne un optiskā mikroskopa attēls ar mikrokrīstāliem uz elektrodiem; (b) ieslēgšanās/izslēgšanās līknes pie gaismas intensitātes 1 W/cm²; (c) fotostrāva atkarībā no viļņa garuma; (d) reakcijas laiks uz 405 nm viļņa garuma gaismu pie gaismas intensitātes 1W/cm²

(a) attēlu) izpaužas neliniaritāte, tās iespējamais iemesls ir ierobežojošais tilpuma lādiņš, kā tika minēts iepriekš. Tā kā ir novērojama fotostrāva ieslēgšanas/izslēgšanas līknē (skat. 3.10. (b) attēlu), var secināt, ka izmantotais TaS₂ ir pusvadītājs. Lielāka fotostrāva novērojuma pie sarkanās gaismas (skat. 3.10. (c) attēlu), kuras viļņa garums ir tuvu minētajam aizliegtās zonas platumam. Pie tam šis savienojums uzrāda īsu reakcijas laiku (skat. 3.10. (d) attēlu), kur novērojams, kas sasniedzot maksimumu tā nedaudz nokrītas, kas vistīcāmāk parādās, reakcijas sākumā “iztukšojot” defektus no elektroniem.

3.4.6. TaSe₂ fotoelektrisko īpašību pētījumi

TaSe₂ parasti ir metālisks ar šauru aizliedzto zonu [31]. Šim materiālam neizdevās izmērīt voltampēru raksturlīkni liela trokšņa dēļ, bet no ieslēgšanas/izslēgšanas līknes (skat. 3.11. (a) attēlu), var novērot, ka tam patiešām ir neliela aizliedzta zona, jo var novērot fotostrāvu. Var novērot materiālam lēnu reakcijas laiku (skat. 3.11. (c) attēlu), kura dēļ, pēc apstarošanas fotostrāva nepaspēj nokristies līdz sākas nākamais apstarošanas brīdis. Lielāka

