

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**PIROLĪZES IZSMIDZINĀŠANAS METODĒ IEGŪTU
LEĢĒTU HEMATĪTA PLĀNO KĀRTIŅU STRUKTŪRA,
OPTISKĀS UN FOTOELEKTROĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS.**

BAKALAURA DARBS

Autors: **Veronika Meņailova**

Stud. Apl.vm11035

Darba vadītājs: Dr. phys. Jānis Kleperis

Konsultants: PhD Mārtiņš Vanags

Darba recenzents: Dr.habil.phys. Māris Tamanis

RĪGA 2014

ANOTĀCIJA

Hematīta (Fe_2O_3) nanodaļiņas un plānas kārtiņas pēdējos gados tiek plaši pētītas fotokatalītiskiem pielietojumiem – ūdens sadalīšanai saules gaismā. Mūsu darbā pētītas ar pārejas metāliem leģēta hematīta plānas kārtiņas, kas iegūtas ar pirolīzes izsmidzināšanas metodi. Šajā metodē - hematīta un leģējošo materiālu prekursori (nitrīti) ar saspiestu slāpekļa gāzi tiek izsmidzināti uz karstām pamatnēm (450°C), kur vienlaicīgi norisinās leģētas hematīta struktūras veidošanās reakcijas un plānas kārtiņas augšana. Struktūra iegūtajiem pārklājumiem pētīta ar rentgendifrakcijas un infrasarkanās spektroskopijas metodēm; morfoloģijas noskaidrošanai izmantots optiskais un skenējošais elektronu mikroskopi; optiskās īpašības (absorbcijas mala un piemaisījumu lādiņpārneses joslas) noteiktas ar spektrofotometru; fotoelektroķīmisko īpašību pētījumiem izmantota: trīs elektrodu elektroķīmiskā šūna ar kvarca logu, potenciostats un gaismas avots. Skaidrota leģējošo piemaisījumu ietekme uz hematīta absorbcijas malas novietojumu un fotoaktivitāti.

ABSTRACT

Over the last few years hematite nanoparticles and thin films are being widely researched for the photocatalytic application – water decomposition under the influence of sunlight. This work represents the research of hematite thin films doped with transition metals. Spray pyrolysis method is used to evaporate the precursors of hematite and doping transition metals (mostly nitrates) on a hot plate (450°C), where the formation of doped hematite structure and thin film growth occurs simultaneously. Sample structure is being studied by using the methods of X-ray diffraction and IR spectroscopy; morphology – using optical and scanning electron microscopes; optical properties are being determined to find the absorption edge and charge transfer transition of doping elements using spectrophotometer; three electrode electrochemical cell with quartz window, potentiostat and light source are used for the study of photoelectrochemical properties. The influence of doping alloy on absorption edge position and photoactivity of hematite thin film is explained.

SATURS

Pirolīzes izsmidzināšanas metodē iegūtu leģētu hematīta plānokārtiņu struktūra, optiskās un fotoelektroķīmiskās īpašības.....	1
Anotācija.....	2
Abstract.....	3
SATURS.....	4
Apzīmējumu saraksts.....	6
Ievads.....	7
1.LITERATŪRAS APSKATS.....	8
1.1. Plāno kārtiņu iegūšanas metodes.....	8
1.2. Izsmidzināšanas pirolīzes metode.....	8
1.3. Pusvadītāji. Hematīta un ITO īpašības.....	10
1.4. Fotoelektroķīmiska ūdens sādališana.....	11
1.5. Iekšējais fotoefekts.....	12
1.6. Plakanzonas potenciāls.....	13
2.EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	15
2.1. Izsmidzināšanas pirolīzes metode.....	15
2.2. Prekursora šķīduma sagatavošana.....	15
2.3. Izsmidzināšanas pirolīzes metodes eksperimentālā iekārta.....	15
2.3.1. Apsildāmās pamatnes uzbūvi.....	15
2.3.2. Kārtiņu sagatavošanas process.....	16
2.3.3. Pistoles sagatavošanas process.....	16
2.3.4. Kārtiņu veidošanas process.....	16
2.4. Iegūto paraugu izkarsēšana.....	18
2.5. Uznesto slāņu pētījumi.....	18
2.5.1. Profilometrs.....	18
2.6. Uznesto slāņu struktūras un optisko īpašību pētījumi.....	18
2.6.1. Rentgenstaru difrakcija (XRD).....	18
2.6.2. Absorbcijas malas noteikšana.....	19
2.7. Ķīmisko īpašību pētījumi.....	20
2.7.1. Fotostrāvas un Motta - Šotke analīzes noteikšana.....	20

3. REZULTĀTI UN ANALĪZE.....	21
3.1. Iegūto plāno kārtiņu fizikālās īpašības.....	21
3.1.1. Kārtiņu biezums.....	21
3.2. Iegūto plāno kārtiņu optiskās īpašības.....	23
3.2.1. Absorbcijas koeficienta aprēķināšana.....	23
3.2.2. XRD.....	26
3.3. Ķīmisko īpašību pētījumi.....	27
Fotostrāva.....	27
Motta-Šotke.....	28
SECINAJUMI.....	30
PATEICĪBAS.....	31
IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI.....	32
1. Pielikums.....	33
2. Pielikums.....	35
3. Pielikums.....	39

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

ALD (Atomic layer deposition) - atomslāņa uznešana;

α -Fe₂O₃ – hematīts;

CVD (chemical Vapor Deposition) – ķīmiskā tvaika nogulsnešana;

ITO (Indium tin oxide) - pusvadītāju materiāls, caurspīdīgs redzamajā gaismas diapazonā, aizliegtās zonas platums apmēram - 4eV;

Fe(NO₃)₃·9H₂O - Dzelzs nitrāts (Iron (III) nitrate nonahydrate);

LU CFI - Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts;

MEB - molekulārā kūļa epitaksija;

Ω/m^2 - oms uz kvadrātu, vadošas virsmas pretestības mērvienība;

PEC (photoelectrochemical cell) – fotoelektroķīmiskā šūna;

PVD (physical Vapor Deposition) - fizikālā tvaika nogulsnešana;

XRD-rentgenstaru difrakcija;

Prekursors- ķīmisks sāls šķīdums, kurā galvenie sintezējamā materiāla atomi atrodas reakcijai nepieciešamā tuvumā viens pret otru;

Standarta apstākļi - par standarta apstākļiem sauc apstākļus, kur temperatūra ir 273,15 K (0°C) un spiediens ir 1 bar (750 mmHg jeb 100 000 Pa jeb 0,99 atm)[8];

UV-ultravioletais starojums;

Ultraskaņas vanna – cietu vielu virsmas tīrīšanas metode, kad vielu ievieto šķīdumā, kur izplatās ultraskaņas svārstības.

IEVADS

Pēdējos desmit gados plaši pētīti enerģētiskie avoti, jo enerģijai un resursiem ir globāla nozīme. Ūdeņradis jau sen tiek uzskatīts kā viens no svarīgiem enerģijas nesējiem. Ūdens sadalīšana par ūdeņradi un skābekli, izmantojot fotokatalīzes šūnu, -ir viena no perspektīvākām metodēm kā ražot ūdeņradi. Fotoelektroķīmiskā šūna spēj pārveidot gaismas enerģiju ķīmiskajā enerģijā. Galveno lomu spēle pusvadītāja elektrods, kurā notiek iekšējais foto efekts, kā dēļ atdalās lādiņi, -un notiek reducēšanas – oksidēšanas reakcijas. Vispopulārākais materiāls fotoanodiem ir hematīts ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), kas tiek pētīts arī mūsu darbā.

Darba mērķis:

Izveidot pirolīzes izsmidzināšanas iekārtu; iegūt plānas kārtiņas ar Fe_2O_3 slāņa pārklājumu uz ITO un silīcija dioksīda pamatnēm, ar izsmidzināšanas pirolīzes metodi; pētīt optiskās īpašības atkarībā no pamatnes temperatūras un uznestā slāņa biezuma izmaiņām.

Darba uzdevumi:

- Izveidot pirolīzes izsmidzināšanas iekārtu ar vienu pistoli un mazu apsildāmu plītiņu;
- Apgūt izsmidzināšanas pirolīzes metodi plāno kārtiņu iegūšanai;
- Iegūt atkārtojamas plānās kārtiņas ar izsmidzināšanas pirolīzes metodi;
- Iegūt plānās kārtiņas pie dažādām pamatnes temperatūrām, ar izsmidzināšanas pirolīzes metodi;
- Ar izsmidzināšanas pirolīzes metodi iegūt plānās kārtiņas ar dažādiem izsmidzināšanas ciklu skaitiem (kārtiņu biezumiem);
- Izpētīt iegūto materiālu optiskās īpašības tuvās UV un redzamās gaismas intervālā;
- Salīdzināt un skaidrot iegūtos rezultātus.

Darbā izmantotās iekārtas: Pirolīzes izsmidzināšanas iekārta, krāsns izkarsēšanai, profilometrs, fotoķīmiskā šūna, gaismas avots (lampa), potenciostats.

Pirmie rezultāti prezentēti stenda referātā un publicēti tēzēs konferencē:

10. starptautiskā jauno zinātnieku konference "Developments in Optics and Communications" (DOC), 9.-12. aprīlis, 2014. g., Rīga, LU CFI:

Veronika Menailova, Martins Vanags, Janis Kleperis. Research of the Structure, Optical and Photoelectrochemical Properties of the Doped Hematite Thin Films Obtained by the Spray Pyrolysis Method

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Plāno kārtiņu iegūšanas metodes

Plāno kārtiņu iegūšanas paņēmienus varam iedalīt divās grupās atkarībā no izmantotās uznešanas metodes : fizikālā nogulsnešana un ķīmiskā nogulsnešana [1].

Fizikālās nogulsnešanas metodes ir: fizikālā tvaika nogulsnešana (PVD), plazmas uzputināšana, elektriskās lokizlādes nogulsnešana, elektrohidrodinamiskā nogulsnešana, molekulārā epitaksija (MEB), lāzerablācija.

Ķīmiskās nogulsnešanas metodes ietver: tvaika nogulsnešana (CVD), atomslāņa epitaksija (ALD), sola-gēl metode, izsmidzināšanas pirolīze.

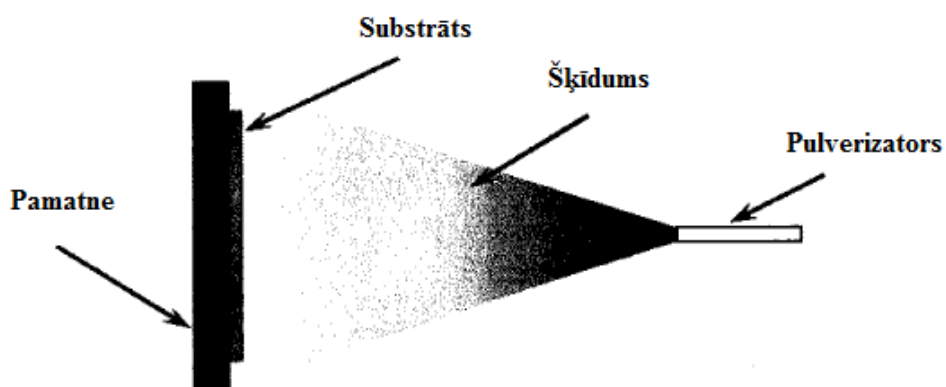
1.2. Izsmidzināšanas pirolīzes metode.

Izsmidzināšanas pirolīzes metode ir viena no fizikālas nogulsnešanas metodēm. Tas ir viegls, bet ilgstošs process. Tā metode, atšķirībā no daudzām citām, kārtiņu uzklāšanas metodēm, neprasa augstas kvalitātes pamatni vai ķīmikālijas, bet tiek izmantota, lai iegūtu blīvu un porainu kārtiņu klājumus.

Kartiņas, iegūtas ar izsmidzināšanas pirolīzes metodi, tiek izmantotas dažādās ierīcēs, piemēram, saules baterijās, sensoros un daudz kur citur [2].

Galvenā eksperimentālās iekārtas daļa ir pistole, ar nesējgāzi, kas ir slāpekļis vai gaiss. Ar pistoles regulēšanu var nodrošināt mazu izsmidzināto pilienu lielumu, to tilpumu, kā arī piliena trajektoriju, kas ir nepieciešami kvalitatīvas kārtiņas iegūšanai.

