

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Funkcionālo materiālu tehnoloģiju zinātniskā laboratorija

Anzelms Zukuls

Doktora studiju programmas “Ķīmijas tehnoloģija” doktorants

**DEGENERĒTI ZnO NANOKRISTĀLI:
SINTĒZE, ĪPAŠĪBAS UN PIELIETOJUMS**

Promocijas darbs

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

RTU Izdevniecība

Rīga 2021

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 Eglītīm 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, vēļajās 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 kakāti.

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!

ANOTĀCIJA

Promocijas darbs tiek veltīts Ga^{3+} dopētu deģenerētu ZnO pusvadītāju nanokristālu solvotermālajai sintēzei un iegūto materiālu kristāliskās struktūras, elektronu stāvokļu struktūras un morfoloģijas, kā arī optisko un magnētisko īpašību izpētei. Eksperimentālajā daļā pētīti veidi, kā panākt augstāku dopējuma pakāpi un brīvo lādiņnesēju koncentrāciju, kā arī to ietekme uz lokalizētu virsmas plazmonu rezonanses izsauktu gaismas absorbciju infrasarkanā spektra daļā vai pārejas metālu (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) dopēta ZnO magnetizācijas raksturu.

Literatūras apskatā apkopota informācija par laika periodu no 1954. līdz 2020. gadam, izmantojot jaunāko literatūru, kas atrodama dažādās interneta datubāzēs. Literatūras apskats sniedz informāciju par dažādām nanokristālu sintēzes metodēm, kuras tiek izmantotas cinka oksīdu saturošu nanokristālu izveidei. Tiek aplūkoti deģenerēti pusvadītāju metālu oksīdi, to optiskās īpašības, kā arī atšķaidīti magnētiski oksīdu pusvadītāju nanokristāli. Rezultātu izvērtējumā tiek aprakstīti ar solvotermālo sintēzes metodi iegūtie un dažādi dopētie ZnO nanokristāli, to optiskās, morfoloģiskās un fizikālās īpašības. Pētījumu rezultāti liecina par iespēju pielāgot ZnO nanokristālos ievadītā gallija daudzumu, kontrolējot šķīdinātājus un piedevas. Ar pārejas metāliem un galliju ko-dopēto ZnO nanokristālu magnētiskās īpašības mainās atkarībā no ievadītā gallija daudzuma, kā arī, veicot fotodopēšanu Ga dopētiem ZnO nanokristāliem, iespējams mainīt to brīvo lādiņnesēju koncentrāciju.

Promocijas darbs rakstīts latviešu valodā – 111 lpp. Darbs satur 83 attēlus, 21 formulu un 20 tabulas, un tajā ir atsauces uz 160 literatūras avotiem.

SUMMARY

The Ph. D. thesis focuses on the solvothermal synthesis of degenerate Ga^{3+} doped ZnO semiconductor nanocrystals and the study of the crystalline structure, electronic structure and morphology, as well as optical and magnetic properties of the obtained materials. The experimental part investigates ways to achieve a higher degree of doping and the concentration of free charge carriers, as well as their effect on localized surface plasmon resonance-induced light absorption in the infrared part of the light spectrum or transition metals (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) doped ZnO magnetization nature.

Literature review summarises information through the period from 1954 to 2020, using the latest literature, which is available on internet databases. The review provides information on various nanocrystal synthesis methods used to form zinc oxide nanocrystals. Degenerate semiconductor metal oxides, their optical properties, as well as diluted magnetic oxide semiconductor nanocrystals are considered as well. The results describe various doped ZnO nanocrystal products that are synthesized by the solvothermal synthesis method and their optical, morphological and physical properties. The results of the research show the possibility to adjust the amount of gallium introduced into ZnO nanocrystals by controlling solvents and additives. The magnetic properties of ZnO nanocrystals co-doped with transition metals and gallium change depending on the amount of gallium introduced, as well as by photodoping Ga-doped ZnO nanocrystals, it is possible to change the concentration of their free charge carriers.

The dissertation is written in Latvian, consists of 111 pages, 83 pictures, 20 tables and 21 formulas, there are 160 cited literature sources.

IZMANTOTIE SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI

a.v.	absorbcijas vienības
AZO	alumīnija cinka oksīds
CRFS	cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija
CVMO	caurspīdīgi vadoši metālu oksīdi
FTIS	Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija
GZO	gallija cinka oksīds
HCB	Helmholtz centrs Berlīnē
IPA	izopropilspirts
IS	infrasarkan
ITO	ar alvu dopēts indija oksīds
i.v.	intensitātes vienības
IZO	indija cinka oksīds
KEIS	kopējais elektronu ieguves spektrs
ĶTN	ķīmisko tvaiku nogulsnešana
LO	garenvirziena optiskais fonons
LVPR	lokalizētā virsmas plazmonu rezonanse
MEK	metil-etilketons
MRFS	mīksto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija
Nd:YAG	neodīma dopēts itrija alumīnija granāta kristāls ($\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)
ODEIS	Ožē daļējais elektronu ieguves spektrs
PPA	pavājināta pilnā atstarošanās
ppm	viena miljonā daļa
p.v.	pieņemtās vērtības
RFS	rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija
SEM	skenējošā elektronu mikroskopija
TEM	transmisijas elektronu mikroskopija
THF	tetrahidrofurāns
TO	šķērseniskais optiskais fonons
TZO	ar alvu dopēts cinka oksīds
UV	ultravioletais
UVC	ultravioletās gaismas apgabals C
VIS	redzamā gaisma
ZnO	cinka oksīds

SATURS

IEVADS	8
DARBA APROBĀCIJA	10
1. LITERATŪRAS APSKATS	11
1.1. Cinka oksīda nanokristāli un to sintēzes metodes	11
1.2. Deģenerēti oksīdu pusvadītāji	25
1.3. Deģenerētu oksīdu nanokristālu optiskās īpašības	28
1.4. Atšķaidīti magnētiski oksīdu pusvadītāju nanokristāli.....	36
1.5. Literatūras apskata kopsavilkums	39
2. METODISKĀ DAĻA.....	41
2.1. Izmantotie reaģenti	41
2.2. Cinka oksīda nanokristālu solvotermālās sintēzes	42
2.3. Pētījumiem izmantotie palīg līdzekļi un to parametri	45
2.4. Paraugu mikrostruktūras izpēte.....	46
2.4.1. Skenējošā elektronu mikroskopija	46
2.4.2. Transmisijas elektronu mikroskopija.....	46
2.5. Optisko īpašību izpēte	47
2.5.1. Gaismas absorbcijas/caurlaidības spektroskopija	47
2.5.2. Aizliegtās zonas aprēķins no absorbcijas spektriem	49
2.5.3. Pavājinātas pilnās atstarošanas - Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija.....	50
2.5.4. Lādiņnesēju koncentrācijas aprēķināšana izmantojot pavājinātas pilnās atstarošanas - Furjē transformācijas infrasarkanās spektroskopijas spektrus.....	51
2.5.5. Labuma aprēķināšana no pavājinātas pilnās atstarošanas - Furjē transformācijas infrasarkanās spektroskopijas spektriem	52
2.5.6. Ramana spektroskopija	52
2.6. Kristāliskās struktūras izpēte.....	53
2.6.1. Rentgenstaru difrakcijas analīze	53
2.6.2. Rietvelda aprēķins.....	54
2.7. Elektronu stāvokļu struktūras izpēte	54
2.7.1. Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija un rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija.....	54

2.7.2.	Magnētiskās īpašības	55
2.7.3.	Fotoluminiscence	55
2.8.	Fotodopēšana ultravioletajā gaismā	56
2.9.	Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija	57
3.	REZULTĀTI	57
3.1.	Gallija dopēta cinka oksīda sintēze ar solvotermālo metodi	57
3.2.	Šķīdinātāju un tiem pievienoto piedevu ietekme uz GZO nanokristālu īpašībām 61	
3.3.	Ar galliju dopēta cinka oksīda nanokristālu fotodopēšana.....	70
3.4.	Pārejas metālu un pārejas metālu-gallija ko-dopēti cinka oksīda atšķaidītie magnētiķi 86	
4.	SECINĀJUMI	98
5.	CONCLUSIONS	99
6.	IZMANTOTĀ LITERATŪRA	100

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 caurumi 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 klātbūtnē, 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 magnetoptiskās un magnetoelektriskās īpašības. Vājā feromagnētiskā mijiedarbība, ko iespējams iegūt cinka oksīdu 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 infrasarkanā 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 ķerosā 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. Kāāmbre, 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. Kāāmbre, 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. Kāāmbre, 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.

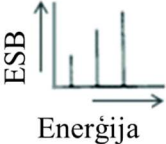
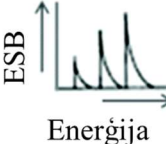
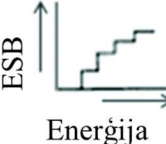
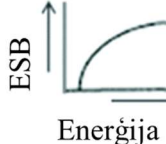
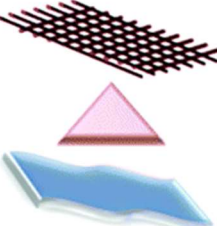
Dalība konferencēs

1. M. Senko, 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 TiO₂ Photochromic Response Kinetics in Different Solvents. 6th NanoToday Conference: Book of Abstracts, Portugāle, Lisbon, 16.–20. jūnijs, 2019.
3. A. 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 TiO₂. 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. A. 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 TiO₂ colloidal nanoparticles. 16th Zsigmondy colloquium – Soft Colloids, Vācija, Dusseldorf, 9.–11. marts, 2020.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Cinka oksīda nanokristāli un to sintēzes metodes

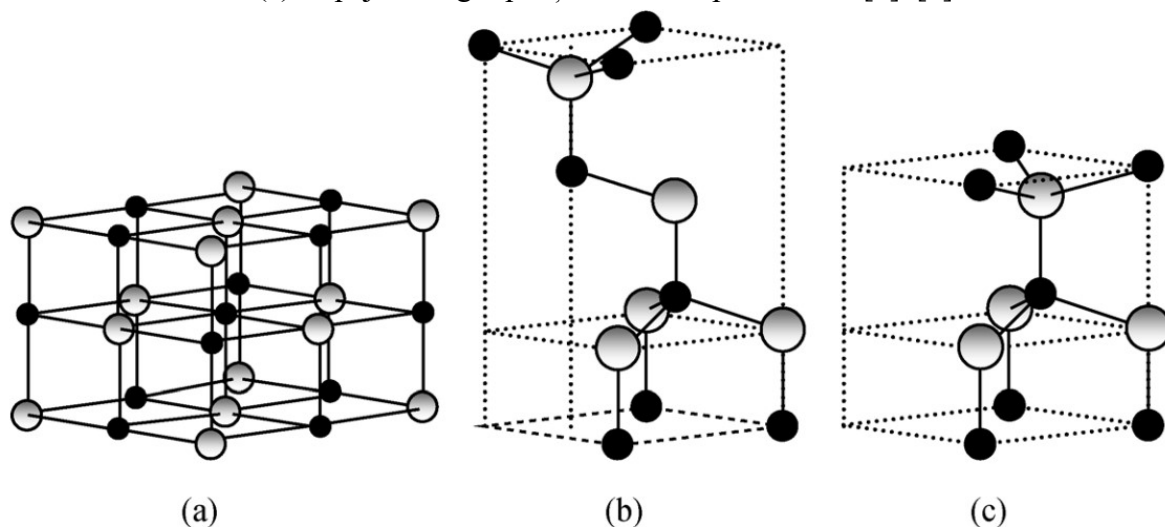
Nanokristāli ir kristāli, kuru izmērs vismaz vienā dimensijā ir mazāks kā 100 nanometri. Nanokristālus var raksturot kā nulles-dimensionālus (0-D), viendimensionālus (1-D), divdimensionālus (2-D) vai trīsdimensionālus (3-D) monokristāliskus vai polikristāliskus materiālus (1.1. attēls) [1]. Jo mazāki ir nanokristālu izmēri, jo lielāka ir to virsmas un tilpuma attiecība. Samazinoties kristālisko daļiņu izmēram īpatnējā virsma palielinās, kvantu mijiedarbības dēļ iegūtajiem nanokristāliem parādās jaunas īpašības [1]. Pusvadītāju nanokristālus, kuru dimensijas ir mazākas kā 10 nm, dēvē par kvantu punktiem [2].

Nanostruktūru tips	0-D Nanodaļiņas, kvantu punkti	1-D Nano-stieņi, -caurules, -vadi, -šķiedras	2-D Nano-filmas, -pārklājumi, -loksnes, -lentes, -slāņi	3-D Nano-daļiņas, -poras, -ziedi, polikristāli
Elektronu stāvokļu blīvums (ESB)				
Grafisks attēlojums				
Oksīdi	Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , CdO	Al_2O_3 , Y_2O_3 , Cr_2O_3 , VO_2 , TiO_2 , MgO	Al_2O_3 , MoO_3 , NiO , ZnO , TiO_2	Al_2O_3 , ZnO , NiO , CuO , MgO
Īpašības	Optiskās, Katalītiskās, Elektriskās, Elektroniskās, Bioloģiskās	Optiskās, Magnētiskās, Elektriskās, Sensorās, Bioloģiskās	Elektroniskās, Mehāniskās, Fotovoltiskās, Fotokatalītiskās	Optiskās, Magnētiskās, Strukturālās, Elektroķīmiskās

1.1. att. Oksīdu nanostruktūru veidu apkopojums. Attēls pārpublicēts ar *RSC Pub* izdevniecības atļauju [1].

Cinka oksīds (ZnO), kā n-tipa pusvadītājs ar platu aizliegto zonu (3,37 eV), ir piemērots īsa viļņa garuma optoelektroniskajās ierīcēs. Augstā eksitonu saistīšanās enerģija (60 meV) ZnO kristālos spēj nodrošināt efektīvu eksitonu izstarošanu/luminiscenci ultravioletajā (UV) apgabalā, ko iespējams novērot istabas temperatūrā nesakārtotiem nanokristāliem un plānajiem pārklājumiem [3]–[5]. ZnO ir caurspīdīgs redzamajā gaismā. Cinka oksīdam piemīt zema elektriskā vadāmība (istabas temperatūrā plānajam pārklājumam vadāmība ir $7,261 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ [6]), to iespējams paaugstināt dopējot. Normālos apstākļos termodinamiski stabilākā ZnO fāze ir vūrcīts (1.2. attēlā (c)) [7]. Simetrijas centra trūkums vūrcīta struktūrā nodrošina

pjezoelektriskās un piroelektriskās īpašības, kā rezultātā ZnO izmanto mehāniskajos aktivatoros un pjezoelektriskajos sensoros. Uz kubisku substrātu pamatnes ir iespējams uzaudzēt sfalerīta kristāliskās struktūras ZnO kristālus 1.2. attēls (b). Akmens sāls kristālisko struktūru 1.2. attēls (a) iespējams iegūt pie ļoti lieliem spiedieniem [7], [8].

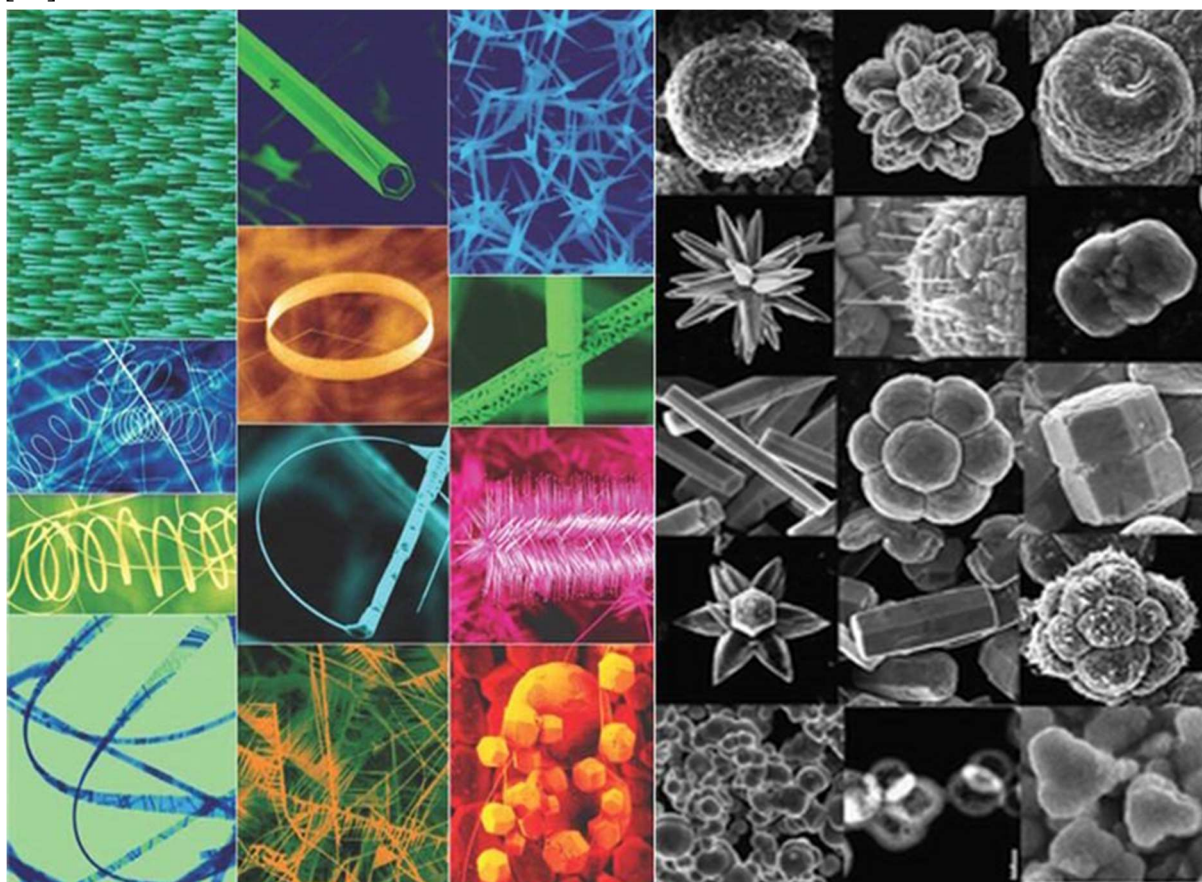


1.2. att. ZnO kristālu režģu uzbūve: a) kubiskais akmens sāls; b) kubiskais sfalerīts un c) heksagonālā vurcīta kristāliskā struktūra (pelēkās lodītes ataino skābekļa atomus (rādiuss kristālā 126 pm un efektīvais jonu rādiuss 140 pm), bet melnās cinka (rādiuss kristālā 88 pm un efektīvais jonu rādiuss 74 pm)). Attēls pārpublicēts ar *Wiley* izdevniecības atļauju [7].

Cinka oksīdam vurcīta kristāliskajā fāzē ir heksagonāla struktūra (telpiskā grupa C_{6v}^4 vai $P6_3mc$), kuras režģa parametri $a = 0,3296$ un $c = 0,5206$ nm [9]. Elementāršūnas tilpums cinka oksīdam ir aptuveni $47,6 \text{ \AA}^3$. Ņemot vērā šos parametrus, ZnO struktūrā ir $8,4 \cdot 10^{22}$ atomi/cm³ un brīvo lādiņnesēju koncentrācija ir robežās no $1 \cdot 10^{14}$ atomi/cm³ līdz $1 \cdot 10^{17}$ atomi/cm³, kas ir atkarīga no piemaisījumu un punktveida defektu daudzuma ZnO kristālrežģī. Ideālas vurcīta struktūras c/a attiecība ir 1,63 - šī režģa konstante ir atkarīga no piemaisījumiem, ārējām slodzēm, temperatūras utt. ZnO kristālisko struktūru vienkāršoti var raksturot kā mainīgas plaknes, kuras sastāv no tetraedriski koordinētiem O^{2-} un Zn^{2+} joniem, kas sakārtoti pārmaiņus gar c -asi.

Vēl viena svarīga ZnO īpašība ir polāras virsmas. Visizplatītākā polārā virsma ZnO ir tā pamatplakne. Pretēji uzlādētie joni rada pozitīvi lādētas cinka (0001) un negatīvi lādētas skābekļa ($000\bar{1}$) virsmas, kā rezultātā uz plakņu virsmas rodas dipola moments un spontāna polarizācija gar c -asi, kā arī virsmas enerģijas atšķirības starp dažādām kristāla augšanas virsmām [8], [10]. Nanoizmēra cinka oksīda struktūru daudzveidība, ko iespējams iegūt ar dažādām sintēzes metodēm, ļauj veidot jaunus materiālus, kurus iespējams izmantot daudzās nanotehnoloģiju jomās. Cinka oksīds var veidoties vienas, divu vai trīs dimensiju struktūrā. Lielāko grupu veido viendimensionālas struktūras, kuras ietver nano -stienīšus, -adatas, -spirāles, -atsperes, -gredzenus, -lentes, -caurules -jostas, stieples un -ķemmes (1.3. attēls) [11]. Cinka oksīda 2D struktūras ir, piemēram, nanoplāksnes / nanoloksnes un nanogranulas, bet 3D struktūras ir ziedi, sniegpārslas, skuju kociņiem līdzīgi kristāli utt. Starp visiem zināmajiem

materiāliem ar ZnO ir iegūts viens no lielākajiem dažādo daļiņu struktūru sortimentiem [12]–[14].



1.3. att. ZnO nanostruktūru daudzveidība. Attēls pārpublicēts ar *Springer* izdevniecības atļauju [11].

Ir divas pamatmetodes nanokristālu un nanostruktūru sintēzē:

- no augšas uz apakšu,
- no apakšas uz augšu.

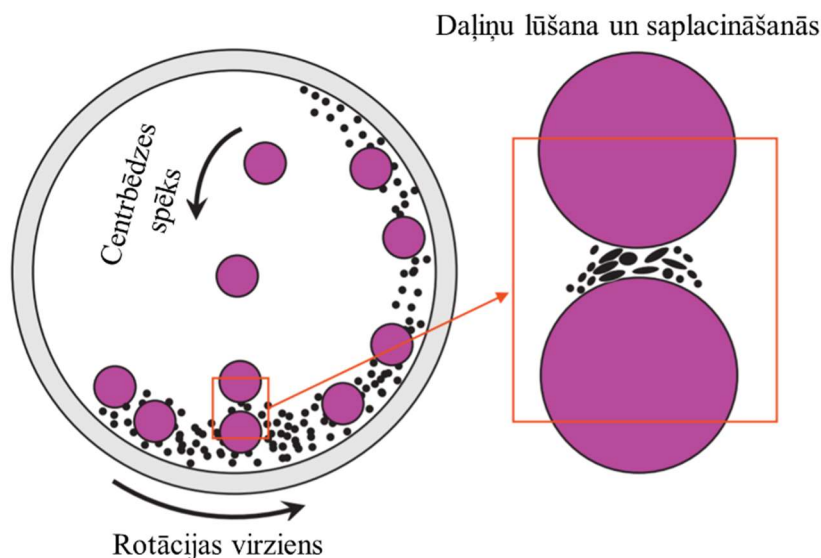
No augšas uz apakšu sintēze tiek veikta izmantojot tilpummateriālus, kurus pakāpeniski sadala, līdz iegūst vēlamos nanokristālus vai nanostruktūras. Kā piemērus šai sintēzes metodei var minēt fotolitogrāfiju [15], elektronu kūļa ierosinātu litogrāfiju [16], smalcināšanu [17], anodizāciju [18], jonu un plazmas ierosinātu kodināšanu [19].

No apakšas uz augšu sintēzes procesā tiek veicināta atomu un molekulu koalescence vai sakārtošanās, kas nodrošina nanokristālu augšanu [20]. Pie šīs metožu kopas var minēt pašsakārtošanos procesus monomēru/polimēru molekulām [21], ķīmiski vai elektroķīmiski nanostrukturētu nogulsnešanos [22], sola-gēla procesu [23], lāzera veicinātu pirolīzi [24], ķīmiskā tvaika nogulsnešanos [25], plazmas vai liesmas izsmidzināšanas sintēzi [26] un biosistēmu veicinātu sintēzi [27]. Dotās nanokristālu sintēzes metodes iedalās fizikālajās, bioloģiskajās un ķīmiskajās sintēzes metodēs (skat. 1.1. tabulu) [28].

ZnO nanokristālu sintēzes metožu iedalījums

Fizikālās metodes	Bioloģiskās metodes	Ķīmiskās metodes
Malšana ar augstas enerģijas lodēm [29]–[31]; Uznešana ar pulsējošu lāzeru [32]–[34]; Lāzera veicināta pirolīze [35]; Izmidzināšanas-uzliesmošanas pirolīze [4], [36], [37]; Elektroizmidzināšana [38]–[40];	Mikroorganismu veicināta biogēnēze [41], [42]	Sola-gela sintēze [43]–[45]; Mikroemulsiju sintēze [46]–[48]; Hidro-/solvotermālā sintēze [49]–[51]; Polioli sintēze [52]–[54]; Ķīmisko tvaiku veicināta sintēze [55]–[57];

Augstas enerģijas ložu malšanas procesa laikā kustībā esošās lodes atdod savu kinētisko enerģiju maļamajam materiālam, sasmalcinot un saplacinot to. Šī procesa rezultātā tiek sarautas ķīmiskās saites smalcināmajā materiālā un notiek tā sadalīšanās (1.4. attēls) [58]. Malšanas procesa laikā malšanas vide, malšanas ātrums, ložu un pulvera masas attiecība, malšanas apstākļi (sausā vai slapjā malšana), ložu dzirnavu tips (vibrējošā malšana, planetārā malšana, beršanas malšana, krītošo ložu malšana, u. c.), malšanas atmosfēra un malšanas ilgums maina enerģijas pānesi starp lodēm un materiālu ietekmējot iegūto nanokristālu fizikālās un morfologiskās īpašības.

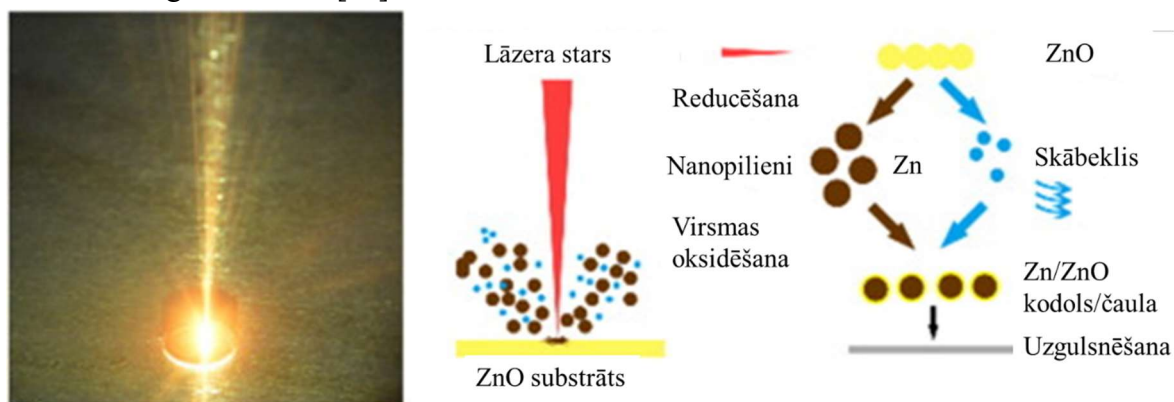


1.4. att. Shematisks attēls ložu un pulvera kustībai ložu dzirnavās. Attēls pārpublicēts ar Elsevier izdevniecības atļauju [58].

Augstas enerģijas ložu dzirnavu process nodrošina augstas lokālas temperatūras ($>1000^{\circ}\text{C}$) un spiedienus (dažus GPa) malšanas laikā. ZnO nanokristālus ar sfērisku formu un daļiņu

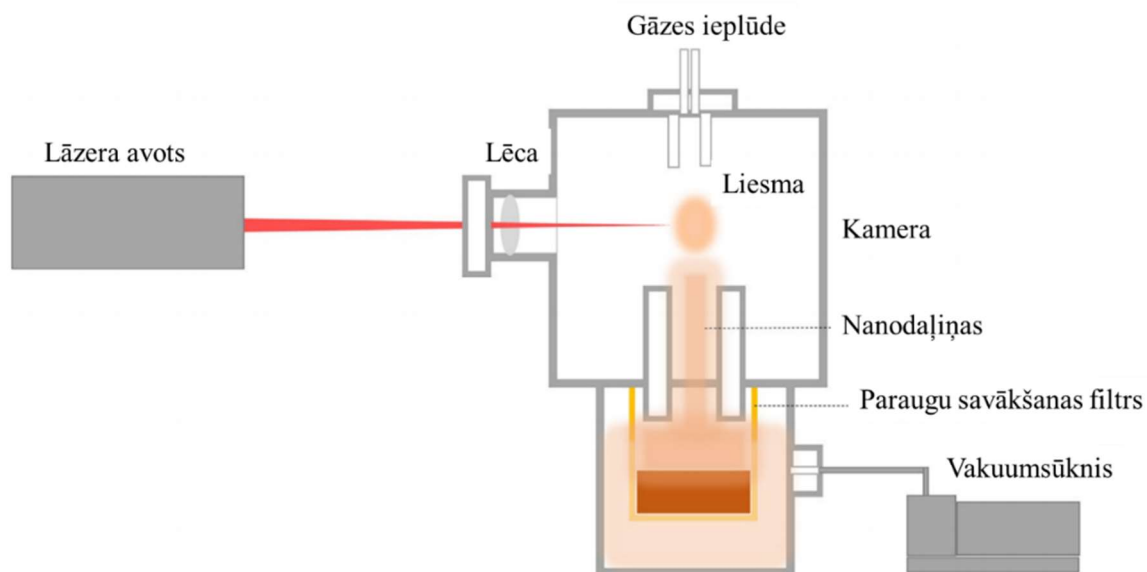
izmēru 60 nm ir iespējams iegūt no mikroizmēra ZnO pulvera, to maļot 8 stundas [31]. Ar šo metodi, jaucot izejmateriālus cietfāžu reakciju ceļā, iespējams iegūt oksīdu cietos šķīdumus: $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ un ZnGa_2O_4 kopā ar Co [59], [60].

Lāzera ablācijas procesa laikā tiek pielietots augstas jaudas lāzera staru kūlis, lai iztvaicētu daļiņas no cieta materiāla virsmas. Normālas lāzera ablācijas laikā lāzers var darboties nepārtraukti vai arī pulsējot. Pulsējošā lāzera izmantošanas laikā vakuuma apstākļos tiek noņemts kontrolēts materiāla slānis no mērķa materiāla virsmas. Augstā lāzera pulsa jauda uz mērķa materiālu izsauc materiāla kušanu, iztvaikošanu un jonizēšanos. Ierosmes rezultātā no mērķa “izmestais” materiāls uzklājas uz substrāta virsmas. Pulsējošā lāzera uznesšanas procesā pārsvarā pielieto pulsējošu lāzera staru, ko iegūst no eksimēru vai Nd:YAG lāzera. Pulsējošā lāzera process tiek izmantots dažādu polimēru, oksīdu, metālisku sistēmu, fullerēnu, karbīdu, nitrīdu un citu materiālu uznesšanai [28]. Apstarojot ZnO substrātu ar pulsējošo lāzera starojumu, iespējams iegūt arī Zn/ZnO nanokristālus ar kodols/čaula struktūru (1.5. attēls) [61]. Iegūtais ZnO kristālu slānis parasti ir polikristālisks materiāls, kas sastāv no saaugušiem ZnO nanokristālu aglomerātiem [32].



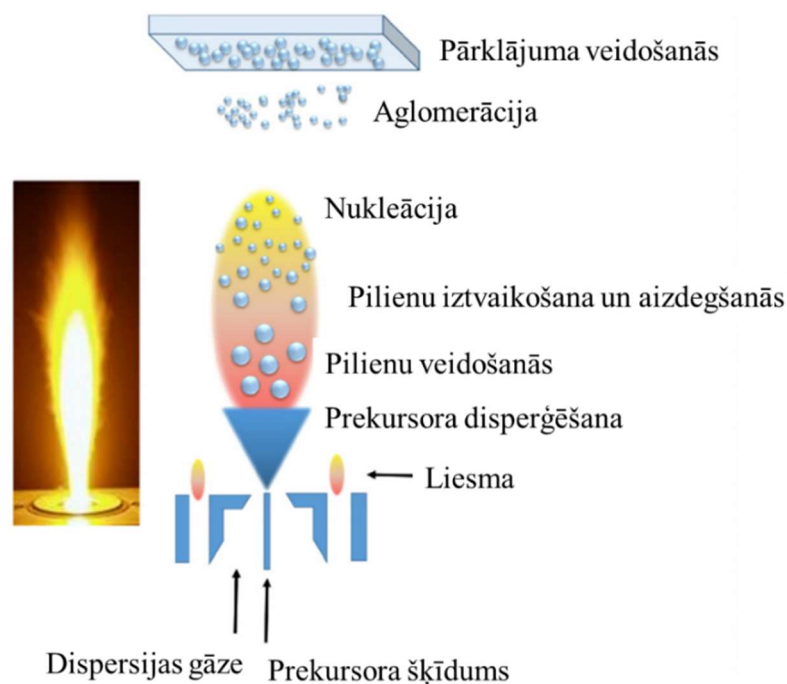
1.5. att. Lāzera ablācijas process, kura laikā veidojas Zn/ZnO kodols/čaula nanokristāli. Attēls pārpublicēts ar Elsevier izdevniecības atļauju [61].

CO_2 lāzera starojuma ierosinātas pirolīzes process ir tvaika fāzē notiekošs sintēzes process. Sintēzes metodi var pielietot, lai iegūtu dažāda veida oksīdu nanokristālus (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), neoksīdus (Si, SiC, Si_3N_4 , MoS₂) un dažādus kompozītus (Si/C/N un Si/Ti/C). Lāzera ierosinātas ķīmiskās reakcijas laikā kūļa un virsmas saskares vietā no molekulārās plūsmas gāzes/tvaiku fāzes reaģentiem tiek iegūts kondensējama produkts (1.6. attēls) [62]. Viens no kritērijiem, lai notiktu enerģijas pāreja reakcijas sistēmā, ir, ka reaģentam/prekursoram jāabsorbē rezonanto vibrāciju modu infrasarkanajam CO_2 lāzera starojumam. Lai panāktu enerģijas pārnēsēšanas procesu starp lāzera gaismu un prekursoru, reakcijas telpā kopā ar reaģentiem papildus tiek ievadīts amonjaks, sēra heksafluorīds, etilēna gāze u. c. savienojumi, kas darbojas kā inerti foto-sensibilizatori [28]. Ar šo metodi grūti iegūt oksīdu cietos šķīdumus – produkti satur atšķirīgus nesavienojušos metālu oksīdus. Metode sniedz iespēju iegūt nanokristālus, kas ir veidoti no ZnO kodola un citiem ārējās čaulas metālu oksīdiem, piemēram - Fe_2O_3 [35].



1.6. att. Lāzerpirolīzes shematisks attēlojums. Attēls pārpublicēts ar *Elsevier* izdevniecības atļauju [62].

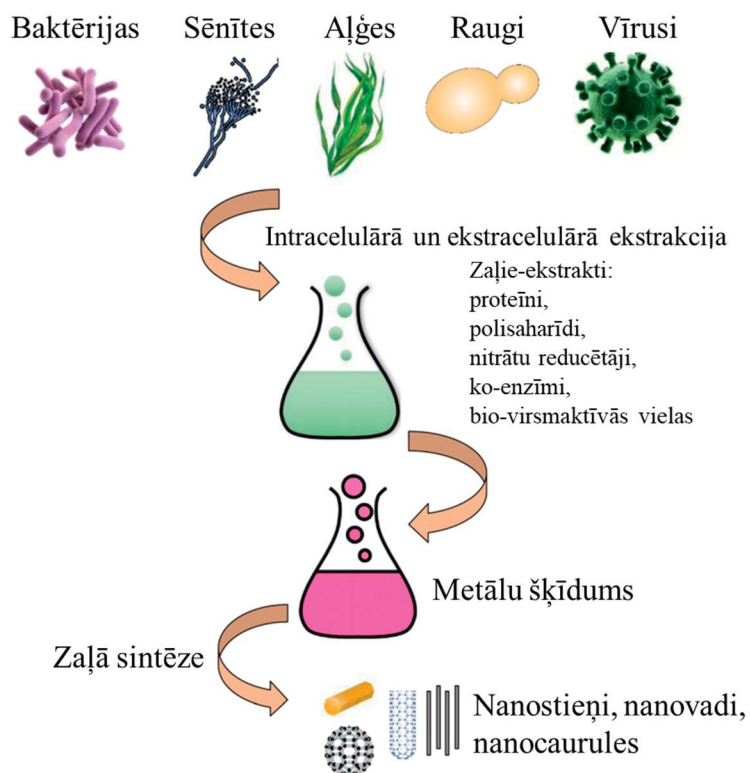
Uzliesmošanas izsmidzināšanas pirolīze ir vienpakāpes sadegšanas process, kur prekursors, ar krietni lielāku sadegšanas entalpiju ($>50\%$ no kopējās sadegšanas enerģijas), ir izšķīdināts šķidrā fāzē (parasti organiskajā šķīdinātājā - spirtā). Svarīgs tehnoloģiskā procesa aspekts veiksmīgai sintēzei ir pašpietiekamas (neizdegošas) liesmas iegūšana izmantojot šķidruma plūsmu un viegli uzliesmojošos prekursorus. Procesa norisei nepieciešama augsta liesmas temperatūra un liels temperatūras gradients, kas veicina nanokristālu nukleāciju un augšanu (1.7. attēls) [63].



1.7. att. Shematisks attēlojums pirolīzes procesam. Attēls pārpublicēts ar *Elsevier* izdevniecības atļauju [63].

Apskatītā sintēzes metode ir visplašāk pielietotā metode kompleksu un funkcionālu nanokristālu iegūšanai. Iegūtajā liesmā veidojošos daļiņu augšana var notikt vienā no diviem veidiem – šķidrās prekursora vai no piliena pārveidoties par daļiņu, vai arī iztvaikot un kā gāze pārveidoties par daļiņu. Lai veidotu nanokristālus, izsmidzināmā prekursora parametriem ir jābūt sekojošiem: prekursori iztvaiko/sadalās veidojot metālu jonu tvaikus, notiek nukleācija, līdz ar ko superpiesātinājuma rezultātā noris augšana un saķepināšanās (koalescence), un procesam turpinoties daļiņu agregācija (veidojot ķīmiskās saites) un aglomerācija (fiziskas mijiedarbības rezultātā) [63]. Pirolīzes procesā vienmetālu komponentu prekursori istabas temperatūrā veido vienkāršos oksīdus vai karbonātus (sārmu metālu gadījumā), reaģējot ar CO_2 [28]. Mainot metālu sāļu anjonus, iespējams variēt ar iegūstamā materiāla kristāliskuma pakāpi [37]. Iespējams iegūt stienišveida ZnO nanokristālus ar karbonātujonu un hidroksilgrupu klātbūtni uz ZnO virsmas [64].

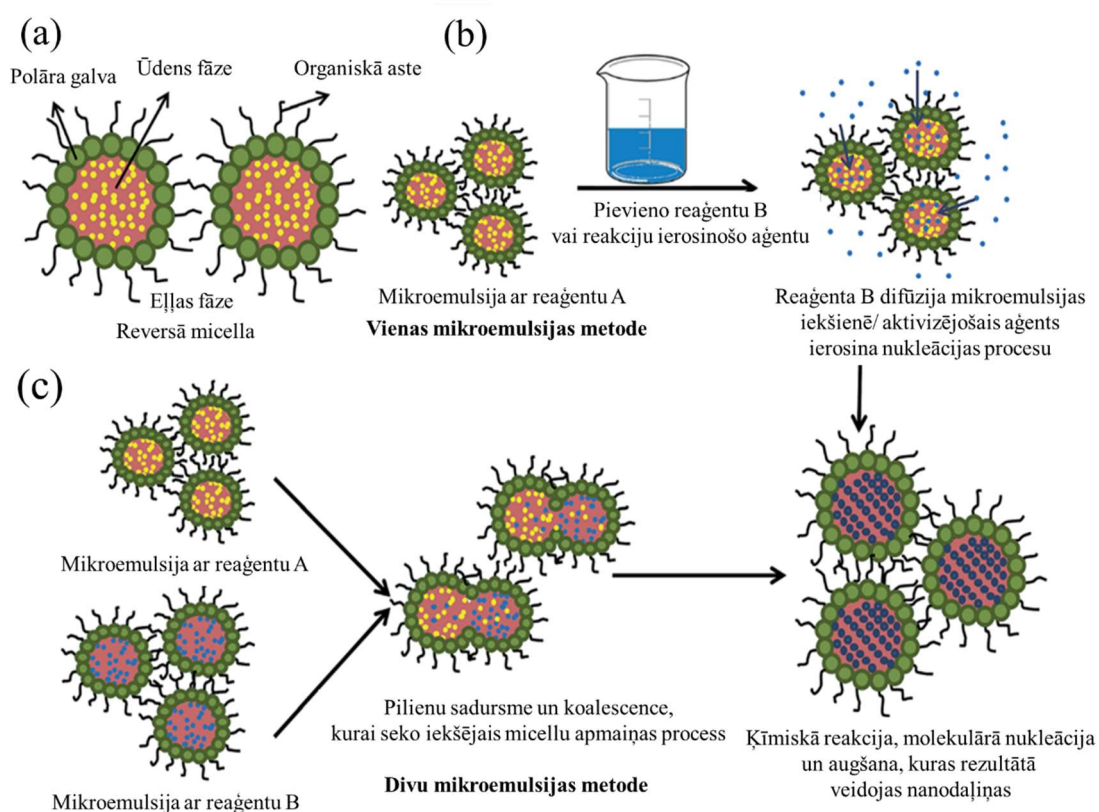
Prokariotiskās baktērijas, aktinomicetes, sēnītes, aļģes un raugi tiek nepārtraukti pielietoti kā bioreaktori nanokristālu sintēzē (1.8. attēls) [27], [65]. Sintēzes metode tiek izmantota dažādu nanokristālu (Ag, Au, Pd, TiO_2 , CdS, ZnO, u. c.) ieguvei [27], [41], [65]. Mikroorganismi satver mērķa jonus no vides un ar enzīmu palīdzību, kas rodas šūnu darbības rezultātā, pārvērš tos elementāros metālos. Biogēnēzi var iedalīt kā intracelulāru un ekstracelulāru, atkarībā no nanokristālu atrašanās vietas augšanas procesā. Intracelulārās biogēnēzes gadījumā notiek metāla jonu transportēšana uz mikrobioloģisko šūnu iekšieni, kur enzīmu klātienē veidojas vēlamie nanokristāli. Ekstracelulārās nanokristālu sintēzes laikā metāla joni tiek notverti uz šūnu virsmas, kur notiek jonu reducēšana enzīmu klātienē [28]. Metode ļauj iegūt augstas tīrības un apaļas formas ZnO nanokristālus [42].



1.8. att. Shematiska nanokristālu sintēze izmantojot dažādus mikroorganismus. Attēls pārpublicēts ar *RSC Publishing* izdevniecības atļauju [65].

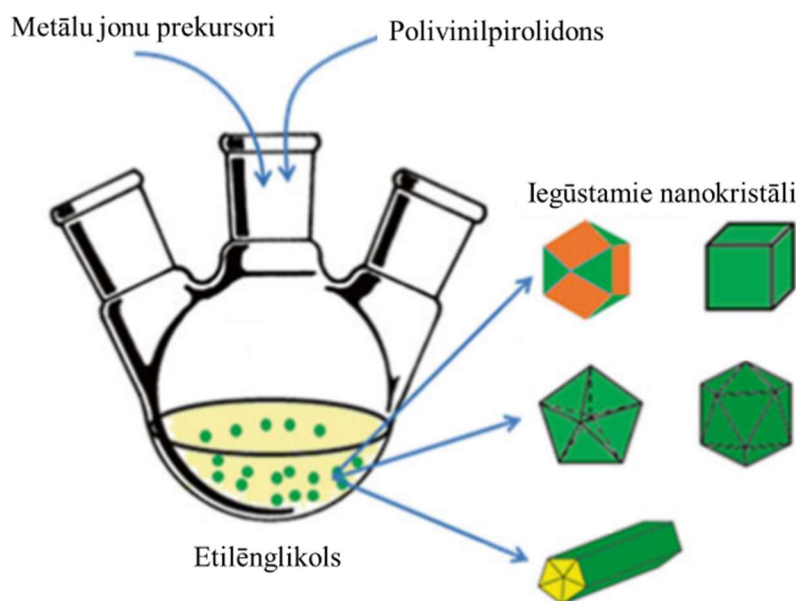
Mikroemulsijas var definēt kā termiski stabiļas, makroskopiski homogēnas, optiski caurspīdīgas un izotropas dispersijas, kas satur vismaz trīs komponentes, proti, polāro fāzi (parasti ūdeni), nepolāro fāzi (parasti ogļūdeņražus vai eļļas) un virsmaktīvo vielu. Virsmaktīvās vielas molekulas veido saskarsmes slāni, kas atdala ūdens un organisko fāzes, samazina virsmas spraigumu starp mikroemulsijas slāņiem un atlikušo fāzi un darbojas kā stēriska barjera, neļaujot norisināties pilienu koalescencei. Mikroemulsiju sistēmas sastāv no monodispersiem sfēriskiem pilieniem (diametrs ir robežās no 600-8000 nm), kas veidoti no ūdens-eļļā, vai eļļas-ūdenī pilieniem (atkarībā no pielietotās virsmaktīvās vielas un prekursoru sistēmas). Ūdens-eļļā gadījumā apgrieztā micellu sistēma darbojas kā lieliska reakcijas vide nanokristālu sintēzei. Reversās micellas ir ūdens-eļļā pilienus saturošas mikroemulsijas, kur virsmaktīvās vielas grupas ar polāru galvu (hidrofilo daļu) veido apvalku ūdens kodolam un ir novietotas uz iekšpusi, bet virsmaktīvo vielu organiskās “astes” (hidrofobā daļa) ir novietotas uz ārieni.

Nanokristālu ieguvei ir divi mikroemulsiju sintēzes ceļi (skat. 1.9. attēlu). Pirmajā metodē tiek izmantots aktivizējošais aģents, kurš pakāpeniski reaģē ar prekursoru un ierosina nukleācijas reakciju mikroemulsijā. Otrā metode balstās uz divu dažādu mikroemulsiju reaģēšanu savā starpā, proti katra no mikroemulsijām satur atšķirīgus reaģentus, kas, pilieniem saduroties un koaliscējot, veido reakcijas vidi [28]. Veicot ZnO nanokristālu sintēzi tika noskaidrots, ka mikroemulsiju metodes spēj nodrošināt nanokristālu veidošanos ar mazāku daļiņu izmēra sadalījumu, nekā tiešā reaģentu sajaukšanas ceļā [48].



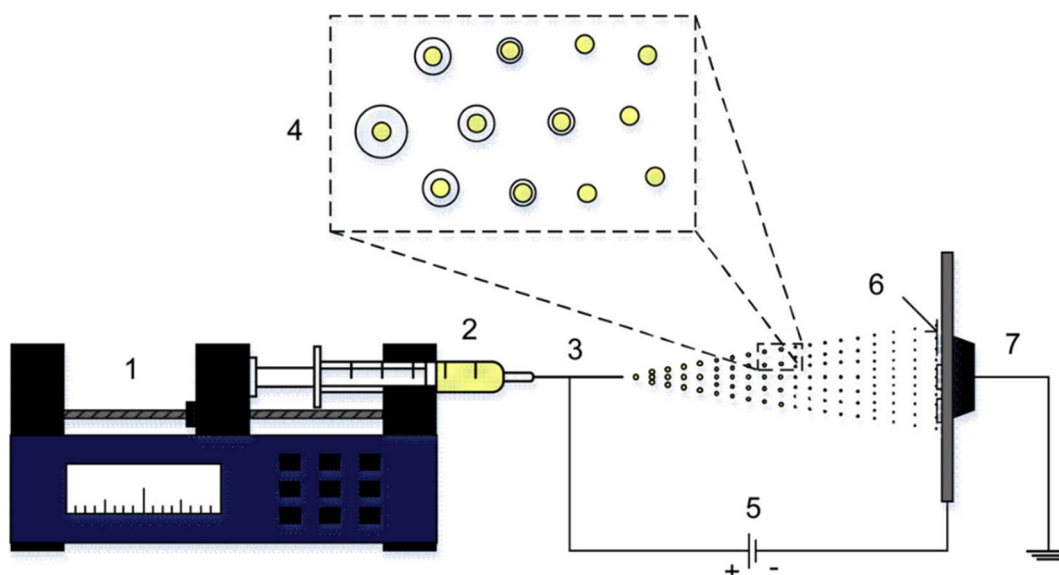
1.9. att. Mikroemulsiju sintēzes shematisks attēls: (a) reversā micellu sistēma, (b) reakciju rinda vienveida mikroemulsijas sistēmā (c) reakciju rinda, kurā ir iesaistītas divu dažādu veidu mikroemulsijas. Attēls pārpublicēts ar *RSC Publishing* izdevniecības atļauju [28].

Poliolu sintēzes pamatā ir metālsaturošu savienojumu sintēze izmantojot polietilēnglikolu kā reakcijas vidi. Polietilēnglikols, kopā ar izšķīdinātu stabilizējošo/aizsargājošo aģentu, darbojas kā šķīdinātājs, reducējošais aģents un kompleksējošais aģents vienlaicīgi (1.10. attēls) [54], [66]. Poliolu sintēzes process tiek izmantots, lai sintezētu dažādas metālu nanokristālus (Ag, Pt, Pd, Pr, Cu), metālu oksīdu nanokristālus (ZnO, ar In dopēts SnO, Gd_2O_3 , Cu_2O), magnētiskus nanokristālus un dažādus metālu hidrīdus [28]. Atkarībā no sintēzē izmantotajiem reaģentiem metode (1.10. attēls) dod iespēju iegūt dažādas formas, piemēram, ovālus un stienīšu veida, nanokristālus [54].



