RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Funkcionālo materiālu tehnoloģiju zinātniskā laboratorija

Anzelms Zukuls
Doktora studiju programmas "Ķīmijas tehnoloģija" doktorants

DEĢENERĒTI ZnO NANOKRISTĀLI: SINTĒZE, ĪPAŠĪBAS UN PIELIETOJUMS

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs
asociētais profesors *Dr. sc. ing.*
ANDRIS ŠUTKA

RTU Izdevniecība
Rīga 2021

Zukuls, A. Deģenerēti ZnO nanokristāli: sintēze, īpašības un pielietojums. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2021. 32 lpp.

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes "RTU P-01" 2020. gada 29–30. aprīļa lēmumu, protokols Nr. 04030-9.1/2.

RTU MATERIĀLZINĀTNES UN LIETIŠĶĀS ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

FLPP FUNDAMENTĀLIE UN LIETIŠĶIE PĒTĪJUMU PROJEKTI

Promocijas darbs izstrādāts ar Latvijas Zinātnes padomes FLPP projekta "Plazmonisku oksīdu kvantu punkti enerģiju taupošiem gudrajiem logiem" (lzp-2018/1-0187) atbalstu.

https://doi.org/10.7250/9789934225857
ISBN 978-9934-22-584-0 (print)
ISBN 978-9934-22-585-7 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2021. gada 18. februārī plkst. 14.00 tiešsaistē. *https://rtucloud1.zoom.us/j/9352086644*.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Asoc. profesors *Dr. sc. habil. ing.* Visvaldis Švinka,
Rīgas Tehniskās universitātes, Latvija

Vadošais pētnieks *Ph. D.* Donāts Erts,
Latvijas Universitāte, Latvija

Pētniece *Dr. phys.* Irēna Mihailova,
Daugavpils Universitāte, Latvija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Anzelms Zukuls ……. (paraksts)

Datums: ……

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 83 attēli, 20 tabulu, kopā 111 lappuses. Darbā citēti 160 literatūras avoti.

PATEICĪBA

Izsaku pateicību visiem, kas tieši vai netieši palīdzējuši man promocijas darba izstrādē un snieguši morālo atbalstu šajā laika posmā!

Pateicība promocijas darba vadītājam Andrim Šutkam par sniegto otro iespēju zinātnē, par iespēju augt un pilnveidot sevi kā jauno pētnieku, kā arī darboties laboratorijā kopā ar augsti mērķtiecīgiem un motivētiem kolēģiem.

Silts un sirsnīgs paldies visiem maniem Funkcionālo materiālu tehnoloģiju zinātniskās laboratorijas lieliskajiem un atsaucīgajiem kolēģiem, it īpaši Raivim Eglītim un Kasparam Mālniekam, par atbalstu ikdienas darbos un padomiem promocijas darba izstrādē.

Paldies RTU Tehniskās fizikas institūtam par iespēju veikt optisko īpašību mērījumus. Paldies arī LU Cietvielu fizikas institūta Optisko materiālu laboratorijas darbiniekiem un Krišjānim Šmitam par veiktajiem fotoluminiscences mērījumiem un transmisijas elektronu mikroskopijas attēliem, kā arī paldies Tartu Universitātes Fizikas institūtam un Šveices Federālajam tehnoloģiju institūtam Lozannā par dažādu mērījumu veikšanu mana darba izstrādes procesā. Paldies Mārai Plotniecei par palīdzību disertācijas tapšanas pēdējos noslēguma soļos!

Šis darbs nebūtu tapis tik ātri bez manas dzīvesbiedres Ramonas atbalsta un palīdzības, vēlajās vakara stundās esot kopā ar mani un neļaujot man padoties. Kā solīji, tagad varam cept picas un tikt pie spalvu "garšvielām" visos ēdienos, adoptējot mīļu un pūkainu kaķīti.

Mīļš paldies arī manai ģimenei – mammai Marijai, tētim Dainim un brālim Artim – par būšanu blakus, sniegtajām dzīves gudrībām un iedvesmu turpināt studijas gan maģistrantūrā, gan arī doktorantūrā!

SATURS

Darba vispārīgs raksturojums 6
Ievads 6
Darba aprobācija 8
Literatūras apskats 10
Metodiskā daļa 12
Rezultāti un to izvērtējums 13
1. Ga dopēta ZnO sintēze metanolā 13
2. Šķīdinātāju un piedevu ietekme uz gallija dopētu cinka oksīda nanokristālu īpašībām 16
3. Gallija dopētu cinka oksīda nanokristālu lādiņnesēju kontrole fotodopējot 19
4. Pārejas metālu un pārejas metālu-gallija kodopēti ZnO atšķaidītie magnētiķi 24
Secinājumi 30
Izmantotā literatūra 31

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

Ievads

Cinka oksīds zinātnieku uzmanību piesaistījis jau ilgu laiku. Plašā pieejamība un labo ķīmisko un fizikālo īpašību kopums ir padarījis ZnO par piemērotu kandidātu pusvadītāju ierīcēs. Dopējot cinka oksīdu ar aliovalentiem dopantiem, iespējams modificēt tā zonu struktūru un pielāgot jauniegūtā materiāla īpašības atbilstoši lietojumam. Ievadot cinka oksīda struktūrā galliju, alumīniju u. c. metālu jonus, pie pietiekami augstām dopējuma pakāpēm ir iespējams iegūt metālu oksīdus ar deģenerēta pusvadītāja īpašībām – vadītspēja līdzinās metālu vadāmībai. Šo jaukto oksīdu materiālu lietojums sniedz plašas iespējas jaunu inovatīvu materiālu vai ierīču izstrādei (gudrie logi, sensori utt.). Tieši redzamās gaismas caurlaidība, ultravioletās un infrasarkanās gaismas absorbcija un augsta vadāmība ir īpašības, uz kurām balstās mūsdienu viedierīces – telefonu ekrāni, skārienjutīgie displeji, gudrie logi utt., tādēļ šo materiālu attīstība ir svarīga elektronisko ierīču izaugsmei. Ņemot vērā, ka ZnO un citu deģenerēto metālu oksīdu vadāmība tomēr nav tik augsta kā metāliem, zinātnieki strādā, lai šo vadāmību uzlabotu. Brīvo lādiņnesēju koncentrāciju deģenerētā ZnO var pielāgot, kontrolējot dopantu veidu un to daudzumu vai veidojot punktveida defektus. Papildus radīto elektronu daudzuma izmaiņa nodrošina arī ZnO plazmonisko nanodaļiņu infrasarkanās gaismas absorbcijas modulēšanas funkciju. Pārslēdzama vai pasīva infrasarkanā starojuma absorbcija metālu oksīdu materiālos ir īpaši svarīga viedajām logu ierīcēm enerģijas pārvaldībai ēkās.

Brīvo lādiņnesēju koncentrāciju metālu oksīdu pusvadītāju materiālos iespējams palielināt, izmantojot fotodopēšanu. Šajā procesā nanodaļiņu suspensijas tiek disperģētas dažādās fotoģenerēto caurumu ķērāju vidēs (etanolā, butanolā u. c.). Ultravioletās gaismas vai citas gaismas starojuma ietekmē (kur starojuma enerģija ir lielāka nekā pusvadītāja materiāla aizliegtās zonas platums) tiek fotoģenerēti caurumu un brīvo elektronu pāri. Spirtu klātbūtnē ierosinātie caurumi tiek aizvākti, kas rada brīvo elektronu uzkrāšanos vadāmības zonā. Diemžēl līdz šim šī metode nav devusi iespēju iegūt nanodaļiņas ar paliekošu fotodopēšanas efektu. Normālos apstākļos fotodopētie nanokristāli, pakļaujoties gaisa vai citu oksidējošu vielu klātbūtnei, zaudē uzkrātos brīvos elektronus, kas izraisa vadāmības samazināšanos. Promocijas darbā pirmo reizi demonstrēts, kādos gadījumos tomēr iespējama apkārtējā gaisa atmosfērā noturīga fotodopēšana.

Brīvie lādiņnesēji svarīgi arī magnētisko īpašību modulācijai ZnO bāzētos atšķaidītos magnētiskos pusvadītājos. Ir labi zināms, ka, dopējot cinka oksīdu ar magnētiskiem joniem (tādiem kā kobaltu, niķeli, hromu, mangānu, dzelzi u. c.), iespējams iegūt atšķaidītus magnētiskos pusvadītāju oksīdus, kuros delokalizētie valences zonas vai vadāmības zonas lādiņnesēji cinka oksīda materiālā mijiedarbojas ar magnētisko dopantu lokalizēto spinu. Pielāgojot dopantu un to daudzumu, ir iespējams mainīt materiāla magnetooptiskās un magnetoelektriskās īpašības. Vājā feromagnētiskā mijiedarbība, ko iespējams iegūt cinka osīdu materiāliem, sniedz iespēju tos izmantot elektrisko ierīču un atmiņas nesēju izveidē. Ņemot vērā to, ka magnētisko jonu lokalizētais spins mijiedarbojas ar vadāmības zonas

brīvajiem lādiņnesējiem, tiek izvirzīta hipotēze, ka, mainot cinka oksīda zonu struktūrā esošo brīvo elektronu koncentrāciju, iespējams mainīt/pielāgot iegūstamo nanodaļiņu magnētiskās īpašības. Šī iemesla dēļ darbā veikta ar pārejas metāliem un Ga^{3+} kodopētu cinka oksīda nanodaļiņu sintēze. Gallija jons darbojas kā donoru grupas elements, radot papildu brīvos elektronus vadāmības zonā, kas dod iespēju magnētisko spinu mijiedarbībai.

Viennozīmīgi skaidrs, ka, modificējot cinka oksīda struktūru ar galliju un/vai kādu pārejas metālu, tiek mainītas arī iegūtā parauga optiskās un magnētiskās īpašības. Fotodopētu metālu oksīdu brīvo lādiņnesēju koncentrācijas izmaiņa visspilgtāk novērojama kā absorbcijas pieaugums infrasarkanā spektra apgabalā. Iespēja kontrolēt absorbciju iegūtajiem nanokristāliem liecina par papildu iespējām iegūt materiālus ar vēlamajām optiskajām īpašībām.

Promocijas darba mērķi

Iegūt deģenerētus (dopējot ar Ga^{3+}) ZnO nanokristālus ar augstu brīvo elektronu koncentrāciju un gaismas absorbciju infrasarkanā spektra daļā, kā arī izpētīt brīvo lādiņnesēju ietekmi uz pārejas metāla (Fe^{3+}, Ni^{2+} vai Mn^{2+}) dopēta ZnO magnētiskajām īpašībām.

Mērķa sasniegšanai darbā veicamie uzdevumi

- Izmantojot solvotermālo sintēzes metodi, veikt ZnO nanokristālu sintēzi un dopēšanu.
- Izpētīt solvotermālās sintēzes vides ietekmi uz materiālu kristālisko fāžu tīrību, donoru grupas dopanta koncentrāciju un novietojumu ZnO kristālrežģī.
- Izpētīt dopantu ietekmi uz ZnO īpašībām.
- Formulēt brīvo lādiņnesēju veidošanās nosacījumus Ga^{3+} dopētā ZnO.

Darba zinātniskā nozīme

Formulēti brīvo lādiņnesēju veidošanās nosacījumi un to ietekme uz optiskajām un magnētiskajām īpašībām ar solvotermālo metodi sintezētos ZnO nanokristālos.

Darba praktiskā nozīme

Izstrādātie dopētie ZnO nanokristālu materiāli ar modificējamām un pielāgojamām optiskajām, magnētiskajām īpašībām var tikt izmantoti gudrajos logos ar regulējamu infrasarkano caurlaidību enerģijas menedžmentam ēkās. Materiāli izmantojami arī elektronikā, vadošu caurspīdīgu pārklājumu izgatavošanai, sensoru materiālos, dažādu optisko materiālu izveidē u. c. To lietojums ir atkarīgs no ķīmiskajām un fizikālajām īpašībām, kas savukārt atkarīgas no donoru grupas dopanta koncentrācijas un novietojuma režģī, citu punktveida defektu klātbūtnes un koncentrācijas, kā arī no nanokristālu izmēra un formas.

Darbā aizstāvamās tēzes

1. Izmantojot solvotermālo sintēzes metodi pie fiksētām metālu Ga:Zn sāļu attiecībām, reducējošos sintēzes apstākļos iespējams iegūt Ga-ZnO nanokristālus ar lielāku dopējuma pakāpi.
2. Ar ultravioleto (UV) gaismu apstarojot Ga-ZnO nanokristālu dispersijas fotoģenerēto caurumu ķerošā vidē, iespējams palielināt brīvo elektronu koncentrāciju materiālos.
3. Atšķaidītajos magnētiskajos oksīdu pusvadītāju nanokristālos magnētiskās īpašības iespējams pārveidot, mainot punktveida defektu koncentrāciju.

