

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Lina Petrėnienė

OKSIDINIŲ MEDŹIAGŲ, TAIKOMŲ
ELEKTROKATALIZĖJE IR FOTOKATALIZĖJE, PLONŲ
SLUOKSNIŲ NUSODINIMAS IŠ CHEMINIŲ GARŲ FAZĖS
IR TYRIMAS

Daktaro disertacija

Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2009

Disertacija rengta 2005-2009 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas:

prof. habil.dr. Adulfas Abrutis

(Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P)

Nuoširdžiai dėkoju vadovui prof. habil. dr. Adulfui Abručiui už kantrybę, pagalbą ir patarimus atliekant šioje disertacijoje aprašytą darbą.

Dėkoju dr. Zitai Šaltytei už metaloorganinių junginių sintezę.

Dėkoju VU ChF Fizikinės chemijos katedros darbuotojai dr. Aušrai Valiūnienei už atliktus Cd_2SnO_4 sluoksnių elektrocheminius matavimus, o prof. Gintarui Baltrūnui ir dr. Gintarui Valinčiui (BchI) už konsultacijas ir metodinę paramą šiuose tyrimuose.

Taip pat dėkoju visiems buvusiems ir esamiems laboratorijos darbuotojams už visakeriopą pagalbą, ypatingai dr. Valentinai Plaušinaitienei.

TURINYS

NAUDOTŲ SUTRUMPINIMŲ SĄRAŠAS.....	6
ĮVADAS	8
Darbo aktualumas ir problematika	8
Darbo tikslai ir uždaviniai	10
Darbo naujumas	11
Darbo praktinė vertė	11
Publikacijos darbo tema	12
1. TYRIMŲ APŽVALGA	13
1.1. ELEKTROS SROVEI LAIDŪS IR OPTIŠKAI SKAIDRŪS METALŲ OKSIDAI (TCO) - Transparent Conducting Oxides.....	13
1.1.1. Kadmio ir alavo oksidai.....	15
1.1.2. Cd ₂ SnO ₄ struktūra	19
1.1.3. Cd ₂ SnO ₄ plonų sluoksnių nusodinimas	21
1.1.4. TCO sluoksnių panaudojimas bioelektrokatalizėje	26
1.2. PUSLAIDININKINIAI OKSIDINIAI FOTOKATALIZATORIAI.....	28
1.2.1. Vandens skaidymas puslaidininkiniais fotokatalizatoriais	28
1.2.2. InMO ₄ (M = Ta, Nb, V) sistema	32
1.2.2.1. Elektroninė ir kristalinė struktūra	32
1.2.2.2. Polikristalinių InMO ₄ (M = Ta, Nb, V) sintezė ir optinių bei fotokatalitinių savybių tyrimas	35
1.2.2.3. InTaO ₄ legiravimas ir kokatalizatorių įtaka	40
1.2.2.4. InMO ₄ (M = Ta, Nb, V) ploni sluoksniai:nusodinimas ir tyrimas	47
2. TYRIMŲ METODAI IR PRIEMONĖS	52
2.1. METALOORGANINIAI (MO) JUNGINIAI IR JŲ TIRPALAI , PADĖKLAI.....	52
2.1.1. MO junginiai ir jų tirpalai Cd ₂ SnO ₄ sluoksnių nusodinimui	53
2.1.2. MO junginiai ir jų tirpalai InMO ₄ (M = Ta,Nb,V) sluoksnių nusodinimui.....	56
2.1.3. Padėklai ir jų paruošimas	58
2.2. SLUOKSNIŲ NUSODINIMO METODAI IR ĮRANGA	58
2.2.1. MOCVD metodas	58

2.2.2. Aerosolių pirolizė	61
2.3. SLUOKSNIŲ TYRIMO METODAI IR ĮRANGA	63
2.3.1. Cd ₂ SnO ₄ sluoksnių elektrocheminio impedanso spektroskopija	64
2.3.2. Redokso reakcijų ant Cd ₂ SnO ₄ elektrodų tyrimas	65
2.3.3. Fotokatalitinio aktyvumo tyrimai	66
3. TYRIMŲ REZULTATAI	69
3.1. Cd ₂ SnO ₄ SLUOKSNIŲ NUSODINIMAS AEROZOLIŲ PIROLIZĖS BŪDU IR SLUOKSNIŲ TYRIMAS	70
3.1.1. SnO ₂ ir CdO oksidų nusodinimas	71
3.1.2. Cd ₂ SnO ₄ sluoksnių nusodinimas	72
3.1.3. Cd ₂ SnO ₄ sluoksnių elektrocheminiai tyrimai	77
3.1.3.1. Cd ₂ SnO ₄ elektrodo dvigubojo elektros sluoksnio talpos tyrimai...77	
3.1.3.2. Redokso reakcijų ant Cd ₂ SnO ₄ elektrodų tyrimas.....81	
3.2. InTaO ₄ SLUOKSNIŲ NUSODINIMAS MOCVD BŪDU IR SLUOKSNIŲ TYRIMAI	84
3.2.1. In ₂ O ₃ ir Ta ₂ O ₅ plonų sluoksnių nusodinimas	85
3.2.2. InTaO ₄ sluoksnių nusodinimas	86
3.2.3. In _{1-x} Ni _x TaO ₄ sluoksnių nusodinimas	88
3.2.4. In _{1-x} Ni _x TaO ₄ sluoksnių hidrofiliškumo tyrimai	92
3.3. InMO ₄ (M = Ta, Nb, V) SLUOKSNIŲ NUSODINIMAS AEROZOLIŲ PIROLIZĖS BŪDU IR SLUOKSNIŲ TYRIMAI	95
3.3.1. In, Ta, Nb ir V oksidų sluoksnių nusodinimas	96
3.3.2. InTaO ₄ sluoksnių nusodinimas	99
3.3.3. InNbO ₄ sluoksnių nusodinimas	102
3.3.4. InVO ₄ sluoksnių nusodinimas	103
3.3.5. Ni legiruotų InVO ₄ ir InTaO ₄ sluoksnių nusodinimas	106
3.3.5.1. Ni legiruoti InVO ₄ sluoksniai	107
3.3.5.2. Ni legiruoti InTaO ₄ sluoksniai	111
IŠVADOS	117
CITUOTOS LITERATŪROS SARAŠAS	120

NAUDOTŲ SUTRUMPINIMŲ SĄRAŠAS

acac – acetilacetonatas.

AFM (*atomic force microscopy*) – atominės jėgos mikroskopija.

C_D - dvigubojo elektrinio sluoksnio talpa.

CPE (*constant phasic element*) - pastoviosios fazės elementas.

CTO - Cd₂SnO₄.

CVD (*chemical vapour deposition*) – cheminis nusodinimas iš garų fazės.

EDS (*energy dispersive X-Ray spectroscopy*) – energetinės dispersijos Rentgeno fluorescencijos spektroskopija.

EIS - elektrocheminio impedanso spektroskopija.

ex-situ – dviejų etapų sintezė.

FC - K₄Fe(CN)₆.

hfa – 1,1,1,5,5,5,-heksafluoro-2,4,-pentadionas.

in-situ – vieno etapo sintezė.

ITO - alavu legiruotas indžio oksidas.

k^o- elektrono pernašos greičio konstanta.

MO - metaloorganiniai junginiai.

MOCVD (*metal organic CVD*) – cheminis nusodinimas iš metalų organinių junginių fazės.

MOD (*metal-organic deposition*) - metalorganinis nusodinimas.

Monoglimas - 1,2-dimetoksietanas.

OEt (OC₂H₅) - etoksidas.

PI MOCVD (*pulsed injection MOCVD*) – impulsinis injekcinis MOCVD.

PLD (*pulsed laser deposition*) – impulsinis lazerinis garinimas.

Ra (*roughness average*) – šiurkštumo vidurkis.

SEM (*scanning electron microscopy*) – skenuojanti elektroninė mikroskopija.

ST - safraninas T.

TCO (*transparent conducting oxide*) - skaidrūs matomoje šviesos spektro dalyje ir elektros srovei laidūs oksidai.

TEM – (*transmission electron microscopy*) - peršvietimo elektroninė mikroskopija.

TFA - trifluoracetatas.

TGA - termogravimetrinė analizė.

thd – 2,2,6,6,-tetrametil-3,5,-heptadionas.

TMEDA - *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiaminas.

UV – ultravioletiniai spinduliai.

WDS (*wavelength dispersive X-ray spectroscopy*) - banginės dispersijos spektroskopinė analizė.

XRD (*X-ray diffraction*) – rentgeno spindulių difrakcija.

XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) – Rentgeno fotoelektroninė spektroskopija.

ĮVADAS

Šios disertacijos tematika aprėpia dvi dabar aktualias medžiagų medžiagotyros kryptis: viena susijusi su funkcinių metaloksidinių sluoksnių taikymu bioelektrokatalizėje, kita – su jų taikymu fotokatalizėje. Pagrindinis dėmesys buvo kreipiamas ne į pačius taikomuosius tyrimus, bet daugiau į tokių sluoksnių sintezę (gavimo technologijas), sluoksnių sudėties, struktūros, morfologijos bei funkcinių savybių, lemiančių jų pritaikymo galimybes, tyrimus ir optimizavimą.

Viena pagrindinių problemų, su kuria susiduriama panaudojant kietus elektrodus baltymų redokso procesuose, yra labai greita, kartais tetrunkanti kelias minutes, baltymų denatūracija ant elektrodų. Tokie elektrokatalitiškai aktyvūs elektrodai, kaip platina, paladis, auksas ir kt., sąlytyje su baltymų tirpalais, dėl stiprios sąveikos su sieros atomą turinčiomis amino rūgštimis, sukelia sparčią baltymų denatūraciją. Šis procesas lemia labai brangių baltymų, kaip bioelektrokatalitinio proceso reagentų, praradimą. Be to, patys elektrodai denatūracijos metu pasidengia baltymų liekanomis, kurios elektriškai izoliuoja metalų paviršių nuo tirpalo, taigi, inaktyvuoja metalo paviršių.

Tuo tarpu, yra žinoma, jog metalų oksidų paviršiai yra žymiai „draugiškesni“ baltymų molekulių atžvilgiu. Jie ilgą laiką gali kontaktuoti su baltymų tirpalais, nesukeldami žymesnės baltymų denatūracijos. Tačiau elektrono pernaša ant šių paviršių yra žymiai vangesnė. Manoma, kad sukūrus stabilius metaloksidinius elektrodus su didele elektrono pernašos sparta, būtų galima išspręsti eilę svarbių tiek fundamentinių, tiek taikomųjų bioelektrochemijos problemų, tokių, kaip redokso formalųjų standartinių potencialų nustatymas tiesioginiais voltamperiniais matavimais, arba dirbtinių bioreaktorių, kuriuose vietoje brangių biocheminių reagentų (baltymų, kofaktorių, redokso mediatorių) gali būti naudojami elektrodai.

Taigi, vienas aktualiausių uždavinių bioelektrokatalizėje yra sukurti didelio elektrokatalitinio aktyvumo, gero elektrinio laidumo, optiškai skaidrius metaloksidinių plėvelių elektrodus, kuriuos galima būtų naudoti procesuose, kuriuose dalyvauja redokso baltymai. Metaloksidinės plėvelės turi pasižymėti didele elektrono mainų tarp baltymo redokso centro ir elektrodo sparta, nedematūruoti baltymų ir sugebėti ilgą laiką (dešimtis valandų) išlaikyti bioelektrokatalitines savybes, vykstant elektrocheminiam procesui. Vieni iš perspektyvių tokiems pritaikymams yra kadmio alavo oksido Cd_2SnO_4 sluoksniai, pasižymintys didele elektrono pernašos sparta tiek

mažos molekulinės masės redokso dalelių, tiek kai kurių Fe²⁺-S₂ bei citochromo redokso baltymų sistemose [1, 2]. Tačiau zolių-gelių (sol-gel) metodu gautos plėvelės pasižymi didele parametru sklaida ir menku duomenų pasikartojamumu. Tikėtina, jog alternatyvūs sluoksnių sintezės metodai, pvz., nusodinimas iš cheminių garų, galėtų pašalinti šiuos trūkumus.

Kita aktuali tema yra vandens fotokatalizinis skaidymas, panaudojant saulės energiją ir oksidinį puslaidininkį vandenilio ekologiškam gavimui. Tai yra vienas iš pagrindinių pastarųjų dešimtmečių energetikos tikslų. Svarbiausia prielaida šiam tikslui pasiekti – surasti ir technologiškai realizuoti efektyvų fotokatalizatorių, kuris būtų aktyvus ir stabilus matomos šviesos spinduliuose. Po pirmų H₂ gavimo iš vandens eksperimentų, panaudojant TiO₂ fotokatalizinę sistemą [3], prasidėjo intensyvūs tyrimai, kuriuose buvo siekiama sukurti efektyvias fotokatalizines sistemas vandens skaidymui į H₂ ir O₂. Tačiau dauguma iki šiol ištirtų puslaidininkinių katalizinių sistemų turi per plačią draustinę energijos juostą, jos yra efektyvios tik apšvietus ultravioletiniais spinduliais, kurių dalis saulės spektre yra tik apie 4 %. Šiuo atveju, saulės šviesos panaudojimo efektyvumas yra per mažas. Matomos šviesos dalis saulės spektre sudaro apie 43 %, tad jai jautrūs fotokatalizatoriai turėtų būti žymiai efektyvesni vandens skaidymo procese.

Tik šio dešimtmečio pradžioje pasirodė pirmieji pranešimai apie naujus vandenį skaidančius fotokatalizatorius InMO₄, kur M = Ta, Nb, V [4, 5]. Tyrimai parodė, kad šie fotokatalizatoriai gali efektyviai išskirti H₂ iš gryno vandens, veikiant matoma šviesa. Be to, legiruojant fotokatalizatoriaus struktūrą Ni jonais, galima matomoje šviesoje suskaidyti vandenį į H₂ ir O₂ stochiometriniu santykiu 2:1. Šie atradimai parodė, kad dirbtinė fotosintezė matomoje šviesoje yra reali. Todėl pasaulyje šių katalizatorių sintezei ir tyrimams dabar skiriamas didelis dėmesys. Naujausi darbai skirti InTaO₄, InNbO₄ ir InVO₄ fotokatalitinio aktyvumo padidinimui, tiriami legiruojančio elemento ir legiravimo laipsnio įtaka morfologijai, kristalinei, elektroninei struktūrai ir fotokatalitiniam aktyvumui, kokatalizatorių įtaka.

Pastaruoju metu susidomėta plonasluoksnių oksidinių fotokatalizatorių panaudojimo galimybėmis. Plonasluoksnis fotokatalizatorius, padengtas ant tam tikro paviršiaus, gali būti panaudotas ne tik vandens skaidymui ir vandenilio bei deguonies gavimui. Toks fotokatalizatoriaus sluoksnis, aktyvus matomoje šviesoje, gali būti

efektyviai panaudotas ir kitose fotokatalizinėse oksidacijos-redukcijos reakcijose, kuriose dalyvauja vandenyje esančios medžiagos. Tai suteikia galimybę panaudoti fotokatalizatorių sluoksnius paviršių, ant kurių jie padengti (pvz. langų stiklas, indai,...), savaiminiam apšvalymui ar hidrofiliškumo modifikavimui, taip pat vartoto vandens (ar oro) dekontaminacijai, gryninimui, kvapo pašalinimui ir t.t. Naujų fotokatalizatorių InTaO_4 , InNbO_4 ir InVO_4 sluoksniai ypač efektyviai galėtų tarnauti tam tikslui. Tačiau jų gavimo technologijos kol kas yra tik pradinėje stadijoje. Šiuo metu yra publikuoti tik keli darbai, skirti InTaO_4 ir InVO_4 sluoksnių nusodinimui, panaudojant fizikinius arba cheminį zolių-gelių metodus. Vienas perspektyviausių cheminių metodų – sluoksnių nusodinimas iš cheminių garų fazės šioms medžiagoms iki šiol netaikytas.

Darbo tikslai ir uždaviniai

Atsižvelgiant į dvi šiame darbe vystomas tyrimų kryptis, pagrindiniai darbo tikslai taip pat buvo du:

1. Panaudojant nusodinimo iš cheminių garų metodą susintetinti Cd_2SnO_4 sluoksnius, pasižyminčius didele elektronų pernašos sparta redokso procesuose, geru elektriniu laidumu, optiniu skaidrumu.
2. Panaudojant nusodinimo iš cheminių garų metodus sistemingai ištirti trijų fotokatalizatorių InTaO_4 , InNbO_4 , InVO_4 bei jų nikelio legiruotų analogų sluoksnių sintezės galimybes, paruošti metodus, leidžiančius gauti grynafazius tokių medžiagų sluoksnius, tinkamus fotokatalitiniams taikymams.

Siekiant darbo tikslų, reikėjo spręsti šiuos uždavinius:

- Parinkti, susintetinti bei ištirti lakius metaloorganinius (MO) junginius (prekursorius) bei jų tirpalus, tinkamus minėtų sluoksnių nusodinimui iš garų fazės.
- Ištirti sluoksnių sintezės iš cheminių garų sąlygų įtaką sluoksnių augimo greičiui, elementinei ir fazinei sudėčiai, kristališkumui, paviršiaus morfologijai, elektrinėms bei optinėms savybėms, nustatyti optimalias sintezės sąlygas.

- Ištirti ir įvertinti elektrokatalitinį ir fotokatalitinį susintetintų sluoksnių aktyvumą redokso reakcijose.

Darbo naujumas

1. Pirmą kartą ištirtos Cd_2SnO_4 sluoksnių, taikomų elektrokatalizėje, nusodinimo galimybės, panaudojant paprastą aerosolių pirolizės metodą. Esant žemai nusodinimo temperatūrai, gauti kristaliniai grynafaziai Cd_2SnO_4 sluoksniai, pasižymintys geresnėmis savybėmis negu sluoksniai, gauti zolių-gelių metodu, naudojančiu aukštą atkaitinimo temperatūrą. Žema sintezės temperatūra suteikia papildomą pranašumą aerosolių pirolizės metodui, nes gali būti panaudoti žemos lydymosi temperatūros padėklai.
2. Pirmą kartą ištirtos perspektyvių fotokatalizatorių InTaO_4 ir nikelio legiruoto InTaO_4 sluoksnių nusodinimo galimybės, panaudojant žemo slėgio impulsinio injekcinio MOCVD metodą.
3. Pirmą kartą ištirtos perspektyvių fotokatalizatorių InMO_4 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{V}$) sluoksnių nusodinimo galimybės aerosolių pirolizės metodu, gauti grynafaziai šių medžiagų sluoksniai.
4. Pirmą kartą ištirtos nikelio legiruotų InMO_4 ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) sluoksnių nusodinimo galimybės. Aerosolių pirolizės būdu buvo gauti kristaliniai grynafaziai $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_4$ ir $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ sluoksniai. Pirmą kartą nustatytas žymus susintetintų $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_4$ sluoksnių fotokatalitinis aktyvumas.

Praktinė darbo vertė yra tai, kad ištirtos medžiagų, perspektyvių praktiniams elektrocheminiams ir fotokataliziniams taikymams įvairiose srityse, plonų sluoksnių sintezės galimybės, panaudojant paprastus ir pigius cheminius metodus, nustatytos technologinės sąlygos, leidžiančios gauti aukšto kristališkumo šių medžiagų sluoksnius.

Publikacijos darbo tema:

1. A. Abrutis, G. Valincius, G. Baltrunas, L. Parafianovic, A. Valiuniene, Z. Saltyte. Spray-pyrolysis Cd_2SnO_4 films for electrochemical applications, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6817–6823.

2. N. McSparran, V. Rico, A. Borrás, A.R. González-Elipe, G. Sauthier, E. György, J. Santiso, G. Garcia, A. Figueras, L. Parafianovic, A. Abrutis. Synthesis of undoped and Ni doped InTaO_4 photoactive thin films by metal organic chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 9365-9368.

Pastaba: A. Abrutis, L. Parafianovic, V. Kazlauskienė, V. Kubilius, G. Sautier, A. Figueras. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of InTaO_4 , InNbO_4 and InVO_4 coatings for photocatalytic applications. Publikacija pateikta į žurnalą *Surface and Coatings Technology*, vis dar recenzuojama.

Darbo rezultatai taip pat buvo pristatyti EUROCVT-16 konferencijoje: 16th European Conference on Chemical Vapor Deposition, SEP 16-21, 2007 Hague, NETHERLANDS.

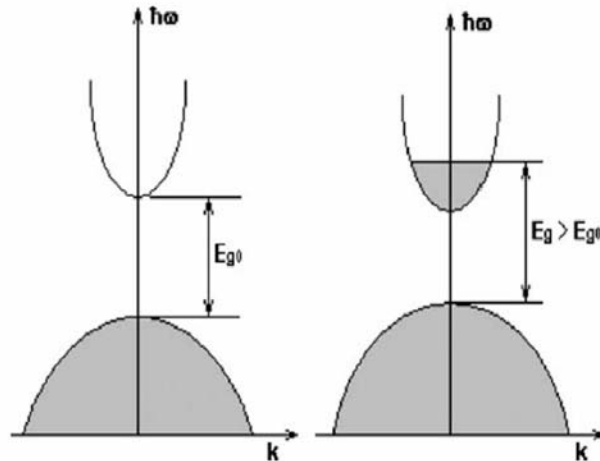
1. TYRIMŲ APŽVALGA

1.1. ELEKTROS SROVEI LAIDŪS IR OPTIŠKAI SKAIDRŪS METALŲ OKSIDAI

Skaidrūs matomoje šviesos spektro dalyje ir elektros srovei laidūs oksidai (*TCO – transparent conducting oxide*) plačiai taikomi įvairiose srityse. Tokie metalų oksidai, dažniausiai plonų sluoksnių formoje, gali būti panaudoti saulės energijos konversijai, pvz., saulės elementuose, kitose optoelektronikos srityse, pvz., šviesos dioduose, taip pat fotogalvaniniuose įrenginiuose, Schottky kontaktams, plokščiuose monitorių ekranuose, elektrochrominiuose languose ir veidrodžiuose, langų nutirpdymo nuo ledo sistemose, ir kt. [6-10].

TCO, pvz., kadmio oksidas, alavo oksidas, indžio oksidas, indžio alavo oksidas, taip pat gali būti pritaikyti elektrochemijoje kaip elektrodai redokso procesuose, tame tarpe ir biokatalitiniuose, nes turi platų darbinio potencialo intervalą vandeniniuose tirpaluose, patvarūs rūgštyse ir šarmuose, o pralaidumas matomai šviesai yra kaip papildomas privalumas. TCO elektrinis laidumas gali būti keičiamas, keičiant jų sintezės sąlygas arba juos legiruojant kitais pašaliniais atomais [1]. Ant puslaidininkinių elektrodų redokso procesai vyksta, pernešant krūvininkus į ar iš laidumo ar valentinės juostų. Tam, kad būtų pasiektas gana didelis redokso procesų greitis, egzistuoja tam tikros sąlygos ir apribojimai, susiję su energetinių juostų kraštų ir redokso poros potencialų tarpusavio išsidėstymu [1, 11, 12]. Dideliu laipsniu legiruotiems puslaidininkiams šie apribojimai nėra tokie griežti, nes čia elektronų mainai su tirpalu gali vykti dėl tuneliavimo [11-13]. Todėl įvairiems elektrokatalitiniams pritaikymams įdomiomis tampa naujos oksidinės medžiagos su didele krūvininkų koncentracija.

Tam, kad medžiaga būtų skaidri matomai šviesai ir pasižymėtų dideliu elektriniu laidumu, ji turi atitikti tam tikrus reikalavimus [8]. Pagrindiniai reikalavimai tokiems oksidams gali būti aprašyti, remiantis supaprastintomis energetinių juostų diagramomis, pateiktomis 1 pav. a ir b. Pirmoji sąlyga – pagrindinio oksido draustinės energijos juosta turi būti platesnė nei 3,1 eV. Oksidai, kurių draustinės energijos juosta yra siauresnė, taip pat gali būti panaudojami



1 pav. Supaprastinta energetinių juostų struktūros schema nelegiruotiems ir donoru legiruotiems šviesai skaidriems ir elektrai laidiems oksidams (E_g efektyvus optinis energijų plyšys) [8].

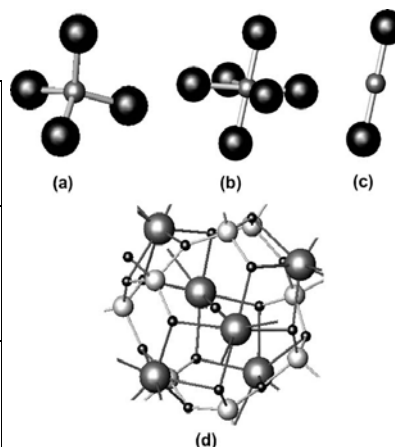
legiruotoje formoje, kai juos legiruojant optinis energijų plyšys tampa didesnis už 3,1 eV (dėl gerai žinomo Burstein-Moss poslinkio) (1 pav. b). Svarbiausia – neturi egzistuoti tarpjuostinių perėjimų su mažesne nei 3,1 eV energija. Šie apribojimai susiaurina pasirinkimą iki katijonų, turinčių elektronais užpildytą d-pasluoksnį (pvz., $3d^{10}$ - Cu^+ , Zn^{2+} , Ga^{3+} ir $4d^{10}$ - Ag^+ , Cd^{2+} , In^{3+} , Sn^{4+}). Minėtos sąlygos nulemia oksido pralaidumą matomoje šviesos spektro dalyje, bet ne elektrinį laidumą. Trečia sąlyga – galimybė legiruoti oksidą krūvininkais iki koncentracijos, didesnės už 10^{20} cm^{-3} . Tačiau vien didelė krūvininkų koncentracija dar neužtikrina didelio elektrinio laidumo. Taigi, paskutinis reikalavimas tokiems oksidams – tai labai išplitusios laidumo (n-tipui) arba valentinė (p-tipui) juostos, kas sąlygoja didelį elektronų arba skylių judrumą [8]. Plačiausiai naudojami TCO yra n-tipo ir pasižymi elektriniu laidumu iki 10^4 S/cm . Krūvininkų koncentracija juose yra 10^{20} - 10^{21} , o pralaidumas matomai šviesai yra $> 80 \%$ ($< 1 \mu\text{m}$ storio sluoksniams) [14, 15]. Pagal struktūrą žinomi TCO klasifikuojami į kelias grupes (žr. 1 lentelę ir 2 pav.) [8]. Pirmą grupę turi katijoną, tetraedriškai koordinuotą deguonimi, tokie TCO yra n-tipo. Vienintelis pavyzdys yra cinko oksidas. Antros grupės TCO struktūroje turime oktaedriškai koordinuotus katijonus. Tai plačiausia grupė, į kurią patenka CdO , In_2O_3 , SnO_2 , CdIn_2O_4 , Cd_2SnO_4 ir kitos žinomos n-tipo oksidinės medžiagos. Trečioje grupėje turime p-tipo TCO, kuriuose katijonas turi linijinę koordinaciją, į ją patenka CuAlO_2 , SrCu_2O_2 ir kt. Nauja TCO grupė – erdvinį karkasą turinčios oksidinės medžiagos, tarp kurių pirmu nariu patenka n-tipo karkasinės struktūros TCO - $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$.