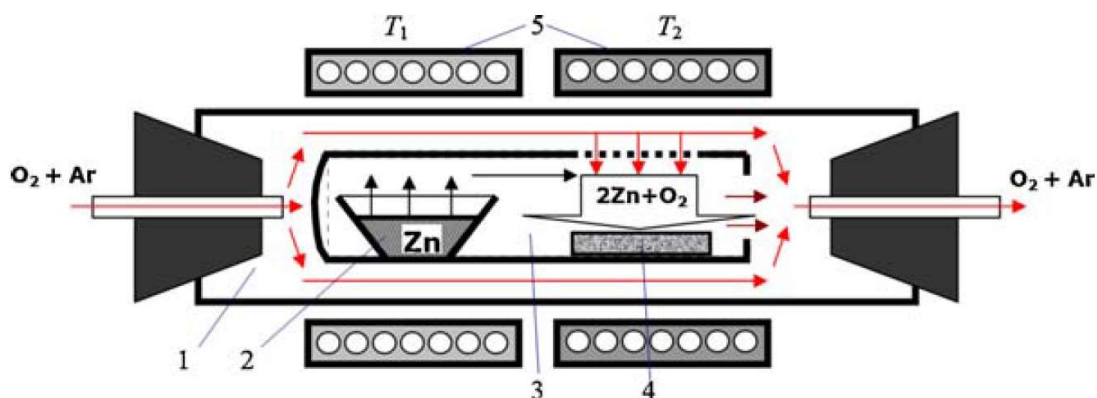
1.10. att. Shematisks attēls poliolu sintēzei. Attēls pārpublicēts ar *Springer International Publishing* izdevniecības atļauju [66].

Elektroizsmidzināšana ir elektrovērpšanai līdzīga metode, kas atšķiras ar iegūstamajiem sintēzes produktiem. Pirmā metode tiek izmantota, lai iegūtu nanokristālus, bet otro metodi izmanto nanošķiedru ieguvei. Elektroizsmidzināšanas metodes procesā tiek izmantota elektromehāniska ierīce, kas elektriskajā laukā ar noteiktu ātrumu caur adatu iztukšo šļirci. Šļircē esošais šķīdums (parasti satur izvēlētu polimēru, prekursoru un šķīdinātāju) plūst caur kapilāro adatu, kura pieslēgta pie augsta sprieguma avota. Augstā sprieguma ietekmē notiek uzlādētu pilienus veidošanās, kas atraujās un pārvietojas no kapilārās adatas elektroda uz pretējo elektrodu (savācējvirsmu) (1.11. attēls) [67]. Šķīdinātājs, pilieniem pārvietojoties uz pretējo elektrodu, iztvaiko. Iegūtais produkts satur daļiņas vai šķiedras, kas uzklājās uz pretējā elektroda. Elektroizsmidzināšanas metode nodrošina virsmas parametru elastību un kontroli [28]. Mainot dažādus šķīdinātājus, ar elektroizsmidzināšanas metodi ir iespējams iegūt nanokristālus ar dažādu ķīmisko sastāvu un izmēru. Šo metodi var izmantot arī polikristālisku ZnO plāno pārklājumu ieguvei [40], [67].



1.11. att. Shematisks elektroizsmidzināšanas iekārtas attēls, ar kura palīdzību iegūti ZnO nanokristālu pārklājumi: (1) šļirces pumpis, (2) ZnO nanokristālu suspensija, (3) kapilārā adata, (4) aerosola veidošanās, (5) augsta sprieguma barošanas avots, (6) stikla substrāts, (7) sazemējums. Attēls pārpublicēts ar *Elsevier* izdevniecības atļauju [67].

Ķīmisko tvaiku nogulsnešana (ĶTN) ir process, kas bieži tiek izmantots plāno pārklājumu iegūšanai no tvaika fāzes prekursoriem ķīmiskās reakcijas procesa laikā pie ļoti augstām temperatūrām (1.12. attēls) [68]. Izmantojot ķīmisko tvaika nogulsnešanu, iespējams iegūt plānos pārklājumus, kas satur ultrasmalkas daļiņas. Tas nozīmē, ka ar šo metodi ir iespējama nanokristālu sintēze, ja ĶTN sistēma ir modificēta/optimizēta sekojošiem apstākļiem: augsta temperatūra (karsto sienu reaktors), augsts piesātinājums (augsts monomēru daļiņu spiediens pie zema tvaiku spiediena cietajam materiālam), ilgs tvaika fāzes uzturēšanās laiks (zema gāzu plūsma vai garš reaktors), maza substrāta virsma. Ja procesa parametri ir pielāgoti iepriekšminētajiem apstākļiem, ĶTN laikā iespējams iegūt nanokristālus nevis cietos plānos pārklājumus. Modificētais process tiek dēvēts par ķīmisko tvaika sintēzi (vai arī ķīmiskā tvaika reakciju/izgulsnēšanu/kondensēšanu). Procesā laikā prekursors (piemēram, metālisks Zn) reaktorā atrodas trijos dažādos agregātstāvokļos vienlaicīgi (cietā, šķidrā un gāzveida). No cietās fāzes kušanas un iztvaikošanas rezultātā tiek iegūta tvaika fāze, no kuras notiek daļiņu nukleācija, augšana un gala produkta iegūšana. ĶTN ir iespējams veidot vairāku komponentu nanokristālus, papildus izmantojot citus prekursorus. Ķīmisko tvaika sintēzes metode tiek izmantota ZnO, WS₂, Fe₂O₃, CuO un SiO₂, ar Al dopēta ZnO, ar F dopēta SnO, ar Cr dopēta ZnO u. c. nanokristālu sintēzei. Autoriem [57], izmantojot šo metodi, izdevās iegūt ZnO nanostieniņš ar garumu 250-450 nm un diametru 14-27 nm.

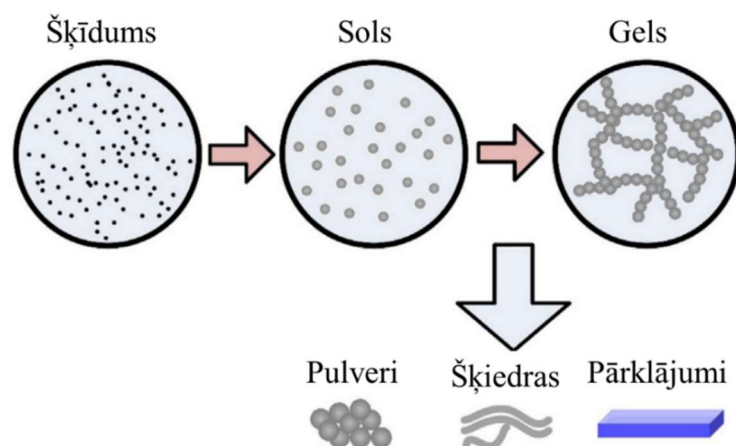


1.12. att. Ķīmiskās tvaiku nogulsnešanas iekārtas shematisks attēlojums ZnO nanostieņu audzēšanai uz silīcija substrāta pamatnes: (1) kvarca reaktors, (2) Zn avots, (3) iekšējā kvarca retorte, (4) substrāts, (5) elektriskais sildītājs. Attēls pārpublicēts ar *Elsevier* izdevniecības atļauju [68].

Sola-gela procesu var minēt kā vēl vienu nanokristālu ieguves metodi. Sola-gela process tiek raksturots kā process, kura laikā notiek oksīdu tīkla veidošanās, izmantojot molekulārā prekursora polikondensācijas reakciju šķīdumā. Sola-gela procesā parasti notiek hidrolīzes un kondensācijas procesi, kuru laikā izveidojies ūdens izjauc prekursoru saites un veicina gela fāzes veidošanos. Nanokristālu veidošanās notiek kondensācijas procesa laikā. Pēc procesa beigām tiek aizvākts liekais ūdens.

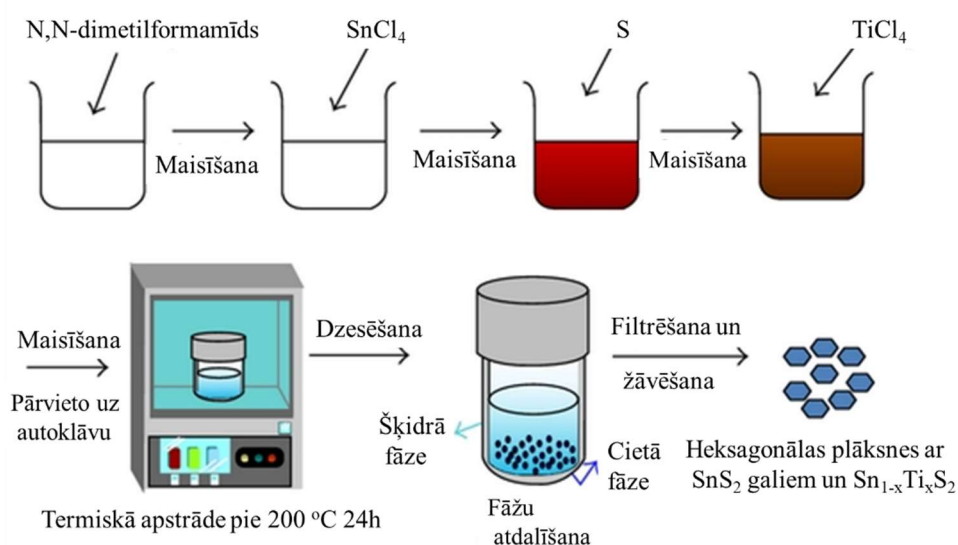
Sola-gela procesā ir divu veidu ietverošie sola komponenti – cietu daļiņu koloidālā suspensijas šķīdumā un gels, ko veido polimērveidīgs šķīdums. Tipiskākās sola-gela reakcijas, kas notiek sola šķīdumā, ir hidrolīze vai kondensācija ar spirta vai ūdens izdalīšanos [69]. Kondensācija ietver sola veidošanu šķīdumā, kas tālākas apstrādes rezultātā veido atsevišķu daļiņu vai polimēru tīklu apvienojoties cietām daļiņām. Koloidālā gela tīkls tiek izveidots, aglomerējoties koloidālām daļiņām, ko solā parasti saista Van der Vālsa spēki vai ūdeņraža saites. Gels var veidoties arī savienojoties polimēru ķēdēm (1.13. attēls) [63], [70]. Iegūto solu var pakļaut virknei dažādu darbību: novecināšanai, žāvēšanai, presēšanai vai liešanai. Atkarībā no veiktajām darbībām iespējams kontrolēt dažādas struktūras un fāzes pārmaiņas, kas ļauj iegūt pulverus, šķiedras, pārklājumus, lielapjoma monolīta produktus utt. Ja daļiņas izaug pārāk lielas, tās sāk izgulsnēties. Šī metode ļauj iegūt 85 nm lielus ZnO nanokristālus [44].

Izmantotās sintēzes metodes, atkarībā no sākotnējā prekursora, var tikt iedalītas trīs grupās: (I) metālu sāļu ūdens šķīdumi; (II) metālu alkoksīdu šķīdumi; (III) jauktie organiskie un neorganiskie prekursori [70]. Sola-gela sistēmās, kas ir balstītas uz oksīdiem (metālu alkoksīdu šķīdumi), daļiņa–daļiņa mijiedarbība ir spēcīga (oksīdu saites tiek pavadītas ar ūdeņraža saitēm), tāpēc, it sevišķi pēc žāvēšanas, aglomerācija ir neatgriezeniska. Virsmas reaktivitāte sola daļiņām var tikt kontrolēta ar ķīmisku virsmas modifikācijas palīdzību [71]. Vairāku komponentu (metālu oksīdu) savienojumi var tikt pagatavoti ar kontrolētu stehiometriju, sajaucot solus ar dažādiem komponentiem un atļaujot tiem sajaukties atomārā līmenī. Rezultātā iegūst mazas daļiņas, kuras ir viegli saķepināmas [71].



1.13. att. Sola-gela sintēzes procesa shematiskais attēlojums. Attēls pārpublicēts ar *Elsevier* izdevniecības atļauju [63].

Kā viena no metālu oksīdu materiālu sintēzes metodēm tiek izmantota hidrotermālā (izmantojot ūdeni kā šķīdinātāju) vai solvotermālā (izmantojot organiskos šķīdinātājus) sintēze. Hidrotermālās/solvotermālās sintēzes process ir svarīgs nanokristālisku pulveru iegūšanas process, galvenokārt hidrometalurģijas un monokristālu audzēšanas jomās [72]. Metodi izmanto, lai iegūtu metālu oksīdu nanokristālus ar kontrolētām daļiņu īpašībām. Nanokristālu formas kontroli veic ar solventiem, kuriem mainot superkritiskā vai tuvu superkritiskajam stāvoklim esošā šķīdinātāja spiedienu un temperatūru, iespējams palēnināt vai paātrināt kristālu augšanu kādā no kristālisko asu virzieniem. Nanokristālu sintēze var norisināties divos veidos, proti, kā pārtraukts process vai kā nepārtraukts process. Metodes pamatā tiek izmantotas homogēnas vai heterogēnas fāzu reakcijas ūdens vai organiskā šķīdinātāja vidē ar paaugstinātu temperatūru ($T > 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) un spiedienu ($P > 100\text{ kPa}$), lai kristalizētu metālu oksīdu materiālus tieši no šķīdumiem [72]. Shematiska pārtraukta sintēzes procesa gaita SnS_2 un $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}_2$ nanokristālu iegūšanai, kas raksturo šī procesa būtību, ir attēlota 1.14. attēlā [73].



1.14. att. Shematiskais solvotermālās sintēzes shēmas attēls SnS_2 un $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}_2$ iegūšanai. Attēls pārpublicēts ar *Hindawi* izdevniecības atļauju [73].

Hidrotermālās sintēzes metode piedāvā vairākas priekšrocības salīdzinājumā ar citām nanokristālu sintēzes metodēm. Metode dod iespēju iegūt materiālus ar pulverveida kristāliskām daļiņām (visdažādākās formās nanostrukturās [49], [74], [75], nanostieņus [76]–[78]), monokristālus, pārklājumus, hierarhiskas struktūras, utt., tai pašā laikā patērējot mazāk laika un enerģijas nekā citās nanokristālu iegūšanas metodēs, nav nepieciešama apstrāde augstās temperatūrās, kā arī tiek samazināti vai arī pilnīgi izslēgti maisīšanas un malšanas procesi [72]. Vēl viena svarīga hidrotermālās sintēzes priekšrocība ir hidrotermiski sintezēto pulveru tīrība, kas ievērojami pārsniedz izejvielu tīrību. Paaugstinātā spiedienā hidrotermālā kristalizācija ir pašattīrošs process, kura laikā augošais kristāls/kristāls ir tendēts uz augšanas vidē esošo piemaisījumu atgrūšanu. Piemaisījumi pēc tam tiek atdalīti no sistēmas kopā ar kristalizācijas procesā pārpalikušo šķīdumu [72].

Literatūrā ir atrodama informācija par solventu ietekmi uz solvotermālajā procesā iegūto ZnO materiālu morfoloģiju. Kā jau tika minēts iepriekš, cinka oksīda (vurcīta struktūrā) divvalentie cinka katjoni ieņem tetrahedrālo formu kopā ar skābekļa joniem, un tetraedri viens ar otru savienojas stūros (Zn^{2+} un O^{2-} slāņi, kas pārmaiņus pakoti gar [0001] ass virzienu, nodrošina polāru ZnO kristālisko struktūru veidošanos). Arējos faktoros, kam ir spēcīga ietekme uz kristālu solvotermālo augšanu, var iegrupēt ķīmiskajos vai termodinamiskajos faktoros. Galvenie ķīmiskie faktori ir atbilstoša prekursora un šķīdinātāja izvēle daļiņu audzēšanai. Termodinamiskie faktori ietver eksperimenta apstākļus, tādus kā temperatūra un spiediens, kas var ietekmēt reakcijas mehānismu. Tāpēc atšķirības sintezētā ZnO materiālu morfoloģijā bieži mainās tikai atkarībā no dažādu šķīdinātāju un/vai spiediena/temperatūras radītajiem efektiem [7], [79].

Solvotermālajā sintēzē, polāru kristālu augšanai, būtisku lomu spēlē pareiza šķīdinātāja izvēle (1.2. tabula). Šķīdinātāji, ar dažādu polaritāti un piesātināta tvaika spiedienu, ietekmē solvotermālajos apstākļos iegūto paraugu morfoloģiju, – pielāgojot prekursoru šķīdību konkrētajam šķīdinātājam iespējams mainīt sākotnējo nukleāciju, aglomerāciju un vēlamo kristālu augšanas virzienu. Šķīdinātāja polaritāte ietekmē ne tikai ZnO kristālu nukleāciju, bet arī to, kādos kristāliskās plaknes virzienos augs kristāls [7], [79], [80].

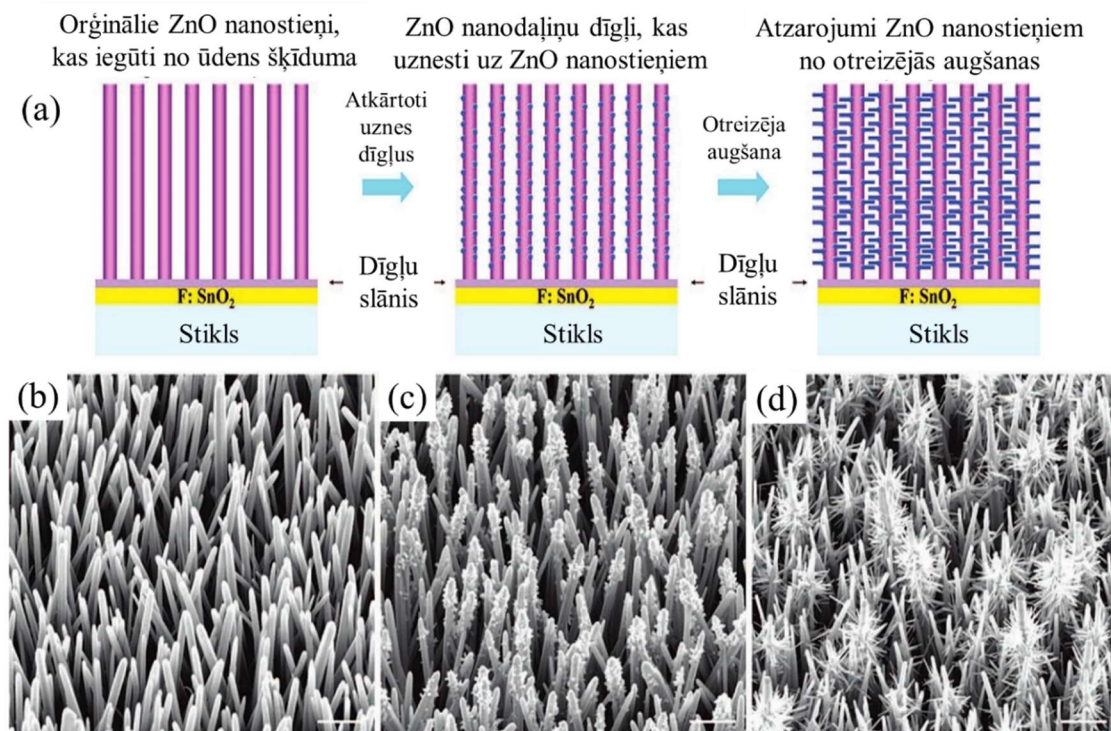
1.2. tabula

Solvotermālajā cinka oksīda sintēzē izmantojamie šķīdinātāji un to fizikālās īpašības [81]

Šķīdinātājs	Dielektriskā konstante	Relatīvā polaritāte	Vārīšanās temperatūra, °C	Piesātinātais tvaika spiediens 150 °C, mmHg
Ūdens	80 (20 °C)	1,000	100	3757,90
Metanols	33,5 (25 °C)	0,762	64,6	10269,10
Etanols	24 (20 °C)	0,654	78,29	6852,14
1-Butanols	17,51 (25 °C)	0,586	117,6	2085,65
Acetons	20,7 (20 °C)	0,355	56,05	8727,65
Tetrahidrofurāns	5,6	0,207	88	2041,86 (100 °C)
Toluols	2,38	0,099	110,63	2068,70

Kristālu augšana ir atkarīga no dīgļa robežvirsmas-šķīdinātāja mijiedarbības. ZnO ir polārs kristāls un relatīvie augšanas ātrumi tā dažādajām kristālu plaknēm ir atšķirīgi solventos ar dažādu polaritāti. Dispersiajs vidēs ar augstu polaritāti, tādās kā ūdens un etanols, notiek augšana gar [0001] ass virzienu, kas veicina stienīšveida daļiņu augšanu. Tas nozīmē, ka ir novērojama spēcīga mijiedarbība starp polāru [0001] virsmu un polāru šķīdinātāju, veicinot kristālu augšanu perpendikulāri šai virsmai. Zemākas polaritātes solventos mijiedarbība ir vājāka, kā rezultātā notiek anizotropiska augšana un noris vienmērīgāka augšana visos ZnO kristāla virzienos [80].

Divi galvenie faktori, kas nosaka solvotermālajā sintēzē iegūto kristālu morfoloģiju, ir kristālu nukleācija un prekursora šķīdība šķīdinātājā ar dažādu piesātināta tvaika spiedienu. Piesātināta tvaika spiediens ir apgriezti proporcionāls solventa vārīšanās temperatūrai. Kad šķīdinātāji, tādi kā dekāns, toluols un ūdens (ar zemu piesātināta tvaika spiedienu), tiek izmantoti kristālu sintēzē, veidojas lieli ZnO kristāli ar slīpu skaldņu morfoloģiju. Novērojumi liecina, ka zemāks parciālais tvaika spiediens veicina strauju ZnO dīgļu augšanu, izsaucot lielu daļiņu veidošanos. Tādēļ izmantotais šķīdinātājs ar tā piesātināto tvaika spiedienu spēlē lielu lomu kristālu morfoloģiju veidošanā [80]. ZnO kristalizāciju/audzēšanu solvotermālās metodes laikā iespējams veikt uz iepriekš izveidotiem ZnO kristalizācijas dīgļiem. Šādi iespējams iegūt ZnO nanostieņus, kas noklāti ar ZnO “zariem” (1.15. attēls), tādā veidā palielinot materiāla īpatnējo virsmu [82].



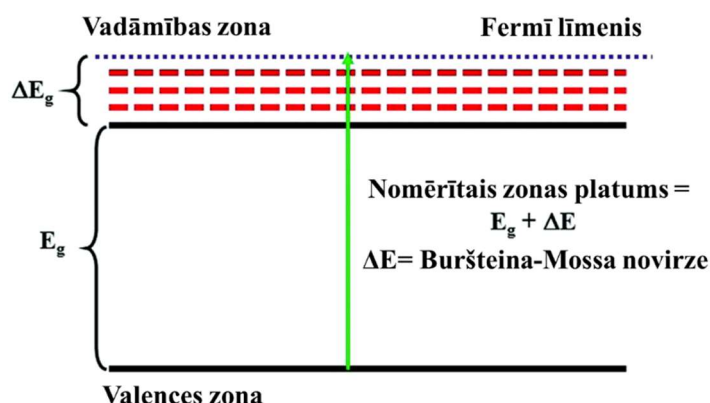
1.15. att. Zarainu ZnO nanostruktūru iegūšana ar solvotermālās sintēzes metodi: (a) shematiskais zaraina ZnO augšanas mehānisms no (b)-(d) skenējošās elektronu mikroskopijas attēli iegūtajiem produktiem (b) ZnO nanostieņiem, kas (c) ar iemērķšanas-izvilksanas metodi pārklāti ar ZnO dīgļu slāni un (d) audzēti tālāk solvotermāli, iegūstot zarainas ZnO struktūras (attēlu skalas mērogs: 1 μm). Attēls pārpublicēts ar *American Chemical Society* izdevniecības atļauju [82].

1.2. Deģenerēti oksīdu pusvadītāji

Deģenerēts pusvadītājs ir pusvadītājs ar metālam raksturīgu vadītspēju. Šādu īpašību pusvadītājos izraisa augsta donoru vai akceptoru dopantu koncentrācija. Pie zemas dopantu koncentrācijas brīvie lādiņnesēji ir lokalizēti diskrētos līmeņos, bet pietiekoši augstās piejaukumu koncentrācijās lādiņnesēji delokalizējas vadāmības vai valences zonā. Deģenerēti pusvadītāji veidojas, ja kristāliskajā režģī pamata elementu aizvieto ar atšķirīgas oksidācijas pakāpes dopantu un kristāliskā režģa neitralitāti atjauno ar delokalizētiem lādiņnesējiem. Dopēti pusvadītāji ar zemu dopantu koncentrāciju satur nelielus dopantu daudzumus, kas ir ļoti labi atdalīti viens no otra pusvadītāja pamatnes režģī, starp tiem ir novērojama nenozīmīga mijiedarbība. Parasti piejaukumu saturs ir 10^{-6} līdz 10^{-9} atomu daļas no kopējā aizvietojamā atomu daudzuma, ievadītie dopanti veido individuālus enerģijas līmeņus aizliegtajā zonā. Līdz ar to dopējošie atomi uzrāda diskrētus enerģijas līmeņus tuvu zem vadāmības zonas robežas vai virs valences zonas robežas [83], [84].

Deģenerēti pusvadītāji satur augstus dopantu līmeņus ar nozīmīgu mijiedarbību starp dopantu atomiem. Mijiedarbības rezultātā veidojas donoru/akceptoru saites nevis diskrēti enerģijas līmeņi. Piejaukumu zonas veidošanās pārklājas ar attiecīgās vadāmības vai valences zonas malu [85]. Pie šādām augstām dopējuma pakāpēm Fermī līmenis atradīsies vadāmības vai valences zonā nevis aizliegtajā zonā. Deģenerētie pusvadītāji var uzvesties kā metāli, ja Fermī līmenis atrodas vadāmības zonā pat pie absolūtās nulles kelvinos (parasti novērots metālos). Citiem vārdiem sakot, elektriskā vadāmība samazinas, palielinoties temperatūrai.

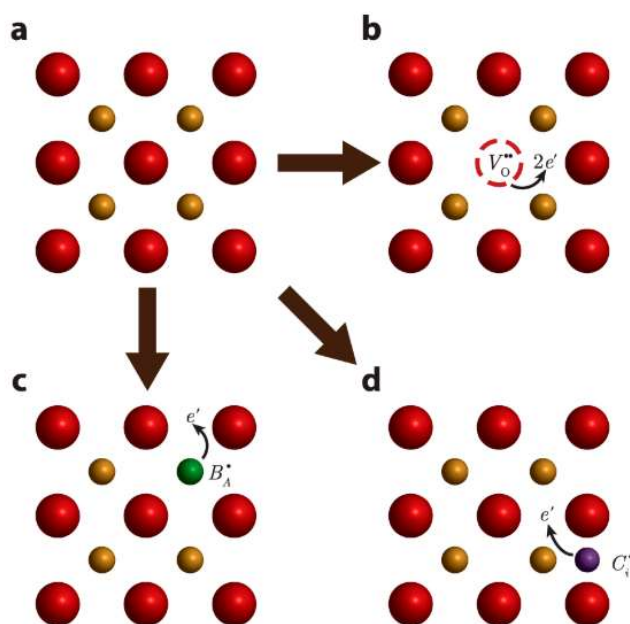
Buršteins (*Burstein*) ir atzīmējis, ka piejaukumi deģenerētos pusvadītāju oksīdos gaismas absorbcijas malu (optiskajos gaismas spektros) nobīda augstākas gaismas enerģijas virzienā. Nav iespējams novērot fotonus ar enerģiju, kas ir tik pat augsta kā aizliegtās zonas enerģija, tāpēc ka visi stāvokļi ap vadāmības zonas minimumu ir aizpildīti. Ir nepieciešama lielāka enerģija, lai ierosinātu elektronus brīvā stāvoklī augstāk vadāmības zonā (1.16. attēls) [86]. Brīvo elektronu dēļ optiskās absorbcijas mērījumu laikā zonas platums pieaug. Šo parādību sauc par Buršteina-Mosa novirzi (*Burstein–Moss shift*) [87].



1.16. att. Buršteina-Mosa nobīde deģenerētos pusvadītājos. Attēls pārpublicēts ar *Royal Society of Chemistry* izdevniecības atļauju [86].

Brīvo lādiņnesēju ievadīšana materiālos parasti tiek panākta, kombinējot trīs mehānismus (1.17. attēls) [88]: (1) iekšējā dopēšana veidojot vakances kristālrežģa mezglu punktos, (2) ārējā aliovalentā aizvietošanas dopēšana un (3) ārējā starpmezglu dopēšana. Elektronu vai caurumu “ziedošanas” aktivitāte lielā mērā būs atkarīga no skābekļa aktivitātes un daudzuma deģenerētu oksīdu sintēzes laikā. Trūkstošais vai papildus lādiņš, kas rodas kristālrežģī ievadot aliovalentu dopantu, tiek kompensēts ar citiem punktveida defektiem. Punktveida defektu veids, kurš piedalās lādiņa kompensēšanā, tad arī nosaka brīvo elektronu koncentrāciju, elektrisko vadāmību un optiskās īpašības [88].

Plašāk zināmie deģenerētie pusvadītāji ir caurspīdīgie vadošie metālu oksīdi (CVMO), kas ir caurspīdīgi redzamajā gaismā. Tie ir oksīdi ar aizliegtās zonas platumu lielāku kā 3 eV un elektrisko vadāmību >100 S/cm [89], [90]. Lai iegūtu augsti dopētus caurspīdīgos vadītājus ar metāliem līdzīgu vadītspēju, metālu oksīdos veic aliovalento dopēšanu, aizstājot metālu katjonus ar citiem katjoniem, veidojot n (negatīva) vai p (pozitīva) tipa dopējumu. Šajā gadījumā režģa atoms tiek aizvietots ar vienu augstākas vai zemākas valences atomu, ieviešot “seklus” elektronu vai caurumu stāvokli zonu joslu struktūrā. Tā kā vadāmības zona metālu oksīdos lielā mērā ir veidota no metālu katjonu valences orbitālēm, dopējot ar augstākas oksidācijas pakāpes katjoniem, var izveidot seklu donoru līmeņus un radīt papildus elektronus vadāmības joslā. Kā minēts iepriekš, augstākas vai zemākas valences defektus var kompensēt ar citiem jonu defektiem, tostarp katjonu vakancēm un skābekļa ieslēgumiem n-tipa dopējumos un katjonu ieslēgumiem un skābekļa vakancēm p-tipa dopējumos.



1.17. att. Shematiskais attēlojums izplatītākajam dopēšanas mehānismam metālu oksīdos: a) kristālrežģis, kas satur metālu katjonus (oranžās sfēras) un skābekļa anjonus (sarkanās sfēras); b) skābekļa vakances darbojas kā divkārtšais elektronu donors, kamēr c) aliovalentie režģu punktu piemaisījumi un d) starpmezglu piemaisījumi, kas parasti veicina brīvo elektronu ziedošanos. Katrā gadījumā, kristālrežģī tiek izveidoti lādiņu defekti, kas darbojas kā Kulona izkliedes punkti elektronu kustībai. Attēls pārpublicēts ar *American Chemical Society* izdevniecības atļauju [88].

Kā piemēru deģenerētajiem vadošajiem oksīdu materiāliem var minēt ZnO dopētu ar kādu no III grupas elementiem (B, Al, Ga, In), SnO₂ dopētu ar F, In₂O₃ dopētu ar SnO₂ (ITO), ar Cd dopētu SnO₂, ar Sb dopētu SnO₂ un ar In dopētu CdO [91]–[95]. Vieni no CVMO materiāliem ir cinka oksīda plānie pārklājumi, kas tiek pētīti to elektriskās vadāmības un augstās optiskās caurlaidības dēļ [90].

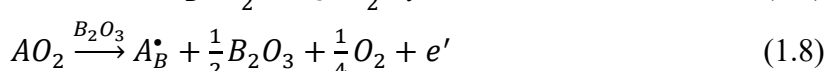
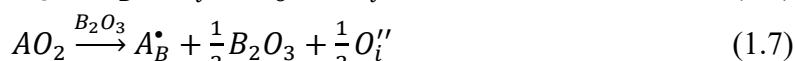
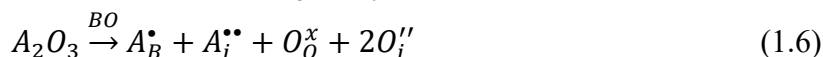
Saistībā ar Krogera-Vinka pierakstu (*Kröger–Vink notations*), elektrons veidojas rodoties skābekļa vakancēm pēc vienādojumu (1.1):



Defektu veidošanās kristālrežģa struktūrā, atkarībā no akceptorā vai donorā dopējuma notiek saistībā ar sekojošajiem vienādojumiem: akceptoru dopējuma gadījumā vienādojumā (1.2) un (1.3) 2+ valento katjonu (B) aizvieto ar 1+ (A) un vienādojumā (1.4) 3+ katjonu (B) aizvieto ar 2+ valento katjonu (A),:



Donoru dopējuma gadījumā defekti veidojas sekojoši: vienādojumā (1.5) un (1.6) 2+ valento katjonu (B) aizvieto ar 3+ valento katjonu (A), bet (1.7) un (1.8) 3+ valento (B) aizvieto ar 4+ (A):



Krogera-Vinka apzīmējumi (1.3. tabula) [96] metālu oksīdiem parasti tiek izmantoti, lai attēlotu atomu defektus ar to lādiņiem, proti, punktu defekti • (punkts) norāda uz pozitīvu lādiņu un ' (prim) norāda uz negatīvu lādiņu. Apzīmējumos ar M tiek apzīmēts attiecīgais metāla jons, kas iepriekšējos vienādojumos tiek apzīmēti kā jons A un jons B.

1.3. tabula

Izplatītākie Krogera-Vinka apzīmējumi [96]

Apraksts	Apzīmējums
Normāla vai regulāra aizņemta metāla vai katjona vieta	M _m :
Normāla vai regulāra aizņemta skābekļa vai anjona vieta	O _o :
Skābekļa (anjona) vakance	V _O
Metāla (katjona) vakance	V _M
Skābekļa (anjona) starprežģa ieslēgums	O _i
Metāla (katjona) starprežģa ieslēgums	M _i
Vakanta starprežģa ieslēguma vieta	V _i

Apraksts	Apzīmējums
Piemaistījuma katjons	M_f
Piemaistījuma katjons regulārā metāla vietā	M_{fm}
Piemaistījuma katjons starprežģa vietā	M_{fi}
Normāls katjons vai anjons oksīdā ar kopējo/efektīvo nulles lādiņu	M_M^x vai O_O^x
Uzlādēta skābekļa vakance	$Vo^\bullet$ vai $Vo^{\bullet\bullet}$
Uzlādēta metāla vakance	V_M' vai V_M''
Uzlādēts metāla vai skābekļa starprežģa ieslēgums	$M_i^{\bullet\bullet}$ un $O_i^{\bullet\bullet}$
Neitrāla katjona un anjona vakance	V_M^x vai V_O^x
Elektrons vai caurums	e' vai $h^\bullet$

Deģenerēti metālu oksīdu pusvadītāji ir iegūstami, ja tajos tiek panākta pietiekami augsta skābekļa vakanču koncentrācija. Skābekļa vakances tiek kompensētas ar elektroniem. Šādā veidā iegūst deģenerētu indija oksīdu (In_2O_3), volframa oksīdu (WO_3) un molibdēna oksīdu (MoO_3). Skābekļa spēcīgās elektronu afinitātes dēļ, aizpildītā valences josla metāla oksīdā lielā mērā ir iegūta no skābekļa orbitālēm. Skābeklis būdams di-anjons, skābekļa vakancē rada zemu donoru līmeni, kas ir viegli termiski jonizēts, ieviešot divus „papildu” elektronus vadāmības joslā un skābekļa vietā atstājot divkārti jonizētu punktveida defektu ($Vo^{\bullet\bullet}$). Skābekļa vakanču līdzsvara koncentrācija konkrētajā metāla oksīdā tiek regulēta ar defektu veidošanās termodinamiku un vakanču koncentrāciju var mainīt, mainot skābekļa gāzes parciālo spiedienu sistēmā.

1.3. Deģenerētu oksīdu nanokristālu optiskās īpašības

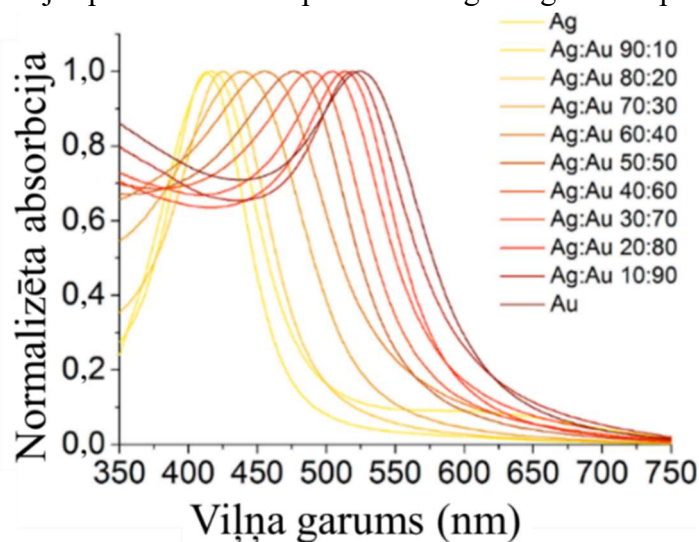
Plazmonu rezonanse oksīdu nanokristālos ir novērojama līdzīgi kā metālu nanokristālos. Lai labāk varētu izprast nanokristālu optiskās īpašības, nedaudz apskatīsim virsmas plazmonu rezonanses veidošanos tieši metāla nanokristālu materiālos. Metāla nanokristālu optiskā rezonanse ir pazīstama kā lokalizēta virsmas plazmonu rezonanse un ir zināma kopš 1850-tajiem gadiem, kad Maikls Faradejs (*Michael Faraday*) novēroja, ka koloidāla zelta šķīdumam ir īpašības, kas atšķiras no lielapjoma zelta daļiņu šķīduma [97]. Vissenākais piemērs ir Likurga kauss, kas tika veidots ap 400 gadu mūsu ērā, kad silikāta stikla matricā iestrādāja nelielu daudzumu nanoizmēra (50-70 nm) zeltu (40 ppm Au) un sudrabu (330 ppm Ag) (1.18. attēls) [98]. Stiklā iekapsulētie metālu nanokristāli uzrāda unikālas virsmas plazmonu rezonanses optiskās īpašības, kuras iespējams novērot Ag, Au un Cu gadījumā pie 410 nm, 530 nm un 560 nm. Šīs plazmonu rezonanses joslas pāriet uz lielākiem viļņu garumiem, palielinoties stikla laušanas koeficientam, metāla nanokristālu izmēram un daudzumam attiecīgajā stiklā [98].



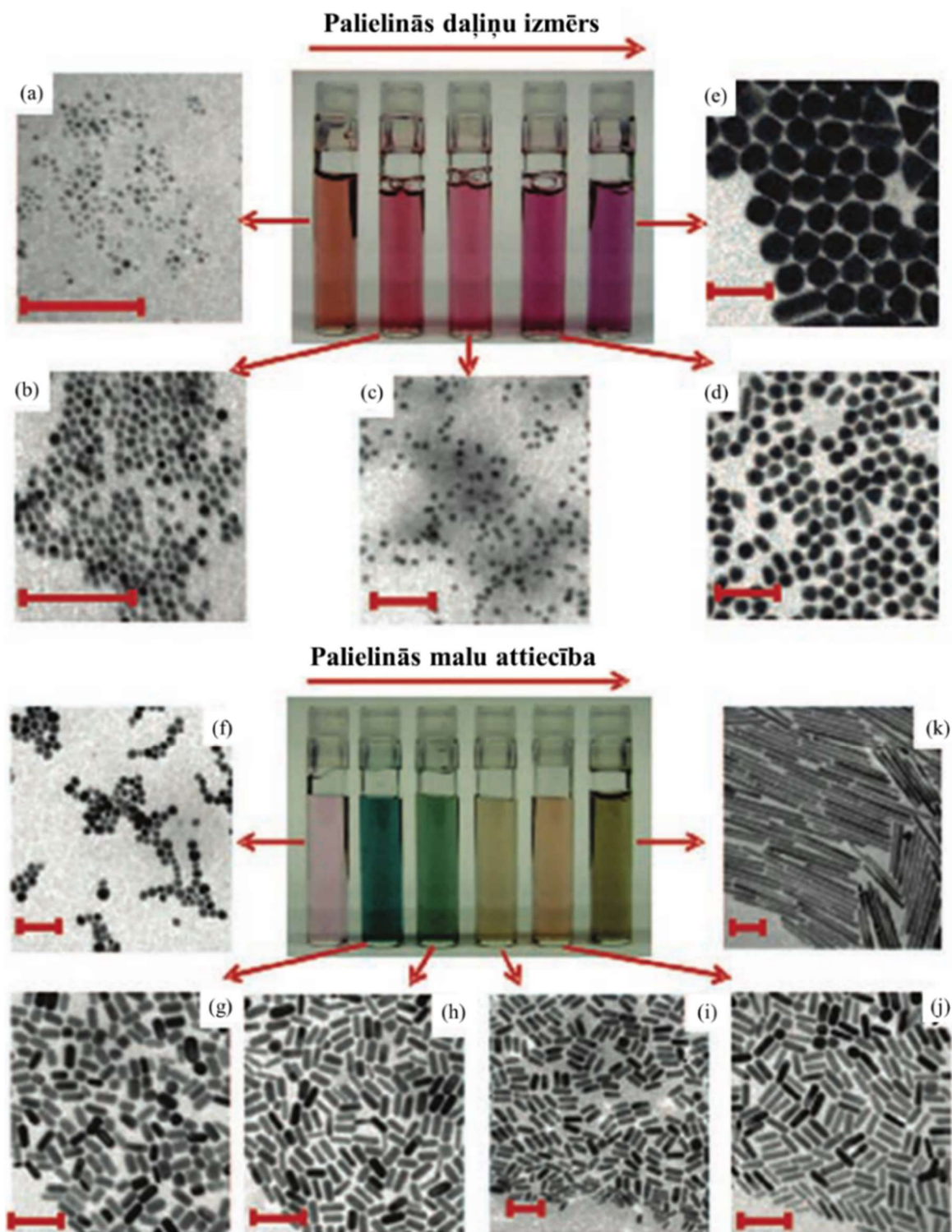
1.18. att. Likurga kauss no dažādiem gaismas rakursiem - normālas apkārtējās gaismas ietekmē ir redzams zaļā krāsā (pa kreisi), bet kad gaismas avots tiek novietots kausa iekšienē, kauss izstaro sarkanu nokrāsu (pa labi). Attēls pārpublicēts ar *Elsevier* izdevniecības atļauju [98].

Virsmas plazmonu rezonanse metālu daļiņās atbilst koherentām vadāmības zonas elektronu svārstībām un novietojums ir atkarīgs no dielektriskās konstantes, tai skaitā arī no izmēra un formas (1.19. un 1.20. attēls) [99], [100] pētāmajām daļiņām, kā arī no dielektriskās konstantes videi. Cēlmetālu (zelta un sudraba) nanokristāliem virsmas plazmonu rezonanse ir novērojama redzamās gaismas spektra daļā. Vizuāls plazmonu rezonanse ir novērojama 1.20 attēlā [100], kur sfēru izmērs svārstās no 4 līdz 40 nm (TEM attēli (a)-(e)), savukārt stieniem malu attiecība svārstās no 1,3 līdz 5 reizēm (TEM (f)-(j)) un 20 reizēm (TEM (k)).

Plazmoni ir kvazidaļiņas, kuras tiek sauktas par elektronu blīvuma vilni. Vispārējas atstarošanas gadījumā, kad kvantu enerģija fotoniem ir pietiekoša, lai mijiedarbotos ar virsmas elektroniem, fotoni pārvēršas par plazmoni, atstājot atstarotās gaismas intensitātē “caurumu”. Fotons pārejas procesa laikā uz plazmonu saglabā gan tā impulsu, gan enerģiju.



1.19. att. UV-VIS spektri sudraba (Ag) un zelta (Au) nanokristāliem dažādās attiecībās funkcionizētiem ar polivinilpirolidonu. Attēls pārpublicēts ar *Beilstein Institute for the Advancement of Chemical Sciences* izdevniecības atļauju [99].



1.20. att. Zelta nanosfēru (augšējie paneļi (a)-(d)) un zelta nanostieņu (apakšējie paneļi (f)-(k)) ūdens šķīdumu attēli un to atbilstošie transmisijas elektronu mikroskopijas attēli (visi mērogi ir 100 nm). Attēls pārpublicēts ar *American Chemical Society* izdevniecības atļauju [100].

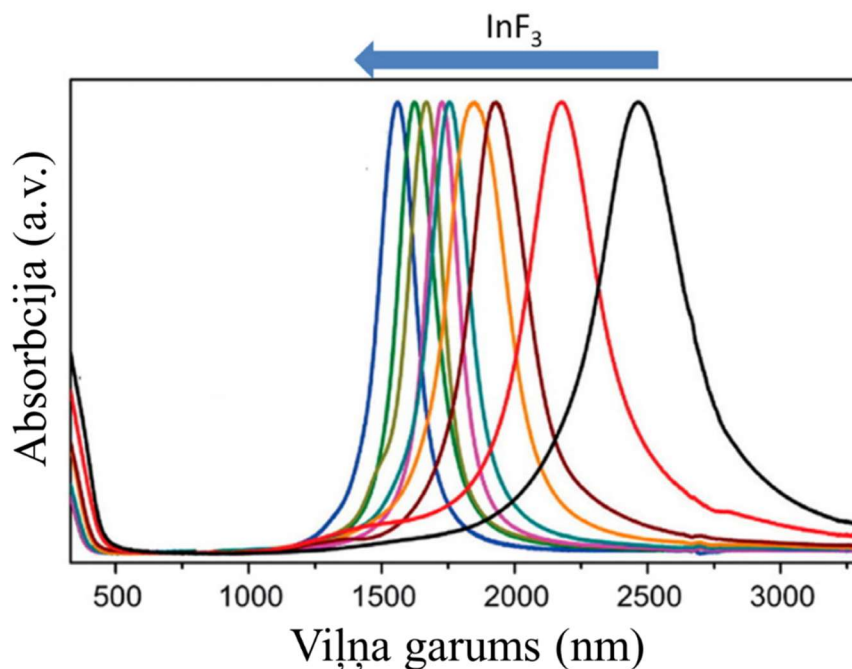
Virsmas plazmonu rezonanse optiskajos gaismas spektros var tikt nobīdīta pievadot papildus elektronus metālu daļiņām, tomēr ņemot vērā augsto elektronu blīvumu metāliskām daļiņām, nobīde ir relatīvi maza. Degenerēti pusvadītāju nanokristāli arī uzrāda virsmas plazmonu rezonansi. Šiem materiāliem ir zems vadāmības zonas elektronu blīvums, tādēļ to

virsmas plazmonu rezonanse ir novērojama no vidējā infrasarkanā līdz tuvajām infrasarkanajam spektra reģionam. Svarīgi atzīmēt, ka, kontrolējot dopēšanas pakāpi, tai skaitā elektronu blīvumu oksīdu daļiņās, gaismas spektros iespējams kontrolēt novietojumu virsmas plazmonu rezonansei. Kontrolējot brīvo lādiņnesēju skaitu ir iespējams ieslēgt un izslēgt virsmas plazmonu rezonansi. Tāpat kā metāliskām daļiņām, oksīdu daļiņu forma dopētajiem pusvadītājiem nosaka viļņa garumu, pie kura izpaužas virsmas plazmonu rezonanse [101].

Pusvadītājos lokalizēta virsmas plazmonu rezonanse ir iekšēji pielāgojama, mainot dopējuma pakāpi un dispersijas vides elektroķīmisko potenciālu, veicinot plazmonu rezonances efektu norisi viļņu garumos redzamajā, tuvajā infrasarkanajā un vidējā infrasarkanajā spektra apgabalā, paverot iespēju jaunu materiālu klases izveidei. Dopējuma izmaiņas ietekme nanodaļiņām optiskajos spektros ir novērojama 1.21. attēlā [102], kur paaugstinot dopējuma pakāpi, gaismas absorbcijas spektrs nobīdās īsāku gaismas viļņu diapazonā. Iespēja mainīt optisko absorbciju, ir veicinājusi jaunas gudro logu materiālu grupas izveidi un rosina interesi par metālu oksīdu nanokristāliem un to pielietojumiem ķīmiskajos sensoros un biosensoros, telekomunikācijās, optikā un fotonikā [103]–[106].

Metālu un pusvadītāju (ar augstu dopējuma pakāpi) virsmas var saglabāt virsmas plazmonu rezonansi, kas svārstās un izplatās plānā virsmas slānī. Lokalizēta virsmas plazmonu rezonanse (LVPR) rodas izpildoties kritiskajām prasībām attiecībā uz brīvo lādiņnesēju koncentrāciju un daļiņu izmēru, un ietver nanokristālos esošo vadāmības elektronu svārstības. Dopētam pusvadītājam jābūt ar negatīvu dielektriskās funkcijas reālo vērtības daļu, lai tajos novērotu metāliem raksturīgās optiskās īpašības. Šo stāvokli pusvadītāju oksīdos var novērot virs kritiskās brīvo lādiņnesēju koncentrācijas, kas ir atkarīga no elektronu struktūras materiālam (ieskaitot efektus no defektu stāvokļiem). Lai notiktu di-polāra LVPR, nanokristālu kompozīcijai ir jābūt piemērotām dielektriskajām īpašībām un nanokristālu diametram jābūt ar aptuveni 1/5 mazāku atbilstošo LVPR viļņa garumu [103]–[106].

Daļiņām ar izmēru mazāku par 100 nm diametrā redzamajā vai infrasarkanajā spektra apgabalā ir iespējama lokalizēta virsmas plazmonu rezonanse, kas rada spēcīgu optiskā signāla samazināšanos redzamās vai infrasarkanās gaismas frekvencēs. LVPR laikā elektrisko lauku, ko daļiņas absorbē optiskās ierosmes rezultātā, var aprakstīt kā viennmērīgu visā tās tilpumā. Tādējādi LVPR var uztvert kā izrietošu procesu no elektrostatiskās mijiedarbības ierosinošajam starojumam starp brīvo elektronu gāzi paraugā. Plazmonu rezonances optiskās līnijas platumu nosaka tilpumā un uz kristāla virsmas izkliedētie elektroni, kas slāpē harmoniskās svārstības. Slāpēto harmonisko svārstību iemesla dēļ kopējais plazmonu ietekmes rādītājs ir labums, kurā LVPR enerģija tiek salīdzināta ar tās līnijas platumu [107].



1.21. att. Absorbcijas spektri tetrahlorogleklī disperģētiem sfēriskiem fluora un indija kodopētiem kadmija oksīda nanokristāliem ar pieaugošu sintēzē izmantoto InF_3 daudzumu. Attēls pārpublicēts ar *Elsevier* izdevniecības atļauju [102].