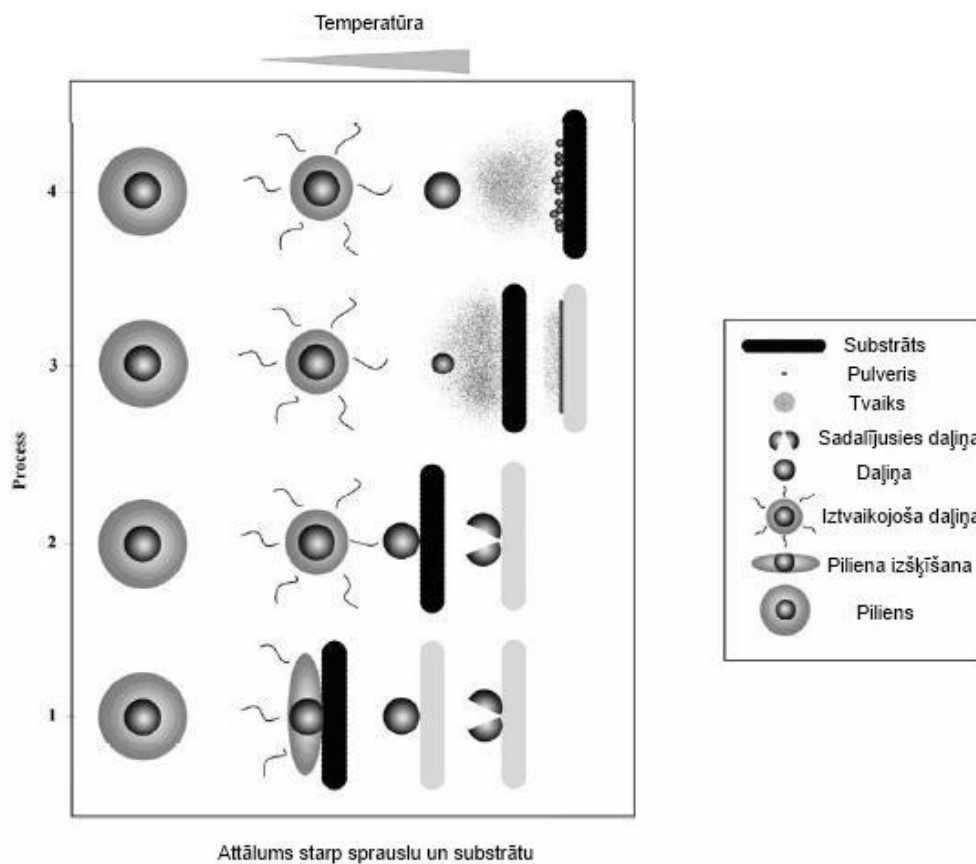
Nozīmīga eksperimentālas iekārtas sastāvdaļa ir temperatūras regulējama krāsniņa, kuras darbināšanas spriegums mainās līdz 100V. Attālumu starp pistoli un krāsniņu, uz kuras atrodas pamatne, var regulēt. Pēc kārtiņas uzputināšanas, to jāliek atdedzināt krāsni pie 450°C uz laiku, kas atkarīgs no iepļānotā eksperimenta.



1.2.1. Izsmidzināšanas metodes darba būtība [2].

Plānas kārtiņas uzklāšanu, izmantojot izsmidzināšanas pirolīzes metodi, var iedalīt trīs galvenajos posmos: prekursoru izsmidzināšana, transportēšana un sadalīšana uz pamatnes.

Fizikālais process izsmidzināšanas pirolīzei, atkarībā no attāluma līdz pamatnei, redzams 1.2.3 att.



1.2.2. att. Izsmidzināšanas pirolīzes metodes fizikālie procesi, kārtiņas iegūšanas brīdī.

[3]

1. Procesā daļā no pilieniem ar šķīdinātāju nokrīt uz pārāk tuvu esošas pamatnes un iztvaiko, paliek tikai sausas nogulsnes, tajās notiek reakciju un sadalīšanās process pamatnes temperatūras ietekmes dēļ.
2. Šķīdinātājs iztvaiko, pirms pilieni nonāk līdz virsmai. Uz pamatnes stikliņa notiek pilienā reakcijas un sadalīšanās process.
3. Tuvojoties virsmai, šķīdinātājs iztvaiko, daļiņā inotiek reakcijas un tās iztvaiko; tvaiki izkļiedējas un kondensējas uz pamatnes.
4. Metāliskas daļiņas pilienā iztvaiko pie augstām temperatūrām, pirms nonāk uz pamatnes; ķīmiskās reakcijas notiek tvaiku fāzē. [2]

1.3. Pusvadītāji. Hematīta un ITO īpašības.

Pusvadītājs ir materiāls, ar elektrisko vadītspēju starp izolatoru un vadītāju. Izolatoram piemīt ļoti zema elektrovadītspēja savukārt vadītājiem ir augsta vadītspēja. Pusvadītājā atrodas dažādos enerģijas līmeņos. Augstākais aizpildītais enerģijas līmenis ir pazīstams kā valences zona, un zemākais tukšais - kā vadītspējas zona. Ja šīs divas tas zonas pārklājas, tad elektronu kustība notiek viegli. Ja ir pievadīts pietiekami daudz enerģijas, tad elektroni no aizpildītas zonas tiek izrauti un atstāj „caurumus”. Ir divu veidu pusvadītāju : p-tipa un n-tipa. p- tipa pusvadītāji rodas, ja lādiņš tiek pārņemts ar caurumiem, bet n –tipa pusvadītājs rodas, kad lādiņu pārnes elektroni.

Ūdens sadalīšanai parasti izmanto kārtiņas, kuras ir pārklātas ar pusvadītāja slāni. Par pusvadītāju izmanto dažādus materiālus. Daudz tiek pētīts dzelzs oksīds (hematīts) [4].

Hematīts $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – alfa fāze ir visizplatītākā dzelzs oksīda forma ko sauc par hematītu, tai piemīt romboedriska struktūra, un tas ir labākais materiāls fotoanodam ūdens sadalīšanai, jo tam ir elektriskā un fotoelektriskā stabilitāte un to diezgan viegli izgatavot. Pamatprasība pusvadītāju - elektrodu materiālam ir tāda, ka tā zonas enerģija nedrīkst būt mazākai par potenciālu, kas nepieciešams ūdens molekulas sadalīšanai ūdeņradī un skābeklī, kas ir 1.23 V standarta apstākļos. Hematītā aizliegtās zonas platums ir 2.2 eV, kas ļauj absorbēt 40% saules spektra gaismas [4]. Hematīta trūkumi ir zema vadītspēja un zems absorbcijas koeficients, ātra elektronu – caurumu rekombinācija [2]. Fotoanoda efektivitātes palielināšana ir aktuāla pētniecības nozare visā pasaulē pašlaik, arī pie mums. N-tipa leģēšana palielina lādiņnesēju koncentrāciju, tādēļ palielinās vadītspēja.

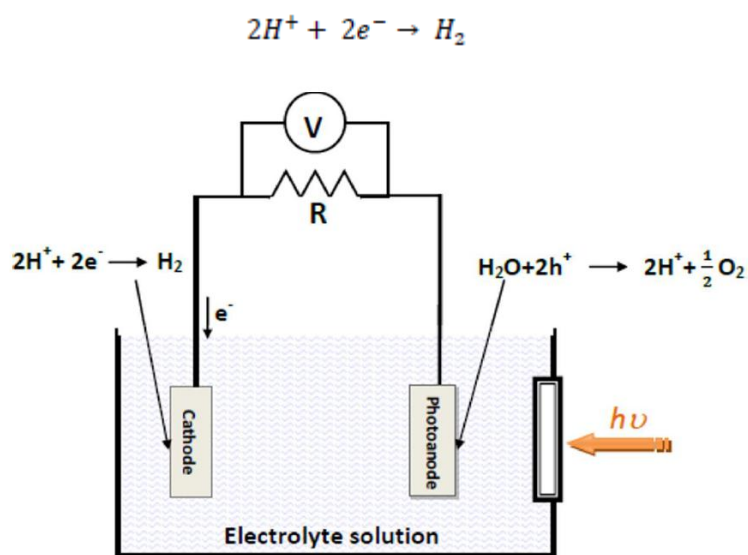
Kartiņās uzputinātas uz stikla pamatnes, kas pārklāta ar vadošu ITO slāni. ITO (Indium tin oxide) – pusvadītāju materiāls, caurspīdīgs redzamajā gaismas diapazonā, aizliegtās zonas platums ap 4eV un n-tipa pusvadītājs ar vadāmību, ko nodrošina alvas joni -

elektronu donori. ITO plānajam slānim biezumā ap 200 nm, kas rūpnieciski uzputināt uz stikla ar izsmidzināšanas pirolīzes metodi pie 400°C, ir ,apmēram, 6 Ω/\square pretestība. ITO kārtiņu izmanto kā pamatni, jo tai ir laba gaismas caurlaidība un elektriskā vadāmība, un tāpēc tai virsū var viegli uzklāt pētāmo plāno kārtiņu.

1.4. Fotoelektroķīmiska ūdens sadalīšana.

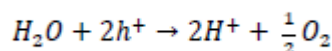
Ir divi veidi kā pārveidot saules enerģiju: termiski un ar gaismu (fotoniem). Termiskās pārveidošanas gadījumā, saules enerģija tiek pārvērsta siltumā, kuru var izmantot vai nu tiešā veidā, vai izmantojot ūdeni. Otrā gadījumā pusvadītājs absorbē fotonus un pārvērš tos dažādās citas enerģijas formās (elektriskā, ķīmiskā). Parasts piemērs tādā procesā ir fotoelements, kur absorbētie fotoni kļūst par elektrisko enerģiju. Absorbētie fotoni var arī kļūt par ķīmisko enerģiju elektriskās enerģijas vietā, piemēram, sadalot ūdeni par ūdeņradi un skābekli. Šādu procesu sauc par fotoelektroķīmisku ūdens sadalīšanu. Gala produktus – ūdeņradi un skābekli, var izmantot kā diegvielu citos enerģijas avotos, piemēram kurināmā elementos (fuel cell).

Ūdens sadalīšanai izmanto PEC (photoelectrochemical cell – fotoelektroķīmiska šūna) [2]. PEC - šūnā ūdens molekulas sadalās par ūdeņradi un skābekli uz pusvadītāja virsmas; fotonu absorbcija noved pie lādiņnesēju (elektroni un caurumi) veidošanās vadītspējas zonā. Radušies elektroni reducē ūdeņraža jonus par ūdeņraža atomiem un gāzveidīgs ūdeņrada ūdeņraža molekulu :

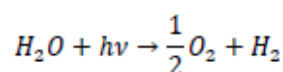


1.5.1.att. Shematiska struktūra PEC šūnai [2]. Ūdeņradis tiek ģenerēts uz katoda (piemēram, platīns) virsmas, bet uz fotoanoda (pusvadītājs - hematīts) virsmas notiek skābekļa izdalīšanas.

Caurums satver negatīvo lādiņu no hidroksīda jona, veidojot nestabilu OH radikāli, kas veido H₂O₂ peroksīda molekulu. Galu galā, peroksīda molekulas sadalās un skābeklis atbrīvojas. Vienādojums rāda skābekļa izdalīšanas reakciju, kas notiek uz pusvadītāja virsmas:



Šis process shematiski parādīts attēlā 1.5.1. Tad ūdens sadalīšana notiek sekojošā kārtībā: pusvadītāja anods absorbē krītošo fotonu, robežvirsmā starp pusvadītāju un elektrolītu, un tiek ģenerēti lādiņa nesēji – elektrona – cauruma pāris, kas pēc tam sadalās robežvirsmā esošā elektriskā lauka ietekmē: elektrons tiek pārnestis pie metāla elektroda, kur rodas ūdeņradis. Tad varam teikt, ka gaismai ir enerģija, kas vajadzīga, lai notiktu ūdens molekulas sadalīšanas reakcija:



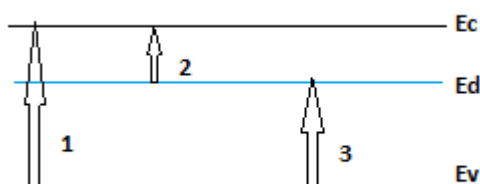
PEC ūdens sadalīšanai ir vairākas priekšrocības, un vissvarīgākais ir tas, ka tiek izmantoti divi no viegli pieejamiem enerģijas resursiem - ūdens un saules gaisma. Joprojām, tas ir tālu no rūpnieciska pielietojuma ūdeņraža ražošanai. Protams, ka ierīču efektivitāte nav tik laba, un ir vajadzīgi turpmāki pētījumi, lai iegūtu efektīvu vadības ierīci, kura spēj nodrošināt pietiekamu enerģiju par saprātīgām izmaksām. Bezmaksas enerģija, kas nepieciešama, lai sadalītu ūdeni par ūdeņradi un skābekli, istabas temperatūrā ir aptuveni 1,23 eV. Liela daļa no saules starojuma enerģija ir lielāka par 1,23 eV. Pusvadītājs neabsorbē gaismas viļņa garumus, kas ir lielāki par absorbcijas malas viļņa garumu.