1.1.1. Kadmio ir alavo oksidai.

Laidūs elektros srovei ir pralaidūs matomai šviesai oksidai yra žinomi jau daugiau nei šimtmetį. 1902 metais buvo susintetinti CdO milteliai, o po 5 metų Badeker nusodino plonas metalines Cd plėveles ir pranešė, kad suoksidavus, plėvelės tampa skaidrios, o elektrinis laidumas išlieka [8, 16]. 1931 metais buvo pateikta

1 lentelė. TCO klasifikacija pagal struktūrą [8]

Struktūros ypatybė	Krūvininkų tipas	Pavyzdžiai
Tetraedriškai koordinuoti katijonai	n-tipo	ZnO
Oktaedriškai koordinuoti katijonai	n-tipo	CdO, In ₂ O ₃ , SnO ₂ , CdIn ₂ O ₄ , Cd ₂ SnO ₄ ir kt.
Linijinė katijonų koordinacija	p-tipo	CuAlO ₂ , SrCu ₂ O ₂ ir kt.
Erdvinis karkasas	n-tipo	12CaO · 7Al ₂ O ₃



2 pav. Katijonų koordinacija įvairių tipų TCO: a) tetraedrinė, b) oktaedrinė, c) linijinė, d) erdvinis karkasas [8].

pirma paraiška patentui elektros srovei ir šviesai laidžioms SnO₂ plonomis plėvelėms, o 1942 metais - plėvelėms SnO₂ pagrindu, gautoms ant stiklo.

Šešias dešimtmečius buvo tiriami ir kitų oksidinių medžiagų ploni sluoksniai, pasižymintys dideliu laidumu elektros srovei ir matomai šviesai: indžio oksido In₂O₃, indžio ir alavo oksido (alavu legiruotas indžio oksidas, ITO), cinko oksido ZnO, įvairiais elementais legiruoto alavo oksido. Nustatyta, kad legiruotų SnO₂ plonų sluoksnių elektrinis laidumas ~2500 S/cm, o legiruotų In₂O₃ ir ZnO - ~10000 S/cm [16]. Šiuo metu tai yra labiausiai paplitusios elektros srovei ir šviesai laidžios medžiagos, jos nuodugniai ištirtos ir naudojamos įvairiose srityse. Kiekviena iš jų turi savo privalumų ir trūkumų [17].

Šiuo metu pramonė renkasi ITO oksidą. Plonų ITO oksido sluoksnių elektrinis laidumas yra 1000-5000 S/cm, o pralaidumas matomoje šviesos spektro dalyje yra

85-90% [8, 10, 18]. Tačiau naujos kartos optoelektronikos prietaisuose, norint pagerinti jų eksploatacines savybes, reikia tiek didesnio elektrinio laidumo, tiek didesnio optinio skaidrumo. Be to, *ITO* oksidas nėra stabilus daugelyje fotogalvaninių sistemų egzistuojančiose sandūrose su kitomis medžiagomis [7]. Kitas svarbus dalykas – indis yra palyginti retas žemės elementas, todėl gana brangus, visa tai riboja *ITO* oksido pritaikymą [17]. Šie trūkumai ir tolimesnė technologinė pažanga skatino ieškoti naujų alternatyvių medžiagų [17, 19].

TCO sluoksnių panaudojimas yra svarbi šiuolaikinių optoelektronikos technologijų dalis. *TCO* sluoksnio savybės dažnai lemia visos įrangos eksploatacines savybes. Taip pat didėja didelio ploto *TCO* sluoksnių poreikis (pvz., plokščiaekraniai monitoriai ir kt.). Kai didinamas paviršiaus plotas, norint išvengti eksploatacinių savybių pablogėjimo, reikia sumažinti dangos varžą. Tai paprasčiausiai galima padaryti padidinus dangos storį. Tačiau, didesnis storis gali lemti nepageidaujamus defektus plėvelėse, kurie gali paskatinti įtrūkimų atsiradimą. Be to, kartu su storiu didėja ir šviesos absorbcija. Sluoksnio varžą galima mažinti didinant krūvininkų koncentraciją ir/arba jų judrumą. Krūvininkų koncentraciją galima padidinti, legiruojant priemaišiniiais atomais, tačiau jos padidėjimas taip pat lemia ir didesnę šviesos absorbciją [20, 21]. Efektyvesnis būdas yra krūvininkų judrumo padidinimas, nes taip padidinamas laidumas elektros srovei išlaikant didelį pralaidumą matomai šviesai [22].

Dideliu krūvininkų judrumu pasižymi CdO ($\sim 220 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ [19]). Tačiau CdO draustinės energijos juosta gana siaura, $\sim 2,3\text{-}2,4 \text{ eV}$ [16, 17], o tai sąlygoja pernelyg didelę šviesos absorbciją matomoje šviesos spektro srityje [8, 23]. Pavyzdžiui, M. Yan ir kt. [24] nustatė, kad epitaksinių CdO plonų sluoksnių, užaugintų ant MgO (111) padėklų, elektrinis laidumas siekia net 42000 S/cm , o tokį sluoksnį legiruojant 2,5 % Sn, gali būti gautas net $609 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ krūvininkų judrumas. Nustatyta, kad plonos epitaksinės CdO plėvelės draustinės juostos plotis yra 2,4 eV, kuris plėtėja, didėjant legiravimo laipsniui (dėl Burstein–Moss poslinkio), ir pasiekia maksimumą, kai legiravimo laipsnis 6,2 %. Titanu legiruotiems CdO sluoksniams nustatytas [25] draustinės juostos plotis buvo intervale 2,70-2,84 eV, priklausomai nuo sluoksnių nusodinimo temperatūros. Dėl tokių savybių legiruoto CdO sluoksniai jau gali būti panaudoti optoelektronikos sistemose [26, 27].

Didelio susidomėjimo sulaukė mišrūs metalų oksidai, tokie kaip CdIn_2O_4 , CdSnO_3 , Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , nes pasižymi patraukliomis elektrinėmis ir optinėmis savybėmis [8, 17, 27-29]. Tarp šių medžiagų savo savybėmis patraukliausias yra Cd_2SnO_4 . Nors Zn_2SnO_4 pralaidumas matomai šviesai yra didžiausias, tačiau ir jo elektrinė varža didžiausia. Kai kurios šių mišrių metalų oksidų savybės pateiktos 2 lentelėje.

2. lentelė. Keleto mišrių TCO svarbiausios elektrinės ir optinės savybės.

Medžiaga	El. laidumas, S/cm	Savitoji varža, Ωcm	Optinis skaidrumas, %	Hall judrumas, $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	Krūvininkų konc. c, cm^{-3}	ΔE , eV
In-Sn oksido (ITO) ploni sluoksniai	1000-10000 [8, 18, 27]	$8\cdot 10^{-5}$ - $6\cdot 10^{-4}$ [27,31]	85-90 [18, 27]			
CdIn_2O_4 (CIO) ploni sluoksniai	4300 [18]	$2,3\cdot 10^{-4}$ [30]	80 [30]	44,2 [30]	$6,1\cdot 10^{20}$ [30]	3,2 [30]
Cd_2SnO_4 (CTO) ploni sluoksniai	6700-9748 [18, 27]	$1,3\cdot 10^{-4}$ - $1,5\cdot 10^{-4}$ [22, 23, 30]	70-95 [1, 32]	20-100 [17-19, 33, 34]	$5\cdot 10^{18}$ - 10^{21} [19, 22, 30]	2,1-3,1 [18, 19, 34] 3,7 [30]
Zn_2SnO_4 (ZTO) ploni sluoksniai		$570\cdot 10^{-4}$ [30]	>90 [30]	10-19 [19, 30]	10^{18} - 10^{19} [19]	3,6 [19]

Cd_2SnO_4 – kompleksinis oksidas, turintis daugelį naudingų CdO ir SnO_2 savybių. Jis yra n-tipo puslaidininkis su gana plačiu draudžiamosios energijos tarpu (~2,1-2,9 eV), pasižymintis dideliu elektriniu laidumu ir dideliu pralaidumu spektromatomos šviesos srityje [1, 22, 30]. Plonos Cd_2SnO_4 plėvelės pasižymi dideliu krūvininkų judrumu ir yra puiki alternatyva ITO oksidui, be to, Cd_2SnO_4 nebrangus

[33]. Tiriant panaudojimo galimybes fotogalvaninėse sistemose, Cd_2SnO_4 sluoksniams buvo gauti perspektyvūs rezultatai [19].

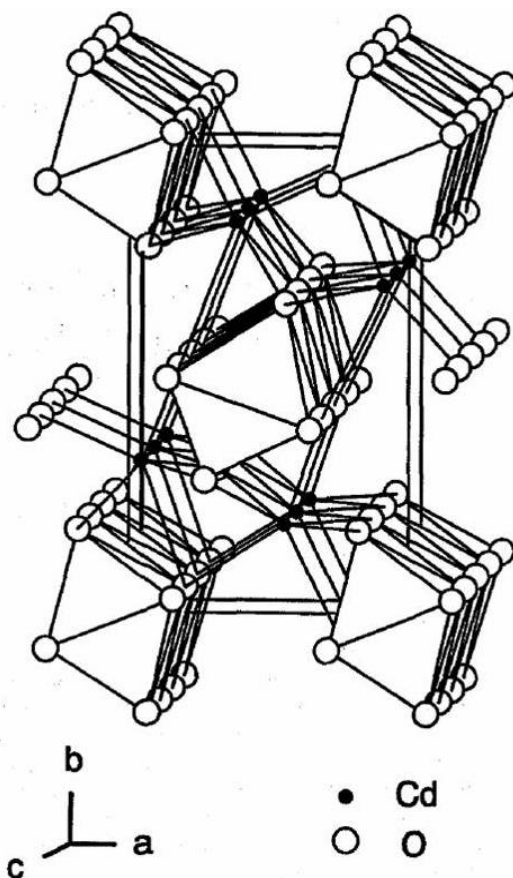
A. J. Smith [35] buvo pirmas, susintetinęs ryškiai geltonos spalvos, ortorombinės kristalinės struktūros Cd_2SnO_4 . A. J. Nozik pirmas nuodugnai ištyrė šios medžiagos fizikines savybes. Jis pagamino amorfinės ar iš dalies amorfinės plėvelės, kurių elektrinis laidumas viršija 1300 S/cm, krūvininkų judrumas $100 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, o jų koncentracija $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Šioms plėvelėms apskaičiuotas draustinės juostos plotis 2,85 eV. Be to, jis susintetino ortorombinės struktūros Cd_2SnO_4 miltelius, esant didesnei nei 900 °C temperatūrai [34]. G. Haacke ir kt. buvo pirmasis, kuriam pavyko gauti labai elektrai laidžias, kristalines, špinelio tipo struktūros plonas Cd_2SnO_4 plėvelės, kurių elektrinis laidumas siekė 6700 S/cm [36]. Jis ištyrė nusodinimo ir atkaitinimo parametrų įtaką polikristalinių Cd_2SnO_4 plėvelių, gautų magnetroninio dulkinimo metodu, savybėms. Taip pat buvo nustatyta, kad Cd_2SnO_4 plėvelių elektrines savybes neigiamai veikia pašalinių fazių susidarymas, tokių kaip CdO ir CdSnO_3 . Pašalinių fazių formavimosi galima išvengti reguliuojant nusodinimo parametrus ir po nusodinimo naudojant papildomą aukštatemperatūrį atkaitinimą [22, 37]. Vėliau X. Wu ir kt. pagamino geresnės kokybės plėvelės, kurių draustinės juostos plotis buvo 3,70 eV, o elektrinis laidumas net 8300 S/cm [30]. Be to, buvo nustatyta, kad kristalinėse, špinelio tipo struktūros Cd_2SnO_4 plėvelėse egzistuojantis didelis krūvininkų judrumas yra labiau susijęs su neįprastai ilgu krūvininkų relaksacijos laiku, nei su mažomis efektyviomis elektronų masėmis [22]. E. J. J. Martin ir kt. pastebėjo, kad plonų Cd_2SnO_4 sluoksnių atkaitinimas (800°C) argono sraute, krosnyje esant ir CdO miltelių, pagerino Cd_2SnO_4 plėvelių kristališkumą, kas padidino ir laisvųjų krūvininkų judrumą. Buvo nustatyta, kad CdO miltelių buvimas atkaitinimo metu sumažino Cd pasišalinimą (praradimą) iš plėvelės, o sluoksnio struktūroje atsirado Cd perteklius. Jų nuomone, atkaitinimas argone padeda formuoti deguonies vakansijoms, o susidarę Cd intarpai ir deguonies vakansijos suteikia laisvų elektronų elektros laidumui. Taip gauto Cd_2SnO_4 sluoksnio elektrinis laidumas buvo net 9748 S/cm [27].

Mažiau yra žinoma apie Cd_2SnO_4 elektrochemines savybes. Hall tyrė Cd_2SnO_4 sluoksnių pritaikymą katodams, naudodamas fotogalvaninę Fe-tioninas celę, ir nustatė, kad Cd_2SnO_4 sunkiai sąveikauja su redokso pora, nepaisant palankaus

energetinių juostų ir redokso poros formalaus potencialo išsidėstymo. Taip pat buvo nustatyta, kad Cd_2SnO_4 yra nepatvarus sieros rūgšties tirpale [38, 39]. T. Hashemi ir kt. Cd_2SnO_4 tyrė kaip naują elektrodo medžiagą šarminėms baterijoms, kuriose elektros srovė generuojama grįžtamųjų reakcijų $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$ ir $\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^+$. Jis nustatė, kad priešingai nei rūgščiuose tirpaluose, šarminėje terpėje Cd_2SnO_4 pasižymi dideliu elektrocheminiu stabilumu [40].

1.1.2. Cd_2SnO_4 struktūra

Cd_2SnO_4 gali būti arba ortorombinis, arba špinelio tipo, tai priklauso nuo sintezės sąlygų. Polikristalinis Cd_2SnO_4 yra ortorombinės, Sr_2PbO_4 tipo, struktūros (3 pav.) [41]. Joje SnO_6 oktaedrai susijungę kraštais, taip sudarydami grandines [001] kryptimi. Šios grandinės susijungusios per CdO_7 poliedrus. Čia Sn^{4+} katijonas yra



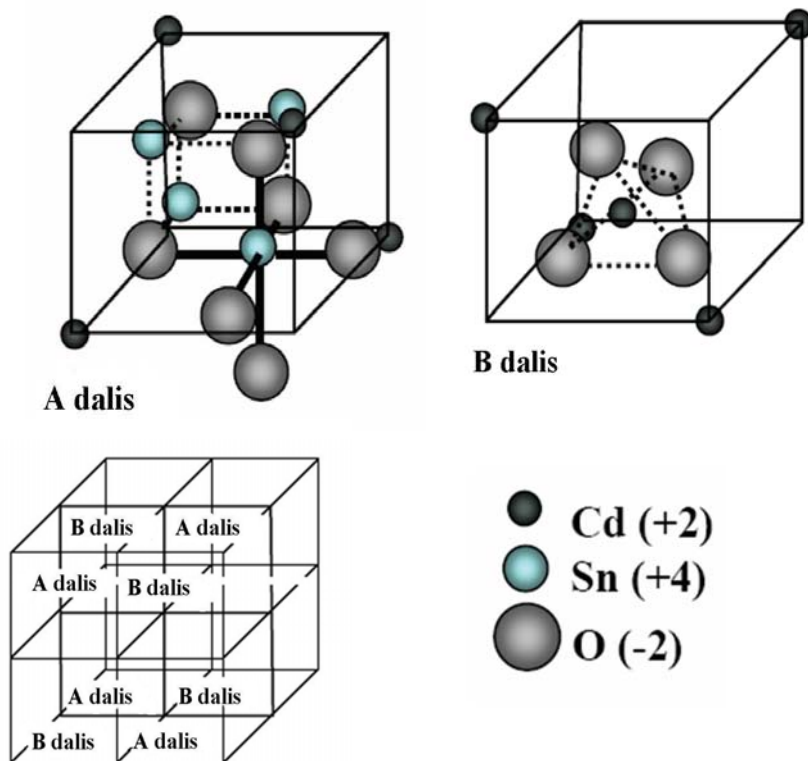
3 pav. Ortorombinėje Cd_2SnO_4 struktūroje SnO_6 oktaedrų grandinės susijungusios kraštais su Cd ir O jonais[41].

tokios pačios koordinacijos kaip ir alavo okside SnO_2 . Tačiau Cd^{2+} atveju egzistuoja nuokrypis nuo oktaedrinės geometrijos, lyginant su egzistuojančia kadmio okside CdO [41]. Pagal Hashemi ir kt. [40], Cd_2SnO_4 masyve abi katijoninės dalys gali būti skirtingų oksidacijos laipsnių, t.y. metalų atomai gali iš dalies redukuotis, iš Sn^{4+} į Sn^{2+} ir iš Cd^{2+} į Cd^+ , priklausomai nuo sintezės sąlygų ir po jos atliekamų terminių procedūrų [1, 30, 34, 42].

Cd_2SnO_4 kubinė špinelio struktūra nėra stabili, tačiau plonose plėvelėse Cd_2SnO_4 gali būti ir špinelio tipo struktūros [6, 43, 44]. Šio reiškinio priežastis nėra aiški iki šiol, tačiau manoma, kad tai gali būti susiję su įtempimais [27]. Gaminant plonas Cd_2SnO_4 plėveles, svarbus yra Cd ir Sn

katijonų santykis ir priemaišinių fazių, tokių kaip CdO, SnO₂ ar CdSnO₃, egzistavimas. M²⁺ ir M⁴⁺ katijonų atveju, špinelio formulė gali būti užrašyta (M²⁺)₂M⁴⁺(O²⁻)₄. Toks junginys gali būti normalaus špinelio ir atvirkštinio (inversinio) špinelio struktūros. Špinelio struktūroje oksido jonai (O²⁻) išsidėsto į tankiausią kubinę sanglaudą, kurioje egzistuoja ir tetraedrinės, ir oktaedrinės tuštumos. Normalaus špinelio struktūroje, M²⁺ jonai užima oktaedrinės tuštumas, o M⁴⁺ užima tetraedrinės tuštumas tankiausioje oksido jonų sanglaudoje. Atvirkštinio špinelio struktūroje, pusė M²⁺ jonų užima tetraedrinės tuštumas. Kitas pusė M²⁺ jonų užima oktaedrinės tuštumas kartu su M⁴⁺ jonais. Cd₂SnO₄ atveju, Sn⁴⁺ yra išsidėstę pusėje (1/2) oktaedrinių tuštumų, o Cd²⁺ užima kitą oktaedrinių tuštumų pusę ir visas esančias tetraedrinės tuštumas [6, 19, 21]. Taigi, kadmio stanatas plėvelėse turi atvirkštinio špinelio struktūrą (4 pav.). Tačiau įmanoma gauti ir normalios bei atvirkščios špinelio formų mišinius [19].

Cd₂SnO₄ kadmio yra koordinuotas ir oktaedriškai, ir tetraedriškai, tuo tarpu alavo atomai yra oktaedriškai apsupti deguonies atomų. D. R. Kammler teigia, kad špinelio struktūra sudaryta iš oktaedrų, susijungusių kraštais, išilgai <110> kryptimi.



4 pav. Kubinė inversinio špinelio tipo Cd₂SnO₄ struktūra. Kiekviena kubo siena ar jos dalis yra sujungta su šešiomis B dalimis [6].

Oktaedrinės vietos yra užimamos sunkiųjų metalų katijonų, su $d^{10}s^0$ elektronine konfiguracija, o laidumo „magistralė“ susidaro išilgai šių grandinių [45]. Y. Dou ir kolegos mano, kad redukuoti M^{2+} tarpai formuoja n-tipo defektus, prisidedančius prie elektrinio laidumo [28]. Deguonies vakansijos taip pat gali prisidėti prie elektrinio laidumo [46]. Pastebėta, kad susintetinti Cd_2SnO_4 sluoksniai dažnai turi kadmio trūkumą, matyt, dėl kadmio lakumo. Tokiu atveju, gali vykti pakeitimo tipo legiravimas, kai alavo atomai iš dalies užpildo atsiradusias vakantines kadmio pozicijas. Tai taip pat gali lemti didelę krūvininkų koncentraciją Cd_2SnO_4 [19, 21].

1.1.3. Cd_2SnO_4 plonų sluoksnių nusodinimas

Fizikiniai nusodinimo metodai

X. Wu. ir kt. [22, 30] užaugino plonas Cd_2SnO_4 plėveles, naudodami aukšto dažnio dulkinimo metodą (rf-sputtering). Plėvelės buvo nusodintos ant stiklinių padėklų, esant kambario temperatūrai ir $(10-17,5) \times 10^{-3}$ Torr gryno deguonies slėgiui. Gautos amorfinės plėvelės buvo 10-30 min atkaitinamos argone, esant 580-700 °C temperatūrai. Be to, buvo tirtas ir amorfinių plėvelių atkaitinimas argone su CdS garais, tikintis sumažinti Cd lakumo įtaką ir gauti stechiometrinių oksidą be pašalinių fazių bei didelę krūvininkų koncentraciją jame. Atkaitintos plėvelės buvo polikristalinės ir turėjo špinelio struktūrą. Geriausias Cd_2SnO_4 sluoksnis buvo gautas atkaitinus argono atmosferoje su CdS garais, esant 680 °C temperatūrai. Ši Cd_2SnO_4 plėvelė (storis 510 nm) pasižymėjo geromis elektrinėmis savybėmis: Hall judrumas $60 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, krūvininkų koncentracija $9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, savitoji varža $1,2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$. Sluoksnių pralaidumas matomai šviesai buvo gana didelis (80-90 %). Autoriai pabrėžia, kad tik kelias, kai pirma gryname deguonyje nusodinamas amorfinis sluoksnis, kuris po to atkaitinamas Ar/CdS atmosferoje, leidžia gauti stechiometrines polikristalines Cd_2SnO_4 plėveles su geromis elektrinėmis savybėmis.

R. Mamazza ir kt. [6] taip pat gavo plonas Cd_2SnO_4 plėveles ant stiklinių padėklų, naudodami aukšto dažnio magnetroninio dulkinimo būdą (rf-magnetron sputtering), iš CdO bei SnO_2 šaltinių (taikinių). Plėvelės buvo auginamos Ar atmosferoje, esant kambario temperatūrai. Vėliau amorfinės plėvelės apie 20 min buvo atkaitinamos (550 – 700 °C) inertinėje arba H_2 atmosferoje. Šiuo metodu gautų polikristalinių plėvelių elektrinės savybės buvo prastesnės, nei prieš tai aprašytų

plėvelių, gautų X. Wu ir kt. Joms nustatytas Hall judrumas $32,3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, krūvininkų koncentracija $7,40 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, o varža $2,07 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$. Plėvelių pralaidumas matomoje šviesos spektro dalyje buvo $> 90 \%$, o optinis energijų plyšys priklausė nuo atkaitinimo sąlygų ir kito $2,97 - 3,18 \text{ eV}$ intervale. Sluoksniai, turintys Cd perteklių, pasižymėjo mažesniu elektriniu laidumu.

E. J. J. Martin ir kt. [27] užaugino plonas epitaksines Cd_2SnO_4 plėveles ant monokristalinių MgO (111) padėklų, naudodami impulsinį lazerinį garinimą (PLD-Pulsed Laser Deposition), esant $750 \text{ }^\circ\text{C}$ padėklo temperatūrai. Siekiant sumažinti CdO sublimaciją nuo padėklo paviršiaus, naudotas padidintas gryno deguonies slėgis (10 Torr). Gauti sluoksniai dar buvo atkaitinami argono sraute 10 h , esant $800 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai, vamzdinėje krosnyje. Geriausi rezultatai gauti, kai sluoksnius atkaitinant krosnyje buvo ir CdO miltelių. Gauti sluoksniai turėjo 3% Cd perteklių, kuris pagerina elektrinį sluoksnių laidumą (priešingai, nei polikristaliniuose Cd_2SnO_4 [6]). Laidumo padidėjimą atkaitintuose sluoksniuose autoriai susieja su krūvininkų judrumo ir koncentracijos padidėjimu. Galimos priežastys – pagerėjęs kristališkumas padidina krūvininkų judrumą, CdO miltelių buvimas atkaitinimo metu ne tik neleidžia Cd pasišalinti iš sluoksnio, bet ir sukuria papildomas Cd pozicijas tarpumazgiuose, be to, atkaitinant argone sukuriama deguonies vakansijos sluoksnio struktūroje. Po tokio atkaitinimo Cd_2SnO_4 plėvelių (su 3% CdO) Hall judrumas buvo $29,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, krūvininkų koncentracija $2,0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, o laidumas 9748 S/cm . Atkaitintų sluoksnių pralaidumas matomoje šviesos spektro srityje buvo daugiau nei 85% , o optinis energijų tarpas $3,2 \text{ eV}$.