Metālisko nanokristālu brīvo elektronu īpašības parasti tiek apskatītas ar klasisko Drudes modeli (*Drude model*) brīvajai elektronu gāzei. Drudes teorija tiek efektīvi lietota, lai izprastu gan metālu, gan pusvadītāju nanostruktūru (ieskaitot metālu oksīdu nanokristālus) plazmonu īpašības. Cietvielu optiskās īpašības nosaka to kompleksā dielektriskā funkcija, kas apraksta polarizācijas reakciju valences un vadāmības zonas elektroniem ārējo elektromagnētisko lauku ietekmē. Frekvences atkarīgā kompleksā dielektriskā konstante $\varepsilon(\omega)$, ir uzrādīta vienādojumā (1.9):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (1.9)$$

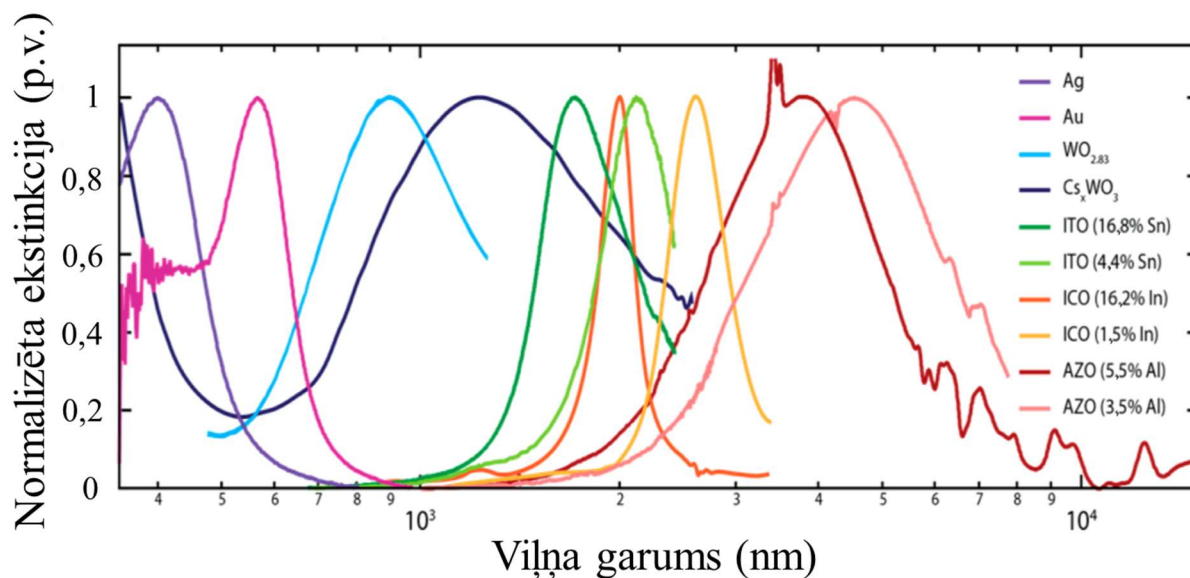
kur konstante ε_{∞} atspoguļo augstfrekvences dielektrisko mijiedarbību saistītajiem valences elektroniem, Γ ir slāpēšanas parametrs, ko izraisa elektronu izkliede, kas ir saistīta ar vidējo izklijes laiku (τ) ar $\Gamma = 1 / \tau$, un ω_p ir plazmonu frekvence, kā attēlots vienādojumā (1.10):

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*} \quad (1.10)$$

kur n ir brīvo elektronu koncentrācija, e ir elementārā elektrona lādiņš, ε_0 ir elektriskā konstante, un m^* ir elektrona efektīvā masa kristālā. Plazmas frekvenci definē kā rezonantās frekvences harmoniskās svārstības, ko nosaka negatīvi lādētu elektronu mākonis, kas svārstās pret pozitīvi uzlādēto jonu režģi kristāla tilpumā. No (1.9) un (1.10) vienādojumiem ir skaidrs, ka brīvo elektronu gāzes optiskās īpašības lielā mērā būs atkarīgas gan no brīvo lādiņnesēju koncentrācijas, gan no elektronu kustības slāpēšanas Drudes modelī. Saistībā ar abiem iepriekšminētajiem parametriem, metālu oksīdi atšķiras no metāliem. Lai gan metāliem parasti ir fiksēta brīvo elektronu koncentrācija gandrīz pilnīga ārējā elektriskā lauka ekranēšanas dēļ, koncentrācijas vērtību metālu oksīdos var plaši pielāgot nepieciešamajām vajadzībām, kas ļauj

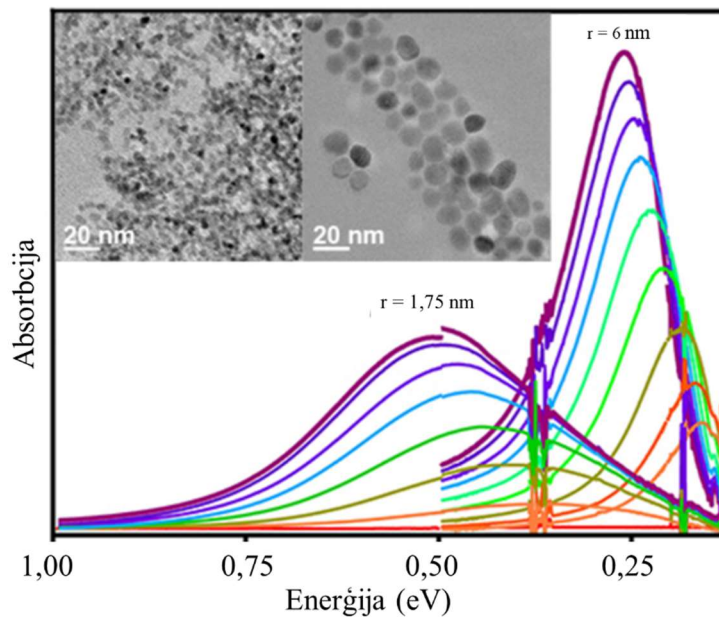
mainīt gaismas absorbciju un izkliedi, mainot tilpuma plazmas frekvenci [107]–[110]. Slāpēšanas parametrs, kas nosaka LVPR līnijas formu un platumu, metālos parasti nav atkarīgs no frekvences, LVPR izraisa elektronu-fononu izkliede, elektronu-elektronu izkliede, starojuma enerģijas zudums un virsmas izkliede pietiekami maziem nanokristāliem, lai gan dažiem metāliem, piemēram, zeltam, ir frekvences atkarīga slāpēšana iekšējo zonu elektronu-elektronu izkļedes rezultātā. Pusvadītāju nanokristālos jonizēto piemaisījumu izkliede rodas no dopantu joniem vai jonizētajām vakancēm.

Tā kā jonizētajiem piemaisījumiem lādiņš ir ekranēts elektronu mākoņa ietekmē, izkliede notiek fundamentāli savādāk – zem tilpuma plazmas frekvences, elektroni mainīgajā elektriskajā laukā mijiedarbojas efektīvi, bet virs tilpuma plazmas frekvences, lauka izmaiņas notiek pārāk ātri, lai elektroni spētu mijiedarboties ar mainīgo elektrisko lauku. Lai izprastu optisko signālu atbildi pusvadītājiem, tai skaitā metālu oksīdiem, vērā ir jāņem frekvences atkarīga izkliede no jonizētiem piemaisījumiem, kā arī iepriekšminētie frekvences neatkarīgie izkļedes mehānismi [88]. Dažādu materiālu virsmas plazmonu rezonanses novietojumu var aplūkot 1.22. attēlā [88].



1.22. att. Novērotā virsmas plazmonu rezonanse dažādos metālu un metālu oksīdu materiālos. Attēls pārpublicēts ar *American Chemical Society* izdevniecības atļauju [88].

Maza izmēra (aptuveni 10 nm un mazākos) oksīdu nanokristālos uz brīvajiem lādiņnesējiem sāk iedarboties kvantu ierobežojumi. Nanokristālu lieluma atkarīgie ierobežojumi ne tikai palielina aizliegtās zonas platumu, bet arī palielina attālumu starp enerģijas līmeņiem vadāmības un valences zonās. Rezultātā lādiņnesēju dielektriskā atbildes reakcija abās zonās ir traucēta kvantu mehānikas procesa ietekmes dēļ, jo iesaistītie lādiņnesēji ir ierobežoti potenciāla bedrē. Ir pierādīts, ka kvantu ierobežojumu sekas izraisa LVPR zilo nobīdi (notiek nobīde īsākos viļņu diapazonos). Jo mazāks nanokristālu izmērs, jo spēcīgāki ir šie ierobežojumi un jo lielāka LVPR nobīde attiecībā pret lielo daļiņu izmēru (1.23. attēls) [111].



1.23. att. Infrasarkanais absorbcijas spektrs ZnO nanokristālu suspensijām (konvertēts uz enerģiju) (daļiņu izmērs $r=1,75$ un 6 nm), kas pagatavotas un fotodopētas izmantojot etanolu kā caurumu ķērāju. Attēls pārpublicēts ar *American Chemical Society* izdevniecības atļauju [111].

Tomēr ārkārtīgi mazu daļiņu (~ 5 nm un mazākas) gadījumā, attālums starp enerģijas līmeņiem var palielināties tiktāl, ka tas ir daudz lielāks par tilpuma plazmas frekvenci, kas ir raksturlielums Kulona mijiedarbībai starp lādiņnesējiem. Šī parādība efektīvi traucētu lādiņnesēju kolektīvās rezonanses uzturēšanu. Kvantu ierobežojuma efekti darbojas arī metālu nanokristālos, kad kopu lielums ir mazāks par $1-2$ nm. Pusvadītājiem lādiņnesēju koncentrācija ir daudz mazāka (parasti $10-100$ reizes mazāka nekā metāliem), līdz ar to Fermi enerģija ir mazāka un Debrolji viļņa garumi ir daudz lielāki (~ 5 nm), rezultātā ierobežojuma efekts ir novērojams pat pie nanokristālu izmēriem 5 nm. Turpretī metāliem ir daudz augstāka lādiņnesēju koncentrācija, lielāka Fermi enerģija un mazāks Debrolji viļņu garums [109]. Atšķirībā no metāliem, dopētu pusvadītāju plazmonu rezonanses frekvences ir iespējams mainīt, mainot dažādus parametrus un radot jaunas iespējas plazmonu manipulācijām gaismas ietekmē [112]. Pusvadītāju nanokristālos virsmas plazmonu rezonanses raksturlielumi ir atkarīgi no nanokristālu formas un lieluma, kā arī no dopantu veida, koncentrācijas un sadalījuma nanokristālā. Pusvadītāju nanokristālu virsmas plazmonu rezonanses modificēšanu var veikt: (1) palielinot dopantu koncentrāciju (palielinās brīvā lādiņnesēju koncentrācija, tādējādi virsmas plazmonu rezonanse nobīdās uz lielākām enerģijām), (2) mainot dopantu (izvēle un telpiskā izvietojuma izmaiņas maina kopējo elektronu izkliedi, ietekmējot tuvā lauka uzlabojumu ap nanokristālu), (3) mainot nanokristālu formu un izmēru un (4) iegūstot nanokristālus ar gradienta punktveida defektu koncentrāciju no centra uz perifēriju [113].

Tā kā jonizētie un neitrālie defekti kalpo kā šķērslis elektronu kustībai veidojot atšķirīgu izkļedēšanas šķērsgrīzumu, LVPR slāpēšanu un atbilstošo optisko līniju platumu un labumu noteikšanai svarīga ir elektronu relatīvā koncentrācija [88]. Tuvā lauka un lokalizētās virsmas

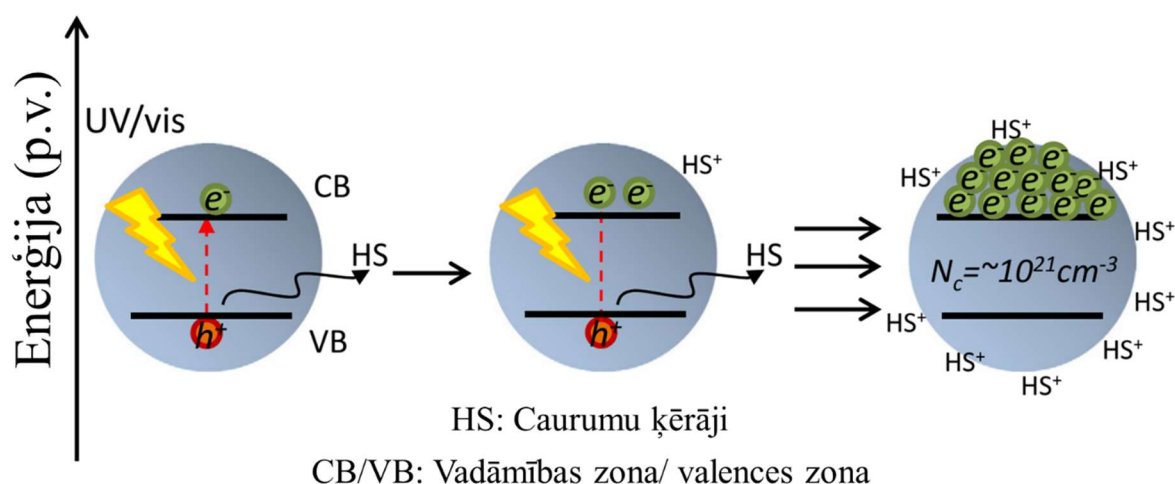
plazmonu rezonanses īpašību uzlabošanai pusvadītāju nanokristālos izmanto sekojošos nanokristālu projektēšanas noteikumus: (1) samazina skābekļa vakanču koncentrāciju metālu oksīdu nanokristālos, lai samazinātu izkliedi divkārši uzlādēto vakanču dēļ, (2) katjonu vai anjonu dopantu lielumam precīzi pielāgo dopējamā katjona vai anjona lielumu (spriegumu samazināšanai kristālrežģī), (3) pielāgo dielektrisko funkciju anizotropiskās kristālu struktūrās (atkarīga no kristalogrāfiskā virziena un formas, un kristāliskās anizotropijas mijiedarbības, kas nosaka gan tuvā, gan tālā lauka lokalizēto virsmas plazmonu rezonansi šādiem materiāliem) [88], [113]. Nanokristālu formas kontrole ļauj ietekmēt nanokristālu lokalizēto virsmas plazmonu rezonansi šādos veidos: (1) nanokristālu forma nosaka lokalizētās virsmas plazmonu rezonanses uzbūvi; (2) nanokristālu morfoloģiju asums nosaka tuvā lauka uzlabojuma stiprumu ap nanokristāliem; (3) anizotropās nanokristālu formas sinerģijas iedarbība un anizotropā kristāla struktūra nosaka lokalizētās virsmas plazmonu rezonanses un tuvā lauka uzlabojuma raksturlielumus nanokristālos. Simetriskā formā, piemēram, kubā, bieži ir trīs dažādi ģeometriski režģi, attiecīgi lokalizēti nanokristālu virsotnēs, malās un uz to virsmām. No otras puses, tādās anizotropās formās kā nanostieņos un nanodiskos pastāv no virziena atkarīgi garenvirziena un šķērsvirziena režģi [109], [112], [113].

Lokalizētās virsmas plazmonu rezonanses pielāgošanai/modificēšanai izmantojamas dažādās metodes: (1) ķīmiskās red-oks reakcijas, kas ietver elektronu pārnesei uz un no nanokristāliem pakļaujot tos reducējošiem vai oksidējošiem aģentiem, (2) fotoķīmiskajai uzlādei, kas parasti tiek panākta ar apstarošanu anaerobā vidē, caurumu ķērāju klātbūtnē ar gaismas avotu, kura starojuma enerģija ir lielāka kā aizliegtās zonas platuma enerģija apstarojamajam nanokristālam, lai stabilizētu brīvos elektronus nanokristālu vadāmības zonā, (3) ultra-ātrā modulācija, kas balstās uz lokalizētas virsmas plazmonu rezonanses relaksācijas dinamiku pikosekunžu laikā, (4) elektroķīmiskā uzlādē un izlādē: elektroķīmiskā potenciāla iedarbības rezultātā tiek nobīdīts Fermī līmenis un līdz ar to vadāmības zonas elektronu vai valences zonas caurumu koncentrācija (parasti paraugiem plānajos pārklājumos un agregātos) [103], [113].

Virsmas defektu stāvoklis, slazdu stāvoklis vai ar uz virsmu saistīto/piestiprināto molekulu klātbūtne maina virsmas elektronu struktūru. Vietējie virsmas stāvokļi var piespiest Fermī līmeni pie virsmas potenciāla, kas netālu no pusvadītāju nanokristālu virsmas izraisa noplicināšanas slāņa veidošanos, kā rezultātā virsmas lādiņnesēju blīvums ir krietni samazināts, salīdzinot ar nanokristāla kodolu. Iztukšotais apvalks pasargā aktīvo plazmonisko kodolu no apkārtējās vides, ietekmējot nanokristāla īpašības, proti, jutīgumu un tuvā lauka uzlabojumu [102], [113], [114].

Par universālu metodi elektronu blīvuma un lokalizētās virsmas plazmonu rezonanses dinamiskai modulēšanai ir kļuvusi fotodopēšana (fotoķīmiskā uzlādēšana). Fotodopēšanu veic apstarojot pusvadītāja materiālu (disperģētus nanokristālus vai iemērtas plānās kārtiņas) caurumus ķerošā vidē. Apstarojot oksīdu nanokristālu suspensijas ar gaismu, kuras starojuma enerģija ir lielāka par apstarojamo oksīdu nanokristālu aizliegtās zonas enerģiju, veidojas fotoģenerēti elektronu un caurumu pāri. Anaerobā fotoģenerēto caurumu ķerošā vidē elektroni akumulējas vadāmības zonā. Šādos apstākļos fotoģenerētie elektroni ir stabili ilgu laiku (pat gadus), ļaujot tos izpētīt sīkāk ar fizikālām un ķīmiskām metodēm. Iedarbojoties ar gaisu vai

citiem oksidētājiem, fotoģenerētie elektroni tiek neutralizēti un ZnO nanokristāli atgriežas sākotnējā oksidācijas stāvoklī. Fotodopēšana kā brīvo elektronu koncentrācijas palielināšanas process literatūrā pirmo reizi tiek ziņota tieši ZnO nanokristāliem [115]. Starošanas ar UV gaismu laikā, elektroni tiek ierosināti vadāmības zonā un stabilizēti ar etanolu kā caurumu ķērāju, bet, pakļaujot nanokristālus O₂ iedarbībai, tika demonstrēts, ka process ir atgriezenisks, jo skābeklis darbojas kā elektronu ķērājs [113], [114]. Fotodopēti ZnO nanokristāli ir vieni no visplašāk pētītajiem lādiņnesēju-dopētajiem koloidālajiem pusvadītāju nanokristāliem. UV apstarošana anaerobā vidē kopā ar piemērotu caurumu ķērāju, ļauj uzkrāt delokalizētos vadāmības zonas elektronus, sasniedzot vidējo lādiņnesēju blīvumu $\sim 6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [114]. Fotodopēšanas shematiskais atainojums uzrādīts 1.24. attēlā [102].

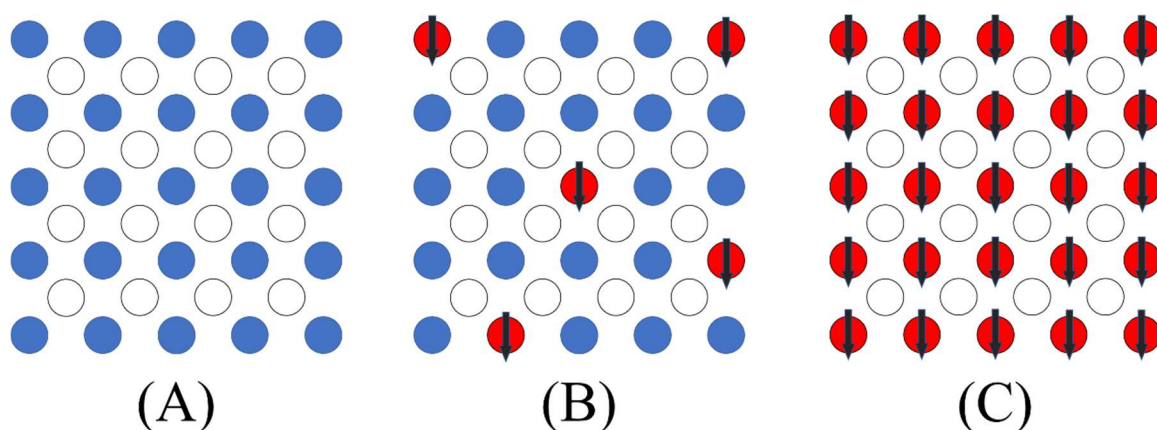


1.24. att. Fotodopēšanas procesa shematiskais attēlojums: gaisma, kuras enerģija ir lielāka par optisko zonas platumu, ierosina elektronu no valences zonas (VB) uz vadāmības zonu (CB). Caurums reaģē ar caurumu ķērāju (HS), reakcijas ceļā atstājot elektronu, kas tiek kompensēts ar pozitīvu katjonu daļiņu virspusē (HS⁺). Papildus iegūtais elektrons paliek nanokristālā, ko var novērot kā palielinātu lādiņnesēju blīvumu – novērojama spēcīgāka lokalizētā virsmas plazmonu rezonanse un absorbcijas zilā nobīde spektrā. Attēls pārpublicēts ar *Elsevier* izdevniecības atļauju [102].

Elektronu pievienošana nanokristālu vadāmības zonai uzrāda trīs universālus optiskos signālus: (1) infrasarkanās (IS) absorbcijas joslas parādīšanās, kas attiecināma uz virsmas plazmonu rezonansi, (2) ievērojamu optiskās aizliegtās zonas pieaugšana Buršteina-Mosa efekta dēļ un (3) plašas fotoluminiscences intensitātes samazināšanās Ožē rekombinācijas dēļ [113].

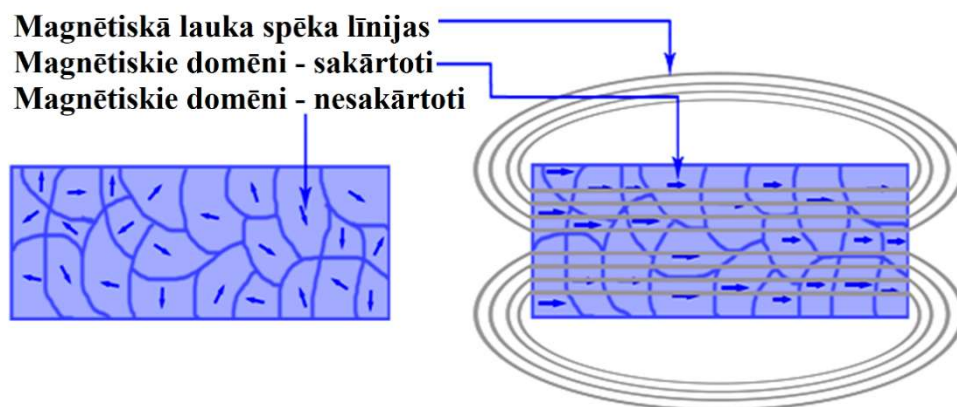
1.4. Atšķaidīti magnētiski oksīdu pusvadītāju nanokristāli

Pusvadītāji pēc to magnētiskajām īpašībām var tik iedalīti magnētiskos, nemagnētiskos un atšķaidītos magnētiskajos pusvadītājos, balstoties uz pusvadītājā esošo magnētisko jonu vai dopantu daudzumu, sadalījumu un izkliedi (1.25. attēls). Šiem materiāliem kristāliskā režģa struktūrā piemīt periodisks magnētiski sakārtotu spinu izkārtojums. Zinātnieki šāda tipa materiāliem sāka pievērst uzmanību pagājušā gadsimta sešdesmitajos gados [116], [117].



1.25. att. Shematisks atainojums trīs pusvadītāju veidiem pēc to magnetizācijas pakāpes: A - nemagnētisks pusvadītājs, B – atšķaidīts magnētisks pusvadītājs un C – magnētisks pusvadītājs. Baltās un zilās lodītes attēlo nemagnētiskus anjonus un katjonus, bet sarkanās attēlo magnētiskus katjonus. Attēls pārpublicēts ar *Magnetochemistry* izdevniecības atļauju [118].

Feromagnētisms (metāliskām vielām) ir īpašība, ar kuras palīdzību daži materiāli (piemēram, dzelzs) veido pastāvīgos magnētus (1.26. attēls) [119]. Šie savienojumi uzrāda patstāvīgu magnetizāciju, nevis uzrāda to tikai ārējā magnētiskā lauka klātbūtnē. Feromagnētiskajā elementā atomu elektroni ir sagrupēti domēnos, kuros katram domēnam ir magnētisks moments. Magnētiskajā laukā šie domēni novietojas magnētiskā lauka virzienā. Tas, vai savienojums var būt feromagnētisks vai nē, ir atkarīgs no nesapāroto elektronu skaita un atomu lieluma [119]. Pusvadītāju materiāli, kas pēc savām magnētiskajām īpašībām neatšķiras no feromagnētiķiem, tiek saukti par ferimagnētiķiem.



1.26. att. Feromagnētisms (a) nemagnetizēts materiāls (b) magnetizēts materiāls ar attiecīgajiem magnētiskajiem laukiem [119].

Atšķaidīti pusvadītāji ir dopēti ar pārejas metālu (Fe, Mn, Co, Ni) katjoniem, kuriem ir nesapārots spins, bet šo dopantu koncentrācija ir pārāk maza, lai nodrošinātu magnētisku mijiedarbību. Tomēr ferimagnētiskās īpašības ir novērojamas. Mijiedarbību un spinu orientēšanos vienā virzienā nodrošina jonizēti punktveida defekti [120].

Sintēzes apstākļi spēcīgi ietekmē atšķaidīto magnētisko pusvadītāju īpašības. Šāda veida materiāliem joprojām pastāv spēcīgas pretrunas par to ferimagnētiskā sakārtojuma izcelsmi, vai

tas ir iekšējs vai ārējs. Iekšējā sakārtojuma gadījumā ferimagnētiskā kārtība veidojas no lokalizētu spinu apmaiņas ar delokalizētiem lādiņnesējiem, veidojot tālās sadarbības mijiedarbību. Ārējā magnētisma izcelsme veidojas tiešas spinu mijiedarbības rezultātā starp lokāliem momentiem magnētiskajos piemaisījumu apgabalos vai jebkuru citu sekundāro fāzi, kas ir radusies sintēzes procesā. Daži oksīdi un nitrīdi, kam piemīt ferimagnētisms istabas temperatūrā, ir uzrādīti 1.4. tabulā [121].

1.4. tabula

Augstas temperatūras ferimagnētisms n-tipa atšķaidītajos magnētiskajos pusvadītājos [121].

Materiāls	E_g, eV	Dopants	Moments, μ_B	T_c, K
AlN	4,3	7 % Cr 5 % V	1,2 -	600 >400
GaN	3,5	9 % Mn	0,9	940
TiO ₂	3,2	1-2 % Co	0,3	>300
		7 % Co	1,4	650-700
		2 % Fe	2,4	>300
		5 % V	4,2	>400
ZnO	3,3	15 % V	0,5	>350
		2,2 % Mn	0,16	>300
		5 % Fe, 1 % Cu	0,75	550
		10 % Co	2,0	280-300
		0,9 % Ni	0,06	>300
SnO ₂	3,5	5 % Fe	1,8	610
		5 % Co	7,5	650
Cu ₂ O	2,0	5 % Co, 0,5 % Al	0,2	>300
In _{1.8} Sn _{0.2} O ₃	3,8	5 % Mn	0,8	>300

Atšķaidītajiem magnētiskajiem pusvadītājiem piemīt pusvadītāju un magnētiskās īpašības, tos var izmantot jaunas paaudzes elektrisko ierīču ražošanā. Atšķaidītos magnētiskos pusvadītājus iespējams kontrolēt ar elektrisko strāvu vai spriegumu, kā arī ar elektronu spinu (magnētiskajā laukā). Uz elektronu spiniem balstīta elektronika bieži tiek saukta par spintroniku. Tradicionālā elektronika ir balstīta uz lādiņnesēju īpašībām pusvadītāju materiālos. Elektriskās un optoelektriskās pusvadītāju ierīces, tādas kā atmiņas čipi, informācijas procesori un gaismu emitējošās ierīces izmanto lādiņnesējus. Turklāt elektroniem piemīt raksturīgs leņķiskais moments ar kvantu skaitli $s=1/2$ un tā divi stāvokļi var tikt atainoti kā $m_s=+1/2$ (spins uz augšu $\uparrow$) un $m_s=-1/2$ (spins uz leju $\downarrow$). Tādēļ spina leņķiskais moments var tikt izmantots kā papildus brīvības pakāpe attiecībā pret atskaites magnētisko lauku [122].

Spintronikas ierīču veidošanas galvenie soļi ir injicēšana, manipulēšana un spina polarizēšanas strāvas noteikšana no feromagnētiskā pusvadītāja materiāla. Spina balstīti efekti, kas tiek kontrolēti ar elektrisko vai optisko signālu, dod iespēju jaunām funkcijām parastajām elektroniskajām ierīcēm, un veido pamatu jaunu ierīču radīšanai šajā pētījumu virzienā.

Pārejas metāli, tādi kā Cr, Mn [123]–[125], Fe [126], Co [127], Ni [126], Cu, retzemju elementi un dažos gadījumos divi metāli vienlaicīgi, tiek izmantoti atšķaidītu magnētisku pusvadītāju iegūšanai (1.5. tabula) [128]–[134].

1.5. tabula

Dopantu raksturojums atšķaidītu magnētisko pusvadītāju iegūšanai

Dopējošā piedeva	Aizliegtās zonas platums, eV	Oksidācijas pakāpes	Katjona rādiuss, pm (jona formā)	Katjona rādiuss, pm (kristālrežģī)	Atsauces
Cr ₂ O ₃	3,0	Cr ³⁺	75,5	61,5	[128]
Mn ₃ O ₄	2,91	Mn ⁴⁺	67	53	[129], [130]
Mn ₂ O ₃	4,35	Mn ³⁺	72 vai 78,5	58-64,5	
MnO	3,9	Mn ²⁺	81 vai 97	67-8	
ZnO	3,29	Zn ²⁺	88	74	[129]
Fe ₂ O ₃	2,18-2,37	Fe ³⁺	69 vai 78,5	55 vai 64,5	[130], [133]
FeO	2,4	Fe ²⁺	75 vai 92	61 vai 78	
Co ₂ O ₃	1,82	Co ³⁺	68,5 vai 75	54,5 vai 61	[131]
CoO	2,57	Co ²⁺	79 vai 88,5	65 vai 74,5	
NiO	4,0	Ni ²⁺	83	69	[130]
CuO	1,72	Cu ²⁺	87	73	[129], [134]
Cu ₂ O	2,0	Cu ⁺	91	77	
SnO ₂	3,29	Sn ⁴⁺	83	69	[129]
Ga ₂ O ₃	4,5	Ga ³⁺	76	62	[132]

1.5. Literatūras apskata kopsavilkums

Modificējot pusvadītāju oksīdus ar akceptoru un/vai donoru grupu elementiem, kā arī pārejas metāliem, rodas iespēja radīt jaunus materiālus ar nebijušām īpašībām un pielietojumu. Degenerēti 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 [102]. Lielākie pūliņi vēl joprojām tiek veltīti lādiņnesēju koncentrācijas palielināšanai degenerēto 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 [122].

Arī cinka oksīda plazmoniskie nanokristāli, dopēti ar dažādiem donoru dopantiem, pielietojumu rastu 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 izsauc interesi par metālu oksīdu nanokristāliem un to pielietojumiem ķīmiskajos sensoros un biosensoros telekomunikācijās, optikā un fotonikā [103]–[105].

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, elektroizmidzināšana), (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. Kā 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 [28].

Metālu oksīdu pusvadītājos pie zemām dopantu koncentrācijām brīvie lādiņnesēji ir lokalizēti diskrētos piemaisījumu līmeņos, bet pie pietiekoši 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 vai (3) ārējo starpmezglu dopēšanu. Lai iegūtu deģenerētu oksīdu, defekti jānokompensē ar elektroniem vai caurumiem. Dinamiskais līdzsvars starp defektu aktivāciju un kompensāciju oksidēšanās-reducēšanās rezultātā nosaka brīvo elektronu īpašības [113].

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 [113], [114].

2. METODISKĀ DAĻA

2.1. Izmantotie reaģenti

Paraugu sintēzei un eksperimentos tika izmantoti 2.1. tabulā norādītie reaģenti.

2.1. tabula

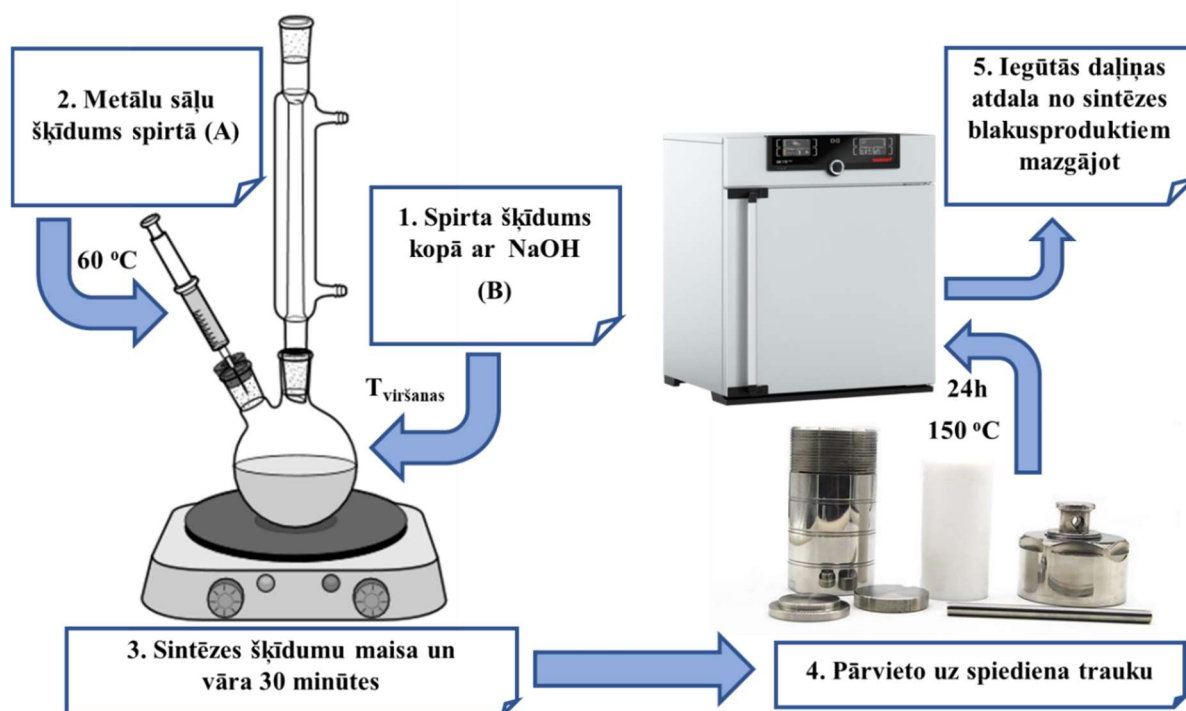
Darba izpildē izmantotie reaģenti un to tīrības pakāpe

Nosaukums un piegādātājs	Ķīmiskā formula	Tīrība, %
Cinka acetāta dihidrāts (Merck KGaA)	$\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,5
Mangāna(II) acetāta tetrahidrāts (Sigma-Aldrich)	$\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99,0
Niķeļa(II) acetāta tetrahidrāts (Sigma-Aldrich)	$\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99,0
Dzelzs(II) hlorīds (Sigma-Aldrich)	FeCl_2	98,0
Kobalta(II) acetāta tetrahidrāts (Sigma-Aldrich)	$\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	95,0
<i>Disolol</i> ® denaturēts Etanols ar 2 % izopropilspirtu (IPA) un 2 % metil-etilketonu (MEK) (Sigma-Aldrich)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, denaturēts ar 2% IPA (CH_3) ₂ CHOH un 2% MEK ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$)	96,0
Absolūtais etanols (Kalsnavas Elevators)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99,8
Gallija(III) hlorīds (Sigma-Aldrich)	GaCl_3	99.999
n-Butanols (Sigma-Aldrich)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99,5
Metanols (Merck KGaA)	CH_3OH	99,9
Nātrija hidroksīds (StanLab)	NaOH	98,0
Alumīnija nitrāta nonahidrāts (Sigma-Aldrich)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98,0
Nātrija borhidrīds (Sigma-Aldrich)	NaBH_4	98,0
Butiraldehīds (butanāls) (Sigma-Aldrich)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$	99,0
n-Heksāns (Merck KGaA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	98,0
<i>Super-Hydride</i> ® šķīdums: 1M Litija trietilborhidrīds tetrahidrofurānā (THF) (Sigma-Aldrich)	$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}$ disperģēts THF	-
Tetrahlortilēns (Carl Roth GmbH)	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	99,5
Oleilamīns (Sigma-Aldrich)	<i>cis</i> $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$	98,0
4-Dodecilbenzosulfonskābe (Sigma-Aldrich)	$4\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	95,0
t-Butanols (Sigma-Aldrich)	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	99,0
n-Pentanols (Sigma-Aldrich)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99,0
n-Heksanols (Merck KGaA)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	98,0

Nosaukums un piegādātājs	Ķīmiskā formula	Tīrība, %
Trietanolamīns (Sigma-Aldrich)	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	99,0
<i>RedAl</i> : 60 masas % Nātrija bis(2-metoksietoksi) alumīnija hidrīda šķīdums toluolā (Sigma-Aldrich)	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{AlNaO}_4$	-
Litija alumīnija hidrīds (Sigma-Aldrich)	LiAlH_4	95,0
Alvas(IV) hlorīds (Acros Organics)	SnCl_4	98,0
Ar alvas(IV) oksīdu dopēts indija oksīds (30 nm) (Sigma-Aldrich)	$\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$	-

2.2. Cinka oksīda nanokristālu solvotermālās sintēzes

Divkaklu apaļkolbu kopā ar Lībiga atteces dzesētāju iestiprina statīvā virs sildītāja ar magnētisko maisītāju. Apaļkolbā ieber 0,6 g nātrija hidroksīdu un pievieno 30 mL spirtu (šajā gadījumā izmanto absolūto etanolu vai kādu no citu šķīdinātāju variācijām/kombinācijām). Iegūtais šķīdums (kas tiek nosaukts par (B)) tiek maisīts un vārīts pie pieslēgtas ūdens atteces (2.1. attēls). Paralēli tiek sagatavots sāļu šķīdums (A), kas sastāv no cinka, gallija/alumīnija un/vai metālu sāls ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$ vai Mn) dopantiem un 15 mL absolūtā etanola (Disolola®) vai kāda cita spirta. Paralēli šķīdumam (B), šķīdums (A) tiek sildīts un maisīts slēgtā traukā, līdz tas sasniedz $\sim 60^\circ\text{C}$ temperatūru (līdz visi sāļi ir izšķīduši spirta vidē). Kad abi šķīdumi ir sasnieguši noteiktās temperatūras, šķīdums (A) tiek pārvietots uz 20 mL šļirci un caur adatu, kas perforēta cauri gumijas aizbāžnim un ievietota divkaklu kolbā, strauji ievada maisījumā (B). Iegūtais maisījums tiek vārīts un maisīts 30 minūtes, pēc tam pārvietots uz 50 mL teflona autoklāvu un ievietots krāsnī/žāvskapī 150°C temperatūrā uz 24 h. Pēc solvotermālās sintēzes beigām, kad spiediena reaktori ir atdzisuši, iegūtās daļiņas un šķīdums tiek centrifugēts, dekantēts un mazgāts, izmantojot metanolu un centrifugēšanu trīs reizes. Iegūtās daļiņas tiek žāvētas vai arī pārvietotas uz stikla pudelīti, kas noslēgta ar teflona blīvi, un uzpildīta ar 15 mL heksāna. Vides reducējošo īpašību maiņai spirta šķīdumam (B) tika pievienots NaBH_4 , $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}$ vai butiraldehīds. Pētījumu laikā tika veiktas dažādu metālu oksīdu sistēmu sintēzes, kuras norādītas 2.2. tabulā.



2.1. att. Sintēzes gaitas un aprīkojuma shematisks attēls.

2.2. tabula

Dažādi dopētie ZnO savienojumi, to sintēzes sastāvi un sintēzes vides

ZnO kopā ar:	Sastāvs	Sintēzes vide, $\Sigma = 45 \text{ mL}$
-	ZnO	Metanols, Etanols
Ga	$\text{Zn}_{0,975}\text{Ga}_{0,025}\text{O}$	Metanols
Ga	$\text{Zn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}$	Metanols
Ga	$\text{Zn}_{0,925}\text{Ga}_{0,075}\text{O}$	Metanols
Ga	$\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$	Metanols
Ga	$\text{Zn}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{O}$	Metanols
Ga	$\text{Zn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}$	Metanols
Ga	$\text{Zn}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{O}$	Metanols
Ga	$\text{Zn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}$	Metanols
Ga	$\text{Zn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}$	Metanols + $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}$
Ga	$\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$	Etanols
Ga	$\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$	Etanols + 15 mL n-butanols
Ga	$\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$	Etanols + NaBH_4
Ga	$\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$	Etanols + 15 mL metanols
Ga	$\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$	Etanols + 15 mL butanāls
Ga	$\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$	Metanols
Ga	$\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$	Etanols + LiAlH_4
Al	$\text{Zn}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}$	Metanols

ZnO kopā ar:	Sastāvs	Sintēzes vide, $\Sigma = 45$ mL
In	$\text{Zn}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}$	Metanols
Sn	$\text{Zn}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}$	Metanols
Ni, Ga	$\text{Zn}_{0,85}\text{Ni}_{0,05}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$	Etanols
Ni, Ga	$\text{Zn}_{0,875}\text{Ni}_{0,05}\text{Ga}_{0,075}\text{O}$	Etanols
Ni, Ga	$\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{O}$	Etanols
Ni, Ga	$\text{Zn}_{0,925}\text{Ni}_{0,05}\text{Ga}_{0,025}\text{O}$	Etanols
Ni	$\text{Zn}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}$	Etanols
Mn, Ga	$\text{Zn}_{0,850}\text{Mn}_{0,05}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$	Etanols
Mn, Ga	$\text{Zn}_{0,875}\text{Mn}_{0,05}\text{Ga}_{0,075}\text{O}$	Etanols
Mn, Ga	$\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{O}$	Etanols
Mn, Ga	$\text{Zn}_{0,925}\text{Mn}_{0,05}\text{Ga}_{0,025}\text{O}$	Etanols
Mn	$\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$	Etanols
Fe, Ga	$\text{Zn}_{0,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$	Etanols
Fe, Ga	$\text{Zn}_{0,875}\text{Fe}_{0,05}\text{Ga}_{0,075}\text{O}$	Etanols
Fe, Ga	$\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{O}$	Etanols
Fe, Ga	$\text{Zn}_{0,925}\text{Fe}_{0,05}\text{Ga}_{0,025}\text{O}$	Etanols
Fe	$\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$	Etanols
Co, Ga	$\text{Zn}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$	Etanols
Co, Ga	$\text{Zn}_{0,875}\text{Co}_{0,05}\text{Ga}_{0,075}\text{O}$	Etanols
Co, Ga	$\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{O}$	Etanols
Co, Ga	$\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,05}\text{Ga}_{0,025}\text{O}$	Etanols
Co	$\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$	Etanols
Al	$\text{Zn}_{0,875}\text{Al}_{0,125}\text{O}$	Etanols
Al	$\text{Zn}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}$	Etanols
Al	$\text{Zn}_{0,925}\text{Al}_{0,075}\text{O}$	Etanols
Al	$\text{Zn}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}$	Etanols
Al	$\text{Zn}_{0,975}\text{Al}_{0,025}\text{O}$	Etanols
Ga	$\text{Zn}_{0,975}\text{Ga}_{0,025}\text{O}$	Etanols
Ga	$\text{Zn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}$	Etanols
Ga	$\text{Zn}_{0,925}\text{Ga}_{0,075}\text{O}$	Etanols
Ga	$\text{Zn}_{0,875}\text{Ga}_{0,125}\text{O}$	Etanols
Ga	$\text{Zn}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{O}$	Etanols
Ga	$\text{Zn}_{0,825}\text{Ga}_{0,175}\text{O}$	Etanols
Ga	$\text{Zn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}$	Etanols
Ga	$\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$	Etanols

2.3. Pētījumiem izmantotie palīgīdzekļi un to parametri

Vispārējs iekārtu un to uzstādījumu apkopojums uzrādīts 2.3. tabulā. Datu vispārējai apstrādei un grafiku sagatavošanai tika izmantota Origin10 programmatūra.

2.3. tabula

Darba gaitā izmantotās iekārtas, palīgierīces un programmatūras, kā arī to izmantotie pētīšanas parametri

Pētīšanas metode	Izmantotie palīgīdzekļi	Parametri
Rentgenstaru difrakcijas analīze	Rigaku Ultima+ , <i>Rigaku</i> , Japāna (Šveice) PANalytical X'Pert PRO, <i>Malvern Panalytical</i> , Lielbritānija (Rīga)	CuK α starojums
Skenējošā elektronu mikroskopija	Nova NanoSEM, <i>FEI</i> , Amerikas Savienotās Valstis (Igaunija) Helios Nanolab, <i>FEI</i> , Amerikas Savienotās Valstis (Igaunija)	Izmantotais palielinājums no 20000 līdz 500000 reizēm
Datu apstrādes programmatūras	Profex programmatūra - Rietvelda metodes aprēķiniem CasaXPS programmatūra	Aprēķinos iegūtās parametra x^2 vērtības ir mazākas kā 2
Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija un mīksto/cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija	D1011 starojuma līnija, kas atrodas MAX-Lab, Lund (Zviedrija) KMC-1 starojuma līnija, kas atrodas BESSY-II (HCB)	Izmantotā enerģija 2,3 keV un 6,9 keV 28-30 Å un 88-90 Å dziļumā
Magnētiskās īpašības	7404 VSM, <i>Lake Shore Cryotronic</i> , Amerikas Savienotās Valstis (Salaspils)	Istabas temperatūrā, magnētiskā lauka spēks līdz 10 kOe
UV-VIS spektroskopija	SPECORD 210, <i>Analytik Jena</i> , Vācija (Igaunija) SolidSpec-3700, <i>Shimadzu Scientific Instruments</i> , Japāna (Rīga)	Darba diapazons 350 - 3000 nm
Fotoluminescence	Andor Shamrock B-303i, <i>Oxford Instruments</i> , Lielbritānija (Rīga)	YAG lāzers - FQSS266, izmantojot 4 harmoniju pie 266 nm (spraugas platums 50-500 μ m un filtrs - BS5)
Ramana spektroskopija	inVia, <i>Renishaw</i> , Lielbritānija (Rīga)	514 nm zaļais lāzers
Pavājinātas pilnās atstarošanas - Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija	VERTEX 70, <i>Bruker</i> , Amerikas Savienotās Valstis (Rīga)	Darba diapazons no 500 cm^{-1} līdz 4500 cm^{-1}

Pētīšanas metode	Izmantotie palīgīdzekļi	Parametri
Transmisijas elektronu mikroskopija	Tecnai G2 F20, <i>FEI</i> , Amerikas Savienotās Valstis (Rīga)	400 izmēra vara režģi ar oglekļa filmu - <i>Agar Scientific</i> S147-4, gaišā lauka režīmā
UV gaismas avoti	Dzīvsudraba tvaiku spuldze un kvarca dzīvsudraba tvaiku spuldze	125 W, 365 nm 15 W, 254 nm
Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija	Agilent 7700x ICP-MS, <i>Agilent Technologies</i> , Japāna (Rīga)	Jauda - 1300 W, nesējgāzes un šķīduma gāzes ātrums 0.6 un 0.4 L/min.

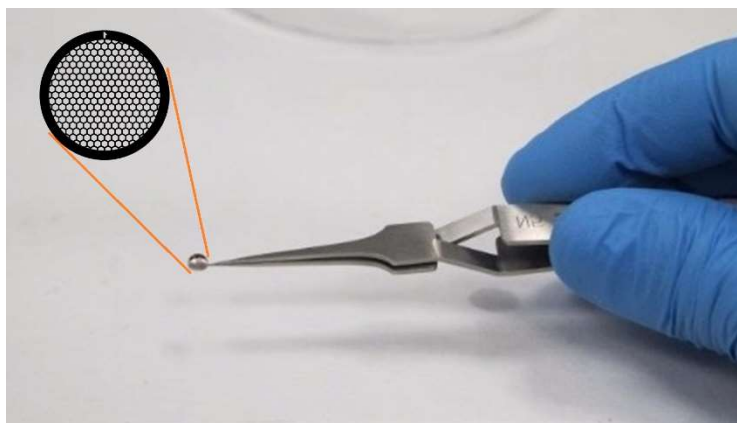
2.4. Paraugu mikrostruktūras izpēte

2.4.1. Skenējošā elektronu mikroskopija

Paraugu pētīšanai tika izmantoti Nova NanoSEM un Helios Nanolab, FEI skenējošie elektronu mikroskopi. Skenējošais elektronu mikroskops kalpo informācijas par cietas vielas ģeometrisko virsmas raksturojumu ieguvei, kā arī parāda pētāmās virsmas slāņa fizikālo nevienādīgumu. Pētāmo virsmu apstaro ar šauru fokusētu elektronu staru kūli, kurš “aptausta” paraugu. Elektronu staru kūļa un pētāmā parauga virsmas iedarbības rezultātā daļa kūļa elektronu atstarojas atpakaļ, cita daļa iekļūstot paraugā, ģenerē otrreizējos elektronus, Ožē-elektronus, raksturīgo rentgena starojumu un atšķirīgas enerģijas gaismas fotonus. Otrreizējie elektroni rodas parauga iekšienē un tos izmanto virsmas topogrāfijas, ķīmiskā sastāva u. c. parametru mērīšanai. Parauga virsmas attēla iegūšana ar otrreizējiem jeb sekundārajiem elektroniem ir visizplatītākais paņēmiens. Paraugu pulveri šai pētīšanas metodei tika uznesti uz vadošas oglekļa līmlentes (abpusēji līpstošas), kas nostiprināta uz paraugu turētāja.

