



**LATVIJAS
UNIVERSITĀTE**

**Promocijas darba
kopsavilkums**

Margarita Baitimirova

**GRAFĒNU SATUROŠO
SLĀŅAINU NANOSTRUKTŪRU
VEIDOŠANA UN TO ĪPAŠĪBU
PĒTĪJUMI**

Rīga, 2022



**LATVIJAS
UNIVERSITĀTE**

ĶĪMIJAS FAKULTĀTE
ĶĪMISKĀS FIZIKAS INSTITŪTS

Margarita Baitimirova

**GRAFĒNU SATUROŠO SLĀŅAINU
NANOSTRUKTŪRU VEIDOŠANA UN
TO ĪPAŠĪBU PĒTĪJUMI**

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai ķīmijas nozarē
Apakšnozare: fizikālā ķīmija

Rīga, 2022

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūtā laika posmā no 2014. gada līdz 2022. gadam.

Šis darbs ir izstrādāts ar ESF projekta “LU doktorantūras kapacitātes stiprināšana jaunā doktorantūras modeļa ietvarā” Nr. 8.2.2.0/20/I/006 (2021-2023), ERAF projekta “Termoelektriski nanomateriāli/topoloģiski dielektriķi efektīvākai siltuma zudumu pārveidei lietderīgā enerģijā” Nr. 1.1.1.1/16/A/257 (2017-2020), Latvijas-Francijas sadarbības projekta “OSMOZE. ALD uz grafēna pielietojumiem optiskajos biosensoros” (2016-2017) un Latvijas Valsts pētījuma programmas “IMIS-2 Daudzfunkcionālie materiāli un kompozīti, fotonika un nanotehnoloģijas” (2014-2017) atbalstu.

NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA
Eiropas Sociālais
fonds



LATVIJAS
UNIVERSITĀTE

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Darbs sastāv no ievada, trim nodaļām, nobeiguma un literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija ķīmijas nozarē, fizikālās ķīmijas apakšnozarē.

Darba zinātniskais vadītājs: *Prof., Dr. chem.* Donāts Erts

Darba recenzenti:

Asoc. prof., Dr. chem. Agris Bērziņš (Latvijas Universitāte)

Prof., Dr. sc. ing. Andris Šutka (Rīgas Tehniskā Universitāte)

Prof., PhD Justin D. Holmes (Korkas Universitātes koledža)

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2022. gada 4. novembrī, plkst. 15:00, Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē, Jelgavas iela 1, 108. auditorijā, Rīgā.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Raiņa bulvārī 19.

LU Ķīmijas nozares promocijas

Padomes priekšsēdētājs

Promocijas padomes sekretāre

prof. E. Sūna

asoc. prof. V. Rudoviča

© Latvijas Universitāte, 2022

© Margarita Baitimirova, 2022

ISBN 978-9934-18-874-9

ISBN 978-9934-18-875-6 (PDF)

ANOTĀCIJA

Promocijas darbs ir veltīts jaunu, uz unikālā materiāla – grafēna balstītu slāņainu nanomateriālu ar uzlabotu struktūru, optiskām un termoelektriskām īpašībām izveidošanai, to pārbaudei pielietojumam elektroniskās, termoelektriskās un fotojutīgās ierīcēs.

Darbā izstrādātas metodikas termoelektriskā materiāla bismuta selenīda atsevišķu nanostruktūru un nanostrukturēto pārklājumu sintēzei uz dažādām virsmām (stikls, kvarcs, grafēns, indija-alvas-oksīds, anodizēts alumīnija oksīds). Izveidots termoelektriskās ierīces prototips, balstīts uz bismuta selenīda nanostrukturētā pārklājumu, ieslēgtu starp diviem grafēna slāņiem. Pirmo reizi ir izveidoti grafēns/cinka oksīds nanolamināti ar dažādu grafēna starpslāņu skaitu un cinka oksīda slāņu biezumu. Izpētītas šo struktūru kristāliskās un optiskās īpašības atkarībā no grafēna slāņu skaita un cinka oksīda slāņu biezuma, kas ir svarīgi to perspektīviem pielietojumiem optiskos sensoros un optoelektroniskās ierīcēs. Uz grafēna pamatnēm ir izveidotas bismuta selenīda/cinka oksīda slāņainas heterostruktūras, izpētīta grafēna pamatnes ietekme uz cinka oksīda kārtiņas struktūru un optiskām īpašībām. Ir izskaidroti lādiņu pārnesanas procesi, kas notiek grafēnu saturošās slāņainās nanostrukturās un atbild par šo struktūru optisko un termoelektrisko īpašību uzlabošanu.

Atslēgas vārdi

GRAFĒNS, BISMUTA SELENĪDS, CINKA OKSĪDS, SLĀŅAINĀS NANOSTRUKTŪRAS, NANOLAMINĀTI, FIZIKĀLĀ TVAIKU NOGULSNĒŠANA, TERMOELEKTRISKS, FOTOLUMINESCENCE

SATURA RĀDĪTĀJS

IEVADS	5
1. LITERATŪRAS APSKATS	12
1.1. Grafēns, nanostrukturēts bismuta selenīds un cinka oksīds, to savstarpējā mijiedarbība heterostruktūrās.....	12
1.2. Nanostruktūru sintēze ar nogulsnešanas metodēm.....	14
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	16
2.1. Nanostruktūru sintēze	16
2.2. Nanostruktūru raksturošanas metodes.....	17
2.3. Slāņainu nanostruktūru elektrovadošo, termoelektrisku un optisko īpašību raksturošanas metodes	17
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	19
3.1. Grafēns/ Bi_2Se_3 slāņainas nanostruktūras pielietojumiem termoelektriskās ierīcēs.....	19
3.1.1. Bi_2Se_3 nanostruktūru sintēze un to morfoloģija uz dažādām pamatnēm	19
3.1.2. Bi_2Se_3 nanostruktūru sintēze uz grafēna.....	20
3.1.3. Grafēns/ Bi_2Se_3 slāņainu nanostruktūru elektrovadošās un termoelektriskās īpašības	24
3.2. Grafēns/ ZnO nanolamināti pielietojumiem sensoros	25
3.2.1. Grafēns/ ZnO nanolaminātu struktūra	25
3.2.2. Grafēns/ ZnO nanolaminātu optiskās īpašības.....	28
3.3. Grafēns/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ slāņainās heterostruktūras pielietojumam optoelektroniskās ierīcēs.....	30
3.3.1. $\text{Kvarcs}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ un grafēns/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūru morfoloģija	30
3.3.2. Grafēns/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūru optiskās īpašības	32
SECINĀJUMI	36
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	37
PATEICĪBAS.....	41

IEVADS

Pēdējos gados arvien aktuālāka kļūst siltuma zudumu samazināšana un enerģijas iegūšana no atjaunojamiem resursiem. Viens no šādu problēmu risinājumiem ir termoelektrisku (TE) ierīču izmantošana siltuma zudumu pārveidei elektroenerģijā. Bismuta selenīds (Bi_2Se_3) ir daudzsološs materiāls izmantošanai TE ierīču izveidei pateicoties tā termoelektriskām īpašībām, kas efektīvi izpaužas jau istabas temperatūrā [1]. Viens no veidiem kā uzlabot materiāla TE īpašības ir samazināt tā izmērus līdz nanometru skalai jeb nanostrukturēt. Nanostrukturēšanas rezultātā materiālam palielinās virsmas-tilpuma attiecība, mainās graudu lielumi un defektu koncentrācijas, kas ievērojami ietekmē materiāla TE īpašības. Papildus, samazinot izmērus līdz nanometru skalai, Bi_2Se_3 parādās topoloģiskā dielektriķa īpašības [2], kas ir nozīmīgas pielietojumam elektronisku, spintronisko un kvantu skaitļošanas ierīču izveidošanā. Bi_2Se_3 augstais elastības modulis un zemā pretestība padara to par perspektīvu materiālu pielietojumiem nanoelektromehāniskos slēdžos [3].

Viens no veidiem kā samazināt materiāla izmērus ir plāno kārtiņu, nanostrukturēto pārklājumu, nanoplāksnīšu un nanolentu sintēze uz dažādām virsmām. Nanostrukturētu Bi_2Se_3 var iegūt ar molekulāro stara epitaksiju (MBE), fizikālo tvaiku nogulsnešanu (PVD), termisko iztvaikošanu u.c. metodēm. Starp šīm metodēm PVD ir visvienkāršākā un vislētākā metode. Toties nanostrukturū sintēzē ar šo metodi svarīga nozīme ir pamatnei, uz kuras nanostrukturās tiek sintezētas, jo pamatnes virsmas īpašības var ietekmēt nanostrukturās morfoloģiju un, attiecīgi, fizikālās īpašības. Tāpēc ir svarīgi izpētīt Bi_2Se_3 nanostrukturū augšanu uz dažādām pamatnēm.

Nanostrukturēto Bi_2Se_3 pārklājumu iegūšanai kā substrāts perspektīvs materiāls ir grafēns. Grafēnu var iegūt ar dažādām metodēm: ķīmiskā tvaiku nogulsnešana (CVD) ar sekojošo uz polimēra balstīto pārvešanu, eksfoliēšana, termiskā SiC substrātu sadalīšana u.c. Starp šīm metodēm CVD metodei ir priekšrocības slāņainu nanostrukturū veidošanā, jo ar CVD metodi ir iespējams iegūt liela laukuma monoslāņa grafēnu ar iespēju to pārnest uz mērķa substrātu. Pateicoties grafēna un Bi_2Se_3 kristālrežģu lielai sakritībai (atšķirība ir $\sim 2,9\%$ [4]), grafēns veicina Bi_2Se_3 epitaksiālu (horizontāli orientēto pret substrāta virsmu) augšanu. Pats grafēns šādās grafēns/ Bi_2Se_3 strukturās var kalpot kā caurspīdīgs elektrods, pateicoties tā augstai elektrovadītspējai, siltumvadītspējai, mehāniskai izturībai, kā arī augstai redzamās gaismas (Vis) un tuvā infrasarkanā (IR) starojuma caurlaidībai. Tradicionālu optiski caurspīdīgu elektrodu (piem. indija-titāna-alvas oksīda (ITO) elektrodu) aizstāšana ar grafēna monoslāni varētu paaugstināt termoelektrisko un optoelektrisko ierīču efektivitāti. Taču slāņainās G/ Bi_2Se_3 strukturās, grafēna, lielākās par Bi_2Se_3 elektrovadītspējas dēļ, TE mērījumi ir jāveic *perpendikulāri plaknei*, tāpēc šādās strukturās TE efektīvākās būtu Bi_2Se_3 nanostrukturās, orientētas dažādos virzienos attiecībā pret substrāta virsmu, jo tādējādi palielinātos efektīvais virsmas laukums, samazinātos graudu robežas, un attiecīgi uzlabotos lādiņu pārnese un TE

īpašības. Dažādos virzienos orientēto pret substrāta virsmu Bi_2Se_3 nanostruktūru iegūšana uz grafēna ir izaicinošs uzdevums iepriekš pieminētās epitaksiālās augšanas dēļ.

Nanostrukturētu Bi_2Se_3 kā topoloģisku dielektriķi varētu izmantot UV emisijas uzlabošanā tādām materiālam, kā cinka oksīds (ZnO), kas ir pazīstams kā materiāls ar izteiktu UV fotoluminescenci (PL) istabas temperatūrā. Nesenos teorētiskos pētījumos [5] ir secināts, ka uz topoloģiskā dielektriķa virsmas eksistē virsmas plazmoni, kuri var uzlabot citu materiālu optisko emisiju. Līdz šim optisko īpašību uzlabošanas mehānismi un korelāciju starp optiskām un strukturālām īpašībām topoloģiskā dielektriķa- ZnO heterostruktūrās nav detalizēti izpētīti. Bi_2Se_3 nanostruktūras pārklājot ar ZnO slāni, varētu ne tikai uzlabot ZnO optiskās īpašības, bet arī pasargāt Bi_2Se_3 nanostruktūras no degradācijas apkārtējās vides mitruma un piesārņojuma ietekmē [6].

ZnO plānās kārtiņas var sintezēt ar dažādām metodēm – hidrotermālo, magnetrona putināšanu, CVD, atomāro slāņu nogulsnešanu (ALD). Starp šīm metodēm ALD nodrošina plāno kārtiņu ar augstu kvalitāti un vienmērīgumu, kontrolējot procesu atomārā līmenī, iegūšanu. Ar ALD metodi ir iespējams veikt sintēzes zemās temperatūrās ($60\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$), kas, savukārt, var samazināt materiālu savstarpējo difūziju slāņainā struktūrā.

Pateicoties augstai fotojutībai, ķīmiskai stabilitātei, bioloģiskai saderībai un netoksiskumam, ZnO izmanto UV, gāzu un bioloģiskos sensoros [7]. ZnO jutību ir iespējams paaugstināt ne tikai nanostrukturējot to, bet arī kombinējot ar oglekļa nanomateriāliem (piemēram, ar grafēnu) kompozītmateriālos vai hibrīdās struktūrās [8, 9]. Pētījumi par robežvirsmu starp ZnO un grafēnu parādīja, ka grafēns ZnO /grafēns struktūrās lieliski darbojas kā fotoinducēto eksitonu transporta materiāls, kas padara šādu materiālu veidošanu par daudzsoļu pielietojumiem optoelektriskās ierīcēs un ķīmiskos sensoros [10, 11]. Taču nav veikts neviens pētījums, kur ZnO nanostruktūras būtu ieslēgtas starp diviem grafēna slāņiem vai veidotas “sviestmaizes” tipa daudzslāņu struktūras jeb nanolamināti ar grafēna un ZnO starpslāņiem.

Darba mērķis:

Sintezēt grafēnu un dažādus pusvadītājus (Bi_2Se_3 , ZnO) saturošas slāņainas nanostruktūras, kuras atšķiras pēc nanostruktūru morfoloģijas, biezuma un komponentu skaita. Raksturot iegūto nanomateriālu struktūras un dažādu ārējo faktoru (temperatūra, UV-Vis-IR starojums u.c.) ietekmi uz to optiskām, termoelektriskām un optoelektriskām īpašībām. Pārbaudīt šo sistēmu perspektīvo pielietojumu energoneatkarīgās TE un fotojutīgās ierīcēs.

Darba uzdevumi:

1. Izstrādāt metodi pēc morfoloģijas, biezuma un blīvuma atšķirīgu termoelektriskā materiāla Bi_2Se_3 nanostruktūru iegūšanai uz dažādām pamatnēm. Izpētīt šo nanostruktūru īpašības.

2. Izstrādāt metodi dažādu pēc morfoloģijas, orientācijas attiecībā pret pamatnes virsmu un blīvuma uz laukuma vienību Bi_2Se_3 nanostruktūru iegūšanai, kā pamatni izmantojot grafēnu. Salīdzināt nanostruktūru augšanas mehānismu uz grafēna ar augšanu uz citām pamatnēm. Izvērtēt grafēns/ Bi_2Se_3 slāņainu nanostruktūru potenciālo pielietojumu termoelektriskās ierīcēs un infrasarkanos sensoros.

3. Izmantot grafēnu daudzkārtu slāņainu nanostruktūru (G/ZnO nanolaminātu) veidošanai, izpētīt tā mijiedarbību ar dažāda biezuma ZnO kārtiņām nanolaminātu struktūrā un ietekmi uz ZnO kristālisku struktūru un optiskām īpašībām.

4. Uz grafēna pamatnēm sintezēt slāņainās $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūras ar dažāda biezuma ZnO kārtiņām un Bi_2Se_3 nanostruktūru orientāciju attiecībā pret pamatnes virsmu. Izpētīt grafēna ietekmi uz augšējo slāņu struktūru un optiskām īpašībām.