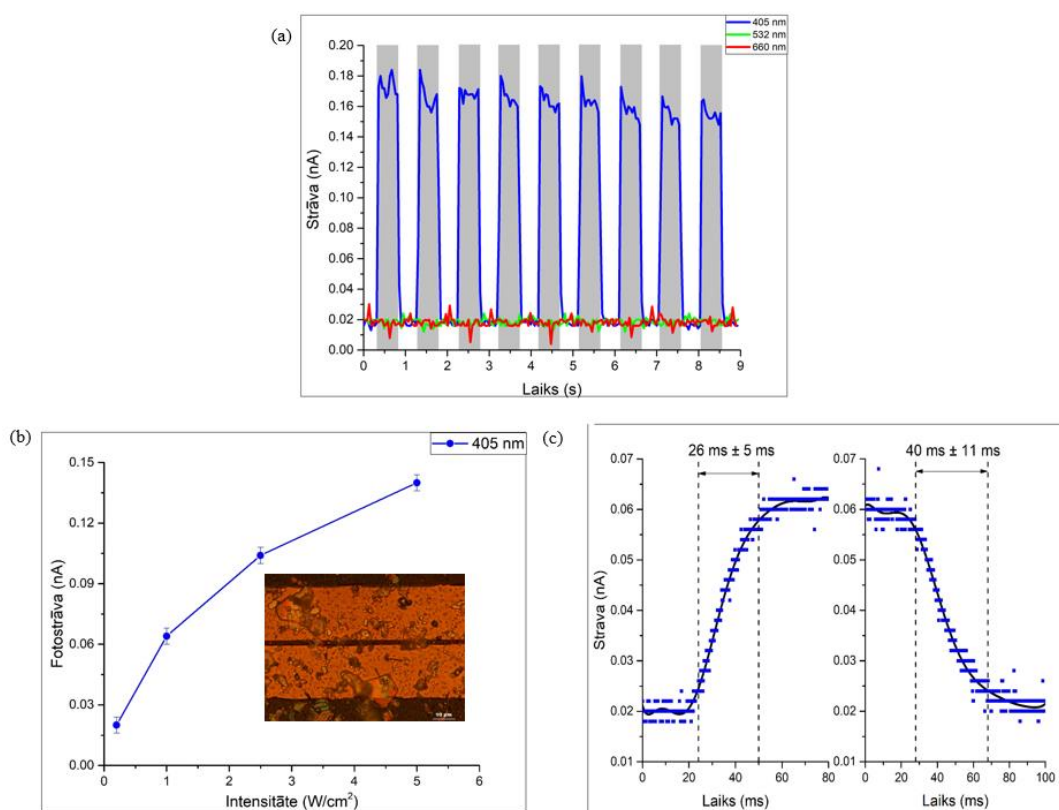


3.11. attēls. TaSe₂ fotodetektora izmērītās fotoelektriskās īpašības pie 1V sprieguma: (a) ieslēgšanās/izslēgšanās līknes pie gaismas intensitātes 1 W/cm²; (b) fotostrāva atkarībā no viļņa garuma un optiskā mikroskopa attēls ar mikrokrīstāliem uz elektrodiem; (c) reakcijas laiks uz 405 nm viļņa garuma gaismu pie gaismas intensitātes 2.5W/cm²

fotostāvības vērtība tika novērota pie zilās gaismas, un vismazākā pie sarkanās (skat. 3.11. (b) attēlu), tā iemesls varētu būt, ka zilās gaismas viļņu garumam ir lielāka enerģija, kas var ierosināt lielāku elektronu pāreju un sarkanās gaismas viļņa garumam – mazāka enerģija; kā arī lēnais reakcijas laiks liek domāt, ka “dziļie” defekti (tādi, kuriem nepieciešama liela enerģija, lai tos iztukšotu no elektroniem) piedalās šajos procesos.

3.4.7. GaS fotoelektrisko īpašību pētījumi

GaS aizliegtās zonas platums monoslānim 3.88 eV, bet tilpuma kristālam – 2.4 eV [32]. Ar pusvadītāju lāzeriem, kas tika izmantoti mērījumiem monoslānim nevarētu ierosināt elektronu pāreju no valences zonas elektrovadāmības zonā, lai to sasniegtu būtu jāizmanto UV gaismu, turpretī vairāku slāņu kristāliem aizliegtās zonas platums ļauj ierosināt šo pāreju ar zilo gaismu, līdz ar to var secināt, ka tikai vairāku slāņu mikrokrīstāli piedalījās fotovadāmībā.