2.4.2. Transmisijas elektronu mikroskopija

Paraugu pētīšanai tika izmantots Tecnai G2 F20 transmisijas elektronu mikroskops (TEM). Mikroskopijas metodes laikā elektronu kūlis tiek raidīts cauri ļoti plānam paraugam mijiedarbojoties ar to. Attēls tiek veidots no elektroniem, kuri caurstaro paraugu. Iegūtais caurizgājušo elektronu attēls tiek palielināts un fokusēts uz attēlu veidojošas ierīces, piemēram, fluorescējoša ekrāna fotofilmas slāņa vai noteikta elektronu jutīga sensors. TEM monohromatiskais elektronu starojums tiek paātrināts ar potenciālu no 40 līdz 100 kilovoltiem un raidīts caur spēcīgu magnētisko lauku, kas darbojas kā magnētiskā lēca. Pētāmie pulveri tika disperģēti spirta vidē, no kurienes tie tika uznesti uz speciāliem transmisijas elektronu mikroskopijas režģiem (vara režģi ar 400 izmēru un oglekļa filmu - *Agar Scientific* S147-4), kas parādīts 2.2. attēlā. Daļiņas, spirtam iztvaikojot, pielīp pie režģa.



2.2. att. Režģis uz kura ar suspensijas palīdzību tiek uzņemts pētāmais paraugs.

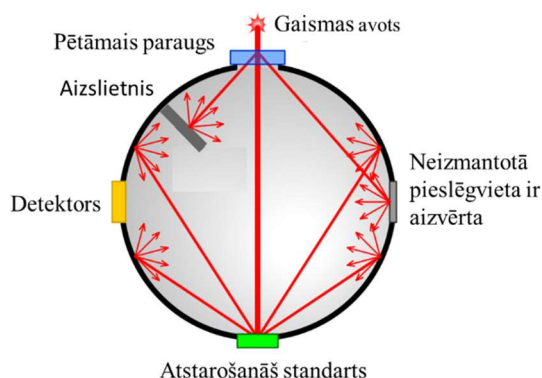
2.5. Optisko īpašību izpēte

2.5.1. Gaismas absorbcijas/caurlaidības spektroskopija

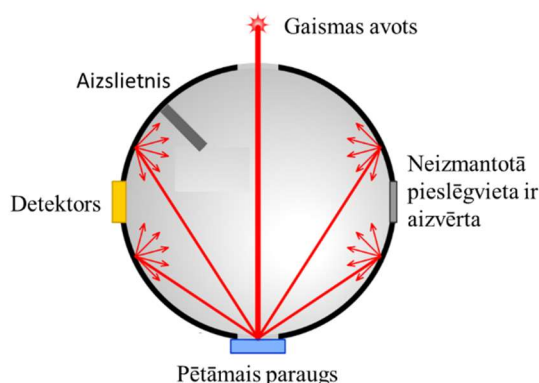
Spektru uzņemšanai tika izmantoti SPECORD 210 un UV-3700 spektroskopi. SPECORD 210 ļauj uzņemt absorbcijas spektrus 190-1100 nm rajonā. Iekārtā izmanto deiterija un halogēnu lampas, kuru darbību nepieciešamajiem mērījumiem var kontrolēt ar SPECORD 210 programmatūras palīdzību. Iekārta nodrošina ātru analīžu izgatavošanas laiku, ar labu īstermiņa un ilgtermiņa fotometrisko stabilitāti, apvienojot to ar spēcīgu kontroles un analīzes programmatūru un palīgiekārtu klāstu. Vienstara gaismas spektrofotometrs sastāv no gaismas avota, paraugu turētāja, izliektiem spoguļiem, monohromatora un detektora. Instrumentā ir gaismas avots, kas izstaro starojumu ar vienādu intensitāti visos viļņu garumos, monohromators, kas tikpat efektīvi sadala gaismu šaurās grupās visos viļņu garumos, un detektors, kas ir jutīgs un reaģē vienādi uz visiem viļņu garumiem. Necaurspīdīgiem paraugiem izmanto integrālo sfēru un uzņemšanas diapazonu sākot ar 380 nm, jo necaurspīdīgie paraugi absorbē starojumu UV rajonā (2.3. attēls).

Atstarošanas spektroskopijas mērījumu laikā starojums tiek vērsts uz paraugu, kā rezultātā tiek iegūts divu veidu starojums - difūzais un spoguļa. Enerģija no gaismas kūļa, kas caurstaro vienu vai vairākas daļiņas, tiek atstarota visos virzienos, un šī gaismas komponente tiek saukta par izkliedēto atstarošanu (*diffuse reflectance*). Spoguļa atstarošanās ir nedestruktīva pētīšanas metode virsmas mērījumu veikšanai no spīdīgām (vai matētām) paraugu virsmām.

1. Caurlaidības mērījumi



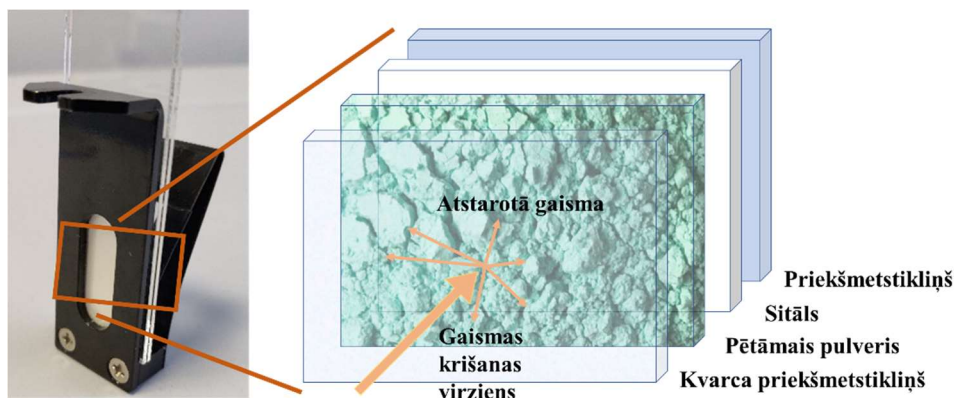
2. Atstarošanas mērījumi



2.3. att. Integrētās sfēras shematisks attēls ar gaismas pārvietošanos sfērā caurlaidības un atstarošanās mērījumu laikā [135].

SolidSpec-3700 ir trīs detektori, kas aptver diapazonu no ultravioletā līdz tuvajam-infrasarkanajam diapazonam. Tuvajā-infrasarkanajā reģionā detektora jutība ir ievērojami paaugstināta, izmantojot gan InGaAs, gan dzesējamo PbS detektorus. Fotoelektronu pavairotāju var pārslēgt uz InGaAs detektoru diapazonā no 700 nm līdz 1000 nm (noklusējuma režīma pārslēgšanas viļņu garums ir 870 nm). InGaAs detektoru var pārslēgt uz PbS detektoru diapazonā no 1600 nm līdz 1800 nm (noklusējuma režīma pārslēgšanas viļņa garums ir 1650 nm). SolidSpec-3700 ļauj mērīt diapazonā no 175 nm līdz 2600 nm, bet ar integrālo sfēru diapazonā no 165 nm līdz 3300 nm. Atmosfērā esošās skābekļa molekulas absorbē ultravioleto gaismu spektra diapazonā zem 190 nm. Lai izslēgtu šo traucējošo skābekļa molekulu radīto efektu, ir iespējams veikt vides nomaiņu uz slāpekļa gāzes atmosfēru.

Optiskie mērījumi tika veikti divu veidu daļiņu paraugiem – daļiņām cietā veidā un daļiņām suspensijās. Lai varētu noteikt optiskās īpašības daļiņu suspensijām, tika pagatavoti stabili koloidāli šķīdumi, kas sastāvēja no daļiņām (0,1 mg/mL) disperģētām 10 mL tetrahloretilēnā un pievieno 1 mg stabilizatora, kas sastāvēja no oleilamīna un 4-dodecilbenzosulfonskābes attiecībā 1:1. Iegūtās koloidālās suspensijas tika apstrādātas ar ultraskaņu, lai nodrošinātu nanokristālu disperģēšanos tetrahloretilēnā virsmaktīvo vielu klātienē. Vispirms notiek dispersijas vides references starojuma uzņemšana. Turpinot tālākus mērījumus, iegūtais references spektrs matemātiski tiek atņemts no pētāmā parauga spektra, tādējādi parādot disperģēto daļiņu absorbcijas vai caurlaidības vērtības. Pulverveida daļiņas tika raksturotas izmantojot atstarošanās spektroskopiju specifiski būvētā šūnā, kuras shēma parādīta 2.4. attēlā. Sitāls (sāpētās SiO₂ lodītes blīvā slānī) kā balta (atstarojoša) references pamatne tika izmantots pulveru mērījumos kā sākotnējā bāzes līnija, no kuras vēlāk matemātiski tika noņemts pulverveida BaSO₄ spektrs, kas ir baltais standarts mērījumos.



2.4. att. Shematisks attēls pulverveida daļiņu optisko mērījumu šūnai.

2.5.2. Aizliegtās zonas aprēķins no absorbcijas spektriem

UV-VIS (ultravioletās – redzamās gaismas) spektrs izmantots, lai aprēķinātu pusvadītāju materiālu aizliegtās zonas platumu (atļauto tiešo ($n=0,5$), atļauto netiešo ($n=2$), aizliegto tiešo ($n=1,5$) un/vai aizliegto netiešo ($n=3$) zonu pāreju), zīmējot grafiku starp $(ah\nu)^{(1/n)}$ pret fotona enerģiju ($h\nu$). Lai noskaidrotu aizliegtās zonas platumu dopētajiem cinka oksīda paraugiem, tika uzņemti pavājinātas pilnās atstarošanas absorbcijas spektri pulverveida paraugiem. No iegūtajiem rezultātiem matemātisku pārveidojumu rezultātā tika iegūtas jaunās ordinātu (y) un abscisu (x) ass vērtības. Uz ordinātu ass tiek attēlots $(ah\nu)^2$, kas šajā gadījumā atbilst ZnO atļautās tiešās zonu pārejas tipam, kur a - gaismas absorbcijas koeficients, ko iegūst mērījumu laikā ar SPECORD 210 vai SolidSpec-3700 spektrofotometriem, pie katra no viļņu garumiem, h - Planka konstante ($4,135667516 \cdot 10^{-15}$ eV*s) un ν - frekvence (s^{-1} vai Hz), kas tiek aprēķināta pēc vienādojuma (2.1):

$$\nu = c/\lambda \quad (2.1)$$

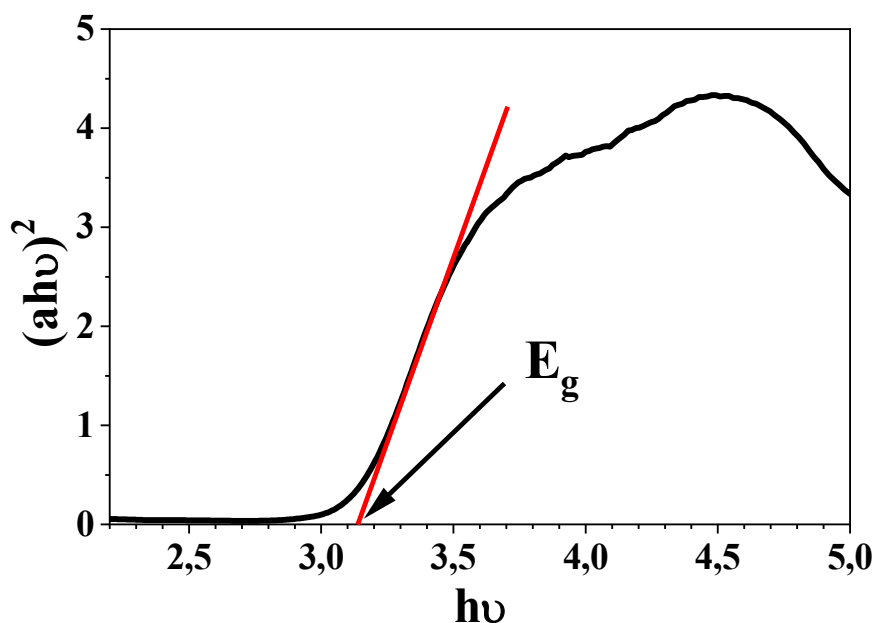
kur: c – gaismas ātrums (299792458 m/s) un

λ - viļņa garums (m).

Uz abscisu ass tiek atlikta gaismas enerģija E , ko aprēķina pēc sekojošas formulas (2.2):

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \text{ jeb } E = h \cdot \nu \quad (2.2)$$

Iegūtās vērtības tiek atliktas koordinātu sistēmā, kā ir parādīts 2.5. attēlā. Aizliegtās zonas enerģiju E_g iegūst, velkot pieskari grafika lineārajai daļai, kur visstraujāk notiek absorbcijas koeficienta maiņa. Ekstrapolējot pieskari līdz abscisu asij ar koordināti $y = 0$, uz tās iegūst E_g vērtību, kas parāda aizliegtās zonas platumu pētāmajam paraugam.



2.5. att. Aizliegtās zonas E_g noteikšana, velkot pieskari lineārajai iegūtā grafika daļai.

Aizliegtās zonas aprēķinu no difūzās atstarošanas spektriem iegūst veicot Kubelka-Munka (*Kubelka-Munk*) konversiju uz gaismas absorbciju, saskaņā ar Kubelka-Munka teoriju, kuru apraksts vienādojums (2.3.):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (2.3)$$

kur: R_{∞} ir atstarošanās bezgalīgi biežam paraugam un $F(R_{\infty})$ ir Kubelka-Munka funkcija bezgalīgi biežam paraugam, k ir absorbcijas koeficients un s ir izkliedes koeficients.

Zonas platumu nosaka izmantojot *Tauc* grafiku kur $(ahv)^{(1/n)}$ absorbcijas koeficients (a) tiek aizstāts ar $F(R_{\infty})$ iegūstot $(F(R_{\infty})hv)^{(1/n)}$ un kas tiek attiecināts pret hv , jeb enerģiju (E) attiecīgajam viļņa garumam.

2.5.3. Pavājinātas pilnās atstarošanas - Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija

Pavājinātas pilnās atstarošanas - Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija (PPA-FTIS), ir paraugu pētīšanas metode, ko izmanto kopā ar infrasarkanu staru spektroskopiju, kas ļauj paraugus pētīt cietā vai šķidrā stāvoklī bez papildu paraugu sagatavošanas. PPA-FTIS pētījumiem tiek izmantota VERTEX 70 iekārta. Kristālos ar augstu gaismas laušanas koeficientu, gaismas staru kūlis tiek pakļauts vairākām iekšējām atstarošanām. Gaistošais vilnis tiek novērots pilnīgas iekšējās atstarošanas mērījumu laikā. Infrasarkanās gaismas staru kūlis šķērso PPA kristālu tādā veidā, ka tas vismaz vienu reizi atstarojas no iekšējās virsmas, kas saskaras ar paraugu. Šī atstarošanās veido gaistošo vilni, kas iespiežas paraugā. Iespiešanās dziļums paraugā parasti ir robežās no 0,5 līdz 2 mikrometriem. Precīzu iespiešanās dziļuma vērtību nosaka gaismas viļņa garums, krišanas leņķis un laušanas koeficienti PPA kristālam un pētāmajai videi. Gaismai izejot no kristāla, tā tiek apkopota detektorā. Šis gaistošais viļņa efekts nav novērojams tikai tad, ja kristāls ir izgatavots no optiskā materiāla ar augstāku refrakcijas koeficientu nekā pētāmajam paraugam. Pretējā gadījumā gaismas kūlis tiek izkliedēts paraugā.

Šķidru paraugu gadījumā pietiek ar neliela daudzuma parauga izliešanu uz kristāla virsmas. Cietu paraugu gadījumā paraugs tiek piespiests pie kristāla. Ciešākas daļiņu saskarsmes dēļ, cietā paraugā gaistošo viļņu kustība tiek uzlabota. Cietie paraugi parasti ir stingri piespiesti pie PPA kristāla, tādēļ vidē, caur kuru gaistošie viļņi pārvietojas, nav iesprostotas gaisa kabatas (gaisa dēļ veidotos izkropļoti rezultāti). Iegūtā signāla un trokšņu attiecība ir atkarīga no atstarojumu skaita, kā arī intensitāte samazinās palielinoties kopējam optiskā gaismas ceļa garumam. Kā PPA kristāli parasti kalpo germānijs, KRS-5 (TlBr-TlI jauktais kristāls) vai cinka selenīds, bet silīcijs ir piemērots tālajam infrasarkanajam elektromagnētiskā spektra apgabalam. Dimants tā unikālo mehānisko īpašību dēļ ir ideāls materiāls PPA kristāliem, it īpaši pētot ļoti cietas vielas, tomēr tā augsto izmaksu dēļ tiek retāk izmantots. Paraugu optiskās īpašības tika mērītas ar Bruker firmas ražotu iekārtu VERTEX 70, kurai papildus ir pieejams PPA modulis MIRacle ar dimanta prizmu. Tika pētītas gan daļiņu suspensijas, gan arī pulverveida paraugi, kuri tika pagatavoti izmantojot iepriekšminēto metodiku.

2.5.4. Lādiņnesēju koncentrācijas aprēķināšana izmantojot pavājinātas pilnās atstarošanas - Furjē transformācijas infrasarkanās spektroskopijas spektrus

Izmantojot pavājinātas pilnās atstarošanas - Furjē transformācijas infrasarkanās spektroskopijas metodi, paraugiem tika pētīta virsmas plazmonu rezonanse, kas novērojama infrasarkanajā spektra daļā. Mērījumu šūna disperģēto nanokristālu šķīdumu mērīšanai atainota 2.6. attēlā. No iegūtajiem spektriem (tos pielāgojot un normalizējot) tika noteiktas plazmonu rezonances pīķu vērtības. Plazmonisko nanokristālu virsmas plazmonu rezonances frekvence, saskaņā ar modificēto Drudes–Lorenca teoriju, var korelēt ar lādiņnesēju blīvumu n , izmantojot vienādojumu (2.4):

$$n = \frac{\omega^2 m_e \epsilon_0 (\epsilon_\infty + 2\epsilon_m)}{e^2} \quad (2.4)$$

kur ω ir leņķiskā frekvence, kas atbilst virsmas plazmonu rezonances pīķa maksimālajai vērtībai,

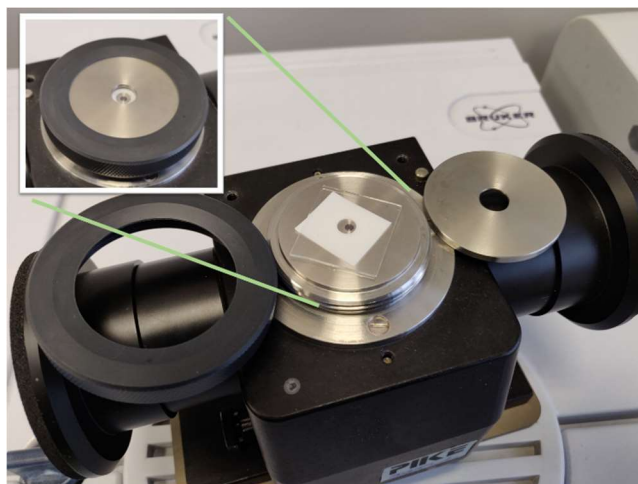
m_e ir elektrona efektīvā masa, 0,24 reizes lielāka par brīvo elektronu masu ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg),

ϵ_0 ir elektriskā konstante ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F·m⁻¹)

ϵ_∞ ir augstas frekvences dielektriskā konstante (3,71 ZnO gadījumā)

ϵ_m ir vides dielektriskā konstante, kura ietver nanokristālus (2,27-2,5 TCE gadījumā),

un e ir elektronu lādiņš ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C) [110].



2.6. att. PPA-FTIS mērijumu šūna, kas tika izmantota daļiņu dispersiju šķīdumu optisko parametru mērīšanai.

2.5.5. Labuma aprēķināšana no pavājinātas pilnās atstarošanas - Furjē transformācijas infrasarkanās spektroskopijas spektriem

Iegūtajiem plazmonu rezonanses pīķiem tika aprēķināts pīķu labums. Labums tiek definēts kā virsmas plazmonu rezonanses pīķa enerģijas attiecība pret pīķa pilna platuma pusmaksimuma līnijas platumu. Brīvo elektronu blīvums nosaka virsmas plazmonu rezonanses pīķu enerģiju, bet elektronu izkliedes apjoms nosaka virsmas plazmonu rezonanses platumu. Šo parametru attiecība nosaka labuma vērtību [107] Q (2.5), kas tiek definē kā:

$$Q = \frac{\omega_{rez}}{PPPM_{rez}} \quad (2.5)$$

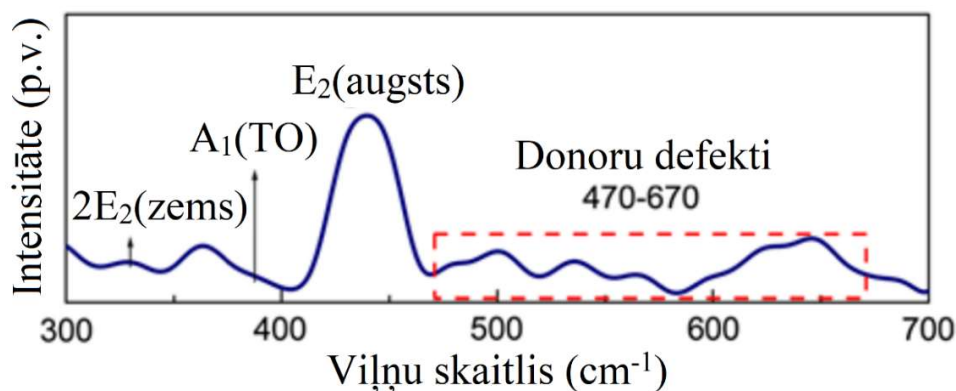
kur ω_{rez} ir centrālā rezonanses frekvence enerģija (eV vai cm^{-1}) un $PPPM_{rez}$ ir pilna platuma pusmaksimums (eV vai cm^{-1}). Tādējādi labuma vērtību var palielināt, samazinot pīķa platumu vai palielinot pīķa enerģiju. Labums norāda, cik ātri rezonators relaksēsies pēc ārēju faktoru ietekmes pārtraukšanas, kā arī tas apraksta koherento svārstību skaitu, kas seko pēc ierosmes [113].

2.5.6. Ramana spektroskopija

Ramana spektroskopija ir nesagraujoša ķīmiskās analīzes metode, kas balstās uz neelastīgās izkliedes procesu. Izkliede noris gaismas fotonu mijiedarbības dēļ ar kristālu fononiem jeb kristāliskā režģa vibrācijām. Mērījumi sniedz detalizētu informāciju par ķīmisko struktūru, kristālisko fāzi un polimorfismu, kristāliskumu un molekulāro mijiedarbību. Pētīšanas brīdī notiek gaismas mijiedarbība ar materiāla ķīmiskajām saitēm, proti, molekulas izklidē gaismu, kas tiek izstarota no lāzera ar augstu gaismas intensitāti (starojums ir monohromatisks). Lielākā daļa izklidētās gaismas ir tādā pašā viļņa garumā (vai krāsā) kā gaisma, kas tiek izstarota no lāzera avota, un nesniedz noderīgu informāciju par pētāmo paraugu – šo atstaroto gaismu sauc par Releja izkliedi. Tomēr neliels gaismas daudzums (parasti $1 \cdot 10^{-7} \%$) tiek izstarots citos viļņu garumos (vai krāsās), kas ir atkarīgs no analizējamās vielas ķīmiskās struktūras – šo izstaroto gaismu sauc par Ramana izkliedi. Iegūtajos spektros var novērot dažādu skaitu pīķu, kas parāda izklidētās gaismas intensitāti un attiecīgās ierosmes viļņa garumu. Katrs pīķis atbilst noteiktai

molekulāro saišu vibrācijai, ieskaitot atsevišķas saites, piemēram, C-C, C=C, N-O, C-H utt., kas ir kā indikators, pēc kura var identificēt materiālu vai atšķirt to no cita. Mērījumi spēj sniegt informāciju par materiāla ķīmisko sastāvu (struktūru, fāzi un polimorfismu), iekšējiem spriegumiem un piemaisījumiem. Paraugu analizēšanai tika izmantots Renishaw inVia spektrometrs ar zaļo lāzeru, kura viļņa garumu ir 632 nm.

Kristālos Ramana izkliede rodas no režģa vibrācijām, ko kvantu mehānikā apraksta kā fononus. Briljuena zonas Γ punktā kristāliskam ZnO ir astoņi optisko fononu režīmi, kas klasificēti kā A_1 , E_1 , divi E_2 (augsts un zems) un divi B_1 režīmi (augsts un zems), turklāt A_1 un E_1 režīmi ir polāri un sadalīti šķērseniskajos optiskajos (TO) un garenvirziena optiskajos (LO) fononos. E_2 modas ar diviem zemas un augstas frekvences režīmiem ir novērojami Ramana izklijes spektros, kamēr B_1 modas spektros nav novērojamas [136]. ZnO nanokristālu Ramana spektrs vūrcītam ir parādīts 2.7. attēlā, kur ir redzami pīķi, kas atbilst E_2 (augsts) pie 439 cm^{-1} un $2E_2$ (zems) pie 329 cm^{-1} . Turklāt var redzēt vairākas virsotnes, kuras var attiecināt uz tādiem defektiem kā V_O un Zn_i , diapazonā no 470 līdz 670 cm^{-1} . Konkrētāk ir zināms, ka pīķis pie 545 cm^{-1} (A_1 (LO)) ir saistīts ar brīvajām skābekļa vakancēm [137].



2.7. att. Lāzera gaismas ierosinātās fononu svārstību modu shematisks atainojums un novietojums Ramana spektros. Attēls reproducēts ar *Springer* izdevniecības atļauju [137].

2.6. Kristāliskās struktūras izpēte

2.6.1. Rentgenstaru difrakcijas analīze

Kristālisko fāžu sastāvs tika noteikts pulverveida daļiņām izmantojot rentgenfāžu analīzi ar Rigaku Ultima+ vai PANalytical X'Pert PRO rentgendifraktometrijas iekārtas palīdzību (izmantojot $\text{CuK}\alpha$ katoda starojuma avotu). Rentgenfāžu analīzes veikšanai iegūtos izžāvētos nanokristālu pulverus saberž piestā. Iegūtajiem sintēzes produktiem veic rentgenfāžu analīzi. Pulveris, kas sastāv no daudziem nejauši orientētiem maziem kristāliem, tiek apstarots ar rentgenstaru kūli, kā rezultātā no kristālu režģa plaknēm tiek difrāģēts rentgen starojums saskaņā ar Vulfa-Brega likumu (2.6):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta, \quad (2.6)$$

kur θ – stara krišanas un atstarošanās Brega leņķis,

n – spektra kārtā,

d_{hkl} – starpplāksņu attālums plakaniem režģiem ar atšķirīgiem hkl ,

λ – rentgenstara viļņa garums.

Rentgenabsorbcijas procesā krītošais rentgena kvants „izsit” iekšējās čaulas elektronu (parasti no K vai L līmeņa) un atoms pāriet ierosinātā stāvoklī elektrona vietā atstājot pozitīvi uzlādētu caurumu. Ierosinātais stāvoklis tiek raksturots ar enerģiju, kas ir aptuveni vienāda ar jonizācijas enerģiju iekšējām čaulām un ir praktiski neatkarīga no tā, kur atrodas izrautais elektrons - vienā no augšējiem brīvajiem līmeņiem vai ir pilnīgi izrauts no atoma (atoms ir jonizēts). Katrs pīķu maksimums, kas tiek novērots rentgenogrammā, atbilst difrakcijai no dažādām režģa plaknēm. Pētāmās vielas identificēšanai tika izmantota elektroniskā internacionālā difrakcijas datu centra datu bāze, kas ļauj noteikt kristālisko fāžu sastāvu. Identificēšanu var uzskatīt par drošu, ja rentgenogrammā novēro ne mazāk kā trīs visintensīvākās līnijas, kas atbilst ievadītajai kristāliskajai fāzei.

2.6.2. Rietvelda aprēķins

Hugo Rietvelda (*Hugo Rietveld*) aprēķinu metode (Rietvelda metode) tiek izmantota kristālisko materiālu raksturošanai, proti, metode sniedz iespēju aprēķināt elementāršūnas izmērus, kristālisko fāžu daudzumus, kristālītu izmēru/formu, atomu koordinātes/saišu garumus, mikrosprigumus kristālrežģī, tekstūru ietekmi, piemaisījumus/vakances. Pulverveida paraugu neitronu un rentgenstaru difrakcija veido atstaroto staru pīķu ainu, kuru augstumu, platumu un novietojumu var izmantot, lai noteiktu daudzus materiāla struktūras parametrus. Rietvelda metodes pamatā tiek izmantota mazāko kvadrātu metode, kuru izmanto teorētisko līniju profilu iegūšanai, līdz tās atbilst mērīto līniju profilam. Aprēķinu pamatā tiek izmantots Vulfa-Brega likums.

2.7. Elektronu stāvokļu struktūras izpēte

2.7.1. Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija un rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija

Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija ir metode, ko izmanto, lai noteiktu atomu tuvo struktūru un elektronu stāvokļus. Rentgenstarojums, kas tiek raidīts uz pētāmo paraugu, ierosina kādu no atoma kodola elektroniem, kas pārvietojas uz neaizņemto orbitāli vai tiek izsists no atoma. Šī procesa laikā izsistais elektrons aiz sevis atstāj ierosinātu jonu un fotoelektronu, kas tiek pētīts ar rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas palīdzību. Ierosinātie elektroni parasti nāk no 1s vai 2p orbitālēm, kuru ierosināšanai ir nepieciešamas augstas enerģijas, ko var iegūt tikai sinhrotronos. Šīs enerģijas tiek iedalītas divās kategorijās – proti tiek nosauktas par mīkstajiem (100 eV - 3 keV) un cietajiem rentgenstariem (enerģijās kas lielākas kā 3 keV).

Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija (RFS) ir virsmas jutīga, kvantitatīva spektroskopijas metode, ar kuru var noteikt elementsastāvu ar precizitāti līdz tūkstošdaļām, savienojumu empīrisku formulu, agregātstāvokli un elementu elektrisko stāvokli materiālā. Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas procesā tiek veikti fotoelektronu kinētiskās enerģijas mērījumi, kas dod iespēju noteikt saistīšanās enerģiju, intensitāti un leņķisko izkliedi

šiem elektroniem, dodot iespēju veikt elektronu stāvokļu struktūras izpēti pētāmajam materiālam.

RFS ne tikai parāda, kādi elementi atrodas uz virsmas, bet arī ar kādiem (citiem) elementiem tie saistās, un kāda ir atomu oksidēšanās pakāpe. RFS mērīšanas dziļums pētāmajiem paraugiem nepārsniedz 20 nm. Materiālu apstarojot ar rentgenstaru kūli, vienlaicīgi mērot starojuma kinētisko enerģiju un elektronu skaitu, kas tiek izsisti no analizējamā materiāla virsmas 0-10 nm dziļuma, tiek iegūta informācija par pētāmo materiālu uzbūvi. Mērījumi notiek augstā vai ultra-augstā vakuumā.

Ķīmiskā sastāva viendabīgums (parauga iekšienē) tika pētīts ar cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopiju (CRFS) izmantojot KMC-1 starojuma līniju, kas atrodas BESSY-II Helmholtz centrā Berlīnē (HCB) un mīksto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopiju izmantojot D1011 starojuma līniju, kas atrodas MAX-Lab, Lund - Zviedrijā. KMC-1 ir mīksto un cieto rentgenstaru dubultā kristāla monohromatora staru līnija enerģijām diapazonā no 2 līdz 12 keV. Starojuma līnija un tajā notiekošie eksperimenti atrodas ultra augsta vakuuma apstākļos. Saistīšanās enerģijas skalas kalibrēšanai tiek izmantota Au 4f_{7/2} saistīšanās enerģijas fotoelektronu līnija, kas atrodas pie 84,0 eV. Kalibrēšana no Au folijas tiek veikta abām mērījumiem izmantotajām fotonu enerģijām.

2.7.2. Magnētiskās īpašības

Lake Shore pilnībā integrētais vibrējošais paraugu magnetometrs, tiek izmantots materiālu magnētisko īpašību raksturošanai attiecībā pret laiku, temperatūru un pielikto magnētisko lauku. Magnetometram ir iespējams iestādīt dažādas elektromagnētiskās konfigurācijas distances ar mainīgu magnētisko lauku līdz 3,1 T. Šim magnetometram ir jutīga elektromagnētiskā sistēma ar plašu iespēju klāstu no 4,2 K līdz 1273 K. Ar to var izmērīt plašu paraugu spektru, padarot to piemērotu magnētisko materiālu pētījumiem.

Pulverveida paraugu magnētiskās īpašības tika mērītas īpašās nemagnētiskās plastmasas kapsulās, izmantojot vibrējošu parauga magnetometru ar magnētisko lauku istabas temperatūrā līdz 10 kOe. Paraugu turētāja ietekme tiek nomērīta atsevišķi un turētāja signāls tiek atņemts no paraugu magnetizācijas signāla.

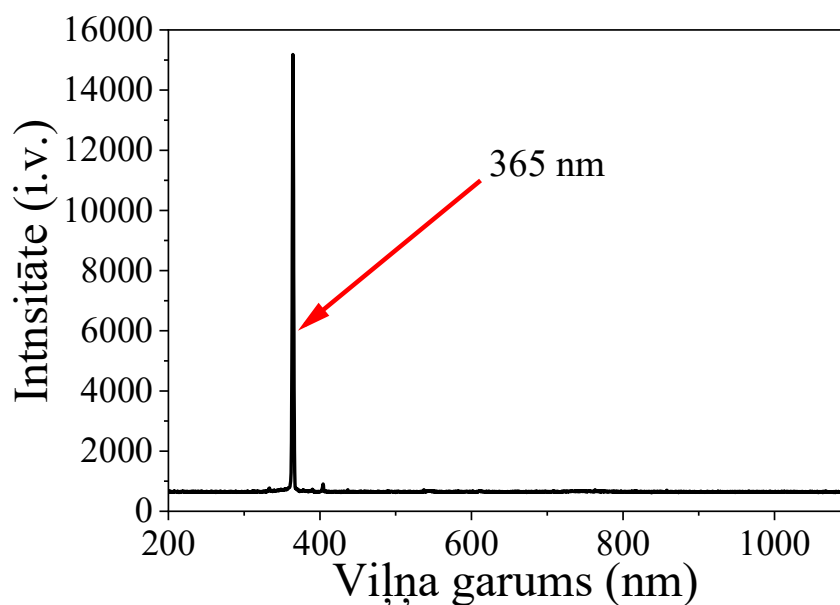
2.7.3. Fotoluminiscence

Fotoluminiscences spektroskopija ir pētīšanas metode, kuras procesa laikā uz pētāmo paraugu raidīts augstākas enerģijas starojums, tiek absorbēts pētāmajā materiālā, ierosinot elektronu pārejas uz augstākiem enerģijas līmeņiem. Ierosinātie elektroni, atgriežoties atpakaļ uz sākotnējo elektronu enerģijas līmeni, atdod enerģiju izstarojot to kā fotonu vai kā siltumu. Šajā gadījumā enerģija, kas tiek izstarota kā fotons, tiek izmantota kā signāls fotoluminiscences mērījumu laikā. Izstarotās gaismas enerģija ir saistīta ar enerģijas līmeņu starpību starp diviem elektronu stāvokļiem - ierosinātu un līdzsvara stāvokli. Šī metode dod iespēju veikt materiālu elektronu struktūras izpēti, dodot iespēju to veikt nedestruktīvi un bez jebkāda kontakta ar pētīšanas ierīci. Šī metode ļauj veikt materiālu aizliegtās zonas pētījumus, piemaisījumu līmeņu un defektu detektēšanu, noteikt rekombinācijas mehānismus, virsmas struktūru un ierosunāto

elektronu stāvokļus. Iegūtie pulveri tika sapresēti un apstaroti ar YAG lāzera - FQSS266 ceturto harmonisko komponentes starojumu, kura viļņa garums ir 266 nm. Izejošā signāla gaismas kūļa intensitātes ierobežošanai tiek izmantota difrakcijas sprauga ar platumu 50-500 μm un lāzera ceturtais harmoniskās komponentes absorbcijai tiek izmantots filtrs BS5.

2.8. Fotodopēšana ultravioletajā gaismā

Fotodopēšana ultravioletajā gaismā daļiņu suspensijām n-butanolā (darbojas kā caurumu ķērājs) tika veikta ar teflona septu (lai izvairītos no apkārtējās vides, proti skābekļa piekļuves apstarojamajam paraugam) noslēgtās stikla pudelītēs. Piemā sāberztais pulveris tiek ievietots pudelītē kopā ar magnētisko maisītāju un kādu no caurumu ķērājiem (visbiežāk n-butanolu). Maisot ar magnētisko maisītāju paraugi tika apstaroti noteiktu laiku no dažām stundām līdz pat 3 diennaktīm. Ultravioletās gaismas avots izstaro starojumu ar vienu raksturīgo intensitāti pie 365 nm un ar jaudu 125 W (lampas izstarotais gaismas spektrs redzams 2.8. attēlā). Paraugiem, kuru aizliegtās zonas platums ir lielāks par 3,4 eV, tika izmantota 15 W kvarca stikla dzīvsudraba tvaiku lampa, ar gaismas viļņa garumu 254 nm. UV gaismas apstarošanas laikā paraugi tika ievietoti hermētiski noslēgtās kvarca ķivetēs.



2.8. att. Apstarošanai izmantotās UV lampas starojuma spektrs.

Pēc paraugu apstarošanas ar UV gaismu, tie tiek atdalīti no fotodopējošās vides izmantojot centrifugēšanu. Centrifugāti tiek dekantēti un žāvēti gaisā istabas temperatūrā. Kad paraugi ir izžuvuši, tie tiek smalcināti piemā un izmantoti tālākos eksperimentos. Žāvēšanas temperatūras ietekmes novērtēšanai pēc UV gaismas apstrādes iegūtie paraugi tiek karsēti 150 °C temperatūrā 24 stundas. Pēc to žāvēšanas paraugi atkārtoti tiek disperģēti caurumus ķerošā vidē un noteiktu laiku apstaroti UV gaismā. Pēc to apstrādes, paraugi tiek žāvēti istabas temperatūrā apkārtējā gaisā.

2.9. Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija

Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija ir analītiska metode, ar kuras palīdzību analizējamajos paraugos identificē un kvantitatīvi nosaka ķīmiskos elementus, veicot pētāmās vielas jonizācija argona plazmā. Pētāmais paraugs tiek ievadīts kā šķīdums, kurš tiek iesmidzināts kamerā. Nonākot līdz plazmai šķīdinātājs iztvaiko, bet pētāmie sāļi turpina pārvietoties argona plazmā. Plazmā notiek elementu jonizācija. Jonizētie elementi turpina ceļu uz masas spektroskopu, kur parauga joni tiek sadalīti balstoties uz to masas/lādiņa attiecību, kā rezultātā detektors iegūst jonu signālu, kas ir attiecināms uz elementu koncentrāciju. Koncentrācijas noteikšanu ir iespējams veikt, ja induktīvi saistītās plazmas masspektrometram iepriekš ir veikta kalibrācija ar references standartiem. Šī metode darbā tiek izmantota, lai noteiktu sintēzes šķīduma, produktu mazgāšanas šķīduma un apstaroto produktu šķīduma saturā esošo jonu daudzumu. Elementanalīze tika veikta ar masspektrometrijas palīdzību paraugiem, kuri tika atšķaidīti 1000 reizes un iekārtā ievadīti kā paskābināti šķīdumi, lai panāktu oksīdu izšķīšanu. Analīžu veikšanai tika izmantota Agilent 7700x induktīvi saistītās plazmas masspektrometrijas iekārta. Iekārtas uzstādījumi tika turēti konstanti visu mērījumu laikā. Iekārtas jauda tika uzstādīta 1300 W režīmā ar nesējgāzes un izšķīdinātā jonu šķīduma gāzes plūsmu 0,6 un 0,4 litri minūtē.

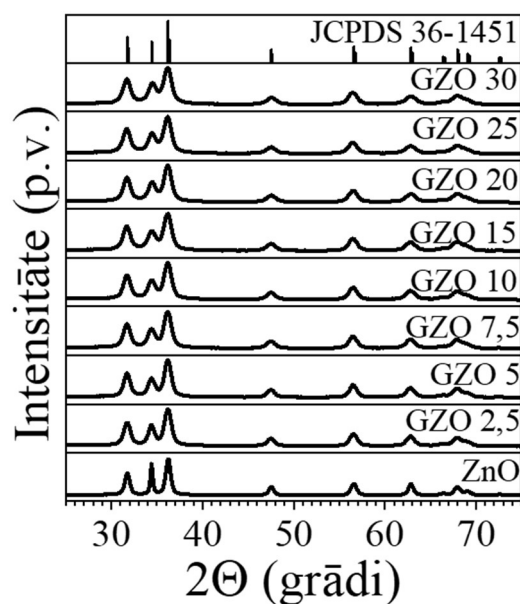
3. REZULTĀTI

3.1. Gallija dopēta cinka oksīda sintēze ar solvotermālo metodi

Sekojošajā apakšnodaļā uzmanība pievērsta metanola vidē solvotermāli sintezētu ar galliju dopētu ZnO īpašībām. Ar dažādu gallija saturu dopētu ZnO pulveru rentgenogrammas ir redzamas 3.1. attēlā. Gallija saturs ZnO ir 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20; 25 un 30 mol %. Iegūtās rentgenogrammas atbilst ZnO (JCPDS 36-1451) vircīta kristāliskajai fāzei ar simetrijas grupu $P6_3mc$. Attiecīgie režģa parametri pie $2\theta = 31,8^\circ$ (100), $34,5^\circ$ (002), $36,3^\circ$ (101), $47,6^\circ$ (102), $56,6^\circ$ (110), $62,9^\circ$ (103), $68,0^\circ$ (112) un $69,1^\circ$ (201). No attēla redzams, ka palielinot gallija saturu ZnO nanokristālos, ir novērojama pīķu augstuma samazināšanās un platuma palielināšanās, kas liecina par kristālītu un daļiņu izmēra samazināšanos. Šīs pīķu formas izmaiņas ir saistītas ar defektu veidošanos ZnO kristālrežģī, ko veicina gallija jonu klātbūtne – Ga^{3+} jona izmērs, kā ir redzams 1.5. tabulā, ir nedaudz mazāks, nekā tas ir Zn^{2+} jona gadījumā.

Rietvelda aprēķinu un rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas aprēķinu rezultāti ir parādīti 3.1. tabulā. Kā redzams no kristālītu izmēru aprēķiniem – gallija ievadīšana sistēmā samazina daļiņu izmēru gan a un b (100 un 010), gan c (001) asu virzienos. Papildus novērojama mikro spriegumu veidošanās palielinoties ievadītā gallija daudzumam. Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas rezultātu aprēķini liecina, ka iegūtajos nanopulveros ir detektēta Ga^{3+} jonu klātbūtne. Palielinot šo dopējuma pakāpi, ir novērojams, ka dopējuma efektivitāte pakāpeniski samazinās no 80 % ar 2,5 mol % gallija dopēta ZnO gadījumā līdz 23,3 % ar 30 mol % gallija dopēta ZnO gadījumā. No 3.2. attēliem (a)-(c) ir skaidri redzama gallija satura palielināšanās ietekme uz kristālrežģa parametriem. Palielinoties

a un b režģa parametriem, bet samazinoties c režģa parametram, kopējais elementāršūnas tilpums ($\text{\AA}^3$) palielinās.



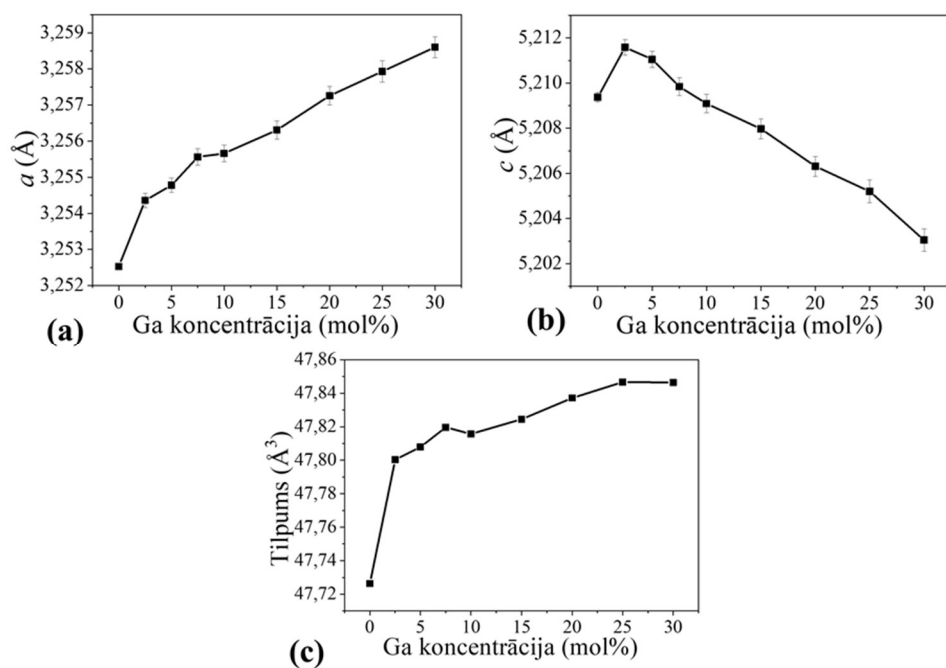
3.1. att. Rentgenfāžu analīzes rezultāti paraugiem ar dažādu gallija dopējuma pakāpi.

3.1. tabula

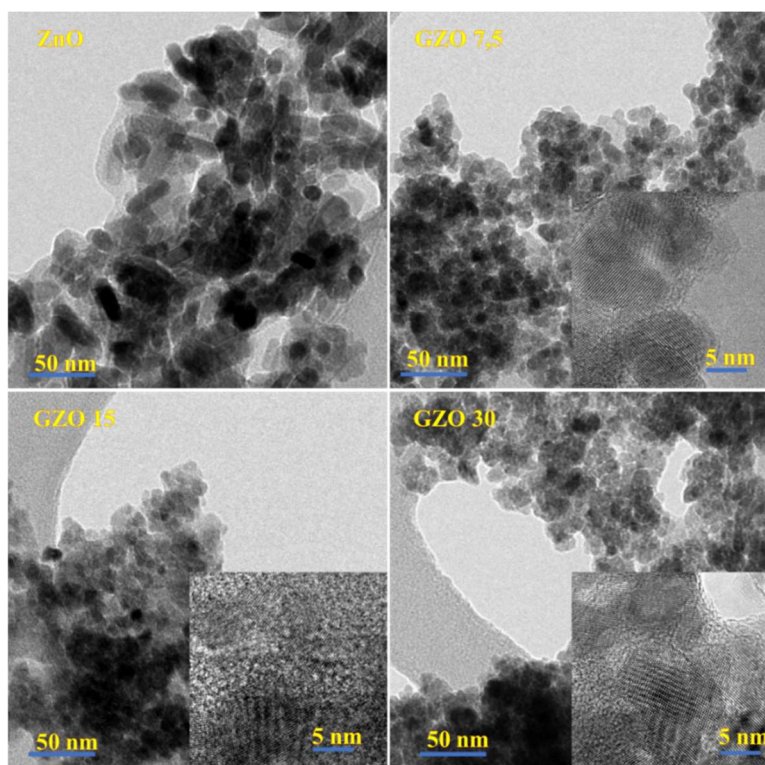
Rietvelda metodes un rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas iegūto aprēķinu apkopojums ar dažādu Ga^{3+} jonu daudzumu dopētiem ZnO nanokristāliem

Nominālais Ga daudzums, mol %	Kristālītu izmēri		Mikro spriegumi $\sqrt{k_2}$	Metālu jonu attiecība		Dopējuma efektivitāte, %
	$d(100)$, nm	$d(001)$, nm		Ga, %	Zn, %	
0	$19,96 \pm 0,16$	$69,80 \pm 1,50$	0,0024	-	100,0	-
2,5	$14,72 \pm 0,13$	$23,96 \pm 0,33$	0,0049	2,0	98,0	80,00
5,0	$15,08 \pm 0,13$	$21,01 \pm 0,26$	0,0050	3,5	96,5	70,00
7,5	$14,30 \pm 0,14$	$19,87 \pm 0,27$	0,0060	3,8	96,2	50,67
10	$14,33 \pm 0,14$	$19,80 \pm 0,28$	0,0063	4,4	95,6	44,00
15	$13,25 \pm 0,13$	$18,00 \pm 0,25$	0,0066	5,4	94,6	36,00
20	$14,49 \pm 0,16$	$20,30 \pm 0,32$	0,0077	5,7	94,3	28,50
25	$14,65 \pm 0,19$	$20,73 \pm 0,40$	0,0089	6,7	93,3	26,80
30	$13,52 \pm 0,16$	$19,60 \pm 0,35$	0,0087	7,0	93,0	23,33

Transmisijas elektronu mikroskopijas (TEM) pētījumi ir uzrādīti 3.3. attēlā. 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, un to garums sasniedz tikai 10-20 nm.



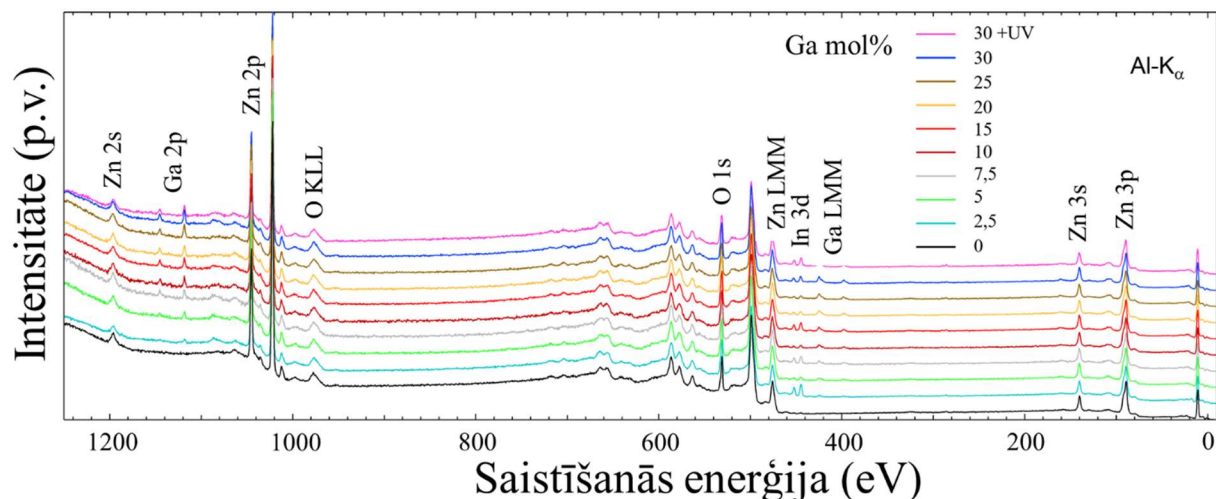
3.2. att. Pamatreizģa parametru izmaiņa ZnO paaugstinot Ga^{3+} jonu saturu (a) a ass virzienā, (b) c ass virzienā un (c) pamatreizģa tilpuma izmaiņa.