Darba aprobācija

Publikācijas

1. A. Šutka, A. Zukuls, R. Eglītis, T. Käämbre, M. Kook, S. Vlassov, K. Rubenis, R. Ignatans, Stronger Reductive Environment in Solvothermal Synthesis Leads to Improved Ga Doping Efficiency in ZnO Nanocrystals and Enhanced Plasmonic Absorption. Phys. Status Solidi A. 2019, 216, (22), 1–5, doi:10.1002/pssa.201900335.
2. A. Zukuls, R. Eglītis, T. Käämbre, M. Kook, V. Kisand, M. Maiorov, R. Ignatans, R. F. Duarte, M. Järvekülg, A. Šutka, Magnetic and Optical Properties in Degenerated Transition Metal and Ga Co-substituted ZnO Nanocrystals. Journal of Alloys and Compounds. 2019, 805, (15), 1191–1199, doi:10.1016/j.jallcom.2019.07.197.
3. A. Zukuls, R. Eglītis, T. Käämbre, R. Ignatans, K. Šmits, K. Rubenis, D. Začs, A. Šutka, Permanent photodoping of plasmonic gallium-ZnO nanocrystals. Nanoscale. 2020, 12, 6624–6629, doi.org/10.1039/D0NR01005G.

Patents

P-19-57 Andris Šutka, Anzelms Zukuls, Raivis Eglītis. Paņēmiens deģenerētu oksīdu pusvadītāju elektriskās vadāmības paaugstināšanai. Iesniegts 06.11.2019.

Dalība konferencēs

1. M. Seņko, I. Bite, A. Zukuls, A. Spustaka, K. Roze, K. Šmits, L. Grigorjeva, Neaktivēta un aktivēta ZnO nanodaļiņu sintēze un to īpašību izpēte. Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas Institūta 35. zinātniskā konference, Rīga, Latvija, 22.–24. februāris, 2019.
2. R. Eglītis, A. Šutka, A. Zukuls, R. Viter, A Study of the TiO_2 Photochromic Response Kinetics in Different Solvents. 6th NanoToday Conference: Book of Abstracts, Portugāle, Lisbon, 16.–20. jūnijs, 2019.
3. Zukuls, A. Šutka, Permanent photodoping of ZnO nanoparticles. Particle Based Materials Symposium 2019: Conference Thesis, Vācija, Ulm, 26.–27. septembris, 2019.

4. R. Eglītis, A. Šutka, A. Zukuls, R. Viter, Photochromic Properties of TiO_2. 60th International Scientific Conference "Materials Science and Applied Chemistry": Book of Abstracts, Latvija, Rīga, 24.–24. oktobris, 2019.
5. R. Dūrena, I. Bite, A. Spustaka, A. Zukuls, Neaktivēta un ar Li-aktivēta ZnO ieguve un īpašību salīdzinājums. Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas Institūta 36. zinātniskā konference, Rīga, Latvija, 11.–13. februāris, 2020.
6. Zukuls, A. Šutka, R. Eglītis, Permanent photodoping of Ga doped ZnO nanoparticles. No: 16th Zsigmondy colloquium – Soft Colloids, Vācija, Dusseldorf, 9.–11. marts, 2020.
7. R. Eglītis, A. Šutka, A. Zukuls, Synthesis and photochromic properties of Nb-doped TiO_2 colloidal nanoparticles. 16th Zsigmondy colloquium – Soft Colloids, Vācija, Dusseldorf, 9.–11. marts, 2020.

LITERATŪRAS APSKATS

Modificējot pusvadītāju oksīdus ar akceptoru un/vai donoru grupu elementiem, kā arī pārejas metāliem, rodas iespēja radīt jaunus materiālus ar nebijušām īpašībām un lietojumu. Deģenerēti metālu oksīdu nanokristāli ar augstu brīvo lādiņnesēju koncentrāciju, kuriem piemīt plazmonu absorbcija infrasarkanajā spektra apgabalā un zema gaismas absorbcija redzamajā spektra apgabalā, ir īpaši svarīgi gudrajos logos ēku enerģijas menedžmentam. Infrasarkanās gaismas absorbcija oksīdu pusvadītājos lielā mērā ir atkarīga no struktūrā esošo brīvo elektronu daudzuma. Veicot brīvo elektronu koncentrācijas kontrolētu palielināšanu vai samazināšanu, iespējams modulēt šo nanokristālu absorbciju infrasarkanajā apgabalā [1]. Lielākās pūles vēl joprojām tiek veltītas lādiņnesēju koncentrācijas palielināšanai deģenerēto pusvadītāju materiālos, kas dod iespēju iegūt materiālus ar augstāku veiktspēju. Arī spintronikas ierīces, atmiņas čipi un bloki ieguvumu gūst no atšķaidītajiem magnētiskajiem pusvadītāju materiāliem, kuros magnētiskā mijiedarbība palielināta, ievadot donora dopantus [2].

Arī cinka oksīda plazmoniskie nanokristāli, dopēti ar dažādiem donoru dopantiem, lietojumu varētu rast viedo logu izveidē, kur, balstoties uz nanokristālu īpašībām, iespējams pielāgot gaismas absorbciju plašā infrasarkanās gaismas spektra apgabalā. Plazmonisko metālu oksīdu materiālu virsmas plazmonu rezonanses novietojumu iespējams kontrolēt vai pat izslēgt, mainot dopantu veidu, dopējuma pakāpi, sadalījumu nanokristālā, elektronu blīvumu daļiņās vai daļiņu formu un lielumu. Spēja pielāgot gaismas absorbciju rada interesi par metālu oksīdu nanokristāliem un to lietojumiem ķīmiskajos sensoros un biosensoros telekomunikācijās, optikā un fotonikā [3]–[5].

Darba literatūras apskatā liela uzmanība pievērsta ZnO materiālu sintēzes metodēm. Literatūras apskatā minētās ZnO nanokristālu sintēzes metodes iespējams iedalīt trīs grupās: (1) fizikālās metodes (piemēram, malšana ar augstas enerģijas lodēm, uznešana ar pulsējošo lāzeru, lāzera ierosināta pirolīze, izmidzināšanas uzliesmošanas pirolīze, elektroizsmidzināšana); (2) bioloģiskās metodes (piemēram, mikroorganismu veicināta intracelulārā vai ekstracelulārā sintēze); (3) ķīmiskās metodes (piemēram, sola-gela sintēze, mikroemulsiju sintēze, hidro-/solvo- termālā sintēze, poliolu sintēze, ķīmisko tvaiku sintēze). Šajās sintēzēs iegūto ZnO nanokristālu produktu daudzveidība ir pārsteidzoša un dažāda, tādēļ katra no šīm metodēm ir savā ziņā unikāla, kas padara šīs metodes par specifiskām noteiktu produktu iegūšanai. Viena no izplatītākajām metodēm ZnO nanokristālu sintēzē ir solvotermālā (hidrotermālā, ja sintēzes vide ir ūdens) metode. Solvotermālās sintēzes metodes priekšrocība ir spēja iegūt pulverveida metālu oksīdu nanokristālus ar kontrolētām kristālu īpašībām, mainot spiedienu, temperatūru un superkritiskā vai tuvu superkritiskajam stāvoklim esošo šķīdinātāja īpašības [6].

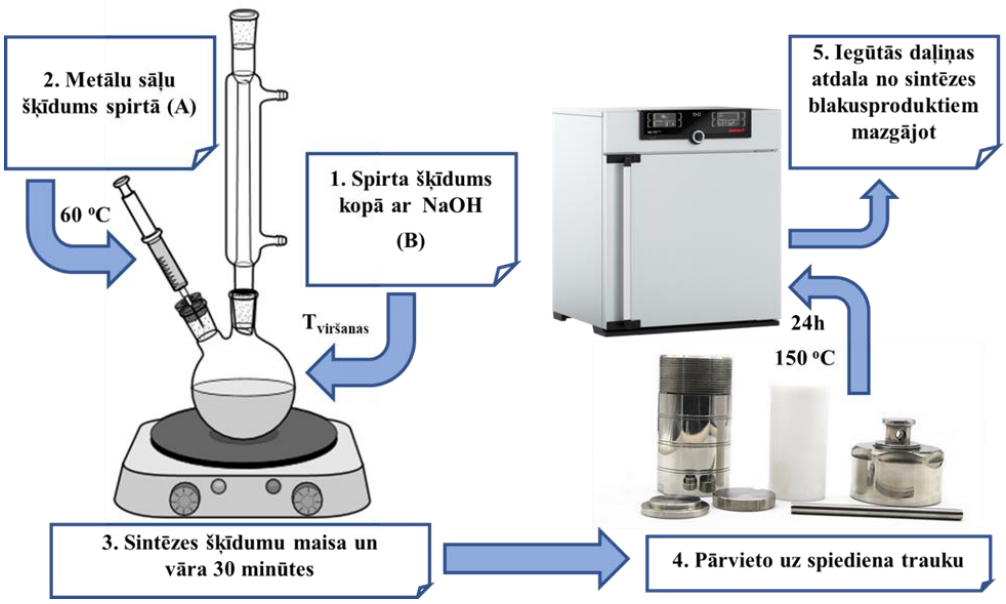
Metālu oksīdu pusvadītājos pie zemām dopantu koncentrācijām brīvie lādiņnesēji ir lokalizēti diskrētos piemaisījumu līmeņos, taču pie pietiekami augstas koncentrācijas lādiņnesēji delokalizējas, veidojot donoru/akceptoru saites nevis diskrētus enerģijas līmeņus. Brīvo lādiņnesēju veidošanās materiālos tiek panākta, veicot: (1) iekšējo dopēšanu – veidojot režģa vakances; (2) ārējo aliovalento aizvietošanas dopēšanu; (3) ārējo

starpmezglu dopēšanu. Lai iegūtu deģenerētu oksīdu, defekti jākompensē ar elektroniem vai caurumiem. Dinamiskais līdzsvars starp defektu aktivāciju un kompensāciju oksidēšanās-reducēšanās rezultātā nosaka brīvo elektronu īpašības [7].

Fotoķīmiskā uzlādēšana jeb fotodopēšana ir kļuvusi par universālu metodi elektronu blīvuma dinamiskai modulēšanai. Ilgstošāka koloidālu ZnO nanokristālu apstarošana UV gaismā veicina vadāmības zonas elektronu uzkrāšanos. Fotodopēto koloīdu pakļaujot oksidējošai videi, notiek vadāmības zonā uzkrāto elektronu neitralizēšana, kas atgriež materiālu sākotnējā stāvoklī [7], [8].

METODISKĀ DAĻA

Paraugu iegūšana šajā darbā veikta, izmantojot solvotermālo sintēzes motodi, kas shematiski parādīta 1. attēlā. ZnO augšana hidrotermālās sintēzes brīdī, kad $pH \geq 12$, tiek veicināta, pateicoties $Zn(OH)_4^{2-}$ un Na^+ kompleksa izveidei. Tetrahidroksocinkāta jons ir atbildīgs par ZnO polāro plakņu augšanu un kristālu veidošanos.



1. att. Sintēzes gaitas un aprīkojuma shematisks attēls.

Kad spiediena reaktori ir atdzisuši, iegūtie pulveri un šķīdumi trīs reizes tiek centrifugēti, dekantēti un mazgāti, izmantojot metanolu un centrifugēšanu. Iegūtās daļiņas tiek žāvētas istabas temperatūrā gaisa atmosfērā.

Veiktie pētījumi iedalāmi četrās daļās, kas ļauj labāk izprast darba virzību. Pirmā daļa ietver ar dažādu gallija saturu dopētu ZnO nanokristālu sintēzi metanolā un to īpašību izpēti.

Otrajā daļā veikta ar galliju dopēta ZnO sintēze ar fiksētu jonu attiecību dažādos šķīdinātājos (spirtos). Pētījumu laikā noteikta šķīdinātāju un dažādu reducējošu vielu ietekme uz delokalizēto elektronu koncentrāciju.

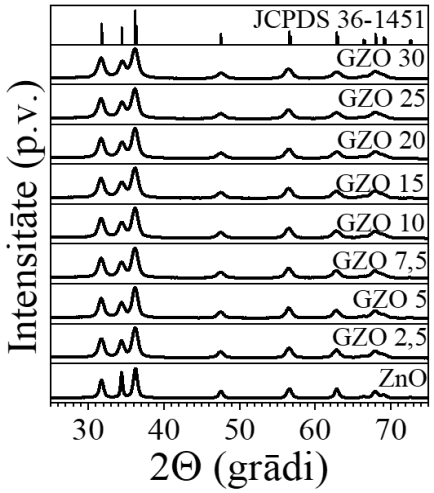
Trešajā daļā veikta deģenerēto ZnO pusvadītāju nanokristālu īpašību modificēšana, izmantojot fotodopēšanu. Procesa laikā notiek daļiņu dispersiju pakļaušana UV gaismas starojuma iedarbībai. Paraugi tiek ievietoti ar teflona septu slēgtās stikla pudelītēs (lai izvairītos no skābekļa piekļuves apstarojamam paraugam fotodopēšanas laikā).

Ceturtajā daļā ZnO nanokristāli tiek kodopēti ar pārejas metālu (Me = Mn, Fe vai Ni), kā arī galliju pie fiksēta Me jonu daudzuma. Pārejas metālu ievadīšana ZnO kristālrežģī tiek veikta, lai iegūtu atšķaidītus magnētiskos pusvadītājus. Gallija pievienošana ZnO materiāliem tiek pamatota ar to, ka Ga^{3+} jonu klābūtne varētu veicināt delokalizēto elektronu veidošanos, kas nodrošinātu magnētisko īpašību izmaiņu.

REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

1. Ga dopēta ZnO sintēze metanolā

Šajā apakšnodaļā izklāstīts metanola šķīdumā sintezēto ar galliju dopēto ZnO (GZO) paraugu raksturojums. Ar dažādu gallija saturu dopētu ZnO pulveru rentgenogrammas redzamas 2. attēlā. Ievadītais nominālais gallija daudzums ZnO ir 0 mol %; 2,5 mol %; 5,0 mol %; 7,5 mol %; 10 mol %; 15 mol %; 20 mol %; 25 mol % un 30 mol %. Iegūtās rentgenogrammas atbilst ZnO (*JCPDS 36-1451*) vurcīta kristāliskai fāzei ar simetrijas grupu $P6_3mc$. Attiecīgie režģa parametri pie 2θ = 31,8° (100), 34,5° (002), 36,3° (101), 47,6° (102), 56,6° (110), 62,9 (103), 68,0 (112) un 69,1 (201). 2. attēlā redzams, ka, palielinot gallija saturu ZnO nanokristālos, ir novērojama kristalītu un daļiņu izmēra samazināšanās, par ko liecina maksimumu augstuma samazināšanās un platuma palielināšanās. Šīs maksimumu formas izmaiņas ir saistītas ar defektu veidošanos ZnO kristālrežģī, ko veicina gallija jonu klātbūtne – Ga^{3+} jona izmērs ir nedaudz mazāks nekā Zn^{2+} jona izmērs.



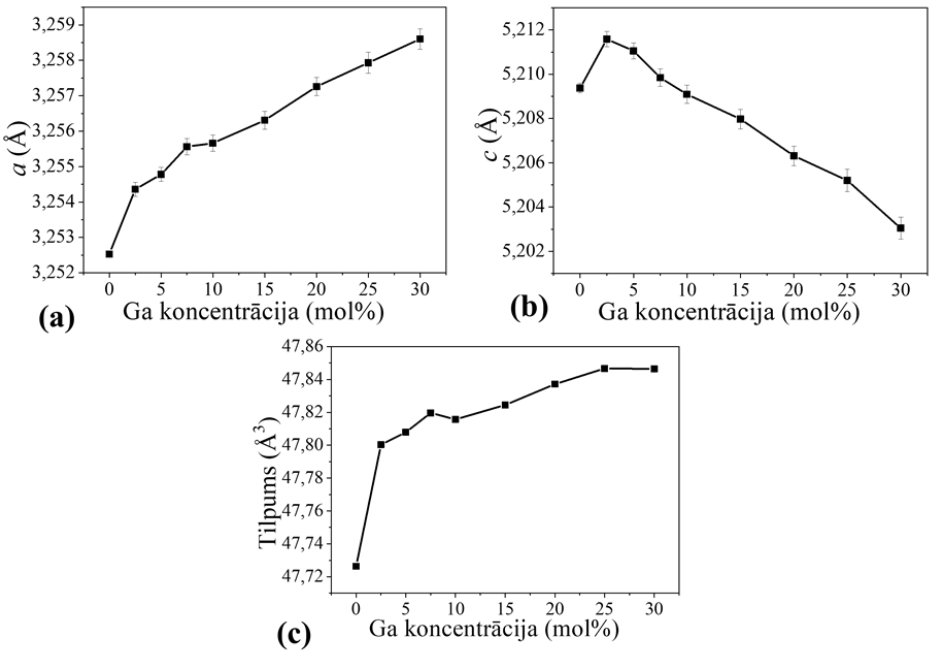
2. att. Rentgenfāžu analīzes rezultāti paraugiem ar dažādu gallija dopējuma pakāpi.

Rietvelda un rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas aprēķinu rezultāti ir apkopoti 1. tabulā. Kā redzams pēc kristalītu izmēru aprēķiniem, gallija ievadīšana sistēmā samazina daļiņu izmēru gan *a* un *b* (100 un 010), gan *c* (001) asu virzienos. Palielinoties ievadītā gallija daudzumam, novērojama mikro spriegumu veidošanās. Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas rezultātu apkopojumā ir redzams, ka iegūtajos nanopulveros ir atrodami Ga^{3+} joni. Palielinot šo dopējuma pakāpi, ir novērojams, ka dopējuma efektivitāte pakāpeniski samazinās no 80 % ar 2,5 mol % gallija dopēta ZnO gadījumā līdz 23,33 % ar 30 mol % gallija dopēta ZnO gadījumā. 3. attēlā (a)–(c) ir skaidri redzama gallija satura palielināšanās ietekme uz kristālrežģa parametriem. Palielinoties *a* un *b* režģa parametram un samazinoties *c* režģa parametram, rezultējošais elementāršūnas tilpums ($Å^3$) palielinās.

1. tabula

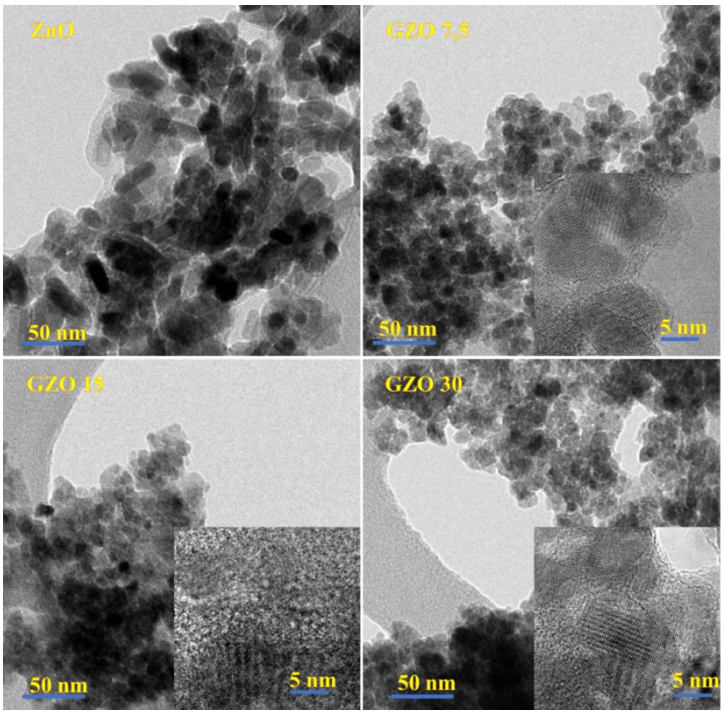
Rietvelda metodes un rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas iegūto aprēķinu apkopojums ar dažādu Ga^{3+} jonu daudzumu dopētiem ZnO nanokristāliem

Nominālais Ga daudzums, mol %	**Kristalītu izmēri**		**Mikro spriegumi**	**Metālu jonu attiecība**		**Dopējuma efektivitāte, %**
	***d*(100), nm**	***d*(001), nm**	$\sqrt{k2}$	**Ga, %**	**Zn, %**	
0	19,96 ± 0,16	69,80 ± 1,50	0,0024	–	100,0	–
2,5	14,72 ± 0,13	23,96 ± 0,33	0,0049	2,0	98,0	80,00
5,0	15,08 ± 0,13	21,01 ± 0,26	0,0050	3,5	96,5	70,00
7,5	14,30 ± 0,14	19,87 ± 0,27	0,0060	3,8	96,2	50,67
10	14,33 ± 0,14	19,80 ± 0,28	0,0063	4,4	95,6	44,00
15	13,25 ± 0,13	18,00 ± 0,25	0,0066	5,4	94,6	36,00
20	14,49 ± 0,16	20,30 ± 0,32	0,0077	5,7	94,3	28,50
25	14,65 ± 0,19	20,73 ± 0,40	0,0089	6,7	93,3	26,80
30	13,52 ± 0,16	19,60 ± 0,35	0,0087	7,0	93,0	23,33



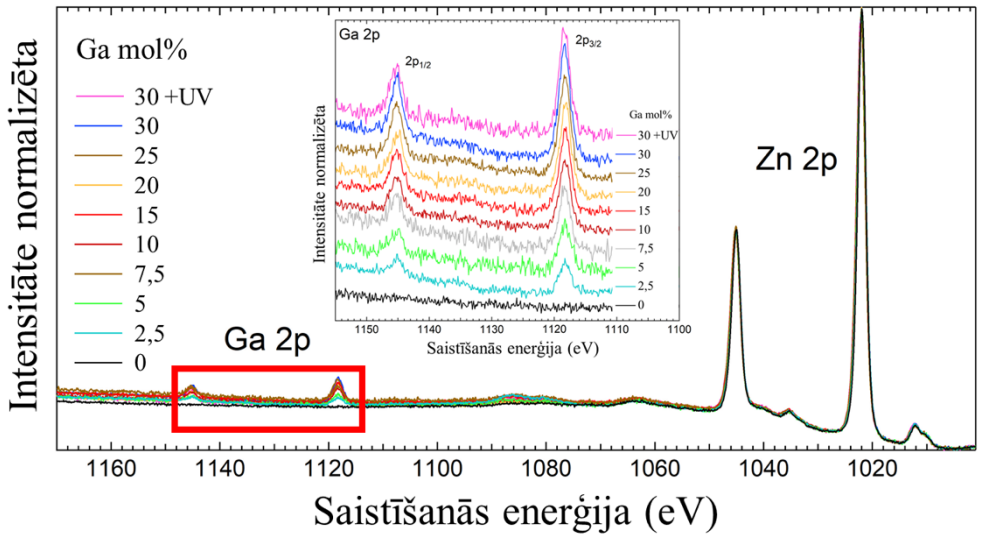
3. att. Pamatrežģa parametru izmaiņa ZnO, paaugstinot Ga^{3+} jonu saturu (a) *a* ass virzienā, (b) *c* ass virzienā un (c) pamatrežģa tilpuma izmaiņa.

4. attēlā redzami transmisijas elektronu mikroskopijas (TEM) pētījumi. Redzams, ka metanolā sintezēto ZnO daļiņu izmērs samazinās, palielinoties gallija daudzumam paraugos. Kristālu izmēra samazināšanās apstiprina novērojumus rentgenogrammās. Tīra ZnO nanokristāli ir ar diametru aptuveni 20 nm un garumu līdz pat 50 nm. Palielinot Ga^{3+} jonu daudzumu, daļiņu izmērs sarūk, to garums sasniedz tikai 10–20 nm (4. att.).



4. att. Transmisijas elektronu mikroskopijas attēli ZnO un ar Ga dopētiem paraugiem pie dažādām (0 mol %, 7,5 mol %, 15 mol % un 30 mol %) nominālajām gallija koncentrācijām.

No Ga 2p saistīšanās enerģijas līnijām (5. att.), kas iegūtas pie vienādām Zn 2p intensitātes vērtībām, ir saskatāma gallija daudzuma izmaiņa paraugos. Ir novērojams, ka, palielinot gallija daudzumu ZnO nanokristālos, pieaug arī intensitāte Ga 2p saistīšanās enerģijas līnijām. No līniju integrālajiem laukumiem tika aprēķināts gallija saturs ZnO nanokristālos (1. tab.). Palielinot gallija nominālo daudzumu sintēzes laikā līdz 30 mol %, ZnO struktūrā iespējams iekļaut līdz 7 % Ga^{3+}. Veicot iegūto datu analīzi, ir secināms, ka veidojas viena kristāliskā fāze, kas ietver Ga^{3+} jonus. Papildu kristālisko fāžu veidošanās netiek novērota. Daļiņu izmērs samazinās, palielinoties gallija saturam.

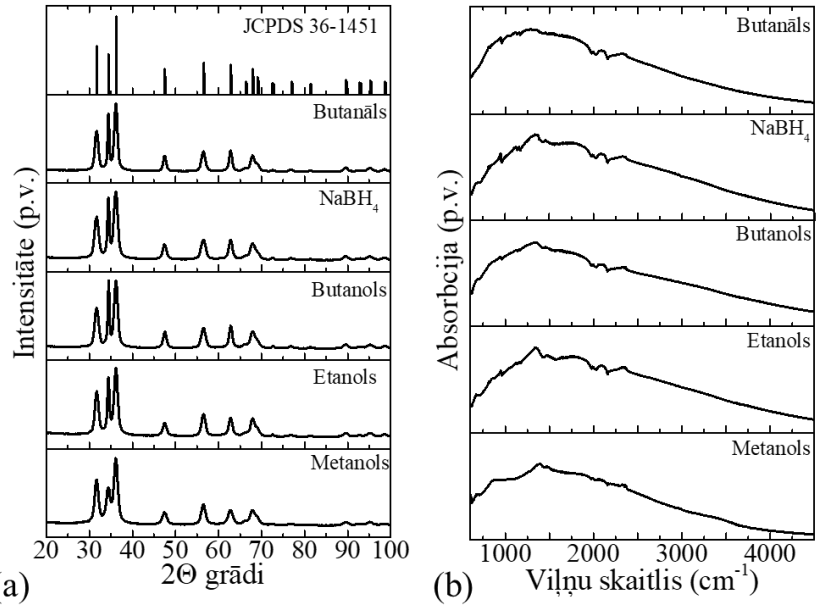


5. att. Ga 2p cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas spektri dažādiem ar Ga dopētiem ZnO paraugiem, kas normalizēti pie vienādām Zn 2p intensitātes vērtībām.