1.5. Iekšējais fotoefekts.

[3] Apgaismojot dažādus pusvadītāju materiālus, var novērot, ka to elektrovadītspēja palielinās. Gaismas iedarbības rezultātā parādās tā saucamā, fotovadītspēja. Šo parādību sauc par iekšējo fotoefektu. Iekšējā fotoefekta aprakstam izmantosim enerģijas zonu shēmu. Primārais process iekšējā fotoefektā ir gaismas kvantu absorbcija. Atkarībā no fotonu enerģijas iespējami vairāki absorbcijas mehānismi. Pārejas 1 un 2 rezultātā (1.5.1 att.) rodas elektrons, kas pāriet uz vadītspējas zonu, bet pārejas 3 gadījumā uz lokālu piejaukumu līmeni. Ja optiskās ierosināšanas rezultātā elektroni pāriet no valentās uz vadītspējas zonu, tad novērojam patstāvīgo fotovadītspēju, kuru rada abu zīmju lādiņnesēji (elektroni un caurumi,

vienādā koncentrācijā $-n = p$). Pie tam, redzams, ka fotona enerģijai jābūt ne mazākai par aizliegtās zonas platumu E_g . Viens no fotoefektu raksturojošiem lielumiem ir fotoefekta sarkanā robeža. Tā atbilst garākajam viļņa garumam, kas vēl var radīt fotoefektu. Redzam, ka tas iespējams tad, kad:

$$h\nu = E_c - E_v = E_g$$



1.6.1.att. Fotonu enerģijas absorbcijas mehānism (E_c – vadāmības zona, E_v – valentā zona, E_d – piemaisījumu (donoru) līmenis).

1.6. Plakanzonas potenciāls.

Plakanzonas potenciāls V_{fb} ir svarīgs parametrs pusvadītāja elektroda raksturošanai. Tas ir definēts kā elektroda potenciāls, kas rodas robežvirsmā, starp pusvadītāju un elektrolītu lādiņnesējiem pārejot no pusvadītāja elektrolītā, rodas potenciālu starpība, kuras ietekmē noliecas zonas:

$$V_b = V - V_{fb}$$

V_b , ir zonas noliekšanās un V ir pusvadītāju elektroda potenciāls (Fermi līmenis). Kad pusvadītājs ir līdzsvarā ar elektrolītu tumsā, Fermi līmenis pusvadītājā ir vienāds ar Fermi līmeni elektrolītā (reducēšanās potenciāls). Plakanzonas potenciāls parasti tiek mērīts attiecībā pret atskaites elektroda potenciālu, piemēram, standarta H^+ / H_2 reducēšanās potenciālu normālos apstākļos, kas ir -4.5 eV attiecībā pret vakuuma potenciālu. Veidojas līdzsvars starp, iztukšotu elektronu slāni pusvadītājā (pozitīvas), un negatīvi lādētu slāni elektrolītā, to sauc par Helmholca slāni.

Lai noteiktu plakanas zonas potenciālu, var izmantot Motta-Šotke kapacitātes metodi, izmantojot vienādību [5,6]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{N_d e \epsilon_0 \epsilon} \left(V_{app} - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right)$$

$$\frac{1}{C^2} = E_k - E_i$$

kur C – barjeras slāņa kapacitāte, V_{app} - uzliktais potenciāls, V_{fb} - plakanzonas potenciāls, N_d – donoru lādiņnesēju koncentrācija, T – absolūtā temperatūra. Ja pusvadītāja diferenciāla kapacitāte tiek mērīta kā funkcija no elektrodu potenciāliem, tad ideāla sistēmas potenciāla funkcijas krustojums ar x asi būs vienāds ar plakanas zonas potenciālu.

V_{FB} tika izrēķināts aproksimējot taisnes apgabalu uz nulli. No taisnes slīpuma atrada lādiņnesēja koncentrāciju:

$$Slope = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon N_d}$$

Kad plakanas zonas potenciāls ir zināms, un, ja pieņem, ka plakanas zonas potenciāls ir vienāds ar vadītspējas zonas potenciālu pusvadītājā, tad var viegli noteikt vadītspējas un valences zonas malas attiecībā prēt standarta reducēšanās skalu.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izsmidzināšanas pirolīzes metode.

Darbā apgūta un izmantota izsmidzināšanas pirolīzes metode. Iegūtas hematīta plānās kārtiņas uz ITO pamatnes. Tika iegūtas daudzslāņu plānas kārtiņas pie konstantas pamatnes temperatūras un vienāda slāņa biezuma kārtiņas pie atšķirīgas pamatnes temperatūras. Hematīta kārtiņu iegūšanai lietota vienāda prekursora šķīdumu koncentrācija.

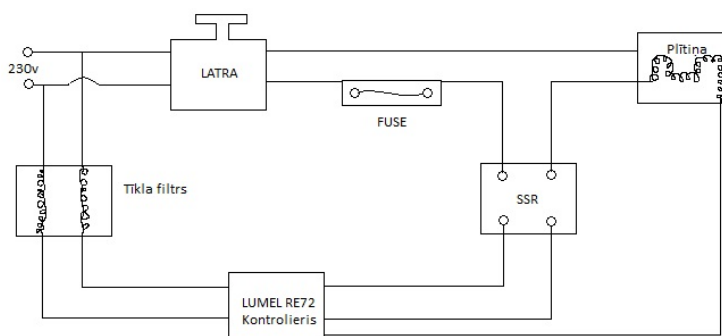
2.2. Prekursora šķīduma sagatavošana.

Prekursora šķīduma izgatavošanai izmantotā 4,04 grami dzelzs (III) nitrāta (nanohidrāta) ($\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (SIGMA-ALDRICH, tīrība $\geq 99.0\%$) uz 100ml dejonizēta ūdens (SIA Adrona, Crystal -5, tīrība $\geq 99.0\%$), lai iegūtu 1M šķīdumu.

2.3. Izsmidzināšanas pirolīzes metodes eksperimentālā iekārta.

2.3.1. Apsildāmās pamatnes uzbūvi.

Paraugs tiek piestiprināts pie elektriskās plītiņas. Pie tās pievada regulējamu 100 V spriegumu.



2.3.1. Apsildāmās pamatnes elektriskā shēma.

Darbības shēma ir „Tīkla filtrs”, kas nodrošina mūsu tīklus no ārējiem signāliem. Tālāk ir kontrolieris, ar kuru ievada vēlamu pamatnes temperatūru. Tas ir saslēgts caur vadu savienotāju SSR – regulējama barošanas sprieguma avotu (autotransformators LATRA un drošinātāju FUSE pie plītiņas, uz kuras nostiprina stikla pamatni, uz kuras tiks putināta mūsu izvēlētā kārtiņa).

Metodes tehnoloģiskie parametri:

	Nosaukums	Modelis	Ražotājs
Nesejgāze	slāpekļis (N ₂)	200 bāru balons, tīlpums 50L	SIA AGA
Izsmidzināšanas pistoles	STAR krāsošanas pistole	S-2-F, dīze 0.8 mm	STAR
Kontrolieris	Temperatūras kontrolieris	RE72	LUMEL

2.3.1.Tabula

2.3.2.Kārtiņu sagatavošanas process.

- 1) Paņemti stikliņi ar ITO pārklājumu;
- 2) Stikliņi sterilizēti Ultraskaņas vannā 10 minūtes laika;
- 3) Nomazgāti ar acetonu;
- 4) Nomazgāti ar dejonizēto ūdeni 3 reizes, katru reize ūdens tika mainīts;
- 5) Stikliņa daļa -1cm (no garuma), apvilka ar alumīnija foliju un piefiksēta pie plītiņas.

2.3.3. Pistoles sagatavošanas process.

Pistole tika nomazgāta ar acetonu un dejonizēto ūdeni un ieregulēta uz izteci - 2 ml 120 sekundes. Pie pistoles pievadīta nesejgāze –slāpekļis, pie spiediena 0.3 MPa. Pistole nostādīta 25 centimetru attāluma no kārtiņas, kas piefiksēta pie plītiņa.

2.3.4. Kārtiņu veidošanas process.

Plītiņa kopā ar aprīkojumu novietota velkmes skapī. Pie plītiņa piefiksēts stikliņš. Pēc tam, plītiņa tika uzsildīta līdz noteiktai temperatūrai. Izsmidzināšanas pistole tiek centrēta uz stikliņa centru. Pistole ir uzpildīta ar prekursora šķīdumu noteikta koncentrācijā.

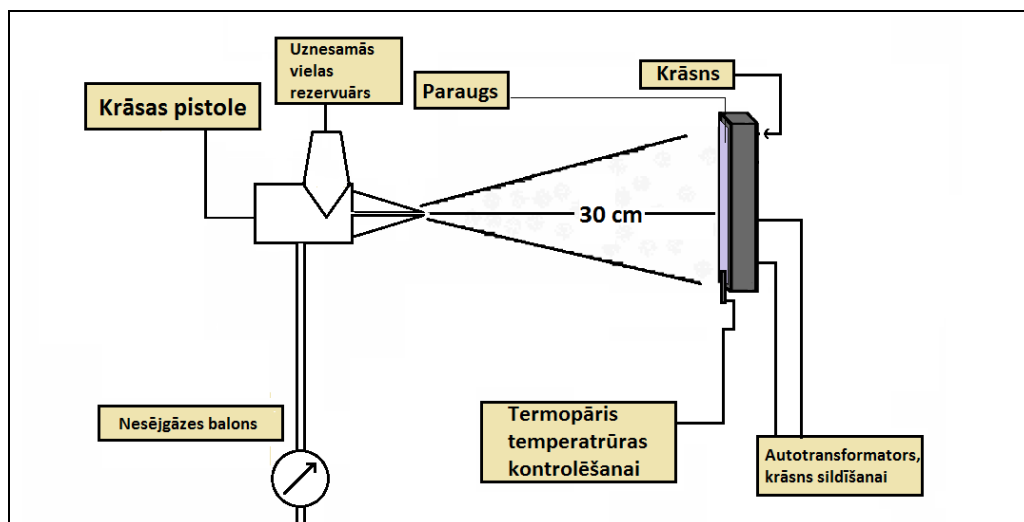
Kad pamatnē ir stabilizēta vajadzīgā temperatūra (laikā nemainīga), tad notiek putināšana. Tiek veikts noteikts uzputināšanas ciklu skaits, starp cikliem laika intervāls 30 sekundes (jo pēc katras smidzināšanas gāzes plūsma atdzesē plītni par 15-20 grādiem. Tādēļ tiek pagaidīts, līdz temperatūra atkal paaugstinās). Pēc noteikta ciklu skaita notiek lēna pamatnes dzesēšana, temperatūtu pazeminot par 2 grādiem 1 minūtē, lai nodrošinātu kvalitatīvu kārtiņu. Kopīgais dzesēšanas laiks ir atkarīgs no uzputināšanas temperatūras.

Darbā izmantoti divi uzputināšanas varianti:

- 1) Pie konstantas pamatnes temperatūras 400°C uz ITO 10, 15 un 20 ciklos uzputinātas trīs hematīta kārtiņas.

- 2) Pie dažādām plītiņa temperatūrām 400°C ,450°C un 500°C uz ITO uzputināti 20 ciklu hematīta kārtiņas.

Procesa shematiskais attēlojums:



2.3.4.att. Izsmidzināšanas pirolīzes shematiskais attēlojums.[3]

Smidzināšanas parametri:

Stikla izmēra garums	2.5cm
Stikla izmēra platums	1 cm
Cikla ilgums	0.5 s
Ciklu skaits	10- 20
Starpciklu intervāls	30 s
Attālums līdz pamatnei	25 cm
Nesējgāze	slāpeklis
Darba spiediens	0.3 MPa
Pamatnes temperatūra	250 - 450 °C
Ultraskaņas vanna	10 minutes
Šķīduma koncentrācija	0.1M

2.3.4.Tabula.

Kārtiņas kvalitāte atkarīga no šķīduma padeves ātruma, šķīduma molaritātes un pamatnes temperatūras.

2.4. Iegūto paraugu izkarsēšana.

Pēc kārtiņas uzputināšanas, kārtiņa tika ielikta krāsnī uz 3 stundām pie 450°C . Krāsnī notiek parauga atdedzināšana, lai kristalizētu uzputināto materiālu (var būt maisījums starp dzelzs oksīdiem un hidroksīdiem) par hematītu. Novērots, ka šis process saistīts ar hematīta slāņa izmēru samazināšanos, sablīvēšanās dēļ. No fizikāla viedokļa, to var pamatot ar virsmas enerģiju. Sākumā stāvoklī poraina virsma ir tālu no termodinamiska līdzsvara. Tas saistīts ar palielinātu brīvas virsmas enerģiju.

Par virsmas enerģiju sauc atoma saites enerģiju uz daļiņu un poru virsmas. Atdedzināšanas dēļ notiek starpfāžu slāņa samazināšanas, kas ir ekvivalents virsmas samazināšanai un tāpēc sistēmas kopējās enerģijai samazināšanai. Galvenais fiziskais process atdedzināšanā ir vielas difūzija. Tas nodrošina poras aizpildi ar vielu [7]. Arī notiek liekā ūdens iztvaikošana (ja tāds ir palicis kārtiņā).

Atdedzināšanas procesu ietekmē atsevišķi tehnoloģiski faktori, kas praktiskos apstākļos ļauj regulēt ātrumu un atdedzināšanas pakāpi.

2.5. Uznesto slāņu bizuma pētījumi.

2.5.1. Profilometrs.

Ar Profilometru Veeco Dektak 150 tiek noteikts vidējais kārtiņas biezums. Sistēma darbojas ar adatu, kas fiziski mijiedarbojas ar parauga virsmu. Tā spēj izmērīt kārtiņas biezumu 3 režīmos: pīķu, bedru un gan pīķu, gan bedru režīmā. Adata mērījumā laikā paliek nekustīga, kustīgs tikai priekšmeta galdiņš, ar to var precīzi noregulēt parauga pozīciju zem adatas.