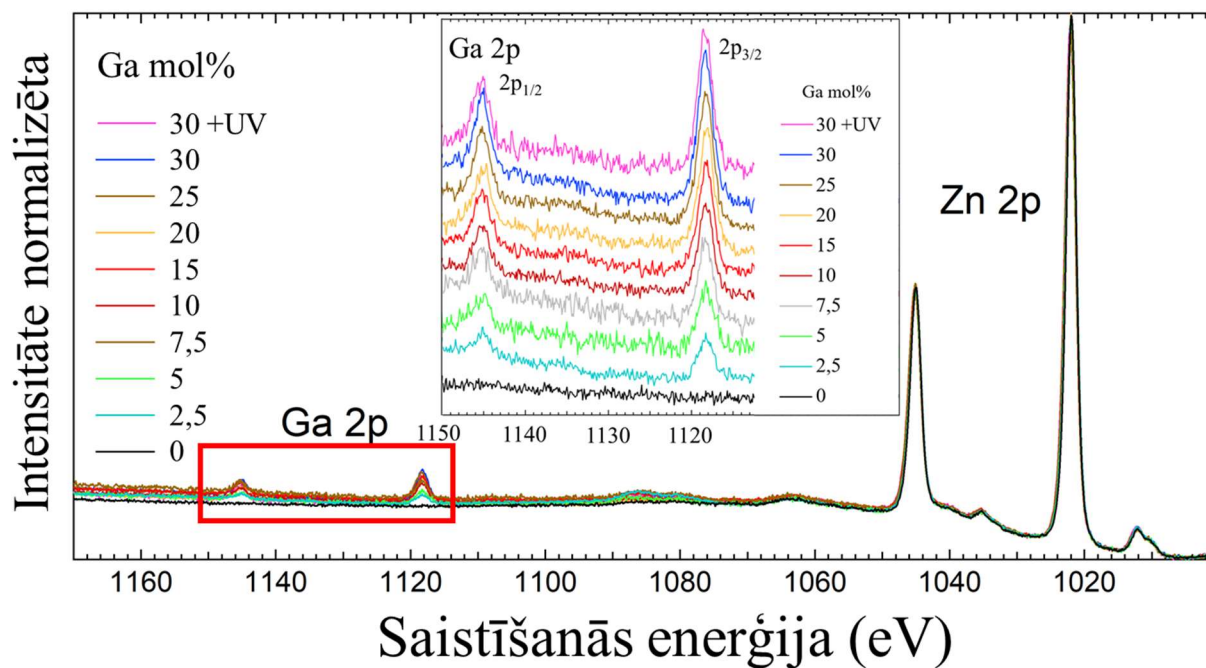
3.3. att. Transmisijas elektronu mikroskopijas attēli metanolā sintezētiem ZnO un ar Ga dopētiem paraugiem pie dažādām (0, 7,5, 15 un 30 mol %) nominālajām gallija koncentrācijām.

Pilns rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas mērījumu spektrs paraugiem ir aplūkojams 3.4. attēlā. Kā redzams no šiem rezultātiem, kristālos ir novērojamas cinka, gallija un skābekļa

saistīšanās enerģijas līnijas. Izteiktā indija saistīšanās enerģijas līnija ir no paraugu turētāja – metāliskā indija, kurā tika iespiests pētāmais pulveris. No Ga 2p saistīšanās enerģijas līnijām (3.5. attēls), kas iegūtas pie vienādām Zn 2p intensitātes vērtībām, ir novērojama gallija daudzuma izmaiņa paraugos. Ir novērojams, ka, palielinot gallija daudzumu ZnO nanokristālos, pieaug arī intensitāte Ga 2p saistīšanās enerģijas līnijām.



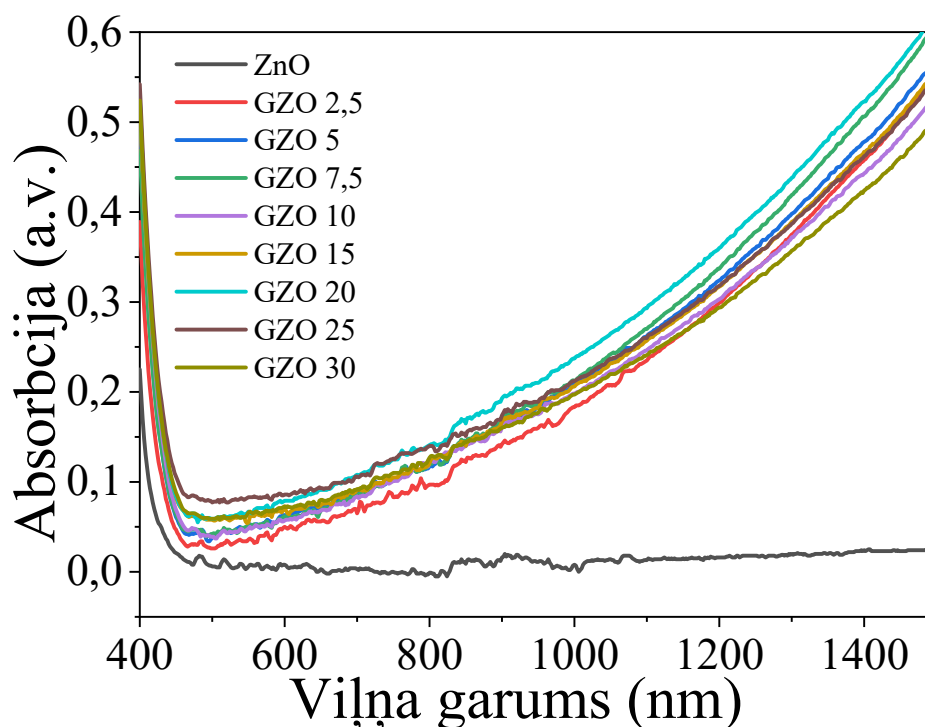
3.4. att. Cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas spektri dažādiem ar Ga dopētiem ZnO paraugiem visā saistīšanās enerģijas diapazonā.



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

Gaismas absorbcijas īpašības 400-1500 nm diapazonā ir redzamas 3.6. attēlā. Absorbcijas josla 400-450 nm apgabalā ir saistīta ar aizliegtās zonas tuvumā notiekošajiem absorbcijas procesiem. Paraugiem, kuros ir ievadīts gallijs, ir novērojams absorbcijas pieaugums redzamajā

un infrasarkanajā spektra daļā salīdzinot ar tīru ZnO paraugu. Absorbciija pakāpeniski palielinās 500-1500 nm rajonā.



3.6. att. Optiskās īpašības Ga dopētiem ZnO paraugiem.

3.2. Šķīdinātāju un tiem pievienoto piedevu ietekme uz GZO nanokristālu īpašībām

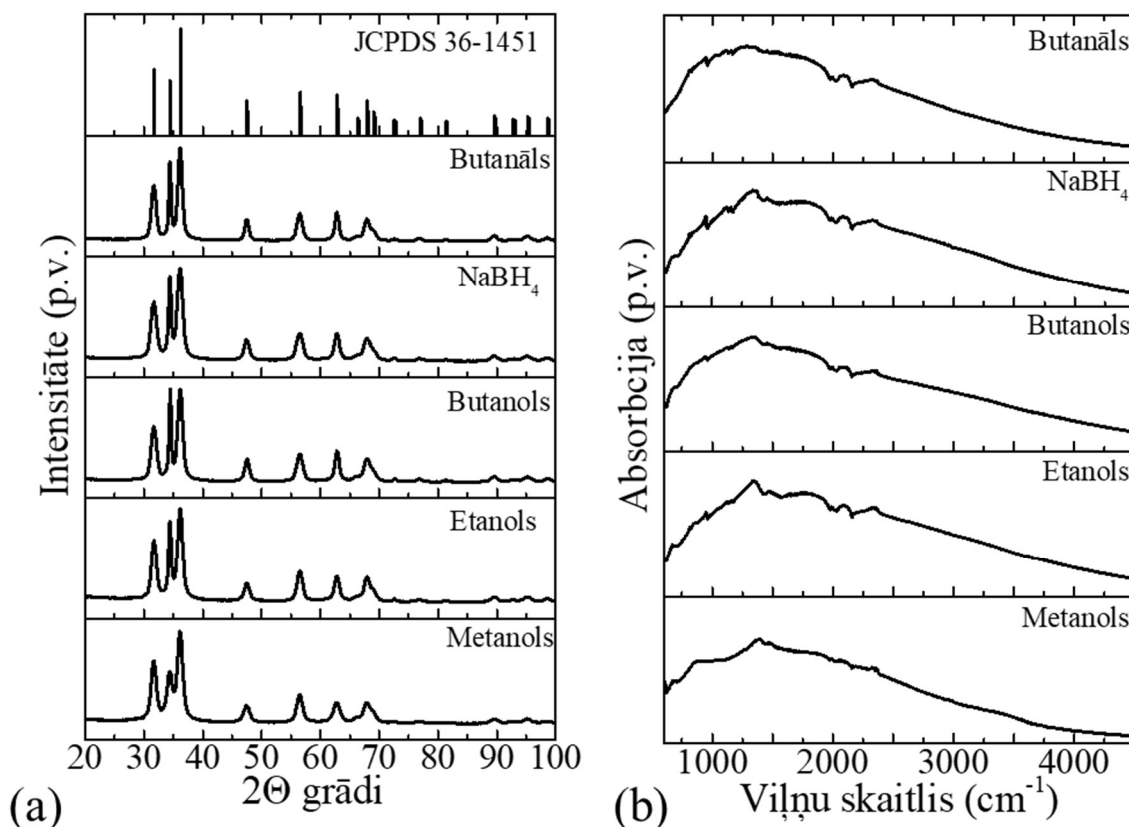
Ar solvotermālās sintēzes palīdzību iegūti gallija dopēti cinka oksīda nanokristāli dažādās šķīdinātāju un šķīdinātāju/piedevu kombinācijās (3.2. tabula). Kopējais šķīdinātāju/piedevu daudzums tiek pielāgots 45 mL summārajam daudzumam. Kā šķīdinātāji un šķīdinātājs/piedeva tika izmantoti – metanols, etanols un etanola - n-butanola, etanola NaBH₄ un etanola - butanāla maisījumi. Šķīdinātājs/piedeva gadījumā ierobežotās sāļu šķīdības dēļ maisījumi tika veidoti katrā atsevišķā šķīdinātājā. Gallija daudzums šajā sistēmā tika fiksēts līdz noteiktam daudzumam –10 mol %.

3.2. tabula

Sintēzēs šķīduma pagatavošanai izmantoto šķīdinātāju un piedevu daudzumi (A+B summa = 45 mL)

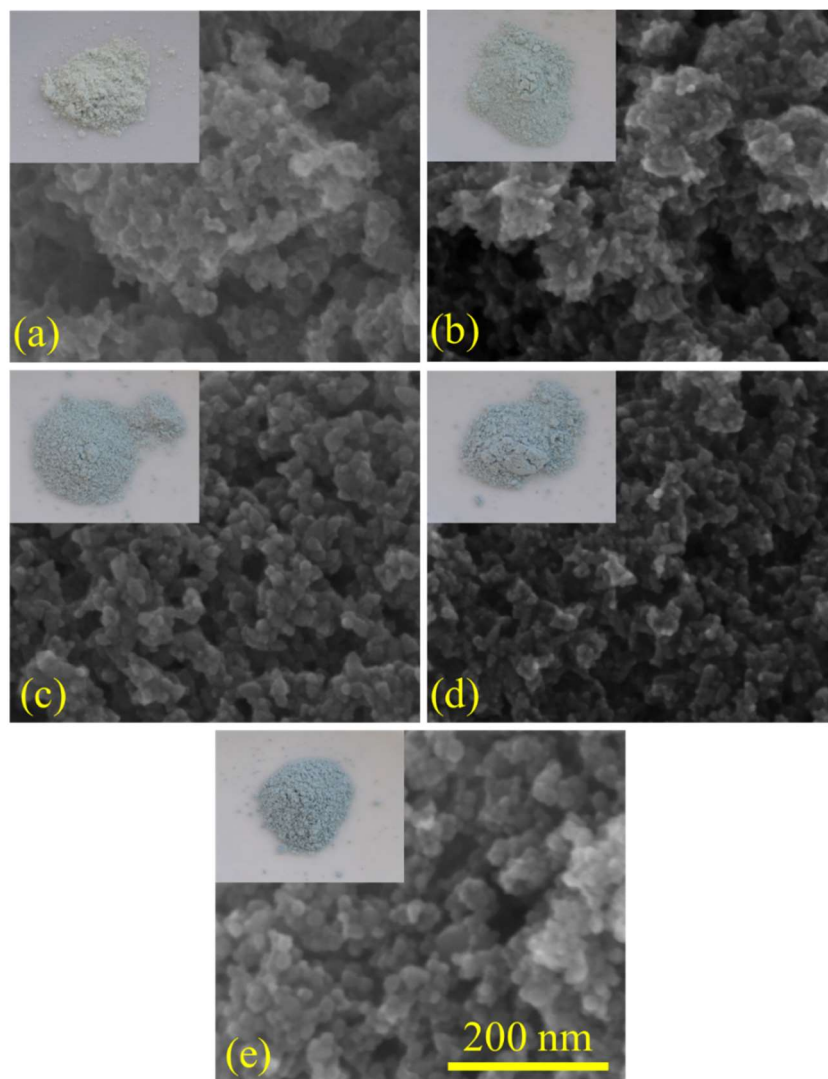
Vielas A-B	Vielas A - daudzums	Vielas B - daudzums
Metanols	45 mL	-
Etanols	45 mL	-
Etanols – n-butanols	30 mL	15 mL
Etanols - NaBH ₄	45 mL	0,1M (0,0567g)
Etanols - butanāls	30 mL	15 mL

Rentgenfāžu analīzes rezultātu attēli iegūtajiem paraugiem uzrāda vircīta kristāliskās fāzes, kas atbilst JCPDS 36-1451 ZnO kristāliskajai struktūrai (3.7. attēls (a)), veidošanos. Paraugiem tika uzņemti arī PPA-FTIS spektri, lai pārlicinātos vai paraugi nesatur organiskos piemaisījumus (3.7. attēls (b)). No spektriem, kas apstiprina paraugu tīrību, redzams, ka organisko grupu pīķi nav novērojami. PPA-FTIS spektrā pie 1450 cm^{-1} ir novērojams maksimums, kurš raksturīgs Zn-OH grupu svārstībām, kas liecina par -OH grupu veidošanos uz ZnO nanokristālu virsmas [138].

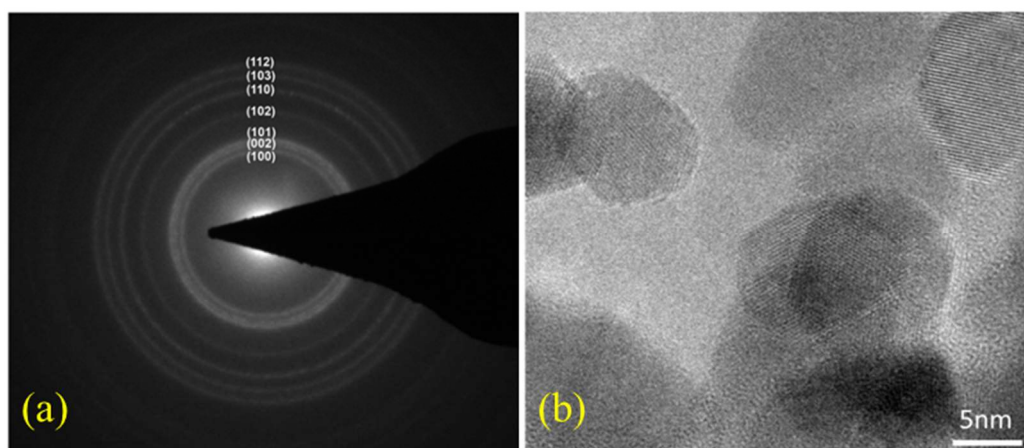


3.7. att. Dažādos šķīdinātājos sintezēto $\text{Zn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}$ paraugu: (a) Rentgenstaru difrakcijas analīzes un (b) PPA-FTIS spektri.

Skenējošās elektronu mikroskopijas rezultāti ir redzami 3.8. attēlā (a)-(e). Ga dopēto ZnO pulveru vizuālai salīdzināšanai tiek pievienots nanokristālu fotouzņēmums. Kā redzams no SEM attēliem, šo daļiņu izmērs ir aptuveni 15 nm. Kopējais daļiņu izmēra sadalījums ir ļoti līdzīgs visā parauga tilpumā. Nanopulveriem ir novērojama nokrāsas izmaiņa, kas mainās no dzeltenpelēkas līdz pelēcīgi zilai. Ar galliju dopēta cinka oksīda nanokristālu elektronu difrakcijas aina ir redzama 3.9. attēlā (a) un TEM attēls gallija dopētām ZnO nanokristāliem, kas sintezēti etanolā, aplūkojams 3.9. attēlā (b). TEM attēls apstiprina kristālisko daļiņu, kuru izmērs ir aptuveni 15 nanometri, veidošanos.

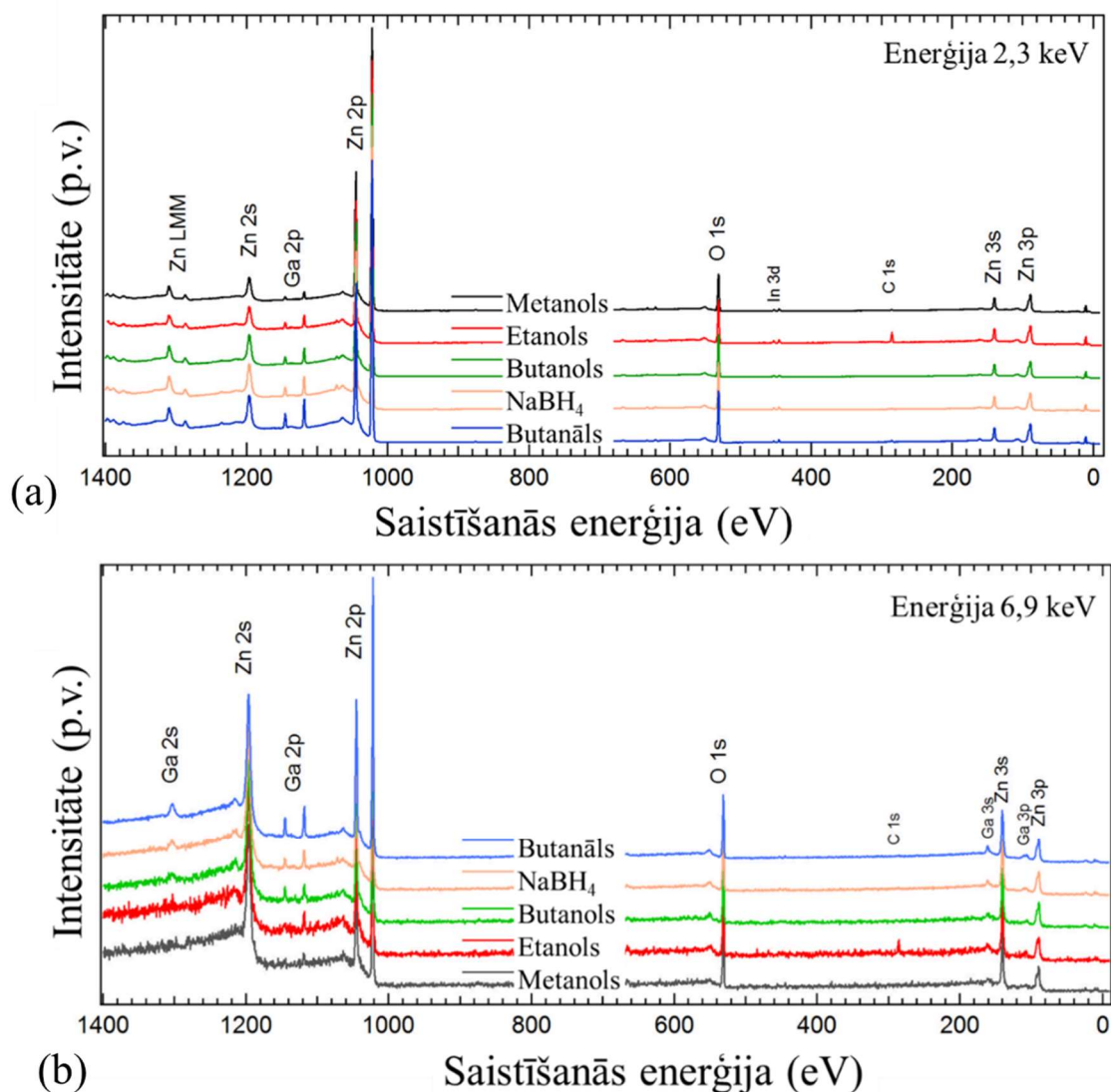


3.8. att. Skenējošās elektronu mikroskopijas rezultāti dažādās vidēs iegūtiem $\text{Zn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}$ sistēmu nanokristāliem: (a) metanolā, (b) etanolā, (c) n-butanolā, (d) NaBH_4 un (e) butanālā.



3.9. att. Transmisijas elektronu mikroskopijas mērījumi etanolā sintezētam $\text{Zn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}$ paraugam (a) Ga dopēta ZnO elektronu difrakcijas aina un (b) TEM attēls.

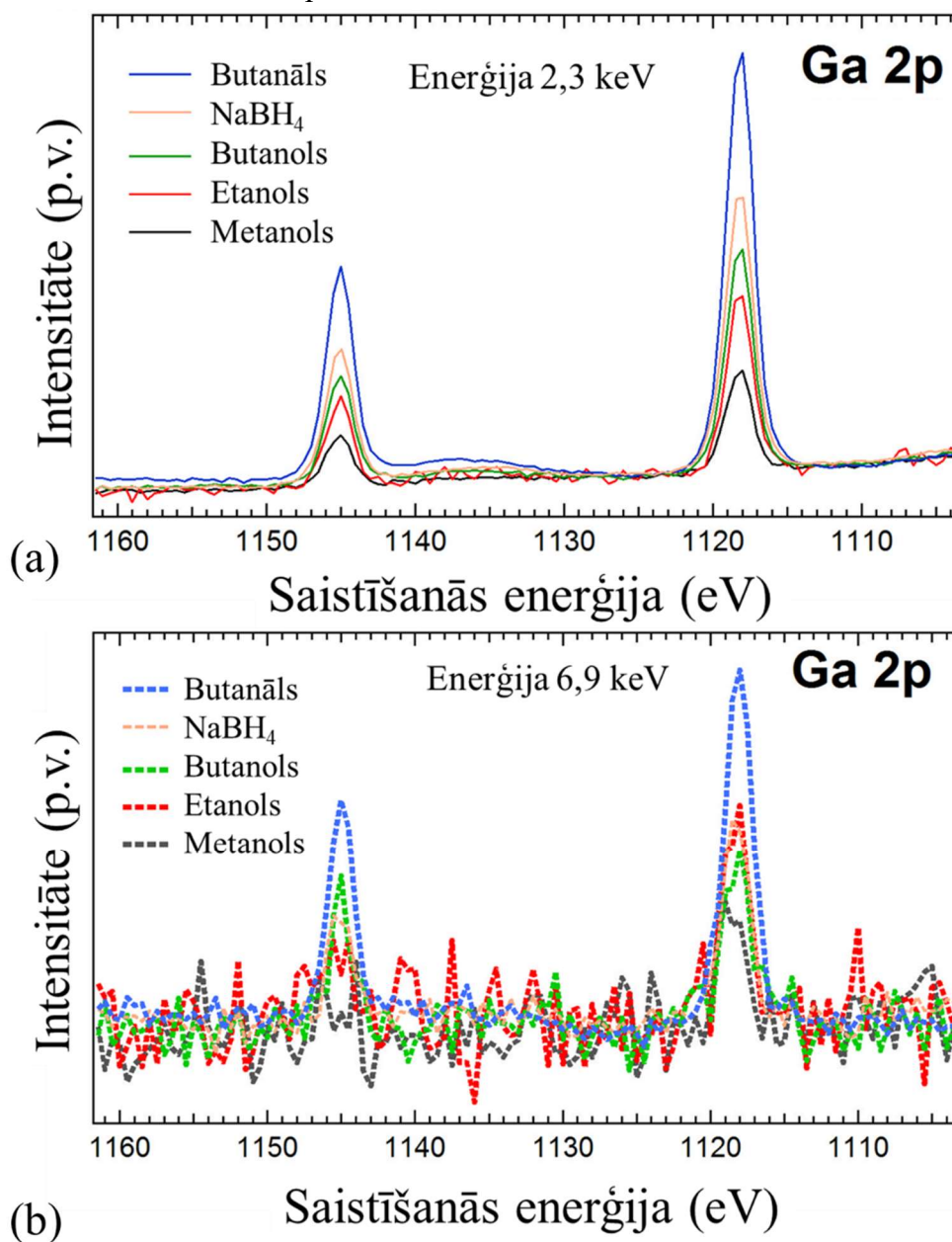
Cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas mērījumi $\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$ nanokristāliem apkopoti 3.10. attēlā (a)-(b). Kā redzams, iegūtie nanokristāli satur gan Zn^{2+} gan Ga^{3+} jonus (pie mazākiem un lielākiem pētīšanas dziļumiem). Etanolā sintezētā $\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$ parauga gadījumā ir novērojama neliela oglekļa klātbūtne, kas varētu būt saistīta ar nelielu organisko piemaisījumu daudzuma klātbūtni paraugā. Kā arī mazāku testēšanas dziļumu gadījumā 3.10. attēls (a) ir novērojams metāliskais indijs, kas tiek izmantots pulvera paraugu nostiprināšanai.



3.10. attēls. Cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija rezultāti dažādās vidēs sintezētu $\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$ nanokristālu gadījumā pie divām dažādām testēšanas enerģijām.

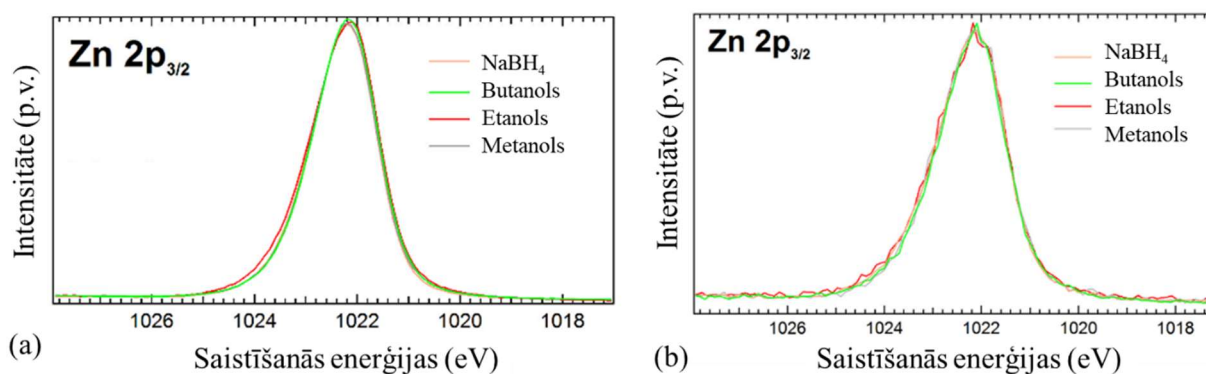
Apskatot Ga 2p (normalizēti pret vienādu Zn 2p augstumu) spektrus (3.11. attēls (a)) pie 1118 eV (Ga $2p_{3/2}$) un 1145 eV (Ga $2p_{1/2}$) ir redzams, ka dažādās vidēs sintezētie $\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$ nanokristāli ir ar dažādu Ga^{3+} jonu saturu. Mērījumos pie 2,3 keV neelastīgo elektronu vidējais brīvās kustības ceļa garums ir 23 Å, kas sniedz informāciju par kristālu uzbūvi virsmai tuvākajos slāņos. Gallija koncentrācijas izmaiņa, veicot dopēšanas procesu un mainot sintēzes vidi, liecina par iespējamu sintēzes efektivitātes kontroli. Kā tas tiek novērots iepriekš, sintēzē izmantoto spirtu ietekme uz paraugu īpašībām saglabājās rindā metanols < etanols < butanols.

Apskatot 3.11. attēlu (b), kurā uzrādīts šis pats cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas spektrs tikai dziļākos nanokristālu apgabalos (neelastīgo elektronu vidējais brīvās kustības ceļa garums 82 Å), ir secināms, ka gallijs ir arī nanokristālu iekšienē, kas liecina, ka ir notikusi Ga^{3+} jonu izkliede ZnO nanokristālu tilpumā.



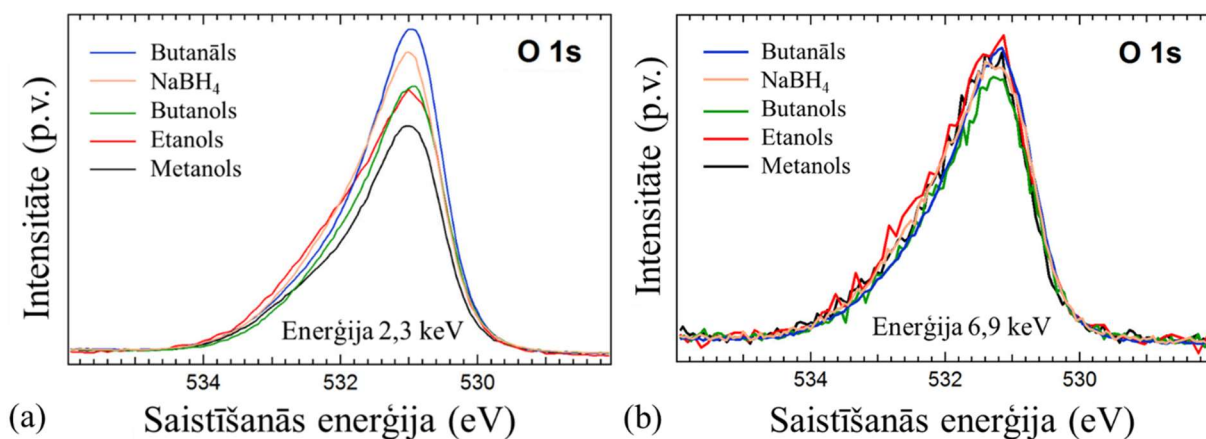
3.11. att. Cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas rezultāti Ga 2p pīķiem, kas iegūti no dažādās vidēs sintezētu $\text{Zn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}$ nanokristālu paraugiem, (a) pie 2,3 keV un b) pie 6,9 keV.

$\text{Zn } 2p_{3/2}$ cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas rezultāti (3.12. attēls (a) un (b)) pie diviem dažādiem testēšanas dziļumiem ((a) pie 2,3 keV neelastīgo elektronu vidējais brīvās kustības ceļa garums ir 24 Å un (b) 6,9 keV neelastīgo elektronu vidējais brīvās kustības ceļa garums ir 83 Å) norāda, ka nav novērojamas būtiskas izmaiņas $\text{Zn } 2p_{3/2}$ pīķa platumam un novietojumam.



3.12. att. Cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas rezultāti Zn $2p_{3/2}$ spektriem, kas iegūti no dažādās vidēs sintezētu $Zn_{0,9}Ga_{0,1}O$ nanokristālu paraugiem pie dažādiem skenēšanas dziļumiem: (a) pie 2,3 keV un (b) 6,9 keV.

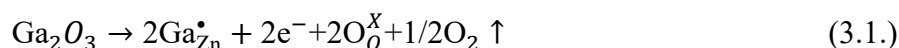
Skābekļa O 1s spektri, kas normalizēti pie vienāda Zn $2P_{3/2}$ augstuma, aplūkojami 3.13. attēlā (a) un (b). Redzams, ka pie mazākiem testēšanas dziļumiem (2,3 keV, kur neelastīgo elektronu vidējais brīvās kustības ceļa garums ir 31 Å) $Zn_{0,9}Ga_{0,1}O$ nanokristālu paraugiem, kas iegūti etanola sintēzē, ir novērojama papildus pīķa veidošanās. Saistīšanās enerģijas spektram veidojas nosacīts plecs (papildus pīķis) pie 532,4 eV. Šī pīķa veidošanās iemesls varētu būt piemaisījumu organiskās fāzes klātbūtne, ko iespējams novērot arī 3.10. attēlā iepriekš. Šī piemaisījumu fāze varētu saturēt papildus -OH grupas, kuras atrodas uz daļiņu virsmas. Palielinot testēšanas dziļumu (6,9 keV, kur neelastīgo elektronu vidējais brīvās kustības ceļa garums ir 89 Å) šī pleca veidošanās netiek novērota, tādēļ visnotaļ var teikt, ka pīķa formas izmaiņas cēlonis ir hidroksilgrupas, kas atrodas uz daļiņu virsmas.



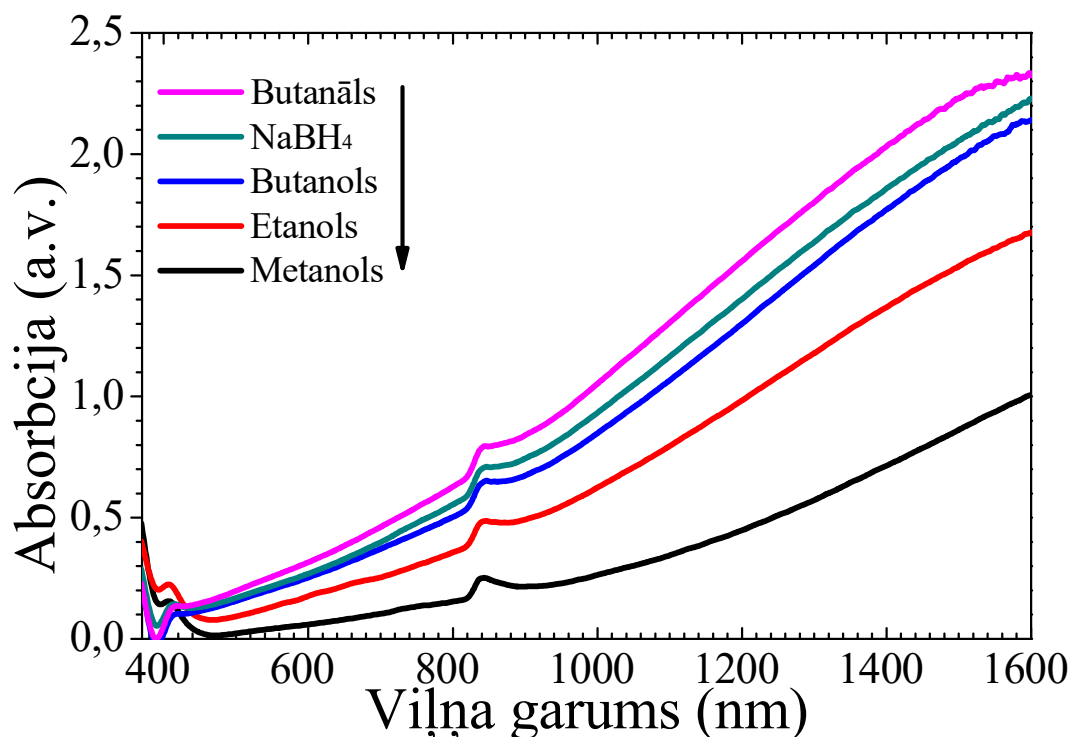
3.13. att. Cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas rezultāti O 1s, kas iegūti no dažādās vidēs sintezētu $Zn_{0,9}Ga_{0,1}O$ nanokristālu paraugiem pie dažādiem skenēšanas dziļumiem: (a) pie 2,3 keV un (b) 6,9 keV.

Optiskās absorbcijas spektri dažādos šķīdinātajos iegūtajam $Zn_{0,9}Ga_{0,1}O$ ir uzrādīti 3.14. 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 aizvietojo cinku.

Kristāliskā režģa elektroneitralitātes atjaunošanās aizvietošanās rezultātā notiek pēc sekojošā vienādojuma (3.1):



Dažādās vidēs sintezētiem $\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$ paraugiem ir novērojams infrasarkanās absorbcijas pieaugums šādā secībā: metanols < etanols < butanols. Lielāku absorbciju infrasarkanajā spektra diapazonā uzrāda paraugi, kuriem pievienots NaBH_4 vai butanāls.

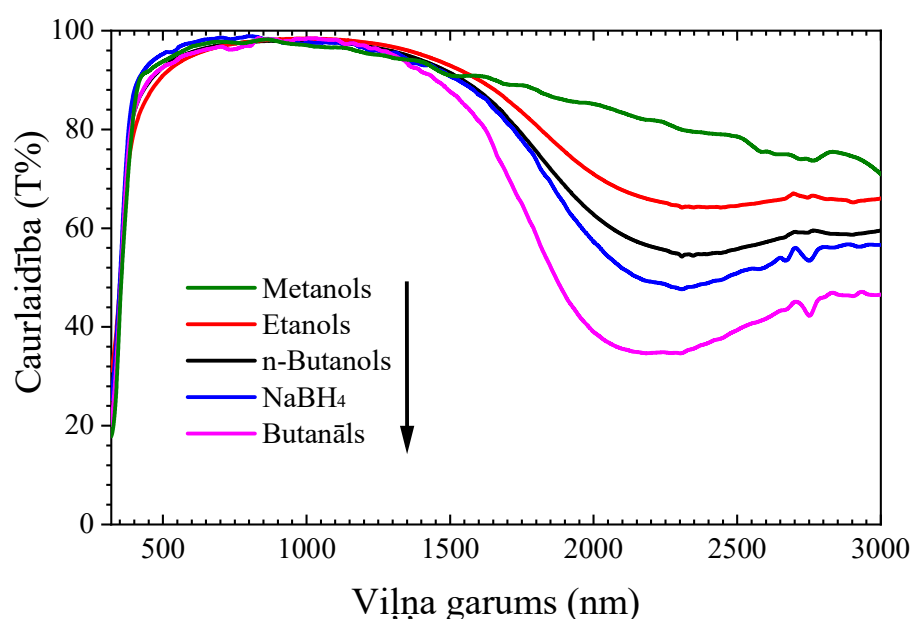


3.14. att. Optiskais absorbcijas spektrs $\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$ nanokristāliem, kas iegūtas dažādās sintēzes vidēs.

Daļiņu suspensiju (tetrahloretilēnā ar koncentrāciju 0,1 mg/mL) gaismas caurlaidības mērījumos (3.15. attēls) ir redzama gaismas absorbcijas turpināšanās dziļākā infrasarkanajā spektra diapazonā. Paraugiem tiek novērota tāda pati gaismas mijiedarbības aina kā pulverveida daļiņu paraugu mērījumos. Kā jau tika noskaidrots iepriekš, absorbcija, kas novērojama 300-450 nm diapazonā, ir saistīta ar ZnO elektronu mijiedarbības procesiem aizliegtās zonas tuvumā. Aprēķinātie plānā pārklājuma biezumi caurizgājušās gaismas 100 % absorbcijai (attiecinot to pret spektrofotometra starojuma gaismas intensitāti) ir uzrādīti 3.3. tabulā. Gaismas caurlaidības informācija ir noderīga gudro logu izstrādes ietvaros – kā redzams, lai panāktu infrasarkanās gaismas absorbciju pilnā apmērā 1400-3000 nm diapazonā, vidēji ir nepieciešams 2-9 μm biezs paraugs, bet, lai panāktu absorbciju 700-1400 nm apgabalā, pārklājuma biezums ir jāpalielina no 10 līdz 40 reizēm.

Teorētiskais plānā slānīša biezums visa gaismas starojuma absorbcijai.

Viļņa garums, nm	Pārklājuma biezums, lai sasniegtu 0 T %, μm	Paraugs
700-1400	~40,0-80,0	Visiem paraugiem
1400-3000	~8,1	Metanols
1400-3000	~5,0	Etanols
1400-3000	~4,1	n-Butanols
1400-3000	~3,6	NaBH ₄
1400-3000	~3,0	Butanāls

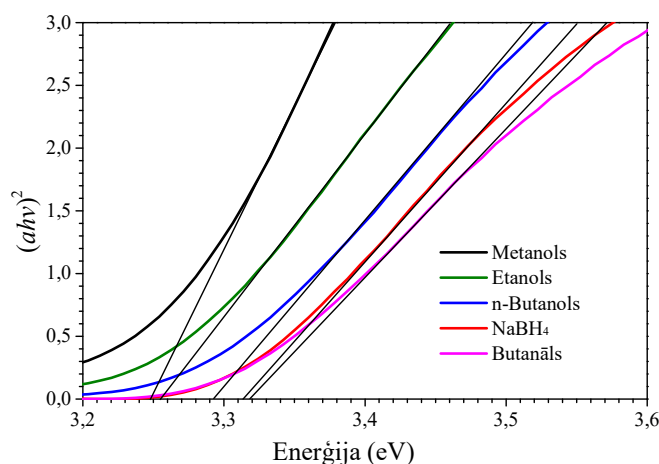


3.15. att. Dažādās vidēs sintezēto Zn_{0,9}Ga_{0,1}O nanokristālu koloīdu gaismas caurlaidības spektrs.

Tiešās aizliegtās zonas Tauca grafiskais attēlojums uzrādīts 3.16. attēlā. Kā redzams, aizliegtās zonas platums Zn_{0,9}Ga_{0,1}O nanokristāliem mainās atkarībā no sintēzes vides. Novērotās izmaiņas materiālā liecina par papildus defektu un brīvo elektronu veidošanos, kas tiek attiecināta uz Buršteina-Mosa efektu.

Rietvelda aprēķinu, cieta rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas un gaismas absorbcijas aprēķinu rezultāti apkopoti 3.4. tabulā. No tiem ir secināms, ka mainot sintēzē izmantotos šķīdinātājus iespējams mainīt *a* un *b* elementāršūnas izmērus kristalogrāfisko asu virzienus – režģa parametri palielinās rindā metanols < etanols < butanols. Elementāršūnas *c* izmēra samazināšanās novērojama tādā pat secībā. Garuma/platuma attiecības (*c/a*) iegūtajiem nanokristāliem samazinās palielinoties ogļūdeņražu virknes garumam spirtu molekulās. Aprēķinātie kristalītu izmēri iegūtajiem nanokristāliem, ko var novērot arī skenējošās mikroskopijas attēlos, ir 12-15 nm platumā un 16-63 nm garumā. Tāpat, palielinot spirtu molekulās ogļūdeņražu virknes garumu, sistēmā novērojama elementāršūnas tilpuma

palielināšanās, kas varētu liecināt par Ga^{3+} jonu daudzuma pieaugumu ZnO kristālrežģī. No veiktajiem cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas mērījumiem secināms, ka ZnO nanokristālu struktūrā ir redzama Ga^{3+} jonu klātesamība. Dažādās šķīdinātāju vidēs sintezētajos $\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$ paraugos ir saskatāma arī Ga^{3+} jonu daudzuma izmaiņa. Metanolā sintezētajos ZnO paraugos ir atrodama vismazākā gallija koncentrācija, bet vislielākā butanāla klātbūtnē sintezētajos paraugos. Dopējuma pakāpe mainās no 2,06 % (metanolā) līdz 7,14 % (butanālā). Gallija satura izmaiņa korelē ar novērotajām izmaiņām optiskajos gaismas absorbcijas/transmisijas spektros, kā arī aizliegtās zonas aprēķinos.



3.16. att. Taucs grafiks dažādās vidēs sintezēto $\text{Zn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}$ nanokristāliem.

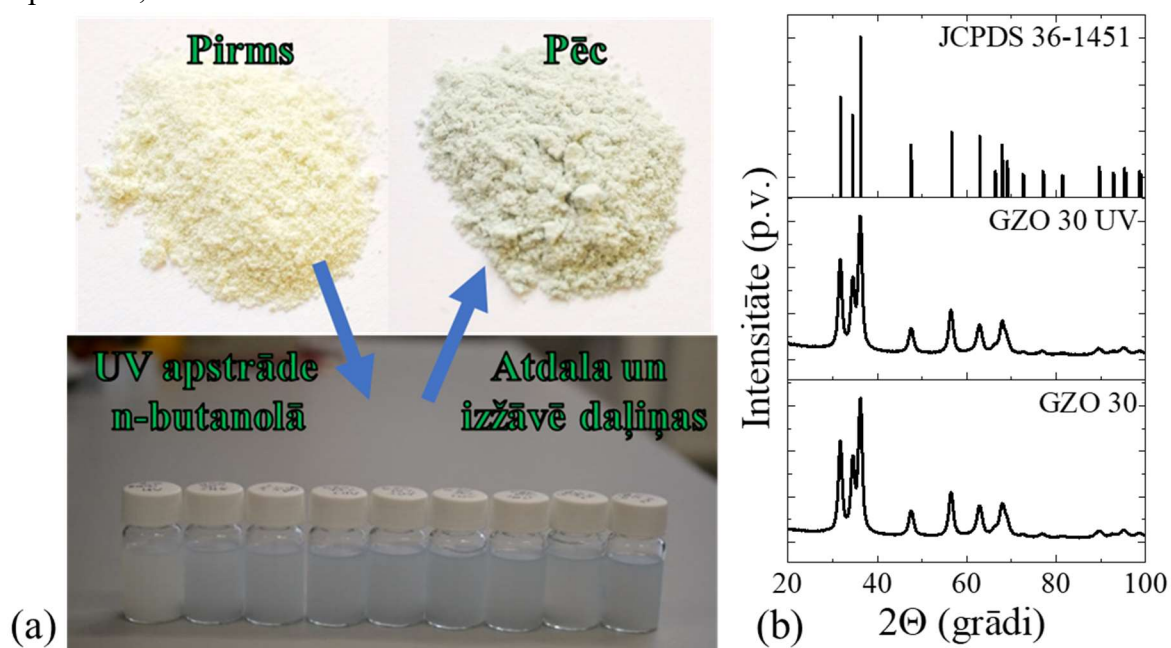
3.4. tabula

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

Parametri	Metanols	Etanols	n-Butanols	NaBH_4	Butanāls
a , Å	3,25607	3,2568	3,25887	3,25783	3,25818
Δa , Å	$\pm 0,00048$	$\pm 0,00041$	$\pm 0,00044$	$\pm 0,00049$	$\pm 0,00036$
c , Å	5,21024	5,20992	5,20462	5,20591	5,20729
Δc , Å	$\pm 0,00085$	$\pm 0,00073$	$\pm 0,00077$	$\pm 0,00085$	$\pm 0,00066$
c/a	1,600	1,600	1,597	1,598	1,598
Kristalītu izmērs (100), nm	13,02 $\pm 0,27$	12,44 $\pm 0,21$	12,35 $\pm 0,22$	12,14 $\pm 0,23$	14,62 $\pm 0,26$
Kristalītu izmērs (001), nm	16,27 $\pm 0,44$	31,7 $\pm 1,30$	62,9 $\pm 6,00$	45,3 $\pm 3,20$	54,8 $\pm 3,90$
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

3.3. Ar galliju dopēta cinka oksīda nanokristālu fotodopēšana

Metanolā sintezēto ar galliju dopēto cinka oksīdu paraugi tika pakļauti fotodopēšanai (apstaroti ar UV starojumu caurumus ķerošā vidē n-butanolā). Visiem paraugiem ir novērojama absorbcijas izmaiņa pēc to apstrādes, bet šajā nodaļā uzsvars tiek likts uz 30 mol % galliju dopētu ZnO paraugu (GZO 30), kas uzrāda lielākās absorbcijas izmaiņas pēc tā fotodopēšanas. Vizuāls atainojums tam, kā mainās paraugs pēc fotodopēšanas ir redzams 3.17. attēlā (a). Salīdzinot UV gaismā apstarota parauga rentgenogrammu (3.17 attēls (b)) ar neapstarota parauga rentgenogrammu, būtiskas izmaiņas netiek novērotas. Fotodopētie paraugi, tā pat kā neapstarotie, satur vircīta kristālisko fāzi.



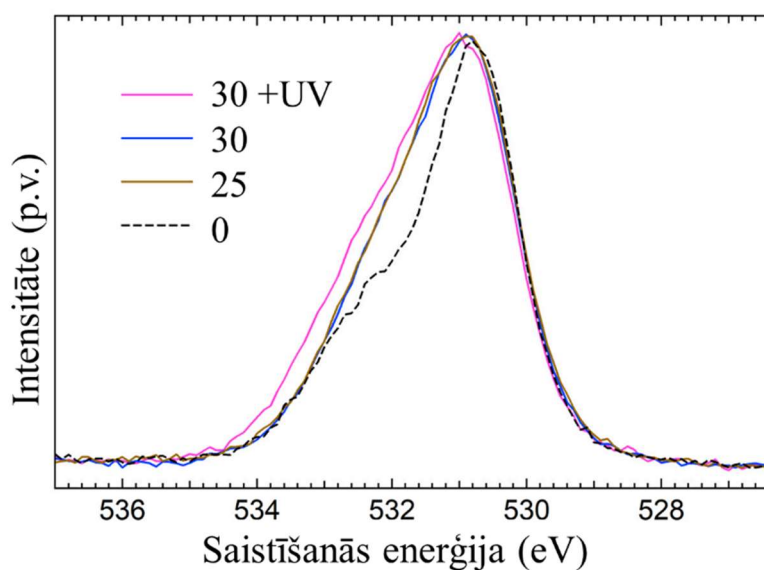
3.17. att. GZO 30 nanokristāli: (a) GZO pirms un pēc UV apstrādes un (b) rentgenfāžu analīzes rezultāti GZO 30 paraugam pirms un pēc fotodopēšanas caurumus ķerošā vidē.

Salīdzinājumi starp sintezētu un fotodopētu GZO 30 paraugu Rietvelda aprēķiniem un CRFS pētījumu rezultātiem, ir apkopoti 3.5. tabulā. Gallija saturs paraugos praktiski nav mainījies (nelielās gallija satura izmaiņas varētu būt kļūdas robežās). Starp apstarotu un neapstarotu paraugu kristālītu izmērs būtiski neatšķiras. Nelielās izmaiņas varētu būt attiecināmas uz daļiņu izmēra nevienmērīgo sadalījumu. Apstarotajiem un neapstarotajiem paraugiem mikro spriegumi ir ļoti līdzīgi.