Fizikiniai metodai turi nemažai trūkumų. Pagrindinė visų fizikinių metodų problema - tai didelė nusodinimo geometrijos įtaka. Tik truputį pakeitus nusodinimo geometriją (pvz. padėklo ar šaltinių padėtį), reikia iš naujo optimizuoti nusodinimo sąlygas. Tai labai pablogina plėvelių savybių pasikartojamumą. Be to, sunku nusodinti tolygaus storio ir sudėties plėveles ant didelio paviršiaus ploto padėklų, nes garinimo šaltiniai yra skirtingose erdvės vietose, ir persiklojantys elementų atomų srautai nėra identiški visuose taškuose prie padėklo. Naudojant daugiakomponentį šaltinį, tampa problematiška keisti ir optimizuoti sluoksnių stochiometriją. Be to, brangaus daugiakomponentčio šaltinio sudėtis kinta laiko atžvilgiu. Labai brangi ir pati nusodinimo įranga.

Todėl technologine prasme žymiai perspektyvesni yra paprastesni ir pigesni cheminiai nusodinimo metodai. Jų panaudojimą Cd_2SnO_4 plėvelių nusodinimui apžvelgsime sekančiame skyrelyje.

Cheminiai nusodinimo metodai

Plėvelių gavimas iš tirpalų

Paprasčiausi cheminiai metodai oksidų sluoksniams gauti yra pagrįsti plėvelių suformavimu iš tirpalų, naudojant kontroliuojamą nuosėdų sluoksnio susidarymo procesą ant padėklo paviršiaus (chemical bath deposition), arba pradžioje ant padėklo suformuojamas pradinių medžiagų tirpalo (tirpalų pirolizės metodas) ar gelio (sol-gel method) sluoksnis, po to jis terminio apdorojimo būdu paverčiamas kietu reikiamos medžiagos sluoksniu.

Kontroliuojamo nuosėdų susidarymo metode padėklas pamerkiamas į pradinių junginių tirpalą ir laikomas visą laiką, kol ant paviršiaus vyksta (dėl cheminės reakcijos tirpale) lėtas nuosėdų (netirpaus reakcijos produkto) sluoksnio susidarymas. Padėklas su kietu sluoksniu ištraukiamas iš tirpalo ir, jei reikia, dar termiškai apdorojamas galutinio produkto gavimui.

Paprastame tirpalų pirolizės metode naudojami neorganinių ar metaloorganinių junginių, ar junginių mišinių tirpalai vandenyje arba organiniame tirpiklyje. Tirpalas tolygiai paskleidžiamas ant padėklo paviršiaus, padėklą pamerkiant į tirpalą ir lėtai ištraukiant (dip-coating), arba sukamuoju dengimu (spin-coating). Gautas tirpalo sluoksnis išdžiovinamas (pašalinamas tirpiklis), kietas likutis pirolizuojamas (organinių komponentų pašalinimui) ir galutinai atkaitinamas aukštoje temperatūroje, susidarant galutiniam kristaliniam produktui sluoksnyje. Kai naudojami metaloorganinių medžiagų tirpalai, metodas dar dažnai vadinamas metaloorganiniu nusodinimu (MOD-Metal-Organic Deposition arba Metalorganic Decomposition).

Zolių-gelių metode pradinėmis medžiagomis dažniausiai naudojami alkoksidai ar kiti junginiai, kuriems būdingos polikondensacijos ir polimerizacijos reakcijos. Pradinių medžiagų tirpale sudaromos sąlygos polikondensacijos/polimerizacijos procesams vykti, taip paprastas tirpalas

paverčiamas zoliu, po to geliu. Gelio sluoksnis tolygiai padengiamas ant padėklo paviršiaus pamerkimo ar sukamojo padengimo būdu. Dažnai ant padėklo paskleidžiamas ne paties gelio, o pradinio tirpalo ar zolio sluoksnis, o gelis susidaro jau ant padėklo paviršiaus. Visais minėtais atvejais, ant padėklo gaunamas tik pirminis sluoksnis, kuris į reikalingos medžiagos sluoksnį paverčiamas tolesnio terminio apdorojimo metu. Pvz., ant padėklo suformuotas gelio sluoksnis turi būti išdžiovintas, pirolizuotas ir po to atkaitintas aukštoje temperatūroje, susidarant galutiniam kristaliniam sluoksniui. Sluoksnių gavimo zolių-gelių metodu procesas yra gana ilgas, ypač norint gauti storesnius sluoksnius. Storesniems sluoksniams visos dengimo-pirolizės-atkaitinimo stadijos turi būti kartojamos daug kartų, tad galutiniam sluoksniui suformuoti kartais reikia kelių dienų ar net savaitės. Su panašiomis proceso trukmės problemomis susiduriama ir aukščiau aprašytame paprastame tirpalų pirolizės metode. Abiem atvejais susiduriama ir su kristalizacijos netolygumo problemomis, atsirandančiomis vykdant galutinį aukštatemperatūrį atkaitinimą.

Kontroliuojamo išsodinimo metodas nebuvo naudotas Cd_2SnO_4 sluoksniams gauti, jis buvo panaudotas tik CdO ir alavu legiruoto CdO sluoksniams nusodinti [47].

MOD metodas visai neseniai [48] panaudotas Cd_2SnO_4 sluoksniams gauti ant stiklo padėklų. Buvo naudotas kadmio ir alavo etilenheksanoatų mišinio tirpalas ksilene. Tirpalo sluoksnis ant padėklo buvo gaunamas pamerkimo būdu, po to pirolizuojamas (400 °C, 15 min). Pamerkimo ir pirolizės procedūros buvo kartojamos 10 kartų, tada sluoksnis buvo galutinai atkaitinamas 2 h esant 600 °C temperatūrai. Tokiu būdu, galutiniam sluoksniui gauti reikėjo visos dienos. Sluoksnių savybės labai priklausė nuo įvairių sintezės sąlygų, pasikartojamumas abejotinas. Sluoksniai turėjo porėtą morfologiją. Geriausių sluoksnių varža buvo didelė, apie $2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$.

Zolių-gelių metodas Cd_2SnO_4 sluoksniams gauti buvo panaudotas G. Valinčiaus ir kt. darbuose [1, 2]. Pradiniais junginiais naudoti alavo (IV) *t*-butoksidas ir bevandenis kadmio (II) acetatas, ištirpinti absoliučiam metilo alkoholyje. Kvarco padėklas tirpalo sluoksniu buvo padengiamas pamerkimo būdu, ištraukus džiovinamas 20 min esant kambario sąlygoms ir 20 min džiovinimo krosnyje (~150 °C), po to sluoksnis pirolizuojamas 20 min krosnyje, esant 400 °C. Visa procedūra pakartojama 4-8 kartus. Kristaliniai kubinio špinelio tipo struktūros Cd_2SnO_4

sluoksniai buvo gauti, juos papildomai atkaitinus 40-70 min esant 600-750 °C temperatūrai. Nustatyta, kad gauti sluoksniai yra n-tipo puslaidininkiai su krūvininkų koncentracija 10^{19} - 10^{22} , priklausomai nuo aukštatemperatūrinio atkaitinimo sąlygų.

Aerozolių pirolizė

Oksidų sluoksnių nusodinimui plačiai naudojamas kitas cheminis metodas – aerozolių pirolizės arba purškimo-pirolizės (Aerosol-Pyrolysis arba Spray-Pyrolysis). Pradinių junginių tirpalas paverčiamas aerozoliu, naudojant ultragarsą arba paprastą pneumatinį purškiklį. Aerosolis dujų nešėjų srautu (Ar, N₂, O₂, oras) nešamas prie karšto padėklo, kur išgaruoja tirpiklis ir skyla pradiniai junginiai, susidarant kietų produktų sluoksniui. Priklausomai nuo padėklo temperatūros ir nuo pradinių junginių skilimo temperatūros, galima gauti iškart galutinį kristalinį sluoksnį (in-situ) arba tarpinių skilimo produktų sluoksnį, kuris paverčiamas į galutinį papildomo aukštatemperatūrinio atkaitinimo metu (ex-situ). Pradinėmis medžiagomis naudojami nelakūs neorganiniai junginiai, taip pat nelakūs arba lakūs metaloorganiniai junginiai. Tirpikliais naudojami vanduo arba organiniai tirpikliai. Jei naudojami lakūs metaloorganiniai junginiai, jie išgaruoja prie padėklo kartu su tirpikliu, tad oksido sluoksnis faktiškai auga iš garų fazės, panašiai kaip MOCVD, tik ne vakuume, o atmosferiniame slėgyje.

V. Krishnakumar ir kt. [49], po ~ 3 metų nuo mūsų panašaus darbo rezultatų publikavimo, taip pat nusodino plonas Cd₂SnO₄ plėveles aerozolių pirolizės būdu, ant stiklo padėklų, naudojant pneumatinį purškiklį ir kadmio acetato bei alavo (II) nitrato mišinio vandeninius tirpalus. Sluoksniai, gauti esant 450 °C padėklo temperatūrai, buvo amorfiniai, o 500 °C - kristaliniai, turintys ortorombinę Cd₂SnO₄ fazę. Geriausių sluoksnių varža buvo $3,6 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, vidutinis matomos šviesos pralaidumas apie 80-85 % (400 nm storio plėvelėms), o draustinės juostos plotis 2,7 – 2,9 eV. Nustatyta krūvininkų koncentracija $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, o Hall judrumas beveik 40 cm²/Vs.

Nusodinimas iš cheminių garų fazės

Moderniausias cheminis metodas, plačiai naudojamas įvairių funkcinių medžiagų epitaksiniais ir polikristaliniams bei amorfiniams sluoksniams auginti, yra nusodinimas iš cheminių garų fazės (CVD – Chemical Vapour Deposition arba

MOCVD – Metal-Organic Chemical Vapour Deposition). Oksidų sluoksnių nusodinimui naudojami kieti lakūs ar skysti metaloorganiniai junginiai (MO precursors). Jie pervedami į garų fazę kaitinant, susidarę garai transportuojami dujų-nešėjų srautu į nusodinimo zoną prie karšto padėklo, ant kurio garai skyla, augant oksido plėvelei. Paprastai visas procesas vyksta esant žemam slėgiui (nuo kelių iki keliasdešimt Torr), kuris vis dėlto yra žymiai aukštesnis, negu daugumoje fizikinių nusodinimo metodų. Dabar egzistuoja įvairių MOCVD modifikacijų, besiskiriančių garų fazės formavimo principais ar lakių MO junginių skilimo aktyvavimo metodais.

A. W. Metz ir kt. [7] ant stiklinių padėklų užaugino Cd_2SnO_4 plėvelės MOCVD būdu, panaudojant lakius junginius $\text{Cd}(\text{hfa})_2(\text{TMEDA})$ ir ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{TFA})_2$, kur hfa-heksafluoracetilacetatas, TFA-trifluoracetatas, TMEDA-*N,N,N',N'*-tetrametiletilendiaminas. Dujos nešėjos buvo $\text{Ar} + \text{O}_2$, slėgis reaktoriuje 6,7 Torr, garinimo temperatūra 85 ir 50 °C, atitinkamai Cd ir Sn junginiams, padėklo temperatūra 365 °C. Sluoksnio augimo greitis buvo apie 10 nm/min. Užaugintos plėvelės buvo kristalinės, turinčios kubinio špinelio struktūros Cd_2SnO_4 fazę. Apie 1 μm storio plėvelės pralaidumas matomai šviesai buvo > 85 %, draustinės juostos plotis apie 3,3 eV. Sluoksnio elektrinis laidumas kambario temperatūroje buvo 2170 S cm^{-1} , krūvininkų koncentracija $6,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, o jų judrumas $20,3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Tai kol kas geriausios Cd_2SnO_4 plėvelių savybės, gautos naudojant cheminius nusodinimo būdus.

X. Li ir kt. [33] taip pat tyrė MOCVD panaudojimo galimybes Cd_2SnO_4 plėvelių nusodinimui. Buvo naudoti lakūs junginiai tetrametilalavas ir dimetilkadmis. Padėklo temperatūra 500-550 °C, slėgis reaktoriuje 20-80 Torr. Tačiau autoriams nepavyko gauti grynafazių Cd_2SnO_4 sluoksnių, juose buvo randama nemažai CdO kristalinės fazės. Nepaisant nedidelio sluoksnių fazinio grynumo, jų charakteristikos nebuvo labai blogos: pralaidumas matomai šviesai 80-90%, Hall judrumas 50-60 cm^2/Vs , o krūvininkų koncentracija 10^{20} cm^{-3} .

1.1.4. TCO sluoksnių panaudojimas bioelektrokatalizėje

Šiuo metu pasaulyje yra gana gerai ištyrinėtos kelių tipų metaloksidinių puslaidininkų plėvelių, kurios gali būti panaudotos bioelektrokatalizėje kaip

elektrodai, pagrindinės elektrocheminės ir elektrokatalitinės savybės. Tai stibiu legiruoti alavo oksido, fluoru legiruoti alavo oksido ir alavu legiruoti indžio oksido (*ITO*) ploni sluoksniai. Šie elektrodai yra komerciškai prieinami tyrėjams ir gaunami aerosolių pirolizės būdu, užtikrinančiu neblogas fizikomechanines ir optines plėvelių savybes. Šių elektrodų taikymas bioelektrocheminiuose procesuose buvo eilę metų intensyviai tiriamas V. Vilker (National Institute of Standards and Technology, JAV) [50], H. A. O. Hill (Oxford University, Anglija) [51], I. Taniguchi (Kumamoto University, Japonija) [52], bei kitose pasaulio laboratorijose. Pagrindinis šių elektrodų tūkumas – nedidelė elektronų mainų sparta. Šiai problemai išspręsti minėtų oksidų elektrodai yra modifikuojami, panaudojant savitvarkių monosluoksnių technologiją arba naudojant promotorius – nedidelės arba vidutinės molekulinės masės medžiagas (daugiavalenčiai jonai, polipeptidai, ir kt.), kurios paspartina elektrono pernašos procesą. Tačiau šios priemonės ne visuomet yra efektyvios. Savitvarkių monosluoksnių formavimas ant elektrai laidžių oksidinių paviršių yra menkai ištyrinėtas, o bioelektrokatalitinių procesų tyrimas ant modifikuotų oksidinių paviršių yra pradinėje stadijoje. Kita vertus, promotorių panaudojimas nevisada pageidaujamas. Tai ypač liečia bioinžinerinius taikymus, kai elektrai laidūs metaloksidiniai elektrodai panaudojami bioreaktoriuose, nes tada iškyla papildomos problemos atskiriant promotorius nuo reakcijos mišinio, o taip pat problemos, susijusios su proceso kaina, nes promotoriai dažnai yra labai brangios ir sunkiai regeneruojamos medžiagos (pvz. polipeptidai).

Alternatyvus metaloksidinių elektrodų aktyvumo sprendimo būdas buvo pasiūlytas V. Vilker laboratorijoje [1, 2]. Naudojant oksidinių plėvelių zolių-gelių formavimo technologiją bei aukštatemperatūrinį terminį apdorojimą, buvo gautos kadmio-alavo oksido plėvelės, kurios pasižymėjo labai didele elektrono pernašos sparta tiek mažos molekulinės masės redokso dalelių, tiek kai kurių Fe²⁺-S₂ bei citochromo redokso baltymų sistemose. Nepaisant gerų elektrono pernašos savybių, zolių-gelių metodu gaunamos plėvelės pasižymėjo didele optinių ir ypač elektrinių parametrų sklaida, žymiu lateraliųjų savybių heterogeniškumu, menku duomenų pasikartojamumu. Tačiau tikėtina, jog alternatyvūs kieto kūno chemijos sintezės metodai, pvz., nusodinimo iš cheminių garų metodai (MOCVD ar aerosolių pirolizė), galėtų išspręsti šiuos CTO plėvelių trūkumus, o tai ir buvo šios disertacijos nemažos dalies tyrimų tikslas.

1.2. PUSLAIDININKINIAI OKSIDINIAI FOTOKATALIZATORIAI

1.2.1. Vandens skaidymas puslaidininkiniais fotokatalizatoriais

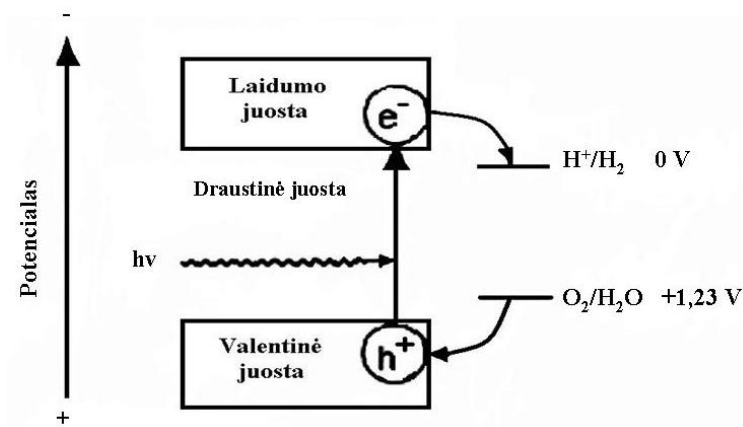
Vandens fotokatalizinio skaidymo galimybė, panaudojant saulės energiją ir oksidinį puslaidininkį vandenilio ekologiškam gavimui buvo vienas iš pagrindinių pastarųjų dešimtmečių siekių. Po pirmų H_2 gavimo iš vandens eksperimentų [3], panaudojant fotokatalizinę sistemą TiO_2 pagrindu, prasidėjo intensyvūs tyrimai saulės energijos konversijos į cheminę energiją srityje, siekiant sukurti efektyvias fotokatalizines sistemas vandens skaidymui į H_2 ir O_2 . Tačiau dauguma iki šiol ištirtų puslaidininkinių fotokatalizinių sistemų, iš jų ir TiO_2 , turi per plačią draustinės energijos juostą, tad jie gali veikti tik apšvietus ultravioletiniais spinduliais, kurių dalis saulės spektre yra tik apie 4 %. Šiuo atveju saulės šviesos panaudojimo efektyvumas per mažas. Matomos šviesos dalis saulės spektre sudaro apie 43 %, tad jai jautrūs fotokatalizatoriai turėtų būti žymiai efektyvesni vandens skaidymo procese. Nors galima rasti pranešimų apie matomai šviesai jautrius fotokatalizatorius, tokius kaip $RbPb_2Nb_3O_{10}$, $In_2O_3(ZnO)_m$ ir $BiVO_4$ [53, 54], šios medžiagos gali išskirti tik H_2 arba O_2 iš vandeninių metanolio ar sidabro nitrato tirpalų, be to, jų efektyvumas vis dar labai mažas.

Tik šio dešimtmečio pradžioje pasirodė pirmi pranešimai apie naujus vandenį skaidančius fotokatalizatorius $InMO_4$, kur $M = Ta, Nb, V$ [4, 5]. Šie fotokatalizatoriai gali efektyviai išskirti H_2 iš gryno vandens, veikiant matoma šviesa. Be to, legiruojant fotokatalizatoriaus struktūrą pereinamųjų metalų jonais, galima matomoje šviesoje suskaldyti vandenį į H_2 ir O_2 stecheometriniu santykiu 2:1. Šie atradimai parodė, kad dirbtinė fotosintezė matomoje šviesoje yra reali.

Skirtumą tarp tradicinio fotokatalizatoriaus TiO_2 ir naujų fotokatalizatorių geriau galima suprasti trumpai aptariant H_2O fotokatalizinio skaidymo principą, kuris pavaizduotas 5 pav.

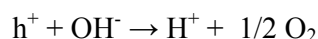
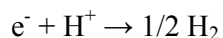
Kai fotonų energija yra didesnė ar lygi fotokatalizatoriaus draužiamosios energijos tarpui, generuojami krūvininkai elektronai (e^-) ir skylutės (h^+). Tai gali

sukelti vandens oksidacijos ir redukcijos procesus (panašius į vandens elektrolizę), kurių produktai yra vandenilis ar deguonis.

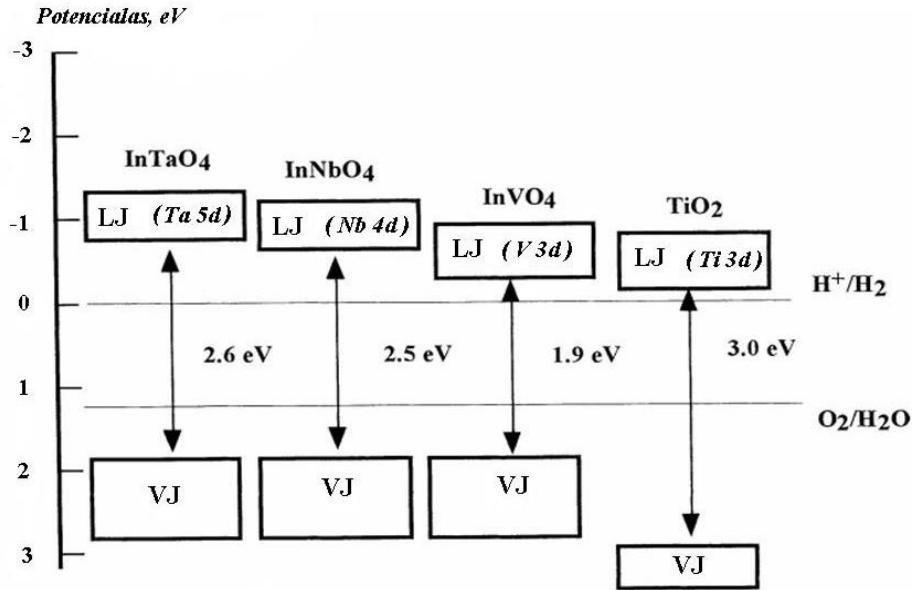


5 pav. Vandens skaidymo puslaidininkiniu fotokatalizatoriumi schema [55].

Vandens skaidymo procesas gali būti pavaizduotas šiomis reakcijomis:

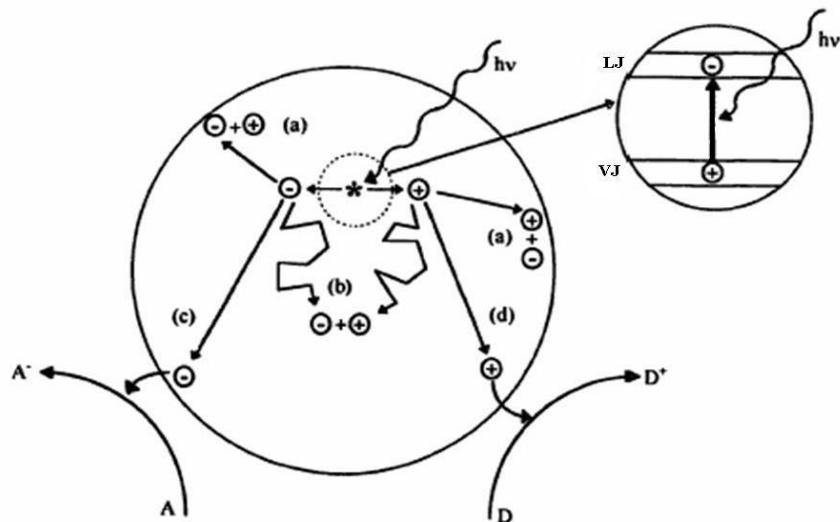


5 paveiksle matome, kad vandens skaidymo procesui yra tam tikri termodinaminiai reikalavimai. Laidumo juostos dugnas turi būti neigiamesnis už H^+/H_2 poros redokso potencialą, o valentinės juostos viršutinis lygmuo turi būti teigiamesnis, negu $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ poros redokso potencialas. Reikia pabrėžti, kad puslaidininkio redukcinė galia didėja, neigiamėjant laidumo juostos dugnui, o oksidacinė galia didėja, stumiantis valentinės juostos viršui į teigiamesnių potencialų pusę. Pagrindinis skirtumas tarp TiO_2 ir naujų InMO_4 ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{V}$) fotokatalizatorių matyti 6 pav.: naujųjų fotokatalizatorių draustinės juostos plotis mažesnis, negu TiO_2 , tad jų sužadėjimas galimas matoma šviesa ($\Delta E = 2,6 \text{ eV}$ atitinka 480 nm).



6 pav. Supaprastinta fotokatalizatorių energetinių juostų diagrama. LJ-laidumo juosta, o VJ-valentinė juosta. Lyginama su standartiniu vandenilio elektrodu (SHE)[5].

Praktikoje egzistuoja daug kitokių reikalavimų fotokatalizatoriams, tad vandens skaidymo procesas nėra toks paprastas, kaip išdėstyta aukščiau, ir praktikoje susiduriama su dideliais sunkumais. Pavyzdžiui, šviesa aktyvavus katalizatorių, vyksta daug konkuruojančių procesų, schematiškai pavaizduotų 7 pav. Procesai (c) ir (d) rodo elektroninius procesus su e^- ir h^+ aktyviuose katalizatoriaus paviršiaus centruose. Šie procesai turi konkuruoti su deaktyvacijos procesais (a) ir (b),



7 pav. Pagrindiniai procesai fotoaktyvuotoje puslaidininkinio katalizatoriaus dalelėje [56].

lemiančiais e^- ir h^+ rekombinaciją. Kai fotogeneruotų elektronų ir skylių kelias link paviršiaus aktyvių centrų didėja, didėja ir jų rekombinacijos tikimybė. Todėl katalizatoriaus dalelių dydžio mažinimas turėtų didinti jo fotokatalizinį aktyvumą. Aktyvumo padidėjimą turėtume gauti ir padidinus katalizatoriaus paviršių, nes nuo jo priklauso procese dalyvaujančių aktyvių centrų skaičius. Norint susilpninti rekombinacijos procesą ir padidinti fotokatalizinį aktyvumą, svarbu, kad puslaidininkio dalelės būtų mažos ir gerai išsikristalinusios.