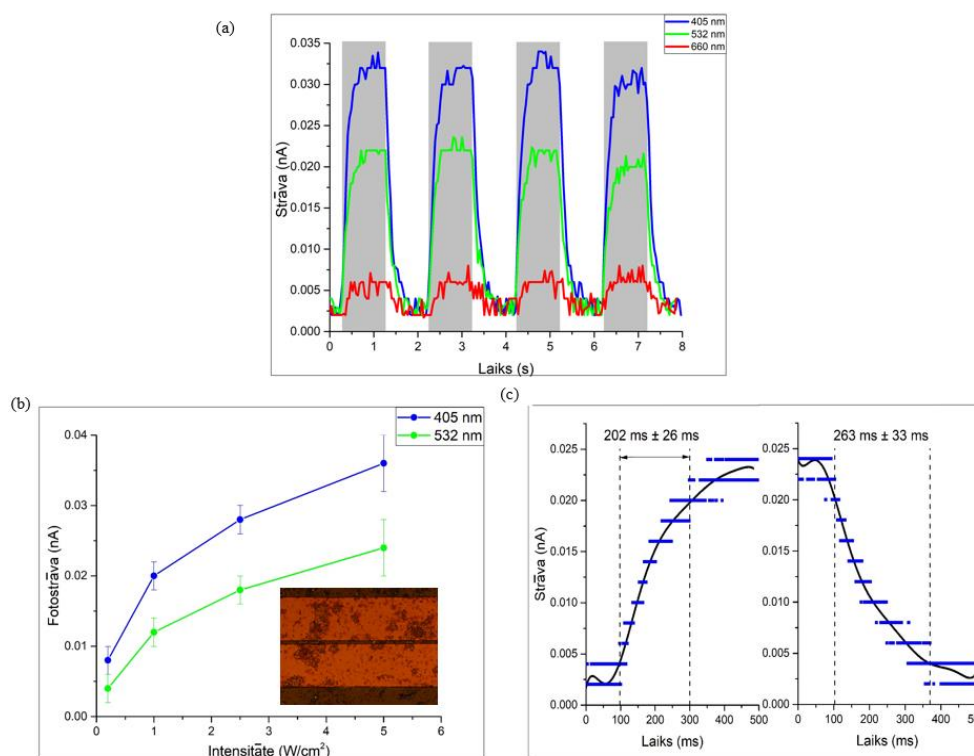


3.12. attēls. GaS fotodetektora izmērītās fotoelektriskās īpašības pie 5V sprieguma: (a) ieslēgšanās/izslēgšanās liknes pie gaismas intensitātes 5 W/cm^2 ; (b) fotostrāva atkarībā no viļņa garuma un optiskā mikroskopa attēls ar mikrokrīstāliem uz elektrodiem; (c) reakcijas laiks uz 405 nm viļņa garuma gaismu pie gaismas intensitātes 1 W/cm^2

Arī šim savienojumam neizdevās uzņemt voltampēru raksturlielni liela trokšņa dēļ. Tomēr pie zilās gaismas lāzera stara izdevās iegūt ieslēgšanas/izslēgšanas līknes un fotostrāvas atkarību no gaismas intensitātes (skat. 3.12. (a), (b) attēlu), kā arī var novērot ātru reakcijas laiku (skat. 3.12. (c) attēlu). Zaļās un sarkanās gaismas lāzera staram neizdevās uzņemt šos parametrus, jo to enerģija ir pārāk maza, lai izraisītu elektronu pāreju vadītspējas zonā. No tā var secināt, ka šim materiālam ir iespējas detektoru izveidošanai, bet tikai īsu viļņu reģistrēšanai, vai kombinācijā ar citu materiālu.

3.4.8. GaSe fotoelektrisko īpašību pētījumi

GaSe aizliegtās zonas platums monoslānim ir 3.68 eV, bet tilpuma kristālam 2.0 eV [32]. Līdzīgi kā GaS, ar izmantojamām ierīcēm monoslānim nevar izpētīt īpašības, jo aizliegtās zonas platums ir tuvā UV gaismas diapazonā, līdz ar to arī tika izmantoti vairāku slāņu mikrokrīstāli, kuram pārejas ierosināšanai nepieciešams gaisma ar vismaz ~620 nm viļņa garumu.