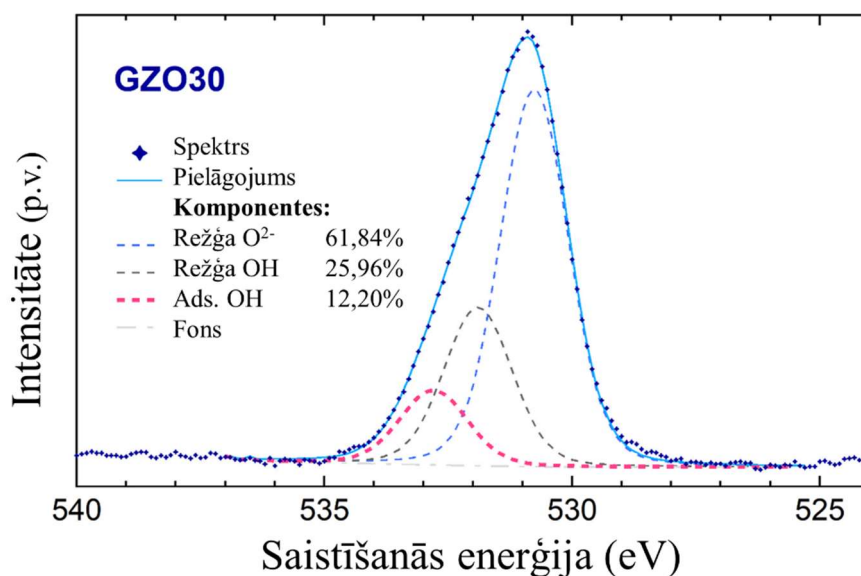
CRFS O 1s spektros (3.18. attēls) ir novērojams, ka apstarotajam paraugam ir izteikti lielāks -OH grupu daudzums uz nanokristālu virsmas. Jauna pīķa veidošanās pie 533 eV liecina par -OH grupu klātbūtni, ko iespējams novērot arī no tālākas uzņemtā spektra līnijas veidojošo komponentu, kuras redzamas 3.19. un 3.20. attēlos, izpēti. Kā redzams, pēc fotodopēšanas režģa skābekļa daudzums (O^{2-}) samazinās, bet režģa -OH un virsmas -OH grupu daudzums palielinās, kas liecina, ka izmaiņas paraugiem notiek uz to virsmas un iespējams arī kristālu iekšienē.

Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas un Rietvelda metodes rezultātu apkopojums ar 30 mol % galliju dopētiem ZnO nanokristāliem

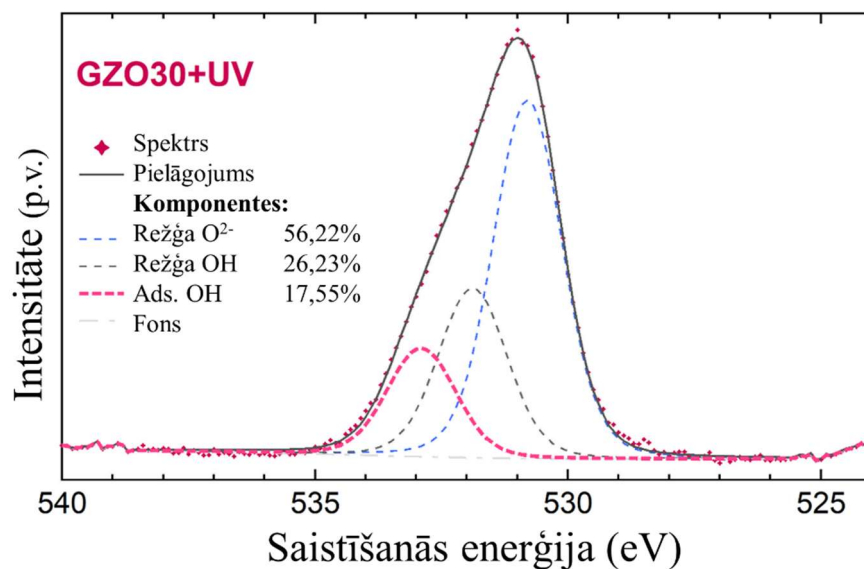
Nominālais Ga daudzums, mol %	Kristālītu izmēri		Mikro spriegumi $\sqrt{k2}$	Metālu jonu attiecība		Dopējuma efektivitāte, %
	$d(100)$, nm	$d(001)$, nm		Ga, %	Zn, %	
30	$13,52 \pm 0,16$	$19,60 \pm 0,35$	0,0087	7,0	93,0	23,33
30 +UV	$14,81 \pm 0,20$	$19,85 \pm 0,39$	0,0092	6,9	93,1	23,00



3.18. att. Dažādās gallija koncentrācijās iegūto paraugu O 1s cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas rezultāti.

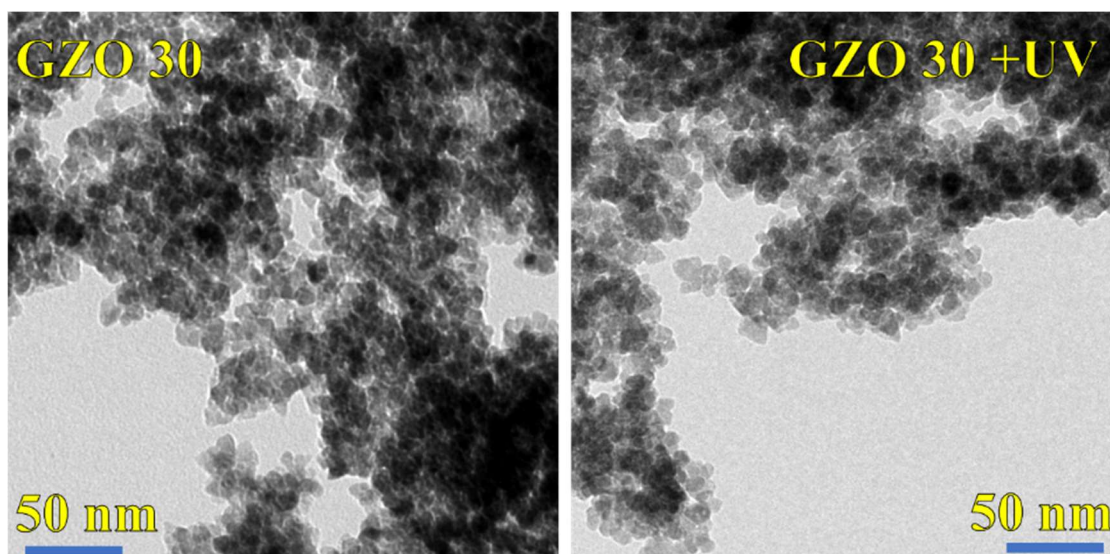


3.19. att. O 1s cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas rezultāti GZO 30 paraugam pirms fotodopēšanas.



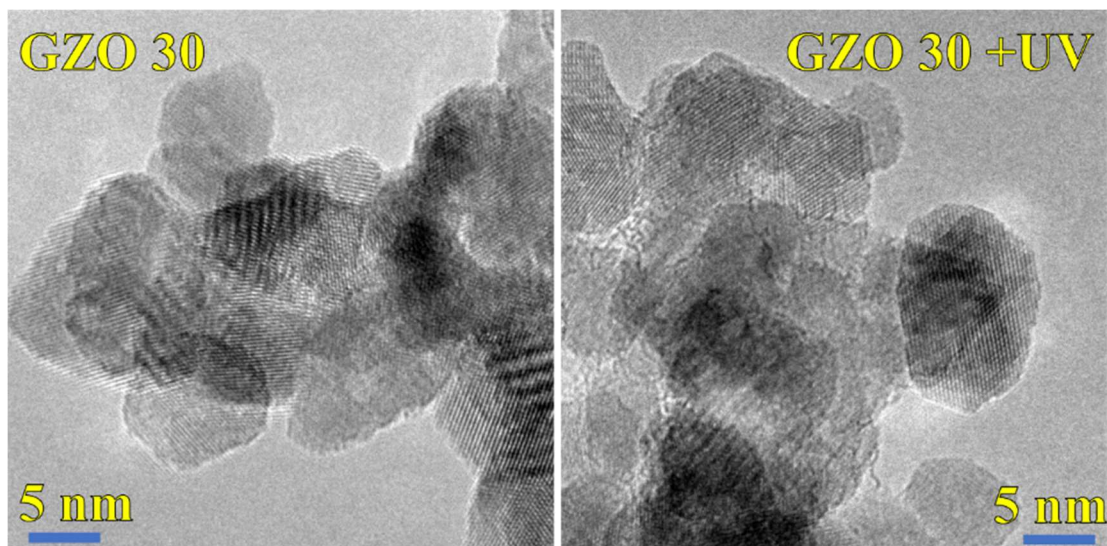
3.20. att. O 1s cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas rezultāti GZO 30 paraugam pēc fotodopēšanas.

Veicot GZO 30 daļiņu izpēti ar TEM (3.21 attēls un 3.22. attēls) pie lielākiem un mazākiem palielinājumiem redzams, ka kopumā daļiņu izmēri un formas pirms un pēc fotodopēšanas nav mainījušies. Apstarotās un neapstarotās daļiņas ir kristāliskas, kā arī to izmēri nepārsniedz 10-15 nm.

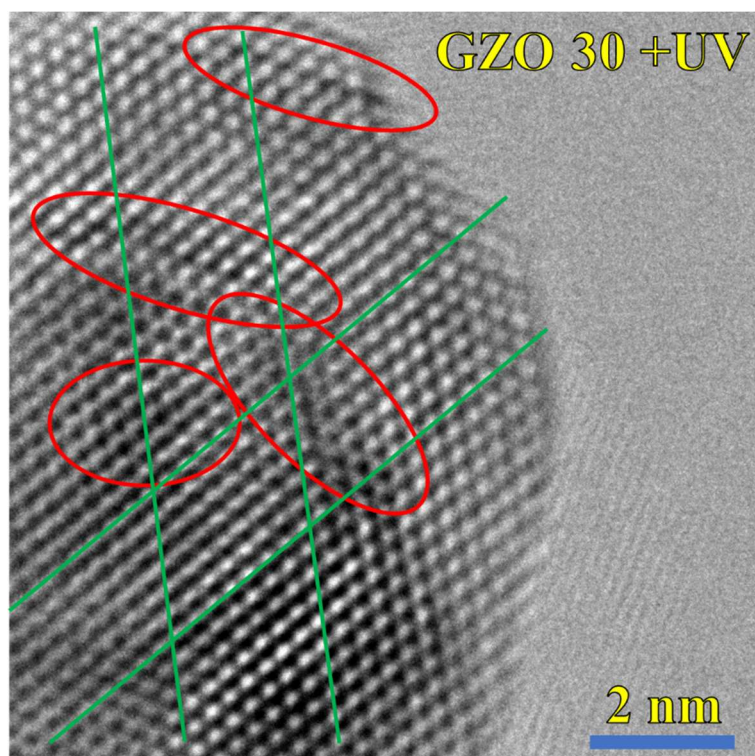


3.21. att. TEM attēls GZO 30 paraugiem pirms un pēc apstrādes n-butanolā UV gaismā.

Aplūkojot transmisijas elektronu mikroskopijas attēlu fotodopētajiem nanokristāliem, ir redzamas līnijveida režģa dislokācijas dažādās režģa vietās (3.23. attēls), kas liecina par iepriekš novēroto režģa spriegumu saglabāšanos.

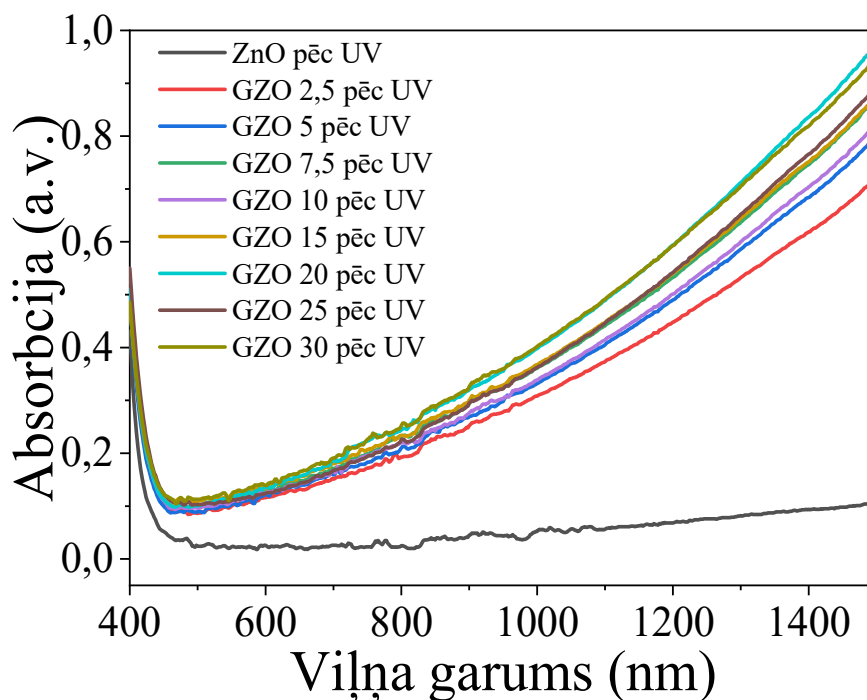


3.22. att. TEM attēls GZO 30 paraugiem pirms un pēc apstrādes n-butanolā UVgaismā pie lielākiem palielinājumiem.



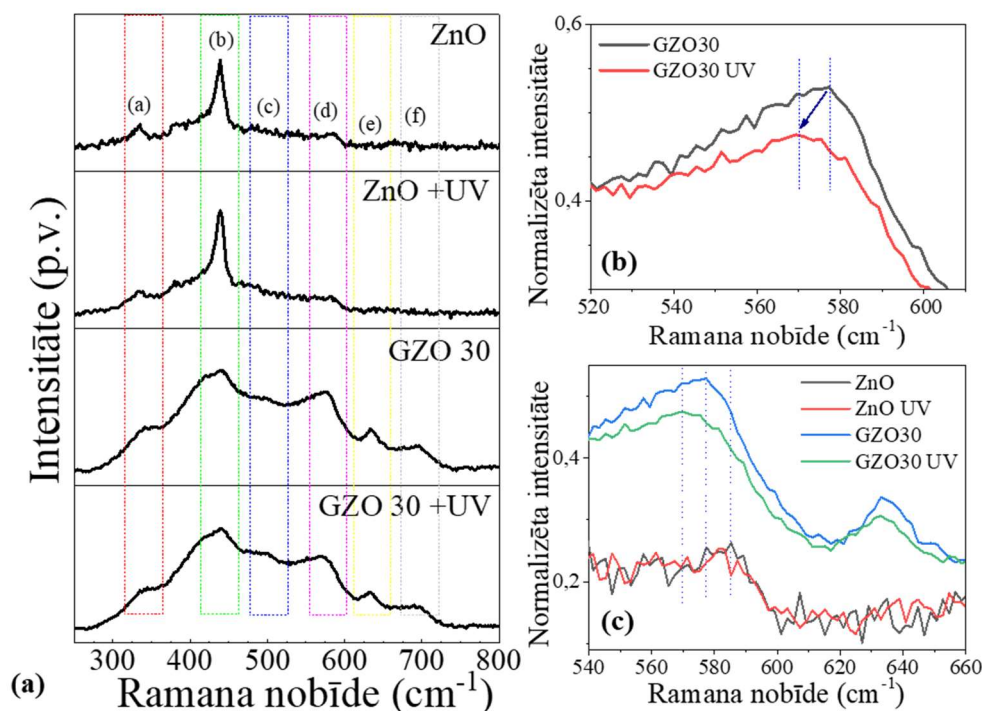
3.23. att. TEM attēls UV gaismā apstarotajam GZO 30 paraugam.

Ar dažādu gallija dopējuma pakāpi fotodopētu ZnO nanokristālu absorbcijas mērījumu rezultāti uzrādīti 3.24. attēlā. Paraugu optiskās īpašības, kā tas tiek novērots 3.6. attēlā neapstarotu paraugu gadījumā, ir līdzīgas. Pēc apstrādes UV gaismā ir novērojams absorbcijas pieaugums 550-1500 nm diapazonā, kas salīdzinājumā ar neapstaroto paraugu absorbciju ir lielāka. Brīvo lādiņnesēju koncentrācija paraugiem tiek palielināta fotodopēšanas procesa laikā, līdz ar ko brīvie elektroni izraisa paaugstinātu gaismas absorbciju infrasarkanajā spektra apgabalā lokalizētās virsmas plazmonu rezonanses dēļ.



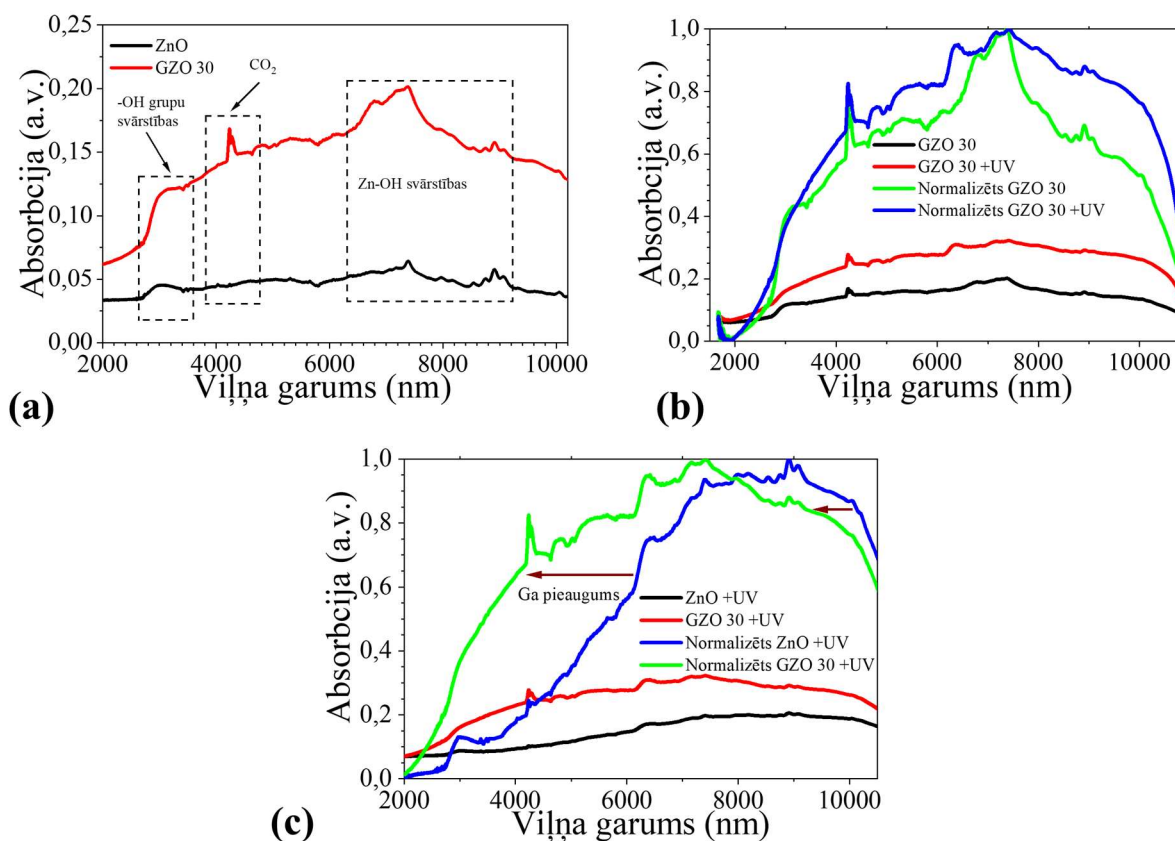
3.24. att. Ar dažādu gallija saturu dopētu ZnO nanokristālu gaismas absorbcijas spektri pēc apstrādes UV gaismā.

Ramana spektros ir novērojamas fundamentālas heksagonāla ZnO fononu modas (3.25. attēlos (a)-(c)) [139], [140]. E_{2H} - E_{2L} fononu moda ir novērojama pie 334 cm^{-1} (apgabals (a) 3.25. attēlā (a)), kas ir otrās kārtas vibrāciju režīms un rodas no E_2 (augsts) - E_2 (zems) daudzkārtējā izkliedes procesa. E_{2H} moda pie 438 cm^{-1} (apgabals (b)), ir dominējošā Ramana fononu moda vircēta kristāliskajā struktūrā. Šīs modas cēlonis ir skābekļa atomu kustība kristālrežģī un iekšējo kristālrežģa spriegumu dēļ, iegūstamais spektra pīķis ir jutīgs pret režģa defektu radīto deformāciju izmaiņām. Kā redzams salīdzinot tīru cinka oksīdu un paraugu ar visaugstāko gallija dopējuma pakāpi, ir novērojama 438 cm^{-1} pīķa intensitātes samazināšanās un platuma palielināšanās. Tas liecina par Ga^{3+} jonu klātbūtni ZnO kristālrežģī, kas rada papildus režģa spriegumus, ko novērojam arī pulveru rentgenogrammās. E_{1L} moda pie 583 cm^{-1} (apgabals (d)) ir jutīga pret lādiņnesēju koncentrācijas izmaiņām, kā cēlonis varētu būt Zn starprežģa ieslēgumi. Pīķa vērtību izmaiņa samazinoties uz mazākām apgriezto centimetru vērtībām ir redzama 3.25. attēlā (b) un (c), kas liecina par lādiņnesēju koncentrācijas izmaiņu arī apstarojot šos paraugus ar UV gaismu n-butanolā. Anomālās vibrāciju modas pie 500 , 660 un 700 cm^{-1} (apgabali (d), (e) un (f)) pie augstākajām gallija koncentrācijām varētu liecināt par sekmīgu Ga^{3+} jonu iekļaušanos ZnO kristāliskajā struktūrā.



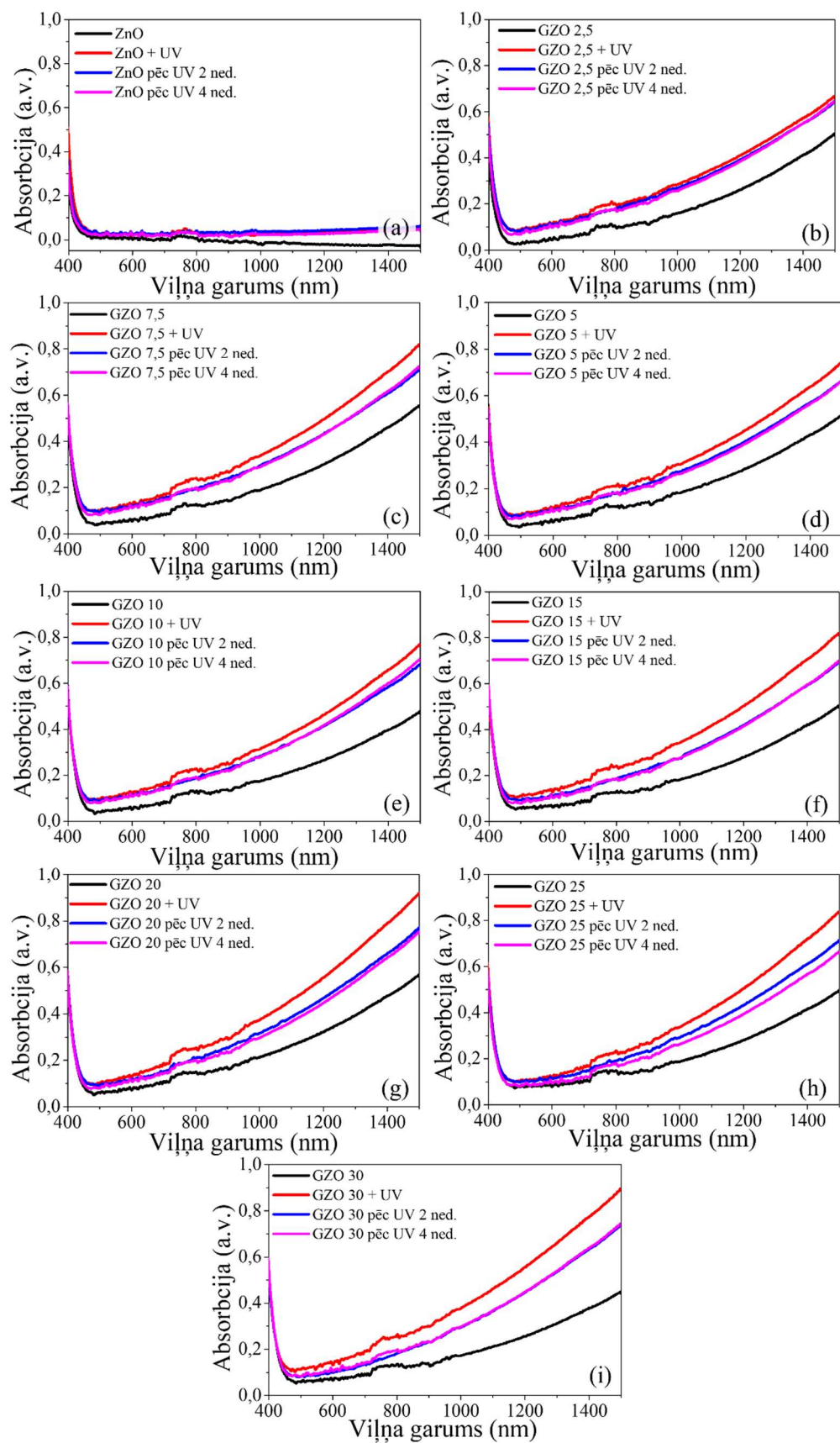
3.25. att. Ramana nobīde ZnO un GZO paraugiem pirms un pēc apstrādes UV gaismā (a) iegūtie spektri, (b) un (c) normalizētas intensitātes spektri, kuros redzama E_{IL} fundamentālās modas nobīde palielinot gallija koncentrāciju un apstarojot paraugus ar UV starojumu.

PPA-FTIS mērījumu rezultāti ir uzrādīti 3.26. attēla (a)-(c), kas sniedz informāciju par GZO paraugu tuvā un tālā infrasarkanās gaismas spektra īpašībām. Gallija jonu ievadīšana ZnO nanokristālos rosina absorbcijas palielināšanos vidējā un tālajā infrasarkanajā spektra apgabalā, kur pieaugums ir saistīts ar plazmonu rezonansi, ko izraisa brīvo elektronu uzkrāšanās vadāmības zonā. Tīra ZnO un ar 30 mol % galliju dopēta ZnO pulveru spektri ir redzami 3.26. attēlā (a). Absorbcijas joslas, kuras novērojamas 1100-1600 cm^{-1} apgabalā ir Zn-OH leņķiskās vibrācijas, kas novērojamas nanokristāliem uz to virsmas, bet hidroksilgrupu leņķiskās vibrācijas ir redzamas pie 3000-3500 cm^{-1} ($\sim 2,8\text{-}3,3 \mu\text{m}$) [141]. Ar galliju dopētajiem paraugiem CO_2 absorbcijas josla ir novērojama 2300 cm^{-1} ($\sim 4,3 \mu\text{m}$) apgabalā. Rezultāti, kas attēloti 3.26. attēlā (b) pirms un pēc apstrādes UV gaismā caurumus ķerošā spirta vidē liecina, ka fotodopētie paraugi uzrāda lielākas absorbcijas vērtības tuvajā un tālajā infrasarkanajā spektra diapazonā, ko izsauc palielināta plazmonu rezonanse 2,5-10,5 μm apgabalā. Plazmonu rezonances pīķa paplašināšanās ir saistīta ar nevienmērīgo Ga^{3+} jonu dopējumu ZnO nanokristālos, kā arī daļiņu dažādā izmēra sadalījuma dēļ [142]. Plazmonu rezonances nobīde ir novērojama 3.26. attēlā (c), kas tiek panākta ievadot ZnO sistēmā gallija jonus. Normalizētajos spektros ir skaidri redzama plazmonu rezonances radīta zilā nobīde, kuras rezultātā palielinās brīvo elektronu koncentrācija nanokristālos saskaņā ar klasisko Drūda modeli. Palielinot Ga^{3+} jonu daudzumu iespējams novērot mazāku absorbcijas pīķa zilo nobīdi. Balstoties uz literatūrā atrodamo informāciju, augstākas dopējuma pakāpes rada vairāk jonizētus un nejonizētus piemaisījumu centrus, kas ierobežo augstāko sasniedzamo lādiņnesēju koncentrāciju [143].



3.26. att. PPA-FTIS absorbcijas mērijumi GZO paraugiem: (a) salīdzinājums starp ZnO un GZO 30; (b) GZO 30 pirms un pēc apstrādes UV gaismā (nepārveidots un normalizēts spektrs); (c) ZnO un GZO 30 pēc apstrādes UV gaismā (nepārveidots un normalizēts spektrs).

Ar dažādu gallija koncentrāciju dopētu ZnO nanokristālu absorbcijas mērijumi ir parādīti 3.27. attēlā (a)-(i). Mērijumi tika veikti izžāvētiem paraugiem pirms un pēc UV apstarošanas n-butanolā. Mērijumi tika atkārtoti pēc 2 un 4 nedēļām paraugiem, kuri tika apstaroti ar UV gaismu. Pēc apstarošanas UV gaismā paraugu optiskā absorbcija palielinās diapazonā no 400 nm līdz 1500 nm (3.27. attēls (a)-(i)). Skaitliskai absorbcijas pieauguma novērtēšanai tika aprēķināti katra parauga integrālie laukumi absorbcijai 400-1500 nm apgabalā pirms un pēc apstrādes UV gaismā. No iegūtajiem rezultātiem redzams (3.6. tabula), ka UV apstarošana caurumus ķerošā vidē palielina infrasarkanās (IS) gaismas absorbciju. Palielinot gallija saturu cinka oksīda nanokristālos, 400-1500 nm apgabalā, pēc fotodopēšanas ir novērojams absorbcijas laukuma pieaugums no 27 % līdz 58 %. Augstāko pieaugumu uzrāda paraugs ar vislielāko gallija saturu, proti 30 mol % gallija. Absorbcijas palielināšanos šajā gadījumā var attiecināt uz lādiņnesēju koncentrācijas izmaiņām nanokristālos. Lai izsekotu IS gaismas absorbcijas izmaiņām UV gaismā fotodopētajiem GZO nanokristāliem, tika veikti atkārtoti mērijumi pēc 2 un 4 nedēļām un noskaidrots, ka absorbcija 400-1500 nm diapazonā samazinās (notiek relaksācija). Nomērītās paraugu absorbcijas vērtības ir mazākas kā tikko apstarotu paraugu absorbcijas vērtības, bet lielākas par neapstaroto jeb references paraugu absorbcijas vērtībām. Šie rezultāti liek domāt, ka tiek iegūti nanokristāli ar pastāvīgu fotodopēšanas efektu un palielinātu absorbciju 400-1500 nm diapazonā.



3.27. att. Ga dopēta ZnO nanokristālu optiskās īpašības: (a)-(i) paraugi ar dažādām gallija dopējuma pakāpēm pirms, uzreiz pēc, 2 un 4 nedēļās pēc apstarošanas UV gaismā.

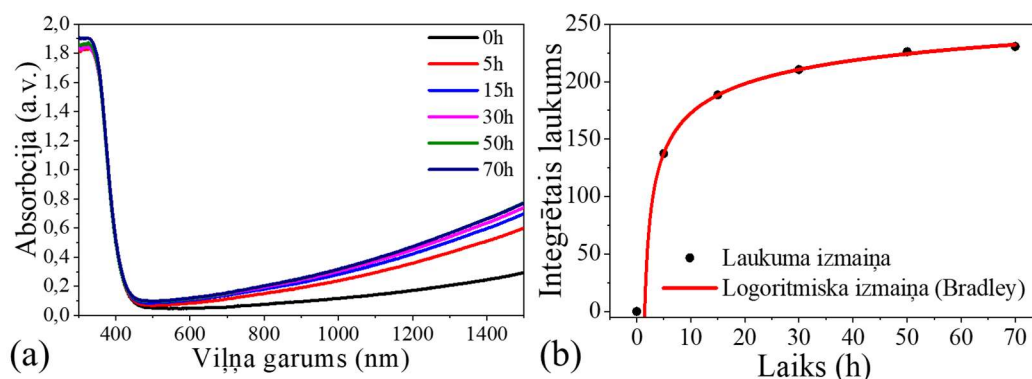
Gaismas absorbcijas mērījumiem tika veikta arī aizliegtās zonas aprēķināšana ZnO paraugiem ar dažādu gallija koncentrāciju. Aizliegtās zonas aprēķinu vērtības ir redzamas 3.6. tabulā. Palielinot gallija koncentrāciju ZnO nanokristālu struktūrā aizliegtās zonas platuma izmaiņa nekorelē un nav viennozīmīga. Ņemot vērā, ka paraugi tiek sintezēti dažādās dienās, ir novērojamas atšķirības starp paraugu parametriem. No iegūtajiem rezultātiem ir sagaidāms aizliegtās zonas paplašinājums, kas saistīts ar vadāmības zonā esošo elektronu populācijas pieaugumu Buršteina-Mosa novirzes dēļ. Aizliegtās zonas pieaugumu galvenokārt ir novērojams pēc fotodopēšanas procesa, kas izsauc brīvo lādiņnesēju koncentrācijas palielināšanos.

3.6. tabula

Optisko mērījumu aprēķinu rezultāti paraugiem ar dažādu Ga dopējuma pakāpi (absorbcijas laukums rēķināts 400-1500 nm diapazonā)

Ga procentuālais daudzums, %	Integrālais laukums pirms apstarošanas	Integrālais laukums pēc apstarošanas	Laukuma pieaugums, %	Aizliegtās joslas platums, eV	Joslas platums pēc fotodopēšanas, eV
0	166,69	212,58	27,53	3,21	3,16
2,5	376,56	497,19	32,03	3,19	3,15
5,0	386,28	527,50	36,56	3,13	3,16
7,5	405,27	555,82	37,15	3,18	3,15
10	390,00	530,49	36,02	3,16	3,15
15	395,03	545,07	37,98	3,16	3,13
20	418,60	604,14	44,33	3,13	3,16
25	396,27	575,60	45,25	3,13	3,16
30	369,15	586,10	58,77	3,13	3,14

Absorbcijas izmaiņas kinētika fotodopēšanas procesa laikā ar 30 mol % galliju dopēta cinka oksīda paraugam redzama 3.28. attēlā (a) un (b). Redzams, ka absorbcijas procesa maksimālās vērtības sasniegšanai n-butanolā ir nepieciešamas vizmas 50-70 stundas. Veicot integrālo laukuma aprēķinu absorbcijai 400-1500 nm apgabalā secināms, ka absorbcijas izmaiņas ir logaritmiskas un fotodopēšanas procesa laikā absorbcijas kinētika pakāpeniski palēninās, līdz tā sasniedz piesātinājumu jeb šajā gadījumā fotoķīmisko līdzsvaru. No logaritmiskās izmaiņas un eksperimentu norises gaitas ir secināms, ka fotodopēšanas procesa sākumā (3.28. attēls (b)) tiek patērēts noslēgtajā traukā un butanolā izšķīdušais atmosfēras skābeklis, kas kavē fotoķīmiskā procesa uzsākšanos.



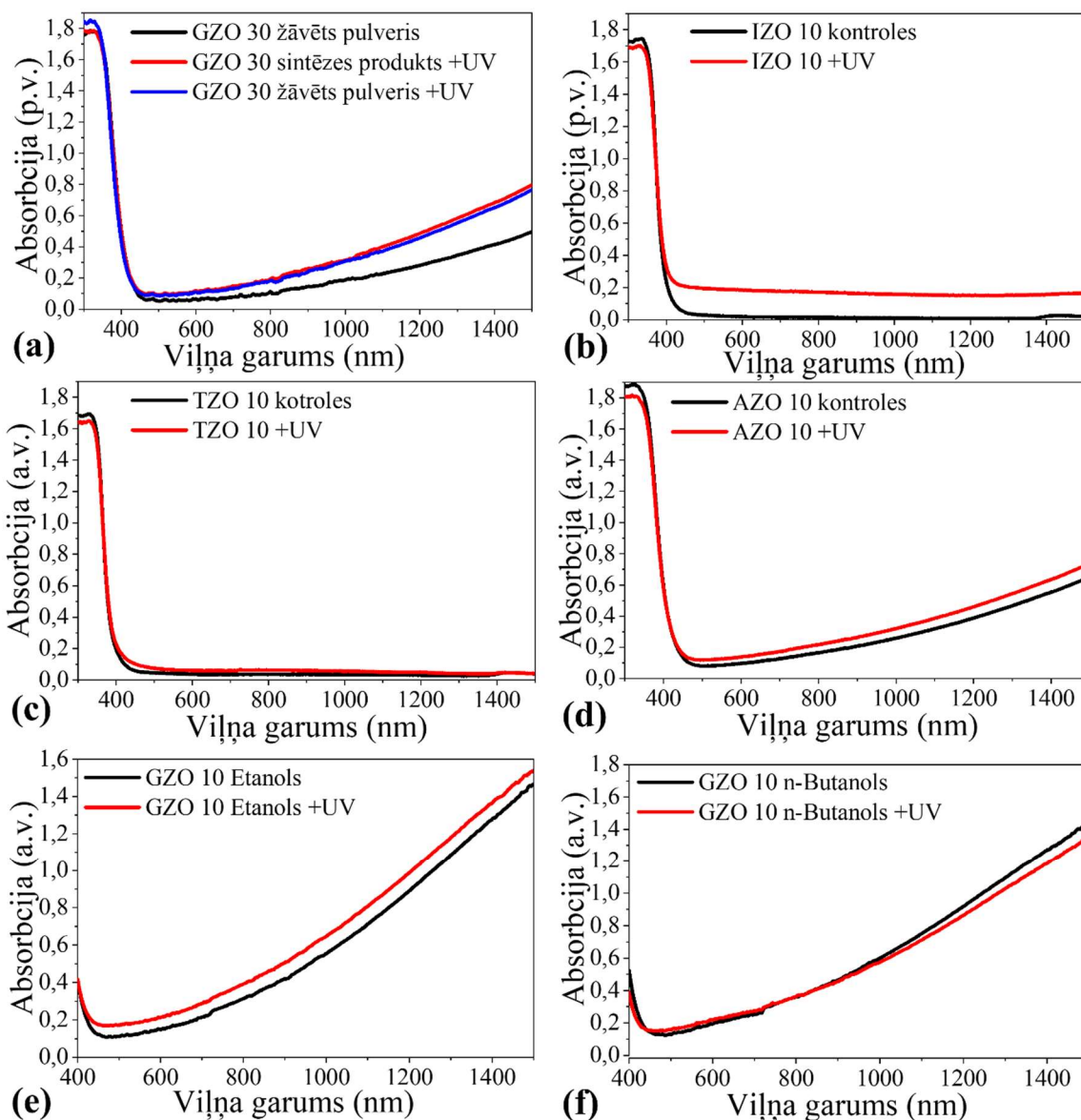
3.28. att. GZO 30 parauga absorbcijas izmaiņa fotodopēšanas laikā: (a) absorbcijas izmaiņa atkarībā no apstarošanas laika un (b) absorbcijas laukuma (450-1500 nm diapazonā) izmaiņa laikā.

Lai novērtētu un salīdzinātu GZO 30 fotodopēšanas efektu, tika veikti papildus pētījumi, kuru rezultāti parādīti 3.29. attēlā (a)-(f). To, vai daļiņas pēc žāvēšanas ir spējīgas uzrādīt fotodopēšanas efektu tāpat kā no sintēzes iegūtas, mazgātās un nežāvētās daļiņas, iespējams redzēt 3.29. attēlā (a). Paraugs uzreiz pēc sintēzes tika sadalīts divās daļās - viena daļa pēc daļiņu mazgāšanas tika disperģēta n-butanolā, bet otra tika žāvēta gaisā, sasmalcināta, sadalīta divās daļās un viena no daļām disperģēta n-butanolā. Iegūtajiem paraugiem pēc vienādos apstākļos veiktās fotodopēšanas, daļiņu atdalīšanas, žāvēšanas un smalcināšanas tika veikti absorbcijas mērījumi. Iegūtais rezultāts liecina, ka daļiņu pēcapstrādes process neietekmē absorbcijas pieaugumu vai samazināšanos pēc fotodopēšanas. Absorbcijas vērtības dažādi uzglabātajām daļiņām ir gandrīz vienādas. Šis paliekošais fotodopēšanas efekts tika salīdzināts ar citu sintezētu sastāvu nanokristālu optiskajām īpašībām. Indija (IZO), alumīnija (AZO) vai alvas (TZO) dopētu ZnO nanopulveru sintēze tika veikta ievadot cinka oksīda struktūrā 10 mol % attiecīgo dopējošo jonu. Pēc paraugu apstrādes UV gaismā n-butanolā tika secināts, ka pulveri uzrāda līdzīgas absorbcijas īpašības. GZO 10 paraugā novērotā absorbcijas izmaiņa pēc fotodopēšanas, salīdzinot ar IZO, AZO vai TZO optisko īpašību izmaiņām, ir vislielākā (3.29. attēls (b)-(d)). Tika veikts arī pētījums sintēzes vides ietekmes novērtēšanai. GZO 10 paraugs tika sintezēts metanola etanola un n-butanola vidēs. Metanolā sintezēto pulveru absorbcijas pieaugums pēc fotodopēšanas ir vislielākais, salīdzinot ar etanolā vai n-butanolā sintezēto un fotodopēto paraugu absorbciju (3.29. attēls (e) un (f)).

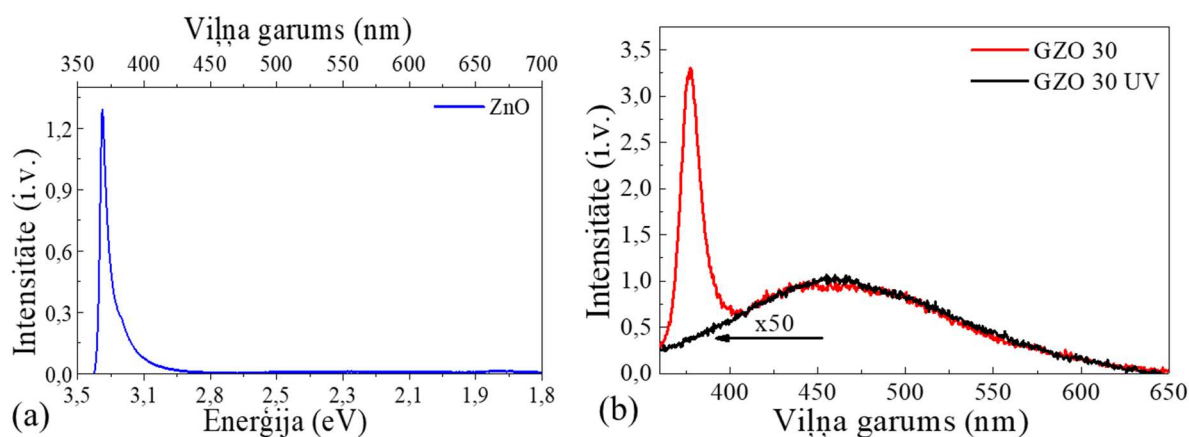
ZnO paraugi ar 0 un 30 mol % dopējuma pakāpi tika pētīti izmantojot fotoluminiscences spektroskopiju (3.30. attēls (a) un (b)). ZnO paraugs luminiscē UV spektra apgabalā (360–400 nm), kas tiek attiecināts uz fotoierosināto elektronu rekombināciju vadītspējas zonā ar fotoģenerētajiem caurumiem valences zonā - notiek eksitonu rekombinācija [144]. Ar 30 mol % Ga dopēta parauga spektra redzamajā daļā (400-550 nm) veidojas plašs emisijas apgabals, kas dopētajiem ZnO nanokristāliem norāda uz defektu ietekmi (3.30. attēls (b)). ZnO emisijas josla ir novērojama ~376 nm rajonā [145]. Pēc fotodopēšanas ir novērojams fotoluminiscences spektra pīķu intensitātes kritums (3.30. attēls (b)), kas saistīts ar brīvo lādiņnesēju uzkrāšanos vadāmības zonā. Apstarotā parauga spektrs ir normalizēts pret 400-550 nm apgabalā redzamo defektu pīķa intensitāti, palielinot spektra luminiscences intensitāti 50 reizes. Secināms, ka

defektu klātbūtne un to radītā ietekme pēc UV apstrādes iegūtajiem pulveriem luminiscences spektru būtiski nemainās.

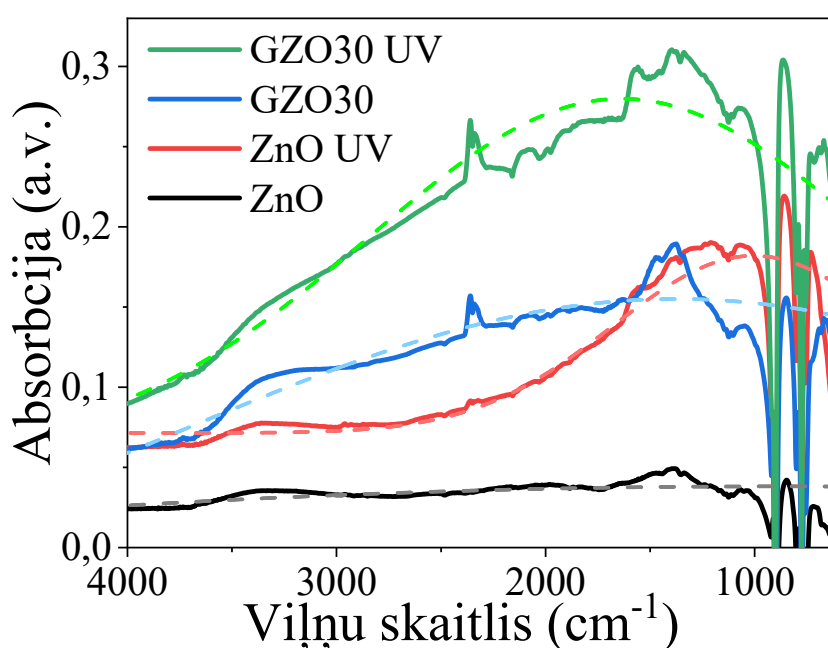
Ar dažādu gallija daudzumu dopēto pulveru paraugiem pirms un pēc fotodopēšanas tika veikti PPA-FTIS mērījumi. Iegūtajiem spektriem (3.31. attēls) tika noteikts un pielāgots plazmonu rezonanses pīķis. Normalizēti plazmonu rezonanses pīķu pielāgojumi apskatāmi 3.32. attēlā (a) un (b). No šiem rezultātiem ir redzams, ka, palielinot gallija saturu sistēmā, ir novērojama lādiņnesēju koncentrācijas palielināšanās, kā arī pēc fotodopēšanas elektronu daudzums vadāmības zonā palielinās.



3.29. att. Fotodopēto paraugu optiskās īpašības: (a) pirms un pēc pulveru žāvēšanas, (b) IZO 10, (c) TZO 10 un (d) AZO 10 pulveriem, (e) GZO 10 sintezēts etanolā un (f) n-butanolā.

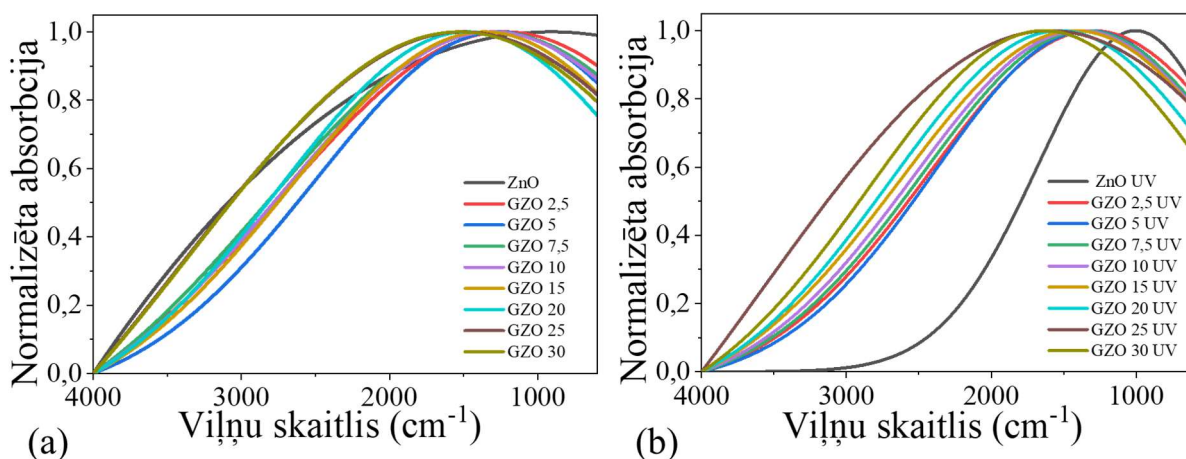


3.30. att. Tīra ZnO un ar Ga dopēta parauga luminiscences spektri: (a) tīrs ZnO un (b) GZO 30 pirms un pēc UV apstrādes (apstarotā parauga luminiscences spektra intensitāte palielināta 50 reizes).



3.31. att. PPA-FTIS spektri ZnO un GZO 30 paraugiem pirms un pēc fotodopēšanas ar novēroto virsmas plazmonu rezonanses pīķi.

Iegūtās vērtības, kas apkopotas 3.7. tabulā, tiek aprēķinātas no 3.32 attēlā iegūtajiem plazmonu rezonanses pīķu noteiktajiem parametriem. Izmantojot modificēto Drudes–Lorenca teoriju, tiek aprēķināta apstarotu un neapstarotu paraugu lādiņnesēju koncentrācija. Salīdzinot rezultātus, secināms, ka gallija daudzuma palielināšana ZnO veicina absorbcijas pīķa nobīdi uz lielākām enerģijām/viļņu skaitļiem. Šie novērojumi korelē ar literatūrā atrodamo informāciju. Pēc paraugu fotodopēšanas ir novērojams lādiņnesēju koncentrācijas pieaugums, kas redzams pēc Drudes–Lorenca teoriju aprēķinu veikšanas. Labums apstarotu un neapstarotu paraugu gadījumā nav liels, kas norāda uz īsu plazmonu dzīves ilgumu.



3.32. att. Normalizēti plazmonu rezonances absorbcijas pīķi, kas iegūti no PPA-FTIS spektriem paraugiem ar dažādu gallija dopējuma pakāpi (a) pirms un (b) pēc fotodopēšanas.

Teorētiskais GZO 30 absorbcijas spektrs pirms un pēc fotodopēšanas UV gaismā tiek iegūts, kombinējot mērījumus redzamajā un infrasarkanajā spektra daļā (3.33. attēls). Viļņa garums šajā attēlā tiek aizstāts ar gaismas kvanta enerģiju. LVPR pēc fotodopēšanas ir redzama visā enerģijas diapazonā.