Kaip jau minėta, norint pasiekti didelį saulės energijos efektyvumą, fotokatalizatorius turi būti aktyvus matomoje šviesoje. Tam fotokatalizatoriaus draustinės juostos plotis turi būti < 3 eV. Juostos plotis gali būti sumažintas legiruojant ar sukuriant deguonies vakansijas. Pvz., norint dar sumažinti InTaO₄ draustinės juostos plotį, In pozicijos legiruojamos pereinamųjų metalų jonais, pavyzdžiui, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Tačiau draustinės juostos plotis nėra vienintelis kriterijus. Jo sumažinimas neužtikrina didelio fotokatalizinio aktyvumo, nes yra ir kiti, jau minėti, termodinaminiai reikalavimai (pvz., minėta valentinės ir laidumo juostų padėtis redokso potencialų atžvilgiu). Jei kurios nors vienos energijų juostos padėtis neatitinka reikalavimų, į vandenį gali būti pridėti tam tikri reagentai (sacrificial agents), pvz. metanolis arba sidabro nitratas, kurie gali būti oksiduoti ar redukuoti vietoj vandens ir, tuo pačiu, užtikrinti kito vandens skaidymo produkto – H₂ ar O₂ - išsiskyrimą.

Kitas svarbus momentas, į kurį reikia atsižvelgti kuriant fotokatalizines sistemas vandens skaidymui, yra grįžtamos vandens susidarymo iš H₂ ir O₂ reakcijos galimybė ant fotokatalizatoriaus paviršiaus, mažinanti konversijos laipsnį. Šiame kontekste fotokatalizinis aktyvumas vandens skaidymo reakcijoje gali būti padidintas, katalizatoriaus paviršių padengiant kokatalizatoriumi, kuris atskiria elektronų ir skylių pernešimo centrus ir, tuo būdu, susilpnina jų rekombinaciją. Kokatalizatoriais naudojami taurieji metalai (Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt ir Au) arba kai kurių metalų oksidai (pvz. NiO_x ar RuO₂). Pavyzdžiui, Pt dažnai naudojama kaip kokatalizatorius vandenilio išskyrimui iš vandeninių CH₃OH tirpalų. Tuo tarpu, oksidiniai kokatalizatoriai ypač perspektyvūs gryno vandens skaidyme.

1.2.2. InMO₄ (M = Ta, Nb, V) sistema.

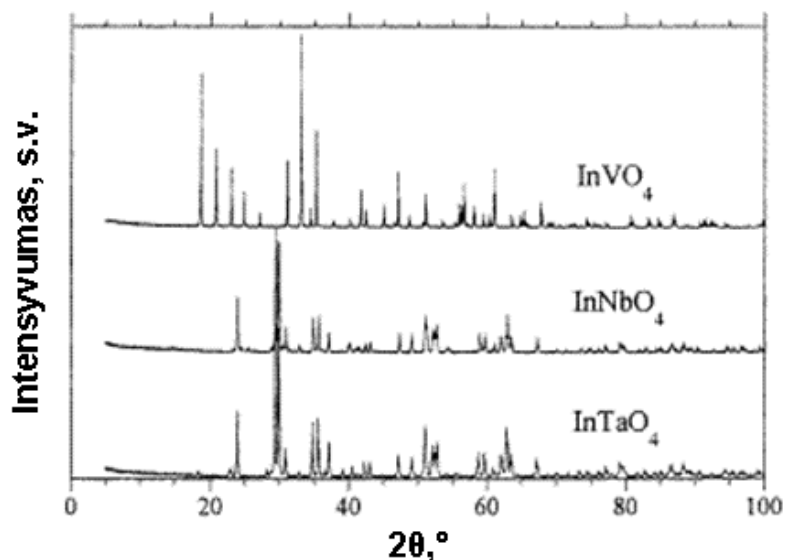
1.2.2.1. Elektroninė ir kristalinė struktūra.

Daugumos pereinamųjų metalų (Zr, Ta, Nb, Ti,...) oksidų fotokatalizatorių laidumo juosta yra suformuota iš metalo d orbitalių, o valentinė juosta - iš deguonies 2p orbitalių. Ankstesni darbai parodė, kad, InTaO₄ ir InNbO₄ pasižymi fotokatalitiniu aktyvumu, veikiant matoma šviesa (iki 500 nm) [57-59]. Norint, kad fotokatalizatorius būtų aktyvus vandens skaidymo reakcijoje, veikiant ilgesnių bangų šviesai, reikėtų, kad jo laidumo juostos dugnas būtų pastumtas žemiau, t.y., kad jis būtų arčiau H⁺/H₂ redokso potencialo. Tai paskatino J. Ye ir kt. vietoj Zr, Ta, Nb ar Ti panaudoti V, kadangi V 3d laidumo juosta energetinių juostų diagramoje (6 pav.) yra išsidėsčiusi žemiau jo d-analogų [60].

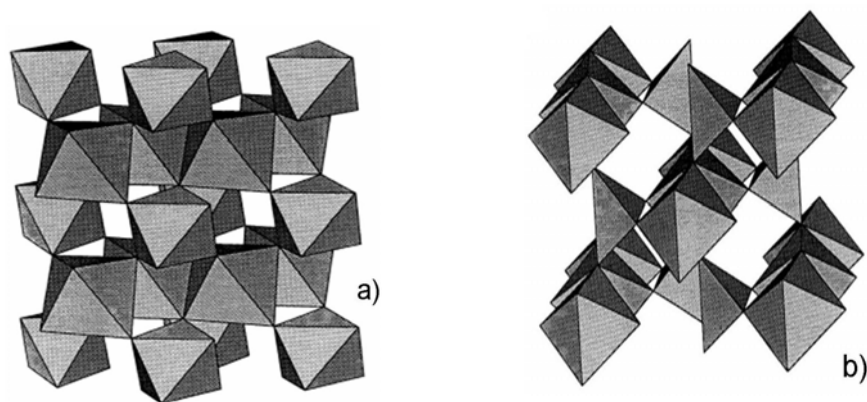
Teoriškai apskaičiuoti InTaO₄, InNbO₄ ir InVO₄ draustinės juostos pločiai yra 3,7, 3,4 ir 3,1 eV, atitinkamai [61]. Tačiau šios reikšmės neatitinka iš eksperimentinių duomenų gautų verčių. Pvz., draustinės juostos pločiai, apskaičiuoti iš atspindžio spektrų, InTaO₄, InNbO₄ ir InVO₄ yra 2,6 ir 2,5 ir 1,9 eV, atitinkamai [5, 60]. Taip gali būti, nes eksperimentams buvo naudojami ne monokristalai, o teoriniuose draustinės energijos juostos pločio skaičiavimuose nebuvo įvertinta defektų ir priemaišų įtaka. Tačiau, iš eksperimentinių duomenų gautų juostos pločio kitimo tendencija atitiko apskaičiuotai teoriškai [61]. Z. Zou ir kt. nuomone, InTaO₄, InNbO₄ ir InVO₄ valentinės juostos yra panašios, jos sudarytos iš O-2p lygmens [62]. Tuo tarpu, laidumo juostos sudarytos iš Ta-5d, Nb-4d ir V-3d lygmenų, jos iš dalies hibridizuotos su In-5s lygmenimis. Taigi, skirtumas tarp InTaO₄, InNbO₄ ir InVO₄ draudžiamosios energijos tarpų gali būti paaiškinamas tuo, kad jų laidumo juostos yra skirtingos. Bet visų šių trijų fotokatalizatorių laidumo juostų dugno potencialai neigiamesni nei 2H⁺/H₂ redokso potencialas, o tai ir lemia fotokatalizinio H₂ susidarymo iš gryno vandens galimybę.

InTaO₄, InNbO₄ ir InVO₄ priklauso A³⁺B⁵⁺O₄ junginių šeimai. Ta⁵⁺ joninis spindulys yra beveik tokio pačio ilgio kaip ir Nb⁵⁺. Tai, iš esmės, ir nulemia, kad InTaO₄ ir InNbO₄ yra vienodos struktūros. V⁵⁺ joninis spindulys gerokai mažesnis, todėl InVO₄ kristalinė struktūra jau kitokia. InMO₄ (M = Ta, Nb, V) junginių kristalinė struktūra buvo tirta XRD metodu. 8 pav. pateiktos išmatuotos InMO₄

junginių Rentgeno difraktogramos. Matome, kad InTaO_4 ir InNbO_4 difraktogramos labai panašios, o InVO_4 difraktograma labai skiriasi. Nustatyta, kad InTaO_4 ir InNbO_4 kristalinasi į monoklininę volframito tipo struktūrą, kurios erdvinė grupė P2/a. InTaO_4 gardelės parametrai: $a = 5,1552(1) \text{ \AA}$, $b = 5,7751(1) \text{ \AA}$, $c = 4,8264(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91,373(1)^\circ$. InNbO_4 gardelės parametrai: $a = 5,1440(8) \text{ \AA}$, $b = 5,7709(6) \text{ \AA}$, $c = 4,8355(6) \text{ \AA}$, $\beta = 91,13(1)^\circ$ [4, 57, 62]. Tuo tarpu InVO_4 priklauso ortorombinei sistemai, erdvinė grupė Cmc, gardelės parametrai: $a = 5,765(4) \text{ \AA}$, $b = 8,543(5) \text{ \AA}$ ir $c = 6,592(4) \text{ \AA}$ [62, 63].



8 pav. InVO_4 , InNbO_4 ir InTaO_4 Rentgeno difraktogramos [5].

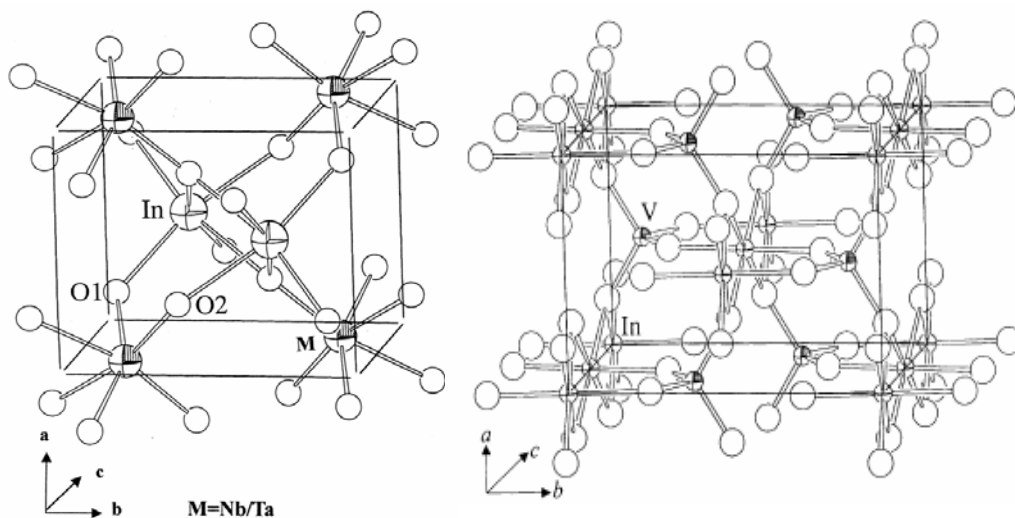


9 pav. a) InTaO_4 ir InNbO_4 struktūros schema, b) InVO_4 struktūros schema [5]

InTaO_4 ir InNbO_4 struktūra sudaryta iš dviejų rūšių oktaedrų $\text{TaO}_6(\text{NbO}_6)$ ir InO_6 (9 pav. a)). InO_6 oktaedrai tarpusavyje susijungę kraštais taip, kad susiformuoja zigzaginės grandinės. Šios InO_6 grandinės yra susijungusios per

TaO₆(NbO₆) oktaedrus, susidarant erdviniam tinklui. TaO₆(NbO₆) ir InO₆, susijungdami viršūnėmis, formuoja sluoksnius, kaip pavaizduota 9 a paveiksle. Susidariusios deguonies plokštumos yra lygiagrečios (001) plokštumai. 10 pav. pateiktos išsamesnės InTaO₄, InNbO₄ ir InVO₄ struktūrų schemas. Nors InTaO₄ ir InNbO₄ struktūros panašios, tačiau jų gardelių parametrai šiek tiek skirtingi. Truputį skiriasi InO₆ oktaedro tūris: InTaO₄ (13,601 Å³), o InNbO₄ (13,607 Å³). TaO₆ oktaedro tūris didesnis, nei NbO₆: TaO₆ tūris 10,648 Å³, o NbO₆ – 10,607 Å³. InTaO₄ gardelės parametrai didesni, iš esmės, dėl didesnio TaO₆ oktaedro tūrio. InVO₄ struktūrą sudaro InO₆ oktaedrų grandinės, sujungtos per VO₄ tetraedrus (9 b ir 10 b pav.). Šeši O atomai supa In tuo pačiu atstumu – 2,16 Å, tačiau InO₆ nėra visiškai taisyklingas oktaedras. VO₄ tetraedre keturi O atomai yra išsidėstę skirtingais atstumais, du iš jų nutolę nuo V 1,66 Å, o kiti 1,79 Å atstumu. InVO₄ struktūros ypatybė yra tai, kad V-V atstumas InVO₄ yra žymiai didesnis, t.y. 4,05 Å. Tuo tarpu, Ta-Ta, Nb-Nb ir In-In atstumai InTaO₄ ir InNbO₄ struktūroje yra apie 3,3 Å. Kita vertus, nustatyta, kad O-O atstumai InVO₄ taip pat ilgesni: InVO₄ (2,72 Å), InNbO₄ (2,50 Å) InTaO₄ (2,62 Å) [57, 61].

Z. Zou, J. Xu, A. Kudo [62, 64, 65] nustatė, kad M-O-M ryšio kampas InTaO₄ yra šiek tiek didesnis, nei InNbO₄. Kuo M-O-M ryšių kampas yra artimesnis idealiam 180° kampui, tuo labiau delokaluota yra sužadimo energija. Tai reiškia, kad ryšių M-O-M kampas yra vienas svarbiausių faktorių, veikiančių fotokatalizines ir fotofizines puslaidininkių savybes. Taigi, nors InTaO₄ ir InNbO₄ struktūros yra



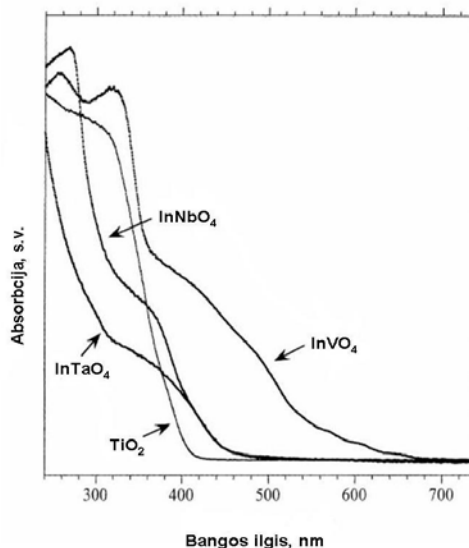
10 pav. a) InTaO₄ ir InNbO₄ struktūros schema [58], b) InVO₄ struktūros schema [60].

panašios, tačiau fotogeneruotos elektrono – skylės poros gali judėti ir pasiekti reakcijos vietas ant katalizatoriaus paviršiaus lengviau InTaO_4 nei InNbO_4 , kas lemia ir didesnį fotokatalizinį aktyvumą. InVO_4 struktūra skirtinga, o draustinės energijos juostos plotis mažesnis. Tai turėtų nulemti skirtingas fotokatalizines ir fotofizines savybes. Mažesnis InVO_4 energijos tarpas leidžia tikėtis didesnio fotokatalizinio aktyvumo platesniame matomos šviesos spektre [62], tačiau eksperimentiniai duomenys ne visada tai patvirtina.

1.2.2.2. Polikristalinių InMO_4 (M = Ta, Nb, V) sintezė ir optinių bei fotokatalitinių savybių tyrimas.

Polikristaliniai InTaO_4 , InNbO_4 ir InVO_4 katalizatoriai dažniausiai sintetunami, naudojant kietafazių reakcijų metodą. Pradiniais junginiais paprastai naudojami išdžiovinti, 99,99 % grynumo In_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 ir Ta_2O_5 milteliai. Oksidai sumaišomi stechiometriniu santykiu, milteliai suspaudžiami į tabletes, kurios kaitinamos kelias dienas ore, esant įvairioms temperatūroms (pvz., 850 °C InVO_4 , 1100 °C InTaO_4 ir InNbO_4). Kaitinimas vykdomas stadijomis su tarpiniais tablečių pertrynimais. Bendros tokiai sintezei problemos – esant aukštai temperatūrai galimas nekontroliuojamas grūdingos struktūros augimas, komponentų segregacija ar stechiometrijos praradimas dėl sudedamųjų komponentų lakumo [57, 60, 62, 66, 67].

11 pav. pateikti taip susintetintų polikristalinių InMO_4 (M = Ta, Nb, V) difuzinio atspindžio spektrai, lyginant su TiO_2 [62]. Priešingai TiO_2 , kurio absorbcijos kraštas yra ties 400 nm, visi trys InMO_4 junginiai absorbuoja dalį matomos šviesos. Tai aiškiausiai matyti InVO_4 junginiui su mažiausiu draustinės juostos plociu, jis absorbuoja matomą



11 pav. InVO_4 , InNbO_4 ir InTaO_4 fotokatalizatorių difuzinio atspindžio spektrai. Palyginimui kartu pateiktas TiO_2 atspindžio spektrai [62].

šviesą iki $\lambda = 680$ nm. Draustinės juostos pločiai, apskaičiuoti iš atspindžio spektrų, InTaO₄, InNbO₄ ir InVO₄ yra 2,6 ir 2,5 ir 1,9 eV, atitinkamai.

Fotokatalitinio vandens skaidymo tyrimams naudojamos reakcijos gali būti išskirtos į 3 tipus:

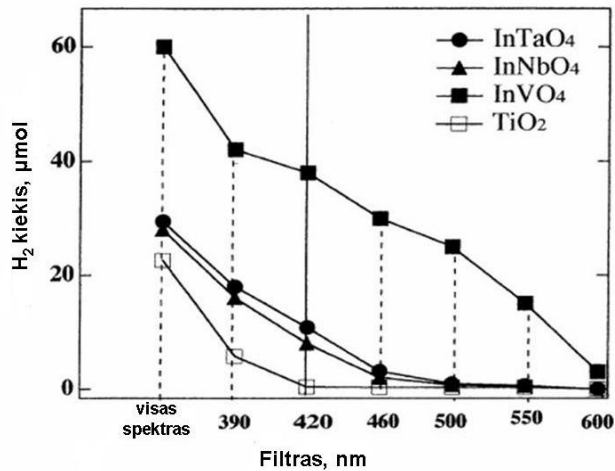
1) H₂ išskyrimas iš vandens. Reakcijos palengvinimui dažnai naudojami donoriniai reagentai (sacrificial agents), tokie kaip CH₃OH ar sulfido jonai (elektronų donorai). Čia fotogeneruotos skylės oksiduojamos vietoj H₂O. Tai padaro fotokatalizatorių turtingą elektronų ir padidina H₂ išskyrimą, jei fotokatalizatoriaus laidumo juostos apačia yra neigiamesnė nei H⁺/H₂ redokso potencialas.

2) O₂ išskyrimas. Šioje reakcijoje dažnai naudojami elektronų akceptoriai (AgNO₃), kurie suvartoja laidumo juostoje fotogeneruotus elektronus, tokiu būdu padidindami O₂ išskyrimą, jei fotokatalizatoriaus valentinės juostos viršus teigiamesnis nei O₂/H₂O redokso potencialas.

3) Gryno H₂O skaidymo reakcija į H₂ ir O₂.

Pavyzdžiui, darbe [62] fotokatalitinis InMO₄ (M = Ta, Nb, V) aktyvumas matuotas uždaroje dujų cirkuliacijos sistemoje. 0,5 g fotokatalizatoriaus miltelių buvo suspenduojama 270 mL CH₃OH/H₂O tirpalo, 350 mL talpos Pyrex stiklo celėje. Apšvietimui naudota 300 W galingumo Xe lempa. Reakcijos metu išsiskiriančios dujos buvo analizuojamos dujų chromatografu. Fotokatalizacinis aktyvumas matuotas, apšvietimui naudojant skirtingas šviesos spektro sritis. Jų išskyrimui naudoti specialūs skirtingus bangos ilgius praleidžiantys filtrai ($\lambda > 390, 420, 460, 500, 550$ ir 600 nm).

12 paveiksle parodytos fotokatalitiškai išskirto H₂ kiekio iš CH₃OH/H₂O tirpalo priklausomybės nuo veikiančios šviesos bangos ilgio. Visi pavyzdžiai buvo padengti Pt kokatalizatoriumi. Palyginimui buvo išmatuota ir analogiška priklausomybė TiO₂. Eksperimentas buvo atliekamas 10 h. Matome, kad medžiagų fotokatalitinis aktyvumas (arba išskiriamo H₂ kiekis) mažėja, ilgėjant veikiančios šviesos bangos ilgiui. InMO₄ (M = Ta, Nb, V) fotokatalizatoriai, skirtingai nuo TiO₂, iš CH₃OH/H₂O tirpalo gali išskirti H₂ ir veikiami matomos šviesos ($\lambda > 420$ nm). InVO₄ buvo fotokatalitiškai aktyvus net kai veikiančios šviesos bangos ilgis $\lambda > 550$

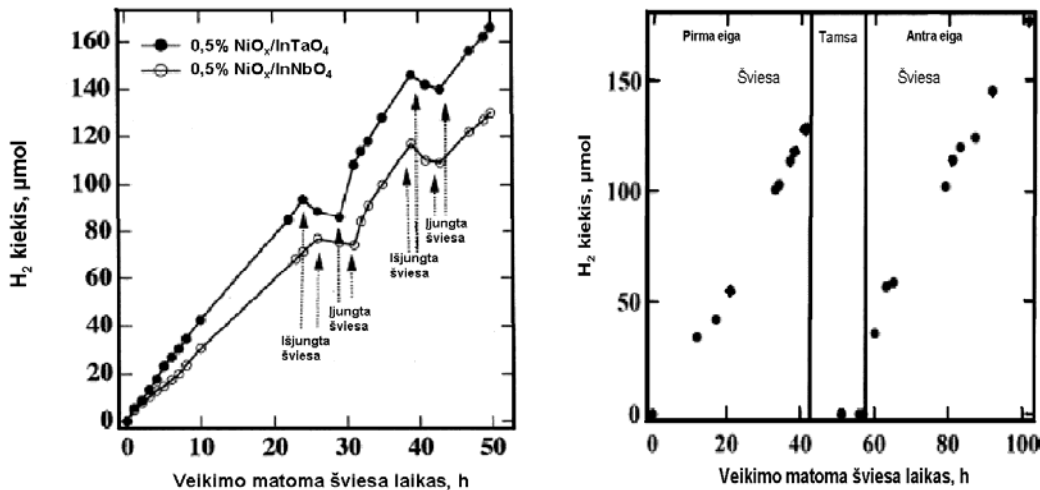


12 pav. H_2 išskyrimo iš CH_3OH/H_2O tirpalo priklausomybė nuo veikiančios šviesos bangos ilgio (λ), naudojant $Pt/InVO_4$, $Pt/InNbO_4$, $Pt/InTaO_4$ ir Pt/TiO_2 fotokatalizatorius [62].

nm, tačiau aktyvumas išnyksta, kai $\lambda > 600$ nm. $InNbO_4$ ir $InTaO_4$ fotokatalitiškai aktyvūs, kai veikiančios šviesos $\lambda < 500$ nm. Taigi, kaip ir tikėtasi, $InVO_4$ atveju fotokatalitinis aktyvumas buvo nustatytas platesniame veikiančios šviesos bangos ilgių intervale. Rezultatai gerai derinasi su šių fotokatalizatorių elektroninės sandaros

skirtumais ir su 11 pav. pateiktais atspindžio spektrais.

Z. Zou ir kt. [57, 60] tyrė matomos šviesos įtaką fotokatalitinėms sistemoms $InMO_4$ ($M = Ta, Nb, V$), atlikdami „šviesos-tamsos“ eksperimentą. Kadangi gryni $InTaO_4$, $InNbO_4$ ir $InVO_4$ junginiai pasižymi santykinai nedideliu fotokatalitiniu aktyvumu matomoje šviesoje, jie buvo padengti NiO_x kokatalizatoriumi. Buvo naudojami 0,5 % $NiO_x-InTaO_4$, 0,5 % $NiO_x-InNbO_4$ ir 0,5 % NiO_x-InVO_4 fotokatalizatoriai. 0,5 g tokio fotokatalizatoriaus miltelių buvo suspenduojama 120



13 pav. Eksperimentas „šviesa-tamsa“. Fotokatalitinis H_2 išskyrimas iš gryno vandens, veikiant matoma šviesa ($\lambda > 420$ nm). Kairėje - naudojant 0,5% $NiO_x-InTaO_4$ ir 0,5% $NiO_x-InNbO_4$ fotokatalizatorius [57], dešinėje - naudojant 0,5% NiO_x-InVO_4 fotokatalizatorių [60].

mL gryno vandens ir tiriamas H₂ išskyrimas, veikiant suspensiją matoma šviesa ($\lambda > 420$ nm). Tam buvo naudota 300 W galios Xe lempa. Paveiksle 13 matome, kad H₂ išskyrimas liaujasi, kai nutraukiamas sistemos apšvietimas. Tai aiškiai parodo, kad fotokatalitinę reakciją sukelia matomos šviesos absorbcija. Buvo nustatyta, kad ištuštinus sistemą ir vėl užpildžius bei apšvietus matoma šviesa, antroje eigoje dujų susidarymo greitis yra beveik toks pats, t.y., reakcija tikrai vyksta fotokatalitiškai. Taip pat nustatyta, kad NiO_x-InVO₄ sistemoje H₂ susidarymo greitis (5,0 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$) yra didesnis, nei NiO_x-InTaO₄ (4,0 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$) ar NiO_x-InNbO₄ (3,5 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$) sistemose. Tačiau nei vienu atveju neišsiskiria deguonis.