Aizstāvamās tēzes:

1. Mainot nesējgāzes plūsmu, ar bezkatalizatora fizikālo tvaiku nogulsnešanas metodi ir iespējams sintezēt Bi_2Se_3 nanostruktūras ar dažādu morfoloģiju.

2. Nanostrukturētos pārklājumos dažādos virzienos orientētas Bi_2Se_3 nanostruktūras izrādīs lielāku termoelektrisko efektivitāti salīdzinot ar horizontāli orientētām nanostruktūrām.

3. Grafēnu var izmantot individuālu slāņu struktūras un fizikālo īpašību kontrolei nanolaminātos un daudzslāņu heterostruktūrās.

Darba novitāte, zinātniskā un praktiskā nozīmība:

1. Izstrādāta lēta un vienkārša bezkatalizatora metode Bi_2Se_3 nanostrukturētu pārklājumu un atsevišķu nanostruktūru iegūšanai uz vadošām (grafēns, ITO) un nevadošām (stikls, kvarcs, anodizēts alumīnija oksīds (AAO)) pamatnēm. Tas dod iespēju kontrolēti un selektīvi sintezēt vēlamās nanostruktūras atkarībā no mērķa, kur tie tiks izmantoti (energoneatkarīgās TE, fotojutīgās ierīcēs, nanoelektromehāniskajos slēdžos vai strāvas standartos).

2. Bi_2Se_3 nanostrukturētiem pārklājumiem, kur nanoplāksnītes ir orientētas dažādos leņķos attiecībā pret grafēna substrāta virsmu, demonstrēts izteikts termoelektriskais efekts.

3. Izveidots prototips, balstīts uz Bi_2Se_3 nanostrukturētā pārklājuma, ieslēgta starp diviem grafēna slāņiem ($\text{G}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{G}$), kuru varētu izmantot TE jomā un IR starojuma detektēšanā.

4. Pirmo reizi ir sintezēti jauni nanomateriāli - G/ZnO nanolamināti. To struktūru un optiskās īpašības var optimizēt atkarībā no grafēna slāņu skaita un ZnO starpslāņu biezuma.

5. Pirmo reizi uz grafēna pamatnes ir izveidotas Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūras ar ievērojumu ZnO fotoluminescences (PL) uzlabojumu. Aprakstīti iespējamie mehānismi, kas skaidro šo PL uzlabojumu.

Promocijas darba aprobācija:

Darbā iekļautās publikācijas

1. **M. Baitimirova**, J. Andzane, R. Viter, B. Fraisse, O. Graniel, M. Bechelany, J. Watt, D. Peckus, S. Tamulevicius, D. Erts. Improved crystalline structure and enhanced photoluminescence ZnO nanolayers in Bi₂Se₃/ZnO heterostructures. *Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 31156-31166, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08417 (*ietekmes faktors = 4,29*)
2. G. Kunakova, R. Meija, J. Andzane, U. Malinovskis, G. Petersons, **M. Baitimirova**, M. Bechelany, T. Bauch, F. Lombardi, D. Erts. Surface structure promoted high-yield growth and magnetotransport properties of Bi₂Se₃ nanoribbons. *Scientific Reports* **2019**, *9*, 11328-11338, DOI: 10.1038/s41598-019-47547-0 (*ietekmes faktors = 3,998*)
3. J. Andzane, L. Britala, E. Kauranens, A. Neciporenko, **M. Baitimirova**, S. Lara-Avila, S. Kubatkin, M. Bechelany, D. Erts. Effect of graphene substrate type on formation of Bi₂Se₃ nanoplates. *Scientific Reports* **2019**, *9*, 4791-4798, DOI: 10.1038/s41598-019-41178-1 (*ietekmes faktors = 3,998*)
4. J. Andzane, K. Buks, M.N. Strakova, M. Zubkins, M. Bechelany, M. Marnauza, **M. Baitimirova**, D. Erts. Structure and doping determined thermoelectric properties of Bi₂Se₃ thin films deposited by vapour-solid technique. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **2019**, *18*, 948-954, DOI: 10.1109/TNANO.2019.2939862 (*ietekmes faktors = 2,196*)
5. J. Andzane, K. Buks, M. Zubkins, M. Bechelany, M. Marnauza, **M. Baitimirova**, D. Erts. Structure-determined thermoelectric properties of Bi₂Se₃ thin films deposited by vapour-solid technique. *Proceedings of the IEEE Conference on Nanotechnology* **2019**, 2018-July, 8626225 (*ietekmes faktors = 0,102*)
6. Iatsunskyi, **M. Baitimirova**, E. Coy, L. Yate, R. Viter, A. Ramanavicius, S. Jurga, M. Bechelany, D. Erts. Influence of ZnO/graphene nanolaminate periodicity on their structural and mechanical properties. *Journal of Materials Science & Technology*.

- 2018**, 34, 1487-1493, DOI: 10.1016/j.jmst.2018.03.022 (*ietekmes faktors* = 5,07)
7. **M. Baitimirova**, R. Viter, J. Andzane, A. van der Lee, D. Voiry, I. Iatsunskyi, E. Coy, L. Mikoliunaite, S. Tumenas, K. Zaleski, Z. Balevicius, I. Baleviciute, A. Ramanavicius, S. Jurga, D. Erts, M. Bechelany. Tuning of structural and optical properties of Graphene/ZnO nanolaminates. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120, 23716–23725, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07221 (*ietekmes faktors* = 4,536)
 8. **M. Baitimirova**, J. Andzane, G. Petersons, R. Meija, R. Poplauskis, M. Romanova, D. Erts. Vapor-solid synthesis and enhanced thermoelectric properties of non-planar bismuth selenide nanoplates on graphene substrate. *Journal of Materials Science* **2016**, 51 (17), 8224-8232, DOI 10.1007/s10853-016-0097-z (*ietekmes faktors* = 2,733)
 9. J. Kosmaca, J. Andzane, **M. Baitimirova**, F. Lombardi, D. Erts. Role of nanoelectromechanical switching in the operation of nanostructured Bi₂Se₃ interlayers between conductive electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8 (19), 12257–12262, DOI: 10.1021/acsami.6b00406 (*ietekmes faktors* = 7,78)
 10. J. Andzane, G. Kunakova, S. Charpentier, V. Hrkac, L. Kienle, **M. Baitimirova**, T. Bauch, F. Lombardi, D. Erts. Catalyst-free vapour-solid technique for deposition of Bi₂Te₃ and Bi₂Se₃ nanowires/nanobelts with topological insulator properties. *Nanoscale* **2015**, 7, 15935–15944, DOI: 10.1039/c5nr04574f (*ietekmes faktors* = 7,76)

Darbā neiekļautās publikācijas

11. D. Kulmatova, **M. Baitimirova**, U. Malinovskis, C.F. Chang, Y. Gu, A. Tamuleviciene, D. Erts, J. Prikulis. Photoluminescence and micro-extinction spectroscopy from zinc oxide nanorods with plasmonic nanoparticles. *Lithuanian Journal of Physics* **2021**, 61, 161-168 (*ietekmes faktors* = 0,70)
12. J. Maniks, V. Mitin, U. Kanders, V. Kovalenko, P. Nazarov, **M. Baitimirova**, R. Meija, R. Zabels, K. Kundzins, D. Erts. Deformation behavior and interfacial sliding in carbon/copper nanocomposite films deposited by high power DC magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology* **2015**, 276, 279-285, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.07.004 (*ietekmes faktors* = 2,53)
13. **M. Baitimirova**, A. Pastare, J. Katkevics, A. Viksna, J. Prikulis, D. Erts. Gold nanowire synthesis by semi-immersed nanoporous anodic aluminum oxide templates in potassium dicyanoaurate-hexacyanoferrate electrolyte.

Autores ieguldījums publikācijās:

1. Veica kvarcs/Bi₂Se₃/ZnO un grafēns/Bi₂Se₃/ZnO nanostruktūru sintēzi, veica EDX, XRD, absorbcijas un fotoluminescences spektru datu analīzi, bija viena no galvenajiem publikācijas rakstītājiem.
2. Veica Bi₂Se₃ nanolentu XRD datu apstrādi un analīzi, piedalījās publikācijas rakstīšanā.
3. Veica eksperimentus Bi₂Se₃ nanostruktūru nogulsnešanai uz CVD grafēna un vizlas, piedalījās publikācijas rakstīšanā.
4. Veica Bi₂Se₃ nanostruktūru sintēzi uz grafēna pamatnēm, veica XRD datu apstrādi un analīzi, piedalījās publikācijas rakstīšanā.
5. Veica Bi₂Se₃ nanostruktūru sintēzi uz grafēna un kvarca pamatnēm, piedalījās XRD un termoelektrisku mērījumu datu analīzē, piedalījās publikācijas rakstīšanā.
6. Veica nanolaminātu sintēzi, piedalījās XRD un Ramana spektru datu analīzē, piedalījās publikācijas rakstīšanā.
7. Veica nanolaminātu sintēzi, veica XRD, AFM, Ramana spektru datu analīzi, bija viena no galvenajiem publikācijas rakstītājiem, sagatavoja publikāciju iesniegšanai.
8. Veica eksperimentus Bi₂Se₃ nanostruktūru sintēzei uz grafēna, piedalījās SEM, TEM, AFM, datu analīzē, piedalījās termoelektrisko īpašību noteikšanas mērījumos un datu analīzē, piedalījās publikācijas rakstīšanā, sagatavoja publikāciju iesniegšanai.
9. Veica Bi₂Se₃ nanostruktūru sintēzi uz indija-alvas-oksīda, piedalījās atsevišķu nanolentu nanoelektromehānisku pārslēgšanās eksperimentu veikšanā, piedalījās publikācijas rakstīšanā.
10. Veica Bi₂Se₃ nanovadu/nanolentu sintēzi uz stikla pamatnēm, piedalījās publikācijas rakstīšanā.

Starptautiskās zinātniskās konferences - kopā 23 referāti, starp tiem nozīmīgākie:

1. **M. Baitimirova**, J. Andzane, R. Viter, M. Bechelany, D. Erts. Graphene/Bi₂Se₃/ZnO heterostructures with enhanced photoluminescence of ZnO nanolayers. 12th International conference

“Nanomaterials: Applications & Properties, IEEE NAP-2022”, 11-16 September 2022, Krakow, Poland

2. **M. Baitimirova**, J. Andzane, R. Viter, B. Fraisse, O. Graniel, M. Bechelany, D. Peckus, S. Tamulevicius, D. Erts. Structure and optical properties of Bi₂Se₃/ZnO and graphene/Bi₂Se₃/ZnO heterostructures. International conference "Nanomaterials for biosensors and biomedical applications", 2-4 July 2019, Jurmala, Latvia
3. **M. Baitimirova**, R. Viter, J. Andzane, I. Iatsunskyi, A. Ramanavicius, M. Bechelany, D. Erts. Nanolamination of graphene and ZnO in heterostructures. International conference "European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, ECASIA'17", 24-29 September, 2017, Montpellier, France
4. **M. Baitimirova**, J. Andzane, R. Poplauskas, M. Romanova, D. Erts. Graphene/Bismuth selenide heterostructures for thermoelectric applications. International conference "Trends in Nanotechnology, TNT-2017", 5-9 June, 2017, Dresden, Germany
5. **M. Baitimirova**, R. Viter, J. Andzane, I. Iatsunskyi, V. Fedorenko, A. Ramanavicius, M. Bechelany, D. Erts. Influence of graphene on crystal structure of ZnO layers in Graphene/ZnO nanolaminates. 18th International conference "Advanced Materials and Technologies". 27-31 August, 2016, Palanga, Lithuania
6. **M. Baitimirova**, R. Viter, J. Andzane, D. Erts, M. Bechelany. Fabrication and characterization of ZnO/Graphene layered structures. International Conference „EuroNanoForum-2015”, 10-12 June, 2015, Riga, Latvia
7. **M. Baitimirova**, D. Jevdokimovs, D. Erts, J. Andzane. Fabrication and properties of graphene/bismuth chalcogenide layered structures. 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies „RCBJSF-2014-FM&NT”, 29 September – 2 October, 2014, Riga, Latvia

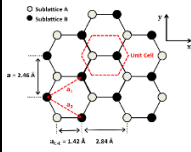
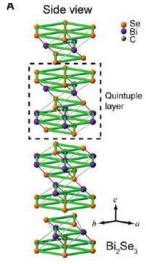
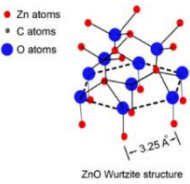
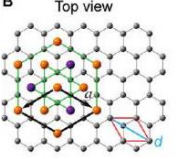
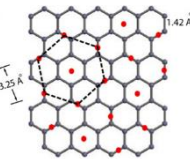
Latvijas Universitātes starptautiskās un LU Cietvielu fizikas institūta gadskārtējās konferences: attiecīgi, 12 un 4 referāti.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Grafēns, nanostrukturēts bismuta selenīds un cinka oksīds, to savstarpējā mijiedarbība heterostruktūrās

Pateicoties grafēna heksagonālai struktūrai, uz tā ir iespējama nanostrukturū augšana pēc van der Vālsa epitaksijas, ja abu materiālu kristālrežģu sakritība ir liela (kristālrežģu atšķirībai ir jābūt < 25% [12]).

1.1. tabula. Kristālrežģu parametri un to savstarpējā savietojamība [4, 9,12]

	<i>Grafēns</i>	<i>Bismuta selenīds</i>	<i>Cinka oksīds</i>
Singonija	heksagonālā	romboedriskā	heksagonālā
a = b, Å	2,46	4,14	3,25
c, Å	-	28,64	5,21
α (°)	-	90	90
β (°)	-	90	90
γ (°)	120	120	120
Attālums starp diviem atomiem, Å	1,42	-	3,25
Shematiskais attēlojums			
Savietojamība ar grafēna kristālrežģi	-		
Kristālrežģa nobīde no grafēna kristālrežģa, %	-	~2,9 %	~5 %

Vislabāk nanostruktūru sintēzei uz grafēna ir piemērots bismuta selenīds (Bi_2Se_3) – pazīstams kā viens no efektīviem TE un IR starojuma jutīgiem materiāliem, topoloģiskais dielektriķis (materiāls, kuram piemīt dielektriķa īpašības tilpumā, bet elektronu vadošās - pa tā virsmu) ar 0,3 eV aizliegto zonu. Tā kristālrežģa atšķirība no grafēna kristālrežģa ir aptuveni 2,9 % [4] (skat. 1.1. tabulā). Bi_2Se_3 nanostruktūru augšanai ir raksturīgs Vollmer-Weber jeb saliņu [13] augšanas modelis: nejaušā kārtībā uz pamatnes izvietotie nukleācijas centri aug saliņu veidā, un tad apvienojas, veidojot nepārtrauktu nanostrukturēto kārtiņu. Pamatnes materiāls, pamatnes temperatūra, nogulsņejamā materiāla plūsma u.c. faktori var ietekmēt epitaksiālu augšanu. Uz eksfoliētā daudzslāņu grafēna substrāta Bi_2Se_3 nanostruktūru sintēzē ar nogulsņēšanas metodi epitaksiālā augšana izpaužas kā attiecībā pret grafēna virsmu horizontāli orientēto nanoplāksnīšu veidošanās, pateicoties iepriekš minētajiem praktiski vienādiem grafēna un Bi_2Se_3 kristāliskajiem režģiem [4].