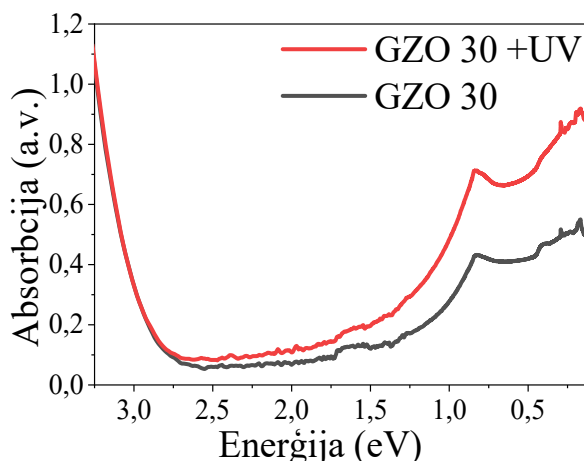
3.7. tabula

Novērotā plazmonu rezonanse ZnO paraugiem ar dažādu gallija dopējuma pakāpi

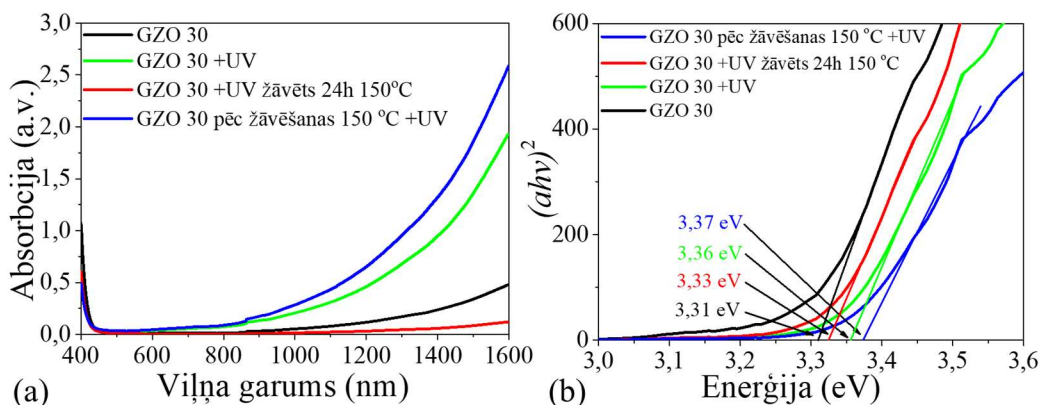
Parauga nosaukums	Viļņu skaitlis, cm^{-1}		Aprēķinātā lādiņnesēju koncentrācija ($\cdot 10^{19}$)		Labums plazmonu rezonances pīķim	
	Neapstarots	Apstarots	Neapstarots	Apstarots	Neapstarots	Apstarots
ZnO	908	1004	1,93	2,36	0,03	0,75
GZO 2,5	1219	1298	3,47	3,94	0,40	0,57
GZO 5,0	1264	1327	3,73	4,12	0,52	0,63
GZO 7,5	1297	1350	3,93	4,26	0,42	0,60
GZO 10	1304	1385	3,97	4,48	0,46	0,60
GZO 15	1358	1421	4,31	4,72	0,52	0,59
GZO 20	1474	1526	5,08	5,44	0,58	0,65
GZO 25	1502	1594	5,27	5,94	0,39	0,40
GZO 30	1531	1636	5,48	6,25	0,42	0,68

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 dažādos apstākļos nanokristāli tika disperģēti caurumus ķerošā vidē un apstrādāti ar UV gaismu. Atdalītajām daļiņām tiek uzņemti absorbcijas spektri, kas uzrādīti 3.34. attēlā (a). Tie liecina, ka paaugstinātā temperatūrā nanokristāli relaksējās pilnībā, ieņemot vēl zemāku absorbcijas sliekšni, bet pēc nanokristālu apstrādes UV gaismā brīvie elektroni atjaunojas. Aizliegtās zonas mērījumos ir novērojama šī izmaiņa – proti, pie augstākas lādiņnesēju koncentrācijas zonas platums ir lielāks Buršteina-Mosa novirzes dēļ. Šīs pašas īpašības ir novērojamas arī paraugiem, kas ir saglabājuši fotodopēšanas efektu vairāk kā 4 nedēļas (3.35

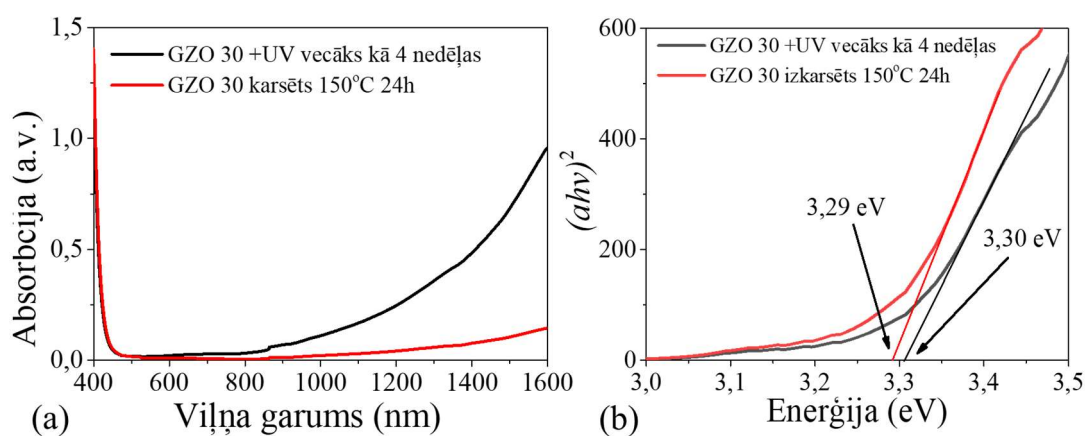
attēls (a)). Pēc daļiņu apstrādes 150 °C tās uzrāda vēl zemāku absorbciju tālajā infrasarkanajā spektra diapazonā, kā arī samazinās nanokristālu aizliegtās zonas platums.



3.33. att. Vizuāls absorbcijas spektrs ar 30 mol % galliju dopēta ZnO nanokristāliem pirms un pēc apstrādes UV gaismā.

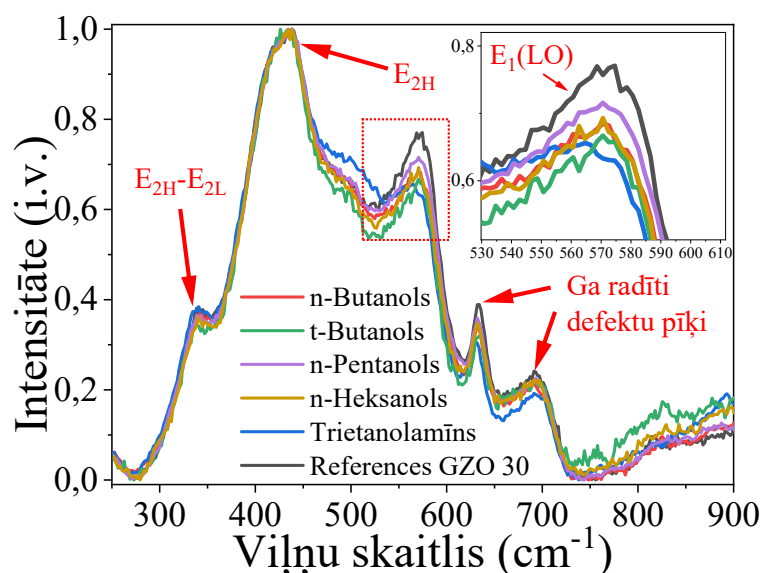


3.34. att. Ar 30 mol % galliju dopēta ZnO nanokristālu: (a) absorbcijas spektrs pirms un pēc fotodopēšanas paraugiem, iegūtiem tos žāvējot istabas temperatūrā vai 150 °C un (b) aizliegto zonu attēlojums.



3.35. att. Ar 30 mol % galliju dopēta ZnO nanokristālu, kas pēc UV apstrādes ir glabāti vismaz 4 nedēļas: (a) absorbcijas spektrs pirms un pēc izkarsēšanas 150 °C un (b) aizliegto zonu attēlojums.

Lai novērtētu caurumu ķērāju (n-butanola, t-butanola, n-pentanola, n-heksanola vai trietanolamīna) ietekmi uz fotodopēto paraugu Ramana nobīdes spektriem, GZO 30 tika apstarots dažādos caurumu ķērājos. Tika novērots, ka fotodopējuma piesātinājums ātrāk tiek sasniegts, izmantojot trietanolamīnu. Neatkarīgi no izmantotā caurumu ķērāja Ramana nobīdes, spektros ir novērojams lādiņnesēju koncentrācijas pieaugums, ko iespējams redzēt pie 560-580 cm^{-1} $E_1(\text{LO})$ modai, kas ir jutīga pret lādiņnesēju koncentrācijas izmaiņām (3.36. attēls). Redzams, ka lielākā maksimuma nobīde $E_1(\text{LO})$ modai ir trietanolamīnā fotodopētajam GZO 30 paraugam.



3.36. att. Ramana nobīde GZO 30 paraugu spektriem pirms un pēc UV apstrādes dažādos spirtos.

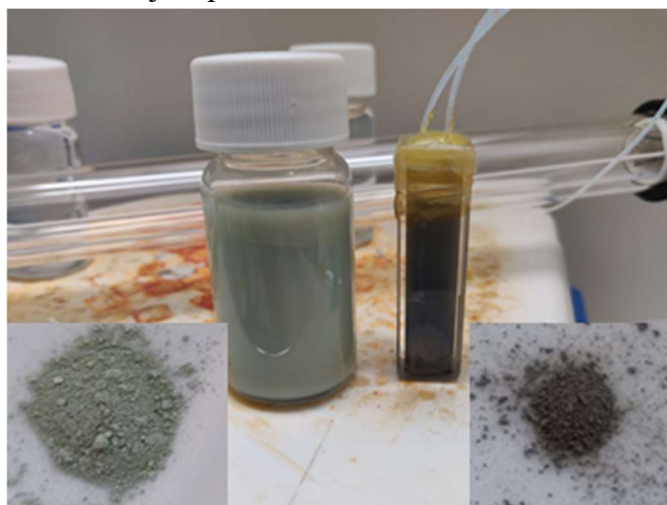
Lai pārliecinātos par to, ka gaismas absorbcijas izmaiņu cēlonis nanokristāliem pirms un pēc fotodopēšanas nav saistīts ar ķīmisko procesu norisi (daļiņu augšanu, adsorbciju/desorbciju) uz daļiņu virsmas šķīdumā, tika salīdzināts nanokristālu sintēzes centrifugāta šķīdums ar fotodopēšanas centrifugāta šķīdumu. Tika noteikts centrifugātos esošais Ga, Na un Zn jonu daudzums. Iegūtie mērījumi uzrādīti 3.8. tabulā. Pēc fotodopēšanas procesa dekantētais n-butanola šķīdums satur 0,1 % nātrija, 2,4 % cinka un 0,02 % gallija jonu no sintēzes šķīduma jonu daudzuma. Iegūtās vērtības liecina, ka fotodopēšanas laikā šķīdumā nenotiek daļiņu augšana. Nelielos daudzumos notiek daļiņu šķīšana.

3.8. tabula

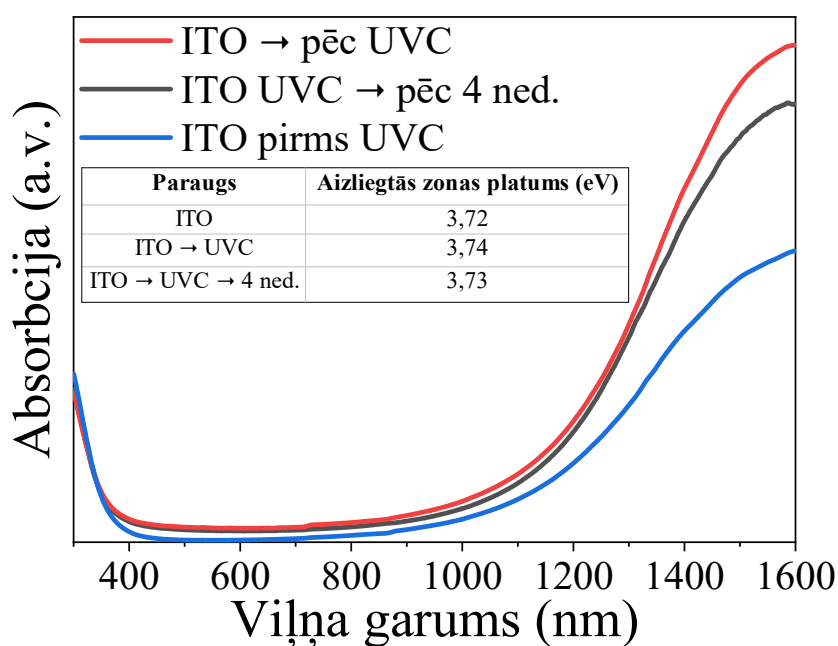
Induktīvi saistītās plazmas masspektroskopijas mērījumi dekantētajam sintēzes šķīdumam pēc daļiņu augšanas un šķīdumam pēc fotodopēšanas

	23 Na	66 Zn	71 Ga	23 Na	66 Zn	71 Ga
	mg/L			% no sintēzes šķīduma		
Sintēzes šķīdums	4901	9,32	103	100	100	100
Šķīdums pēc fotodopēšanas	4,94	0,22	0,02	0,10	2,39	0,02

Sastāva ziņā līdzīgam metālu oksīdu pusvadītāju savienojumam pēc fotodopēšanas tika pārbaudīta absorbcijas palielināšanās. Tika pētīts komerciāli pieejams ar alvu dopēts indija oksīda (ITO) nanopulveris, kurā nanokristālu izmērs ir 30 nm. ITO daļiņas uzrāda identiskas absorbcijas izmaiņas kā tas tiek novērots ar galliju dopētu cinka oksīda nanokristālu gadījumā. ITO daļiņu vizuālais attēls pirms un pēc to fotodopēšanas ar 15W 254 nm lampu, ir redzamas 3.37. attēlā. Viennozīmīgi ir redzama krāsas izmaiņa nanokristāliem pirms un pēc to apstrādes UVC (UV gaismas apgabalā C) gaismā gan vizuāli, gan arī optiskajos absorbcijas spektros (3.38. attēls). Pēc UVC apstrādes ir novērojams absorbcijas pieaugums 400-1600 nm apgabalā. Vislielākās absorbcijas izmaiņas ir tieši infrasarkanajā spektra daļā sākot no 1000 nm līdz 1600 nm. Arī ITO nanokristāli pēc 4 nedēļu pavadīšanas gaisā saglabā iegūtos brīvos elektronus, kas ir redzams no 3.38. attēla absorbcijas spektriem.



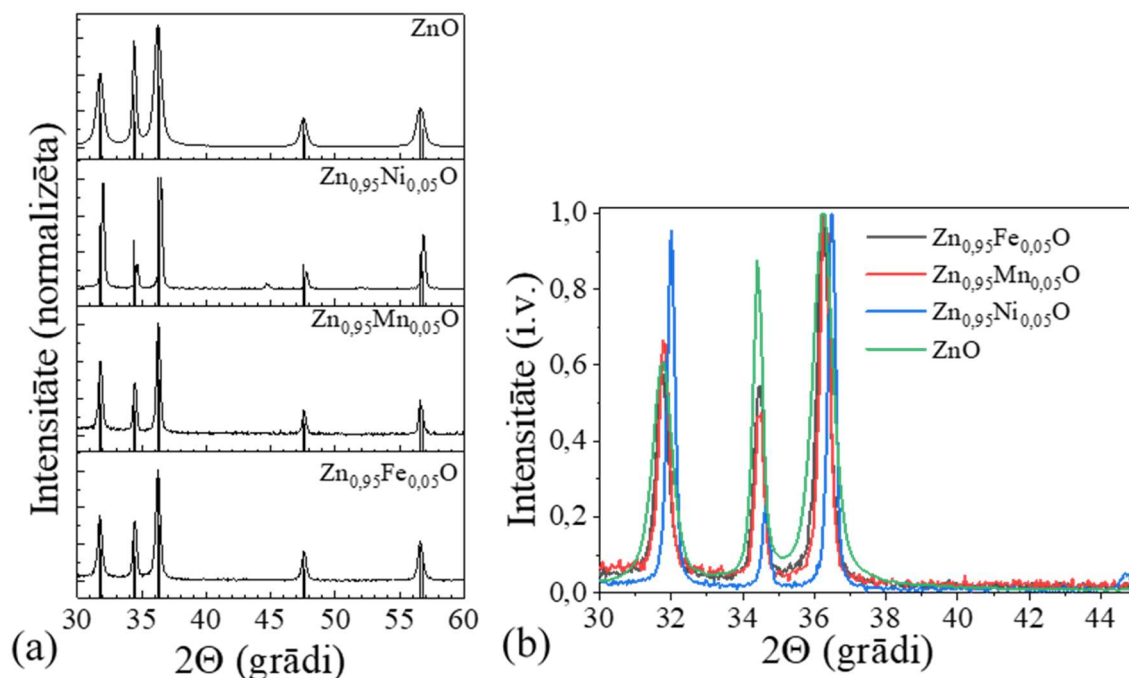
3.37. att. Ar alvu dopēts indija oksīda nanopulveris pirms (pa kreisi) un pēc UVC (pa labi) apstrādes šķīdumā un pulverveidā.



3.38. attēls. Absorbcijas spektri ar alvu dopēta indija oksīda (ITO) pulverim pirms, pēc un 4 nedēļas pēc to UVC apstarošanas butanolā.

3.4. Pārejas metālu un pārejas metālu-gallija ko-dopēti cinka oksīda atšķaidītie magnētiķi

Ar pārejas metāliem dopēta cinka oksīda nanokristālu sintēze tika veikta ZnO struktūrā ievadot dzelzi, niķeli, vai mangānu. Dzelzs un niķeļa oksīdi ir zināmi kā magnētiskie materiāli, bet mangāna oksīds neuzrāda magnētiskās īpašības. Ievadītie pārejas metālu joni dod iespēju izvērtēt iegūto materiālu magnētiskās īpašības. Paraugu sintēzes laikā Me (Me = Ni, Fe, vai Mn) katjonu koncentrācija tiek noteikta ar 5 mol %, bet summārais cinka un gallija daudzums sastāda 95 mol %. Mērķis paraugu sintēzei bija iegūt atšķaidītus pusvadītāju magnētiķus, un demonstrēt, ka magnētiskās īpašības ir kontrolējamas, papildus ievadot delokalizētos elektronus. Veicot pulveru rentgenfāžu analīzi tika secināts, ka iegūtajos pulveros dominē cinka oksīda vircīta (JCPDS 36-1451) kristāliskā fāze, kurai atbilstošās (*hkl*) difrakcijas plaknes ir atrodamas pie maksimumiem $2\theta = 31,8^\circ$ (100), $34,5^\circ$ (002), $36,3^\circ$ (101), $47,6^\circ$ (102) un $56,6^\circ$ (110). (3.39. attēls (a) un (b)). Ar niķeli dopētajos kristālos papildus vircīta kristāliskajai fāzei ir novērojama piemaisījuma fāzes klātbūtne. Novērotā piemaisījumu fāze pie $2\theta = 44,7^\circ$ tiek atšifrēta kā metāliskais niķelis. Ņemot vērā, ka paraugā uzrādās tikai viens neliels šīs fāzes pīķis, par tā patieso sastāvu ir grūti spriest. Atkarībā no pievienotā dopanta ir novērojama difrakcijas maksimumu nobīde attiecībā pret tīra ZnO spektru. Kristālrežģī ievadītie pārejas metālu joni izmaina režģa parametrus un veicina spriegumu rašanos. Šī izmaiņa ir saistīta ar dopējošā atoma izmēru atšķirību salīdzinot dopantu (Ni, Fe, vai Mn) jonu izmērus kristālrežģī ar Zn jona izmēru kristālrežģī (3.9. tabula) ir skaidri redzams, ka dopējošo jonu izmēri atšķiras no Zn^{2+} jonu izmēriem. Salīdzināšanai apskatīsim Me^{2+} jonus ar zemu spina stāvokli (3.9. tabula).



3.39. att. Rentgenstaru difrakcijas analīzes rezultāti ZnO dopētām ar 5 mol % dažādiem (Fe, Mn vai Ni) metālu joniem (a) kopējā aina un (b) izgriezums ar redzamu maksimumu nobīdi.

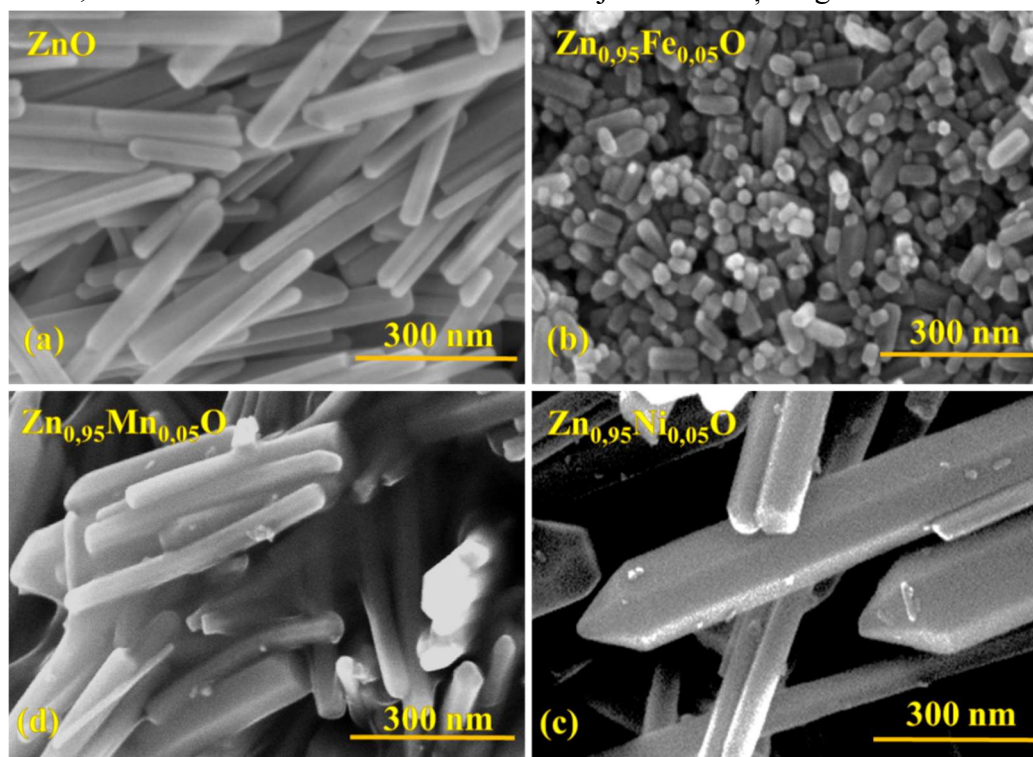
Tas tiek darīts tādēļ, ka sintēzē tiek izmantoti metālu joni ar oksidācijas pakāpi +2 un to koordinācija ievadītajos sāļos ir oktaedriskā, kas norāda uz zemu spina stāvokli metālu joniem. Jonu izmērs palielinās rindā Fe (75 pm) < Mn (81 pm) < Ni (83 pm) < Zn (88 pm), pēc kā var spriest, ka jona rādiusa samazināšanās nobīda 2 θ leņķi uz lielākiem grādiem (notiek nobīde lielāku leņķu virzienā). Šo izmaiņu ir iespējams novērot arī pētāmajos paraugos.

3.9. tabula

Ievadīto jonu rādiuss kristālrežģī atkarībā no to spina stāvokļa un oksidācijas pakāpes pie koordinācijas skaitļa 4 ($\text{Me}_{\downarrow}$ - ar zemu spina stāvokli un $\text{Me}_{\uparrow}$ - augstu spina stāvokli) [146].

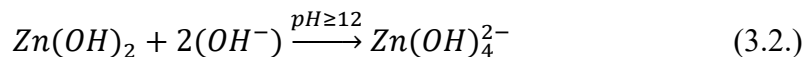
Katjons	Oksidācijas pakāpe 2+	Oksidācijas pakāpe 3+	Oksidācijas pakāpe 4+
Zn	88 pm	-	-
$\text{Fe}_{\downarrow}$	75 pm	69 pm	72,5 pm
$\text{Fe}_{\uparrow}$	92 pm	78,5 pm	-
$\text{Mn}_{\downarrow}$	81 pm	72 pm	67 pm
$\text{Mn}_{\uparrow}$	97 pm	78,5 pm	-
$\text{Ni}_{\downarrow}$	83 pm	70 pm	62 pm
$\text{Ni}_{\uparrow}$	-	74 pm	-
Ga	-	76 pm	-

Skenējošās elektronu mikroskopijas rezultāti parādīti 3.40. attēlā. Kā redzams no šiem mērījumiem, ZnO solvotermālās sintēzes laikā veidojas nanostieņi ar garumu 400-600 nm.



3.40. att. Skenējošās elektronu mikroskopijas attēli etanolā sintezētiem (a) ZnO un ar pārējās metālu joniem (b) Fe; (c) Mn vai (d) Ni dopētiem $\text{Zn}_{0.95}\text{Me}_{0.05}\text{O}$ paraugiem.

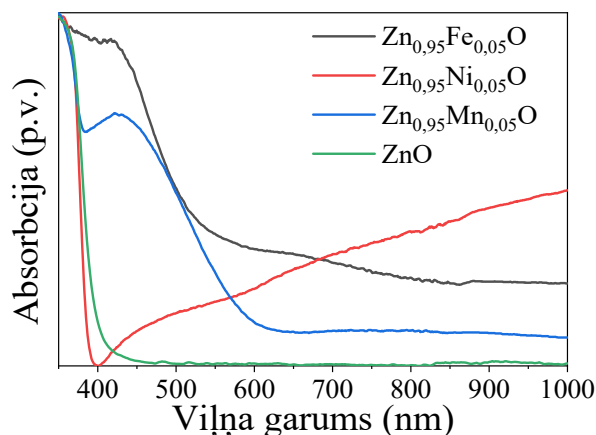
Pārejas metālu ievadīšana ZnO augšanas vidē kavē vai veicina augšanu – proti, Fe jonu klātbūtnē augšana tiek apgrūtināta, ņemot vērā to, ka starp Fe un Zn joniem ir vislielākā jonu rādusu atšķirība, kas noved pie tā, ka kristālos augšanas laikā veidojas lielāki spriegumi, kas kavē augšanu. Mangāna vai niķeļa jonu rādusu starpība, salīdzinot ar cinku, vairs nav tik liela, tādēļ augšana var noritēt netraucēti – kristālā neveidojas tik lieli spriegumi. Niķeļa klātbūtnē notiek daļiņu augšana arī platumā, kas tiek skaidrota ar to, ka Ni jonu klātbūtne izjauc ZnO augošo plakņu polaritāti, uzlabojot nepolāro sānu plakņu augšanu. ZnO augšana hidrotermālās sintēzes laikā pie paaugstināta pH (≥ 12) tiek veicināta pateicoties $Zn(OH)_4^{2-}$ un Na^+ kompleksa izveidei. Tetrahidroksocinkāta jona veidošanos apraksta (3.2) vienādojums:



Šis jons ir atbildīgs par ZnO polāro plakņu augšanu [147]. Zn jonu aizvietošanās ar citas valences jonu rezultātā uz virsmas veidojas lādiņš, kas kavē tetrahidroksocinkāta jonu difūziju līdz kristāla virsmai. Notiek vienādo lādiņu atgrūšanās, kas samazina (001) polārās plaknes augšanu.

Difūzās atstarošanās spektri ar pārejas metāliem dopētiem ZnO paraugiem ir parādīti 3.41. attēlā. Kā redzams, paraugiem ir novērojama absorbcija 300-400 nm apgabalā (UV diapazonā), kas parasti tiek saistīta ar elektronu ierosināšanas procesiem aizliegtajā zonā. Paraugiem, kas satur Mn un Fe jonus, ir novērojama absorbcija arī redzamajā spektra daļā (aptuveni līdz 650 nm), kas pakāpeniski samazinās samazinoties fotonu enerģijai. Arī šiem paraugiem ir novērojams absorbcijas pīķis pie aptuveni 420 nm.

Ar niķeli dopēta ZnO optiskajos spektros ir novērojama savādāka aina - absorbcija strauji samazinās 400 nm diapazonā, bet pēc tam palielinās visā redzamajā un infrasarkanajā spektra diapazonā. Šīs absorbcijas palielināšanās iemesls samazinoties fotonu enerģijai varētu būt metāliskais niķelis, ko var novērot rentgenfāžu analīzē. Niķeļa jonu klātie ZnO kristālrežģī rada papildus enerģijas līmeņus aizliegtajā zonā, kā rezultātā ir novērojama absorbcija redzamajā spektra daļā, bet metāliskā niķeļa klātbūtne paraugos veicina plazmonu rezonansi redzamajā un infrasarkanajā spektra daļā. Nevar aizmirst par punktveida defektu ietekmi uz absorbcijas spektriem – skābekļa vakances un brīvie elektroni vadāmības zonā veido papildus absorbciju redzamajā un infrasarkanajā spektra apgabalā.

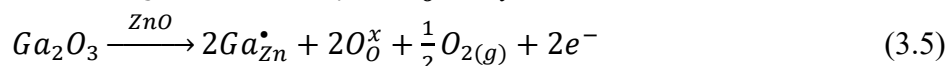
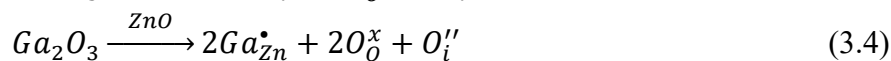
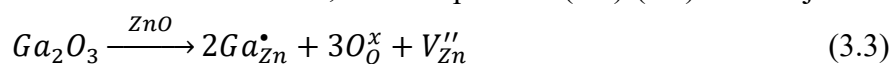


3.41. att. ZnO un $Zn_{0.95}Me_{0.05}O$ dopētu pulveru optiskās īpašības.

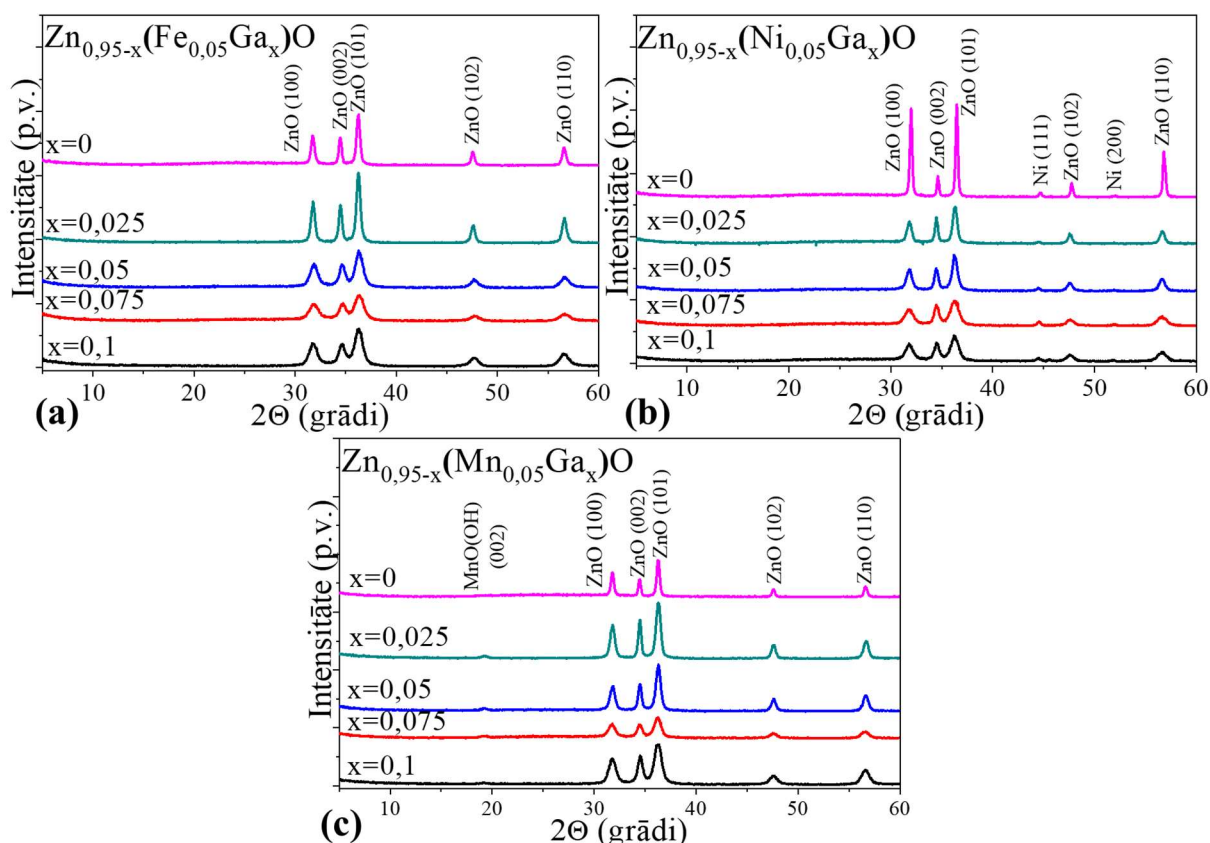
Ar pārejas metāliem dopēta/aizvietota ZnO sistēmā ($\text{Zn}_{0,95}\text{Me}_{0,05}\text{O}$) papildus tika ievadīts arī gallijs. Paraugu sintēzes laikā pārejas metālu koncentrācija tika noteikta ar 5 mol % no summārā metālu jonu daudzuma, bet pielāgota tika Zn un Ga jonu koncentrācija (summāri 95 mol %), attiecīgi pēc sekojošās formulas – $\text{Zn}_{0,95-x}(\text{Me}_{0,05}\text{Ga}_x)\text{O}$ (ievadītais gallija daudzums $x = 0; 0,025; 0,05; 0,075$ un $0,1$ mol %). Gallija ievadīšana struktūrā veido papildus delokalizētos elektronus. Rentgenfāžu analīžu rezultāti iegūtajiem paraugiem joprojām uzrāda vircīta kristālisko struktūru (3.42. attēls). Palielinoties Ga^{3+} jonu saturam ir novērojama ZnO difrakcijas maksimumu intensitātes samazināšanās visiem paraugiem, kas var liecināt par daļiņu izmēra samazināšanos un spriegumu veidošanos tajās. Secināms, ka gallija ievadīšana veicina kristālrežģa defektu veidošanos.

Kristāliskās fāzes piemaisījums, kurš tiek attiecināts uz metālisku niķeli, ir novērojams niķeli saturošajiem paraugiem. Paraugiem, kas satur Mn jonus, gallija koncentrācijas palielināšanas rezultātā parādās jauna piemaisījumu kristāliskā fāze, kura tiek attiecināta uz $\beta\text{-MnO}(\text{OH})$ ar 2θ leņķi $19,2^\circ$ (002).

Rietvelda analīze iegūtajām rentgenogrammām apstiprina $P6_3mc$ simetrijas grupai piederošo vircīta kristālisko struktūru veidošanos pētāmajos paraugos. Kā jau tika novērots no rentgenstaru difrakcijas rezultātiem, ar pārejas metāliem dopētā ZnO kristālos mainās režģa parametri, kuri ir redzami 3.9. tabulā. Rietvelda aprēķini norāda, ka Fe, Ni un Mn joni aizvieto Zn jonus režģu punktos nevis novietojas starprežģu telpā. Aprēķinātais režģa pamatsūnas tilpums (V_0) liecina to, ka Fe un Mn jonu gadījumā, aizvietotie režģu punkti palielina kopējo pamatrežģa tilpumu. Palielinātā režģa tilpuma iemesls varētu būt kristālrežģī esošie augsta spinu stāvokļa Fe vai Mn joni, kuru izmērs ir lielāks, kā Zn^{2+} jona izmērs kristālrežģī (kā redzams 3.10. tabulā). Šī īpatnība tiek apstiprināta arī citur literatūrā un tiek attiecināta uz tetrahedrālo kompleksu veidošanos [148]. Ni jonu gadījumā novērojams mazāks pamatrežģa tilpums nekā tas ir 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 novērot 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, kā tas ir parādīts (3.3)-(3.5) vienādojumā:



Kristālītu izmēru aprēķini norāda, ka gallija pievienošana samazina kristālītu izmērus, palielinoties gallija saturam. Gallijs aizvietojoties cinka oksīda struktūrā, rada lielākus kristālrežģa spriegumus, kurus apstiprina arī Rietvelda aprēķinos iegūtās mikrosprriegumu vērtības.



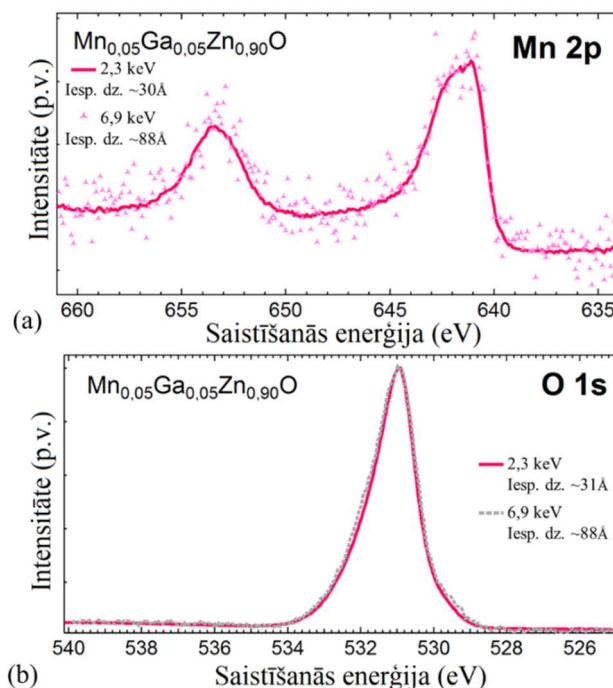
3.42. att. Rentgenstaru analīzes rezultāti paraugu $\text{Zn}_{0.95-x}(\text{Ga}_x\text{Me}_{0.05})\text{O}$ pulveriem ar dažādu gallija un Zn koncentrāciju pie fiksēta Me jonu daudzuma: (a) Fe; (b) Ni un (c) Mn joniem.

Paraugu sastāva izpēte tika veikta, izmantojot cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopiju (CRFS). Mangāna 2p ($\text{Mn } 2p_{1/2}$ pie ~ 653 eV un $\text{Mn } 2p_{3/2}$ pie ~ 642 eV), un skābekļa orbitāļu 1s (~ 531 eV) spektri $\text{Zn}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{O}$ paraugam ir uzrādīti 3.43. attēlā. Salīdzinot šos rezultātus ar literatūrā aprakstītiem rezultātiem Mn un Zn oksīdu sistēmā, jāsecina, ka literatūrā atrodamais references spektrs pie $2p_{3/2}$ [149] nedaudz atšķiras no iegūtā. Tā kā iegūtajiem paraugiem rentgenfāžu analīzē tika konstatēta piemaisījuma fāze, šiem spektriem tika veikta salīdzināšana ar literatūrā atrodamiem dažādās oksidācijas pakāpēs esošiem Mn savienojumiem [150], [151]. No iegūtajiem rezultātiem secināms, ka mangāna jona lādiņš pētāmajos paraugos ir ar vērtību Mn^{3+} . Šajā gadījumā nav izslēgta varbūtība, ka ir sastopams arī Mn^{2+} , kas varētu būt iesaistījies ZnO struktūrā. Mn $2p_{3/2}$ pīķa platums varētu norādīt uz abu oksidācijas pakāpju jonu klātesamību. O 1s spektrā ir iespējams novērot pīķi 529-533 eV diapazonā, kas atbilst skābeklim ar oksidācijas pakāpi O^{2-} ZnO kristāliskajā režģī [152].

Ar dzelzi dopēto paraugu CRFS spektri ir apskatāmi 3.44. attēlā. Kā redzams Fe 2p spektrs (3.44. attēls (a) un (b)) attiecīgie pīķi atbilst Fe $2p_{1/2}$ (~ 725 eV) un Fe $2p_{3/2}$ (712 eV). Salīdzinot Fe/Ga dopētu un tikai Fe dopētu ZnO paraugus, var secināt, ka ar Fe dopēto paraugu kristālrežģis satur lielāku Fe^{2+} jonu daudzumu. Hematīta (Fe_2O_3) un ar dzelzi dopēta ZnO MRFS (mīksto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas) rezultātu salīdzinājums parādīts 3.45. attēlā.

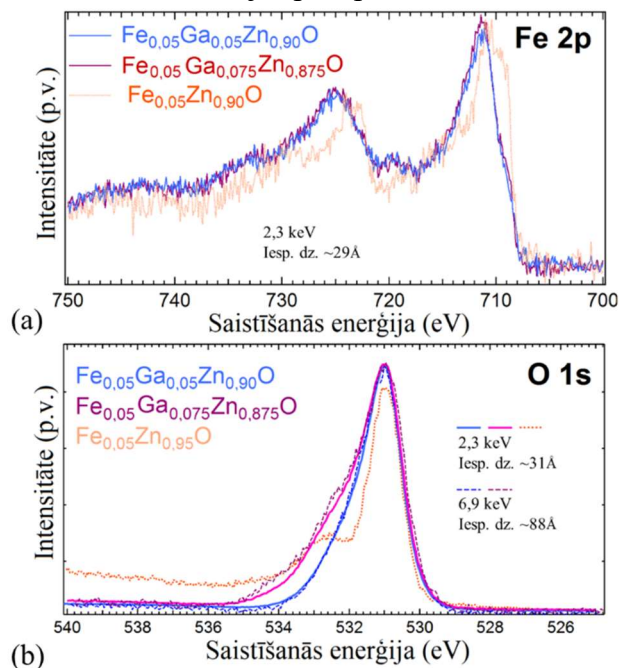
Rietvelda aprēķinu rezultāti

Paraugu apzīmējums	Elementāršūnas parametri		c/a	$V_0, \text{\AA}^3$	Mikro spriegumi $\sqrt{k_2}$	Kristālītu izmērs		Piemēro- tība S
	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$				$d(100)$ un $d(010), \text{nm}$	$d(001), \text{nm}$	
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

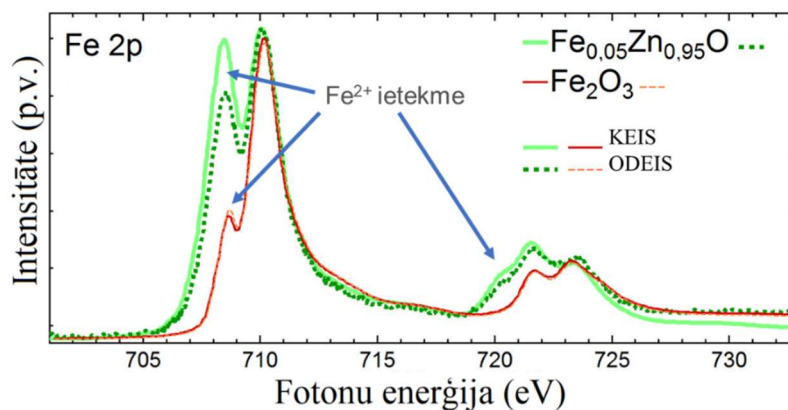


3.43. att. Cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas rezultāti $\text{Zn}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{O}$ paraugiem pie divām dažādām krītošajām rentgenstaru enerģijām: 2,3 keV un 6,9 keV, kas atbilst izpētes dziļumam ~30 Å (līnija) un ~88 Å (punktētā līnija): (a) Mn 2p un (b) O 1s.

Ir redzams, ka papildus Fe^{3+} joniem (kas ir izteikti hematītam) ir novērojama arī Fe^{2+} jonu klātesamība ar dzelzi dopēto ZnO paraugu gadījumā. Pēc iegūtajiem rezultātiem var spriest, ka Fe^{3+} veidošanās notiek uz nanokristālu virsmām [153]. Paraugiem ar Fe/Ga dopējumu ir novērojama lielāka Fe^{3+} jonu klātesamība. O1s spektrā (3.44. attēls (b)) Fe/Ga dopētajos paraugos novērojams skābeklis ar oksidācijas pakāpi O^{2-} .



3.44. att. CRFS Fe 2p spektru salīdzinājums: (a) Fe un Fe/Ga dopētu ZnO paraugu gadījumā un (b) O 1s spektrs $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Fe}_{0.05}\text{Ga}_x\text{O}$ paraugiem.

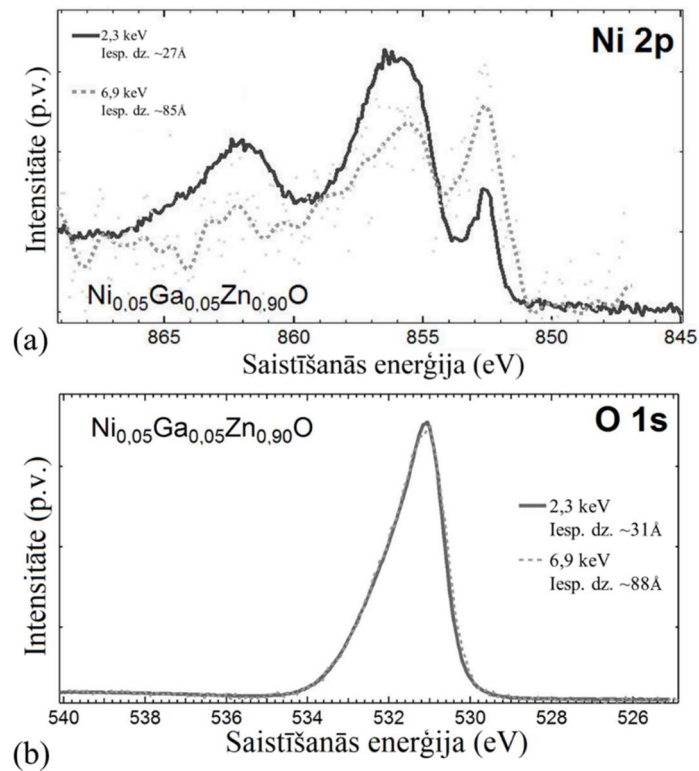


3.45. att. Rentgenstaru absorbcijas spektroskopijas rezultātu un MRFS salīdzinājums Fe 2p spektriem hematīta un Fe dopēta ZnO paraugu gadījumā; (KEIS-Kopējais elektronu ieguves spektrs, ODEIS – Ožē daļējais elektronu ieguves spektrs).

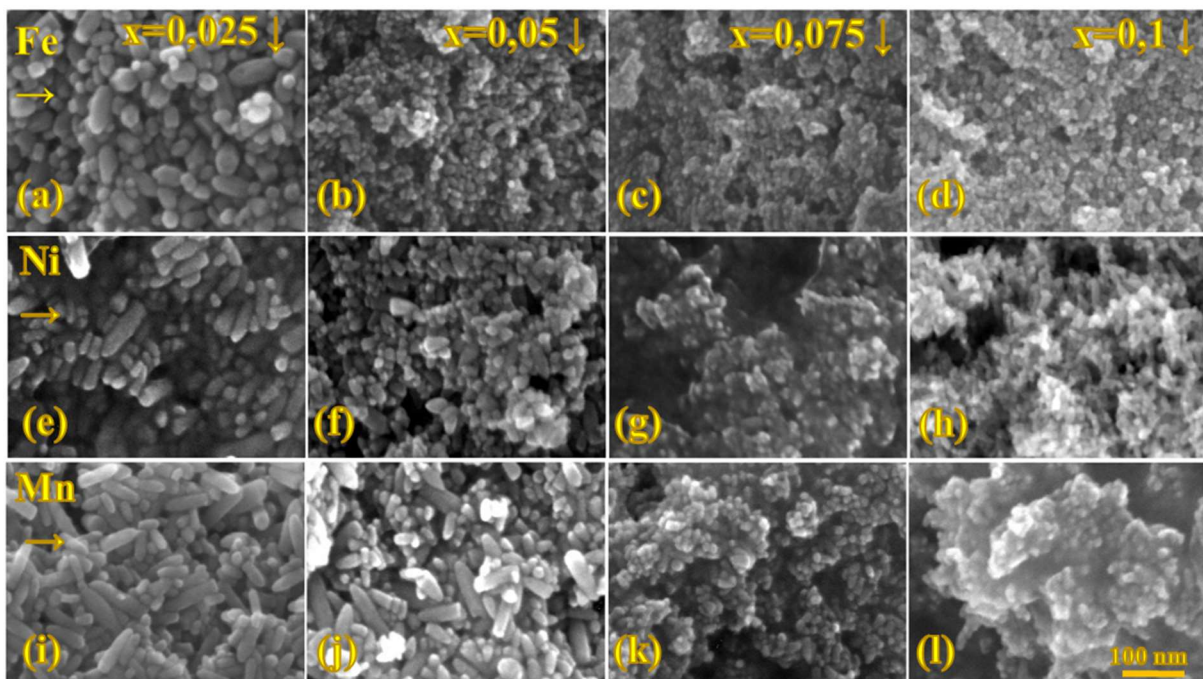
Ar Ni un Ga dopētu ZnO nanokristālu gadījumā CRFS rezultāti uzrāda būtisku metāliskā niķeļa ietekmi, kas palielinās palielinot testēšanas dziļumu (palielinot krītošo rentgenstaru fotonu enerģiju) (3.46. attēls (a) un (b)). Metāliskā niķeļa pīkus var novērot pie 852,7 eV ($2p_{3/2}$) un pie 870 eV ($2p_{1/2}$). Tāpat ir novērojama niķeļa hidroksīda klātbūtne pie 856,3 eV ($Ni\ 2p_{3/2}$) un 862 eV ($Ni\ 2p_{3/2}$ satelīts), kura atrašanās visticamāk ir uz nanokristālu virsmas, jo, palielinot testēšanas dziļumu, šo pīku intensitāte samazinās. Veicot teorētisku metāliskā niķeļa daudzuma noteikšanu, ir secināms, ka no kopējā niķeļa daudzuma kristālrežģī daļiņas satur aptuveni 40 % Ni^0 . Pētījumi norāda, ka metāliskais niķelis ir izvietots pa visu ZnO nanokristālu tilpumu. Šie rezultāti, kā arī iepriekšminētie rezultāti ar Fe un Mn, viennozīmīgi liecina, ka paraugos, kas satur pārejas metālus un galliju, ir notikusi veiksmīga ZnO dopēšana ar attiecīgajiem joniem. Skābekļa O 1s spektros (3.46. attēls (b)) ir novērojama tā pati aina, kas tika novērota iepriekšminēto paraugu gadījumā – skābeklis kristālrežģī atrodas O^{2-} formā.