2. Šķīdinātāju un piedevu ietekme uz gallija dopētu cinka oksīda nanokristālu īpašībām

Solvotermālās sintēzes procesā iegūti gallija dopēti cinka oksīda (Ga-ZnO vai GZO) nanokristāli dažādos šķīdinātājos. Kā šķīdinātāji tika izmantoti metanols, etanols vai etanola-butanāla maisījumi kopā ar reducējošajiem aģentiem butanālu vai $NaBH_4$. Gallija daudzums GZO sistēmā tika fiksēts līdz noteiktam daudzumam, proti, 10 mol %.

Rentgenfāžu analīzes rezultāti iegūtajiem paraugiem uzrāda vurcīta kristāliskās fāzes veidošanos, kas atbilst *JCPDS 36-1451* ZnO kristāliskajai struktūrai (6. att. (a)). Lai pārliecinātos par nanokristālu tīrību (no organiskajiem piemaisījumiem), paraugiem tika reģistrēti pavājinātas pilnīgās atstarošanas – Furjē transformācijas infrasarkanās spektroskopijas (PPA-FTIS) spektri. Mērījumu rezultāti apkopoti 6. attēlā (b), veicot to analīzi, secināms, ka spektros nav novērojami organisko grupu absorbcijas joslu maksimumi, kas apstiprina paraugu tīrību. Raksturīgās Zn-OH grupas svārstības ir novērojamas pie 1450 cm^{-1}, kas liecina, ka -OH grupas veidojas uz ZnO nanodaļiņu virsmas. Hidroksilgrupu veidošanās ir sagaidāma un vēlama ZnO augšanas nodrošināšanai.

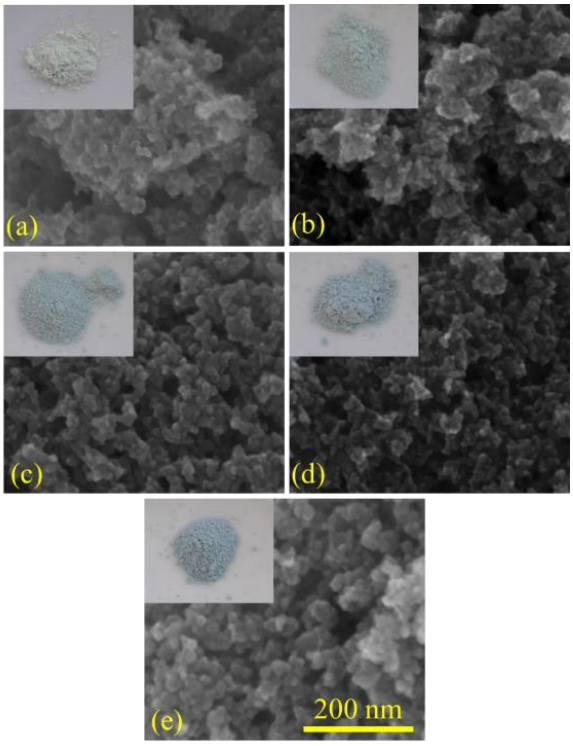


6. att. Dažādos šķīdinātājos sintezēto $Zn_{0,9}Ga_{0,1}O$ paraugu: (a) rentgenstaru difrakcijas analīzes; (b) PPA-FTIS spektri.

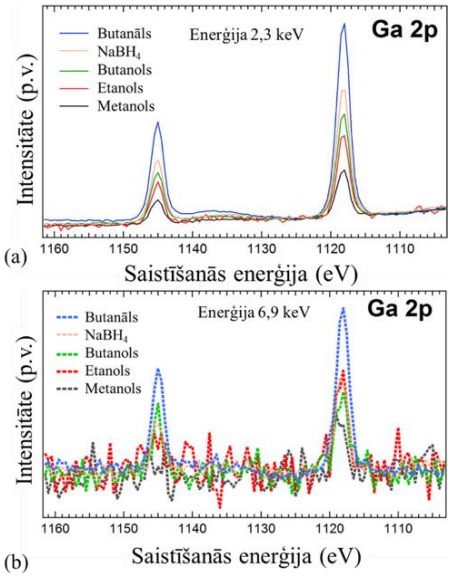
Skenējošās elektronu mikroskopijas (SEM) rezultāti apkopoti 7. attēlā. Katram SEM attēlam pievienots arī sintēzes produkta fotoattēls. Kā redzams SEM attēlos, daļiņu izmērs ir aptuveni 15 nm. Kopējais daļiņu izmēra sadalījums ir ļoti līdzīgs visā parauga tilpumā. Šiem nanopulveriem ir novērojama atšķirīga nokrāsa, kas mainās no dzeltenpelēkas uz pelēcīgi zilu. Krāsas izmaiņa ir saistīta ar gallija ievietošanos cinka oksīda kristālrežģī, kas kristālu augšanas procesa laikā ir vēlama.

Apskatot Ga 2p normalizētos spektrus (8. att. (a)) pie 1118 eV (Ga $2p_{3/2}$) un 1145 eV (Ga $2p_{1/2}$), redzams, ka dažādās vidēs sintezētie $Zn_{0,9}Ga_{0,1}O$ nanokristāli ir ar dažādu Ga^{3+} saturu. Sintēzes efektivitāti iespējams kontrolēt, mainot šķīdinātāju un tam pievienoto

reducējošo vielu (butanālu vai $NaBH_4$). Apskatot 8. attēlu (b), kurā uzrādīts cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas spektrs tikai dziļākos nanodaļiņu apgabalos, secināms, ka gallijs ir arī nanodaļiņu iekšienē, kas parāda, ka ir notikusi Ga^{3+} jonu izkliede ZnO nanodaļiņu tilpumā.



7. att. Skenējošās elektronu mikroskopijas rezultāti $Zn_{0,9}Ga_{0,1}O$ sistēmām, kas iegūtas dažādās vidēs: (a) metanolā; (b) etanolā; (c) n-butanolā; (d) $NaBH_4$; (e) butanālā.

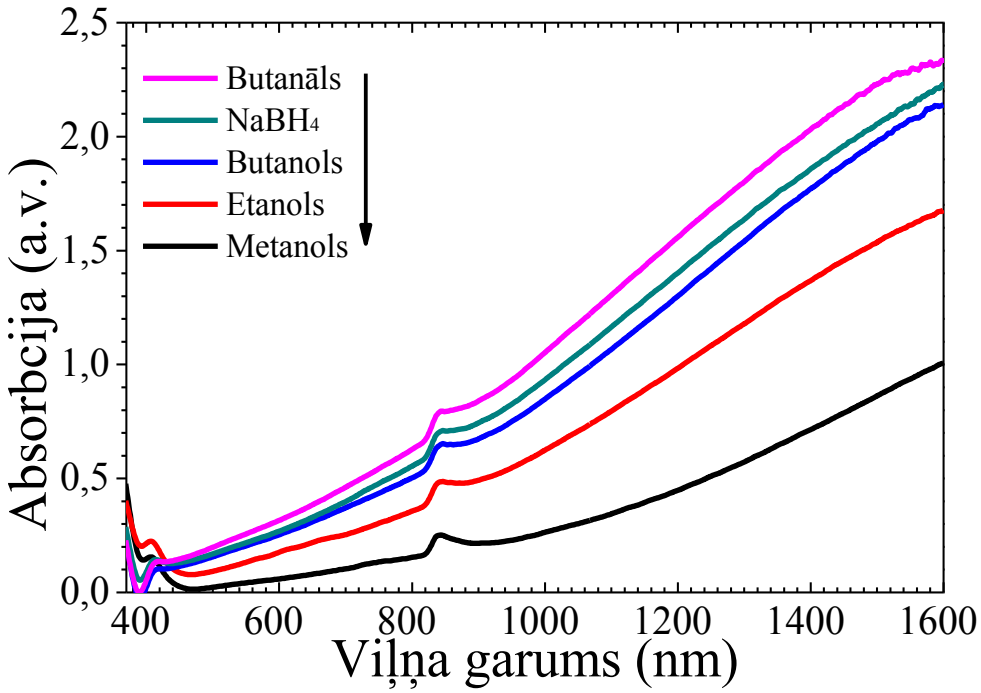


8. att. Cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas rezultāti Ga 2p maksimumiem, kas iegūti no dažādās vidēs sintezētu $Zn_{0,9}Ga_{0,1}O$ nanokristālu paraugiem (normalizēts pret vienādu Zn 2p augstumu): (a) pie 2,3 keV (neelastīgo elektronu vidējais brīvās kustības ceļa garums 23 Å); (b) pie 6,9 keV (neelastīgo elektronu vidējais brīvās kustības ceļa garums 82 Å).

Optiskās absorbcijas spektri dažādos šķīdinātājos iegūtajam $Zn_{0,9}Ga_{0,1}O$ apkopoti 9. attēlā. Kā redzams, visiem gallija dopētajiem paraugiem ir novērojama plazmonu rezonanses absorbcija infrasarkanajā spektra diapazonā. Brīvo elektronu klātbūtne vadāmības zonā izsauc novērojamo absorbciju, kuras cēlonis ir brīvo elektronu veidošanās, gallijam aizvietojot cinku. Aizvietošanās rezultātā veidojās brīvie elektroni, kas veido režģa elektroneitralitāti pēc šāda vienādojuma:

$$Ga_2O_3 \rightarrow 2Ga_{Zn}^{\bullet} + 2e^{-} + 2O_O^X + \frac{1}{2}O_2 \uparrow . \qquad (1.)$$

Dažādos šķīdinātājos sintezēto $Zn_{0,9}Ga_{0,1}O$ paraugu infrasarkanā absorbcija pieaug šādā rindā: metanols < etanols < butanols. Paraugi, kuriem pievienots $NaBH_4$ vai butanāls, uzrāda intensīvāku absorbciju infrasarkanajā spektra diapazonā. Dažādo spirtu un piedevu iedarbība uz absorbcijas izmaiņām, iespējams, ir skaidrojama ar mainīgo reducēšanas spēju. Lai pārbaudītu, vai reducējošie apstākļi ietekmē absorbcijas izmaiņu, sintēzes laikā tika pievienots $NaBH_4$ vai butanāls, kas ir spēcīgi reducētāji. Ņemot vērā defektu ķīmijas 1. vienādojumu, ir redzams, ka, lai uzlabotu gallija aizvietošanās iespējas, nepieciešamas no sintēzes vides efektīvi "savākt" lieko skābekli. Šajā gadījumā, spriežot pēc rezultātiem, reducējošāki sintēzes vides apstākļi spēj nodrošināt gallija veiksmīgāku ievietošanos ZnO kristālrežģī.



9. att. Optiskais absorbcijas spektrs $Zn_{0,9}Ga_{0,1}O$ nanodaļiņām, kas iegūtas dažādās sintēzes vidēs.

Rietvelda, cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas (CRFS) un gaismas absorbcijas aprēķinu rezultāti apkopoti 2. tabulā. No tiem ir secināms, ka, izmantojot dažādus spirtus, iespējams mainīt *a* un *b* elementāršūnu izmērus kristalogrāfisko asu virzienos – režģa parametru attālums palielinās rindā: metanols < etanols < butanols. Elementāršūnas izmēra *c* samazināšanās notiek iepriekš minētās rindas secībā. Garuma/platuma attiecības (*c*/*a*)

iegūtajām nanodaļiņām samazinās, palielinoties ogļūdeņražu virknes garumam spirtos. Iegūtajās nanodaļiņās aprēķināto kristalītu izmēri ir 12–15 nm platumā un 16–63 nm garumā, ko var novērot arī ar skenējošo elektronu mikroskopiju iegūtajos attēlos. Palielinot oglekļa atomu skaitu spirta molekulā, saskatāma arī elementāršūnas tilpuma palielināšanās, kas varētu liecināt, ka palielinās Ga^{3+} jonu daudzums ZnO kristālrežģī. No cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas spektriem tika noskaidrots, ka Ga^{3+} saturs ZnO ir vismaz 2,06 % metanolā sintezēto paraugu gadījumā. Mainot sintēzē izmantotos spirtus, redzama arī gallija daudzuma izmaiņa. Vismazākā gallija koncentrācija novērojama metanolā sintezētajos ZnO paraugos, savukārt vislielākā – ar butanālu sintezētajos paraugos, proti 3,64 %. Ievadot papildu reducējošos aģentus, iespējams dopējuma pakāpi palielināt līdz 7,14 %. Gallija satura izmaiņa korelē ar izmaiņām optiskās gaismas absorbcijas/transmisijas spektros, kā arī ar aizliegtās zonas aprēķiniem.