Paraugiem tika paņemts vidējais biezums, jo katra kārtiņa ir poraina un nehomogēna. Kārtiņas nehomogenitāte saistīta ar to, kā uzputināšanas gadījumā, vislielākā pilienu koncentrācija ir kārtiņas centrā (jo pistole ir ieregulēta uz centru), un tā samazinās, attālinoties no centra. Profilometra Veeco Dektak 150 attēls ir redzams pielikumos 2.

2.6. Uznesto slāņu struktūras un optisko īpašību pētījumi.

2.6.1. Rentgenstaru difrakcija (XRD).

[6] Rentgendifraktometrija ir kristalogrāfijas metode, kurā iegūst un analizē rentgenstaru difrakcijas ainu kristālos, lai noteiktu kristālrežģa īpašības. Mūsu gadījumā vajadzīga fāžu noteikšana un raksturošana.

Metodes pamatprincips: no kvēldiega emitēts elektrons ievietots mainīgā elektriskā laukā, kur tās sāk svārstīties ar lauka frekvenci un izstaro rentgenstaru kvantus. Kad rentgenstarojuma kvants trāpa pa atomu parauga materiālā, elektroni tam apkārt sāk svārstīties ar rentgenstarojuma frekvenci. Gandrīz visos virzienos iegūti viļņi ar dažādām fāzēm, to sauc par destruktīvo interferenci, tie sāk pārklāties un tādējādi “iznīcina” viens otru. Dažos virzienos notiks konstruktīva interference, jo atomi kristālā ir noteiktā konfigurācija.

Viļņi būs vienā fāzē un rentgenstari izplatīsies paraugā dažādos virzienos. Tad laužto staru var pieņemt kā sastāvošu no daudziem izkliedētiem stariem, kas vienlaicīgi pastiprina viens otru. Parasti apskata rentgenstaru atstarošanu no daudzām paralēlām plaknēm kristāla iekšienē. Plaknes ar lielu elektronu blīvumu atstaros spēcīgāk, savukārt plaknes ar mazāku elektronu blīvumu dos vājākas intensitātes.

Staru gaitu kristālā var redzēt pielikumos 1., 2.6.1.att. *Staru gaitu kristālā.*

Mehānisko ierīci, ko veido parauga turētājs, rentgenstaru detektors un saistītā sazobe, sauc par goniometru. Bragg Bretano THETA THETA goniometrā paraugs ir nekustīgi nostiprināts uz horizontālas pamatnes. Rentgenstaru lampa un detektors vienlaicīgi kustas tam pāri leņķī θ .

Tā shēmu var redzēt pielikumos 1., 2.6.1.att. *Bragg Bretano THETA:THETA goniometra shēma.*

Fāžu identifikācija tiek veikta, salīdzinot no parauga iegūtos datus (difrakcijas maksimumi jeb pīķi un to relatīvās intensitātes) ar pīķiem un relatīvām intensitātēm datu bāzēs, kurās ir apkopoti standartu dati.

2.6.2. Absorbcijas malas noteikšana.

Lai noteiktu plānas kārtiņas absorbciju tiek izmantots spektrofotometrs Shimadzu UV-2450 (Shimadzu Scientific Instruments Kyoto, Japan) un ar bārija sulfātu pārklāta integrējoša sfēra ISR-240A (viļņa garumu diapazons no 240 līdz 800 nm).

Lai veiktu mērījumus ar integrējošo sfēru, paraugs tiek nolikts pret krītošo gaismu, kura no izkliedējošās parauga virsmas atstarojas visos iespējamajos virzienos sfēras iekšienē, pēc tam tiek savākta detektorā.

[7] Absorbcijas koeficientu var aprēķināt pēc formulas :

$$(\hbar \cdot \nu \cdot \alpha)^{\frac{1}{n}} = (\hbar \cdot \nu \cdot f(R_{\infty}))^{\frac{1}{n}} = A(\hbar \cdot \nu - E_g)$$

kur $h\nu$ - gaismas kvanta enerģija eV, A - proporcijas konstante, E_g - aizliegtas zonas platums eV. n – raksturo elektronu pārejas aizliegtajā zonā (tiešas vai netiešās).

Tehniskie parametri un uzbūve integrējošai sfērai doti pielikumos 2.

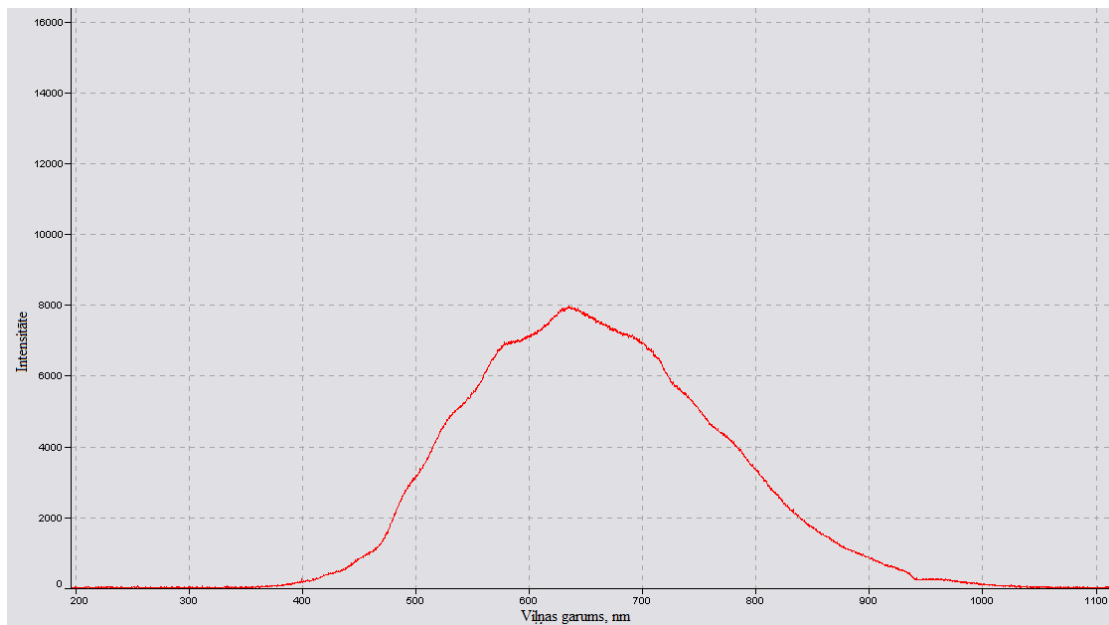
2.7. Ķīmisko īpašību pētījumi.

2.7.1. Fotostrāvas un Motta-Šotke analīzes noteikšana.

Fotostrāvas un Motta-Šotke koeficienta noteikšanai izmanto elektroķīmisko pētījumu aparātu VoltaLab PGZ 301 (Radiometer Analytical Ltd.), kas redzams attēlā pielikumos.

Aparātu vada dators ar programmu VoltaMaster, un tās der daudziem standarta elektroķīmiskiem mērījumiem (cikliskās volt-ampēru līknes, elektroķīmiskās impedances metodes un daudzas citas), kā arī iespējams izveidot dažādas nestandarta mērīšanas metodes. Mērāmajam paraugam elektroķīmiskā šūnā var pielikt maksimālais 15 V spriegumus, maksimālā strāva – 1 A. Sprieguma, strāvas izvērsi var veikt ar dažādiem ātrumiem, sākot no 1 mikrovolta sekundē līdz 1V/s; bet impedances spektri tiek mērīti frekvenču diapazonā 0.01 – 100000 Hz. Ar VoltaLab līdzī nākošās programmatūras VoltaMaster palīdzību var veikt dažādas elektroķīmisko metožu standarta analīzes, piemēram, noteikt līdzsvara potenciālu vai apmaiņas strāvu, un citu.

Kopā ar aparātu VoltaLab PGZ 301, fotostrāvās mērīšanai izmantota halogēna kvēlspuldze. Tās spektrs ir tuvu saules spektram - tas ir redzams attēlā 2.7.1.



2.7.1.att. Halogenas kvēlspuldzes spektrs.

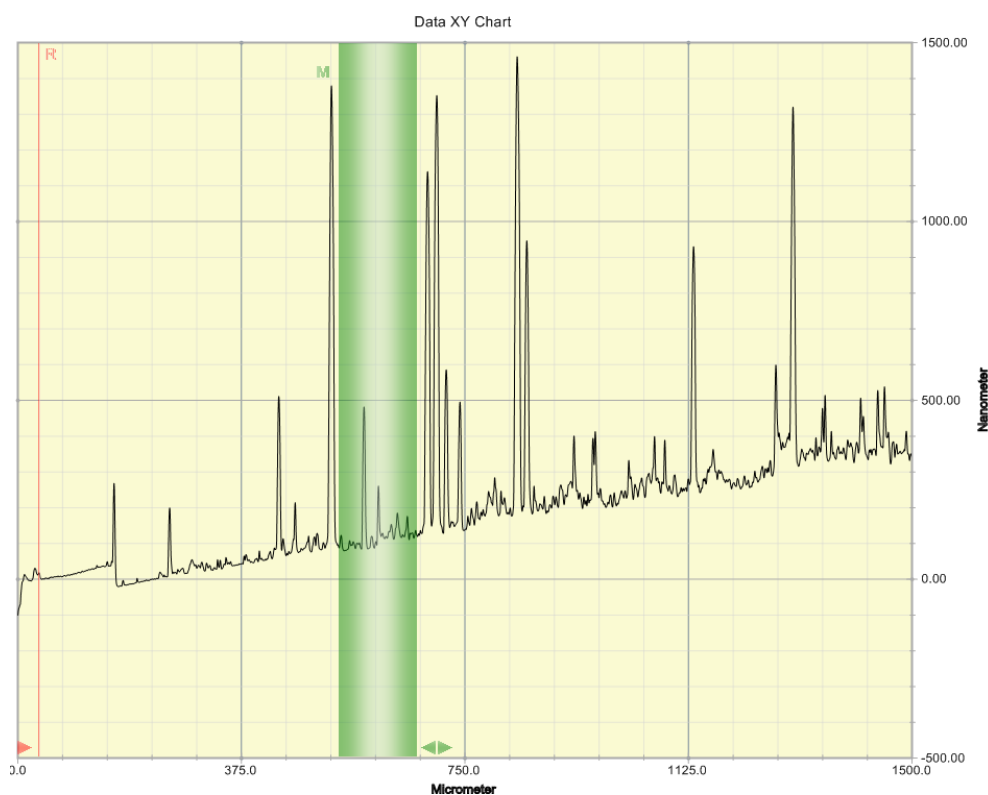
3. REZULTĀTI UN ANALĪZE

3.1. Iegūto plāno kārtiņu fizikālās īpašības.

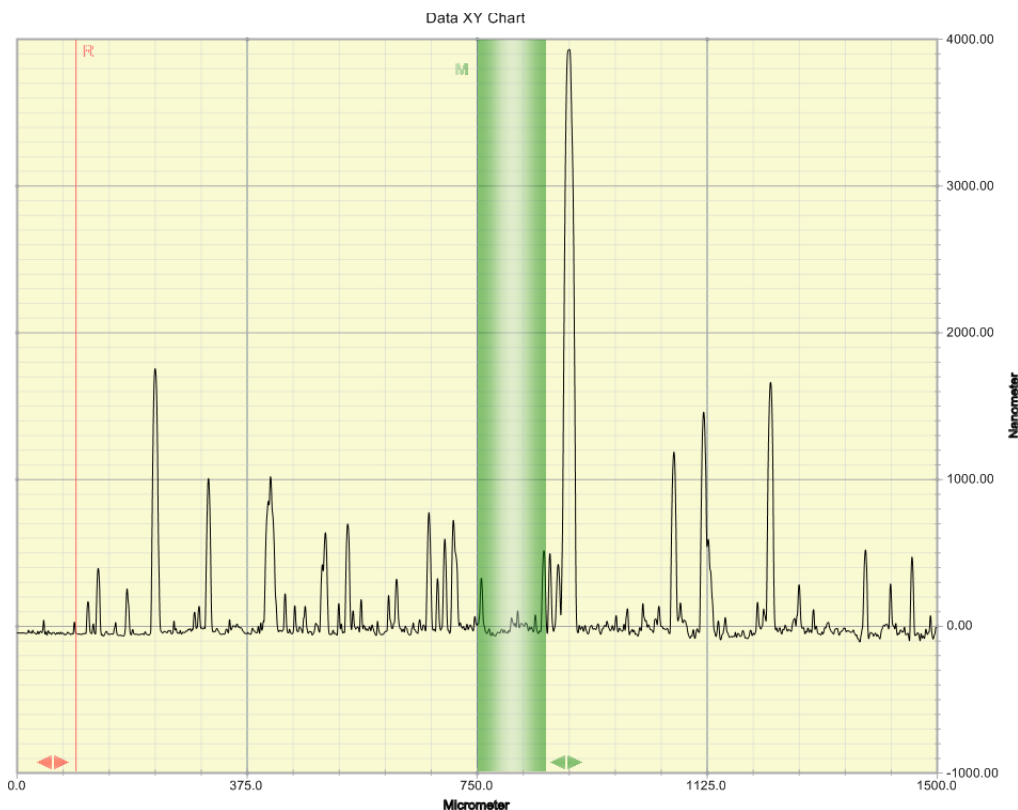
3.1.1. Kārtiņu biezumi..