Veicot skenējošās elektronu mikroskopijas pētījumus paraugiem, 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 tika secināts no Rietvelda aprēķiniem. No 3.47. attēla ir skaidri redzams, ka kristālu izmēri z-ass virzienā ir sarukuši no vairākiem simtiem nanometru līdz pat dažiem desmit nanometriem visās paraugu sistēmās. Sistēmās, kas satur Ni jonus, ir novērojams nanokristālu sarukums arī režģa x un y asu virzienos. Šī sarukuma iemesls ir Kulona atgrūšanās starp kristālu augšanas procesā iesaistītajiem Ga^{3+} un Zn^{2+} jonu lādiņiem. Kristālrežģa mezglu punktos Zn^{2+} aizvietojošais Ga^{3+} tiek kompensēts ar brīvajiem elektroniem. Jonu atgrūšanās kavē cinka jonu difūziju uz kristāla virsmu, tādā veidā ierobežojot to augšanu [147].

Gaismas caurlaidības spektri iegūtajām nanokristāliem ir uzrādītas 3.48. attēlā. Ir redzams, ka visi paraugi uzrāda absorbciju infrasarkanajā un ultravioletajā spektra daļā. Kā jau tika minēts iepriekš, UV absorbcijas cēlonis ir eksitonu veidošanās. Absorbcija infrasarkanā spektra apgabalā tiek iegūta pateicoties ZnO kristālrežģī esošajiem delokalizētajiem elektroniem, kas veido plazmonu rezonansi. Vislielākā absorbcija tieši infrasarkanajā spektra diapazonā Fe un Ni paraugu gadījumā ir novērojama paraugiem pie Me jonu attiecības koeficienta $x=0,05$. Ar mangānu dopēto paraugu gadījumā nav novērojama izteikta absorbcijas izmaiņa palielinot vai mainot Ga^{3+} jonu daudzumu Mn/ZnO sistēmā.

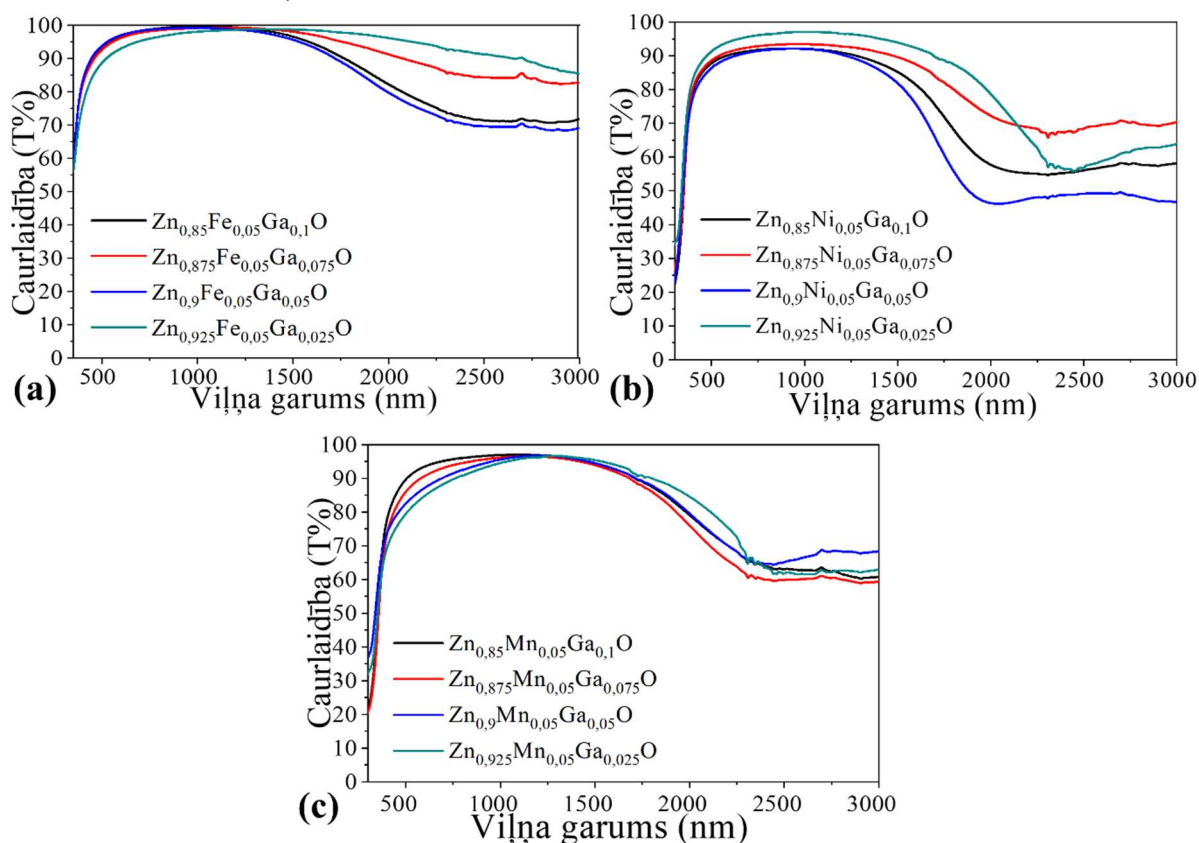


3.46. att. Cieto rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas rezultāti $\text{Zn}_{0,90}\text{Ni}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{O}$ paraugiem pie divām dažādām krītošajām rentgenstaru enerģijām: 2,3 keV un 6,9 keV: (a) Ni 2p un (b) O 1s.



3.47. attēls. Skenējošās elektronu mikroskopijas attēli $\text{Zn}_{0,95-x}\text{Me}_{0,05}\text{Ga}_x\text{O}$ sistēmas paraugiem horizontāli: (a)-(d) Me = Fe, (e)-(h) Me = Ni, (i)-(l) Me = Mn; un vertikāli atkarībā no daudzuma parametra $x=0,025$; $0,05$; $0,075$ un $0,1$.

No šiem optiskajiem spektriem tika aprēķināti nanokristālu aizliegtās zonas platumi (3.11. tabula). Kā redzams, tad gallija ievadīšana šajās pārejas metālu dopētajās ZnO sistēmās izraisa aizliegtās zonas paplašināšanos. Zonas platuma palielināšanas no 3,12-3,35 eV ir novērojama ar Fe un Ga dopētajos paraugos, no 3,21-3,37 eV ar Ni un Ga dopētajos paraugos un 3,23-3,32 eV ar Mn un Ga dopētajos ZnO paraugos. Šī aizliegtās zonas palielināšanās ir saistīta ar Buršteina-Mosa nobīdi, ko izsauc brīvo elektronu uzkrāšanās vadāmības zonā.



3.48. att. Gaismas caurlaidības īpašības iegūtajiem $\text{Zn}_{0,95-x}\text{Me}_{0,05}\text{Ga}_x\text{O}$ paraugiem: (a) Fe dopētajiem, (b) Ni dopētajiem un (c) Mn dopētajiem paraugiem.

3.11. tabula

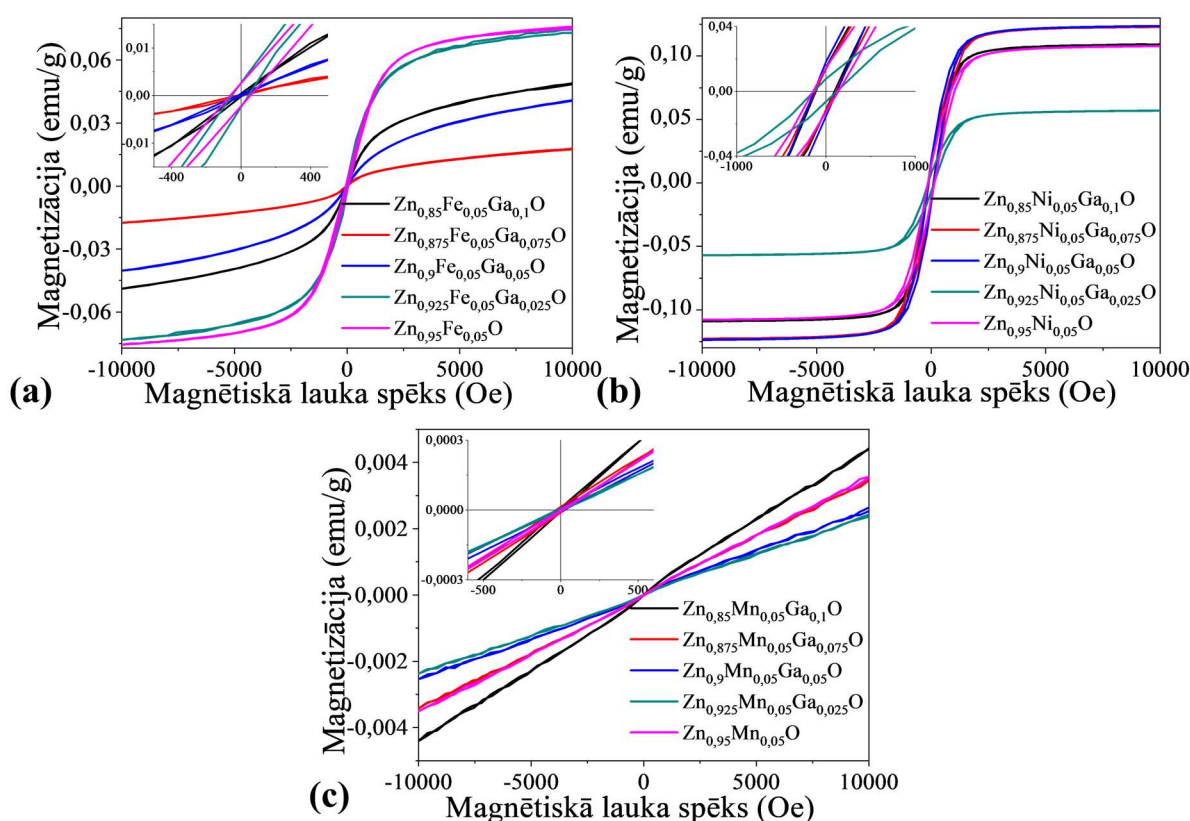
Aizliegtās zonas aprēķins iegūtajiem $\text{Zn}_{0,95-x}\text{Me}_{0,05}\text{Ga}_x\text{O}$ paraugiem

Paraugs	$\text{Zn}_{0,95-x}\text{Fe}_{0,05}\text{Ga}_x$	$\text{Zn}_{0,95-x}\text{Ni}_{0,05}\text{Ga}_x$	$\text{Zn}_{0,95-x}\text{Mn}_{0,05}\text{Ga}_x$
$x=0$	3,12 eV	3,21 eV	3,23 eV
$x=0,025$	3,20 eV	3,34 eV	3,24 eV
$x=0,05$	3,32 eV	3,35 eV	3,25 eV
$x=0,075$	3,33 eV	3,36 eV	3,30 eV
$x=0,1$	3,35 eV	3,37 eV	3,32 eV

Paraugu magnētiskās īpašības istabas temperatūrā un magnētisko īpašību parametru apkopojums ir redzams 3.49. attēlā un 3.12. tabulā. Dzelzi un niķeli saturošie ZnO paraugi pieliktā ārējā magnētiskā lauka ietekmē uzrāda magnētiskās īpašības, proti ir novērojama feromagnētiska mijiedarbība ar histerēžu cilpu veidošanos. Feromagnētismu novēro arī citi zinātnieki ar Fe dopēta ZnO nanokristālu gadījumā [154]–[156] un Ni dopēta ZnO gadījumā

[157], [158]. Mn saturošie ZnO nanokristāli uzrāda paramagnētiskas īpašības kā arī neveido histerēzi.

Gallija klātbūtne ietekmē magnētiskās īpašības. Fe saturošu paraugu gadījumā (3.12. tabula) magnetizācija ($M_{\text{piesātinājuma}}$) samazinās, palielinoties Ga^{3+} jonu daudzumam. Magnētiskās polarizācijas samazināšanās šajā gadījumā varētu būt saistīta ar kristālrežģa defektu veidošanos, kas izsauc magnetizācijas mijiedarbības pavājināšanos. Magnētiskās polarizācijas izmaiņa, mainot Ga^{3+} jonu koncentrāciju, ir novērojama arī Mn vai Ni saturošo paraugu gadījumā, bet to izmaiņas raksturs nav viennozīmīgs. Ņemot vērā, ka Ni vai Mn saturošie paraugi satur arī piemaisījuma kristāliskās fāzes, jāņem vērā to ietekme uz kopējām magnētiskajām īpašībām. Metāliskais niķelis, kas tika novērots rentgenfāžu analīzē, varētu būt galvenais iemesls feromagnētiskajām īpašībām niķeli saturošajos paraugos, kā arī tā daudzuma pieaugums maina magnētisko polarizāciju, koercīvā spēka un paliekošās magnetizācijas vērtības [159]. Mangāna gadījumā atsevišķā Mn saturošā kristāliskā fāze varētu būt iemesls paramagnētisko īpašību izpausmei [160].



3.49. att. Magnetizācija atkarībā no magnētiskā lauka Zn_{0.95-x}Me_{0.05}Ga_xO paraugiem: (a) Fe dopētajiem, (b) Ni dopētajiem un (c) Mn dopētajiem paraugiem.

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 · 10 ⁻⁸
Zn _{0,925} Mn _{0,05} Ga _{0,025} O	2,3979	17,645	7,59 · 10 ⁻⁶
Zn _{0,9} Mn _{0,05} Ga _{0,05} O	2,5902	23,439	8,25 · 10 ⁻⁶
Zn _{0,875} Mn _{0,05} Ga _{0,075} O	3,4487	28,361	1,39 · 10 ⁻⁵
Zn _{0,850} Mn _{0,05} Ga _{0,1} O	4,4150	13,911	9,80 · 10 ⁻⁶

4. 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_{IL} 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 informāciju materiālu dizaina jomā un dažādu magnētisko ierīču izgatavošanai.

5. CONCLUSIONS

1. Using the solvothermal synthesis method, ZnO nanoparticles with different amount of gallium doping were obtained, concentration of which, depending on the initial nominal gallium concentration (0–30 mol %) in the synthesis, can be increased up to 7 %.
2. Increasing the nominal gallium concentration in the synthesis reduces the doping efficiency of ZnO from 80 % to 23 %.
3. During the synthesis at a fixed nominal amount of gallium of 10 mol % by providing more reducing synthesis conditions, it is possible to increase the doping efficiency from 20 % to 70 %.
4. When doping ZnO with gallium, nanocrystals begin to absorb light in the infrared part of the spectrum, increase the band gap due to the Moss–Burstein effect, decrease exciton luminescence and shift in the fundamental mode of E_{1L} in Raman spectra, indicating the presence of delocalized electrons in the conduction region.
5. Using photodoping, it is possible to increase the concentration of delocalized charge carriers in Ga-ZnO nanocrystals, which can be observed with the expansion of the band gap due to Burstein–Moss shift as well as higher absorption in the infrared part of the spectrum.
6. Depending on the introduced transition metal ion, the magnetic interaction in ZnO nanocrystals changes. The introduction of iron and nickel ZnO causes ferromagnetic properties, while the introduction of manganese causes paramagnetic properties.
7. By changing the concentration of gallium in zinc oxide nanocrystals doped with transition metals, a change in magnetic interaction is observed, which is related to the presence of gallium and its defects in the crystals.
8. The obtained Ga-ZnO nanocrystals, due to their infrared light absorption, could be used in the creation of smart windows for temperature control in buildings.
9. The acquired knowledge about magnetic semiconductor oxide nanocrystals and their changing magnetic properties will provide important information in the field of material design for the manufacture of various magnetic devices.

6. IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] J. Gangwar, B. K. Gupta, S. K. Tripathi, and A. K. Srivastava, “Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al₂O₃ nanostructures with different morphogenesis,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 32, pp. 13313–13344, 2015.
- [2] S. Suri, G. Ruan, J. Winter, and C. E. Schmidt, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials Used in Medicine: Third Edition*. Elsevier, p. 1573, 2013.
- [3] B. K. Sharma, K. Patel, and D. R. Roy, “Synthesis and physicochemical characterizations and antimicrobial activity of ZnO nanoparticles,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1953, no. 030080, pp. 1–4, 2018. 24-25 November 2017, India.
- [4] M. G. Faraj and P. Taboada, “Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on PI plastic substrates at various temperatures for integration in solar cell,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 21, pp. 16504–16508, 2017.
- [5] R. Elilarassi and G. Chandrasekaran, “Optical, electrical and ferromagnetic studies of ZnO:Fe diluted magnetic semiconductor nanoparticles for spintronic applications,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 186, pp. 120–131, 2017.
- [6] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, and F. Yakuphanoglu, “Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 8, pp. 4491–4496, 2009.
- [7] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. WILEY, p. 488, 2009.
- [8] Z. L. Wang, “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, pp. 829–858, 2004.
- [9] R. Zhang, P. G. Yin, N. Wang, and L. Guo, “Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods,” *Solid State Sci.*, vol. 11, no. 4, pp. 865–869, 2009.
- [10] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, Vitaliy Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, p. 041301, Aug. 2005.
- [11] D. Panda and T. Y. Tseng, “One-dimensional ZnO nanostructures: Fabrication, optoelectronic properties, and device applications,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 20, pp. 6849–6877, 2013.
- [12] A. Kolodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, “Zinc oxide—from synthesis to application: A review,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, 2014.
- [13] W. Gao and Z. Li, “Nanostructures of zinc oxide,” *Int. J. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3–4, pp. 245–257, 2009.
- [14] Z. L. Wang, “From nanogenerators to piezotronics—a decade-long study of ZnO nanostructures,” *MRS Bull.*, vol. 37, no. 9, pp. 814–827, 2012.
- [15] P. Colson, C. Henrist, and R. Cloots, “Nanosphere lithography: A powerful method for the controlled manufacturing of nanomaterials,” *J. Nanomater.*, vol. 2013, pp. 1–19, 2013.
- [16] M. K. Corbierre, J. Beerens, and R. B. Lennox, “Gold nanoparticles generated by electron beam lithography of gold(I)-thiolate thin films,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 23,

- pp. 5774–5779, 2005.
- [17] L. Protesescu, S. Yakunin, O. Nazarenko, D. N. Dirin, and M. V. Kovalenko, “Low-Cost Synthesis of Highly Luminescent Colloidal Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Wet Ball Milling,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, no. 3, pp. 1300–1308, 2018.
 - [18] B. Mukherjee, Y. R. Smith, and V. Subramanian, “CdSe nanocrystal assemblies on anodized TiO₂ nanotubes: Optical, surface, and photoelectrochemical properties,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 29, pp. 15175–15184, 2012.
 - [19] H. Le-The, E. Berenschot, R. M. Tiggelaar, N. R. Tas, A. van den Berg, and J. C. T. Eijkel, “Large-scale fabrication of highly ordered sub-20 nm noble metal nanoparticles on silica substrates without metallic adhesion layers,” *Microsystems Nanoeng.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–10, 2018.
 - [20] M. A. Boles, M. Engel, and D. V. Talapin, “Self-assembly of colloidal nanocrystals: From intricate structures to functional materials,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 18, pp. 11220–11289, 2016.
 - [21] Z. Li, H. Sai, S. C. Warren, M. Kamperman, H. Arora, S. M. Gruner, and U. Wiesner, “Metal Nanoparticle–Block Copolymer Composite Assembly and Disassembly,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 23, pp. 5578–5584, Dec. 2009.
 - [22] R. A. Khaydarov, R. R. Khaydarov, O. Gapurova, Y. Estrin, and T. Scheper, “Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 11, no. 5, pp. 1193–1200, 2009.
 - [23] S. K. W. Ningsih and M. Khair, “Synthesis and Characterization of NiO Nanocrystals by using Sol-Gel Method with Various Precursors,” *Makara J. Sci.*, vol. 21, no. 1, pp. 19–24, 2017.
 - [24] R. D’Amato, M. Falconieri, S. Gagliardi, E. Popovici, E. Serra, G. Terranova and E. Borsella, “Synthesis of ceramic nanoparticles by laser pyrolysis: From research to applications,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 104, pp. 461–469, 2013.
 - [25] P. Moravec, J. Smolík, H. Keskinen, J. M. Mäkelä, S. Bakardjieva, and V. V. Levinsky, “NiO_x Nanoparticle Synthesis by Chemical Vapor Deposition from Nickel Acetylacetonate,” *Mater. Sci. Appl.*, vol. 02, no. 04, pp. 258–264, 2011.
 - [26] A. J. Gröhn, S. E. Pratsinis, A. Sánchez-Ferrer, R. Mezzenga, and K. Wegner, “Scale-up of nanoparticle synthesis by flame spray pyrolysis: The high-temperature particle residence time,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 26, pp. 10734–10742, 2014.
 - [27] B. K. Salunke, S. S. Sawant, S. I. Lee, and B. S. Kim, “Microorganisms as efficient biosystem for the synthesis of metal nanoparticles: current scenario and future possibilities,” *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 32, no. 5, 2016.
 - [28] C. Dhand, N. Dwivedi, X. J. Loh, A. N. J. Ying, N. K. Verma, R. W. Beuerman, R. Lakshminarayanan and S. Ramakrishna, “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.
 - [29] S. Balamurugan, J. Joy, M. A. Godwin, S. Selvamani, and T. S. G. Raja, “ZnO nanoparticles obtained by ball milling technique: Structural, micro-structure, optical and photo-catalytic properties,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1731, pp. 1–4, 2016. 21-25 December

- 2015, India.
- [30] N. Salah, S. S. Habib, Z. H. Khan, A. Memic, A. Azam, E. Alarfaj, N. Zahed, and S. Al-Hamed, "High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material.," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 6, pp. 863–869, 2011.
 - [31] S. Amirkhanlou, M. Ketabchi, and N. Parvin, "Nanocrystalline/nanoparticle ZnO synthesized by high energy ball milling process," *Mater. Lett.*, vol. 86, pp. 122–124, 2012.
 - [32] V. Gupta and K. Sreenivas, "Pulsed Laser Deposition of Zinc Oxide (ZnO)," *Zinc Oxide Bulk, Thin Film. Nanostructures*, vol. 501, pp. 85–174, 2006.
 - [33] C. R. A. J. Chelliah and R. Swaminathan, "Study of the Pulsed Laser Deposited ZnO Thin Films and Its Electrical Performance as n -Channel in MOSFET ," *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, vol. 13, no. 5, pp. 708–714, 2018.
 - [34] Z. Wang, C. Luo, W. Anwand, A. Wagner, M. Butterling, M. A. Rahman, M. R. Phillips, C. Ton-That, M. Younas, S. Su and F. C. Ling, "Vacancy cluster in ZnO films grown by pulsed laser deposition," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 2019.
 - [35] L. Gavrilă-Florescu, F. Dumitrache, M. Balas, C. T. Fleaca, M. Scarisoreanu, I. P. Morjan, E. Dutu, A. Ilie, A. Banici, C. Locovei and G. Prodan, "Synthesis of Fe-based core@ZnO shell nanopowders by laser pyrolysis for biomedical applications," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 123, no. 12, p. 0, 2017.
 - [36] S. Aydin, G. Turgut, M. Yilmaz, and M. Ertrugul, "Fabrication of ZnO nanorods by simplified spray pyrolysis," *Bitlis Eren Univ. J. Sci. Technol.*, vol. 1, no. November, pp. 1–3, 2011.
 - [37] N. Lehraki, M. S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, and M. Poulain, "ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 5, pp. 1283–1287, 2012.
 - [38] G. Zheng, P. Zhu, L. Sun, J. Jiang, J. Liu, X. Wang and W. Li, "Thin film zinc oxide gas sensor fabricated using near-field electrospray," *AIP Adv.*, vol. 6, no. 12, 2016.
 - [39] W. Li, J. Lin, X. Wang, J. Jiang, S. Guo, and G. Zheng, "Electrospray deposition of ZnO thin films and its application to gas sensors," *Micromachines*, vol. 9, no. 2, pp. 1–7, 2018.
 - [40] G. Marinov, V. Strijkova, M. Vasileva, V. Madjarova, N. Malinowski, and T. Babeva, "Effect of Substrate Temperature on the Microstructural, Morphological, and Optical Properties of Electrosprayed ZnO Thin Films," *Adv. Condens. Matter Phys.*, vol. 2018, 2018.
 - [41] V. N. Kalpana, B. A. S. Kataru, N. Sravani, T. Vigneshwari, A. Panneerselvam, and V. Devi Rajeswari, "Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using culture filtrates of *Aspergillus niger*: Antimicrobial textiles and dye degradation studies," *OpenNano*, vol. 3, no. June, pp. 48–55, 2018.
 - [42] A. Hussain, M. Oves, M. F. Alajmi, I. Hussain, S. Amir, J. Ahmed, M. T. Rehman, H. R. El-Seedi and I. Ali, "Biogenesis of ZnO nanoparticles using: *Pandanus odorifer* leaf extract: Anticancer and antimicrobial activities," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 27, pp. 15357–15369, 2019.
 - [43] Siswanto, N. T. Rochman, and P. R. Akwalia, "Fabrication and characterization of Zinc

- Oxide (ZnO) nanoparticle by sol-gel method,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 853, no. 1, 2017. 22 October 2019, Indonesia.
- [44] J. N. Hasnidawani, H. N. Azlina, H. Norita, N. N. Bonnia, S. Ratim, and E. S. Ali, “Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel,” *Procedia Chem.*, vol. 19, pp. 211–216, 2016.
 - [45] K. Al Abdullah, S. Awad, J. Zaraket, and C. Salame, “Synthesis of ZnO Nanopowders by Using Sol-Gel and Studying Their Structural and Electrical Properties at Different Temperature,” *Energy Procedia*, vol. 119, pp. 565–570, 2017.
 - [46] H. Kumar and R. Rani, “Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route,” *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.*, vol. 19, pp. 26–36, 2013.
 - [47] Ö. A. Yildirim and C. Durucan, “Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 506, no. 2, pp. 944–949, 2010.
 - [48] Y. Wang, X. Zhang, A. Wang, X. Li, G. Wang, and L. Zhao, “Synthesis of ZnO nanoparticles from microemulsions in a flow type microreactor,” *Chem. Eng. J.*, vol. 235, pp. 191–197, 2014.
 - [49] Q. R. Hu, S. L. Wang, P. Jiang, H. Xu, Y. Zhang, and W. H. Tang, “Synthesis of ZnO nanostructures in organic solvents and their photoluminescence properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 496, no. 1–2, pp. 494–499, 2010.
 - [50] X. Dong, A. Zhang, and P. Yang, “Synthesis of ZnO microstructures in glycerol/water solution,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1, Part A, pp. 141–148, 2014.
 - [51] B. Wen, Y. Huang, and J. J. Boland, “Controllable growth of ZnO nanostructures by a simple solvothermal process,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 1, pp. 106–111, 2008.
 - [52] B. W. Chieng and Y. Y. Loo, “Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method,” *Mater. Lett.*, vol. 73, pp. 78–82, 2012.
 - [53] M. Wang, A. Li, J. Kong, Y. Gong, C. Zhao, Y. Tang and D. Wu, “Fabrication and Characterization of ZnO Nano-Clips by the Polyol-Mediated Process,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–8, 2018.
 - [54] P. P. Mahamuni P. M. Patil, M. J. Dhanavade, M. V. Badiger, P. G. Shadija, A. C. Lokhande and R. A. Bohara, “Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles by using polyol chemistry for their antimicrobial and antibiofilm activity,” *Biochem. Biophys. Reports*, vol. 17, pp. 71–80, 2019.
 - [55] Z. Chen, K. Shum, T. Salagaj, W. Zhang, and K. Strobl, “ZnO thin films synthesized by chemical vapor deposition,” *2010 Long Isl. Syst. Appl. Technol. Conf. LISAT 10*, pp. 4–9, 2010. 4 May 2012, USA.
 - [56] T. Z. Win, H. M. Tun and Y. Nakamura, “Film Formation and Characterization of ZnO Thin Film Grown by Mist Chemical Vapor Deposition with Different Temperatures,” *Int. Res. J. Eng. Technol.*, vol. 10, pp. 82–85, 2016.
 - [57] N. Reuge, R. Bacsá, P. Serp, and B. Caussat, “Chemical vapor synthesis of zinc oxide nanoparticles: Experimental and preliminary modeling studies,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 46, pp. 19845–19852, 2009.
 - [58] G. Faraji, H. S. Kim, and H. T. Kashi, *Severe Plastic Deformation*. Elsevier, p. 324,

- 2018.
- [59] K. H. Jung, K. Hyoungh Lee, W. S. Seo, and S. M. Choi, “An enhancement of a thermoelectric power factor in a Ga-doped ZnO system: A chemical compression by enlarged Ga solubility,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 25, p. 253902, 2012.
 - [60] I. Nakai, R. Hisamatsu, Y. Li, and M. Kurisu, “Oxygen vacancy and dilute ferromagnetism of ZnGa₂O₄ doped with Co at the octahedral site,” *AIP Adv.*, vol. 6, no. 5, p. 055808, 2016.
 - [61] L. Song, Y. Wang, J. Ma, Q. Zhang, and Z. Shen, “Core/shell structured Zn/ZnO nanoparticles synthesized by gaseous laser ablation with enhanced photocatalysis efficiency,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 442, pp. 101–105, 2018.
 - [62] S. Thomas, Y. Grohens, and Y. B. Pottathara, *Industrial Applications of Nanomaterials*. Elsevier, 2019.
 - [63] D. Nunes, A. Pimentel, L. Santos, P. Barquinha, L. Pereira, E. Fortunato and R. Martins, *Metal Oxide Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications*. Elsevier, p. 328, 2018.
 - [64] R. Wallace, A. Brown, R. Brydson, K. Wagner, and S. J. Milne, “Synthesis of ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis and characterisation protocol,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 18, pp. 6393–6403, 2013.
 - [65] G. Gahlawat and A. R. Choudhury, “A review on the biosynthesis of metal and metal salt nanoparticles by microbes,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 23, pp. 12944–12967, 2019.
 - [66] F. L. Deepak, A. Mayoral, and R. Arenal, *Advanced transmission electron microscopy: Applications to nanomaterials*. Springer, p. 272, 2015.
 - [67] L. Valenzuela, A. Iglesias, M. Faraldos, A. Bahamonde, and R. Rosal, “Antimicrobial surfaces with self-cleaning properties functionalized by photocatalytic ZnO electrosprayed coatings,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 369, pp. 665–673, 2019.
 - [68] O. Lupan, G. A. Emelchenko, V. V. Ursaki, G. Chai, A. N. Redkin, A. N. Gruzintsev, I. M. Tiginyanu, L. Chow, L. K. Ono, B. R. Cuenya, H. Heinrich and E. E. Yakimov, “Synthesis and characterization of ZnO nanowires for nanosensor applications,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, no. 8, pp. 1026–1032, 2010.
 - [69] W. Li, D. P. Fries, and A. Malik, “Sol–gel stationary phases for capillary electrochromatography,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1044, pp. 23–52, 2004.
 - [70] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, and R. Iordanova, “History of sol-gel science and technology,” *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, vol. 42, no. 2, pp. 181–192, 2008.
 - [71] H. K. Schmidt, E. Geiter, M. Mennig, H. Krug, C. Becker, and R. Winkler, “The Sol-Gel Process for Nano-Technologies : New Nanocomposites with Interesting Optical and Mechanical Properties,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 13, pp. 397–404, 1998.
 - [72] W. L. Suchanek and R. E. Riman, “Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders,” *Adv. Sci. Technol.*, vol. 45, pp. 184–193, 2006.
 - [73] K. M. Kim, B. S. Kwak, S. Kang, and M. Kang, “Synthesis of Submicron Hexagonal Plate-Type SnS₂ and Band Gap-Tuned Sn_{1-x}Ti_xS₂ Materials and Their Hydrogen Production Abilities on Methanol/Water Photosplitting,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2014, pp. 1–9, 2014.

- [74] P. Tonto, O. Mekasuwandumrong, S. Phatanasri, V. Pavarajarn, and P. Prasertthdam, "Preparation of ZnO nanorod by solvothermal reaction of zinc acetate in various alcohols," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 1, pp. 57–62, 2008.
- [75] G. Clavel, M.-G. Willinger, D. Zitoun, and N. Pinna, "Solvent Dependent Shape and Magnetic Properties of Doped ZnO Nanostructures," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 16, pp. 3159–3169, 2007.
- [76] B. Liu and H. C. Zeng, "Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 15, pp. 4430–4431, 2003.
- [77] B. Cheng, S. Liu, J. M. Russell-Tanner, L. Zhang and E. T. Samulski, "Synthesis of Variable-Aspect-Ratio, Single-Crystalline ZnO Nanostructures," *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 3, pp. 1208–1214, 2006.
- [78] L. Li, H. Yang, H. Zhao, J. Yu, J. Ma, L. An and X. Wang, "Hydrothermal synthesis and gas sensing properties of single-crystalline ultralong ZnO nanowires," *Appl. Phys. A*, vol. 98, no. 3, pp. 635–641, 2010.
- [79] D. Ehrentraut, H. Sato, Y. Kagamitani, H. Sato, A. Yoshikawa, and T. Fukuda, "Solvothermal growth of ZnO," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 52, no. 4, pp. 280–335, 2006.
- [80] L. Xu, Y. Hu, C. Pelligra, C. Chen, L. Jin, H. Huang, S. Sithambaram, M. Aindow, R. Joesten and S. L. Suib, "ZnO with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2875–2885, 2009.
- [81] T. Dong, E. P. Knoshaug, P. T. Pienkos, and L. M. L. Laurens, "Lipid recovery from wet oleaginous microbial biomass for biofuel production: A critical review," *Appl. Energy*, vol. 177, no. June, pp. 879–895, 2016.
- [82] H.-M. Cheng, W.-H. Chiu, C.-H. Lee, S.-Y. Tsai, and W.-F. Hsieh, "Formation of Branched ZnO Nanowires from Solvothermal Method and Dye-Sensitized Solar Cells Applications," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 42, pp. 16359–16364, 2008.
- [83] F. Si, "Lecture 8 : Extrinsic semiconductors - mobility Carrier mobility," *Nptel*, vol. 1, no. 1, pp. 1–10.
- [84] O. Monfort and G. Plesch, "Bismuth vanadate-based semiconductor photocatalysts: a short critical review on the efficiency and the mechanism of photodegradation of organic pollutants," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 20, pp. 19362–19379, Jul. 2018.
- [85] S. O. Kasap, *Principles of electronic Materials and Devices*. Mc Graw Hill, p. 874, 2006.
- [86] S. Gahlawat, J. Singh, A. K. Yadav, and P. P. Ingole, "Exploring Burstein-Moss type effects in nickel doped hematite dendrite nanostructures for enhanced photo-electrochemical water splitting," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 36, pp. 20463–20477, 2019.
- [87] E. Burstein, "Anomalous optical absorption limit in InSb," *Phys. Rev.*, vol. 93, no. 3, pp. 632–633, 1954.
- [88] S. D. Lounis, E. L. Runnerstrom, A. Llordés, and D. J. Milliron, "Defect chemistry and Plasmon physics of colloidal metal oxide Nanocrystals," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 9, pp. 1564–1574, 2014.

- [89] “Transparent Conductive Oxides (TCOs).” <https://www.epfl.ch/labs/pvlab/research/tco/>. [Lapa skatīta: 17.01.2020.]
- [90] F. S. Khalid and R. Awang, “Effect of deposition times on structure of Ga-doped ZnO thin films as humidity sensor,” vol. 14, no. 2014, pp. 14–19, 2014.
- [91] N. Al Dahoudi, A. Alkahlout, and P. W. de Oliveira, “Transparent conducting coatings using colloidal sols made of aluminium and gallium doped zinc oxide nanoparticles,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 8, p. 086402, 2019.
- [92] C. Goebbert, R. Nonninger, M. A. Aegerter, and H. Schmidt, “Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions,” *Thin Solid Films*, vol. 351, no. 1–2, pp. 79–84, 1999.
- [93] M. L. M. Napi, M. F. Maarof, C. F. Soon, N. Nayan, F. I. M. Fazli, N. K. A. Hamed, S. M. Mokhtar, N. K. Seng, M. K. Ahmad, A. B. Suriani and A. Mohamed, “Fabrication of fluorine doped tin oxide (FTO) thin films using spray pyrolysis deposition method for transparent conducting oxide,” *J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 11, no. 14, pp. 8800–8804, 2016.
- [94] S. Abdullahi, A. U. Moreh, B. Hamza, U. Sadiya, Z. Abdullahi, M. A. Wara, H. Kamaluddeen, M. A. Kebbe and U. F. Monsurat, “Optical Characterization of Fluorine doped Tin Oxide (FTO) thin films deposited by spray pyrolysis technique and annealed under Nitrogen atmosphere,” *Int. J. Innov. Appl. Stud.*, vol. 9, no. 2, pp. 947–955, 2014.
- [95] A. M. Schimpf, S. D. Lounis, E. L. Runnerstrom, D. J. Milliron, and D. R. Gamelin, “Redox chemistries and plasmon energies of photodoped In_2O_3 and Sn-Doped In_2O_3 (ITO) nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 1, pp. 518–524, 2015.
- [96] F. A. Kröger and H. J. Vink, “Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids,” *Solid State Physics*, vol. 3, pp. 307–435, 1956.
- [97] V. Mody, R. Siwale, A. Singh, and H. Mody, “Introduction to metallic nanoparticles,” *J. Pharm. Bioallied Sci.*, vol. 2, no. 4, p. 282, 2010.
- [98] B. Karmakar, K. Rademann, and A. L. Stepanov, *Glass Nanocomposites Synthesis, Properties and Applications*. Elsevier, 2016.
- [99] S. Ristig, S. Chernousova, W. Meyer-Zaika, and M. Epple, “Synthesis, characterization and in vitro effects of 7 nm alloyed silver-gold nanoparticles,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 1212–1220, 2015.
- [100] C. J. Murphy, A. M. Gole, J. W. Stone, P. N. Sisco, A. M. Alkilany, E. C. Goldsmith and S. C. Baxter, “Gold Nanoparticles in Biology: Beyond Toxicity to Cellular Imaging,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1721–1730, 2008.
- [101] G. Hartland, “Designing Plasmon Resonances,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 9, pp. 1583–1584, 2014.
- [102] I. Kriegel, F. Scotognella, and L. Manna, “Plasmonic doped semiconductor nanocrystals: Properties, fabrication, applications and perspectives,” *Phys. Rep.*, vol. 674, pp. 1–52, 2017.
- [103] F. Scotognella, G. D. Valle, A. R. S. Kandada, M. Zavelani-Rossi, S. Longhi, G. Lanzani and F. Tassone, “Plasmonics in heavily-doped semiconductor nanocrystals Francesco,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 86, no. 154, pp. 1–21, 2013.
- [104] I. Gryczynski, J. Malicka, W. Jiang, H. Fischer, W. C. W. Chan, Z. Gryczynski, W.

- Grudzinski and J. R. Lakowicz, "Surface-plasmon-coupled emission of quantum dots.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 1, pp. 1088–1093, 2005.
- [105] 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.
- [106] Y. Li, *Plasmonic Optics: Theory and Applications*. SPIE, p. 250, 2017.
- [107] B. Tandon, S. Ghosh, and D. J. Milliron, "Dopant Selection Strategy for High-Quality Factor Localized Surface Plasmon Resonance from Doped Metal Oxide Nanocrystals," *Chem. Mater.*, vol. 31, no. 18, pp. 7752–7760, 2019.
- [108] K. Ma, N. Zhou, M. Yuan, D. Li, and D. Yang, "Tunable surface plasmon resonance frequencies of monodisperse indium tin oxide nanoparticles by controlling composition, size, and morphology," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–7, 2014.
- [109] J. A. Fauchaux, A. L. D. Stanton, and P. K. Jain, "Plasmon Resonances of Semiconductor Nanocrystals: Physical Principles and New Opportunities," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 976–985, 2014.
- [110] E. Della Gaspera, A. S. R. Chesman, J. Van Embden, and J. J. Jasieniak, "Non-injection synthesis of doped zinc oxide plasmonic nanocrystals," *ACS Nano*, vol. 8, no. 9, pp. 9154–9163, 2014.
- [111] A. M. Schimpf, N. Thakkar, C. E. Gunthardt, D. J. Masiello, and D. R. Gamelin, "Charge-tunable quantum plasmons in colloidal semiconductor nanocrystals," *ACS Nano*, vol. 8, no. 1, pp. 1065–1072, 2014.
- [112] G. Garcia, R. Buonsanti, E. L. Runnerstrom, R. J. Mendelsberg, A. Llordes, A. Anders, T. J. Richardson and D. J. Milliron, "Dynamically modulating the surface plasmon resonance of doped semiconductor nanocrystals," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 10, pp. 4415–4420, 2011.
- [113] 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.
- [114] 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.
- [115] M. Haase, H. Weller, and A. Henglein, "Photochemistry and Radiation Chemistry of Colloidal Semiconductors. 23. Electron Storage on ZnO Particles and Size Quantization," *J. Phys. Chem.*, vol. 92, no. 2, pp. 482–487, 1988.
- [116] H. Ohno, "Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic," *Science*, vol. 281, no. 5379, pp. 951–956, 1998.
- [117] R. Janisch, P. Gopal, and N. A. Spaldin, "Transition metal-doped TiO₂ and ZnO - Present status of the field," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, no. 27, pp. 657–689, 2005.
- [118] A. Gupta, R. Zhang, P. Kumar, V. Kumar, and A. Kumar, "Nano-Structured Dilute Magnetic Semiconductors for Efficient Spintronics at Room Temperature," *Magnetochemistry*, vol. 6, no. 1, p. 15, 2020.

- [119] “Magnetic Properties of Coordination Compounds and Crystal Field Theory,” [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_General_Chemistry_\(Petrucci_et_al.\)/24%3A_Complex_Ions_and_Coordination_Compounds/24.06%3A_Magnetic_Properties_of_Coordination_Compounds_and_Crystal_Field_Theory](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_General_Chemistry_(Petrucci_et_al.)/24%3A_Complex_Ions_and_Coordination_Compounds/24.06%3A_Magnetic_Properties_of_Coordination_Compounds_and_Crystal_Field_Theory). [Lapa skatīta: 21.10.2019].
- [120] Y. L. Huang, W. B. Fan, Y. H. Hou, K. X. Guo, Y. F. Ouyang, and Z. W. Liu, “Effects of intrinsic defects on the electronic structure and magnetic properties of CoFe_2O_4 : A first-principles study,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 429, pp. 263–269, 2017.
- [121] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, “Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 173–179, 2005.
- [122] T. Kataoka, M. Kobayashi, Y. Sakamoto, G. S. Song, A. Fujimori, F. H. Chang, H. J. Lin, D. J. Huang, C. T. Chen, T. Ohkochi, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Tanaka, S. K. Mandal, T. K. Nath, D. Karmakar and I. Dasgupta, “Electronic structure and magnetism of the diluted magnetic semiconductor Fe-doped ZnO nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 3, pp. 1–7, 2010.
- [123] L. T. Chang, C. Wang, J. Tang, T. Nie, W. Jiang, C. Chu, S. Arafin, L. He, M. Afsal, L. Chen and K. L. Wang, “Electric-field control of ferromagnetism in Mn-doped ZnO nanowires,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 4, pp. 1823–1829, 2014.
- [124] M. Kapilashrami, J. Xu, V. Ström, K. V. Rao, and L. Belova, “Transition from ferromagnetism to diamagnetism in undoped ZnO thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 3, pp. 3–6, 2009.
- [125] S. T. Ochsenbein, Y. Feng, K. M. Whitaker, E. Badaeva, W. K. Liu, X. Li and D. R. Gamelin, “Charge-controlled magnetism in colloidal doped semiconductor nanocrystals,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 10, pp. 681–687, 2009.
- [126] S. Singh and M. S. R. Rao, “Optical and electrical resistivity studies of isovalent and aliovalent 3d transition metal ion doped ZnO,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 4, pp. 1–10, 2009.
- [127] K. Samanta, P. Bhattacharya, and R. S. Katiyar, “Optical properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films grown on Al_2O_3 (0001) substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 10, pp. 1–3, 2005.
- [128] M. M. Abdullah, F. M. Rajab, and S. M. Al-Abbas, “Structural and optical characterization of Cr_2O_3 nanostructures: Evaluation of its dielectric properties,” *AIP Adv.*, vol. 4, no. 2, pp. 0–11, 2014.
- [129] L. Gnanasekaran, R. Hemamalini, R. Saravanan, K. Ravichandran, F. Gracia, S. Agarwald and V. K. Gupta, “Synthesis and characterization of metal oxides (CeO_2 , CuO , NiO , Mn_3O_4 , SnO_2 and ZnO) nanoparticles as photo catalysts for degradation of textile dyes,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 173, no. May, pp. 43–49, 2017.
- [130] F. Tran and P. Blaha, “Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 22, pp. 5–8, 2009.
- [131] V. Singh and D. T. Major, “Electronic Structure and Bonding in Co-Based Single and Mixed Valence Oxides: A Quantum Chemical Perspective,” *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 7, pp. 3307–3315, 2016.

- [132] W. Guo, Y. Guo, H. Dong, and X. Zhou, "Tailoring the electronic structure of β -Ga₂O₃ by non-metal doping from hybrid density functional," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 8, pp. 5817–5825, 2015.
- [133] M. A Mahadik, S. S. Shinde, V. S. Mohite, S. S. Kumbhar, A. V. Moholkar, K. Y. Rajpure, V. Ganesan, J. Nayak, S. R. Barman and C. H. Bhosalea, "Visible light catalysis of rhodamine B using nanostructured Fe₂O₃, TiO₂ and TiO₂/Fe₂O₃ thin films," *J. Photochem. Photobiol. B.*, vol. 133, pp. 90–98, 2014.
- [134] T. Jafari, E. Moharrer, A. Amin, R. Miao, W. Song, and S. Suib, "Photocatalytic Water Splitting—The Untamed Dream: A Review of Recent Advances," *Molecules*, vol. 21, no. 7, p. 900, Jul. 2016.
- [135] "Integrating sphere principle." https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Integrating_sphere_principle.svg. [Lapa skatīta: 15.01.2020].
- [136] Y. M. Hao, S. Y. Lou, S. M. Zhou, R. J. Yuan, G. Y. Zhu, and N. Li, "Structural, optical, and magnetic studies of manganese-doped zinc oxide hierarchical microspheres by self-assembly of nanoparticles," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, pp. 1–13, 2012.
- [137] S. Vempati, J. Mitra, and P. Dawson, "One-step synthesis of ZnO nanosheets: A blue-white fluorophore," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, pp. 1–10, 2012.
- [138] D. Moussa, D. El-Said Bakeer, R. Awad, and A. M. Abdel-Gaber, "Physical properties of ZnO nanoparticles doped with Mn and Fe," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 869, no. 1, pp. 1–4, 2017. 22-25 February 2017, USA.
- [139] Z. Wang, Z. Xie, L. Bian, W. Li, X. Zhou, X. Wu, Z. Yang, N. Han, J. Zhang and Y. Chen, "Enhanced NO₂ Sensing Property of ZnO by Ga Doping and H₂ Activation," *Phys. Status Solidi*, vol. 215, no. 11, p. 1700861, 2018.
- [140] C. H. Hsiao, C. S. Huang, S. J. Young, J. J. Guo, C. W. Liu, and S. J. Chang, "Optical and structural properties of ga-doped ZnO nanorods," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, no. 12, pp. 8320–8324, 2013.
- [141] A. Ali, S. Ambreen, R. Javed, S. Tabassum, I. ul Haq, and M. Zia, "ZnO nanostructure fabrication in different solvents transforms physio-chemical, biological and photodegradable properties," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 74, pp. 137–145, 2017.
- [142] M. K. Hamza Taha, O. Boisson, B. Canut, P. Melinon, J. Penuelas, M. Gendryc and B. Masenelli, "Control of the compensating defects in Al-doped and Ga-doped ZnO nanocrystals for MIR plasmonics," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 46, pp. 28677–28683, 2017.
- [143] X. Ye, J. Fei, B. T. Diroll, T. Paik, and C. B. Murray, "Expanding the spectral tunability of plasmonic resonances in doped metal-oxide nanocrystals through cooperative cation-anion codoping," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 33, pp. 11680–11686, 2014.
- [144] 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.
- [145] W. Zhu, S. Kitamura, M. Boffelli, E. Marin, E. D. Gaspera, M. Sturaro, A. Martucci and G. Pezzotti, "Analysis of defect luminescence in Ga-doped ZnO nanoparticles," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 14, pp. 9586–9593, 2016.

- [146] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [147] 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.
- [148] S. Livingstone, "A Review of: "The Early Transition Metals," *Synth. Inorg. Met. Chem.*, vol. 3, no. 4, pp. 423–424, 1973.
- [149] X. Luo, W. Lee, G. Xing, N. Bao, A. Yonis, D. Chu, J. Lee, J. Ding, S. Li and J. Yi, "Ferromagnetic ordering in Mn-doped ZnO nanoparticles," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. 625, 2014.
- [150] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 7, pp. 2717–2730, 2011.
- [151] A. J. Nelson, J. G. Reynolds, and J. W. Roos, "Core-level satellites and outer core-level multiplet splitting in Mn model compounds," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 18, no. 4, pp. 1072–1076, 2002.
- [152] K. G. Chandrappa and T. V. Venkatesha, "Electrochemical synthesis and photocatalytic property of zinc oxide nanoparticles," *Nano-Micro Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 14–24, 2012.
- [153] J. T. Luo, Y. C. Yang, X. Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng, and F. Pan, "Enhanced electromechanical response of Fe-doped ZnO films by modulating the chemical state and ionic size of the Fe dopant," *Phys. Rev. B-Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 82, no. 1, pp. 1–7, 2010.
- [154] 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.
- [155] F. Wang, W. W. Huang, S. Y. Li, A. Q. Lian, X. T. Zhang, and W. Cao, "The magnetic properties of $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ synthesized via the solid-state reaction route: Experiment and theory," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 340, pp. 5–9, 2013.
- [156] 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.
- [157] 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.
- [158] 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.
- [159] H. Liu, X. Zhang, L. Li and Y. X. Wang, "Role of point defects in room-temperature ferromagnetism of Cr-doped ZnO," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 072511, pp. 1–4, 2007.
- [160] A. Goktas, I. H. Mutlu, Y. Yamada, and E. Celik, "Influence of pH on the structural

optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ thin films grown by sol-gel method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 553, pp. 259–266, 2013.