2. tabula

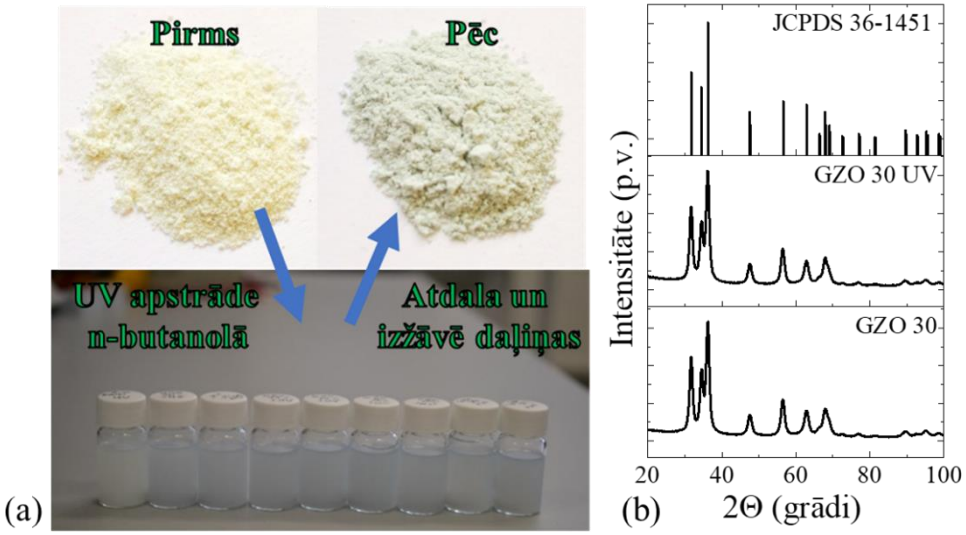
Rietvelda, cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas un gaismas absorbcijas aprēķinu rezultātu apkopojums

Parametri	**Metanols**	**Etanols**	**Butanols**	**$NaBH_4$**	**Butanāls**
***a*, Å**	3,25607	3,2568	3,25887	3,25783	3,25818
Δ*a*, Å	±0,00048	±0,00041	±0,00044	±0,00049	±0,00036
***c*, Å**	5,21024	5,20992	5,20462	5,20591	5,20729
Δ*c*, Å	±0,00085	±0,00073	±0,00077	±0,00085	±0,00066
c*/*a	1,600	1,600	1,597	1,598	1,598
Kristalītu izmērs *d*(100), nm	13,02 ± 0,27	12,44 ± 0,21	12,35 ± 0,22	12,14 ± 0,23	14,62 ± 0,26
Kristalītu izmērs *d*(001), nm	16,27 ± 0,44	31,7 ± 1,30	62,9 ± 6,00	45,3 ± 3,20	54,8 ± 3,90
Tilpums, $Å^3$	47,84	47,86	47,87	47,85	47,87
Dopējuma pakāpe, %	2,06	3,61	3,64	4,54	7,14
Dopējuma efektivitāte, %	20,6	36,1	36,4	45,4	71,4
Aizliegtās zonas platums, eV	3,24	3,25	3,29	3,31	3,32

3. Gallija dopētu cinka oksīda nanokristālu lādiņnesēju kontrole fotodopējot

Metanolā sintezētie ar galliju dopētie cinka oksīda paraugi tika pakļauti fotodopēšanai, kuras laikā iegūtās daļiņas tika disperģētas n-butanolā, un paraugi apstaroti ar UV starojumu. Visiem paraugiem ir novērojama absorbcijas izmaiņa pēc to apstrādes, taču šajā nodaļā uzsvars tiek likts uz 30 mol % galliju dopētu ZnO paraugu (GZO 30), kas uzrāda lielākās

absorbcijas izmaiņas pēc tā fotodopēšanas. Vizuāls atainojums produktam pirms un pēc UV apstrādes parādīts 10. attēlā (a). Salīdzinot UV gaismā apstarotā parauga rentgenogrammu ar neapstarotā parauga rentgenogrammu 10. attēls (b), īpašas izmaiņas netiek novērotas. Arī fotodopētie paraugi pēc apstrādes turpina saturēt vurcīta kristālisko fāzi.



10. att. GZO 30 nanokristāli: (a) GZO pirms un pēc UV apstrādes; (b) rentgenfāžu analīzes rezultāti GZO 30 paraugam pirms un pēc fotodopēšanas caurumus ķerošā vidē.

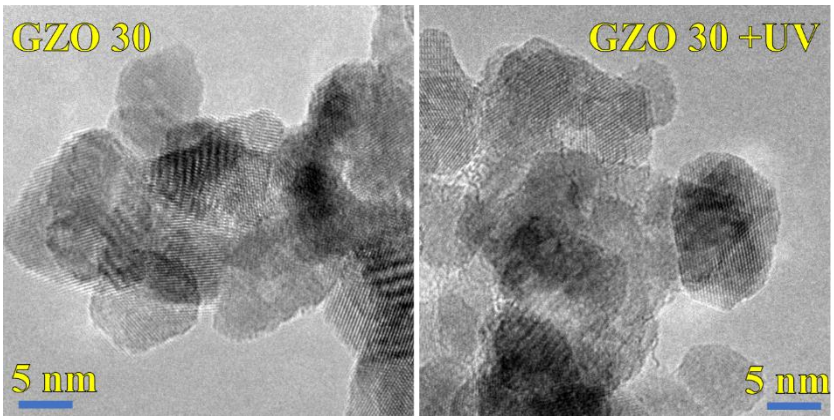
Salīdzinājums starp sintezētu un fotodopētu GZO 30 paraugu Rietvelda aprēķiniem un CRFS pētījumu rezultātiem apkopots 3. tabulā. Gallija saturs paraugos praktiski nav mainījies (nelielās gallija satura izmaiņas varētu būt kļūdas robežās). Kristalītu izmērs apstarotā un neapstarotā paraugā būtiski neatšķiras. Nelielās izmaiņas varētu būt attiecināmas uz daļiņu izmēra nevienmērīgo sadalījumu. Mikro spriegumi apstarotajam paraugam ir nedaudz lielāki nekā neapstarotajam, taču, ņemot vērā nelielās izmaiņas, novērotais pieaugums varētu atrasties kļūdu robežās.

3. tabula

Rietvelda metodes apkopojums ar 30 mol % gallija dopētiem ZnO nanokristāliem un rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas iegūtie aprēķini

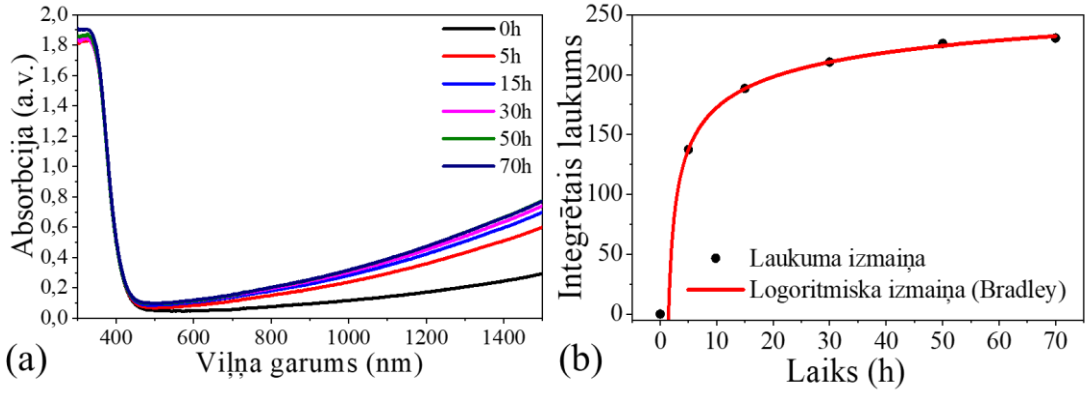
Nominālais Ga daudzums, mol %	**Kristalītu izmēri**		**Mikro spriegumi**	**Metālu jonu attiecība**		**Dopējuma efektivitāte, %**
	***d*(100), nm**	***d*(001), nm**	$\sqrt{k2}$	**Ga, %**	**Zn, %**	
30	13,52 ± 0,16	19,60 ± 0,35	0,0087	7,0	93,0	23,33
30 + UV	14,81 ± 0,20	19,85 ± 0,39	0,0092	6,9	93,1	23,00

Veicot daļiņu izpēti ar TEM, ir redzams, ka daļiņu kopējais izmērs un forma pirms un pēc fotodopēšanas nav mainījušies (11. att.). Apstarotās un neapstarotās daļiņas ir kristāliskas, to izmērs nepārsniedz 10–15 nm.



11. att. TEM attēls GZO 30 paraugiem pirms un pēc fotodopēšanas pie lielākiem palielinājumiem.

Fotodopēšanas kinētika un absorbcijas izmaiņas laikā (12. att. (a)) norāda, ka absorbcijas maksimuma sasniegšanai ir nepieciešamas vizmas 50–70 stundas. Veicot absorbcijas laukuma integrālo aprēķinu 400–1500 nm apgabalā, secināms, ka absorbcijas izmaiņas ir logaritmiskas, kas liecina, ka fotodopēšanas laikā gaismas absorbcijas pieaugums pakāpeniski palēninās, līdz sasniedz piesātinājumu jeb fotoķīmisko līdzsvaru. No logoritmiskās izmaiņas redzams, ka fotodopēšanas procesa sākumā (12. att. (b)) tiek patērēts trauka tilpumā esošais un butanolā izšķīdušais atmosfēras skābeklis, kas kavē fotoķīmiskā procesa sākšanos.



12. att. GZO paraugu absorbcijas kinētika: (a) absorbcijas izmaiņas atkarībā no apstarošanas laika; (b) absorbcijas laukuma (450–1500 nm diapazonā) izmaiņas laikā.

Optiskās gaismas absorbcijas pētījumi 30 mol % Ga dopēta ZnO nanokristāliem redzami 13. attēlā. Tie tika veikti izžāvētam paraugiem pirms un pēc fotodopēšanas un atkārtoti pēc divām un četrām nedēļām pēc paraugu apstarošanas ar UV gaismu un glabāšanas istabas temperatūrā pie atmosfēras spiediena. Paraugu optiskā absorbcija pēc fotodopēšanas palielinās diapazonā 400–1500 nm. Skaitliskai absorbcijas pieauguma novērtēšanai tika aprēķināts parauga absorbcijas integrālais laukums 400–1500 nm apgabalā pirms un pēc fotodopēšanas. Iegūtie rezultāti liecina, ka fotodopēšana palielina infrasarkanās (IS) gaismas absorbciju, visiem paraugiem 400–1500 nm apgabalā ir novērojams absorbcijas laukuma pieaugums 27–58 %. Gaismas absorbcijas palielināšanos infrasarkanajā apgabalā var attiecināt uz lādiņnesēju koncentrācijas pieaugumu nanodaļiņās. Lai izsekotu IS gaismas

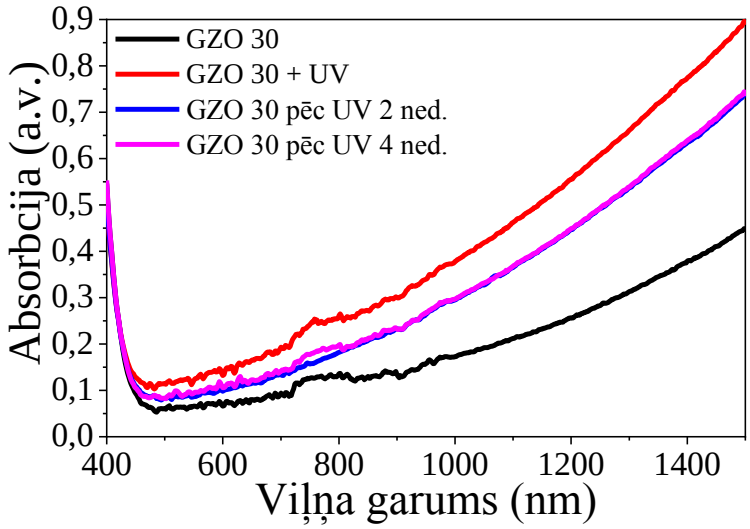
absorbcijas izmaiņām, fotodopētajām GZO nanodaļiņām tika veikti atkārtoti gaismas absorbcijas mērījumi pēc divām un četrām nedēļām. Tika noskaidrots, ka pēc divām nedēļām absorbcija 400–1500 nm diapazonā nedaudz samazinās (notiek relaksācija), taču joprojām ir augstāka par neapstarota parauga jeb references parauga absorbciju. Šie rezultāti liek secināt, ka ar Ga dopētam ZnO izpaužas patstāvīgs apkārtējā vidē stabils fotodopēšanas efekts. Papildu pozitīvais lādiņš, ko kristālrežģī ievieš donora grupas dopants, tiek kompensēts ar dažādiem punktveida defektiem, proti, elektroniem, cinka vakancēm vai skābekli starpmezglu punktos pēc šādiem vienādojumiem:

$$Ga_2O_3 \xrightarrow{ZnO} 2Ga_{Zn}^{\bullet} + 3O_O^X + V_{Zn}^{''}, \quad (2.)$$

$$Ga_2O_3 \xrightarrow{ZnO} 2Ga_{Zn}^{\bullet} + 3O_O^X + O_i^{''}, \quad (3.)$$

$$Ga_2O_3 \xrightarrow{ZnO} 2Ga_{Zn}^{\bullet} + 2O_O^X + \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e^{-}. \quad (4.)$$

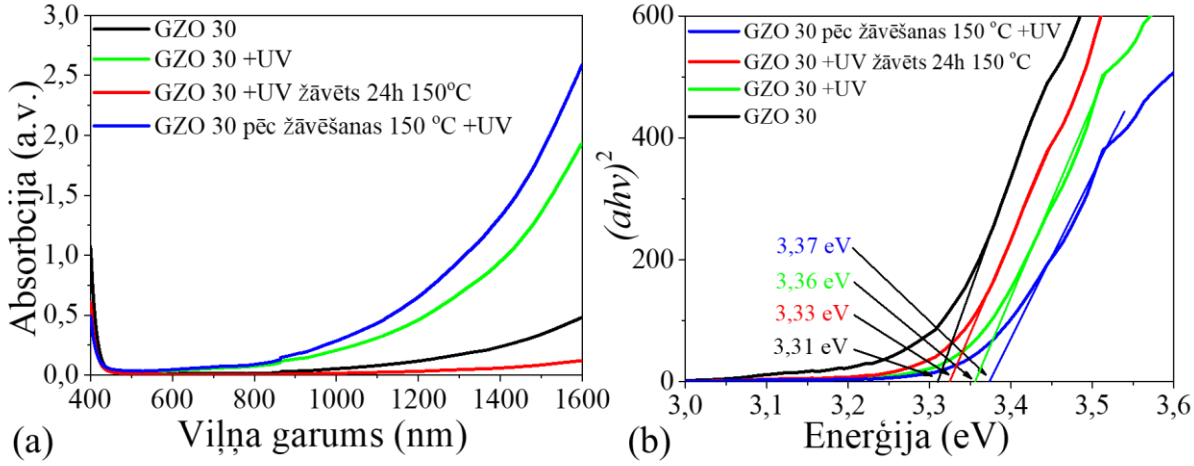
Tikai brīvie elektroni nodrošina vēlamās optiskās īpašības. Fotodopēšanas rezultātā tiek veicināts donora dopanta ienestā pārākumā esošā pozitīvā lādiņa elektronu kompensēšanas mehānisms.