Fotokatalitinis O₂ išskyrimas iš vandeninio AgNO₃ tirpalo, veikiant matoma šviesa ($\lambda > 420$ nm) buvo pasiektas InTaO₄ ir InNbO₄ sistemose [62]. Čia vyko reakcija:

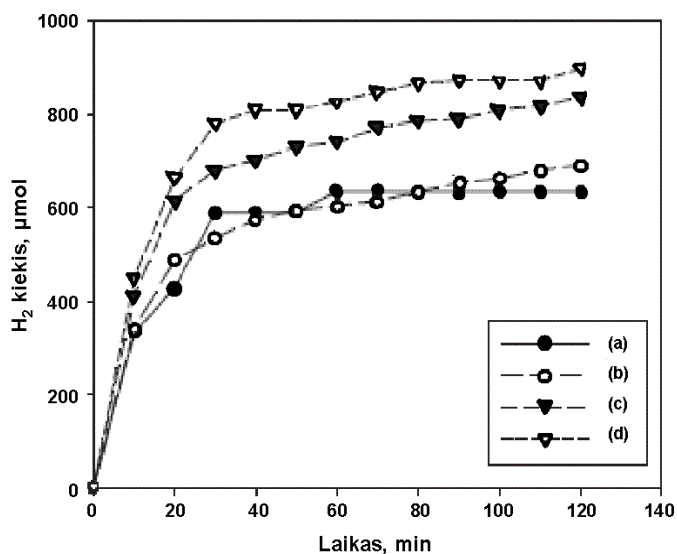


Buvo nustatyta, kad pirmas 40 reakcijos valandų O₂ susidarymas greitėjo. Tiek InTaO₄, tiek InNbO₄ atveju, buvo pasiektas panašus O₂ išskyrimo greitis, t.y. apie 1 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$. Tai reiškia, kad šie katalizatoriai geba išskirti O₂ iš vandeninių tirpalų.

Naujesniame darbe H. Y. Lin ir kt. [63], naudodami kietafazės reakcijos metodą ir tuos pačius pradinius junginius, kaip ir J. Ye ir kt. [60], susintetino InVO₄ ir 1 % NiO/InVO₄ fotokatalizatorius. Fotokatalitinio aktyvumo tyrimų rezultatai parodė, kad visi InVO₄ katalizatoriai iš gryno vandens išskyrė ir H₂, ir O₂ stochiometrinio santykiu, veikiant matoma šviesa ($\lambda > 365$ nm). Be to, katalizatoriai pasižymėjo žymiai didesniu aktyvumu vandens skaidymo reakcijoje, lyginant su NiO/InVO₄ aktyvumais, nustatytais J. Ye ir kt. (apie 5 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, [60]). 14 pav. ir 3 lentelėje pateikti fotokatalitinio aktyvumo tyrimo rezultatai, naudojant InVO₄ ir skirtingais būdais paruoštus 1 % NiO/InVO₄ fotokatalizatorius. Geriausi rezultatai buvo gauti naudojant 1 % NiO/InVO₄ – B fotokatalizatorių, čia H₂ ir O₂ išsiskiria tiksliai stochiometrinio santykiu 2:1, o dujų išskyrimo greičiai net 896 ir 448 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, atitinkamai.

InVO₄ miltelių padengimas NiO kokatalizatoriumi buvo atliekamas taip. Pirma paruošiama miltelių suspensija vandeniniame Ni(NO₃)₂ tirpale. Po to, iš suspensijos

buvo išgarintas vanduo, o milteliai išdžiovinti ir iškaitinti mufelinėje krosnyje (1 h, 350 °C, ore). Taip buvo gauti 1 % NiO/InVO₄ pavyzdžiai. Keli 1 % NiO/InVO₄ pavyzdžiai (A ir B) buvo papildomai termiškai apdoroti. A pavyzdys buvo gautas, redukuojant 1 % NiO/InVO₄ vandeniliu (2 h, 500 °C) o po to oksiduojant deguonyje (1 h, 200 °C). Tuo tarpu, B



14 pav. H₂ išskyrimas iš gryno vandens, veikiant matoma šviesa (500W halogeninė lempa, λ = 300-900 nm) ir esant fotokatalizatorių a) InVO₄ b) 1 % NiO/InVO₄ c) 1 % NiO/InVO₄-A ir d) 1 % NiO/InVO₄-B [63].

pavyzdys buvo gautas taip pat redukuojant 1 % NiO/InVO₄ vandeniliu, bet kitaip jį po to oksiduojant (48 h ore, kambario temperatūra). Autorių nuomone, toks didelis 1 % NiO/InVO₄ A ir B fotokatalizatorių aktyvumas gali būti aiškinamas tuo, kad iš pradžių ant katalizatoriaus paviršiaus suformuotas NiO sluoksnis redukuojamas H₂ iki metalinio Ni, kuris vėliau paviršiuje vėl oksiduojamas, susidarant plonam paviršiniam NiO sluoksniui. B atveju, paviršinis nikelio oksido sluoksnis yra ultraplonas, tad paviršiuje faktiškai turime ir Ni, ir NiO. Pastaruoju atveju, fotogeneruotiems elektronams yra lengviau pasiekti aktyvų NiO paviršių. Šiuos samprotavimus patvirtino ir atlikti XPS tyrimai susintetintiems 1 % NiO/InVO₄ fotokatalizatoriams.

3 lentelė. Fotokatalitinis H₂ ir O₂ išskyrimas iš gryno vandens, naudojant InVO₄ fotokatalizatorių ir NiO ko-katalizatorius [63].

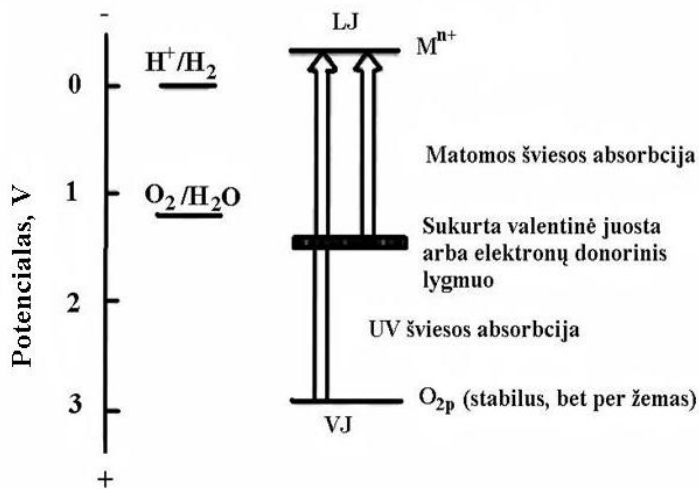
Fotokatalizatorius	H ₂ išskyrimas, µmol/gh	O ₂ išskyrimas, µmol/gh
InVO ₄	635	318
1 % NiO/InVO ₄	691	345
1 % NiO/InVO ₄ - A	838	418
1 % NiO/InVO ₄ - B	896	448

Šie tyrimai rodo kokatalizatorių ir jų terminio apdorojimo įtaką fotokatalitiniam InMO_4 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{V}$) aktyvumui matomoje šviesoje.

1.2.2.3. InTaO_4 legiravimas ir kokatalizatorių įtaka.

Viena iš pasiūlytų strategijų [55], kaip sumažinti draustinės energijos juostos plotį, yra puslaidininkinio katalizatoriaus legiravimas pereinamaisiais metalais, taip įvedant į sistemą naujas valentinę ar laidumo juostas arba donorinius lygmenis (15 pav.). Kadangi literatūroje nebuvo rasta duomenų apie InNbO_4 ar InVO_4 junginių legiravimą, čia aptariami duomenys tik apie InTaO_4 legiravimą ir jo įtaką fotokatalitinėms jo savybėms.

Norėdami išsiaiškinti legiravimo įtaką, J. Ye ir Z. Zou [62, 66, 68] In pozicijas indžio tantalato (InTaO_4) struktūroje legiravo skirtingais 3d pereinamųjų metalų M jonais ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), gaudami kietus tirpalus, kurių formulę supaprastintai galima



15 pav. Aktyvių matomoje šviesoje puslaidininkinių fotokatalizatorių vystymo strategijos schema [55].

užrašyti $\text{In}_{1-x}\text{M}_x\text{TaO}_4$. Daugeliu atvejų InTaO_4 legiravimas pereinamuoju metalu M, atrodo, sumažina sistemos draustinės juostos plotį. Tačiau potencialai naujos valentinės juostos viršuje ir/ar naujos laidumo juostos apačioje nevisada atitinka vandens skaidymui keliamus elektrocheminius reikalavimus.

Su šiais legiruotais InTaO_4 katalizatoriais buvo atlikti H_2 ir O_2 išskyrimo iš vandeninių CH_3OH ar AgNO_3 tirpalų tyrimai, naudojant 0,1 % Pt kokatalizatorių. J. Ye ir Z. Zou tyrimų rezultatai pateikti 4 lentelėje.

Nustatyta, kad veikiant UV šviesa, katalitinis H₂ išsiskyrimas atsiranda InTaO₄ legiruojant visais 3d metalais, tačiau priklausomai nuo metalo, legiravimo įtaka kinta. H₂ išskyrimo greitis padidėjo, fotokatalizatoriumi naudojant InTaO₄, legiruotą Mn, Co ir Ni, o kitose sistemose mažėjo. Ni legiruotas InTaO₄ buvo geriausias, nes H₂ išskyrimo greitis padidėjo 74 %. Veikiant matoma šviesa, H₂ ir O₂ išsiskyrimas buvo stebimas fotokatalizatoriumi naudojant tik Mn, Co ir Ni legiruotą InTaO₄. Vėl geriausi rezultatai buvo gauti Ni atveju.

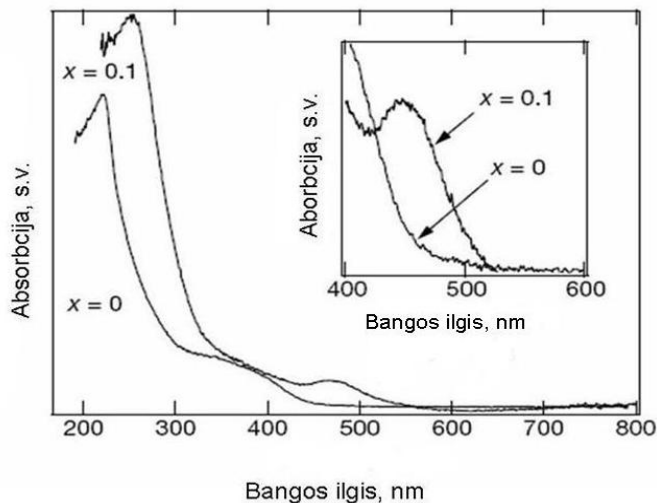
Rentgenodifrakciniai tyrimai parodė, kad Cu, Ni, Co, Fe ir Mn legiruotų InTaO₄ pavyzdžių struktūra po fotokatalitinės reakcijos išlieka nepakitusi. Pats legiravimas pereinamųjų metalų jonais gali lemti InTaO₄ kristalinės struktūros parametru pakitimus. Kadangi legiruojančio metalo spindulys kitoks nei In, vadinasi, pakinta InO₆ oktaedro tūris, taip pat šiek tiek pakinta gardelės parametrai, ryšių ilgiai, ryšių kampai, o tai įtakoja fotokatalitines savybes [4, 66].

4 lentelė. Dujų išsiskyrimas iš vandeninių tirpalų, naudojant In_{1-x}M_xTaO₄ fotokatalizatorių ir veikiant šviesa [66].

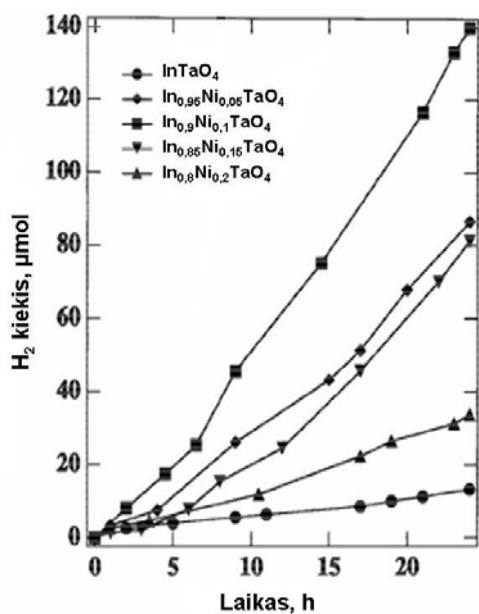
Fotokatalizatorius	Paviršiaus plotas, m ² /g	H ₂ išskyrimo iš CH ₃ OH/H ₂ O greitis, veikiant UV šviesa (μmol/h)	Dujų išskyrimo greitis, veikiant matoma šviesa (μmol/h)	
			H ₂ iš CH ₃ OH/H ₂ O	O ₂ iš AgNO ₃ /H ₂ O
InTaO ₄	1,35	270	1,2	0,8
In _{0,8} Sc _{0,2} TaO ₄	1,2	250	-	-
In _{0,8} Ti _{0,2} TaO ₄	0,82	70	-	-
In _{0,8} V _{0,2} TaO ₄	0,93	110	< 0,1	< 0,1
In _{0,8} Cr _{0,2} TaO ₄	0,97	95	< 0,1	< 0,1
In _{0,8} Mn _{0,2} TaO ₄	0,95	310	0,5	0,3
In _{0,8} Fe _{0,2} TaO ₄	0,82	80	-	-
In _{0,8} Co _{0,2} TaO ₄	0,93	370	0,6	0,6
In _{0,8} Ni _{0,2} TaO ₄	0,97	470	3,1	1,1
In _{0,8} Cu _{0,2} TaO ₄	0,81	100	-	-
In _{0,8} Zn _{0,2} TaO ₄	0,81	220	-	-

Fotokatalitinio aktyvumo pagerėjimas matomoje šviesoje, legiruojant InTaO₄ nikeliumi, iš dalies gali būti paaiškintas, įvertinant draustinės energijos juostos plotį iš atspindžio spektrų (16 pav.) [4]. Pvz., InTaO₄ draustinės juostos plotis 2,6 eV, o ji

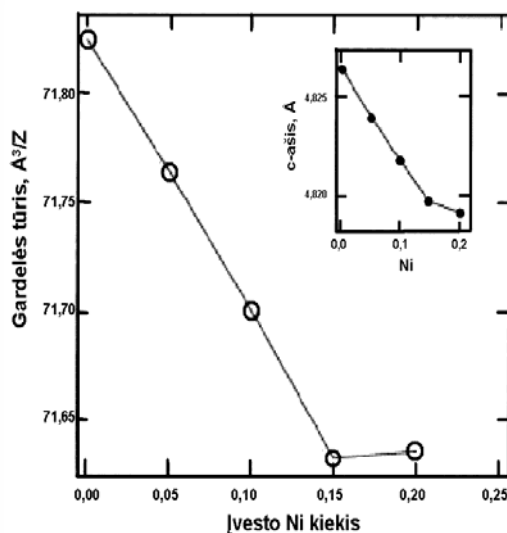
legiruojuant iki $\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$, iš spektrų apskaičiuotas draustinės juostos plotis sumažėja iki 2,3 eV. Tai rodo ryškius elektroninės struktūros pakitimus Ni legiruotame InTaO_4 , susijusius su naujų energetinių lygmenų atsiradimu.



16 pav. InTaO_4 ir $\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$ atspindžio spektrai [4].



17 pav. Fotokatalitinis H_2 išskyrimas iš vandeninių $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ tirpalų, veikiant matoma šviesa (esant 0,1 % Pt kokatalizatoriui) [67].



18 pav. V/Z pokytis legiruojuant InTaO_4 nikelium. Čia V - gardelės tūris, o Z - formulinių vienetų skaičius gardelėje. Mažajame grafike - c - parametro priklausomybė nuo Ni kiekio [4, 62].

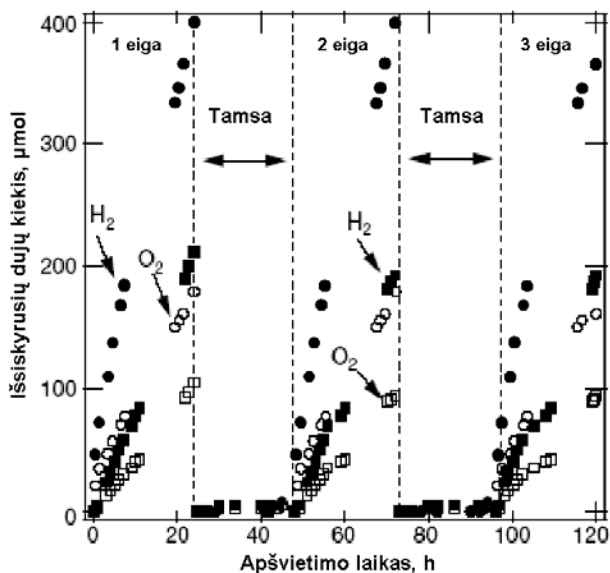
17 pav. matome, kad į InTaO_4 įvedamo Ni kiekis taip pat įtakoja fotokatalizatoriaus aktyvumą kataliziniame H_2 išskyrimo. Legiravimas Ni visada pagerino InTaO_4 fotokatalitinį aktyvumą, kai $0 \leq x \leq 0,2$. Katalizatorių, legiruotų skirtingu Ni kiekiu, fotokatalitinio aktyvumo kitimą jau lemia ne draustinės energijos

juostos pločio skirtumas, kadangi draustinių juostų pločiai visoms InTaO_4 medžiagoms, legiruotoms Ni, yra labai panašūs [67], o struktūriniai pokyčiai. 18 pav. matome, kad V/Z (V - elementariosios gardelės tūris, Z - formulinių vienetų skaičius gardelėje) mažėja tiesiškai, didėjant įvedamo Ni kiekiui, kol Ni kiekis yra $x < 0,15$. Tai susiję su tuo, kad didesnis In^{3+} jonas pakeičiamas mažesniu Ni^{2+} . Kai Ni kiekis $x > 0,15$, V/Z truputį padidėja. Pastarasis pokytis gali atitikti sumažėjusiam struktūros stabilumui, kai $x > 0,15$. Pvz., kai $x > 0,15$, rentgenodifrakciniais tyrimais medžiagoje buvo nustatyta priemaišinė fazė NiTa_2O_6 . Gali būti, kad ji ir nulemia katalitinio aktyvumo sumažėjimą, esant katalizatoriuje daugiau nikelio [4, 62]. Didžiausias fotokatalitinis aktyvumas nustatytas medžiagai $\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$. A. Kudo ir kt. [65] šį faktą bando aiškinti tuo, kad šios sudėties medžiagos struktūroje ryšio M-O-M kampas yra optimaliausias fotogeneruotų elektronų ir skylių judėjimui. Tai reiškia, kad pagerėja jų mobilumas medžiagoje ir jiems tampa lengviau pasiekti reakcijos vietas ant fotokatalizatoriaus paviršiaus.

Jau minėta, kad katalizatoriaus padengimas kokatalizatoriumi, pvz., tauriaisiais metalais (Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt ir Au) ar metalų oksidais (NiO_x ir RuO_2), yra veiksmingas būdas keisti puslaidininkio paviršiaus savybes, lemiančias padidintą katalitinį aktyvumą [66, 69-71]. Kokatalizatoriai turi dvejopą funkciją – jie padidina aktyvių vietų skaičių ir atskiria jas, t.y. atskiria elektronų ir skylių pernešimo centrus ir susilpnina jų rekombinaciją, taigi, tokiu būdu, nuslopinama grįžtamoji vandens skilimo reakcija, o H_2 ir O_2 išskyrimas tampa efektyvesnis. Pt yra dažnai naudojama kokatalizatoriumi H_2 išskyrimo reakcijoje iš vandeninių CH_3OH tirpalų. Gryno vandens skaidymui dažnai naudojami NiO_x ir RuO_2 .

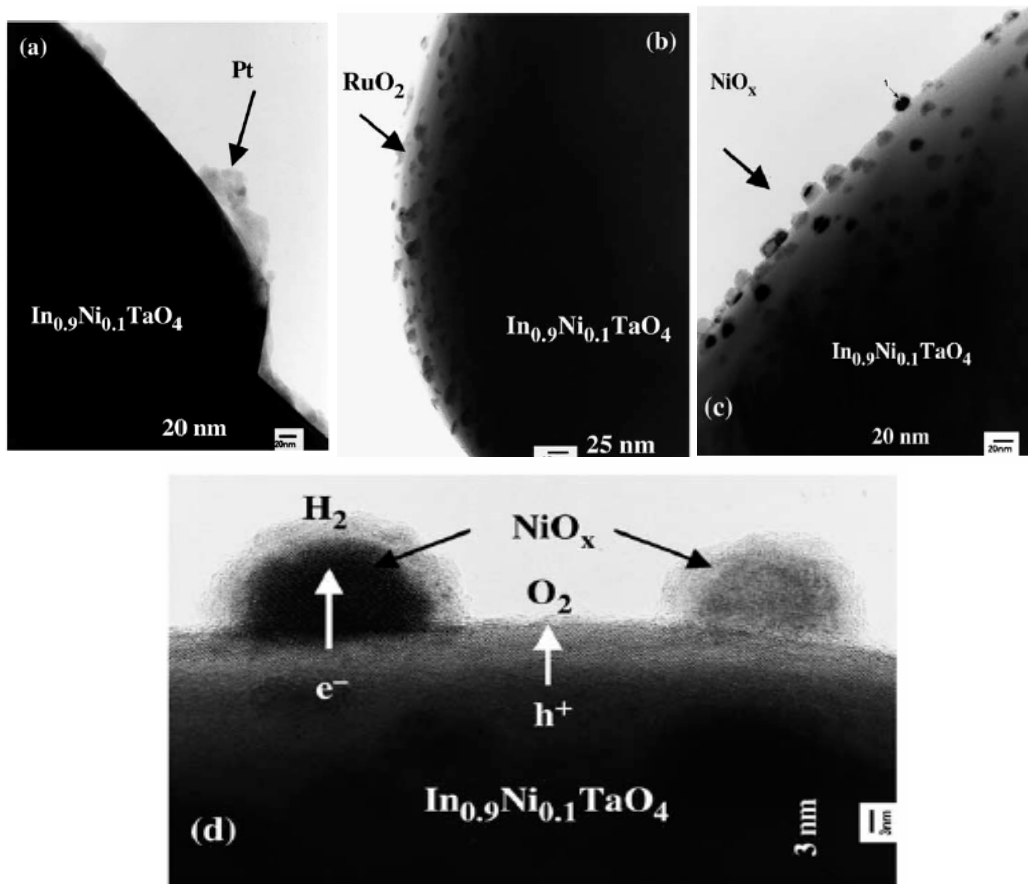
Toliau trumpai aptarsime kokatalizatorių įtaką nikelio legiruoto indžio tantalato fotokatalitiniam aktyvumui. Naudojant $\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$ gryno vandens skaidymui, nustatyta, kad kokatalizatorių aktyvumas kinta: $\text{Pt} < \text{RuO}_2 < \text{NiO}_x$ [4, 66]. 19 pav. yra pateiktas fotokatalitinio H_2 ir O_2 išsiskyrimo iš gryno vandens priklausomybės nuo apšvietimo laiko, naudojant $\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$ katalizatorius, padengtus NiO_x arba RuO_2 kokatalizatoriais [4]. Buvo apšviečiama matoma šviesa (300 W Xe lempa, $\lambda > 420$ nm). Naudojant NiO_x kokatalizatorių, dujų susidarymo greitis yra beveik dvigubai didesnis. Abiejų kokatalizatorių atveju H_2 ir O_2 išsiskiria stechiometriniu santykiu 2:1.

Priežastis, kodėl skirtingos rūšies kokatalizatoriai turi skirtingą poveikį fotokatalitiniam aktyvumui, nėra labai aiški. Manoma, kad tai gali būti paaiškinta tuo, kad kad skiriasi metalo ir puslaidininkio Fermi lygmenys, todėl sandūroje metalas - puslaidininkis susiformuoja Schottky barjeras, kuris yra naudingas kaip efektyvūs elektronų spąstai, užkertantys kelią elektronų ir skylių rekombinacijai.



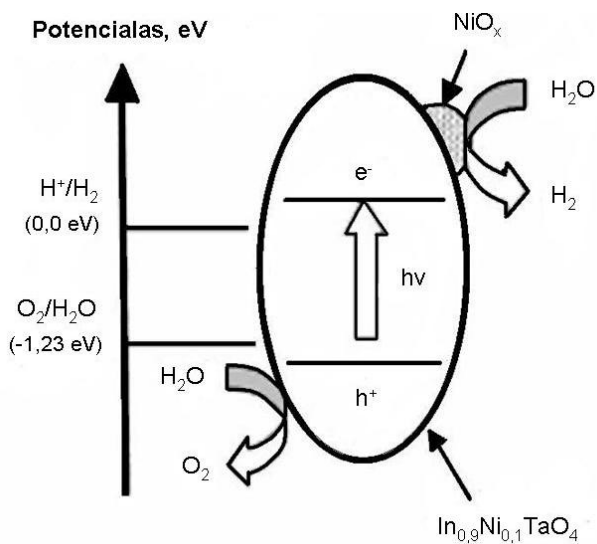
19 pav. Fotokatalitinis H₂ ir O₂ išsiskyrimas iš gyno vandens, naudojant katalizatorius, NiO_x/In_{0,9}Ni_{0,1}TaO₄ (juodi apskritimai - H₂, tuščiaviduriai - O₂) ir RuO₂/In_{0,9}Ni_{0,1}TaO₄ (juodi kvadratai - H₂, tuščiaviduriai - O₂) [4].