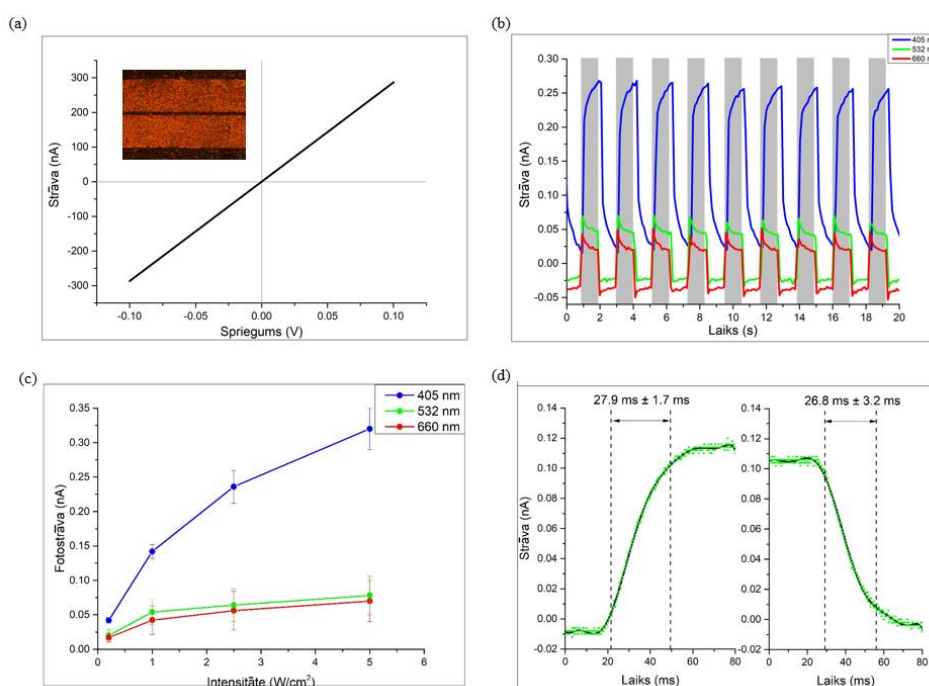


3.13. attēls. GaSe fotodetektora izmērītās fotoelektriskās īpašības pie 1V sprieguma: (a) ieslēgšanās/izslēgšanās līknes pie gaismas intensitātes 2.5 W/cm²; (b) fotostrāva atkarībā no viļņa garuma un optiskā mikroskopa attēls ar mikrokrīstāliem uz elektrodiem; (c) reakcijas laiks uz 405 nm viļņa garuma gaismu pie gaismas intensitātes 2.5 W/cm²

Arī GaSe neizdevās uzņemt voltampēru raksturlīkni, turpretī ieslēgšanas/izslēgšanās līknēs varēja novērot fotostrāvu arī sarkanās gaismas (skat. 3.13. (a) attēlu), tā tika novērota tikai pie gaismas intensitātēm 2.5 W/cm^2 un 5 W/cm^2 tāpēc tā netika attēlota grafikā, kas apraksta fotostrāvas atkarību no intensitātes (skat. 3.13. (b) attēlu). Elektronu pārejas ierosināšana ar viļņa garumu, kura enerģija ir mazāka par aizliegtās zonas platumu, būtu skaidrojama ar GaSe mikrokristālos, piemēram, kristālā ir gallija vai selēna vakances (vai citi defekti), kas izmaina zonu struktūru. Šī materiāla pielietojamību ierobežo reakcijas laiks (skat. 3.12. (c) attēlu), kur var uzskatīt par lēnu.

3.4.9. HfS₂ fotoelektrisko īpašību pētījumi

HfS₂ aizliegtās zonas platumam monoslānim ir 1.2 eV [33], sagaidāms, ka fotostrāva tiks novērota pie visiem trim viļņu garumiem. Iegūto voltampēru raksturlīkni (skat. 3.13. (a) attēlu) var uzskatīt par lineāru. Ieslēgšanās/izslēgšanās līknes (skat. 3.13. (b) attēlu) pie zaļās gaismas un sarkanās gaismas ir stabilas un līdzvērtīgas, bet pie zilās var redzēt fotostrāvu, kuras pamatā ir citi procesi. Var novērot, ka reakcijas laiks ir daudz lēnāks un izmantotajā



3.14. attēls. HfS₂ fotodetektora izmērītās fotoelektriskās īpašības pie -0.1 V sprieguma: (a) voltampēru raksturlīkne un optiskā mikroskopa attēls ar mikrokristāliem uz elektrodiem; (b) ieslēgšanās/izslēgšanās līknes pie gaismas intensitātes 2.5 W/cm^2 ; (c) fotostrāva atkarībā no viļņa garuma; (d) reakcijas laiks uz 532 nm viļņa garuma gaismu pie gaismas intensitātes 5 W/cm^2

laika sprīdī paraugs nepaspēj sasniegt fotostrāvas maksimumu un tumsas strāvu. Var arī novērot, ka fotostrāvas vērtība pie attiecīgā viļņa garuma ir daudz lielāka nekā pie citiem viļņa garumiem (skat. 3.13. (c) attēlu), tiek pieņemts, ka arī šajā procesā ir vainojami struktūras un piejaukumu/vakanču defekti, līdz ar to reakcijas laiks pie šī viļņa garuma netika mērīts, bet tas tika noteikts pie zaļās gaismas lāzera (skat. 3.13. (d) attēlu), kas izrādījās pietiekami ātrs.