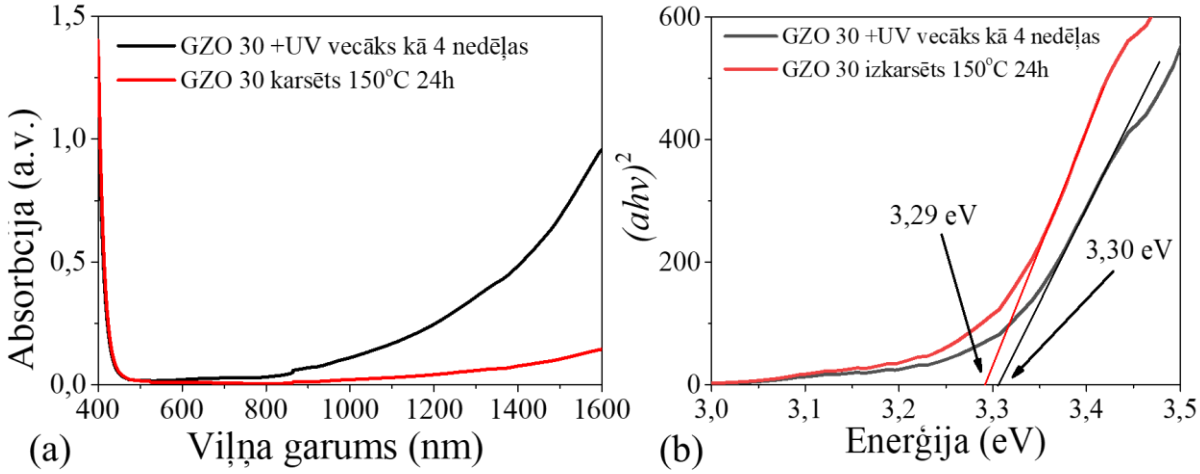
13. att. 30 mol % Ga dopēta ZnO nanokristālu optiskās īpašības pirms un pēc fotodopēšanas, divas un četras nedēļās pēc fotodopēšanas.

Lai pārliecinātos par fotodopēšanas efekta iespējamo modulēšanu, tika veikts pētījums, kas ietvēra iegūto nanokristālu žāvēšanu istabas temperatūrā un 150 °C temperatūrā 24 stundas. Pēc žāvēšanas nanokristāli tika disperģēti caurumus ķerošā vidē un apstaroti ar UV gaismu. Iegūtie absorbcijas spektri redzami 14. attēlā (a). Gaismas absorbcijas spektri liecina, ka paaugstinātā temperatūrā nanokristāli relaksējas pilnībā, ieņemot vēl zemāku absorbcijas slieksni, savukārt pēc nanokristālu fotodopēšanas brīvie elektroni atjaunojas. Aizliegtās zonas aprēķinos (14. att. (b)) ir novērojama brīvo elektronu koncentrācijas izmaiņa, proti, pie augstākas lādiņnesēju koncentrācijas zonas platums ir lielāks Buršteina–Mosa novirzes dēļ. Paaugstināta brīvo lādiņnesēju koncentrācija novērojamas arī paraugiem, kas saglabājuši

fotodopēšanas efektu vairāk nekā četras nedēļas (15. att. (a)). Pēc daļiņu apstrādes 150 °C nanokristāli iegūst vēl zemāku gaismas absorbciju tālajā infrasarkanajā spektra diapazonā, kā arī samazinās nanokristālu aizliegtās zonas platums (15. att. (b)).

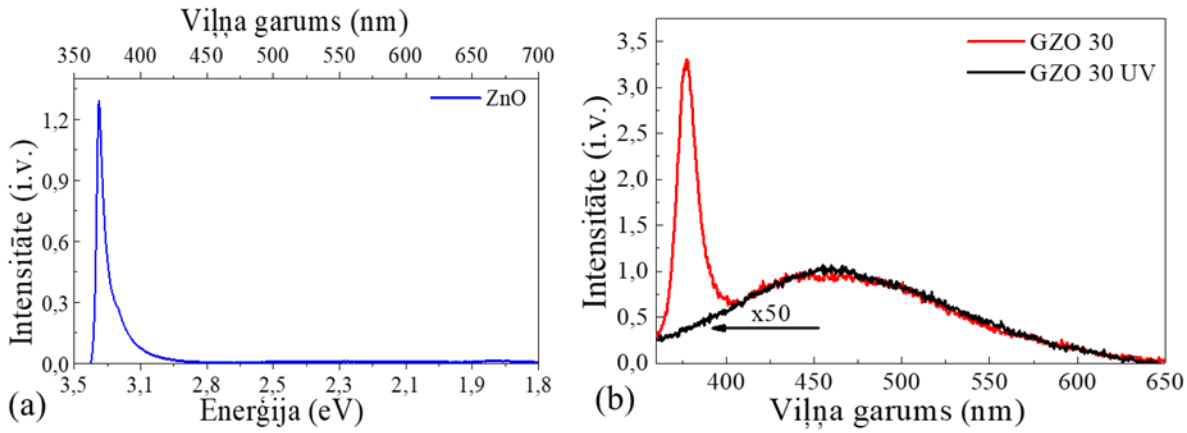


14. att. Ar 30 mol % galliju dopēta ZnO nanokristālu: (a) absorbcijas spektrs pirms un pēc fotodopēšanas un apstrādes dažādos apstākļos; (b) aizliegto zonu attēlojums.



15. att. Ar 30 mol % galliju dopēti ZnO nanokristāli četras nedēļas pēc fotodopēšanas: (a) absorbcijas spektrs pirms un pēc izkarsēšanas 150 °C; (b) aizliegto zonu attēlojums.

ZnO paraugi ar dažādu dopējuma pakāpi tika pētīti, izmantojot fotoluminiscences spektroskopiju (16. att. (a) un (b)). ZnO paraugs uzrāda luminiscenci UV spektra (360–400 nm) apgabalā. Šī luminiscences daļa tiek attiecināta uz eksitonu rekombināciju [9], [10]. Ar Ga dopētā parauga spektra redzamajā daļā (400–550 nm) veidojas plašs emisijas apgabals, kas norāda uz defektu klātbūtni dopētajiem ZnO nanokristāliem (16. att. (b)). Pēc fotodopēšanas ir novērojams fotoluminiscences spektra kritums, kas saistīts ar brīvo lādiņnesēju uzkrāšanos vadāmības zonā – notiek Ožē rekombinācija [7].



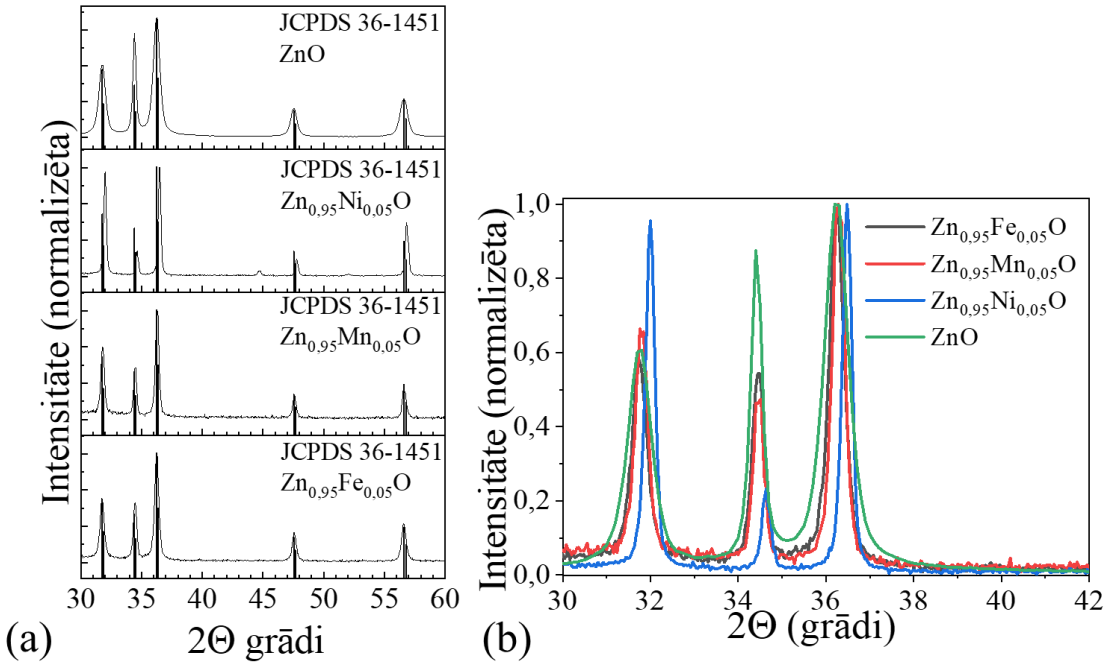
16. att. Tīra ZnO un ar Ga dopēta parauga luminiscences spektrs: (a) tīrs ZnO; (b) GZO 30 pirms un pēc apstarošanas ar UV starojumu (GZO 30 UV spektra intensitāte palielināta 50 reižu).

Iestrādājot darbā iegūtos nanokristālus plānajos pārklājumos vai NbO stikla matricā, tos būtu iespējams izmantot elektrohromu gudro logu ierīču izgatavošanai. Ar šādiem materiāliem balstītām ierīcēm būtu iespējams izmainīt gaismas infrasarkanā starojuma caurlaidību, tādējādi nodrošinot temperatūras kontroli ēkās.

4. Pārejas metālu un pārejas metālu-gallija kodopēti ZnO atšķaidītie magnētiķi

Ar pārejas metāliem dopēta cinka oksīda nanodaļiņu sintēze tika veikta, ZnO sistēmā ievadot dzelzi, niķeli, vai mangānu. Kā sintēzes šķīdums tika izmantots etanols. Šo katjonu (Me = Ni, Fe, vai Mn) koncentrācija tika fiksēta ar 5 mol % no kopējā Zn daudzuma. Mērķis pārejas metālu jonu fiksēšanai bija iegūt atšķaidītus pusvadītāju magnētiķus un demonstrēt, ka magnētiskās īpašības ir kontrolējamas, papildus ievadot delokalizētos elektronus. Veicot pulveru rentgenfāžu analīzi (17. att. (a) un (b)), secināts, ka iegūtajos pulveros dominē cinka oksīda vurcīta (*JCPDS 36-1451*) kristāliskā fāze, kurai atbilstošās (*hkl*) difrakcijas plaknes ir atrodamas pie maksimumiem 2θ = 31,8° (100), 34,5° (002), 36,3° (101), 47,6° (102) un 56,6° (110) (17. att. (a) un (b)).

Ar niķeli dopētajos kristālos papildus vurcīta kristāliskajai fāzei ir novērojama piemaisījuma fāzes veidošanās. Šī novērotā piemaisījumu fāze pie 2θ = 44,7° tiek atšifrēta kā metālisks niķelis. Ņemot vērā, ka paraugā uzrādās tikai viens neliels šīs fāzes maksimums, par kristāliskās fāzes patieso sastāvu ir grūti spriest. Mainot ZnO struktūrā ievadīto pārejas metāla dopantu, ir novērojama maksimumu nobīde attiecībā pret tīra ZnO nanokristālu difrakcijas ainu. Izmaiņas iegūtajos mērījumos skaidrojamas ar kristālrežģī ievadītā pārejas metālā jona rādiusu, kas maina ZnO režģa parametrus un veicina spriegumu rašanos.