Cits pusvadītājs, kam ir maza (~5% [9], skat. 1.1. tabulā) kristālrežģa atšķirība no grafēna kristālrežģa ir cinka oksīds (ZnO) – pazīstams kā pusvadītājs ar platu aizliegto zonu (3,3 eV) un lielu eksitonu saites enerģiju (60 meV) [14], rezultātā tam piemīt izteiktā luminiscence jau istabas temperatūrā. Pielietojot grafēnu kā pamatni ZnO nanostruktūru hidrotermālā sintēzē, grafēns sekmēja ZnO nanostruktūru sakārtošanos nanovadu masīvā, kā arī uzlaboja ZnO UV un Vis PL un fotovadāmību [9, 15]. Ir demonstrējumi [16], kur grafēns ir veiksmīgi pielietots kā caurspīdīgs augšējais elektrods UV fotodektoros, balstītos uz ZnO nanovadu kopas. Taču iepriekš nav publicēts neviens pētījums, kur būtu izveidoti grafēns- ZnO nanolamināti un pētīta grafēna ietekme uz ZnO īpašībām (kristāliskā struktūra, PL) un otrādi – ZnO slāņu ietekme uz grafēna īpašībām (sastiepums, uzlādēšanās) šajās struktūrās.

ZnO fotojutības uzlabošanas mehānisms, apvienojot to ar grafēnu, balstās uz lādiņu pārnesei caur robežvirsmu un virsmas lādiņa potenciāla samazināšanos ZnO augšējos slāņos [16]. Pēc līdzīgā mehānisma ZnO PL uzlabošana tika detektēta kombinējot ZnO ar alumīnija oksīdu Al_2O_3 (plaša aizliegtā zona jeb ~6 eV), izveidojot $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ daudzslāņu heterostruktūras jeb nanolaminātus [17]. Turpretim ZnO kombinēšana ar šaurās aizliegtās zonas materiāliem (tādiem kā Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3) varētu dot priekšrocības pielietojumam optoelektriskās ierīcēs pateicoties fotoaktīvo lādiņu sadalīšanai Vis un IR gaismas apgabalos. Nesenie teorētiskie pētījumi [5] paredz virsmas plazmonu (SP) esamību uz topoloģiskā dielektriķa virsmas (kāds ir Bi_2Se_3). SP var izmantot ZnO UV emisijas uzlabošanā. PL palielinās pateicoties saistībai starp spinu un ierosināšanas lādiņu, kas rodas spina un momenta bloķēšanas rezultātā. Tam atbilst eksperimentālais PL uzlabojums, kas tika novērots $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ heterostruktūrām, kuros mehāniski eksfoliētās Bi_2Te_3 pārslas ar biežumu zem 200 nm novietoja uz ZnO virsmas [18].

1.2. Nanostruktūru sintēze ar nogulsņēšanas metodēm

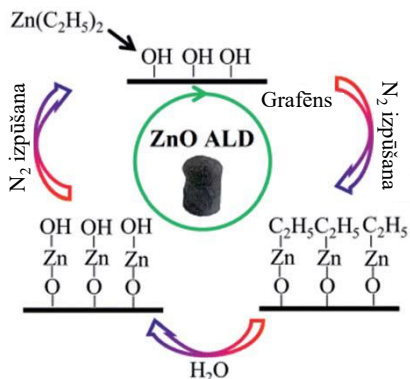
Grafēna sintēzes ar ķīmisko tvaiku nogulsņēšanas metodi (CVD) ar sekojošo pārvešanu uz citam virsmām pamatā ir ogļūdeņražu gāzes (visbiežāk metāna, retāk – acetilēna, heksāna) sadalīšana par ūdeņradi un tīru oglekli augstā temperatūrā pārējas metāla klātienē [19]. Vienslāņa grafēna iegūšanai kā pamatni un katalizatoru izmanto vara foliju. Oglekļa-metāla cietajam šķīdumam atdzīstot, ogleklis izgulsņējas uz katalizatora virsmas, veidojot grafēna struktūru.

Pēc sintēzes grafēns ir sasaistīts ar vara pamatni. Lai atbrīvotos no pamatnes, veic pārvešanas procedūru, kurā grafēnu sākumā pārklāj ar polimēra kārtu (visbiežāk – ar poli(metilmetakrilātu) jeb PMMA), kas darbojas kā balsts grafēna pārklājumam, kad vara pamatne tiks nokodināta. Vara kodināšanas sākumposmā izmanto atšķaidītu slāpekļskābi, jo ar to oksidēšanas-reducēšanas reakcija notiek ātri, kas dod iespēju ātri nošķīdināt biežāku vara kārtu. Taču pilnīgai vara pamatnes nokodināšanai slāpekļskābi neizmanto, jo reakcijas rezultātā izveidotie slāpekļa monoksīda gāzes burbuļi var saplaisāt grafēnu. Tālākai kodināšanai izmanto mazāk agresīvus reaģentus, tādus kā dzelzs (III) hlorīds. Tas efektīvi šķīdina varu, neveidojot gāzveida un cietus reakcijas produktus [20]. Pēc pamatnes nokodināšanas, grafēna/PMMA paraugus pārnes uz mērķa substrāta, nožāvē. Tad no PMMA kārtiņas atbrīvojas to izšķīdinot ar acetonu un atlikumus sadedzinot 400 °C argona un ūdeņraža gāzu maisījumā [21].

Fizikālā tvaiku nogulsņēšana (PVD) ir viena no vienkāršākām nanostruktūru sintēzes metodēm. Tās pamatā ir cietvielas iztvaikošana augstā temperatūrā zemā spiediena apstākļos un tās desublimācija uz substrāta noteiktā zemākā temperatūras apgabalā, veidojot nanostruktūras. Bi₂Se₃ nanostruktūru sintēzes gadījumā kā izejmateriāls visbiežāk tiek izmantots 99,999% Bi₂Se₃ pulveris vai kristāli. Sintēzes procesā izmanto konstanto inertās gāzes plūsmu, lai pārnestu izejmateriāla tvaikus no iztvaikošanas apgabala uz nogulsņēšanas apgabalu, kurā novietots substrāts. Sasniedzot substrātu, kuram ir zemāka temperatūra, tvaikos veidojas pārsātinājums, kā rezultātā notiek materiāla izgulsņēšana uz substrāta, nanostruktūru nukleācija un augšana.

Kā pamatni PVD sintēzei parasti izmanto kvarcu, jo tas ir ideāls substrāts priekš optiskiem, elektriskiem un termoelektriskiem mērījumiem pateicoties tā optiskai caurlaidībai, zemai siltumvadītspējai un elektrību nevadošām īpašībām. Kvarcu aizvieto arī ar stiklu kā lētāko alternatīvu ar līdzīgām īpašībām. Nanostruktūras var sintezēt arī uz vizlas un silīcija pamatnēm. Sintēzes procesā, izmantojot konstanto inertās gāzes plūsmu, uz šādām pamatnēm nogulsņējas nanostruktūru maisījums no nanovadiem, nanolentēm un individuālām nanoplāksnītēm [22]. Bi₂Se₃ nanolentu/nanovadu sintēzei var pielietot zelta vai titāna oksīda nanodaļiņas [23, 24], kas darbosies kā nukleācijas centri Bi₂Se₃ nanostruktūru augšanai. Tomēr šādas struktūras saturēs piesārņojumu no izmantotiem katalizatoriem.

Atomāro slāņu nogulsnešanas (ALD) metode ir balstīta uz secīgām, pašierobežojošām reakcijām no gāzes fāzes, kuras kontrolēti norisinās uz virsmas. Ar šo metodi nanostruktūru sintēze notiek pa vienam atomāram slānim, kas ļauj augšanas mehānismu kontrolēt nanomērogā, kā rezultātā tiek iegūtas augstas kvalitātes plānas kārtiņas ar precīzu biezumu un vienmērīgu pārklājumu, kas ideāli klāj jebkuras morfoloģijas substrāta virsmu [25].



1.1. att. ZnO nanostruktūru nogulsnešanas mehānisms, sintezējot ar atomāro slāņu nogulsnešanas metodi [26]

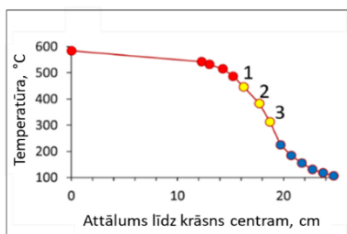
ZnO nanostruktūru ALD sintēzē substrāts tiek secīgi apstrādāts ar dietilcinku $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ un ūdens tvaikiem (1.1. att.), reaģentu atlikumus izvadot ar inerto gāzi pirms nākamā reaģenta ievadišanas. Parasti ALD sintēzes procesā izmanto oksīdu virsmas, kuras tipiski ir pārklātas ar hidroksilgrupām (piem., Si/SiO₂). Pirmajā ALD solī dietilcinka $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ molekulas (kā Zn avots) adsorbējas uz substrāta virsmas, reaģējot ar OH-grupām. Hemisorbcijas rezultātā veidojas O-Zn saites un atbrīvojas etāns C_2H_6 kā reakcijas produkts. Ideālā gadījumā pēc 1. soļa visas OH-grupas uz substrāta virsmas ir izreaģējušas un satur $-(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ galu. Pēc tam, kad dietilcinka molekulu pārpalikums ir aizvākts prom, tiek padots ūdens – sintēzes reakcijas otrais reaģents (3. solis). Tas reaģē ar $-(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ galiem, kas adsorbēti uz virsmas, atbrīvojot C_2H_6 molekulas un veidojot nākamās $-\text{OH}$ grupas uz substrāta virsmas. Pēc H_2O pārpalikuma un reakcijas blakusproduktu aizvākšanas, ALD ciklu atkārto, tādējādi audzējot ZnO kārtiņu ar nepieciešamo biezumu [26]. Parasti pēc viena ALD cikla veidojas 2,5 Å bieza ZnO monoslāņa kārtiņa [27].

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Nanostruktūru sintēze

Nanostruktūru veidošanai grafēns tika sintezēts ar ķīmisko tvaiku nogulsnešanas metodi CVD First Nano Easy tube 101 reaktorā (LU Ķīmiskās fizikas institūts, Latvija) uz elektroķīmiski nopulēta vara substrāta (GoodFellow, 99,9%), tad pārnesot to uz kvarca pamatnēm vai uz nanostruktūrām, izmantojot uz polimēra balstīto pārvešanas procedūru [21, 28-29].

Bi_2Se_3 nanostruktūras tika sintezētas ar PVD metodi uz nevadošām (kvarcs, stikls, AAO) un vadošām (grafēns, ITO) pamatnēm. Bi_2Se_3 izejmateriālu (99,999%, „Sigma-Aldrich”) karsēja augsttemperatūras vakuumkrāsnī GSL-1100X, MTI Corp (LU Ķīmiskās fizikas institūts, Latvija) 15 min $585\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā, vakuumā, ar sākotnējo spiedienu 200 mTorr. Augstās temperatūras ietekmē izejmateriāla Bi_2Se_3 tvaiki difundēja uz substrāta, novietota kvarca caurules 330-380 $^\circ\text{C}$ temperatūras apgabalā, kur tie desublimējās (skat. temperatūras sadalījumu uz substrāta sintēzes laikā 2.1. attēlā). Krāsnij atdziestot līdz $535\text{ }^\circ\text{C}$, tika pielietota N_2 nesējgāzes plūsma (35 Torr) līdz krāsns atdziest līdz $470\text{ }^\circ\text{C}$. Priekš salīdzināšanai Bi_2Se_3 nanostruktūras tika sintezētas ar šo pašu metodi, bet bez N_2 gāzes plūsmas (sintēzes process no sākuma līdz beigām norisinājās vakuumā, zema spiediena apstākļos).



2.1. att. Temperatūras sadalījums vakuumkrāsnī caurulē (dzeltenie punkti ir attiecināti uz temperatūru uz substrāta): 1) $445\text{ }^\circ\text{C}$, 2) $380\text{ }^\circ\text{C}$, 3) $310\text{ }^\circ\text{C}$

G/ZnO nanolaminātu un $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūru uz kvarca un grafēna veidošanai ZnO plānas kārtiņas ar dažādu biezumu (no 10 līdz 100 nm) tika sintezētas ar atomāro slāņu nogulsnešanas metodi uz sagatavotām grafēna un Bi_2Se_3 nanostruktūrām un salīdzināšanai – uz p-dopētām Si pamatnēm ((100), Sir-Mat), izmantojot pašizgatavoto ALD reaktoru (Monpeljē Universitātes Eiropas membrānu institūts, Francija) pēc sintēzes parametriem kā iepriekš sintezētām un pētītām ALD ZnO plānām kārtiņām [27]. Dietilcinku (95%, STREM Chemicals Inc.) izmantoja kā cinka avotu un ūdeni – kā oksidētāju. ZnO kārtiņas audzēja ar ātrumu $0,2\text{ nm/cikls}$ $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā.

2.2. Nanostruktūru raksturošanas metodes

Sintezēto nanostruktūru morfoloģijas novērtēšanai un ķīmisko elementu sastāva noteikšanai tika izmantots skenējošais elektronu mikroskops (SEM) Hitachi S4800 ar enerģijas dispersās rentgenspektroskopijas (EDX) detektoru Bruker Nano XFlash 5010 (LU Ķīmiskās fizikas institūts, Latvija).

Kristāliskās struktūras un nanoslāņu biezuma noteikšanai, kā arī materiālu savstarpējās difūzijas novērtēšanai slāņainās struktūrās, paraugi tika analizēti ar augstizšķirtspējas transmisijas elektronu mikroskopiem – Fei Tecnai CF20 (200 kv), kas aprīkots ar EDX detektoru EDAX (LU Cietvielu fizikas institūts, Latvija), Jeol ARM 200F (200 kV) (NanoBioMedicīnas centrs, Polija) un Fei Titan (300 kV), kas aprīkots ar EDX detektoru EDAX (Los Alamos Nacionālā laboratorija, ASV). Individuālas nanostruktūras mehāniski pārnesa uz TEM sietiņiem, kas pārklāti ar oglekli. Slāņainu nanostruktūru šķērsriezuma TEM attēlu iegūšanai, no paraugiem izgriezta analizējamo apgabalu ar fokusēto jonu kūli (FIB) Jeol JIB-4000 (NanoBioMedicīnas centrs, Polija) vai Thermo Fisher Scientific Scios 2 Dual Beam SEM/FIB (Los Alamos Nacionālā laboratorija, ASV), to nostiprināja uz pusēm sagriezta Cu TEM sietiņa un tālāk nofrēzēja ar Ga⁺ staru.

Kristāliskā struktūra tika pētīta izmantojot pulvera rentgendifraktometru Bruker D5000 ar Cu K α starojumu un PANalytical X^oPert MRD ar Cu K α starojumu mazo leņķu režīmā (abi atrodas Eiropas membrānu institūtā, Francijā).

Bi₂Se₃ nanostrukturēto pārklājumu virsmas morfoloģijas raksturošanai izmantoja atomspēka mikroskopu (AFM) Asylum Research MFP-3D (LU Ķīmiskās fizikas institūts, Latvija) ar Olympus AC160TS AFM adatām. Nanostruktūru noliekšanas leņķus attiecībā pret pamatnes virsmu bija iespējams noteikt maksimāli līdz 65° [30], kas saistīts ar AFM adatas formas ierobežojumiem.

2.3. Slāņainu nanostruktūru elektrovadošo, termoelektrisku un optisko īpašību raksturošanas metodes

Nanostrukturētiem pārklājumiem elektrovadošās īpašības noteica, izmantojot pikoampērmētru/sprieguma avotu Keithley 6430 (LU Ķīmiskās fizikas institūts).

Termoelektriskos mērījumus veica istabas temperatūrā, izmantojot uz Peltjē elementa balstīto mērīšanas iekārtu, kas kalibrēta 295-320 K temperatūras diapazonam ar standarta references materiālu 3451 (NIST) Zēbeka koeficienta noteikšanai zemās temperatūrās (10-390K) (LU Ķīmiskās fizikas institūts). Termoelektriskās reakcijas uz IR starojumu noteikšanai uz paraugiem 3 min spīdināja IR diodi (940 nm, 0,1 W/cm², apstarošanas punkta diametrs 6 mm). Nanostruktūru ģenerēto spriegumu detektēja ar voltmetru HP34401A, kas savienots ar datoru.