Mērot kārtiņas biezumu, tika iegūti dati kārtiņām ar 10, 15 un 20 cikliem pie konstantas 400°C temperatūras, un kārtiņām pie 400°C, 450°C un 500°C, ar konstantu parametru -20 cikli (attēli 3.11 un 3.1.2).

Viena no problēmām, kas novērota, bija „izaugumu” parādīšanās. Tas ir tādēļ, ka uz kārtiņas virsmas hematīts tiek klāts pilienu veidā, un vielas daudzums katrā pilienā atkarīgs no šķīduma koncentrācijas un piliena lieluma. Pamatnes temperatūra ietekmē iegūtās kārtiņas struktūru. Ja tā palielinās, tad uz kārtiņas virsmas ir mazāk izteikti pilieni, jo palielinot temperatūru, notiek ātrāka iztvaikošana, un virsmu sasniegušo pilienu atlikumu diametrs samazinās. Tā kā kārtiņas virsma sastāv no pīķiem un kritumiem, tika ņemta vidējā vērtība starp tiem. Jāpapildina, kā kārtiņas biezums noteikts kārtiņas vīdus daļai, jo tur ir vislielākā hematīta koncentrācija, salīdzinot tas ar kārtiņas malām.



3.1.1.att. Profilometra rādījumi kārtiņai ar 450°C pie konstanta ciklu skaita -20 cikli. Ar zaļo krāsu tiek apzīmēta kārtiņasapgabala platums, kur tiek mērīts biezums. Ar sarkano krāsu – robeža, kas tiek paņemta par kārtiņas pamatni –ITO un pret kur atskaita biezumu.



3.1.2.att. Profilometrā rādījumi kārtiņai ar 500°C pie konstanta ciklu skaita -20 cikli.

Pīķu un kritumu parādīšanās vēl var būt saistīta ar kārtiņas fiziskiem bojājumiem, pēc uzputināšanas un glabāšanas procesa, kā arī, notiekot reakcijām uz kārtiņas virsmas fotoelektriko īpašību pētīšanas laikā.

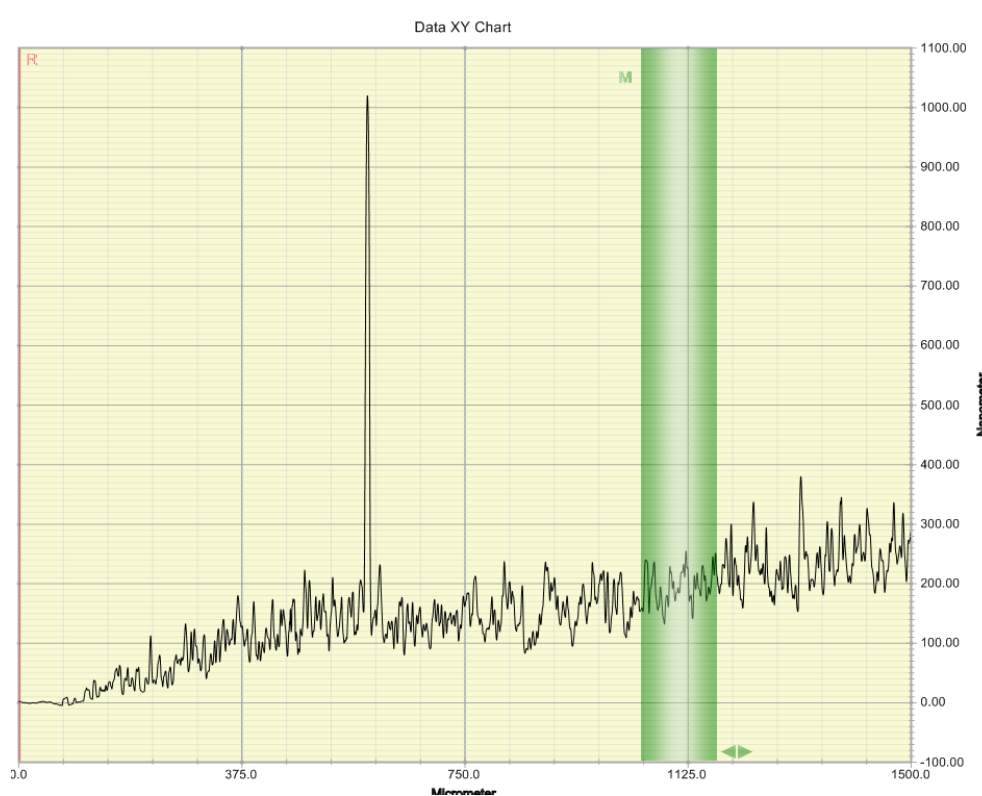
Visām kārtiņām ar konstantu ciklu skaitu, bet dažādam temperatūrām, biežums sanāk apmērām 200 nm, kas apstiprina to, ka kārtiņas uzputināšana veikta kvalitatīvi un plānas kārtiņas biežums stipri neatšķiras vienādam ciklu skaitam. Tātad uzputināšanas pirolīzes metode ir diezgan laba metode, lai veiktu atkārtojamus eksperimentus.

Citus grafikus var redzēt pielikumos 1.

Tika paņemts 15 ciklu profilometra mērījums, citi mērījuma dati ir redzami tabulā 3.1.1.

3.1.1. Tabula:

Temperatūra	Ciklu skaits	Kartiņas biežums, nm
400°C	20	210.0
450°C	20	204.3
500°C	20	201.2
400°C	10	107.4
400°C	15	159.0
400°C	20	210.0



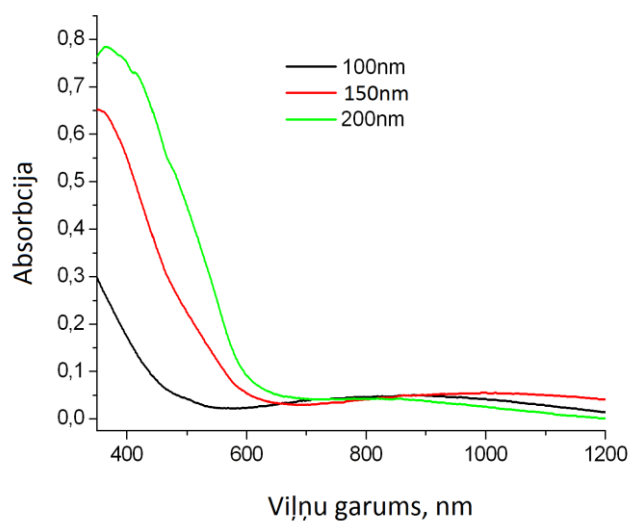
3.1.3.att. Profilometra rādījumi kārtiņai ar 15 cikliem pie konstantas temperatūras 500°C.

Profilometrā mērījumam ar 10, 15 un 20 cikliem pie konstantas 400° C temperatūras, ir novērojama lineāra biezuma atkarība no ciklu skaita daudzuma. Visbiežākā kārtiņa sanāk ar 200 nm biezumu.

3.2. Iegūto plāno kārtiņu optiskās īpašības.

3.2.1. Absorbcijas koeficienta aprēķināšana

Ar UV-redzamās gaismas absorbcijas spektru ir iespējams aprakstīt hematīta optiskās īpašības. Attēlā 3.2.1.1 ir redzami optiskie blīvumi kārtiņām ar atšķirīgu ciklu skaitu un konstantu pamatnes temperatūru. Kārtiņai ar 200 nm biezumu optiskais blīvums ir 0,75, kas vienāds 82 % no caurizgājušās gaismas [Pielikumi 1. Tabula 3.2.1]. Samazinot kārtiņas biezumu, samazinās tās optiskais blīvums. No teorijas ir zināms, ka vislabākais rezultāts priekš fotoaktivitātes būs kārtiņai ar 550-600 nm biezumu [9,10].

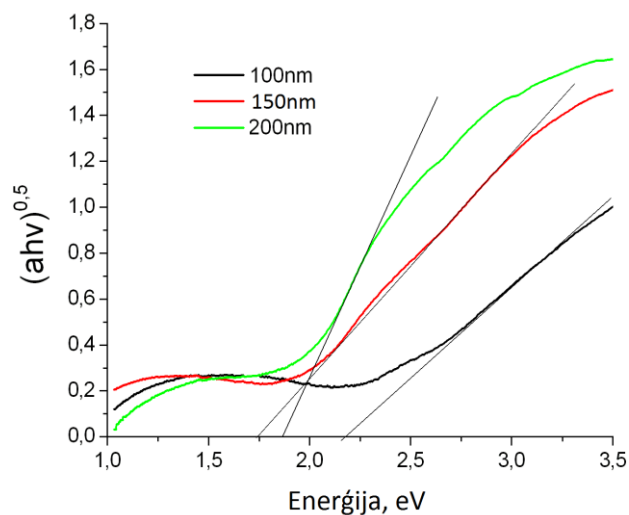


3.2.1.1.att.Absorbcijas spektrs dažāda biezuma (dažāds ciklu skaits) pārklājumiem.

Analizējot izteiksmes $\sqrt{\alpha \cdot h\nu}$, kur α – kārtiņas absorbcija (optiskais blīvums) atkarību no gaismas fotonu enerģijas $h\nu$, ir iespējams noteikt kārtiņas materiālam aizliegtās zonas platuma vērtību E_g .

Lai to izdarītu, funkciju $\sqrt{\alpha \cdot h\nu}$ taisnākā rajonā aproksimē ar lineāru atkarību:

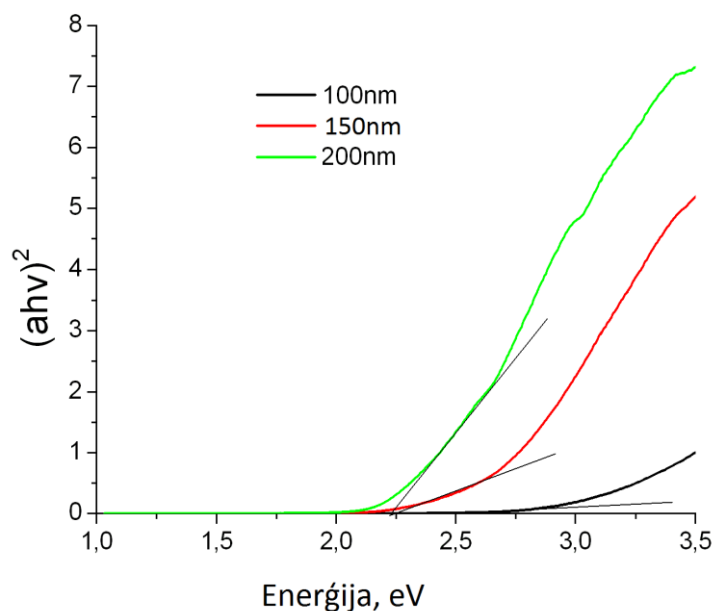
$$(h\nu \cdot \alpha)^{\frac{1}{2}} = A(h\nu - E_g)$$



3.2.1.2. Netiešās pārejas daudzslāņu pārklājumiem.

Salīdzinot netiešās pārejas aizliegtās zona platuma vērtības E_g ir redzams, ka tuvāk teorētiskai vērtībai aizliegtās zonas platums ir plānākai kārtiņai ar biezums ir 100 nm, tās E_g vienāds ar

2,0-2,25 eV (teorētiskā vērtība ir 2,2 eV). Kārtnai ar 150 nm biežumu, E_g vienāds ar 1,75 eV, bet visbiezākajai kārtnai ar 200nm E_g vienāds 1,75-2,00 eV. To var pamatot ar to, ka tas atkarīgs no virsmas atomu enerģijas stāvokļiem, kas saistīti ar dzelzs un skābekļa atomu koordinācijām uz virsmas; un biežākai kārtnai ir lielāka aktīvā virsma.