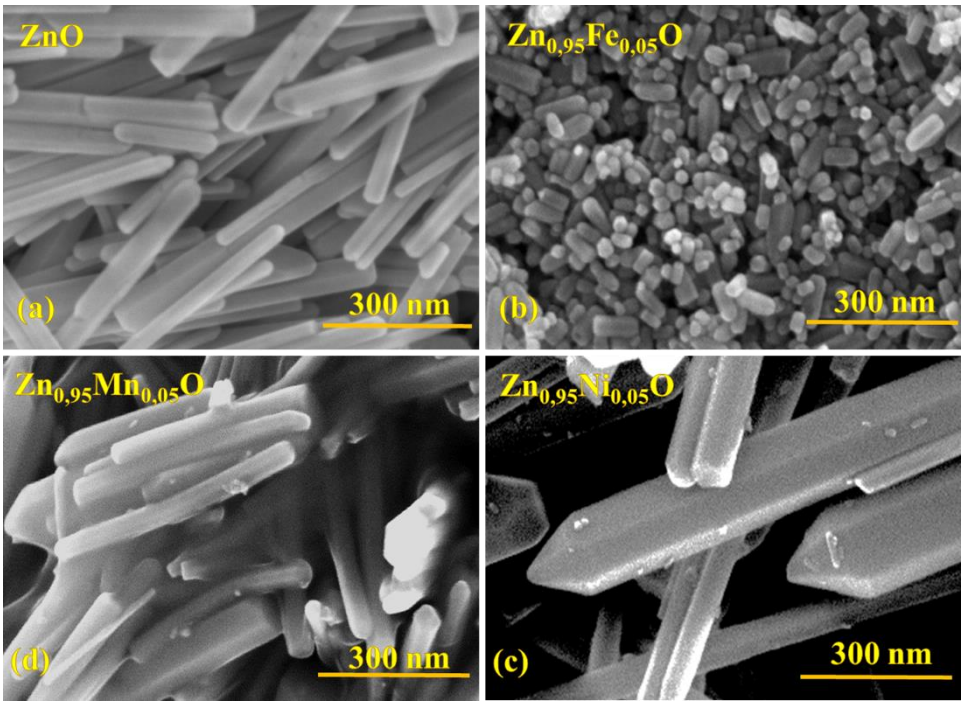


17. att. Rentgenstaru difrakcijas analīzes rezultāti ZnO dopētam ar 5 mol % dažādiem (Fe, Ni, vai Mn) pārejas metālu joniem: (a) kopējā aina; (b) maksimumu nobīde.

Skenējošās elektronu mikroskopijas rezultāti parādīti 18. attēlā. Kā redzams, ZnO augšanas laikā ir tendēts veidot nanostieņus ar garumu 400–600 nm. Pārejas metālu ievadīšana ZnO augšanas vidē kavē vai veicina augšanu, proti, Fe jonu klātbūtnē augšana tiek apgrūtināta, ņemot vērā, ka starp Fe un Zn joniem ir vislielākā jonu rādiusu starpība. Atšķirīgo jonu izmēra dēļ ZnO kristālā veidojas lielāki spriegumi, kas kavē augšanu. Mangāna un niķeļa gadījumā jonu rādiusu starpība vairs nav tik liela, tādēļ augšana var noritēt netraucēti – neveidojas tik lieli spriegumi kristālā. Niķeļa klātbūtnē notiek daļiņu augšana arī platumā, jo Ni jonu klātbūtne izjauc ZnO augošo plakņu polaritāti, uzlabojot nepolāro sānu plakņu augšanu. Hidrotermālās sintēzes laikā ZnO augšana (notiek bāziskā vidē, kur $pH \geq 12$) tiek veicināta, pateicoties $Zn(OH)_4^{2-}$ un Na^+ kompleksa izveidei. Tetrahidroksocinkāta jona veidošanās notiek bāziskā vidē saskaņā ar vienādojumu:

$$Zn(OH)_2 + 2(OH^-) \xrightarrow{pH \geq 12} Zn(OH)_4^{2-}. \qquad (5.)$$

Šis jons ir atbildīgs par ZnO polāro plakņu augšanu [11]. Zn jonu aizvietošanās ar citas valences joniem rezultējas ar virsmas lādiņu izmaiņu, kas kavē tetrahidroksocinkāta jonu difūziju līdz kristāla virsmai. Notiek vienādo lādiņu atgrūšanās, kas samazina (001) polārās plaknes augšanu.



18. att. Skenējošās elektronu mikroskopijas attēli iegūtajiem $Zn_{0,95}Me_{0,05}O$ paraugiem, salīdzinot ar tīru (a) ZnO paraugu sintezētu etanolā, kā arī ZnO paraugiem, kas dopēti ar (b) Fe; (c) Mn un (d) Ni joniem.

Rietvelda analīze iegūtajām rentgenogrammām apstiprina $P6_3mc$ simetrijas grupai piederošo vurcīta kristālisko struktūru veidošanos pētāmajos paraugos. Kā jau tika novērots, no rentgenstaru difrakcijas rezultātiem ar pārejas metāliem dopētā ZnO kristālos mainās režģa parametri, kuru izmaiņas apkopotas 4. tabulā. Rietvelda aprēķini norāda, ka Fe, Ni vai Mn joni ievietojas ZnO kristālrežģī. Aprēķinātais režģa pamatšūnas tilpums (V_0) liecina, ka Fe un Mn jonu gadījumā ievadītie joni palielina kopējo pamatrežģa tilpumu. Šī palielinātā režģa tilpuma iemesls varētu būt augsta spinu stāvokļa Fe vai Mn jonu, kuru izmērs ir lielāks nekā Zn^{2+} jona izmērs, klātbūtne kristālrežģī (4. tab.). Šī augsto spina stāvokļu īpatnība tiek apstiprināta arī dažādos literatūras avotos un attiecināta uz tetrahedrālo kompleksu veidošanos [12]. Ni jonu gadījumā novērojams mazāks pamatrežģa tilpums nekā tīram ZnO.

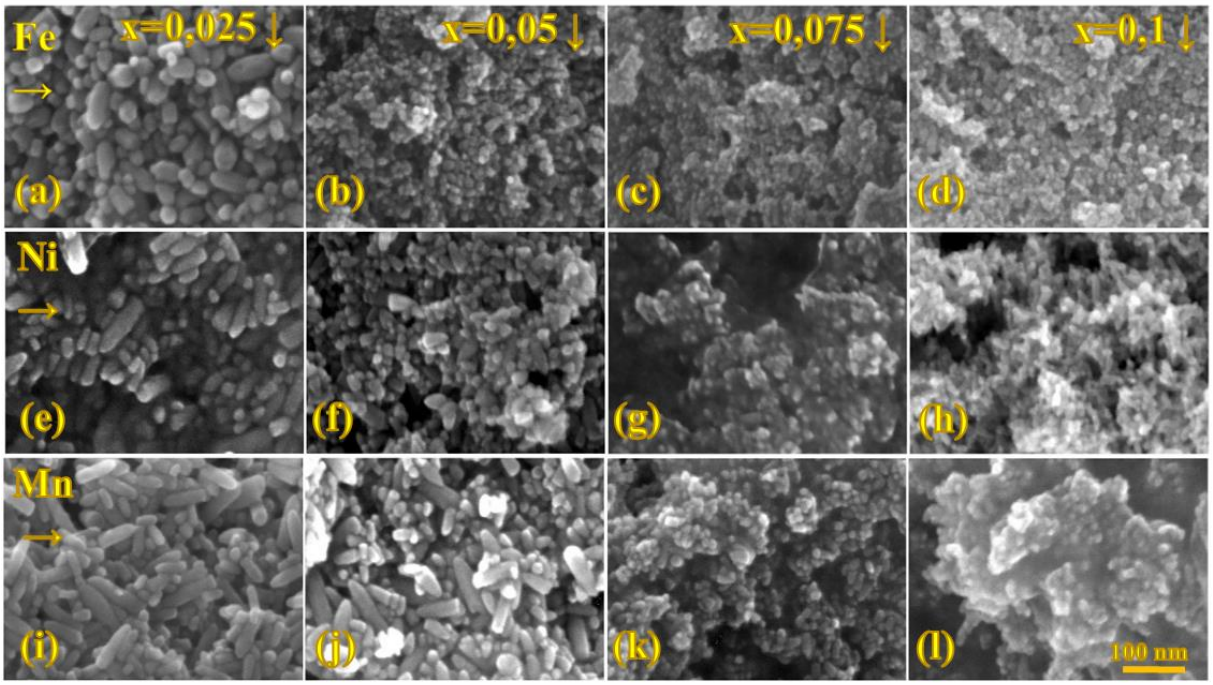
Ga^{3+} jonu daudzuma palielināšana apskatāmajās sistēmās veicina *a* un *b* parametra izmaiņu pamatrežģī, bet samazina *c* parametra izmaiņu. Šī iemesla dēļ Ga^{3+} joni izraisa pamatrežģa "saplacināšanos" *z* ass virzienā, ko var novērtēt, salīdzinot *c*/*a* attiecību. Šīs attiecības samazināšanās ir novērojama kopā ar Ga^{3+} jonu pieaugumu. Ņemot vērā, ka notiek izmaiņas kristālrežģa parametros, var spriest par Zn^{2+} aizvietošanu ar Ga^{3+} jonu, kas ievietojas ZnO kristāliskajā struktūrā un var veicināt Zn vakanču, skābekļa starprežģa ieslēgumu un līdz ar to brīvo elektronu veidošanos.

4. tabula

Rietvelda aprēķina rezultāti

Paraugu apzīmējums	**Elementāršūnas parametri**		***c*/*a***	***V*$_0$, Å^3**	**Mikro sprie-gumi ($\sqrt{k2}$)**	**Kristalītu izmērs**		**Piemē-rotība *S***
	***a*, Å**	***c*, Å**				***d*(100) un *d*(010), nm**	***d*(001), nm**	
ZnO	3,2510	5,2076	1,6017	47,6211	0,0024	109 ± 10	212 ± 36	1,1589
$Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$	3,2522	5,2021	1,5996	47,6487	0,0029	51 ± 2,1	117 ± 9, 3	1,1374
$Zn_{0,925}Fe_{0,05}Ga_{0,025}O$	3,2520	5,2013	1,5994	47,6355	0,0034	40 ± 1,2	75 ± 3,5	1,2315
$Zn_{0,9}Fe_{0,05}Ga_{0,05}O$	3,2532	5,1905	1,5955	47,5717	0,0107	25 ± 1,4	67 ± 8,8	1,2441
$Zn_{0,875}Fe_{0,05}Ga_{0,075}O$	3,2530	5,1838	1,5935	47,5044	0,0122	15 ± 0,3	33 ± 1,6	1,2412
$Zn_{0,85}Fe_{0,05}Ga_{0,1}O$	3,2544	5,1882	1,5942	47,5857	0,0095	19 ± 0,7	33 ± 1,9	1,2503
$Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$	3,2490	5,2071	1,6027	47,6007	0,0011	97 ± 4,0	258 ± 39	1,1228
$Zn_{0,925}Ni_{0,05}Ga_{0,025}O$	3,2528	5,2103	1,6018	47,7414	0,0046	45 ± 3,9	186 ± 53	1,8303
$Zn_{0,9}Ni_{0,05}Ga_{0,05}O$	3,2532	5,2094	1,6013	47,7449	0,0050	29 ± 1,1	69 ± 5,3	1,0989
$Zn_{0,875}Ni_{0,05}Ga_{0,075}O$	3,2524	5,2023	1,5995	47,6564	0,0082	18 ± 0,8	71 ± 9,9	1,1671
$Zn_{0,85}Ni_{0,05}Ga_{0,1}O$	3,2545	5,2046	1,5992	47,7391	0,0083	21 ± 1,1	63 ± 8,0	1,1760
$Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$	3,2524	5,2090	1,6016	47,7178	0,0031	113 ± 12	226 ± 41	1,1303
$Zn_{0,925}Mn_{0,05}Ga_{0,025}O$	3,2528	5,2063	1,6006	47,7048	0,0040	38 ± 1,7	99 ± 9,4	1,4216
$Zn_{0,9}Mn_{0,05}Ga_{0,05}O$	3,2507	5,2055	1,6013	47,6359	0,0048	36 ± 1,2	122 ± 12	1,3183
$Zn_{0,875}Mn_{0,05}Ga_{0,075}O$	3,2528	5,1992	1,5984	47,6397	0,0097	36 ± 3,5	140 ± 45	1,1767
$Zn_{0,850}Mn_{0,05}Ga_{0,1}O$	3,2547	5,2027	1,5985	47,7275	0,0084	25 ± 1,1	69 ± 6,9	1,2959