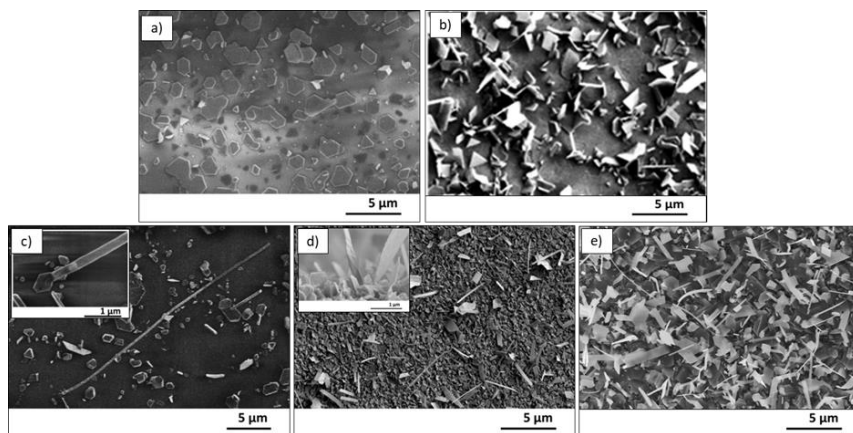
Optiskās īpašības noteica ar Ramana spektroskopiju, izmantojot Ramana spektrometru Witek ALFA300R ar 532 nm ierosināšanas viļņu garumu (Valsts zinātniskais institūts, fizikālo zinātņu un tehnoloģijas centrs, Lietuva). UV-Vis atstarošanas/caurlaidības spektrus uzņēma ar UV-Vis atstarošanas spektrometru Shimadzu UV-3600 (Valsts zinātniskais institūts, fizikālo zinātņu un tehnoloģijas centrs, Lietuva) un optiskās šķiedras spektrometru Ocean Optics HR2000+ (LU Atomfizikas un spektroskopijas institūts, Latvija). PL spektrus uzņēma 340-775 nm viļņu garuma diapazonā, izmantojot PL mērīšanas spektrometru Edinburg Instruments FLS 980 ar Xe lampu, centrētu 280 nm viļņu garumā (State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, Lietuva) un optiskās šķiedras spektrometru Ocean Optics HR2000+ ar slāpekļa lāzeri ar ierosināšanas starojumu pie 266 nm viļņa garuma (LU Atomfizikas un spektroskopijas institūts, Latvija). Iegūtos PL spektrus sadalīja komponentēs, izmantojot datorprogrammu MagicPlot 2.7.1.0 un aproksimējot Gausa formas komponentes, kuru joslas maksimumu pozīcijas turēja nemainīgus robežās $\pm 0,02$ eV un pusplatumu $\pm 0,03$ eV.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Grafēns/ Bi_2Se_3 slāņainas nanostrukturās pielietojumiem termoelektriskās ierīcēs

3.1.1. Bi_2Se_3 nanostrukturū sintēze un to morfoloģija uz dažādām pamatnēm *Šīs nodaļas pētījuma rezultāti ir aprakstīti 2., 4., 9. un 10. rakstā.*

Nanostrukturū sintēzē ir liela nozīme pamatnei, uz kuras tās tiek sintezētas. Atkarībā no pamatnes veida var mainīt nanomateriālu morfoloģiju un īpašības. Līdz ar to pirms slāņainu nanostrukturū sintēzes ir nepieciešamas izpētīt Bi_2Se_3 nanostrukturū augšanas procesus ar bezkatalizatora fizikālo tvaiku nogulsņēšanas metodi uz dažādām pamatnēm.



3.1. att. SEM attēli nanostrukturētām Bi_2Se_3 uz dažādām pamatnēm: nanoplāksnītes uz kvarca/stikla (a), nanostrukturēts pārklājums uz kvarca/stikla, veidots no saaugušām nanoplāksnītēm, orientētām dažādos leņķos attiecībā pret pamatni (b), nanolentes, kas iegūtas uz kvarca (c), indija-alvas-oksīda (d) un anodizētā alumīnija oksīda (e)

Bi_2Se_3 nanostrukturū, sintezēto ar bezkatalizatora PVD metodi uz dažādām pamatnēm (stikls, kvarcs ITO, AAO), SEM attēli ir parādīti 3.1. attēlā. Uz stikla un nepasivētā kausētā kvarca pamatnēm sintēzes procesā veidojas Bi_2Se_3 nanoplāksnītes (150-200 nm biezas, 0,5-2,5 μm platas), orientētas dažādos leņķos pret pamatnes virsmu, kuras, saaugot kopā, veido nepārtraukto nanostrukturētu pārklājumu (skat. 3.1.a, b att.). Šādas stikla un kvarca pamatnes satur nepiesātinātās saites struktūrā, kas veicina dažādos virzienos orientētu nanoplāksnīšu veidošanos. Ja sintēzes procesā noteiktā temperatūru intervālā krāsns atdzišanas laikā tiek izmantota nesējgāzes plūsma, kas strauji palielina Bi_2Se_3 tvaiku koncentrāciju uz pamatnes, tādējādi izjaucot nanoplāksnīšu simetriju, tiek sekmēta augšana tikai vienā noteiktā virzienā un, attiecīgi, brīvi-

stāvošo, līdz pat 50 μm garo nanolentu (vidējs blīvums ir apm. 2 gab/1000 μm^2) augšana. Sintēzes procesā sākotnēji izveidotās horizontāli orientētās nanoplāksnītes kalpo par nanolentu nukleācijas centriem (skat. 3.1.c, ielīme).

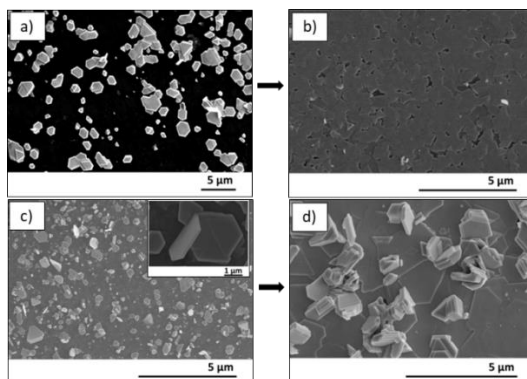
Uz ITO stikla, līdzīgi kvarca/stikla pamatnēm, nesējgāzes plūsmas izmantošana noteiktā temperatūru intervālā krāsns atdzišanas procesā sekmē nanolentu un atsevišķu nanoplāksnīšu, orientētu dažādos leņķos attiecībā pret pamatni, augšanu (skat 3.1.d att.). Uz ITO pamatnes alvas klātie darbojas kā katalizators Bi_2Se_3 nanostruktūru augšanai, līdzīgi Bi_2Te_3 nanolentu augšanai ar fizikālu tvaiku nogulsnešanu, izmantojot kā katalizatoru titāna oksīda nodaļiņas [24], zelta nodaļiņas [31] vai ZnTe nanovadu augšanai uz fluora-dopētā alvas oksīda (FTO) substrātiem [32]. Salīdzinot ar bezkatalizatora sintēzes procesu uz stikla/kvarca pamatnēm, katalizatora (ITO pamatnes) klātbūtnes ietekmē Bi_2Se_3 nanolentu vidējais blīvums ir palielinājies aptuveni 2 reizes, t.i. to vidējais blīvums ir apm. 5 gab/1000 μm^2 .

Bi_2Se_3 nanolentu sintēzei ar bezkatalizatora metodi piemērotāks ir AAO substrāts. Uz tā iegūto nanolentu blīvums vidēji ir 20 gab/1000 μm^2 , kas ir, attiecīgi, ~ 10 un ~ 4 reizes lielāks par iegūto uz stikla/kvarca un ITO pamatnēm (skat. 3.1.e att.). AAO sakārtotās porainās struktūras liels virsmas raupjums un piltuvveida poru atveres kalpo par Bi_2Se_3 dažādos leņķos orientētu nanoplāksnīšu veidošanos, no kurām Bi_2Se_3 nanolentu augšana notiek pēc mehānisma kā uz stikla pamatnēm, t.i. no neheksagonālās formas nanoplāksnītēm vai no nesakārtotu nanoplāksnīšu kopas. Uz AAO iegūto nanolentu garums ir līdz 20 μm , platums variē no 100 līdz 600 nm.

3.1.2. Bi_2Se_3 nanostruktūru sintēze uz grafēna

Šīs nodaļas pētījuma rezultāti ir aprakstīti 3., 4. un 8. rakstā.

Uz grafēna sintezēto individuālu Bi_2Se_3 nanostruktūru un nanostrukturēto pārklājumu SEM attēli ir parādīti 3.2. attēlā. Pateicoties grafēna un Bi_2Se_3 kristālrežģu lielai sakritībai un tam, ka grafēna pamatne nesatur nepiesātinātās saites, uz grafēna Bi_2Se_3 nanostruktūru augšana notiek epitaksiāli: veidojas horizontāli orientētas nanoplāksnītes (0,5-3 μm platas), kurām saaugot kopā veidojas nepārtraukts nanostrukturēts pārklājums ar biezumu 150-300 nm (skat. 3.2.a, b att.). Šādus pārklājumus, kas veidoti no saaugušām horizontāli orientētām nanoplāksnītēm, nav iespējams iegūt uz nepasivētā kausētā kvarca un stikla pamatnēm to struktūrās esošo ķīmisko defektu klātiešanas dēļ [33].



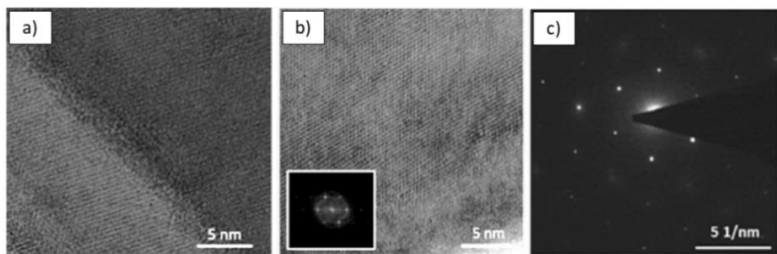
3.2.att. SEM attēli Bi_2Se_3 nanostrukturām, sintezētām uz grafēna: individuālās horizontāli orientētas (a) un individuālās dažādos virzienos pret pamatni orientētas (c) nanoplāksnītes, un attiecīgie nanostrukturētie pārklājumi (b) un (d), kas veidojas saaugot nanoplāksnītēm

Sintēzes procesā nesējgāzes plūsmas izmantošana noteiktā temperatūru intervālā krāsns atdzišanas posmā ierosina ātru iztvaikotā izejas materiāla koncentrācijas pieaugumu nogulsnešanas vietā, tādā veidā apgrūtinot nanoplāksnīšu horizontālo augšanu un sekmējot dažādos virzienos pret pamatni orientētu nanoplāksnīšu veidošanos uz sākotnēji izveidotu horizontāli orientētu nanoplāksnīšu malām (skat. 3.2.c att.). Ja sintēzē tiek izmantots lielāks izejas materiāla daudzums, notiek nanostrukturētā 100-200 nm bieza pārklājuma augšana, veidota no dažādos leņķos attiecībā pret pamatnes virsmu orientētām saaugušām nanoplāksnītēm (skat. 3.2.d. att.). Atsevišķu dažādos leņķos orientētu individuālu Bi_2Se_3 nanoplāksnīšu blīvums uz grafēna ir apm. $15 \cdot 10^4$ gab/mm², un pārklājumā - $(25-40) \cdot 10^4$ gab/mm².

Atšķirībā no stikla/kvarca pamatnēm, kad nesējgāzes ietekmē iespējams sintezēt nanolentes, uz grafēna vienvirziena nanostrukturēto augšana un nanolentēm līdzīgu struktūru veidošanās tiek kavēta grafēna augstās termiskās vadītspējas dēļ.

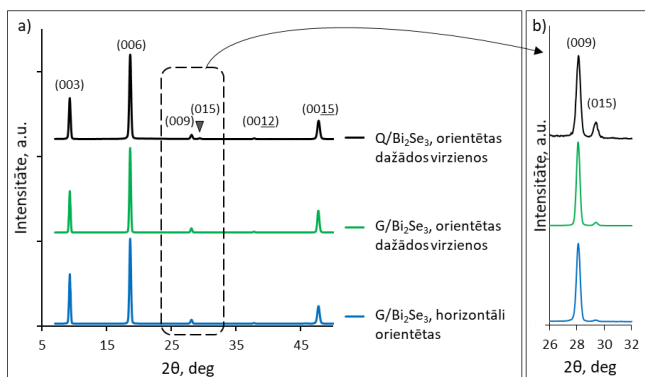
No Bi_2Se_3 nehorizontāli orientēto nanoplāksnīšu, kas pārnestas uz vara TEM sietiņiem, EDX spektra aprēķinātā Bi:Se atomāro masas procentu attiecība pēc K_M un K_L līniju intensitātēm ir 40:60 at% attiecīgi, kas atbilst stehiometriskajam Bi_2Se_3 savienojumam.

Uz grafēna substrātiem iegūto Bi_2Se_3 nanoplāksnīšu augstas izšķirtspējas TEM attēli (skat. 3.3.att.) parāda, ka nanoplāksnītes ir monokristāliskās un to virsma ir pārklāta ar dabisko oksīda amorfo kārtiņu, kas veidojas Bi_2Se_3 oksidējoties apkārtējā vidē [34]. Bi_2Se_3 nanoplāksnīšu monokristāliskumu apstiprināja ideāli simetriskais heksagonālais punktu modelis, kas iegūts ātrās Furjē transformācijas (FFT) attēlā (skat. 3.3.b, ielīme att.) un iezīmētā lauka elektronu difrakcijas (SAED) attēlā (skat. 3.3.c att.).



3.3. att. Augstas izšķirtspējas TEM attēli Bi_2Se_3 nanoplāksnītēm, sintezētām uz grafēna: nanoplāksnītes mala ar izteiktām terasēm ar slāņainu struktūru (a), nanoplāksnītes monokristāliskā struktūra un tai atbilstošais FFT attēls (b) un SAED attēls (c)

No SAED un FFT attēliem aprēķinātais starpplakņu attālums nanoplāksnītei, noņemtajai no grafēna pamatnes, ir $3,5 \pm 0,1 \text{ \AA}$, kas atbilst stehiometriskā Bi_2Se_3 ar rombisku singoniju un kristālrežģa konstantēm $a \sim 4,140 \text{ \AA}$ un $c \sim 28,636 \text{ \AA}$ [35, 36] (101) kristalografiskai plaknei.