3.4.10. HfSe₂ fotodetektoru īpašību pētījumi

HfSe₂ aizliegtās zonas platums monoslānim 1.2 eV [34]. Šim materiālam tika novērota tikai ļoti vāja pārejošā fotostrāva (*transient photocurrent*). To izmanto fotovolttaisko ierīču pētīšanai, piemēram, saules baterijās [35]. Netika novērota pielietojumiem nepieciešama stabila fotostrāva (*steady-state photocurrent*), tāpēc tālāki šī materiāla īpašību pētījumi netika veikti.

4. SECINĀJUMI

Darbā tika izpētīti dažādi slāņainu vdW materiālu 2D mikrokristāli un to iespējamais pielietojums fotodetektoru izveidošanā. Apkopjot iegūtos rezultātus tika secināts, ka perspektīvākie savienojumi fotodetektoru izgatavošanai ir TMD sulfīdi (WS_2 , ReS_2 , TaS_2 , HfS_2), šiem savienojumiem tika novērots pietiekami augsts reakcijas laiks, stabilas ieslēgšanas/izslēgšanas līknes, līdzīgas fotoelektriskās īpašības tika uzņemtas arī WSe_2 , $ReSe_2$, $TaSe_2$, $GaSe$ uzrādīja lēnu reakcijas laiku, turpretī $HfSe_2$ netika novērota stabila fotostrāva. GaS tika novērota reakcija tikai uz zilo gaismu tādejādi to var izmantot t.s. *visible-blind* UV gaismas detektoriem, bet lai novērotu fotostrāvu redzamās gaismas diapazonā jāizmanto vairāku slāņu mikrokristālus. Var secināt, ka GaS ir lielākas pielietojuma iespējas nekā $GaSe$, taču abi šie materiāli īsti neatbilst darba mērķim, jo ar pieejamajām iekārtām (redzamās gaismas diapazonā) nevar veikt mērījumus monoslāņiem.

Izmantojot eksfoliāciju šķidrumā nevar iegūt liela mēroga 2D monoslāņus, bet ar pareizi piemeklētiem parametriem no slāņainu materiālu pulveriem un mikrokristāliem var iegūt pietiekami kvalitatīvus 2D mikrokristālus, kurus var izmantot printējamā elektronikā. Šīs iegūšanas metodes priekšrocība ir iespēja lēti izgatavot *tinti* ar slāņainu materiālu 2D mikrokristāliem, ko var izmantot printētu fotodetektoru izveidošanā uz lokāmām pamatnēm. Printēšanas metode ļautu samazināt nevienmērīgu pārklāšanu, kas var rasties paraugu žāvēšanas laikā un elektrodu izgatavošanas procesā. Darbā iegūtie rezultāti ļauj akcentēt uzmanību uz izvēlētajiem materiāliem un nākamajā solī meklēt šiem materiāliem piemērotus parametrus *tintes* izveidošanai, kuru arī izmantot elektronikas printēšanai, kas dotu būtisku ieguldījumu laboratorijas un LU CFI turpmākai attīstībai šajā virzienā. Tas ļautu nākotnē pētīt, fotodetektoru īpašības, ja tie ir izveidoti uz lokāmām pamatnēm, piemēram, pamatnes mehānisku deformāciju ietekmi uz fotodetektoru īpašībām. Praktiskiem pētījumiem ir nepieciešams palielināt strāvas lielumu, ko var sasniegt palielinot laukumu starp elektrodiem, piemēram, izmantojot to pašu attālumu starp tiem, bet palielinot platumu var iegūt to lielākas fotostrāvas (mikroampēru diapazonā). Tālākos plānos ir izpētīt, kā laukums starp elektrodiem ietekmē fototstrāvas vērtības izmantojot divas pieejas: 1) tiek mainīts attālums starp elektrodiem; 2) tiek mainīt elektrodu platums. Iegūtie rezultāti varētu ļaut atrast optimālāko elektrodu dizainu fotodetektoru turpmākiem pētījumiem.