Kiti veiksniai, tokie kaip kokatalizatoriaus pasiskirstymas ant katalizatoriaus paviršiaus, taip pat gali turėti įtakos aktyvumui. Pavyzdžiui, darbe [66] In_{0,9}Ni_{0,1}TaO₄ paviršius, padengtas kokatalizatoriais, buvo tirtas peršviečiamąja elektronine mikroskopija (TEM). 20 pav. yra pateiktos In_{0,9}Ni_{0,1}TaO₄ paviršiaus, padengto skirtingais kokatalizatoriais (a – Pt, b - RuO₂, c - NiO_x), TEM vaizdas. Matosi, kad Pt kokatalizatorius, kuris yra mažiausiai aktyvus, ant oksido paviršiaus suformuoja bloką tipo klasterius, kurių dydis > 100 nm. RuO₂ ant paviršiaus suformuoja daug mažesnes (~15 nm), netaisyklingos formos daleles, kurios gana tolygiai pasiskirsčiusios ant oksido paviršiaus. Lyginant su šiais dvejais kokatalizatoriais, NiO_x, aktyviausias kokatalizatorius, suformuoja sferines, ~15 nm dydžio daleles, labai tolygiai pasiskirsčiusias ant In_{0,9}Ni_{0,1}TaO₄ paviršiaus. Taigi, skirtingas kokatalizatorių pasiskirstymas ant fotokatalizatoriaus paviršiaus gali iš dalies paaiškinti skirtingą jų aktyvumą. 20 d pav. pateiktas išdidintas NiO_x/In_{0,9}Ni_{0,1}TaO₄ paviršiaus TEM vaizdas. Tokia sistema, turinti ~15 nm dydžio NiO_x daleles, išsidėsčiusias ant In_{0,9}Ni_{0,1}TaO₄ paviršiaus, funkcionuoja kaip trumpos grandinės mikrofotolektrocheminė celė, kurioje NiO_x buvimas padidina H₂ ir O₂ išsiskyrimą [66, 72].



20 pav. $\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$ paviršiaus, padengto skirtingos rūšies kokatalizatoriais, TEM mikrografos. a) 0,1 % Pt b) 1,0 % RuO_2 c) 1,0 % NiO_x d) išdidintas $\text{NiO}_x/\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$ paviršiaus struktūros TEM vaizdas [66].

21 paveiksle pateikta galima vandens skaidymo reakcijos mechanizmo schema, naudojant $\text{NiO}_x/\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$ fotokatalizatorių [62, 66]. Čia NiO_x paviršius veikia kaip katodas, o $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ paviršius - kaip anodas. $\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$ katalizatoriaus masyve elektronų sužadinimas per draustinę energijos juostą suteikia NiO_x dalelėms neigiamai



21 pav. Siūlomas vandens skaidymo reakcijos mechanizmas, naudojant $\text{NiO}_x/\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$ fotokatalizatorių. [66].

įkrautų elektronų, o $\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$ dalelėms – teigiamai įkrautų skylių. Ant NiO_x paviršiaus elektronai redukuoja H_2O iki H_2 , o skylės ant $\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$ paviršiaus sunaudojamos H_2O oksidacijai iki O_2 .

Iš dalies oksiduoto Ni (NiO_x) padengimas ant $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ katalizatoriaus paviršiaus atliekamas panašiai, kaip aprašyta aukščiau nelegiruoto InTaO_4 atveju. Procesą galima suskirstyti į kelias stadijas: a) katalizatoriaus paviršius padengiamas $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ tirpalo sluoksniu, naudojant impregnacijos (įmirkymo) metodą; b) iš suspensijos išgarinamas vanduo; c) gauti milteliai kaitinami 1 h mufelinėje krosnyje, esant $350\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai, ore; d) dviguba sluoksniuota struktūra iš metalinio Ni ir NiO_x ant $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ paviršiaus suformuojama, vykdant oksidacijos-redukcijos reakcijas. Tai yra, NiO padengtas fotokatalizatorius redukuojamas H_2 atmosferoje, esant $500\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai, 2 h, o po to susidaręs Ni iš dalies oksiduojamas O_2 atmosferoje, esant $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai, 1 h. Ir kituose darbuose [71-73] TEM tyrimais nustatyta, kad susidaro beveik sferinės, tolygiai ant paviršiaus pasiskirsčiusios NiO_x dalelės, kurių dydis $\sim 15\text{ nm}$. Tauriųjų metalų kokatalizatorių padengimui ant katalizatoriaus paviršiaus naudojami jų kompleksai, pvz., H_2PtCl_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_6$ ir $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ [67, 74].

Kitas efektyvus metodas padidinti fotokatalizatoriaus aktyvumą yra paviršiaus ploto padidinimas. Paviršiaus ploto padidinimas dėl katalizatoriaus dalelių sumažėjimo sumažina ir atstumą, kurį turi nueiti fotogeneruoti elektronai ir skylės, migruodami iki paviršiaus aktyvių vietų. Migracijos procesui taip pat labai svarbus katalizatoriaus kristališkumas. Kai kristališkumas geresnis, tada yra mažiau defektų, kurie gali tapti rekombinacijos vietomis fotogeneruotoms skylėms ir elektronams. Taigi, pailgėja elektronų ir skylių gyvavimo trukmė ir padidėja jų judrumas.

J. Ye ir kt. [66] nagrinėjo, kaip $\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$ fotokatalitinis aktyvumas priklauso nuo jo paviršiaus ploto. Skirtingo paviršiaus ploto $\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$ pavyzdžiai buvo gauti, malant $\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$ miltelius skirtingą laiką, naudojant rutulinį malūną. Po malimo milteliai buvo kaitinami esant $350\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai. J. Ye tikėjosi, kad kuo ilgesnis malimo laikas, tuo mažesnės bus katalizatoriaus dalelės, taigi, didesnis ir jo paviršiaus plotas. Šių $\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$ pavyzdžių fotokatalitinis aktyvumas buvo nagrinėtas, tiriant H_2 išskyrimą iš $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ tirpalo ir gryno vandens skaidymo reakciją. 22 pav. pateiktos fotokatalitinio H_2 išskyrimo priklausomybės nuo laiko,

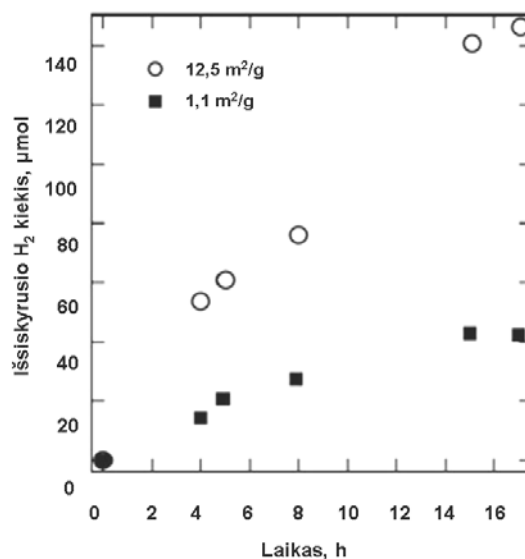
veikiant matoma šviesa ir esant skirtingo paviršiaus ploto fotokatalizatoriams (nemalto - paviršiaus plotas 1,1 m²/g, o malto 90 min – 12,5 m²/g). Kaip ir buvo tikėtasi, fotokatalizatoriaus aktyvumas H₂ išskyrimo reakcijoje padidėja, padidėjus jo paviršiaus plotui.

Tačiau, tiriant smulkinimo trukmės įtaką fotokatalitiniam H₂ ir O₂ išskyrimui iš gryno vandens, tokios priklausomybės nebuvo gauta. Ilgėjant malimo laikui, fotokatalitinis aktyvumas mažėjo, bet po to vėl žymiai padidėjo, kai paviršiaus plotas tapo 7 m²/g.

Autoriai tai bandė paaiškinti kelių konkuruojančių faktorių egzistavimu, kurie skirtingai veikia esant skirtingam fotokatalizatoriaus smulkumo laipsniui, ypač kai sistemoje nėra donorinio reagento CH₃OH. Tie faktoriai - tai malant kintantis kristališkumas ir aktyvių paviršiaus centrų skaičius. Kristališkumas, atrodo, yra dominuojantis veiksnys mažesniai paviršiaus plotui (didesnės dalelės), kur skylių ir elektronų migracijos kelias vis dar yra ilgas ir krūvio nešėjų rekombinacijos nuslopinimas yra svarbesnis veiksnys fotokatalitiniam aktyvumui, nei paviršiaus aktyvių vietų pagausėjimas. Kai fotokatalizatoriaus paviršiaus plotas yra pakankamai didelis, migracijos kelias žymiai sutrumpėja ir krūvio nešėjams tampa lengviau pasiekti puslaidininkio paviršių. Tuomet jau aktyvių vietų skaičius tampa dominuojančiu veiksniu, įtakančiu fotokatalitinį aktyvumą. Autoriai mano, kad šių dviejų veiksnių dominavimas susikeičia vietomis, kai paviršiaus plotas yra ~7 m²/g. Toks reiškinys gali būti būdingas ir kitoms fotokatalitinėms medžiagoms.

1.2.2.4. InMO₄ (M = Ta, Nb, V) ploni sluoksniai: nusodinimas ir tyrimas

Pasaulyje dominuoja polikristalinių puslaidininkinių katalizatorių miltelių tyrimai ir jų taikymai. Naujesni darbai daugiausia skirti fotokatalitinio aktyvumo pagerinimui,

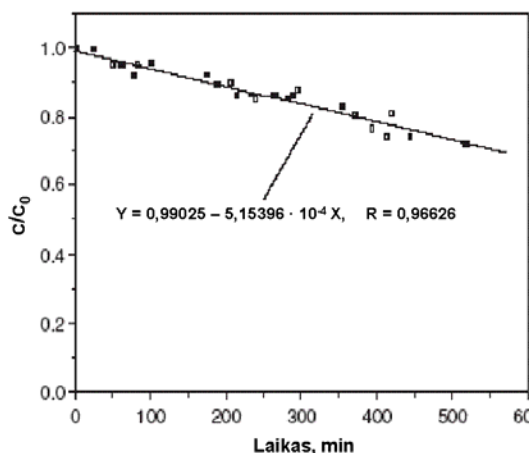


22 pav. Fotokatalitinis H₂ išskyrimas iš CH₃OH/H₂O tirpalo, veikiant matoma šviesa ($\lambda > 420$ nm), esant dviems skirtingo paviršiaus ploto Pt/In_{0,9}Ni_{0,1}TaO₄ fotokatalizatoriams [66].

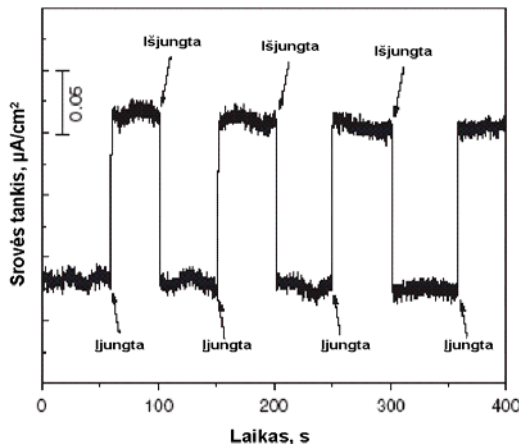
sintetinant mezoporėtus arba nanodalelių fotokatalizatorius, nemažai dėmesio skiriama fotokatalizatorių legiravimui įvairiais kitais elementais (N, S, C) bei deguonies vakansijomis, taip pat tiek polikristaliniui, tiek plonasluoksniui gryno InVO_4 fotokatalizatoriams [75-87]. Tyrimų apžvalgoje šių darbų dėl vietos stokos išsamiai nenagrinėsime, o iškart pereisime prie plonasluoksnių katalizatorių InMO_4 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{V}$) pagrindu, kurie labiau susiję su šios disertacijos tema.

Pastaruoju metu susidomėta plonasluoksnių puslaidininkinių fotokatalizatorių panaudojimo galimybėmis. Plonasluoksnių fotokatalizatorius, padengtas ant tam tikro paviršiaus, gali būti panaudotas ne tik vandens skaidymui ir vandenilio bei deguonies gavimui. Toks fotokatalizatoriaus sluoksnis, aktyvus matomoje šviesoje, gali būti efektyvus ir kitose fotokatalizinėse oksidacijos-redukcijos reakcijose, kuriose dalyvauja vandenyje esančios medžiagos. Tai suteikia galimybę panaudoti plonasluoksnius fotokatalizatorius paviršiams, ant kurių jie padengti (pvz. langų stiklas, indai,...), savaiminiam apsivalymui ar hidrofiliškumo modifikavimui, taip pat vartoto vandens (ar oro) dekontaminacijai, gryninimui, kvapo pašalinimui ir t.t.

Kol kas paskelbta labai mažai darbų apie plonasluoksnių InMO_4 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{V}$) sintezę, siekiant juos panaudoti kaip fotokatalizatorius. Viename iš šių darbų S. Zhang ir kt. [84] gavo porėtus morfologijos InVO_4 sluoksnius, kurie generavo fotosrovę ir pasižymėjo fotokatalitiniu aktyvumu dujinio formaldehido fotodegradacijoje. Šie sluoksniai buvo gauti zolių-gelių metodu, panaudojant metalų kompleksus su dietilentriaminpentaacto rūgštimi. Pagrindinis panaudoto zolių - gelių metodo trūkumas – labai lėtas *ex-situ* sluoksnių gavimo procesas. Jis buvo sudarytas iš daug stadijų: zolio paruošimas, pavertimas į gelį, gelio plėvelės suformavimas ant padėklo, džiovinimas, lėtas kaitinimas (gelio pirolizė) ir 4-10 h atkaitinimas esant aukštai temperatūrai, gaunant < 100 nm storio galutinį sluoksnį. Norint gauti storesnį fotokatalizatoriaus sluoksnį, plėvelės formavimo, gelio pirolizės ir atkaitinimo procedūras reikėjo pakartoti atitinkamą skaičių kartų, tad sluoksnių gavimas gali užtrukti iki savaitės. Tuo tarpu oksido sluoksnių *in-situ* nusodinimas iš cheminių garų fazės daugeliu atveju užtrunka tik nuo kelių iki keliasdešimt minučių, o visas procesas (su padėklo įkaitinimu ir ataušinimu) - tik 1-2 h. 23 pav. pateikti dujinio formaldehido fotodegradacijos rezultatai, esant šešiasluoksnei InVO_4 fotokatalizatoriaus plėvelei (storis apie 600 nm), veikiant matoma šviesa ($\lambda > 400$ nm,



23 pav. Fotokatalitinė formaldehido degradacija ant InVO_4 plėvelės paviršiaus, veikiant matoma šviesa ($\lambda > 400 \text{ nm}$, 31 mWcm^{-1}) [84].



24 pav. Fotosrovės generavimas InVO_4 elektrode, veikiant matoma šviesa ($\lambda > 400 \text{ nm}$), esant 0 V [84].

31 mWcm^{-1}). Čia c_0 – pradinė formaldehido koncentracija (apie 430 ppm), c – formaldehido koncentracija esant tam tikram veikimo šviesa laikui. Per 520 min, veikiant matoma šviesa, dujinio formaldehido koncentracija tiesiškai mažėjo nuo 430 iki 310 ppm. Ši fotokatalitinė reakcija, vykstanti ant InVO_4 plėvelės paviršiaus, gali būti vertinama kaip nulinio laipsnio reakcija. Fotoelektrocheminiai eksperimentai su plonasluoksniu porėtu InVO_4 elektrodu taip pat buvo atliekami propileno karbonato

tirpale, esant 1 mol/L koncentracijos LiClO_4 elektrolitui. Kai porėtas InVO_4 elektrodas buvo apšviestas matoma šviesa, esant 0 V , generuojama gana didelė anodinė fotosrovė (24 pav.), kuri išnyksta, išjungus apšvietimą. XRD tyrimais buvo nustatyta, kad esant $400 \text{ }^\circ\text{C}$ atkaitinimo temperatūrai, zolių-gelių būdu gaunamas monoklininės ir ortorombinės InVO_4 fazių mišinys. Šiame darbe nebuvo gauta gryna žemos temperatūros (monoklininė) InVO_4 fazė, tačiau buvo gauta gryna aukštos temperatūros (ortorombinė) InVO_4 fazė, kai atkaitinimo temperatūra buvo padidinta iki $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Neseniai, prieš du metus, zolių-gelių būdu buvo gauti ir InNbO_4 sluoksniai ant kvarco padėklų [88], pradiniu junginiu naudojant niobio pentaoksida, o sluoksniu formavimui – sukamojo dengimo būdą (spin-coating). Galutinis atkaitinimas buvo atliekamas 12 h ore, esant $950 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai. Galutinis sluoksnių storis buvo apie 300 nm, o paviršiaus šiurkštumo vidurkis (R_a - roughness average) - apie 26 nm. XRD tyrimais buvo nustatyta, kad InNbO_4 plėvelės yra monoklininės volframito struktūros.

Gautų sluoksnių fotokatalitinis aktyvumas tirtas tik įvertinant plėvelių fotoindukuotą amfifiliškumą, iš kontaktinio kampo matavimų ($\lambda > 300$ nm, šviesos intensyvumas 6 mWcm^{-2}). Kontaktiniai kampai buvo išmatuoti naudojant „nejudraus lašo“ metodą (sessile drop method). Nustatyta, kad pradinis H_2O kontaktinis kampas buvo $50\text{-}55^\circ$, tai rodo, kad neapšviesta plėvelė yra hidrofobinė. Apšvietus, kontaktinis kampas mažėja, o po 30 min apšvietimo InNbO_4 sluoksnis tampa superhidrofiliniu. Palyginimui buvo atliktas panašus eksperimentas su švairiu kvarco padėklu, tačiau net po 24 h veikimo šviesa nebuvo pastebėtas kontaktinio kampo sumažėjimas. Vietoj vandens, dar buvo tiriamas CH_2I_2 kontaktinio kampo pokytis ant InNbO_4 paviršiaus, priklausomai nuo apšvietimo trukmės. Pradinis CH_2I_2 kontaktinis kampas buvo apie 40° , o veikiant šviesa sumažėjo iki 15° . Gauti rezultatai parodo, kad gautos InNbO_4 plėvelės pasižymi fotoindukuotu amfifiliškumu (hidrofiline ir lipofiline savybėmis). Paprastai amfifiliškumo padidėjimas apšviečiant koreliuojasi su medžiagos fotokatalitiniu aktyvumu, todėl kontaktinio kampo matavimas dažnai naudojamas preliminariam medžiagos fotokatalitinio aktyvumo įvertinimui.

H. Kawakami ir kt. 2007 m paskelbė [89] apie savo bandymus nusodinti InTaO_4 sluoksnius ant MgO (001) padėklų, esant 700°C temperatūrai, naudojant joninio dulkinimo metodą (ion-beam sputtering). Tačiau jiems nepavyko gauti grynafazių sluoksnių. XRD tyrimai rodė, kad sluoksniai sudaryti iš InTaO_4 ir In_2O_3 mišinio. Nors sluoksniai buvo auginami fotokatalitiniams taikymams, sluoksnių fotokatalitinio aktyvumo tyrimai nebuvo atlikti, matyt, dėl nesėkmingų technologinių rezultatų.

Keli kiti ankstesni darbai [90, 91] apie InVO_4 sluoksnių nusodinimą ir savybių tyrimą ([90] zolių-gelių metodu ir [91] magnetroniniu dulkinimu) buvo skirti ne fotokatalitiniams šių sluoksnių taikymams. Darbe [90] InVO_4 sluoksniai buvo nusodinami ir tiriama elektrochrominiams pritaikymams. Zolio gavimui pradiniais junginiais naudoti indžio nitratas ir vanadžio oksoizopropoksidas, padėklu - $\text{SnO}_2\text{-F}$ (TCO) sluoksniu padengtas stiklas. Galutinė terminio apdorojimo temperatūra buvo $400\text{-}500^\circ\text{C}$. Gauti apie 200 nm storio sluoksniai buvo sudaryti iš ortorombinės ir monoklininės InVO_4 fazių mišinio. Darbe [91] InVO_4 sluoksniai buvo auginami, panaudojant fizikinį magnetroninio dulkinimo metodą. Buvo gauti apie 150 nm storio amorfiniai sluoksniai, kurių sudėtis buvo netoli stochiometrinio In/V santykio.

Autoriai padarė išvadą, kad jų gauti sluoksniai gali būti panaudoti kaip Li įterpimo elektrodai daugkartinio įkrovimo ličio baterijose.

Pagrindinė priežastis, kodėl tokių darbų mažai, yra susijusi su sunkumais gauti InMO_4 , ($M = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{V}$) sluoksnius, ypač InTaO_4 (ir InNbO_4). Tokie sluoksniai buvo bandyti susintetinti ir Barselonos medžiagų mokslo institute (ICMB), panaudojant fizikinius ir cheminius metodus, tačiau nesėkmingai. Todėl jie kreipėsi pagalbos į mūsų laboratoriją, su bendradarbiavimo pasiūlymu, kadangi mes turime nemažą patirtį oksidų plonasluoksnėse MOCVD technologijose. Tad nemažai disertacijoje aprašytų technologinių tyrimų plonasluoksnių InMO_4 , ($M = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{V}$) srityje buvo atlikti, bendradarbiaujant su ICMB. Iki šiol beveik visi mokslinėje literatūroje aprašyti plonasluoksnių InMO_4 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{V}$) nusodinimų bandymai buvo atliekami, naudojant zolių-gelių metodą. Tikėjomės, kad mūsų panaudoti nusodinimo iš cheminių garų fazės metodai ir sistemingi technologiniai tyrimai, aprėpiantys iškart visus tris InMO_4 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{V}$) junginius, leis išryškinti tokių sluoksnių sintezės panašumus ir skirtumus, bei sukurti gana paprastus būdus gerai atsikartojančių savybių grynafazių sluoksnių gavimui, tinkamų fotokatalitiniams pritaikymams.

2. TYRIMŲ METODAI IR PRIEMONĖS

2.1. LAKŪS METALOORGANINIAI JUNGINIAI IR JŲ TIRPALAI.

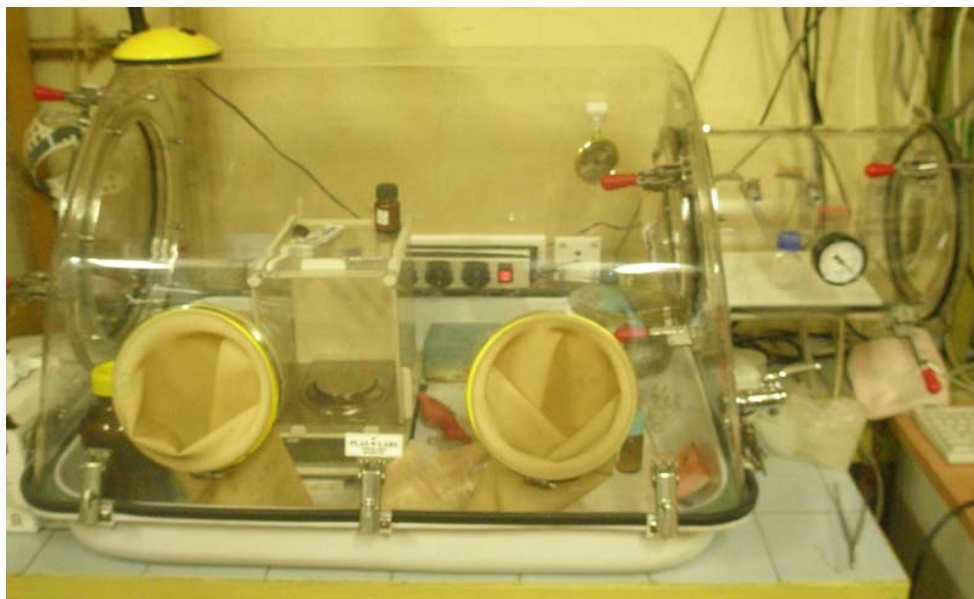
MOCVD procese naudojami dujiniai, skysti arba lakūs kieti metaloorganiniai (MO) junginiai (MO-precursors). Oksidinių medžiagų nusodinimui klasikiniu žemo slėgio MOCVD būdu dažniausiai naudojami kieti lakūs MO junginiai, kurie vakuume sublimuojasi esant žemesnėms nei jų lydymosi ir skilimo temperatūroms ir yra chemiškai gana stabilūs ilgalaikio kaitinimo metu. Tačiau tokių junginių struktūra ir savybės bei lakumo charakteristikos dažnai priklauso nuo jų sintezės būdo ir grynumo, be to, gali kisti laike tiek jas saugant, tiek MOCVD proceso metu dėl vykstančių polimerizacijos, hidrolizės, dalinio skilimo reakcijų. Naujos MOCVD metodo modifikacijos, kuriose naudojami ne gryni MO, o jų tirpalai tinkamuose organiniuose tirpikliuose, šiek tiek sušvelnina minėtas problemas. Vis dėlto, MO junginių kokybė labai įtakoja auginamų sluoksnių kokybę, t.y., tinkamas jų parinkimas turi didelę reikšmę gaunamų plėvelių savybėms. Nusodinant oksidų sluoksnius atmosferiniame slėgyje aerosolių pirolizės būdu, gali būti panaudoti tiek lakūs MO junginiai, tiek mažai lakūs ar netgi nelakūs neorganiniai junginiai.