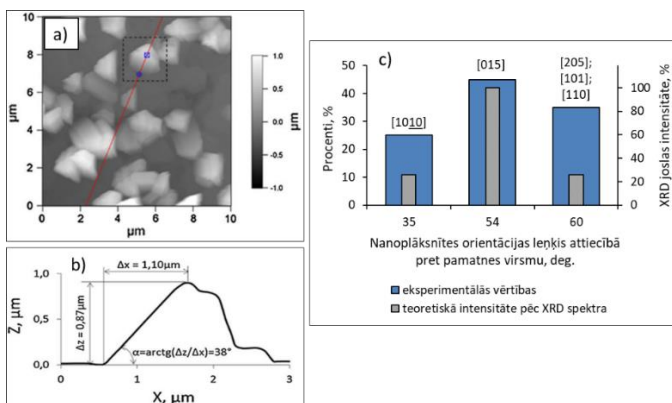


3.4. att. Rentgendifraktogrammas Bi_2Se_3 nanostrukturētiem pārklājumiem, veidotiem no saaugušām nanoplāksnītēm, orientētām dažādos leņķos attiecībā pret grafēna (G) un kvarca (Q) pamatņu virsmu: a) pilnais spektru apgabals, b) spektru palielinājums

Savukārt, dati no rentgendifraktogrammām, uzņemtām dažādiem pēc morfoloģijas Bi_2Se_3 pārklājumiem uz grafēna - veidots no horizontāli orientētām nanoplāksnītēm, uz grafēna un kvarca – veidots no nanoplāksnītēm, kas orientētas dažādos leņķos pret pamatni, norāda uz Bi_2Se_3 nanostrukturū augšanu pārsvarā $[00l]$ virzienā, jeb paralēli substrāta virsmai (skat. 3.4. att.). Atšķirības ir novērotas mazāk intensīvā (015) plaknes (2θ pozīcija ir $29,38^\circ$ [35]) refleksa intensitātē: tā vislielākā ir pārklājumam uz kvarca, un pakāpeniski samazinās pārklājumam uz grafēna, kas veidots no dažādos leņķos orientētām plāksnītēm, un uz grafēna, kas veidots no horizontāli saaugušām plāksnītēm

(skat. 3.4.b att.). Šāds sadalījums sakrīt ar SEM attēlos redzamo lielāku dažādos leņķos orientēto nanoplāksnīšu īpatsvaru nanostrukturētā pārklājumā uz kvarca, salīdzinot ar pārklājumu uz grafēna, kas veidots no saaugušām horizontāli orientētām nanoplāksnītēm (skat. 3.1.b un 3.2.b, d att.).

Atsevišķu nehorizontāli orientēto nanoplāksnīšu orientācijas leņķi Bi_2Se_3 pārklājumam uz grafēna tika noteikti pēc mērījumiem ar AFM (skat. 3.5.a,b att.) un salīdzināti ar stehiometriskā Bi_2Se_3 kristalografisku plakņu orientācijas leņķiem, aprēķinātiem attiecībā pret (001) kristalografisko plakni. Ņemot vērā $\pm 5^\circ$ mērījuma precizitāti, jo kopā saaugušas horizontāli orientētas nanoplāksnītes varētu būt ne līdz galam orientētas paralēli grafēna substrāta virsmai (piem., var būt orientētas ap $5\text{-}15^\circ$ leņķi), un pieņemot, ka nehorizontāli orientētu nanoplāksnīšu augšana notiek galvenajos Bi_2Se_3 kristalografiskajos virzienos, no orientācijas leņķu histogrammas sadalījuma (skat. 3.7.c att.) tika secināts: 45% no nanoplāksnītēm aug $54^\circ \pm 5^\circ$ attiecībā pret grafēna virsmu, kas varētu būt attiecināts uz [015] augšanas virzienu, bet 30% no nanoplāksnītēm ir orientētas leņķī $>65^\circ$. AFM mērījumu kļūdu robežās nanoplāksnīšu orientēto leņķī $>65^\circ$ augšanas virziens var būt attiecināts uz vairākiem virzieniem ([205], [101] un [110] ar orientācijas leņķiem 70° , 82° un 90° attiecīgi), kurus precīzāk ar šo metodi nevar identificēt. Pārējo 25% nehorizontāli orientētu nanoplāksnīšu orientācijas leņķi ir $35^\circ \pm 5^\circ$, kas varētu atbilst [1010] augšanas virzienam. Pret grafēna pamatni nehorizontāli orientēto Bi_2Se_3 nanoplāksnīšu augšanas virziens [015], kas noteikts eksperimentāli no AFM attēliem, sakrīt ar virzienu, kas noteikts no XRD datiem.

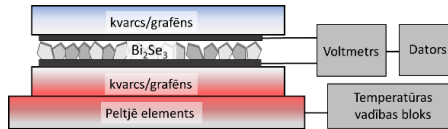


3.5. att. (a) AFM attēls Bi_2Se_3 nanostrukturētā pārklājumā, veidotā no dažādos virzienos orientētam saaugušām nanoplāksnītēm uz grafēna substrāta; (b) nanoplāksnītes augstuma profils un orientācijas leņķa aprēķināšanas piemērs; (c) attiecībā pret substrāta virsmu nehorizontāli orientētu nanoplāksnīšu orientācijas leņķu histogramma (virs stabiņiem ir norādīti iespējamie nanoplāksnīšu augšanas virzieni, kas pieņemti pēc rentgendifraktogrammas)

3.1.3. Grafēns/ Bi_2Se_3 slāņainu nanostrukturū elektrovedošās un termoelektriskās īpašības

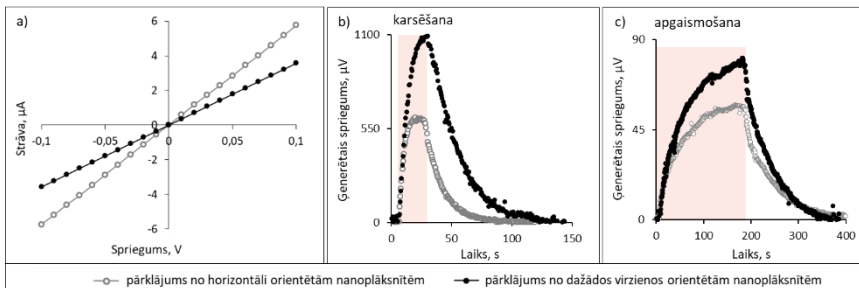
Šīs nodaļas pētījuma rezultāti ir aprakstīti 5. un 8. rakstā.

$\text{G}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ nanostrukturētu pārklājumu raksturošanai tika veidotas slāņainas $\text{G}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{G}$ struktūras, virs Bi_2Se_3 kārtiņas uzliekot uz kvarca pamatnes pārnestu grafēna monoslāni. Tādējādi Bi_2Se_3 nanostrukturās tika novietotas starp diviem grafēna monoslāņiem, kuri kalpoja kā elektrodi (skat. 3.6. att.). Šo slāņaino struktūru elektriskās un termoelektriskās īpašības tika noteiktas, mērījumus veicot *perpendikulāri plaknei*.



3.6. att. Grafēns/ Bi_2Se_3 /grafēns slāņainas struktūras elektrisko un termoelektrisko mērījumu sistēmas shematiskais attēlojums

Izveidoto slāņainu $\text{G}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{G}$ struktūru iegūtās voltamperlīknes ir lineāras (skat. 3.7.a att), kas, neskatoties, ka viens kontakts ar grafēnu ir veidots mehāniski satuvinot virsmas, norāda uz labiem izveidotiem omiskiem kontaktiem starp grafēna slāņiem un Bi_2Se_3 nanostrukturētiem pārklājumiem. Savukārt, no voltamperlīknēm ir redzams, ka elektriskā vadītspēja saaugušajām Bi_2Se_3 nanoplāksnītēm, kas orientētas dažādos virzienos pret grafēna pamatnes virsmu, ir zemāka nekā tām, kas orientētas horizontāli. Tas varētu būt skaidrojams ar to, ka izveidotajā mehāniskajā kontaktā elektriskā kontaktā dominē nehorizontāli orientētas nanoplāksnītes ar grafēna slāņiem, kā rezultātā samazinās kontakta laukums salīdzinot ar mehāniskā kontakta laukumiem starp grafēnu un horizontāli orientētām nanoplāksnītēm.



3.7. att. Voltampērīknes (a) un termoelektriskā sprieguma līknes, pieliekot temperatūras gradientu (b) un iedarbojoties ar infrasarkano starojumu (c), grafēns/ Bi_2Se_3 /grafēns slāņainām struktūrām, kas veidotas no saaugušām horizontāli un dažādos leņķos attiecībā pret substrāta virsmu orientētām Bi_2Se_3 nanoplāksnītēm

Slāņainu G/Bi₂Se₃/G struktūru ģenerētais spriegums, struktūras aptuveni uz 20 s pakļaujot 16 °C temperatūras gradientam (attēlots kā taisnstūris 3.7.b att.), ir gandrīz 2 reizes lielāks (1100 μV) pārklājumam, kas veidots no dažādos virzienos orientētām nanoplāksnītēm, nekā pārklājumam, kas veidots no horizontāli orientētām nanoplāksnītēm (600 μV). Līdzīgi termoelektriskajai reakcijai uz tiešo termisko iedarbību, dažādos virzienos orientētas Bi₂Se₃ struktūras uzrādīja ap 1,5 reizu intensīvāku reakciju uz IR starojumu nekā horizontāli orientētas Bi₂Se₃ struktūras (skat. 3.7.c att), t.i. 80 μV un 55 μV attiecīgi. Tādējādi G/Bi₂Se₃/G slāņainu struktūru, kas veidotas no dažādos virzienos orientētām nanoplāksnītēm, būtiskā termoelektriskā efektivitāte un intensīvākā atbildes reakcija uz IR starojumu pierāda šādu slāņaino struktūru lielāku efektivitāti pielietojumiem termoelektriskās ierīcēs un IR sensoros.

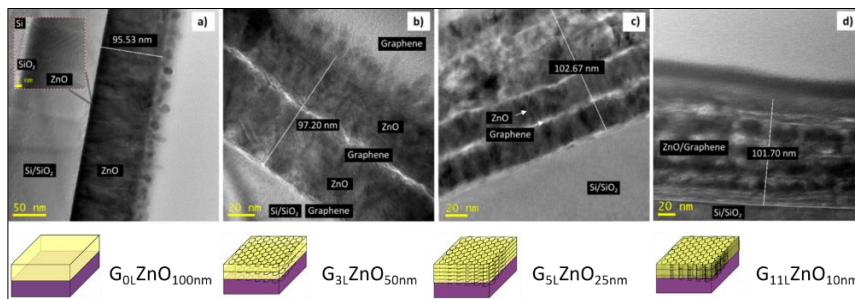
3.2. Grafēns/ZnO nanolamināti pielietojumiem sensoros

3.2.1. Grafēns/ZnO nanolaminātu struktūra

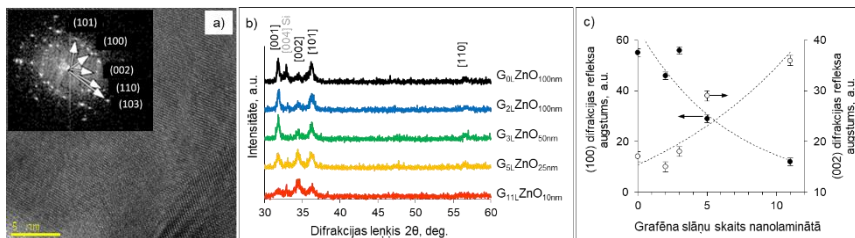
Šis nodaļas pētījuma rezultāti ir aprakstīti 6. un 7. rakstā.

Izveidotie G/ZnO nanolamināti ar grafēna un dažāda biezuma ZnO starpslāņiem (no 10 līdz 100 nm) tālāk tekstā tiek apzīmēti ar formulu $G_{x,L}ZnO_{y,nm}$, kur x atbilst grafēna slāņu (L) skaitam nanolaminātā un y – individuālā ZnO slāņa biezumam nanometros.

G/ZnO nanolaminātu augstas izšķirtspējas TEM attēli parādīja, ka ir realizēta secīga grafēna un ZnO slāņu maiņa (skat. 3.8. att.). Katrā analizējamā nanostrukturā individuālo ZnO starpslāņu biezums ir konstants un atkātojams, un kopējās biezums ir ap 100 nm.



3.8. att. Nanolaminātu šķersgriezumu augstas izšķirtspējas TEM attēli: a) ZnO slānis uz Si virsmas jeb $G_{0L}ZnO_{100nm}$, b) $G_{3L}ZnO_{50nm}$, c) $G_{5L}ZnO_{25nm}$, d) $G_{11L}ZnO_{10nm}$

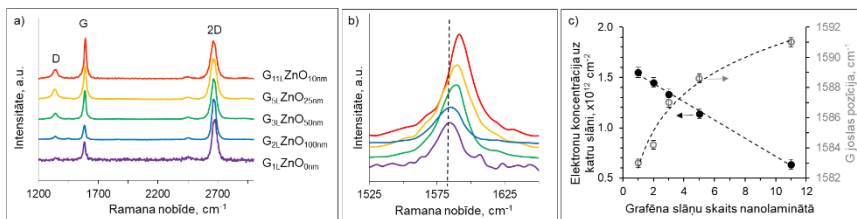


3.9. att. Augstas izšķirtspējas TEM attēls ZnO starpslānim $G_{11L}ZnO_{10nm}$ nanolaminātā (a) un tā FFT attēls (ielīme). Rentgendifraktogrammas ZnO plānai kārtiņai un grafēns/ZnO nanolaminātiem (b) un liknes, kas parāda difrakcijas refleksu (100) plaknei (pamata y-ass) un (002) plaknes (sekundārā y-ass) intensitātes maiņu atkarībā no grafēna slāņu skaita grafēns/ZnO nanolaminātā (c)

Pēc TEM FFT attēla ZnO starpslānim nanolaminātos noteiktās (100), (002), (101), (110) un (103) kristāloģrafiskās plaknes norāda uz to polikristāliskumu (skat. 3.9.a att.). Līdzīgus datus par kristāloģrafiskām plaknēm uzrādīja arī XRD ainās (skat. 3.9.b att.). No rentgendifraktogrammām aprēķinātās ZnO kristālrežģa parametri ir $a = 0,325$ nm un $c = 0,519$ nm, kas labi sakrīt ar ZnO kristālrežģa parametriem ($a = 0,325$ nm un $c = 0,521$ nm [37]).

Pretstatā ZnO plānām kārtiņām, sintezētām ar ALD uz Si/SiO₂ pamatnēm [27], un Al₂O₃/ZnO nanolaminātiem [17], kuros augšanas pāreja no amorfā uz kristālisko tika novērota ZnO slāņiem ar biezumiem lielākiem par 25 un 10 nm attiecīgi, iegūtajos G/ZnO nanolaminātos pat 10 nm biežām ZnO kārtiņām novērojama kristāliskā struktūra (skat. XRD un TEM datus $G_{11L}ZnO_{10nm}$ 3.9.a, b att.). Pēc difrakcijas refleksu intensitātēm nanolaminātu XRD ainās (skat. 3.9.a, b att.) var redzēt, ka 10 un 25 nm biežiem ZnO starpslāņiem dominē [002] augšanas virziens, kas varētu būt saistīts ar ļoti līdzīgiem grafēna un ZnO kristālrežģiem (to režģu parametru starpība ir <5% [9]) un ka uz grafēna pamatnes veidojas ZnO pārejas kristāliskais slānis ar [002] augšanas virzienu. Šie rezultāti parāda grafēna substrāta priekšrocību gadījumos, kad ir nepieciešamas kristāliskas ZnO plānās kārtiņas.

Lai novērtētu iespējamo grafēna deformāciju (t.i. spriegumu [38]) G/ZnO nanolaminātos un lādiņu pārnesei caur grafēna-ZnO robežvirsmu, tika uzņemti Ramana spektri (skat. 3.10.a att.). Visos G/ZnO nanolaminātos, kā arī tīram grafēna monoslānim ir redzamas grafēnam raksturīgās G (1583 cm⁻¹) un 2D (2671 cm⁻¹) joslas, kas attiecīgi ir saistītas ar pamata un sekundārām sp²-hibridizētā oglekļa vibrācijām [39]. Abas G un D joslu formas pēc ALD nogulsnešanas saglabājas šauras, kas liecina par to, ka ZnO slāņu ALD sintēzes laikā grafēna oksidēšanās par grafēna oksīdu [40] nenotika un grafēna kvalitāte pēc daudzslāņu struktūras izveidošanās ir saglabājusies.