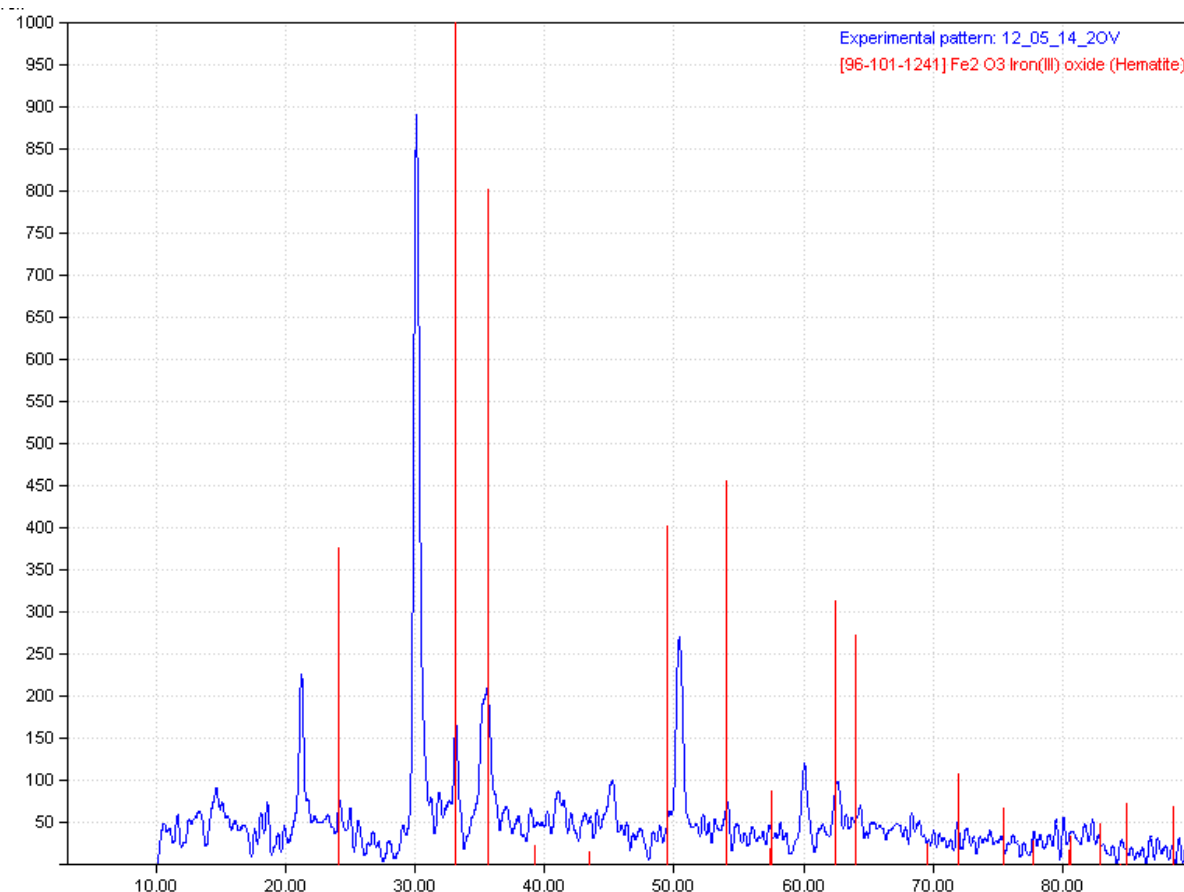
3.2.1.3. Tiešās pārejas daudzslāņu pārklājumiem.

Tabulā ir apkopoti rezultāti:

Kārtnas biežums:	Aizliegtās zonās platums, eV Tiešās pārejas
100 nm	2,40
150 nm	2,15
200 nm	2,25
Kārtnas biežums:	Netiešās pārejas
100 nm	2,20
150 nm	1,75
200 nm	1,90

3.3.1.Tabula.

3.2.2.XRD



3.2.2att. Ar XRD metodi noteikti raksturīgie leņķi 20 ciklu kārtīnai. Ar sarkanu krāsu tiek apzīmēti hematīta slāņa pīķi no datubazes, ar zilo krāsu spektrs ir mūsu paraugam.

Fāžu identifikācija tiek veikta, salīdzinot parauga iegūtos datus (difrakcijas maksimumi, jeb pīķi, un to relatīvās intensitātes) ar pīķiem un relatīvām intensitātēm no datu bāzēs, kurā ir apkopoti standarta vielu dati.

No šī salīdzinājuma var iegūt ieskatu kārtiņas struktūrā. Kā redzams no 3.2.2 attēla, datu bāzes pīķi daļēji sakrīt ar mūsu kārtiņas pīķiem, kas liecina kā mūsu kārtiņu lielā mērā veido hematīts. Intensīvākie pīķi pie 2θ vērtībām 30 un 51, iespējams, pieder kristāliskai indija oksīda fāzei (pamatne ir stikls ar ITO pārklājumu). Dotais paraugs pēc uzsmidzināšanas tika izkarsēts 450°C temperatūrā, apmēram 3 stundas.

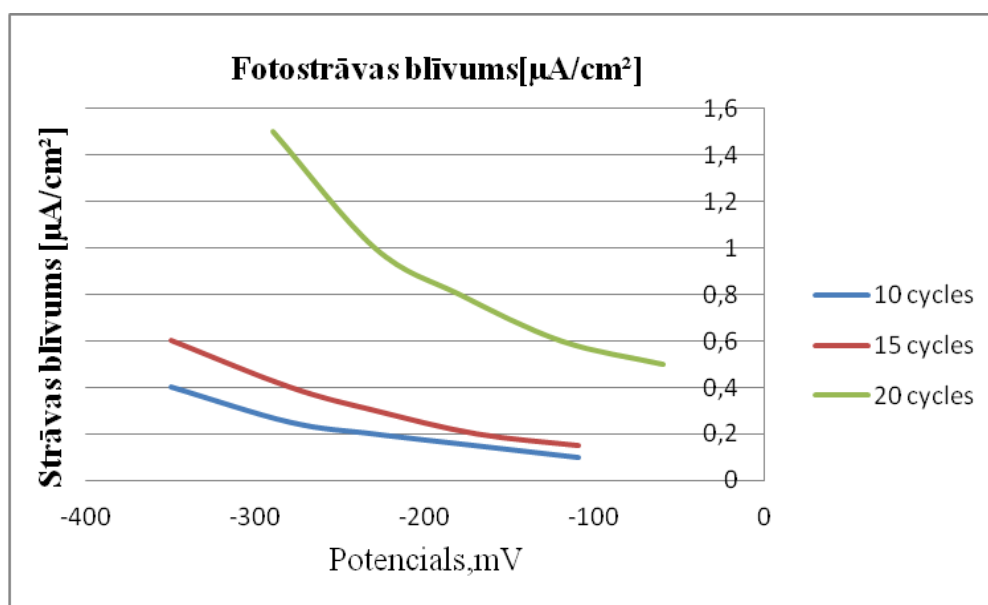
3.3. Ķīmisko īpašību pētījumi.

3.3.1. Fotostrāva.

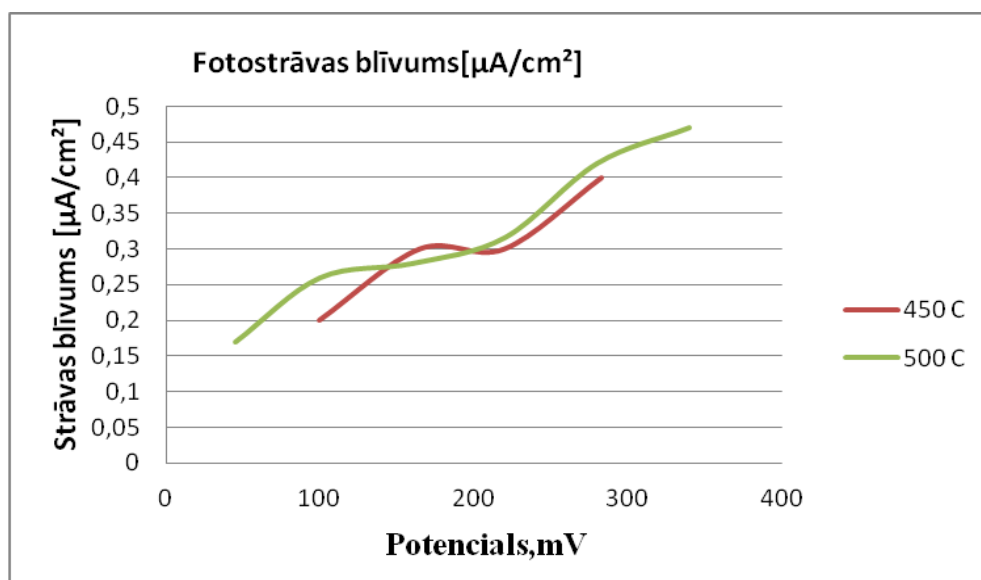
Fotostrāvas mērīšana hematīta kartiņām notiek tumsā un gaismā. Gaismas gadījumā tiek novērots fotostrāvas pieaugums.

Lai izmērītu fotostrāvu, tika ņemts elektrolīta šķīdums (1M NaOH). Kā gaismas avots izmantota halogēna kvēlspuldze 40 W ar spektru, kas tuvs saules spektram.

Tika nomērīta fotostrāva kartiņām ar atšķirīgiem ciklu skaitiem un konstruēts grafiks, no kura ir redzams, ka vislielāka fotostrāva ir biežākai kārtiņai. No tā varām secināt ka, fotostrāva palielinās, palielinot izsmidzināšanas ciklu skaitu. To var pamatot ar to, ka palielinot slāņa biezumu (ciklu skaitu) palielinās plakanzonas potenciāls V_{fb} . (V_{fb} vērtības ir analizētas Mota-Šotki analizēs [13,15]).



3.2.1.att.Strāvas blīvuma atkarība no potenciāla, dažāda biezuma pārklājumiem.



3.2.2.att.Strāvas blīvuma atkarība no temperatūra, vienadsslāņu pārklājumiem.

Ir nomērīta fotostrāva pie atšķirīgām pamatnes temperatūrām (450° un 500°C). 450°C pamatnes gadījumā fotostrāvas blīvums sasniedz maksimumu pie 0.44 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, bet 500°C gadījuma 0.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Temperatūras ietekmi uz fotostrāvu var pamatot ar graudu struktūras izmaiņu. Ja graudu izmērs samazinās, tad saskarsmes laukums ar elektrolītu palielinās [13].

3.3.2. Mota-Šotki analīze

Iegūtajiem paraugiem tika veikta Mota-Šotki analīze, noteikts plakanzonas potenciāls V_{fb} un lādiņnesēju koncentrācija N_d . No iegūtiem rezultātiem vistuvākais teorētiskam plakanzonas potenciālam ir pie 400°C (tas vienāds ar 0.62 eV, teorētiskais 0.7 eV).

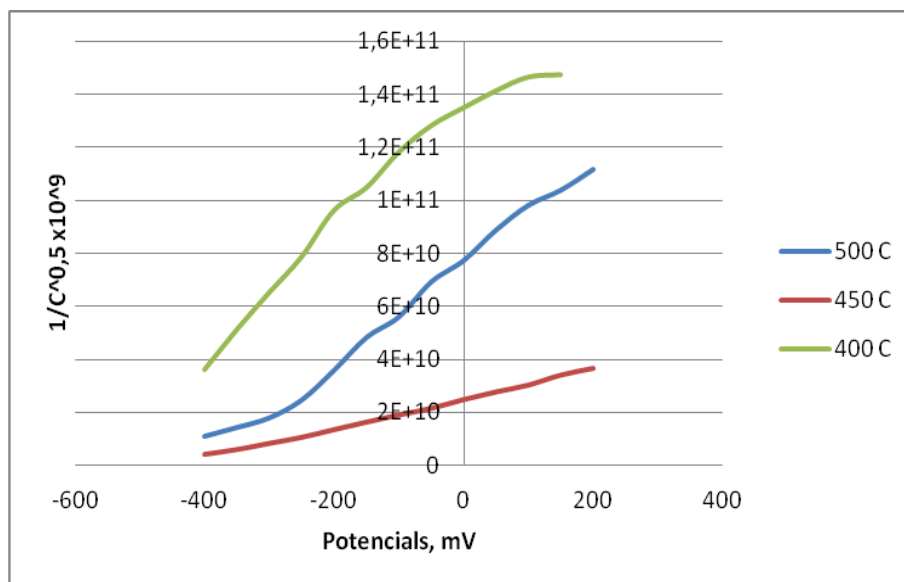
Iegūtie rezultāti apkopoti tabulā 3.3.2:

	N_d, cm^{-3}	V_{fb}, eV
400°C	$8,41 \cdot 10^{19}$	0,62
450°C	$3,20 \cdot 10^{20}$	0,45
500°C	$9,62 \cdot 10^{19}$	0,42
10 cikli	$1,18 \cdot 10^{20}$	0,29
20 cikli	$8,41 \cdot 10^{19}$	0,62

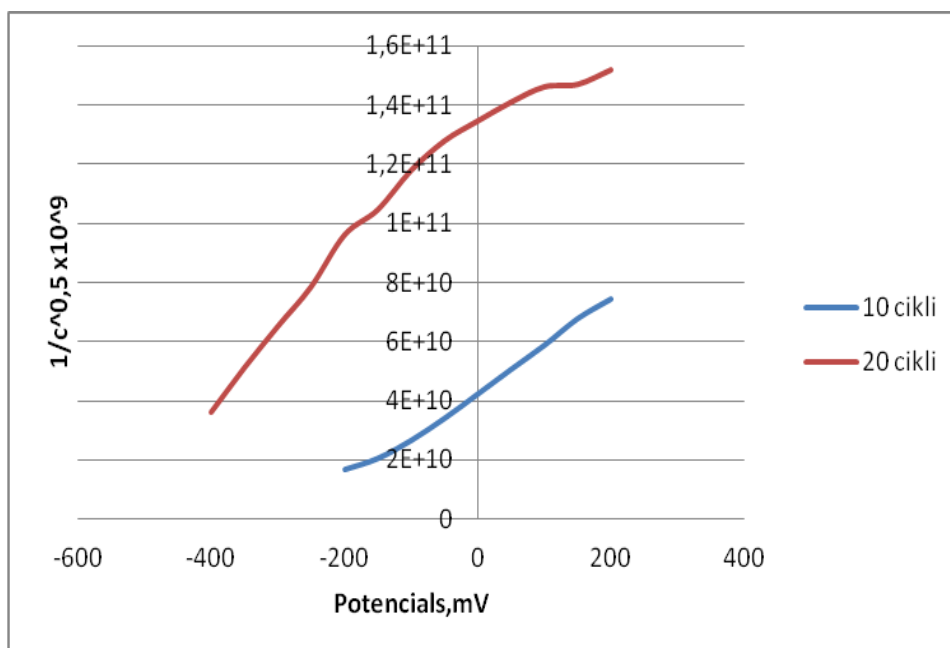
3.3.2.Tabula.