Komercinių MO junginių pasirinkimas nėra didelis, arba jų kokybė dėl masinės gamybos ir prekybos nėra pakankamai gera. Pastaruoju atveju, geresni rezultatai dažnai gaunami su pačių sintetintais ir išgrynintais MO junginiais. Mes naudojome arba komercinius, arba pačių susintetintus MO junginius, kuriuos aptarsime sekančiuose skyreliuose. Kadangi mano darbe nusodinimai buvo atliekami MOCVD ir/arba aerosolių pirolizės metodais, kuriuose abiem atvejais naudoti MO junginių tirpalai, nemažą reikšmę turėjo ir tinkamas tirpiklio parinkimas. Dar daugiau, dėl darbe naudoto vieno garų šaltinio principo, pagal kurį visi sluoksnio komponentų pradiniai MO junginiai ištirpinami kartu viename tirpale, svarbiu tampa ir skirtingų MO junginių suderinamumas viename tirpale.

Susintetintų junginių sudėties, grynumo, bei kai kurių junginių lakumo įvertinimui buvo naudoti šie metodai: elementinė analizė, lydymosi temperatūros matavimai (Stuart SMP3 matuoklis), termogravimetrinė analizė (Pyris1, Perkin Elmer), o tirpalų stabilumui įvertinti - UV/Vis spektroskopija (Perkin-Elmer Lambda-

35 spektrofotometras). Elementinė analizė buvo atliekama VU ChF Mikroanalizės laboratorijoje.

Kadangi visi naudoti metalų organiniai junginiai buvo daugiau ar mažiau jautrūs drėgmei, visi tirpalai buvo ruošiami specialioje kameroje (bokse) (815-PGB „La Petite“ Glove Box), kurioje buvo sukurta inertinė sausa dujinė atmosfera (25 pav.). Visi organiniai tirpikliai buvo džiovinami metaliniu natriu ir nuo jo nudistiliuojant.



25 pav. Miniboksas, kuriame inertinėje sausoje atmosferoje buvo ruošiami MO junginių tirpalai.

2.1.1. MO junginiai ir jų tirpalai Cd_2SnO_4 sluoksnių nusodinimui.

Pagrindinė problema, su kuria iškart buvo susidurta, buvo tinkamų komercinių Cd ir Sn metaloorganinių junginių trūkumas, ypač kadmio. Mes išbandėme tokius komercinius junginius:

- Kadmio (II) acetilacetonatas, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 = \text{Cd}(\text{acac})_2$;
- Kadmio (II) acetatas, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$;
- Alavo (IV) t-butoksidas, $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$;
- Alavo (II) acetatas, $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$;
- Alavo (II) acetilacetonatas, $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 = \text{Sn}(\text{acac})_2$;

- Alavo di-n-butil-bis-acetilacetonas,
 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 = \text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{acac})_2$ (skystis, d. 1.21,
 b.p. 150 °C/3 mm)

Pirmiausia reikėjo parinkti tokią Cd ir Sn metaloorganinių junginių kombinaciją, kad jų mišinys gerai tirptų organiniuose tirpikliuose ir tirpalas būtų stabilus. Buvo išbandyti tirpikliai:

- Toluenas ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$),
- Cikloheksanas (C_6H_{12}),
- Heptanas (C_7H_{16}),
- Etanolis ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),
- Monoglimas (1,2-dimetoksietanas).

Tačiau nei viena komercinių Cd ir Sn metaloorganinių junginių pora netirpo iki reikiamos koncentracijos (t.y. $\geq 0,01$ M) aukščiau išvardintuose tirpikliuose. Tirpalas buvo daugiau ar mažiau drumstas, arba pradžioje būdavo skaidrus, bet greitai susidrumsdavo. Tokie tirpalai plėvelių nusodinimui netiko. Be to, ne visi tirpikliai buvo tinkami aerozolių generavimui mūsų įranga. Geriausiai aerosolis mūsų įranga buvo generuojamas, tirpikliu naudojant monoglimą, tad pirmiausia buvo stengtasi surasti Cd ir Sn MO junginių porą, kuri gerai tirptų šiame tirpiklyje, susidarant gana stabiliam tirpalui.

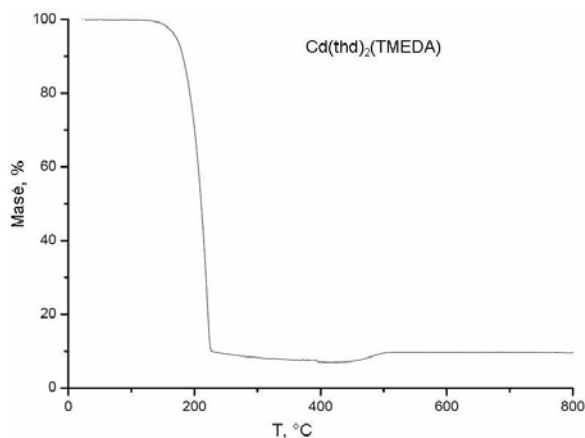
Ieškant išeities iš šios padėties, mūsų laboratorijoje buvo susintetinti nauji Cd MO junginiai – $\text{Cd}(\text{thd})_2$ ir $\text{Cd}(\text{thd})_2(\text{TMEDA})$ (thd = 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionatas, TMEDA – tetrametiletilendiaminas). Žemiau pateiktos trumpos jų sintezės ir gryninimo metodikos.

Cd(thd)₂ sintezė. Į maišomą ligando thdH (3,68 g, 0,02 mol) tirpalą 20 ml etanolio paeiliui supilami natrio šarmo (0,8 g, 0,02 mol) ir kadmio nitrato (3,08 g, 0,01 mol) tirpalai vandenyje (15-20 ml vandens). Maišoma 6-7 h, susidaręs kietas produktas nufiltruojamas, plaunamas vandeniu, džiovinamas, perkristalinamas iš heksano. Išeiga 80 %, lyd.t. 165-168 °C. Elem. analizė: rasta C 55,20 %, H 8,04 %, suskaičiuota ($\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Cd}$) C 55,17 %, H 8,00 %.

Cd(thd)₂(TMEDA) sintezė. Eilės tvarka TMEDA (2,9 g, 0,025 mol), thdH (9,2 g, 0,05 mol) ir NaOH (2 g, 0,05 mol) ištirpinami etanolio ir vandens mišinyje

(2:1, 25 ml). Tuomet į mišinį supilama 25 ml vandeninio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (7,7 g, 0,025 mol) tirpalo. Maišoma 1 h, susidariusios $\text{Cd}(\text{thd})_2(\text{TMEDA})$ nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos vandeniu, džiovinamos ir perkristalinamos iš heksano. Išeiga ~ 84 %, lyd.t. 153 °C. Elem. analizė: rasta C 56,95 %, H 9,13 %, N 4,78 %, suskaičiuota ($\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cd}$) C 56,51 %, H 9,14 %, N 4,71 %.

Norint įvertinti naujo susintetinto junginio $\text{Cd}(\text{thd})_2(\text{TMEDA})$ lakumą ir terminį stabilumą, jam buvo atlikta termogravimetrinė analizė (TGA), esant atmosferos slėgiui, azote (TGA įranga Pyris1, Perkin Elmer). Paveiksle 26 matome, kad junginio masės netektis prasideda, esant apie 150 °C temperatūrai ir tęsiasi iki 225 °C. Medžiagos liekana yra ~ 8 %, o



26 pav. Susintetinto $\text{Cd}(\text{thd})_2(\text{TMEDA})$ junginio termogravimetrinė analizė, atlikta esant atmosferos slėgiui, azoto dujų sraute ($20 \text{ cm}^3/\text{min}$). Temperatūros kėlimo greitis $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

tai yra mažiau, nei CdO kiekis (21,6 %), kuris galėtų susiformuoti kaip pilno medžiagos skilimo produktas. Tai parodo, kad medžiagos masės netektis atitinka du artimus, daugmaž lygiagrečiai vykstančius procesus, esant 150-225 °C temperatūrai: medžiagos sublimacija (~ 65 %) ir skilimas (~ 35 %). Stebima masės netektis yra vienos pakopos, o tai leidžia manyti, kad TMEDA neatskyla nuo medžiagos prieš jai išgaruojant. Medžiagos sublimacijos ir skilimo temperatūrų panašumas yra palankus oksidų auginimui aerozolių pirolizės būdu. Kadangi $\text{Cd}(\text{thd})_2(\text{TMEDA})$ junginio skilimo temperatūra yra gana žema, egzistuoja galimybė nusodinti CdO ir kitus mišrius kadmio oksidus, esant palyginti žemai temperatūrai.

$\text{Cd}(\text{thd})_2$ mišinių su Sn MO junginiais tirpalų stabilumas buvo nepakankamas. Tuo tarpu, jo aduktas su TMEDA davė gana stabilus tirpalus mišinyje su $\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{acac})_2$, tirpiu naudodant monoglimą. Todėl Cd_2SnO_4 sluoksnių nusodinimui buvo naudota $\text{Cd}(\text{thd})_2(\text{TMEDA})$ ir $\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{acac})_2$ pora, ištirpinta monoglime. 27 a pav. matome, kad tokio tirpalo elektroninis absorbcijos spektras beveik nekinta 1 h bėgyje (ilgiau nematuota), o to pakanka nusodinimui atlikti.

2.1.2. MO junginiai ir jų tirpalai InMO_4 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{V}$) sluoksnių nusodinimui.

InMO_4 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{V}$), $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ ir $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_4$ sluoksnių nusodinimui naudojome komercinius metaloorganinius junginius:

- Tantalio (V) etoksidas, $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5 = \text{Ta}(\text{OEt})_5$;
- Tantalio (V) tetraetoksiacetilacetatas, $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3) = \text{Ta}(\text{OEt})_4(\text{acac})$;
- Niobio (IV) 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionatas, $\text{Nb}(\text{thd})_4$;
- Vanadžio (III) acetilacetatas, $\text{V}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 = \text{V}(\text{acac})_3$;

Taip pat naudojome mūsų laboratorijoje susintetintus metaloorganinius junginius:

- Indžio (III) 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionatas, $\text{In}(\text{thd})_3$;
- Nikelio (II) 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionatas, $\text{Ni}(\text{thd})_2$.

Pastarieji du MO junginiai buvo susintetinti ir išgryninti pagal standartines, bet iš dalies modifikuotas metodikas. Trumpi metodikų aprašymai pateikti žemiau.

Tirpikliais naudoti monoglimas ir toluenas.

In(thd)₃ sintezė ir gryninimas. Į maišomą indžio chlorido (2,93 g, 0,01 mol) ir ligando thdH (5,52 g, 0,03 mol) tirpalą 20 ml etanolio įpilama 10 ml 25 % amoniako tirpalo. Po 1 h maišymo, susidariusios nuosėdos nufiltruojamos, plaunamos vandeniu, džiovinamos, perkristalinamos iš heksano. Išeiga 75 %, lyd.t. 171-173 °C. Elem. analizė: rasta C 60,02 %, H 8,60 %, suskaičiuota ($\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{O}_6\text{In}$) C 59,64 %, H 8,64 %.

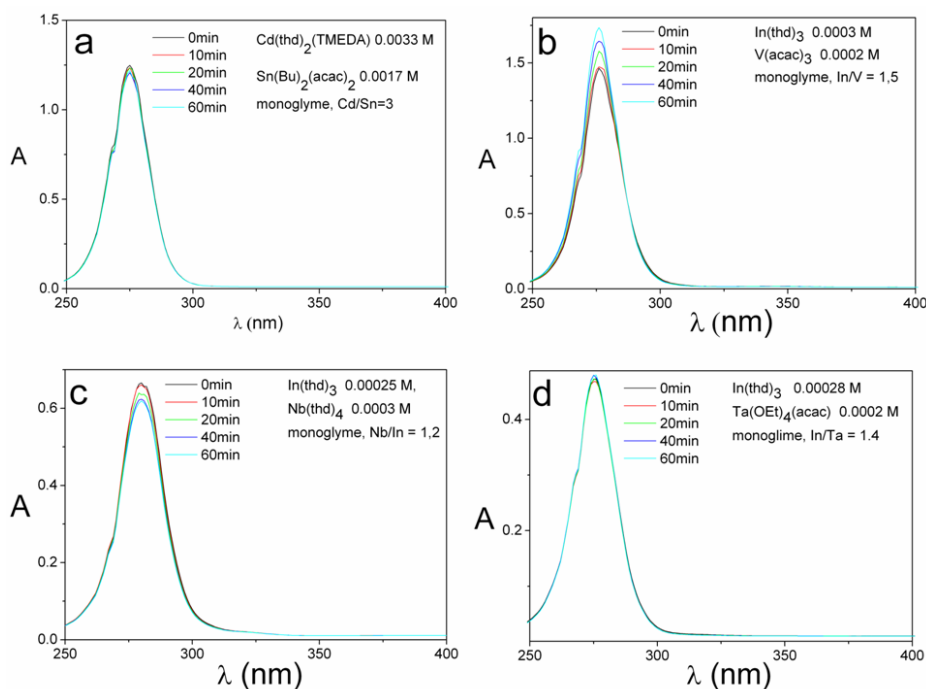
Ni(thd)₂ sintezė ir gryninimas. Į maišomą nikelio chlorido (2,38 g, 0,01 mol) ir ligando thdH (3,68 g, 0,02 mol) tirpalą vandens-etanolio mišinyje (1:1) įpilama 10 ml 25 % amoniako tirpalo. Po 1 h maišymo, susidariusios nuosėdos nufiltruojamos, plaunamos vandeniu, džiovinamos, perkristalinamos iš heksano. Išeiga 70 %, lyd.t. 222-223 °C.

InTaO_4 sluoksnių MOCVD nusodinimui buvo naudojami $\text{In}(\text{thd})_3$ - $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ mišinių tirpalai sausame toluene. $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ yra skystas, labai jautrus drėgmei. Tačiau mišinio tirpalas buvo ruošiamas bokse, sausoje inertinėje atmosferoje, ten pat perpilamas į injektoriaus rezervuarą ir sumontuojama injektoriaus sistema, kuri yra hermetiška. Tada injektoriaus sistema su užpildytu tirpalu išimama iš bokso ir prijungiama prie reaktoriaus garintuvo. Taigi, paruoštas tirpalas neturi tiesioginio kontakto su laboratorijos atmosfera, todėl jis išlieka nepakitęs (visiškai skaidrus) paruošimo ir nusodinimo procesų metu.

Sudėtingesnė situacija yra aerosolių pirolizės atveju, nes tirpalo perpylimo į aerosolio generavimo indelį ir paties nusodinimo metu tirpalas kontaktuoja su oru ir Ta(OEt)₅ tirpalas drumsčiasi, susidarant kietiems hidrolizės produktams. Šiomis sąlygomis Ta(OEt)₅ netiko, todėl teko ieškoti stabilesnio junginio. Tam tikslui žymiai tinkamesnis buvo kietas komercinis Ta(OEt)₄(acac).

In(thd)₃ - V(acac)₃, In(thd)₃ - Nb(thd)₄ ir In(thd)₃ - Ta(OEt)₄(acac) mišinių tirpalų monoglime stabilumas buvo pakankamas aerosolių pirolizės procesui atlikti. 27 pav. matome šių tirpalų šviesos absorbcijos spektrus, kurie nedaug kinta 1 h bėgyje (ilgiau nematuota). Matuota neizoliuojant nuo oro, naudojant 1 mm storio kiuvetę. Truputį greičiau kinta In(thd)₃ - V(acac)₃ tirpalai, tačiau pirmas 10-15 min pokytis visai nedidelis, o tokio laiko tarpo pakanka nusodinimui aerosolių pirolizės metodu atlikti. Naudojant tirpikliu tolueną, gauti panašūs rezultatai. Ni(thd)₂ tirpalai buvo stabilūs ilgą laiką abiejuose tirpikliuose.

Tirpikliai toluenas ir monoglimas, kurie buvo naudojami mūsų darbe, buvo džiovinami virinant su metaliniu natriu ir po to nudistiliuojant.



27 pav. $Cd(thd)_2(TMEDA)$ - $Sn(Bu)_2(acac)_2$ (a), $In(thd)_3$ - $V(acac)_3$ (b), $In(thd)_3$ - $Nb(thd)_4$ (c), $In(thd)_3$ - $Ta(OEt)_4(acac)$ (d) mišinių tirpalų (monoglime) UV absorbcijos spektrai priklausomai nuo laiko. Visoje matomos šviesos spektro srityje absorbcija (A) artima nuliui.

2.1.3. Padėklai ir jų paruošimas.

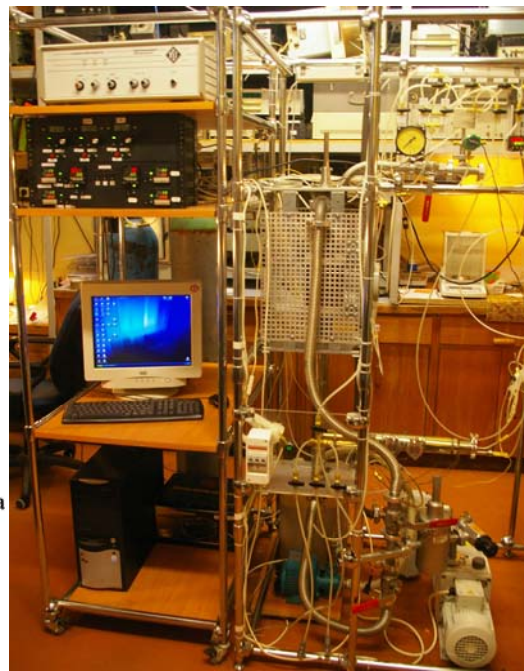
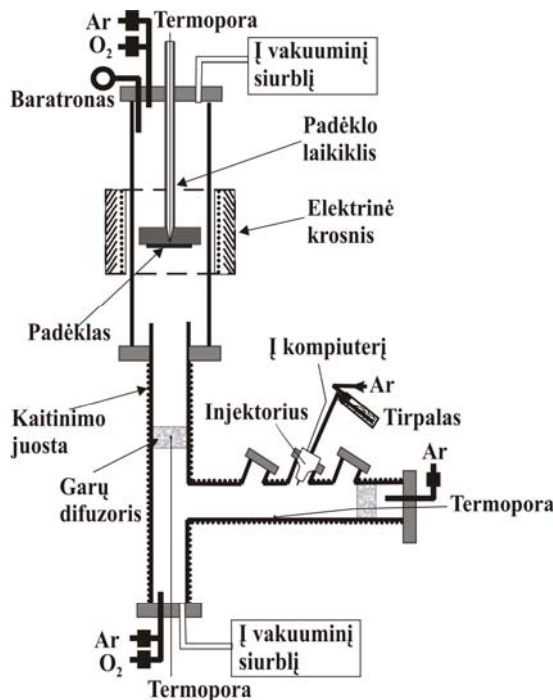
Cd_2SnO_4 sluoksniai dažniausiai buvo auginami ant komercinių monokristalinių silicio (100) padėklų, tačiau palyginimui bei spektrofotometriniam tyrimams sluoksniai buvo auginami ir ant šviesai skaidrių padėklų - monokristalinio R-tipo safyro ir stiklo plokštelių (Menzel-Glaser, Vokietija). Ši ir safyro padėklai buvo iš Crystec, Vokietija.

InTaO_4 , InNbO_4 ir InVO_4 sluoksniai buvo auginami ant monokristalinio silicio (100) ir ant stiklo padėklų. Prieš darbą padėklai buvo valomi heksanu ultragarso vonelėje, po to papildomai nuriebalinami verdančiu toluenu (virinami ~ 1 min tirpiklyje ir iškėlus palaikomi tirpiklio garuose).

2.2. SLUOKSNIŲ NUSODINIMO METODAI IR ĮRANGA.

Darbe sluoksnių nusodinimui buvo naudoti MOCVD ir aerozolių pirolizės metodai.

2.2.1. MOCVD metodas.



28 pav. Impulsinis-injekcinis MOCVD reaktorių, valdomas kompiuteriu. Kairėje - jo supaprastinta schema, dešinėje - jo nuotrauka.

InTaO_4 ir $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ sluoksniai MOCVD būdu buvo nusodinti, panaudojant Impulsinio injekcinio MOCVD modifikaciją [92-94] (PI-MOCVD, Pulsed Injection MOCVD) ir vertikalų karštų sienelių PI-MOCVD reaktorių. Šis reaktorius buvo sukonstruotas ir sumontuotas mūsų laboratorijos darbuotojų. MOCVD reaktoriaus principinė schema ir nuotrauka pateikta 28 pav.

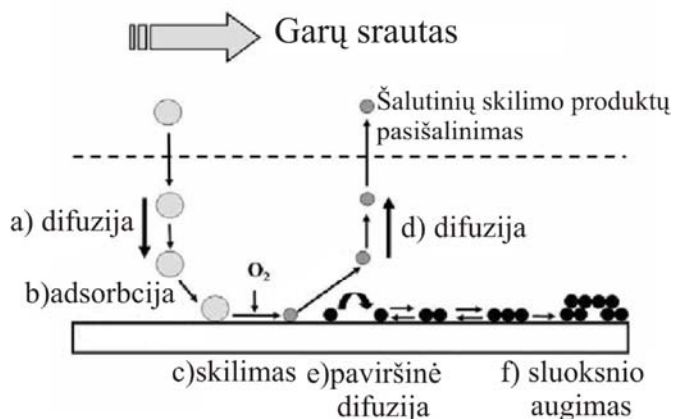


29 pav. MO junginių tirpalo injekcijos į garintuvą sistema, apjungianti injektoriu, tirpalo rezervuarą ir specialią jungtį su inertinių dujų linija.

PI-MOCVD principas: lakus MO kompleksas arba kompleksų mišinys ištirpinamas organiniame tirpiklyje. Tirpalas supilamas į rezervuarą, hermetiškai sujungtą su injektoriumi. Rezervuare sudaromas papildomas Ar slėgis (0,5 – 1,5 atm). Kompiuteriu valdomas elektromagnetinis injektorius (29 pav.) mikrodozėmis (2 – 10 mg) įpurškia tirpalą į įkaitusį garintuvą, kuriame jos vakuume iškart išgaruoja (flash-evaporation). Garintuvo temperatūra nustatoma tokia, kad išgaruotų tirpiklis ir visi kompleksai, bet žemesnė, negu kompleksų skilimo temperatūra. Susidarę garai dujų ($\text{Ar} + \text{O}_2$) srautu nešami į aukštos temperatūros nusodinimo sritį, kur ant karšto padėklo paviršiaus kompleksai skyla ir formuojasi oksido sluoksnis. Nesuskilę garai ir dujiniai skilimo produktai išsiurbiami iš reaktoriaus ir sukondensuojami skysto azoto gaudyklėje.

30 paveiksle pavaizduotos pagrindinės prie padėklo vykstančio MOCVD proceso stadijos:

a) MO junginių molekulių difuzija iš garų srauto prie padėklo, per difuzinį sluoksnį, pažymėtą punktyrine linija, b) molekulių adsorbicija ant padėklo paviršiaus, c) heterogeninė MO junginių skilimo reakcija, dalyvaujant deguoniui, d) šalutinių reakcijos produktų desorbicija ir jų difuzija nuo paviršiaus bei išnešimas iš



30 pav. MOCVD proceso prie padėklo schema.

reakcijos zonos, e) atomų paviršinė difuzija, agregacija bei užuomazgų susidarymas, f) oksido kristalinės struktūros susidarymas ir sluoksnio augimas.

Pagrindiniai PI-MOCVD privalumai prieš klasikinį MOCVD, kuriame garinami kieti MO junginiai, yra tokie:

- MO kompleksų tirpalas laikomas šaltai ir įpurškiamas į kaštą garintuvą mikrodozėmis. T.y., MO kompleksai kaitinami labai trumpai, taip išsprendžiama metaloorganinių kompleksų nestabilumo problema kaitinant, dažnai lemianti nepakankamą proceso pasikartojamumą.
- Kadangi tirpalo mikrodozė išgaruoja iškart ir visiškai, garų fazės sudėtis atitinka tirpalo sudėtį, o pastarąją nesunku kontroliuoti.
- Injektoriaus valdymas kompiuteriu leidžia tiksliai reguliuoti injektoriaus pagrindinius parametrus – impulso laiką ir dažnį. Tai suteikia galimybę gana tiksliai reguliuoti metaloorganinių kompleksų dozavimą ir tiekimo greitį, garų slėgį ir sudėtį, sluoksnio augimo greitį ir storį, pagerinti sluoksnių savybių atsikartojamumą.
- Naudojant kelis injektorius, vienu metu galima *in-situ* auginti daugiasluoksnes struktūras.

MO junginių tirpalo mikrodozavimui ir injekcijai į garintuvą naudoti mūsų tikslams pritaikyti preciziniai Bosch firmos injektoriai, skirti kuro injekcijai šiuolaikiniuose automobiliuose. Garintuvo konstrukcija leidžia prijungti, jei reikia, iškart tris injektorius, pvz., daugiasluoksnių struktūrų auginimui.

Reaktoriuje garintuvas, garų transporto takai ir nusodinimo zona buvo kaitinami rezistyviniu būdu (išorinės kaitinimo juostos ir apie 1 kW išorinė vamzdinė krosnis). Temperatūra įvairiose zonose buvo matuojama chromelio – aliumelio termoporumis, reguliuojama Omega termoreguliatoriais (1 ° tikslumu).

Dujų srautai buvo reguliuojami, naudojant Omega Engineering firmos (JAV) dujų masės srauto reguliatorius.