3.10.att. Ramana spektri grafēnam un G/ZnO nanolaminātiem (a), G joslas nobīžu palielinājums (b), līknes G joslas nobīdei (sekundārā y ass) un lādiņam uz grafēna monoslāņa (pamata y ass) atkarībā no grafēna slāņu skaita G/ZnO nanolaminātos (c)

Grafēna 2D pret G joslu intensitātes attiecība (I_{2D}/I_G) ir lielāka par 2, kas apstiprina monoslāņa struktūru [41]. Novērotā zemas intensitātes D josla (1350 cm^{-1}) liecina par nenozīmīgu strukturālo defektu skaitu monoslānī, tipisku CVD grafēnam [42]. Uz grafēna sintezējot dažāda biezuma ZnO kārtiņas, I_D/I_G joslu attiecība mēreni palielinās no 0,1 grafēna monoslānim līdz $\sim 0,22$ G/ZnO nanolaminātiem, kas liecina, ka salīdzinot ar citām sintēzes metodēm (piemēram, uzputināšana ar radiofrekvences magnetronu, kur tipiski pēc ZnO uzklāšanas uz grafēna ir novērojams I_D/I_G attiecības palielinājums līdz pat 1 [43]), ZnO slāņu uznešana ar ALD tehniku neizraisa nozīmīgu grafēna struktūras bojājumu.

G/ZnO nanolaminātu Ramana spektros I_{2D}/I_G attiecība samazinās no 2,68 nanolaminātam ar diviem grafēna slāņiem $G_{2L}ZnO_{100nm}$ līdz 1,33 un 1,20 $G_{3L}ZnO_{50nm}$ un $G_{5L}ZnO_{25nm}$ struktūrām, kam attiecīgi ir trīs un pieci grafēna slāņi, līdz 0,87 $G_{11L}ZnO_{10nm}$ nanolaminātam ar 11 grafēna slāņiem. Šādas izmaiņas I_{2D}/I_G attiecībās varētu būt saistītas ar tādiem procesiem kā, piemēram, uzlādēšanās lādiņu pārnesē caur robežvirsmu [44] un mehāniskais spriegums [38]. Tomēr mehāniski spriegotam grafēnam raksturīgā G un/vai 2D joslu sarkanā nobīde (novērota par $30\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ 0,5% spriegojuma izmaiņu gadījumos [38]) iegūtajos Ramana spektros nav novērota. 2D joslu pozīcija ir nemainīga, bet G joslu pozīcijas nobīdās uz pretējo, zilo, pusi (skat. 3.10.a, b att.). Tas liecina, ka G/ZnO nanolaminātos grafēna starpslāņi nav pakļauti nozīmīgam mehāniskam spriegumam un izmaiņas joslu pozīcijās un G pret 2D joslu intensitātes attiecībās, visticamāk, ir saistītas ar lādiņa izmaiņām grafēna monoslānī. Par grafēna uzlādēšanos, kas saistīta ar lādiņu pārnesi caur grafēns-ZnO robežvirsmu, liecina arī Ramana spektros novērotais G joslas pozīcijas nobīdes pieaugums uz zilo pusi [45] līdz ar grafēna slāņu pieaugumu un attiecīgi ZnO starpslāņu biezuma samazinājumu (skat. 3.10.b att.). Elektronu pārveidojot no ZnO slāņiem uz grafēnu, grafēns tiek negatīvi uzlādēts, savukārt ZnO slāņos pie grafēna virsmas veidojas iztukšotais slānis, t.i. apgabals, nabadzīgs ar elektroniem.

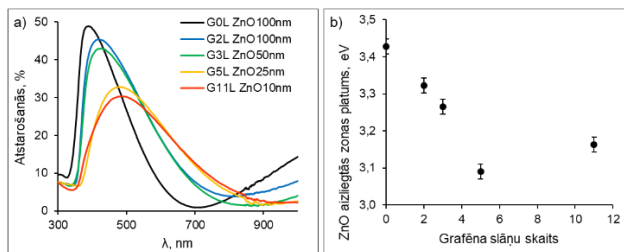
Lai noteiktu lādiņa lielumu grafēna monoslānī G/ZnO nanolaminātos balstoties uz literatūrā [44] aprakstītajām G joslas nobīdēm atkarībā no elektronu koncentrācijas grafēna monoslānī, tika veikta elektronu koncentrācijas

novērtējums katrā grafēna slānī. Tika noteikts, ka negatīvais lādiņš katrā grafēna monoslānī lineāri samazinās līdz ar grafēna slāņu skaita palielinājumu un attiecīgi ZnO starpslāņu biezuma samazināšanos (skat. 3.10.c att.). Šāds grafēna lādiņa samazināšanās iemesls varētu būt saistīts ar ZnO starpslāņu mijiedarbību un slānim pretējās pusēs veidot iztukšošanās slāņu pārklāšanos līdz ar ZnO biezuma samazināšanos, kā arī ar defektu koncentrācijas izmaiņu ZnO slāņos, kas saistīta ar dominējošo kristālografisko augšanas virzienu izmaiņām, mainoties ZnO slāņa biezumam. Šāda lineārā grafēna slāņu uzlādēšanās atkarībā no grafēna slāņu skaita G/ZnO nanolaminātos varētu būt noderīga ar lādiņiem saistītiem pielietojumiem, piemēram, ar grafēna slāņu skaitu variēšanu G/ZnO nanolaminātos iespējams grafēna lādiņu pielāgot pozitīvi lādēto mērķa molekulu selektīvai adsorbēšanai uz grafēna virsmas.

3.2.2. Grafēns/ZnO nanolaminātu optiskās īpašības

Šis nodaļas pētījuma rezultāti ir aprakstīti 7. rakstā.

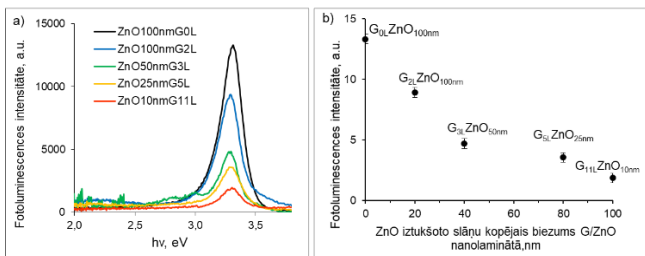
Grafēna slāņu skaits un ZnO starpslāņu biezums G/ZnO nanolaminātos ietekmē to optiskās īpašības. Dažādu G/ZnO nanolaminātu iegūtajos atstarošanas spektros ir redzama ZnO absorbcijas malas nobīde no 360 nm uz 400 nm, pieaugot grafēna slāņu skaitam nanolaminātos (skat. 3.11.a att.), kas varētu būt saistīta ar optiski aktīvu defektu veidošanos uz grafēna-ZnO robežvirsmas un ZnO graudu robežām.



3.11.att. Atstarošanās spektri (a) un ZnO aizliegtās zonas platuma atkarība no grafēna slāņu skaita (b) G/ZnO nanolaminātiem un ZnO plānai kārtiņai

No atstarošanās spektriem noteikts ZnO aizliegtās zonas platums samazinās, palielinoties grafēna slāņu skaitam un samazinoties ZnO slāņu biezumam, sākot no 3,42 eV vērtības, kas iegūta 100 nm ZnO plānai kārtiņai, līdz 3,10–3,13 eV vērtībai, kas iegūti nanolaminātiem ar pieciem un vairāk grafēna slāņiem (skat. 3.11.b att.). Šāda aizliegtās zonas platuma izlīdzināšanās ZnO slāņiem ar biezumu zem 25 nm varētu būt saistīta ar to, ka ZnO augšana šādos biezumos [002] kristālogrāfiskās augšanas virzienā dominē pār augšanu pārējos virzienos, ko apstiprina XRD dati (skat. 3.9.c att.), un kas nozīmē, ka

[002] virzienā augušiem ZnO kristāliem ir samazināta optiski aktīvo defektu koncentrācija.



3.12.att. (a) Fotoluminescences spektri ZnO plānai kārtiņai un G/ZnO nanolaminātiem, (b) G/ZnO nanolaminātu fotoluminescences intensitāte atkarībā no elektroniem nabadzīgo slāņu kopsummas ZnO (pieņemot, ka iztukšotā slāņa biezums pie katras grafēns-ZnO robežvirsmas ir 10 nm) (b)

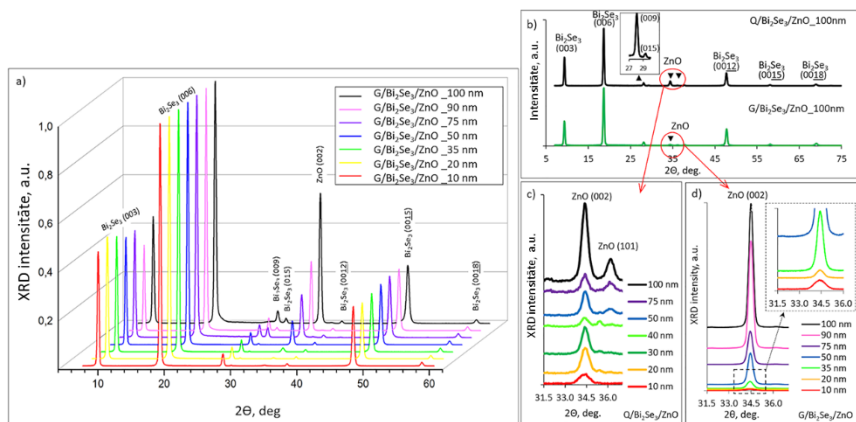
Grafēns/ZnO nanolaminātu PL spektros (skat. 3.12.a att.) visiem iegūtajiem paraugiem ir novērots intensitātes maksimums pie $\sim 3,3$ eV (375 nm), kas atbilst ierosināšanas pārējām ZnO [27, 46]. PL pie enerģijām ap 2,4–2,5 eV (skābekļa un cinka vakances, cinka ieslēgumi) [47], kā arī pie 2,0 eV (skābekļa ieslēgumi ZnO kārtiņās [47]) nav novērota ne ZnO plānā kārtiņā, ne G/ZnO nanolaminātos. Iegūtajos PL spektros var skaidri redzēt, ka PL intensitātes signāls samazinās, palielinoties grafēna slāņu skaitam un attiecīgi samazinoties ZnO starpslāņu biezumam G/ZnO nanolaminātos. PL emisija var samazināties vairāku iemeslu dēļ, piemēram, tādu kā negatīvo lādiņu klātbūtni uz grafēna virsmas ar vienlaicīgu skrīninga efektu grafēnā [48], fotoinducēto elektronu pāreju un ieslēgšanu grafēnā [10, 49], kā arī iztukšotā slāņa ieguldījumu PL samazināšanās līdz ar ZnO slāņa biezuma samazināšanos [17]. Uzskaitīto faktoru ietekmē eksitonu luminescence samazinās, palielinoties grafēnu slāņu skaitam un samazinoties ZnO starpslāņu biezumam G/ZnO nanolaminātos.

Iztukšotā slāņa biezums, kurā PL varētu tikt pilnībā dzēsta, tika noteikts ar empīrisku linearizāciju kā funkciju no visu iztukšoto slāņu biezumu kopsummas katrā G/ZnO nanolaminātā. Funkcija, kas ir vistuvākā lineārai līknei, tika iegūta, pieņemot, ka ZnO iztukšotā slāņa biezums ir 10 nm pie katras grafēns/ZnO robežvirsmas. Tomēr, kā redzams 3.12.a, b attēlā, PL signāls joprojām tiek detektēts arī tad, kad ZnO starpslāņu biezums starp diviem grafēniem ir 10 nm (skat. 3.12.b att., G_{11L}/ZnO_{10nm}). Tas var nozīmēt, ka PL samazināšanās nanolaminātos nav saistīta tikai ar nanostrukturās dimensijām un ir nepieciešams izveidot komplikētāku modeli G/ZnO slāņaino struktūru optisko īpašību izpratnei.

3.3. Grafēns/Bi₂Se₃/ZnO slāņainās heterostruktūras pielietojumam optoelektroniskās ierīcēs

3.3.1. Kvarcs/Bi₂Se₃/ZnO un grafēns/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūru morfoloģija Šīs nodaļas pētījuma rezultāti ir aprakstīti 1. rakstā.

Nogulsņējot dažāda biezuma (10-100 nm) ZnO plānās kārtiņas uz 3.1. nodaļā aprakstītajiem Bi₂Se₃ nanostrukturētajiem pārklājumiem, kas veidoti no saaugušām, dažādos virzienos orientētām nanoplāksnītēm uz kvarca (Q) un no horizontāli orientētām nanoplāksnītēm uz grafēna (G) (skat., attiecīgi, 3.1.b un 3.2.b att.). Sintezētās heterostruktūras attiecīgi tika apzīmētas kā Q/Bi₂Se₃/ZnO un G/Bi₂Se₃/ZnO.

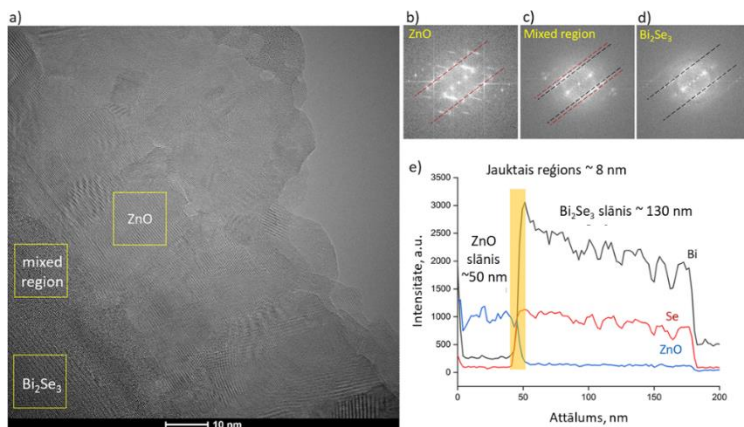


3.13.att. Rentgendifraktogrammas heterostruktūrām (a) G/Bi₂Se₃/ZnO ar ZnO kārtiņu biezumu 10–100 nm, (b) G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO ar 100 nm biezu ZnO kārtiņu, (c, d) XRD ainās palielināts attēls ZnO difrakcijas refleksu diapazonā – Q/Bi₂Se₃/ZnO (c) un G/Bi₂Se₃/ZnO (d) ar dažādiem ZnO kārtiņu biezumiem

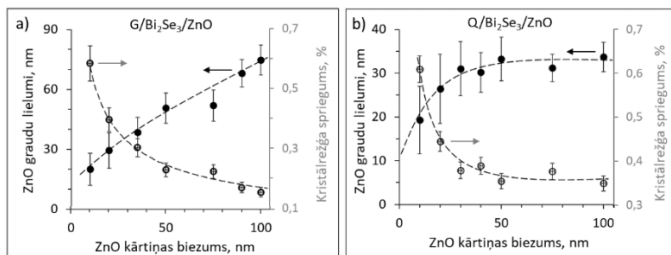
Iegūto heterostruktūru XRD ainās (skat. 3.13.a,b att.) parāda, ka Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām ir detektēti divi ZnO kristalografiskām plaknēm atbilstošie refleksi, tie ir (002) pie $2\theta = 34,38^\circ$ un (101) pie $2\theta = 36,16^\circ$, turpretī G/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām ir detektēts tikai viens maksimums, atbilstošs (002) plaknei pie $2\theta = 34,38^\circ$. Šie refleksi ir detektējami pat 10 nm biežām ZnO kārtiņām (skat. 3.13.c,d. att.), kas liecina par 10-100 nm ZnO kārtiņu augsto kristāliskumu izveidotajās G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūras un atšķirīgu no ALD ZnO uz Si augšanu, kur ZnO pāreja no amorfā uz kristālisko stāvokli ir detektējama kārtiņām ar biezumu sākot no 50 nm ar trim difrakcijas refleksiem, atbilstošiem (100), (002) un (101) plaknēm [27]. Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūru XRD ainās nenovēro ZnO plānām kārtiņām uz Si virsmas raksturīgo otra galvenā augšanas virziena (100) difrakcijas maksimumu, kas

liecina par to, ka ZnO augšanas mehānisms Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostrukturām ir tas pats kā G/Bi₂Se₃/ZnO heterostrukturām (augšana vienā virzienā). Zemākās intensitātes (002) refleksi nekā G/Bi₂Se₃/ZnO un (101) refleksi klātienē Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostrukturās var būt saistīti ar Q/Bi₂Se₃ pamatnes morfoloģiju, kas veicina ZnO kārtiņu augšanu ne tikai paralēli kvarca virsmai, bet arī dažādos leņķos, t.i. uz dažādos leņķos orientētām Bi₂Se₃ nanoplāksnītēm.