Izmantojamās iekārtas un darba metode ļāva sasniegt izvīzīto darba mērķi un uzdevumus. Pētījumam ir iespējami arī uzlabojumi, piemēram, izmantojot lielākas jaudas

ultraskaņas vannu varētu iegūt kvalitatīvākus 2D mikrokristālus. Var arī uzlabot paraugu žāvēšanas metodi nodrošinot vienmērīgāku šķidrums žūšanu uz pamatnes ar elektrodiem, kas ļautu iegūt vienmērīgākus pārklājumus. Papildus darba tika izpētīti, tikai 3 šķidrums, tā kā, katrs šķidrums uz eksfoliācijas rezultātu iedarbojas citādāk var papildināt pētījumu izmēģinot arī citus šķidrumus, lai atrastu piemērotākus eksfoliācijai.

PATEICĪBAS

Darba autors izsaka īpašu pateicību darba vadītājam Edgaram Butanovam par sniegtām zināšanām, sniegtajiem padomiem, palīdzību un atbalstu darba izstrādē. Tāpat autors vēlas izteikt pateicību Dr. Borisam Poļakovam par iespēju darboties laboratorijā un sniegto atbalstu un Dr. Ilzei Manikai par palīdzību darbojoties ar optisko mikroskopu.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

- [1] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, and G. E. Jabbour, “Inkjet printing-process and its applications,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 6, pp. 673–685, 2010.
- [2] S. Kholghi Eshkalak, A. Chinnappan, W. A. D. M. Jayathilaka, M. Khatibzadeh, E. Kowsari, and S. Ramakrishna, “A review on inkjet printing of CNT composites for smart applications,” *Appl. Mater. Today*, vol. 9, pp. 372–386, 2017.
- [3] D. McManus *et al.*, “Water-based and biocompatible 2D crystal inks for all-inkjet-printed heterostructures,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 4, pp. 343–350, 2017.
- [4] A. G. Kelly *et al.*, “All-printed thin-film transistors from networks of liquid-exfoliated nanosheets,” *Science (80-.)*, vol. 356, no. 6333, pp. 69–73, 2017.
- [5] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 11, pp. 699–712, 2012.
- [6] R. Dong and I. Kuljanishvili, “Review Article: Progress in fabrication of transition metal dichalcogenides heterostructure systems,” *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 35, no. 3, p. 030803, 2017.
- [7] H. Tian *et al.*, “Optoelectronic devices based on two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nano Res.*, vol. 9, no. 6, pp. 1543–1560, 2016.
- [8] C. Backes *et al.*, “Guidelines for exfoliation, characterization and processing of layered materials produced by liquid exfoliation,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 1, pp. 243–255, 2017.
- [9] E. M. Vogel and J. A. Robinson, “Two-dimensional layered transition-metal dichalcogenides for versatile properties and applications,” *MRS Bull.*, vol. 40, no. 7, pp. 558–563, 2015.
- [10] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto, “2D materials and van der Waals heterostructures,” *Science (80-.)*, vol. 353, no. 6298, 2016.
- [11] A. B. Kaul, “Two-dimensional layered materials: Structure, properties, and prospects for device applications,” *J. Mater. Res.*, vol. 29, no. 3, pp. 348–361, 2014.
- [12] J. N. Coleman *et al.*, “Supporting Online Material for Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials Two-dimensional nano-sheets produced by liquid exfoliation of layered materials,” *Science (80-.)*, vol. 331, no. 568, pp. 568–571, 2011.