Salīdzinot kārtiņas ar atšķirīgiem ciklu skaitiem (biežumiem), ir novērojama ciklu skaita ietekme uz potenciāla vērtību, un tas palielinās, palielinoties kārtiņas biežumam (ciklu skaitam).

Lādiņnesēju koncentrācijas lielākas vērtības ir pie 450°C un 10 ciklu kārtiņām, tām piemīt vislielākās vērtības, un tas liecina par labāku fotovadāmību.



3.3.2.1.Att. Mota-Šotki analīze kārtiņām ar konstantu ciklu skaitu un atšķirīgu pamatnes temperatūru.



3.3.2.2.Att. Mota-Šotki analīze kārtiņām ar konstantu temperatūru un atšķirīgu ciklu skaitu.

SECINĀJUMI.

Mūsu darba pirolīzes uzputināšanas metodē uz ITO/stikla pamatnes iegūtas hematīta kārtiņas, kā prekursoru izmantojot $1 \text{ M FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ šķīdumu. Kā mainīgie parametri izvēlēti pamatnes temperatūra un uzputināšanas ciklu skaits (kārtiņas biezums).

Rentgenstaru difrakcijas metodē iegūtie rezultāti dod ieskatu par kārtiņu sastāvu un struktūru. Parādīts, ka iegūtās kārtiņas veido kristāliska hematīta fāze.

Ar profilometru noteiktie iegūto kārtiņu biezumi ir robežās no 100 līdz 210 nm.

Spektrofotometriskie mērījumi apliecina, ka vislielākais optiskais blīvums ir visbiezākām $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kārtiņām (200 nm). Samazinot kārtiņas biezumu, tās absorbcija samazinās un ir vismazākā visplānākajai 100 nm kārtiņai. No gaismas absorbcijas spektriem noteikti aizliegtās zonas platumi E_g visām iegūtajām hematīta kārtiņām. Visplānākajai kārtiņai ar biezumu 100 nm aizliegtās zonas platumš ir vislielākais un labi sakrīt ar zinātniskajā literatūrā atrodamajām vērtībām 2,00 eV- 2,25 eV; zonas platumš samazinās, palielinoties kārtiņas biezumam.

Vislielākā fotostrāva $1.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ novērota hematīta kārtiņai ar vislielāko ciklu skaitu (20) – visbiezākajai kārtiņai. Pēc Mota-Šotki analīzes jāsecina, ka vistuvākais literatūrā noteiktajam plakanzonas potenciālam ir kārtiņai, kas iegūta pie 400°C pamatnes temperatūras un 20 izsmidzināšanas cikliem - -0,62 V. Savukārt vislielākais lādiņnesēju daudzums $N_d = 3,20 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ir noteikts kārtiņai, kas iegūta pie 450°C pamatnes temperatūras un 20 cikliem, kā arī kārtiņai, kas iegūta pie 400°C pamatnes un 10 cikliem - $N_d = 1,18 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

No iegūtajiem rezultātiem secināms, ka vislabāk udeņraža sadalīšanai der kārtiņa, kas iegūta ar 20 izsmidzināšanas cikliem uz 400°C karstas pamatnes. Tādai kārtiņai ir vislielākais optiskais blīvums, aizliegtas zonas platumš 2,25 eV, fotostrāva $1.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lādiņnesēju koncentrācija $N_d = 8,41 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, un plakanzonas potenciāls $V_{fb} = 0,62 \text{ V}$.

PATEICĪBAS

Vēlējos izteikt pateicību Mārtiņam Vanagam par darba vadīšanu un palīdzību darba gaitā, ka arī sagatavošanu konferencei;

Jānim Kleperim, par piedāvāto iespēju darba rakstīšanai Cietvielu Fizikas institūtā, par konsultācijām un palīdzību darba noformēšanā;

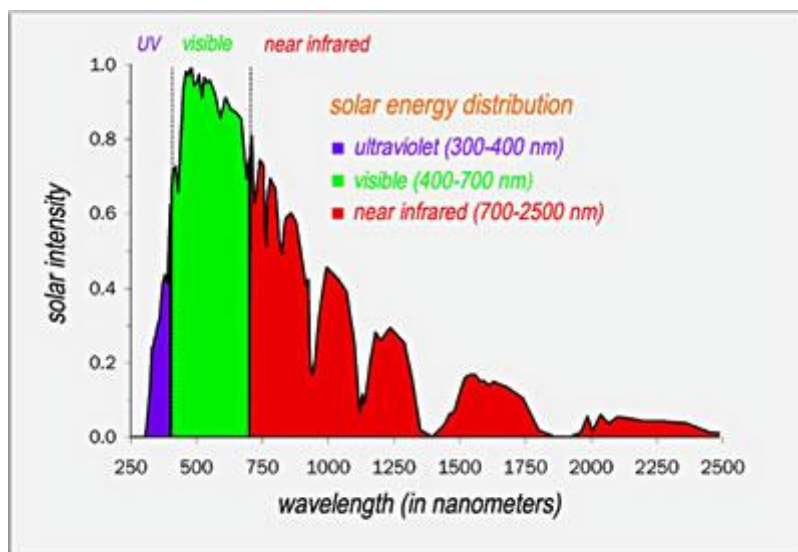
Vēlējos izteikt pateicību kolēģim Romānam par darba diskusijām un palīdzību eksperimentālajā darbā gaitā.

Paldies manai ģimenei, īpaši mātei un vecmātei par atbalstu un piedāvāto iespēju mācīties.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

1. Dainius Perednis, Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells (Augusts 9, 1973)
2. Sina Saremi Yarahmadi (2011) Preparation and Performance of Nanostructured Iron Oxide Thin Films for Solar Hydrogen Generation. Loughborough University, Chemical and Materials Engineering; PhD Theses (Materials).
3. Ainārs Knoks (2012). Ārejo lauku un temperatūras ietekme uz ferītu plāno kārtiņu veidošanas pirolīzes izsmidzināšanas procesā, Bakalaura darbs, LU FMF, Rīga.
4. Wanting Sun, Qingqiang Meng, Liqiang Jing, Dening Liu, and Yue Cao (2013) Facile Synthesis of Surface-Modified Nanosized α -Fe₂O₃ as Efficient Visible Photocatalysts and Mechanism Insight. The Journal of Physical Chemistry C 2013 117 (3), 1358-1365
5. K. Rajeswar, Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry, 2006 by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pieejams: http://www.wiley-vch.de/bard/eoe/pdf/v06_1.pdf
6. Pusvadītāju parametru mērīšana. L. Beizīters.
7. Физико-химические процессы получения функциональных твердофазных неорганических материалов. В.А. Легасов (76)
8. www.wikipedia.org/wiki/Rentgendifraktometrija
9. Jan Tauc, Amorphous and liquid semiconductors. Plenum, 1974, 441 pages
10. PAC, 1990, 62, 2167 (Glossary of atmospheric chemistry terms (Recommendations 1990)) on page 2216
11. Marusak, L.A.; Messier, R.; White, W.B.J. Phys. Chem. Solids 1980, 41, 981.
12. Gilbert, B.; Frandsen, C.; Maxey, E. P. ; Sherman, D.M. Phys. Rev. B 2009, 79 (3), 035108.
13. Оптические и структурные свойства тонких пленок осажденных из золя наночастиц кремния. С.Г. Дорофеев, Н.Н. Кононов, А.А. Ищенко, Р.Б. Васильев, М.А. Гольдштрах, К.В. Зайцева, В.В. Колташев, В.Г. Плотниченко, О.В. Тихоневич. 2009 год.
14. Spray pyrolytically deposited nanoporous Ti⁴⁺ doped hematite thin films for efficient photoelectrochemical splitting of water. Saroj Kumari, Aadesh P. Singh, Sonal, Dinesh Deva, Rohit Shrivastav, Sahab Dass, Vibha R. Satsangi.
15. Schottky junction/ohmic contact behavior of nanoporous TiO₂ thin film photoanode in contact with redox electrolyte solution. Masao Kaneko, Hirohito Ueno and Junichi Nemoto. 127-134.

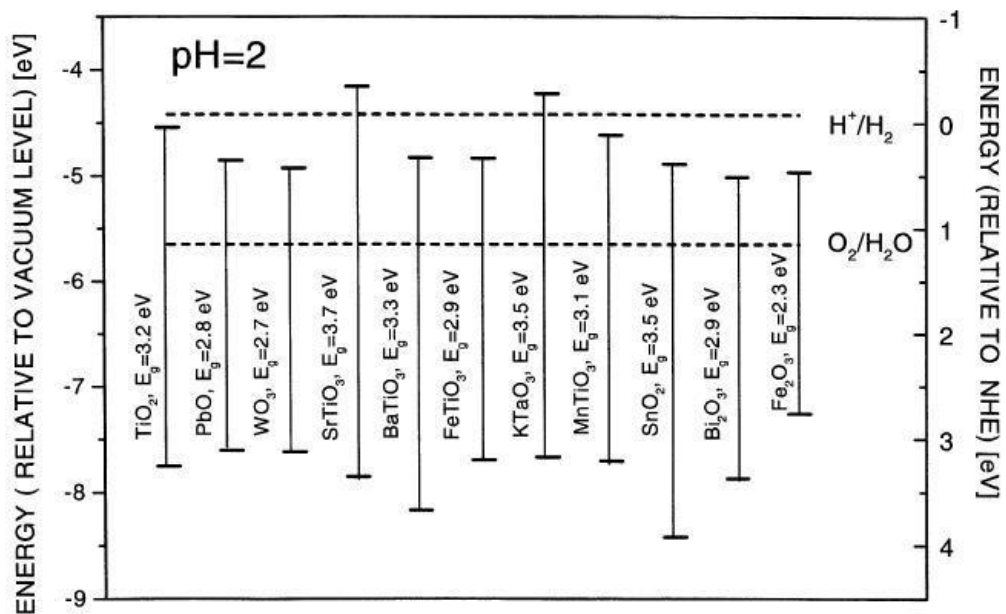
1. PIELIKUMS.



1.1.1. Saules starojuma, kas sasniedz Zemes virsmu, spektrs.

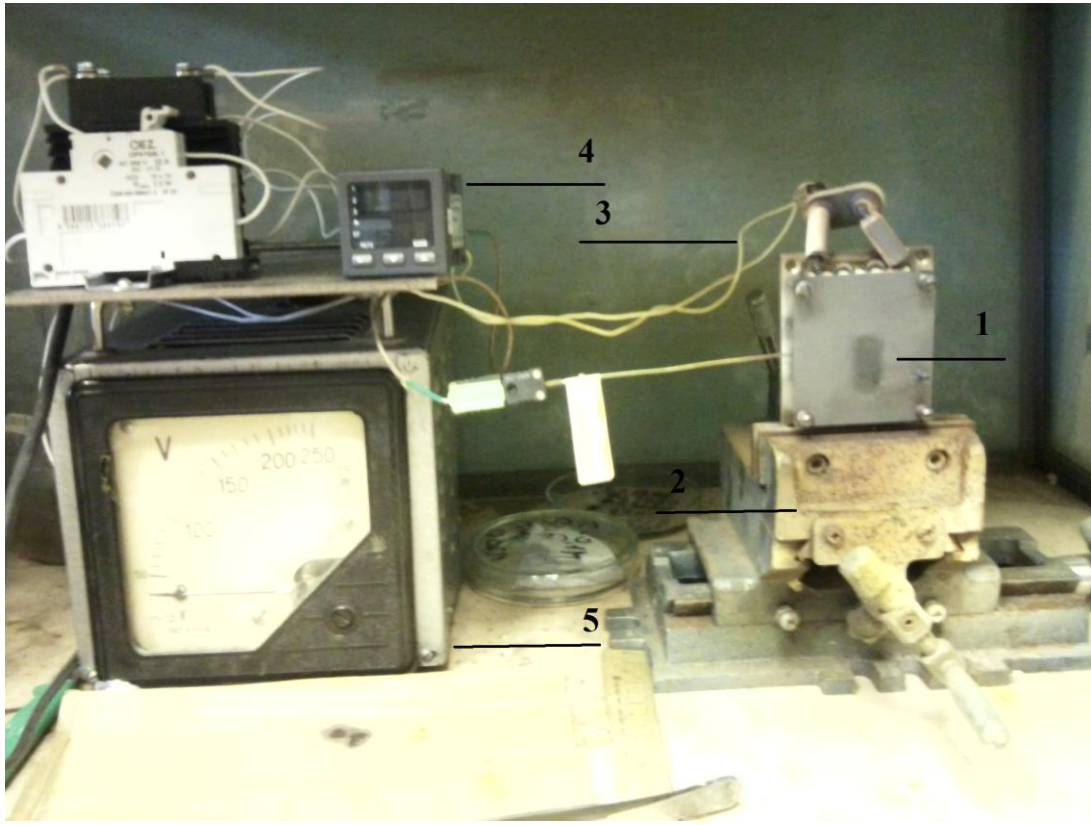
Absorbcija	Caurleidība
0	1
0,1	0,79
0,25	0,5
0,5	0,32
0,75	0,18
0,9	0,13
1	0,1

Tabula 1.1.2.