Augstas izšķirtspējas TEM un FFT attēli (skat. 3.14.a-d att.) apstiprina ZnO kristālisko graudu orientāciju dažādos virzienos Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostrukturā ar ZnO kārtiņas biezumu 50 nm. EDX analīze Q/Bi₂Se₃/ZnO parauga šķēsgriezījumam (skat. 3.14.e att.) atklāj arī aptuveni 8 nm plānu pārejas slāni Bi₂Se₃/ZnO robežvirsmā.



3.14. att. (a) Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostrukturās ar 50 nm biezu ZnO kārtiņu šķēsgriezuma augstas izšķirtspējas TEM attēls, (b-d) FFT attēli ZnO, Bi₂Se₃/ZnO robežvirsmas pārejas slānim un Bi₂Se₃ pārklājumam, kas iegūti no TEM attēlā iezīmētajiem laukumiem, (e) EDX līnijas skenējums Q/Bi₂Se₃/ZnO (50 nm) parauga šķēsgriezījumam



3.15. att. ZnO graudu lieluma (pamata y ass, pildītie aplīši) un kristālreģa sprieguma (sekundārā y ass, tukšie aplīši) atkarība no ZnO kārtiņas biezuma: a) G/Bi₂Se₃/ZnO un b) Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostrukturās

No XRD datiem aprēķinātie ZnO graudu lielumi un kristālrežģa spriegums, aprēķinātais pēc XRD ainām, atkarībā no ZnO kārtiņu biezuma Q/Bi₂Se₃/ZnO un G/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās ir parādīts 3.15. attēlā. G/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām ir novērots lineārs graudu lieluma pieaugums un kristālrežģa sprieguma samazināšanos līdz ar ZnO kārtiņas biezuma pieaugumu. Tas liecina par ZnO kristāliskās struktūras uzlabošanos, pieaugot ZnO kārtiņas biezumam. Savukārt Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūru graudu lielumi pieaug tikai kārtiņām ar ZnO biezumu mazāku par 30 nm, un tas praktiski nemainās pieaugot kārtiņas biezumam. Mazāks vidējais ZnO graudu lielums, visticamāk, ir saistīts ar Q/Bi₂Se₃ substrātu virsmas morfoloģiju. Kad ZnO kārtiņas aug uz Bi₂Se₃ nanoplāksnītēm, kas orientētas dažādos leņķos, ZnO graudi sāk traucēt cits citam, tādējādi kavējot lielāku graudu izveidošanos. Šāda starpība starp ZnO graudu lielumiem G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās var radīt lielāka daudzuma optisko defektu veidošanos uz ZnO graudu robežām Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās.

3.3.2. Grafēns/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūru optiskās īpašības

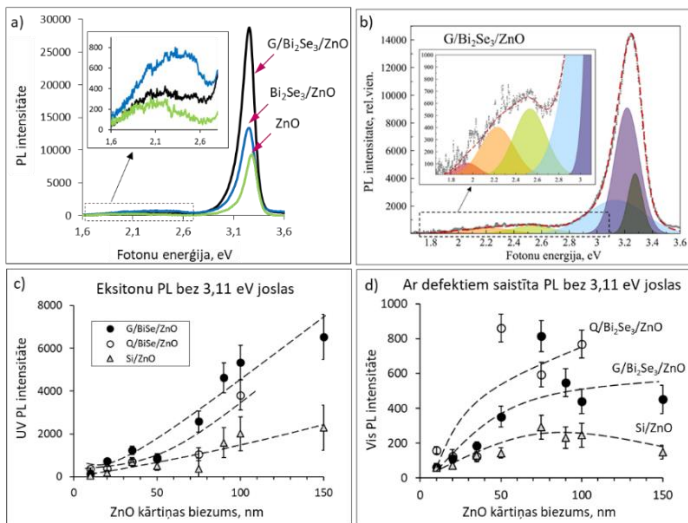
Šīs nodaļas pētījuma rezultāti ir aprakstīti 1. rakstā.

ZnO kārtiņu aizliegtās zonas vērtības, kas noteiktas pēc absorbcijas spektriem, variē no 3,21 līdz 3,27 eV Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās un no 3,21 līdz 3,25 eV G/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās, kas sakrīt ar ZnO plāno kārtiņu uz Si pamatnēm aizliegtās zonas vērtībām (3,2 eV [27]), bet ir zemākās par raksturīgo aizliegtās zonas vērtību ZnO monokristālam (3,37 eV [50]). Šāda aizliegtās zonas sarkanā nobīde ZnO kārtiņām Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās no aizliegtās zonas platuma monokristālos varētu būt saistīta ar lielāku optisko defektu, tādu kā Zn un O vakances, Zn ieslēgumi, kas veidojas tuvu Bi₂Se₃/ZnO robežvirsmi, kā arī uz ZnO graudu robežām, daudzumu. Šādi defekti var veidot sekus stāvokļus tuvu vadītspējas un valences zonām [17, 27, 51-52], kas var veicināt aizliegtās zonas platuma samazinājumu.

PL spektros, kas mērīti G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām un ZnO plānām kārtiņām uz silīcija pamatnēm ar tādiem pašiem ALD ZnO kārtiņas biežumiem, ir detektēti divi maksimumi (skat. 3.16. a att.) – šaurs, intensīvs pie ~3,2 eV un plats, centrēts pie 2,3-2,4 eV. Šo spektru sadalīšana komponentēs pēc Gausa metodes (skat. 3.16. b att.) atklāj divas PL joslas ar maksimumiem pie 3,24 eV un 3,30 eV, abas saistītas ar ZnO eksitonu luminiscenci, un četras PL joslas, saistītās ar defektiem tādiem kā neitrālā cinka ieslēgumi (josla ar maksimumu ~3,11 eV), stipri jonizētiem skābekļa un cinka vakancēm (josla ar maksimumu ~2,5 eV), divkārtši jonizētā skābekļa vakances (~2,23 eV) un skābekļa ieslēgumi (1,96 eV) [25, 53]. 3.16. b attēlā redzams, ka emisijas josla, kas ir atbilstoša neitrālām cinka vakancēm (~3,11 eV), ievērojami ietekmē abu kopējo PL joslu maksimumus. Parasti šī josla netiek atdalīta no kopējām ZnO eksitonu un ar defektiem saistīto PL joslām. Lai analizētu PL joslu

komponentu dinamiku, šajā pētījumā defektu emisijas josla pie $\sim 3,11$ eV no kopējās intensitātes ir izslēgta, tālāk eksitonu PL intensitātes izmaiņas analizējot balstoties uz joslām ar maksimumiem $\sim 3,24$ un $\sim 3,30$ eV un ar defektiem saistītās PL izmaiņas analizējot balstoties uz joslām ar maksimumiem $\sim 1,96$, $\sim 2,23$ un $\sim 2,5$ eV.

ZnO eksitonu luminiscences joslas intensitāte G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās pie visiem pētītajiem ZnO kārtiņu biezumiem ir ievērojami lielāka, salīdzinot ar Si/ZnO plānām kārtiņām (attiecīgi $\sim 3,3$ un $\sim 1,7$ reizes, skat. 3.16.c att.). Šāds eksitonu PL uzlabojums varētu būt saistīts ar dažādiem mehānismiem: (i) lādiņu pārvešana starp Bi₂Se₃ un ZnO slāņiem; (ii) ZnO kristāliskās struktūras uzlabojums augšanas laikā; (iii) eksitonu apvienošanās ar virsmas plazmonu polaritoniem.

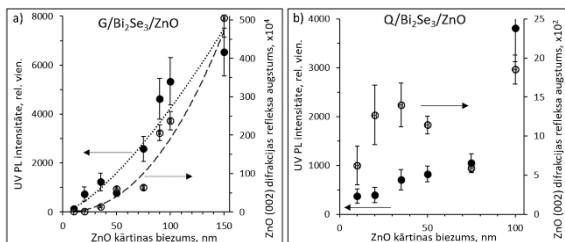


3.16.att. a) Fotoluminescences spektru piemērs G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām un salīdzināšanai – 100 nm ZnO biežai kārtiņai uz Si. b) Piemērs G/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūras PL spektra sadalīšanai komponentēs. Eksitonu PL intensitātes (c) un ar defektiem saistītās PL intensitātes (d) atkarībā no ZnO kārtiņas biezuma G/Bi₂Se₃/ZnO, Q/Bi₂Se₃/ZnO un Si/ZnO paraugiem (ar izslēgto 3,11 eV joslas ieguldījumu kopējā joslas intensitātē)

Pretstatā ZnO kārtiņām, kas nogulsnētas uz p-dopētām Si pamatnēm, kur iztūkšotais slānis veidojas tuvu abu materiālu robežvirsmā, ZnO un Bi₂Se₃ apvienošana heterostruktūrā izveido ar elektroniem un caurumiem bagātus apgabalus, attiecīgi, ZnO un Bi₂Se₃. Ar caurumiem bagātu apgabalu veidošanās Bi₂Se₃ izraisa elektronu koncentrācijas samazinājumu šajā materiālā [6]. Savukārt ar elektroniem bagātu apgabalu veidošanās skābekļa hemisorbcijas dēļ

ZnO samazina iztukšotā slāņa biežumu tuvu ZnO virsmai [17, 54-55]. Iztukšotā slāņa biežuma samazinājums ZnO, pateicoties $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heteropārejas izveidošanai, sekmē ZnO eksitonu luminiscences intensitātes palielināšanos, salīdzinot ar tāda paša biežuma ZnO, kas nogulsnēts uz Si pamatnēm.

Tomēr vienlīdzīgs ZnO iztukšotā slāņa samazinājums abu tipu heterostruktūrām neizskaidro ievērojami lielāku ZnO PL $\text{G}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūrās, salīdzinot ar $\text{Q}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūrām (skat. 3.16. a, c att.). Šāda starpība var rasties citu mehānismu rezultātā.



3.17. att. ZnO fotoluminiscences intensitātes (pamata y ass, pildītie aplīši) un (002) XRD refleksa maksimuma intensitātes (sekundārā y ass, tukšie aplīši) atkarība no ZnO kārtiņas biežuma: a) $\text{G}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$; b) $\text{Q}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūrās

Ir novērots, ka pieaugot ZnO kārtiņas biežumam $\text{G}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūrās pieaug ZnO eksitonu PL, kas korelē ar XRD ZnO (002) plaknes refleksa maksimuma intensitātes pieaugumu, kā arī ar graudu izmēra palielināšanos (skat. 3.17.a un 3.15.a att.). Tas apstiprina, ka kristāliskās struktūra ietekmē PL izveidotajās heterostruktūrās. Turpretī, $\text{Q}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūrām šāda tendence ir mazāk izteikta (skat. 3.17.b un 3.15.b att.). Iespējams, šajā gadījumā ZnO kristāliskuma uzlabošanās nav ietekmējošs faktors eksitonu luminiscences intensitātes pieaugumam. Par to var arī liecināt ZnO graudu lieluma nemainīgums līdz ar ZnO kārtiņas biežuma pieaugumu $\text{Q}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūrās (skat. 3.15. b att.).

$\text{G}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ un $\text{Q}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūru PL intensitātes lielāka palielināšanās, salīdzinot ar XRD refleksa intensitāti (skat. 3.17. att.), var liecināt par trešo iespējamo PL mehānismu. Tas varētu būt saistīts ar ZnO eksitonu apvienošanu ar Bi_2Se_3 virsmas plazmonu polaritonu pēc līdzīga mehānisma, kas aprakstīts pētījumā [18], kur mehāniski eksfoliētās cita topoloģiskā dielektriķa - Bi_2Te_3 pārslas ar biežumu zem 200 nm tika novietotas uz ZnO virsmas.

Atšķirībā no eksitonu luminiscences, visintensīvākā ar defektiem saistītā PL ir detektēta $\text{Q}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūrām (par sešām reizēm lielākā nekā Si/ZnO PL intensitāte). $\text{G}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūrām šīs joslas intensitāte ir 1,5-3 reizes lielākā par Si/ZnO struktūru PL (skat. 3.16. d att.). ZnO defektu PL intensitātes palielinājums $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūrās, salīdzinot ar ZnO kārtiņām uz Si pamatnēm, visdrīzāk ir saistīts ar iztukšotā slāņa biežuma

samazināšanos [17, 27]. Savukārt, tik liela starpība starp G/Bi₂Se₃/ZnO un Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrām, iespējams, ir saistīta ar atšķirībām virsmas morfoloģijā un mazāku ZnO graudu lielumu Q/Bi₂Se₃/ZnO heterostruktūrās un, attiecīgi, lielāku graudu robežu laukumu. Līdz ar to defektu PL palielinājums var būt saistīts ar vienjonizētu skābekļa un cinka vakanču (~ 2,5 eV) lielāku koncentrāciju Q/Bi₂Se₃/ZnO paraugos, jo, kā zināms, šo defektu koncentrācija uz graudu robežām ir vislielākā.