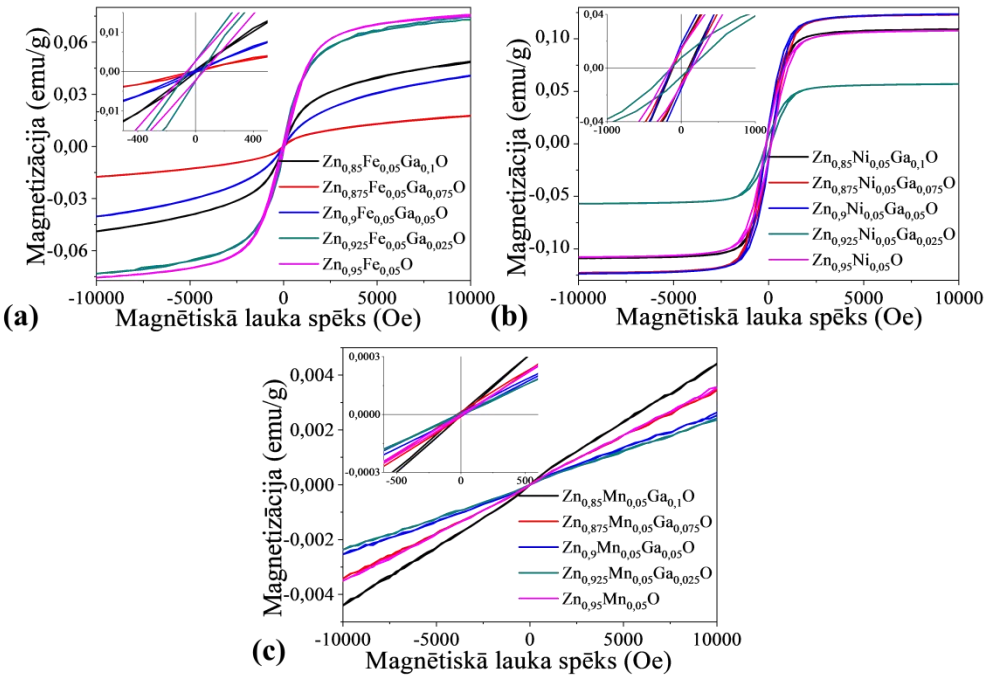
Veicot skenējošās elektronu mikroskopijas pētījumus, tika secināts, ka Ga^{3+} jonu ievadīšana $Zn_{0,95-x}Me_{0,05}Ga_xO$ sistēmās tiešām kavē kristālu augšanu un veidošanos, kā tas secināts no Rietvelda aprēķiniem. 19. attēlā ir skaidri redzams, ka kristālu izmēri *z* ass virzienā ir sarukuši no vairākiem simtiem nanometru līdz pat dažiem desmit nanometru visās paraugu sistēmās. Sistēmās, kas satur Ni jonus, ir novērojams arī *x* un *y* virzienu sarukums. Šī sarukuma iemesls kristālu augšanas laikā ir Kulona atgrūšanās, ko veicina brīvie elektroni, kas kompensē Ga^{3+} jonus Zn^{2+} kristālrežģa vietās. Šī atgrūšanās kavē cinka jonu difūziju uz kristāla virsmas, tādā veidā ierobežojot to augšanu [11].



19. att. Skenējošās elektronu mikroskopijas attēli $Zn_{0,95-x}Me_{0,05}Ga_xO$ sistēmas paraugiem horizontāli: (a)–(d) Me = Fe, (e)–(h) Me = Ni, (i)–(l) Me = Mn; vertikāli atkarībā no parametra x = 0,025; 0,05; 0,075 un 0,1.

Magnētisko īpašību apkopojums istabas temperatūrā redzams 20. attēlā un 5. tabulā. Dzelzi un niķeli saturošie ZnO paraugi uzrāda magnētiskās īpašības, proti, ir novērojama feromagnētiska uzvedība ar histerežu cilpu veidošanos. Šo izmaiņu ir novērojuši arī citi pētnieki ar Fe dopēta ZnO nanokristālu gadījumā [13]–[15] un Ni dopēta ZnO gadījumā [16], [17]. Mn saturošie ZnO nanokristāli uzrāda paramagnētiskas īpašības, kā arī neveido histerēzi.

Gallija klātbūtne ietekmē magnētiskās īpašības. Fe saturošu paraugu gadījumā magnetizācija samazinās, palielinoties Ga^{3+} jonu daudzumam. Magnetizācijas samazināšanās šajā gadījumā varētu būt saistīta ar kristālrežģa defektu veidošanos, kas izraisa magnetizācijas mijiedarbības pavājināšanos. Magnetizācijas izmaiņa, mainot Ga^{3+} jonu koncentrāciju, ir novērojama arī Mn un Ni saturošo paraugu gadījumā, bet to izmaiņu raksturs nav viennozīmīgs. Ar Ni vai Mn dopētie ZnO paraugi satur piemaisījuma kristāliskās fāzes, tāpēc jāņem vērā to ietekme uz kopējām magnētiskajām īpašībām. Metāliskais niķelis, kas arī tika novērots rentgenfāžu analīzē, varētu būt galvenais iemesls feromagnētiskajām īpašībām niķeli saturošajos paraugos, tāpat tā daudzuma izmaiņas maina magnētizācijas, koercīvā spēka un paliekošās magnetizācijas vērtības [18]. Mangāna gadījumā atsevišķā Mn saturošā kristāliskā fāze varētu būt iemesls paramagnētisko īpašību izpausmei [19].



20. att. Magnetizācija atkarībā no magnētiskā lauka $Zn_{0,95-x}Me_{0,05}Ga_xO$ paraugiem: (a) Fe dopētajiem; (b) Ni dopētajiem; (c) Mn dopētajiem paraugiem.

5. tabula

Magnētisko īpašību apkopojums iegūtajiem paraugiem

Parauga nosaukums	$M_{\text{piesātinājuma}}$, **emu · 10^{-3}**	H_C, **G**	M_g
$Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$	75,667	57,840	0,00256
$Zn_{0,925}Fe_{0,05}Ga_{0,025}O$	73,852	47,388	0,00266
$Zn_{0,9}Fe_{0,05}Ga_{0,05}O$	40,553	13,017	0,00026
$Zn_{0,875}Fe_{0,05}Ga_{0,075}O$	17,638	19,106	0,00020
$Zn_{0,85}Fe_{0,05}Ga_{0,1}O$	48,897	11,223	0,00040
$Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$	107,82	142,72	0,01451
$Zn_{0,925}Ni_{0,05}Ga_{0,025}O$	57,041	128,43	0,00764
$Zn_{0,9}Ni_{0,05}Ga_{0,05}O$	123,64	127,69	0,01803
$Zn_{0,875}Ni_{0,05}Ga_{0,075}O$	123,20	113,84	0,01384
$Zn_{0,85}Ni_{0,05}Ga_{0,1}O$	109,15	103,84	0,01483
$Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$	3,5403	8,1759	$-7{,}42\cdot10^{-8}$
$Zn_{0,925}Mn_{0,05}Ga_{0,025}O$	2,3979	17,645	$7{,}59\cdot10^{-6}$
$Zn_{0,9}Mn_{0,05}Ga_{0,05}O$	2,5902	23,439	$8{,}25\cdot10^{-6}$
$Zn_{0,875}Mn_{0,05}Ga_{0,075}O$	3,4487	28,361	$1{,}39\cdot10^{-5}$
$Zn_{0,850}Mn_{0,05}Ga_{0,1}O$	4,4150	13,911	$9{,}80\cdot10^{-6}$

SECINĀJUMI

1. Izmantojot solvotermālo sintēzes metodi, iegūti ZnO nanokristāli ar dažādu gallija dopējuma pakāpi, ko atkarībā no sākotnējās nominālās gallija koncentrācijas sintēzē (0–30 mol %) izdodas palielināt līdz pat 7 %.
2. Palielinot nominālo gallija koncentrāciju sintēzē, ZnO dopēšanas efektivitāte samazinās no 80 % līdz 23 %.
3. Sintēzes laikā pie fiksēta nominālā gallija daudzuma 10 mol %, nodrošinot reducējošākus sintēzes apstākļus, iespējams palielināt dopēšanas efektivitāti no 20 % līdz 70 %.
4. Dopējot ZnO ar galliju, nanokristāliem sāk izpausties gaismas absorbcija infrasarkanā spektra daļā, aizliegtās zonas pieaugums Buršteina–Mosa efekta dēļ, eksitonu luminiscences samazinājums un E_{1L} fundamentālās modas nobīde Ramana spektros, kas liecina par delokalizētu elektronu klātbūtni vadāmības zonā.
5. Izmantojot fotodopēšanu, Ga-ZnO nanokristālos iespējams paaugstināt delokalizēto lādiņnesēju koncentrāciju, ko iespējams novērot ar aizliegtās zona paplašināšanos Buršteina–Mosa nobīdes rezultātā, kā arī augstāku absorbciju infrasarkanajā spektra daļā.
6. Atkarībā no ZnO struktūrā ievadītā pārejas metāla jona mainās nanokristālu magnētiskā mijiedarbība. Dzelzs vai niķeļa ievadīšana ZnO izsauc feromagnētiskās īpašības, mangāna ievadīšana – paramagnētiskās īpašības.
7. Mainot gallija koncentrāciju cinka oksīda nanokristālos, kas dopēti ar pārejas metāliem, ir novērojamas magnētiskās mijiedarbības izmaiņas, kas saistītas ar gallija un tā radīto defektu klātbūtni kristālos.
8. Iegūtos Ga-ZnO nanokristālus to infrasarkanās gaismas absorbcijas dēļ būtu iespējams izmantot gudro logu izveidē temperatūras kontrolei ēkās.
9. Iegūtās zināšanas par magnētiskos pusvadītāju oksīdu nanokristāliem un to mainīgajām magnētiskajām īpašībām dos svarīgu informācija materiālu dizaina jomā un dažādu magnētisko ierīču izgatavošanai.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

[1] I. Kriegel, F. Scotognella, and L. Manna, "Plasmonic doped semiconductor nanocrystals: Properties, fabrication, applications and perspectives," *Phys. Rep.*, vol. 674, pp. 1–52, 2017.

[2] T. Kataoka *et al.*, "Electronic structure and magnetism of the diluted magnetic semiconductor Fe-doped ZnO nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 3, pp. 1–7, 2010.

[3] F. Scotognella *et al.*, "Plasmonics in heavily- doped semiconductor nanocrystals Francesco," *Eur. Phys. J. B*, vol. 86, no. 154, pp. 1–21, 2013.

[4] I. Gryczynski *et al.*, "Surface-plasmon-coupled emission of quantum dots.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 1, pp. 1088–1093, 2005.

[5] Y. E. Kesim, E. Battal, and A. K. Okyay, "Plasmonic materials based on ZnO films and their potential for developing broadband middle-infrared absorbers," *AIP Adv.*, vol. 4, no. 7, pp. 1–8, 2014.

[6] C. Dhand *et al.*, "Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: A comprehensive overview," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 127, pp. 105003–105037, 2015.

[7] A. Agrawal, S. H. Cho, O. Zandi, S. Ghosh, R. W. Johns, and D. J. Milliron, "Localized Surface Plasmon Resonance in Semiconductor Nanocrystals," *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 6, pp. 3121–3207, 2018.

[8] A. M. Schimpf, C. E. Gunthardt, J. D. Rinehart, J. M. Mayer, and D. R. Gamelin, "Controlling carrier densities in photochemically reduced colloidal ZnO nanocrystals: Size dependence and role of the hole quencher," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 44, pp. 16569–16577, 2013.

[9] M. Saha, S. Ghosh, V. D. Ashok, and S. K. De, "Carrier concentration dependent optical and electrical properties of Ga doped ZnO hexagonal nanocrystals," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 24, pp. 16067–16079, 2015.

[10] W. Zhu *et al.*, "Analysis of defect luminescence in Ga-doped ZnO nanoparticles," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 14, pp. 9586–9593, 2016.

[11] R. Chen, P. Zhu, L. Deng, T. Zhao, R. Sun, and C. Wong, "Effect of aluminum doping on the growth and optical and electrical properties of ZnO nanorods," *Chempluschem*, vol. 79, no. 5, pp. 743–750, 2014.

[12] S. Livingstone, "A Review of: "The Early Transition Metals," *Synth. Inorg. Met. Chem.*, vol. 3, no. 4, pp. 423–424, 1973.

[13] M. Fang, W. Voit, A. Kyndiah, Y. Wu, L. Belova, and K. V. Rao, "Room temperature ferromagnetism of Fe-doped ZnO and MgO thin films prepared by ink-jet printing," *MRS Proc.*, vol. 1394, pp. 1–8, 2012.

[14] F. Wang, W. W. Huang, S. Y. Li, A. Q. Lian, X. T. Zhang, and W. Cao, "The magnetic properties of $Fe_xZn_{1-x}O$ synthesized via the solid-state reaction route: Experiment and theory," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 340, pp. 5–9, 2013.

[15] M. V. Limaye, S. B. Singh, R. Das, P. Poddar, and S. K. Kulkarni, “Room temperature ferromagnetism in undoped and Fe doped ZnO nanorods: Microwave-assisted synthesis,” *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 2, pp. 391–400, 2011.

[16] S. Fabbiyola, V. Sailaja, L. J. Kennedy, M. Bououdina, and J. Judith Vijaya, “Optical and magnetic properties of Ni-doped ZnO nanoparticles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 694, pp. 522–531, 2017.

[17] A. Samanta, M. N. Goswami, and P. K. Mahapatra, “Magnetic and electric properties of Ni-doped ZnO nanoparticles exhibit diluted magnetic semiconductor in nature,” *J. Alloys Compd.*, vol. 730, pp. 399–407, 2018.

[18] H. Liu *et al.*, “Role of point defects in room-temperature ferromagnetism of Cr-doped ZnO,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 072511, pp. 1–4, 2007.

[19] A. Goktas, I. H. Mutlu, Y. Yamada, and E. Celik, “Influence of pH on the structural optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ thin films grown by sol-gel method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 553, pp. 259–266, 2013.