1.1.3.Att. Shēma, kas parāda dažu pusvadītāju materiālu aizliegtās zonas platumu un robežu malām attiecībā pret oks-red reakciju ūdeņradim un skābeklim.

2. PIELIKUMS.



2.1.1. Shēma. 1 – Krāsns, 2- Termopāris, 3- Krāsns sildīšanas vadi, 4- Kontrolieris, 5- Sprieguma regulētājs



2.1.2. Izsmidzināšanas pistole.

2.2. Morfoloģijas pētīšana.

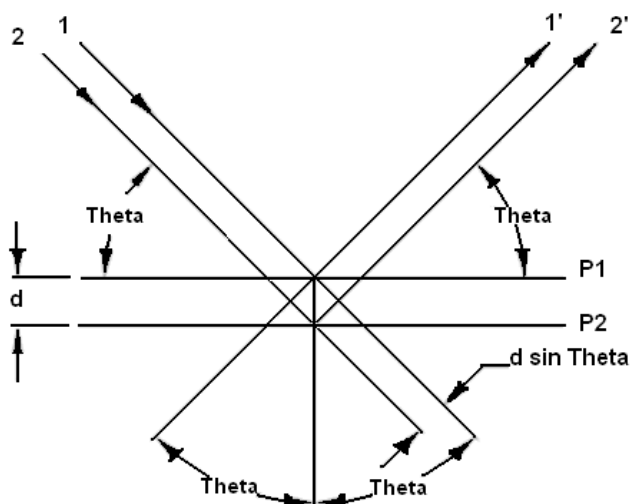


2.2.1. att. Profilometrs Veeco Dektak 150. [5]

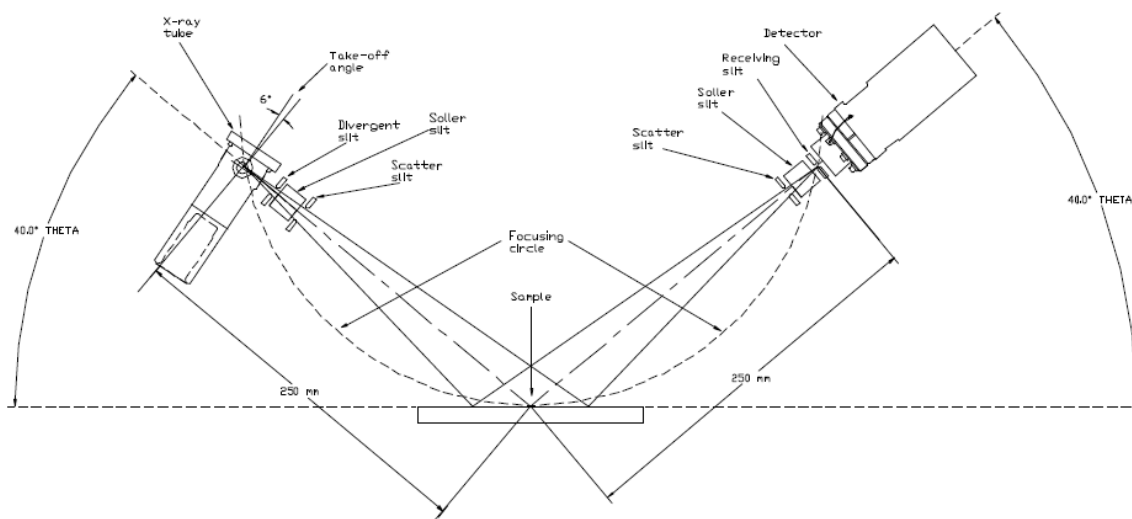


2.2.2.att. Pētījumā izmantotā iekārta – potenciostats VoltaLab.

2.2.3. Bragg Bretano THETA goniometrs.



2.2.3.1.att. Staru gaita kristālā. P1 un P2 ir paralēlās kristālrežģa plaknes, d – attālums starp plaknēm, 1 un 2 – krītošie stari, 1' un 2' – atstarotie stari.



2.2.3.2.att. Fig. Bragg Bretano THETA goniometra shēma.

Darbības princips : Standarta rentgenstaru lampai fokusā apstarotais laukums ir aptuveni 10 mm garš un 1 mm plats, uz tā krīt starojuma jauda 2 000 W, kas ir ekvivalenta jaudas slodzei 200 W/mm². Jaudas lielums ir atkarīgs no parauga siltumvadītspējas. Maksimālā jaudas slodze vara (Cu) rentgenstaru lampai ir 463 W/mm². Šādu jaudu sasniedz ar garu, tievu lampu (12 mm gara un 0,4 mm plata).

Bragg Bretano THETA:THETA goniometram rentgenstaru lampai jābūt iestatītai leņķī θ un detektoram tādā pašā leņķī jābūt novietotam pret paraugu. Tipisks difrakcijas spektrs ir no parauga atstarotā rentgenstara intensitātes atkarība no detektora leņķa pret parauga virsmu.

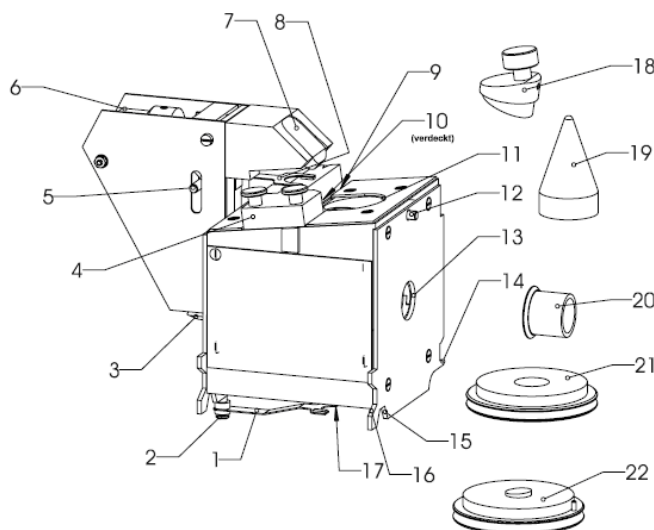
Datu bāzi veido un uztur ICDD (International Center for Diffraction Data) un 2006. gada tajā bija 254 873 digitālie XRD spektru attēli, gan eksperimentālie, gan aprēķinātie priekš gandrīz visām zināmajām neorganiskām un organiskām kristāliskām vielām

2.2.4. Spektrofotometrs Shimadzu UV-2450, to tehniskie parametri un uzbūve.

Technical Data

Spectral range:	380 – 1100 nm
Sphere material:	Spectralon®
Sphere diameter:	75 mm
Light entrance aperture:	∅ 10 mm
Reflectance aperture:	∅ 12 mm
Light exit aperture:	∅ 16 mm
Dimensions (L x W x H):	150 mm x 105 mm x 145 mm
Weight:	1.0 kg
Transmittance cells for liquid samples:	Width 12.5mm Pathlength up to 10 mm
Solid samples for transmittance measurement (L x W x H):	up to 250 mm x 85 mm x 15 mm
Samples for diffuse reflectance	Diameter up to 50 mm Depth up to 20 mm
Sample holder for powder samples	Diameter 16 mm Depth 5 mm

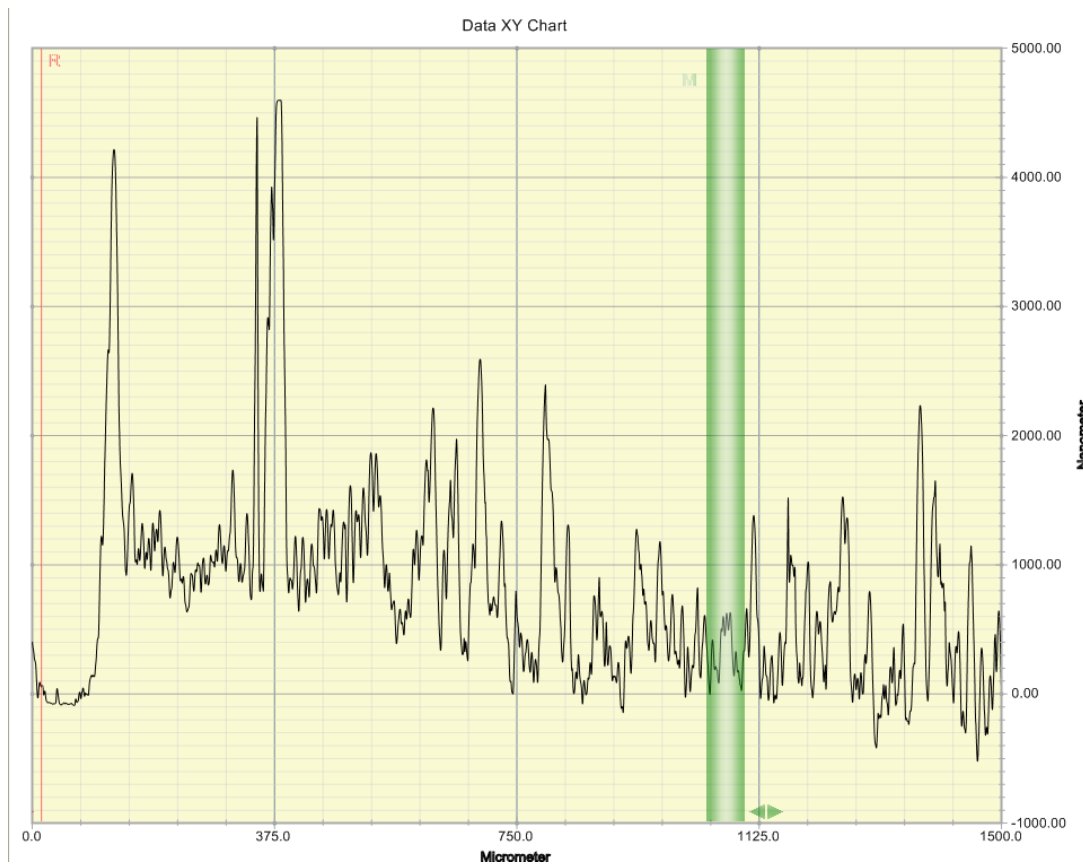
Design of integrating sphere



- | | | | |
|----|---|----|---|
| 1 | Retaining clip 1 for reflectance sample | 12 | Knurled locating pin |
| 2 | Guide pin for retaining clip 1 | 13 | Aperture to detector angle |
| 3 | Mirror 1 | 14 | Locating surface 1 for horizontal mounting |
| 4 | Adjustable stop for cells | 15 | Locating surface for vertical mounting |
| 5 | Handle for retaining clip | 16 | Locating surface 2 for horizontal mounting |
| 6 | Mirror 2 | 17 | Aperture for reflectance measurements |
| 7 | Mirror 3 | 18 | Spectralon® insert in place of gloss trap |
| 8 | Retaining clip 2 for transmission samples | 19 | Gloss trap |
| 9 | Guide for cells | 20 | Reflector |
| 10 | Aperture for transmittance measurements | 21 | Holder for powdery samples |
| 11 | Aperture for gloss trap | 22 | Spectralon® insert for reflectance aperture |

Pieliekums 3.

Plāno kārtiņu fizikālās īpašības.



3.1. Profilometrā rādījumi kartīgai ar 20 cikliem pie temperatūra 400°C.

Bakalaura darbs „Pirolīzes izsmidzināšanas metodē iegūtu legētu hematīta plāno kārtiņu struktūra, optiskās un fotoelektroķīmiskās īpašības” izstrādāts Latvijas Universitātes fizikas un matemātikas fakultātē, 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: Veronika Meņailova _____
/paraksts/

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai
Darba vadītājs: Dr. phys., Jānis Kleperis _____
/paraksts/

Recenzents: Dr. habil, phys., Māris Tamanis

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā _____ . _____ . 2014.
Dekāna pilnvarotā persona: vecākā metodiķe Dzintra Holsta _____
/paraksts/

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījumu komisijas sēdē
_____ . _____ . 2014. protokols Nr. _____ , vērtējums _____

Komisijas sekretārs: _____
/paraksts/