SECINĀJUMI

1. Bi_2Se_3 nanostruktūru sintēzē ar bezkatalizatora fizikālo tvaiku nogulsnešanas metodi noteiktā temperatūru intervāla dzesēšanas laikā nesējgāzes plūsma sekmē strauju iztvaikotā izejas materiāla tvaiku koncentrācijas pieaugumu uz pamatnes un rada temperatūras gradientu uz nanoplāksnītēm, novirzot nanostruktūru augšanas virzienu uz citiem galvenajiem kristalogrāfiskajiem augšanas virzieniem. Tādā veidā uz dažādām pamatnēm ir iespējams iegūt pēc morfoloģijas dažādas stehiometriskā Bi_2Se_3 monokristāliskas nanostruktūras – individuālās nanoplāksnītes, nanolentes un nanostrukturētus pārklājumus, kas veidoti no vienā vai dažādos virzienos pret pamatni orientētām nanoplāksnītēm.
2. Bi_2Se_3 nanostrukturēts pārklājums uz grafēna, veidots no nanoplāksnītēm, kas orientētas dažādos leņķos attiecībā pret substrāta virsmu, uzrāda 2 reizes labāku termoelektrisku reakciju uz tiešo termisko iedarbību un 1,5 reizes – uz infrasarkanā starojumu, ko var izmantot termoelektrisku un fotojutīgu ierīču efektivitātes palielināšanai.
3. Izstrādāta metode daudzslāņu nanostruktūru – grafēns/ ZnO nanolaminātu – sintēzei ar precīzi kontrolējamu slāņu sastāvu un starpslāņu biezumu. Grafēna starpslāņi sekmē ZnO kristāliskās struktūras veidošanos un fotoinducētu elektronu pārneš. Iegūtā ZnO fotoluminiscences un grafēna uzlādēšanas atkarību no grafēna slāņu skaita nanolaminātos un ZnO starpslāņu biezuma var izmantot optisko sensoru izstrādē.
4. $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūru sintēzē uz grafēna pamatnes uzlabo Bi_2Se_3 un ZnO kristālisko struktūru un ievērojami palielina ZnO eksitonu luminiscenci, salīdzinot ar $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūrām uz kvarca un ZnO plānām kārtiņām uz silīcija. $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūru fotoluminiscences intensitātes palielinājums ir saistīts ar: 1) iztukšotā slāņa samazinājumu lādiņu pārvešanas $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ robežvirsmā un elektroniem un caurumiem bagātu zonu veidošanos, attiecīgi, Bi_2Se_3 un ZnO ; 2) ZnO kristāliskuma pakāpes uzlabojumu, it īpaši $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ heterostruktūrām uz grafēna; 3) ZnO eksitonu rezonanci ar Bi_2Se_3 virsmas plazmonu polaritoniem $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$ robežvirsmā.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] Mishra, S.K.; Satpathy, S.; Jespen, O. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide. *J. Phys. Condens. Matter*, **1997**, *9*, 461-470
- [2] Zhang, H.; Liu, C.-X.; Qi, X.-L.; Dai, X.; Fang, Z.; Zhang, S.-C. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nat. Phys.*, **2009**, *5*, 438-442
- [3] Kosmaca, J.; Jasulaneca, L.; Meija R.; Andzane, J.; Romanova, M.; Kunakova, G.; Erts, D. Young's modulus and indirect morphological analysis of Bi_2Se_3 nanoribbons by resonance measurements. *Nanotechnology*, **2017**, *28*, 325701
- [4] Dang, W.; Peng, H.; Li, H.; Wang, P.; Liu, Z. Epitaxial heterostructures of ultrathin topological insulator nanoplate and graphene. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2870
- [5] Raghu, S.; Chung, S. B.; Qi, X.-L.; Zhang, S.-C. Collective modes of a helical liquid. *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, *104*, 116401
- [6] Hong, S. S.; Cha, J. J.; Kong, D.; Cui, Y. Ultra-low carrier concentration and surface-dominant transport in antimony-doped Bi_2Se_3 topological insulator nanoribbons. *Nat. Commun.*, **2012**, *3*, 757
- [7] Tereshchenko, A.; Bechelany, M.; Viter, R.; Khraoysky, V.; Smyntyna, V.; Starodub, N.; Yakimova, R. Optical biosensors based on ZnO nanostructures: advantages and perspectives. A review. *Sens. Actuators B*, **2016**, *229*, 664
- [8] Nazareth, V. Thin-film single-walled carbon nanotube transistors fabricated using mechanical meniscus aligned arrays. *Materials Science* **2012**.
- [9] Biroju, R.K.; Tilak, N.; Rajender, G.; Dhara, S.; Giri, P.K. Catalyst free growth of ZnO nanowires on graphene and graphite oxide and its enhanced photoluminescence and photoresponce. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 145601
- [10] Dutta, M.; Sarkar, S.; Ghosh, T.; Basak, D. ZnO/Graphene quantum dot solid-state solar cell. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20127
- [11] Liu, F.; Zhang, Y.; Yu, J.; Wang, S.; Ge, S.; Song, X. Application of ZnO/Graphene and S6 Aptamers for Sensitive Photoelectrochemical Detection of SK-BR-3 Breast Cancer Cells Based on a Disposable Indium Tin Oxide Device. *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *51*, 413
- [12] Geim, K. A.; Novoselov, S. K. Graphene. Scientific background on the nobel prize in physics 2010. The Royal Swedish Academy of Sciences, **2010**. <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-physicsprize2010.pdf> [skatīts 26.08.2021]
- [13] Pearsall T.P. *Strained-layer superlattices: Materials science and technology. Semiconductors and semimetals*. Vol. 33. Academic Press, Inc.: New York, **1991**, 443
- [14] Ozgur, U.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morkoc, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 41301
- [15] Jiao, K.; Wu, X.; Duan, C.; Zhang, D.; Wang, Y.; Chen, Y. Novel ALD-assisted growth of ZnO nanorods on graphene and its $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se}_{1-x})$ solar cell application. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 4757

- [16] Zhang, H.; Babichev, A. V.; Jacopin, G.; Lavenus, P.; Julien, F. H.; Egorov Y. A.; Zhang, J.; Pauporte, T.; Tchernycheva, M. Characterization and modeling of a ZnO nanowire ultraviolet photodetector with graphene transparent contact. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 234505
- [17] Chaaya, A. A.; Viter, R.; Baleviciute, I.; Bechelany, M.; Ramanavicius, A.; Gertner, Z.; Erts, D.; Smyntyna, V.; Miele P. Tuning optical properties of Al₂O₃/ZnO nanolaminates synthesized by atomic layer deposition. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3811
- [18] Laio, Z.-M.; Han B.-H.; Wu, H.-C.; Yashina, L. V.; Yan, Y.; Zhou, Y.-B.; Bie, Y.-Q.; Bozhko, S. I.; Fleischer, K.; Shvets, I. V.; Zhao, Q.; Yu, D.-P. Surface plasmon on topological insulator/dielectric interface enhanced ZnO ultraviolet photoluminescence. *AIP Adv.*, **2012**, *2*, 022105
- [19] Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S.I.; Seal, S. Graphene based materials: past, present and future. *Progress in Materials Science* **2011**, *56*, 1178
- [20] Kumar, A.; Lee, C.H. Synthesis and biomedical applications of graphene: present and future trends. *Advances in Graphene Science* **2013**, 5772-5578, DOI: 10.5772/55728
- [21] Kumar, K.; Kim, Y.; Yang, E. The influence of thermal annealing to remove polymeric residue on the electronic doping and morphological characteristics of graphene. *Carbon* **2013**, *65*, 35
- [22] Mlack, J.T.; Rahman, A.; Johns, G.L.; Livi, K.J.; Markovic, N. Substrate-independent catalyst-free synthesis of high-purity Bi₂Se₃ nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 193108
- [23] Hamdou, B.; Kimling, J.; Dorn, A.; Pippel, E.; Rostek, R.; Woias, P.; Nielsch, K. Thermoelectric characterization of bismuth telluride nanowires, synthesized via catalytic growth and post-annealing. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 239
- [24] Schonherr, P.; Zhang, F.; Kojda, D.; Mittdank, R.; Albrecht, M.; Fischer, S.F.; Hesjeda, T. Free-standing millimetre-long Bi₂Te₃ sub-micron belts catalyzed by TiO₂ nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11*, 308
- [25] Eliasa, J.; Bechelany, M.; Utke, I.; Erni, R.; Hosseini, D.; Johann, Michler J.; Philippea, L. Urchin-inspired zinc oxide as building blocks for nanostructured solar cells. *Nano Energy* **2012**, *1*, 696
- [26] Yu, M.; Wang, A.; Wang, Y.; Li, C.; Shi, G. An alumina stabilized ZnO-graphene anode for lithium ion batteries via atomic layer deposition. *Nanoscale* **2014**, *6*, 11419
- [27] Chaaya A. A.; Viter, R.; Bechelany, M.; Alute, Z.; Erts, D.; Zalesskaya, A.; Kovalevskis, K.; Rouessac, V.; Miele, P. Evolution of microstructure and related optical properties of ZnO grown by atomic layer deposition. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2013**, *4*, 690
- [28] Mattevi, C.; Kim, H.; Chhowalla, M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3324
- [29] Ghoneim, M. T.; Smith, C. E.; Hussain, M. M. Simplistic graphene transfer process and its impact on contact resistance. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 183115
- [30] Scan line profile determined by the tip shape. Micro Cantilevers. Olympus Corporation, **2018**. <http://probe.olympus-global.com/en/product/scanprfl.html> [skafits 03.01.2022]

- [31] Sondors, R.; Kunakova, G.; Jasulaneca, L.; Andzane, J.; Kauranens, E.; Bechelany, M.; Erts, D. High-yield growth and tunable morphology of Bi₂Se₃ nanoribbons synthesized on thermally dewetted Au. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 2020
- [32] Song M. S., Choi S.B., Kim Y. Wurtzite ZnTe nanotrees and nanowires on fluorine-doped tin oxides glass substrates. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 4365
- [33] Tu, F.; Xie, J.; Cao, G.; Zhao, X. Self-assembly of Bi₂Te₃-nanoplate/graphene-nanosheet hybrid by one-pot route and its improved Li-storage properties. *Materials*, **2012**, *5*, 1275-1284
- [34] Kong, D.; Cha, J.J.; Lai, K.; Peng, H.; Analytis, J.G. Rapid surface oxidation as a source of surface degradation factor for Bi₂Se₃. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4698
- [35] Morris, M.C.; Murdie H.F.; Evans, E.H.; Paretzkin, B.; Parker, H.S.; Panagiotopoulos, N.C. *Standard X-ray diffraction powder patterns*. Nat. Bur. Stand., Washington **1981**
- [36] Sun, Z.; Liufu S.; Liu, R.; Chen, X.; Chen L. A general strategy to bismuth chalcogenide films by chemical vapor transport. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2351
- [37] Klingshirn, C. Introduction. *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer: Berlin, Heidelberg, **2010**, 1-6
- [38] Si, C.; Sun, Z.; Liu, F. Strain engineering of graphene: a review. *Nanoscale* **2016**, *8*, 3207
- [39] Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **2009**, *473*, 51
- [40] Kudin, K. N.; Ozbas, B.; Schniepp, H. C.; Prud'homme R. K.; Aksay, I. A.; Car, R. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 36
- [41] Wu, W.; Yu, Q.; Peng, P.; Liu, Z.; Bao, J.; Pei, S.-S. Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive electrodes. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 35603
- [42] Luo, Z.; Lu, Y.; Singer, D. W.; Berck, M. E.; Somers, L. A.; Goldsmith, B. R.; Johnson, A. T. C. Effect of substrate roughness and feedstock concentration on growth of wafer-scale graphene at atmospheric pressure. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1441
- [43] Shin, K.-S.; Jo, H.; Shin, H.-J.; Choi, W. M.; Choi, J.-Y.; Kim, S.-W. High quality graphene-semiconducting oxide heterostructure for inverted organic photovoltaics. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13032
- [44] Beams, R.; Cancado, L. G.; Novotny, L. Raman characterization of defects and dopants in graphene. *J. Phys. Condens. Matter.* **2015**, *27*, 83002
- [45] Iqbal, M. W.; Iqbal, M. Z.; Khan, M. F.; Jin, X.; Hwang, C.; Eom, J. Modification of the structural and electrical properties of graphene Layers by Pt Adsorbates. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15*, 55002
- [46] Viter, R.; Chaaya A. A.; Iatsunskiy, I.; Nowaczyk, G.; Kovalevskis, K.; Erts, D.; Miele, P.; Smyntyna, V.; Bechelany, M. Tuning of ZnO 1D nanostructures by atomic layer deposition and electrospinning for optical gas sensor applications. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 105501

- [47] Ozerov, I.; Arab, M.; Safarov, V. I.; Marine, W.; Giorgio, S.; Sentis, M.; Nanai, L. Enhancement of exciton emission from ZnO nanocrystalline films by pulsed laser annealing. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *226*, 242
- [48] Reynolds, D. C.; Look, D. C.; Jogai, B.; Collins, T. C. Polariton and free-exciton-like photoluminescence in ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3794
- [49] Xu, P.; Tang, Q.; Zhou, Z. Structural and electronic properties of graphene-ZnO interfaces: dispersion-corrected density functional theory investigations. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 305401
- [50] Liang, W. Y.; Yoffe, A. D. Transmission spectra of ZnO single crystals. *Phys. Rev. Lett.* **1968**, *20*, 59
- [51] Arif, A.; Belahssen, O.; Gareh, S.; Benramache, S. The calculation of band gap energy in zinc oxide films. *J. Semicond.* **2015**, *36*, 013001
- [52] Fang, J.; Fan, H.; Ma, Y.; Wang, Z.; Chang, Q. Surface defects control for ZnO nanorods synthesized by quenching and their anti-recombination in photocatalysis. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *332*, 47
- [53] Janotti, A.; Van De Walle, C. G. Native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *76*, 165202
- [54] Viter, R.; Iatsunskyi, I.; Fedorenko, V.; Tumenas, S.; Balevicius, Z.; Ramanavicius, A.; Balme, S.; Kempinski, M.; Nowaczyk, G.; Jurga, S.; et al. Enhancement of electronic and optical properties of ZnO/Al₂O₃ nanolaminate coated electrospun nanofibers. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 5124
- [55] Reshchikov, M. A.; Behrends, A.; Bakin, A.; Waag, A. Photoluminescence from ZnO nanowires. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2009**, *27*, 1688

PATEICĪBAS

Izsaku pateicību manam darba vadītājam prof. Donātam Ertam par atbalstu promocijas darba tapšanas laikā, par iespēju pētīt tik unikālu materiālu – grafēnu. Paldies par iespēju attīstīties – mācīties jaunas sintēzes metodes, mācīties strādāt pie sarežģītām iekārtām, iespēju gūt pieredzi nanotehnoloģiju jomā gan tepat Latvijā, gan ārzemēs.

Pateicos visiem kolēģiem no LU Ķīmiskās fizikas institūta. Liels paldies Dr. Janai Andžānei par radošām idejām, sniegtajām konsultācijām, par palīdzību ar eksperimentiem un rezultātu skaidrošanu, par atbalstu un apmācībām ietekmīgu publikāciju rakstīšanā. Īpašais paldies Dr. Raimondam Popļauskim, Dr. Raimondam Meijam, Dr. Marīnai Romanovai par palīdzību ar mērījumiem un Dr. Jurim Katkevičam, Dr. Jeļenai Kosmačai, Dr. Jurim Prikulim, Dr. Irīnai Oliševičai, Andrim Leščinskim, Uldim Maļinovskim, Danielam Jevdokimovam, Lāsmāi Bugoveckai, Edgaram Mamim, Ingum Andersonam un Gvido Pētersonam par diskusijām un nozīmīgu emocionālo atbalstu promocijas darba tapšanas laikā.

Izsaku pateicību Dr. Roman Viter no LU Atomfizikas un spektroskopijas institūta un Dr. Igor Iatsunskyi no NanoBiomedicīnas centra Polijā par sadarbību, sniegtajām konsultācijām un palīdzību iegūto mērījumu rezultātu skaidrošanā.

Vēlos pateikties Dr. Mikhael Bechelany no Monpeljē Universitātes Eiropas membrānu institūta par iespēju iegūt pieredzi un izstrādāt daļu no promocijas darba viņa zinātniskajā grupā. Pateicos ERASMUS+prakse programmai un Latvijas-Francijas partnerības projektam „OSMOZE” par finansiālo atbalstu un iespēju piedalīties šajā zināšanu apmaiņā. Vēlos pateikties Eiropas membrānu institūta darbiniekiem par draudzīgu un jauku komunikāciju manas ERASMUS prakses laikā. Īpašais paldies Dr. Viktoriia Fedorenko, Dr. Matthiu Weber un Dr. Octavio Graniel par palīdzību strādāšanā ar ALD iekārtu.

Vēlos pateikties Latvijas Universitātei, Eiropas Sociālajam fondam, Eiropas Reģionālās attīstības fondam par stipendijām un finansiālu atbalstu. Pateicos L’Oreal Baltic par stipendiju “Sievietēm zinātnē” ar UNESCO Latvijas Nacionālas komisijas un Latvijas Zinātņu akadēmijas atbalstu.

Visbeidzot, īpašu pateicību vēlos izteikt savai ģimenei. Paldies par atbalstu un sapratni, kad naktīs dega gaisma un klikšķināja tastatūra.