- [13] P. Ajayan, P. Kim, and K. Banerjee, “Two-dimensional van der Waals materials,” *Phys. Today*, vol. 69, no. 9, pp. 38–44, 2016.
- [14] G. H. Lee *et al.*, “Heterostructures based on inorganic and organic van der Waals systems,” *APL Mater.*, vol. 2, no. 9, 2014.
- [15] A. Klein, S. Tiefenbacher, V. Eyert, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, “Electronic band structure of single-crystal and single-layer: WS₂ Influence of interlayer van der Waals interactions,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 20, p. 205416, 2001.
- [16] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, “The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets,” *Nat. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 263–275, 2013.
- [17] W. Zhou *et al.*, “Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 6, pp. 2615–2622, 2013.
- [18] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, and J. N. Coleman, “Liquid exfoliation of layered materials,” *Science (80-.)*, vol. 340, no. 6139, pp. 72–75, 2013.
- [19] X. Zhang, Z. Lai, C. Tan, and H. Zhang, “Solution-Processed Two-Dimensional MoS₂ Nanosheets: Preparation, Hybridization, and Applications,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 31, pp. 8816–8838, 2016.
- [20] J. T. Han *et al.*, “Extremely efficient liquid exfoliation and dispersion of layered materials by unusual acoustic cavitation,” *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–7, 2014.
- [21] L. Zheng, L. Zhongzhu, and S. Guozhen, “Photodetectors based on two dimensional materials,” *J. Semicond.*, vol. 37, no. 9, pp. 1–11, 2016.
- [22] F. H. L. Koppens, T. Mueller, P. Avouris, A. C. Ferrari, M. S. Vitiello, and M. Polini, “Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 10, pp. 780–793, 2014.
- [23] R. A. Yotter and D. M. Wilson, “A review of photodetectors for sensing light-emitting reporters in biological systems,” *IEEE Sens. J.*, vol. 3, no. 3, pp. 288–303, 2003.
- [24] S. O. Kasap, *Kasap, S. O. (2001). Optoelectronics and Photonics: Principles and Practices. Prentice Hall, 1st edition. 2001.*
- [25] Y. Min *et al.*, “Solution-based synthesis of anisotropic metal chalcogenide nanocrystals and their applications,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 31, pp. 6222–6248, 2014.
- [26] M. Gehlmann *et al.*, “Direct Observation of the Band Gap Transition in Atomically Thin ReS₂,” *Nano Lett.*, vol. 17, no. 9, pp. 5187–5192, 2017.
- [27] A. A. Talin, F. Léonard, B. S. Swartzentruber, X. Wang, and S. D. Hersee, “Unusually

- strong space-charge-limited current in thin wires,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 7, pp. 1–4, 2008.
- [28] G. T. Wright, “Mechanisms of space-charge-limited current in solids,” *Solid. State. Electron.*, vol. 2, no. 2–3, pp. 165–189, 1961.
- [29] B. Jariwala *et al.*, “Synthesis and Characterization of ReS₂ and ReSe₂ Layered Chalcogenide Single Crystals,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 10, pp. 3352–3359, 2016.
- [30] P. D. Matthews, P. D. McNaughton, D. J. Lewis, and P. O’Brien, “Shining a light on transition metal chalcogenides for sustainable photovoltaics,” *Chem. Sci.*, vol. 8, no. 6, pp. 4177–4187, 2017.
- [31] Y. Ding, Y. Wang, J. Ni, L. Shi, S. Shi, and W. Tang, “First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX₂(M=Mo, Nb, W, Ta; X=S, Se, Te) monolayers,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, no. 11, pp. 2254–2260, 2011.
- [32] M. Yagmurcukardes, R. T. Senger, F. M. Peeters, and H. Sahin, “Mechanical properties of monolayer GaS and GaSe crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 24, pp. 1–7, 2016.
- [33] T. Kanazawa *et al.*, “Few-layer HfS₂ transistors,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 22277, 2016.
- [34] M. J. Mleczko *et al.*, “HfSe₂ and ZrSe₂ : Two-dimensional semiconductors with native high-k oxides,” no. August, 2017.
- [35] X. Wang, S. Karanjit, L. Zhang, H. Fong, Q. Qiao, and Z. Zhu, “Transient photocurrent and photovoltage studies on charge transport in dye sensitized solar cells made from the composites of TiO₂ nanofibers and nanoparticles,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 8, p. 082114, Feb. 2011.

Bakalaura darbs „Pārejas metālu halkogenīdu mikrokrīstālu ultraskaņas eksfoliācija un fotoelektrisko īpašību pētījumi” izstrādāts LU Cietvielu fizikas institūtā.

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

Autors: *Dace Ņilova* _____

(paraksts)

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai.

Vadītājs: *Mg. phys. Edgars Butanovs* _____

(paraksts)

(datums)

Recenzents: *Dr. phys. Imants Kaldre*

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā. _____

(datums)

Dekāna pilnvarotā persona: _____

(vārds, uzvārds)

(paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījumu komisijas sēdē.

(datums)

(protokola nr.)

Komisijas sekretārs: _____

(vārds, uzvārds)

(paraksts)