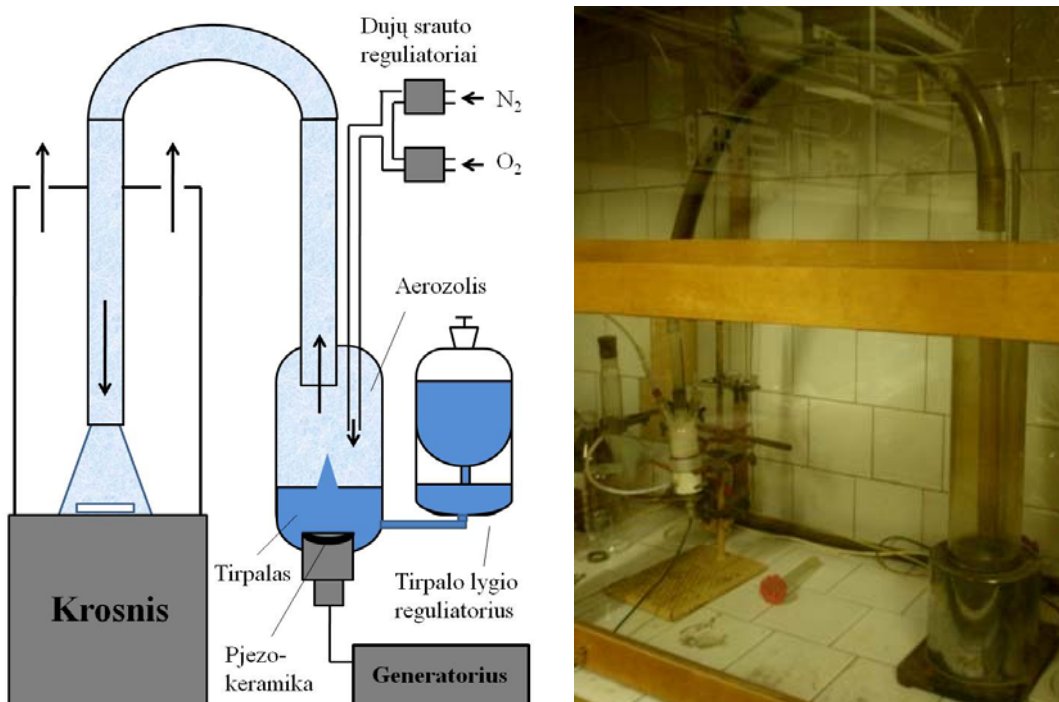
Vakuumui sudaryti naudotas forvakuuminis siurblys, o slėgis reaktoriuje matuotas Baratron'u (MKS, JAV), 0,1 Torr tikslumu. Slėgiui reaktoriuje reguliuoti naudotas specialus VAT firmos (Šveicarija) ventilis.

Injektorių valdymui buvo pagaminta speciali kompiuterinė plokštė ir elektroninis blokas, sukurta valdymo programa.

Iš reaktoriaus išeinantiems garams ir dujiniams skilimo produktams surinkti buvo naudojama speciali skystu azotu šaldoma garų gaudyklė.

2.2.2. Aerosolių pirolizė.

Šiame darbe paprastu aerosolių pirolizės būdu buvo auginami visų tirtų medžiagų sluoksniai. Buvo naudota aerosolio generavimo ultragarsu įranga. Naudotas Maskvos universitete pagamintas ultragarso generatorius (2,56 MHz) ir įgaubta pjekokeramika, pastaroji įmontuota į laboratorijoje pagamintą specialų indą aerosoliui generuoti, sujungtą su tirpalo lygio reguliatoriumi (31 pav.).



31 pav. Nusodinimo aerosolių pirolizės būdu schema (kairėje) ir įrangos nuotrauka (dešinėje).

MO junginių tirpalas buvo patalpinamas į tirpalo lygio reguliavimo indelį, iš kurio dalis tirpalo pereina į aerosolio generavimo indelį.

Ultragarsinis generatorius sukuria kintamos srovės įtampą, kurios dažnis atitinka pjezoelektrinio elemento rezonansinį dažnį. Įgaubtas pjezoelektrinis elementas pradeda virpėti šiuo dažniu, sukelta akustinė banga pereina skystį ir jo paviršiuje sudaro bangavimus, o indo centre sufokusuotos akustinės bangos suformuoja fontaną. Viršijus tam tikrą ribinį intensyvumą, prasideda skysčio dispergavimas į aerozolių. Pakėlus intensyvumą dar daugiau, pradedamas generuoti tolygus ir stabilus aerozolis. Esant šioms sąlygoms, egzistuoja koreliacija tarp skysčio fizinių savybių, ultragarso signalo dažnio bei vidutinio aerozolių lašelių dydžio, kurią aprašo (1) formulė [95]:

$$d = 0,34(8\pi\sigma/\rho f^2)^{1/3}, \quad (1)$$

kur d – skysčio lašelio skersmuo, σ – skysčio paviršiaus įtempis, ρ – skysčio tankis, f – ultragarso dažnis. Mūsų darbe naudotam tirpikliui (1,2-dimetoksietanui) apskaičiuotas vidutinis aerozolio lašelių dydis buvo $d \sim 3,4 - 3,6 \mu\text{m}$.

Nusodinimo eiga aerozolių pirolizės metodu buvo tokia. Nuplautas padėklas priklijuojamas Ag pasta # 4922 (Du Pont, JAV) prie krosnies pagrindo, pagaminto iš nerūdijančio plieno ir įjungiamas krosnies kaitinimas. Įkaitus padėklui paruošiamas MO junginių tirpalas, jis supilamas į tirpalo lygio reguliavimo indelį, iš kurio dalis tirpalo pereina į aerozolio generavimo indelį. Per aerozolio generavimo indą su tirpalu ir per vamzdžius, jungiančius jį su nusodinimo kamera, paleidžiamas N_2 arba $\text{N}_2 + \text{O}_2$ dujų srautas. Stabilizavus dujų srautą ir padėklo temperatūrą, įjungiamas ultragarsinis generatorius. Susidarantis aerozolis dujų srautu nešamas prie įkaitusio padėklo, kur vyksta tirpiklio ir MO junginių garavimas, MO kompleksų skilimas ir oksido plėvelės augimas.

Baigus procesą, pirmiausia nutraukiamas aerozolio generavimas ir keletą minučių leidžiamos tik N_2 dujos. Po to gauta plėvelė paliekama trumpai atkaisti ore esant tai pačiai temperatūrai ir lėtai ataušinama ore.

Krosnies temperatūra buvo matuojama ir reguliuojama, panaudojant chromelio –aliumelio termoporą ir programuojamą termoreguliatorių 16A3020 (LOVE Controls Division, Dwyer Instruments Inc., JAV). Azoto ir deguonies srautai buvo reguliuojami srauto reguliatoriais FMA – A2409 (OMEGA, JAV).

Jei naudojami lakių MO junginių tirpalai, tada aerozolių pirolizės metodas faktiškai tampa supaprastinta MOCVD modifikacija, nes aerozolyje esantis tirpiklis ir MO kompleksai pavirsta į garus prie padėklo paviršiaus, tad sluoksnio augimas vyksta iš garų, skylant juose esantiems MO junginiams. Skirtingai nuo žemo slėgio MOCVD, čia procesas vyksta esant atmosferiniam slėgiui, todėl nereikalinga brangi vakuuminė įranga. Taigi, aerozolių pirolizės metodas yra paprastesnis ir pigesnis. Žemo slėgio MOCVD įgyja akivaizdų pranašumą, kai reikia gauti aukštos kokybės epitaksinius funkcinį oksidų sluoksnius specialioms poreikiams. Tačiau aerozolių pirolizė gali būti pranašesnė tuo atveju, kai reikia gauti polikristalinius sluoksnius paprastu ir nebrangiu keliu, tuo pačiu pasiekiant ir didelius augimo greičius. Buvo tikimasi, kad mūsų pasirinktų sluoksnių nusodinimui aerozolių pirolizės metodas gali duoti pakankamai gerus rezultatus, taip išvengiant brangios vakuuminės įrangos panaudojimo.

2.3. SLUOKSNIŲ TYRIMO METODAI IR ĮRANGA.

Nusodintų plonų sluoksnių savybėms tirti buvo naudota:

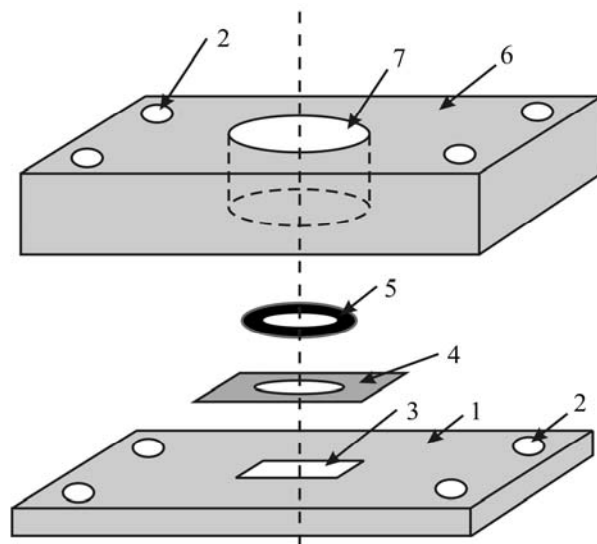
- Rentgeno spindulių difrakcija (Bruker D8 arba Philips difraktometrai) – sluoksnių fazinei sudėčiai ir mikrostruktūrai tirti.
- Optinė mikroskopija (LEITZ mikroskopas) – preliminariems paviršiaus morfologijos tyrimams.
- Atominės jėgos mikroskopija (Digital Instruments Multimode Scanning Probe Microscope) – sluoksnių paviršiaus morfologijos tyrimams, paviršiaus šiurkštumo ir ploto įvertinimui.
- Profilometrija (profilometras Taylor-Hobson) – sluoksnių storiui nustatyti.
- Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) ir Rentgeno spindulių energetinės (EDS) ar banginės (WDS) dispersijos spektroskopinė analizė (PEM-100 arba XL-30ESEM mikroskopai su analizatoriais) – sluoksnių paviršiaus morfologijos ir elementinės sudėties tyrimams.
- Fotoelektronų spektroskopija - XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) - sluoksnių kiekybinei analizei ir atomų oksidacijos būsenai nustatyti. Naudotas RIBER LAS200 prietaisas.

- Elektroninė spektroskopija matomoje - UV srityje (Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35) – sluoksnių šviesos absorbcijos/pralaidumo spektrams išmatuoti, taip pat MO junginių tirpalų stabilumui laike tirti.
- Elektrocheminio impedanso spektroskopija - Cd_2SnO_4 sluoksnių dvigubojo elektros sluoksnio talpos tyrimams. Elektrocheminių tyrimų celė buvo suprojektuota ir tyrimai atlikti VU Fizikinės chemijos katedroje. Elektrocheminiai matavimai buvo atlikti, naudojant įrangą PGSTAT 302 kartu su FRA 2 moduliu elektrocheminio impedanso spektroskopijai (Autolab, Utrecht, Olandija)
- Ciklinė voltamperometrija - Cd_2SnO_4 sluoksnių elektrokatalitiniam aktyvumui įvertinti. Buvo naudota ta pati įranga kaip ir elektrocheminio impedanso spektroskopijai.
- Kontaktinio kampo matavimai buvo atliekami, naudojant savadarbę įrangą, taip pat 125 W Xe lempą apšvietimui ir silicio fotodiodą fotonų detekcijai (CERMAX PE175BUV iš CVI, Spectra Physics model 407A) – preliminariam InTaO_4 ir $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ sluoksnių fotokatalitinio aktyvumo įvertinimui.
- Fotodegradacijos tyrimai - InTaO_4 , $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$, InVO_4 ir $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_4$ sluoksnių fotokatalitiniam aktyvumui įvertinti (įranga aprašyta žemiau).
- Keturių kontaktų įranga – Cd_2SnO_4 sluoksnių elektrinio laidumo matavimams. Matavimo sistemą sudarė Stanford Research Systems SR830 DSP signalų generatorius su selektyviu signalų stiprintuvu ir laboratorijoje sukonstruotas keturių kontaktų pavyzdžio laikiklis.

2.3.1. Cd_2SnO_4 sluoksnių elektrocheminio impedanso spektroskopija

Cd_2SnO_4 elektrodų dvigubojo elektros sluoksnio talpos buvo nustatomos elektrocheminio impedanso spektroskopijos (EIS) metodu. Tyrimai buvo atlikti VU Fizikinės chemijos katedroje (dr. A. Valiūnienė, prof. G. Baltrūnas), nustatant Cd_2SnO_4 sluoksnių (elektrodų) EIS priklausomybes nuo elektrodo potencialo, naudojant Fizikinės chemijos katedroje suprojektuotą elektrocheminių tyrimų celę, bei matematiškai modeliuojant elektrocheminio impedanso spektrus.

Matavimams buvo naudota 0,5 ml talpos celė (32 pav.), kurią sudaro tefloninė plokštelė (1) su kiaurymėmis (2) priveržimui; ant jos padėtas silicio arba



32 pav. Elektrocheminė celė. 1 – tefloninis pagrindas (50x30x10 mm), 2 – priveržimo kiaurymės (ø 4 mm), 3 – padėklas (10x10 mm) su metalooksidiniu sluoksniu, 4 – auksinė folija (30 µm storio) su kiauryme (ø 7 mm), 5 – tarpinė (išorinis diametras ø 8 mm, vidinis diametras ø 6 mm), 6 – tefloninė plokštelė (50x30x15), 7 – kiaurymė (diametras ø 6 mm).

safyro padėklas (3) su viršuje suformuotu Cd_2SnO_4 sluoksniu; auksinė folija (4) užtikrina išorinį elektrinį kontaktą su tiriamuoju metalooksidiniu elektrodu; tarpinė (5) prispaudžia foliją, kartu užtikrindama celės hermetiškumą; tefloninėje plokštelėje (6) esanti kiaurymė (7) skirta elektrolitui ir pagalbinio bei palyginamojo elektrodu įvedimui. Per kiaurymes (2) abi tefloninės plokštelės suveržiamos keturiais varžteliais. Pagalbinis elektrodas - Pt viela, palyginamasis – siauru kapiliaru privestas, sočiu KCl tirpalu užpildytas Ag/AgCl elektrodas (jo atžvilgiu ir pateikiami visi tiriamojo elektrodo potencialai).

Kintamos srovės dažnis buvo keičiamas nuo 7 Hz iki 3000 Hz. Elektrolitu buvo naudojamas artimas biologinėms sistemoms buferinis tirpalas: 0,1 M NaCl, 0,01 M NaH_2PO_4 ir NaOH – iki pH = 7. Spektrai buvo matuojami – 0,6 ÷ 1,3 V srityje.

2.3.2. Redokso reakcijų ant Cd_2SnO_4 elektrodų tyrimas

Siekiant išsiaiškinti realų susintetintų kadmio stanato sluoksnių (elektrodų) elektrokatalitinį aktyvumą, buvo nustatytos ciklinės voltamperometrinės priklausomybės ir impedanso spektrai kelioms skirtingus standartinius potencialus turinčioms redokso sistemoms: heksacianoferatas (II) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, safraninas T,

heminis redokso baltymas (citochromas C). Visoms šioms sistemoms buvo išmatuotos ciklinės voltamperogramos, esant potencialo skleidimo greičiams: 5; 7; 10; 15; 20 mV/s.

2.3.3. Fotokatalitinio aktyvumo tyrimai

Fotokatalitinis medžiagų aktyvumas gali būti tiriamas įvairiais metodais, pavyzdžiui, tiriant tiesioginę katalizatoriaus įtaką vandens skaidymui arba įvairių junginių fotodegradacijai, veikiant UV arba matoma šviesa. Naudojamas ir vandens kontaktinio kampo pokyčio matavimas ant fotokatalizatoriaus paviršiaus, t.y. medžiagos hidrofiliųjų savybių pakitimas veikiant šviesa, nes tai yra tiesiogiai susiję su fotokatalitiniu aktyvumu.

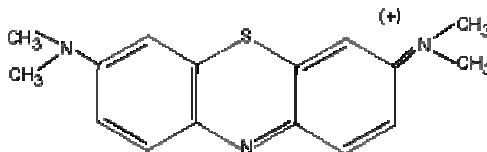
Kontaktinio kampo matavimai buvo atlikti preliminariam InTaO_4 ir $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ sluoksnių, gautų MOCVD būdu, fotokatalitinio aktyvumo įvertinimui. Eksperimentai buvo atlikti Sevilijos ICMS institute.

Apšvietimui buvo naudota 125 W Xe lempa, o silicio fotodiodas naudotas fotonų detekcijai. Lempos šviesos galia buvo kalibruojama, naudojant silicio fotodiodą fotonų detekcijai (Spectra Physics model 407 A). Maksimalus fotonų srautas (sudarytas iš UV ir matomos šviesos, bei dalies IR spektro), išmatuotas pavyzdžio pozicijoje buvo $1,35 \text{ W/cm}^2$. Tiriant matomos šviesos įtaką vandens kontaktiniam kampui ant fotokatalizatoriaus paviršiaus, buvo naudojamas filtras, eliminuojantis UV šviesos spektro dalį. Tuo tarpu, tiriant UV šviesos įtaką, filtras būdavo tiesiog pašalintas, o fotokatalizatorius buvo veikiamas UV ir matoma šviesa.

Kontaktinio kampo matavimai buvo atliekami, ant apšviesto fotokatalizatoriaus paviršiaus padedant vandens lašelius. Vandens kontaktinio kampo nustatymo paklaida buvo apie 5° .

Fotodegradacijos metodas.

Fotodegradacijos būdu buvo ištirtas InTaO_4 , $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$, InVO_4 ir $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_4$ sluoksnių, gautų aerosolių pirolizės būdu, fotokatalitinis aktyvumas. Šie eksperimentai buvo atlikti Barselonos ICMB institute.



33 pav. Metileno mėlio struktūrinė formulė.



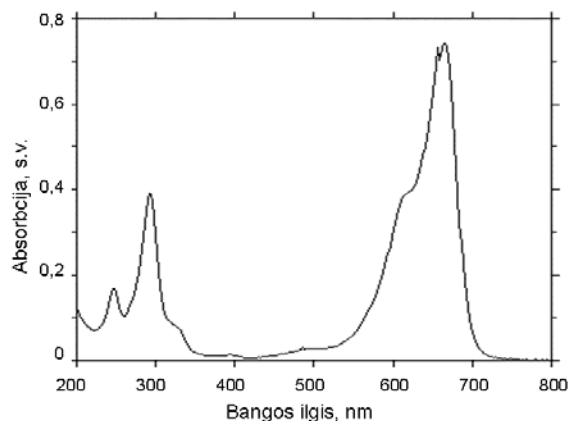
34 pav. Kairėje - nerūdijančio plieno konteineris, kuriame įmontuotas šviesos šaltinis ir magnetinis maišiklis. Dešinėje - reakcijos indas su fotokatalizatoriaus pavyzdžiu ir metileno mėlio tirpalu.

Buvo tiriama tiazininio dažo metileno mėlio (33 pav.) vandeninio tirpalo (10^{-5} M) spalvos degradacija UV šviesoje, esant fotokatalizatoriui. Šviesos šaltiniu naudota gyvsidabrio lempa (Philips HPV 125 W). Monochromatinės šviesos ($\lambda \sim 365$ nm) intensyvumas sluoksnio paviršiuje buvo $0,2 \text{ mW/cm}^2$.

Eksperimentams buvo naudota gana paprasta įranga. Ji sudaryta iš nerūdijančio plieno konteinerio, kuriame patalpintas šviesos šaltinis, magnetinis maišiklis, reakcijos indas dvigubomis sienomis (34 pav.), per kurį nuolat cirkuliuoja vanduo, aušindamas metileno mėlio tirpalą su pavyzdžiu.

Pradžioje į reakcijos indą buvo įdedamas fotokatalizatoriaus pavyzdys ir įpilama 30 ml 10^{-5} M vandeninio metileno mėlio tirpalo. Fotokatalizatorius ir tirpalas buvo laikomi 10 min tamsoje, kad nusistovėtų adsorbcijos - desorbcijos pusiausvyra. Pamatuojama tirpalo absorbcija (0 min). Tuomet įjungiamas šviesos šaltinis ir uždaromos konteinerio durys. Tirpalas buvo maišomas magnetiniu maišikliu ir sekamas šviesos absorbcijos (proporcingos dažo koncentracijai tirpale)

kitimas laike. Tirpalo absorbcija buvo matuota po 10, 30, 60, 120, 180, 240 ir 300 min nuo šviesos šaltinio įjungimo pradžios, spektrofotometru (ThermoSpectronic, Helios Gamma), esant $\lambda = 665$ nm (t.y. metileno mėlio šviesos absorbcijos maksimumas, kai $\lambda = 665$ nm, 35 pav), oro atžvilgiu.



35 pav. Metileno mėlio šviesos absorbcijos spektras.

Palyginimui buvo atliktas ir savaiminės metileno mėlio tirpalo fotodegradacijos eksperimentas, be fotokatalizatoriaus.

Daugelio organinių junginių fotodegradacijai aprašyti naudojama Langmuir-Hinshelwood kinetinė lygtis [96]:

$$r = -dc/dt = kKc / (1 + Kc) \quad (2)$$

Čia K - Langmuir konstanta (L/mol), r - reakcijos greitis (mol/Lmin), c – reagento pusiausvyrinė koncentracija (mol/L), t – laikas (min), k – reakcijos greičio konstanta (L/min). Kai reagento koncentracija yra labai maža, ši lygtis gali būti supaprastinta (pseudo-pirmo laipsnio reakcija):

$$R = -dc/dt = kc \quad (3)$$

Integruota forma (4): $\ln c_0/c = kt$

Čia t – veikimo šviesa laikas (min), k – pseudo 1 laipsnio reakcijos greičio konstanta, c – dažo momentinė koncentracija laiku t , c_0 – pradinė dažo koncentracija (kai $t = 0$).

3. TYRIMŲ REZULTATAI

Darbe atliktus tyrimus galima formaliai išskirti į kelias grupes: technologiniai tyrimai, skirti geros kokybės pasirinktų oksidų sluoksnių nusodinimui, ir detalūs nusodintų sluoksnių savybių tyrimai, taip pat ir funkcinių savybių, svarbių sluoksnių praktiniams taikymams. Realiai abi tos tyrimų kryptys glaudžiai susijusios, nes tik kartu tiriant nusodinimo sąlygų įtaką gaunamų sluoksnių savybėms, galima surasti geriausias technologines sąlygas reikalingų savybių sluoksniams gauti.

Aerolių pirolizės metode, kuriame naudojami lakūs MO junginiai, svarbiausi faktoriai, įtakoiantys sluoksnių augimo greitį, elementinę ir fazinę sudėtį, kristališkumą ir kitas sluoksnių savybes yra šie:

- MO junginių savybės,
- tirpiklis,
- padėklo temperatūra,
- MO junginių koncentracija tirpale,
- MO junginių santykis tirpale,
- aerolio generavimo greitis ir aerolio lašelių dydis,
- dujų nešėjų srautas bei sudėtis (deguonies dalis dujose),
- atstumas tarp padėklo ir aerolio išėjimo iš transporto vamzdžio angos,
- padėklas.

MO junginių savybės, lakumas ir terminis stabilumas, lemia, kokiame atstume nuo padėklo iš aerolio susiformuoja MO junginių garų fazė ir kaip greitai tie junginiai skyla prie padėklo, tai įtakoja sluoksnio augimo greitį. Tirpiklio savybės lemia aerolio generavimo greitį, esant pastoviai generatoriaus galiai. Tirpalo koncentracija, kartu su aerolio generavimo greičiu, lemia MO junginių koncentraciją garuose prie padėklo, vadinasi, ir sluoksnio augimo greitį. Atstumas tarp padėklo ir aerolio išėjimo angos, kartu su dujų-nešėjų srauto dydžiu, lemia temperatūrinį gradientą prie padėklo, nuo kurio, savo ruožtu, priklauso MO junginių skilimo sąlygos, įtakančios augimo greitį ir sluoksnio sudėtį. MO junginių skilimą skatina deguonis nešančiose dujose, todėl turi būti parinkta minimali reikalinga deguonies koncentracija, kad junginių skilimo procesas vyktų pakankamai greitai, bet ne per greitai (ne per anksti). Daugiakomponenčio oksido sluoksnio sudėtį labiausiai įtakoja tirpalo sudėtis, t.y., MO junginių santykis tirpale. Dėl skirtingo MO junginių

lakumo ir terminio stabilumo, sluoksnio sudėtis dažniausiai nesutampa su pradinio tirpalo sudėtimi. Todėl, norint gauti gryną stechiometrinio oksido fazę sluoksnyje, tirpalo sudėtis turi būti kruopščiai parenkama. Nemažą įtaką daro ir padėklas, ant kurio dengiamas oksido sluoksnis, nes jis įtakoja sluoksnio mikrostruktūrą (polikristalinis ar epitaksinis sluoksnis, kristalitų dydis, kristalitų orientacija) ir sluoksnio paviršiaus morfologiją, o nuo to gali priklausyti ir kitos sluoksnio savybės (pvz., funkcinės).

Tačiau pats svarbiausias faktorius yra padėklo temperatūra. Esant pastovioms kitoms sąlygoms, keičiant padėklo temperatūrą keičiasi temperatūros gradientas prie padėklo, difuzinio sluoksnio storis, MO junginių skilimo greičiai, atomų migracijos greičiai padėklo paviršiuje, vadinasi, ir sluoksnio elementinė bei fazinė sudėtis, augimo greitis ir kristališkumas, mikrostruktūra, paviršiaus šiurkštumas, kitos sluoksnių savybės (elektrinės, optinės, ...).

Visų minėtų faktorių įtaka yra tarpusavyje susijusi, todėl jų visų parinkimas (optimizavimas) yra sudėtingas uždavinys. Todėl, siekiant sumažinti detaliai tiriamų parametrų skaičių, pirma preliminariai parinkome (eksperimentiškai ar teoriškai) vienus parametrus (MO junginiai, tirpiklis ir tirpalo koncentracija, aerozolio generavimo greitis, nešančių dujų sudėtis ir srauto greitis, geometriniai parametrai, padėklai), o po to, jų nebekeičiant, detaliai ištyrėme svarbiausių parametrų įtaką (padėklo temperatūra ir tirpalo sudėtis), keičiant juos tam tikrose ribose.

Naudojant žemo slėgio MOCVD metodą, pagrindiniai veikiantys faktoriai yra panašūs, kaip ir aerozolių pirolizės metode, jei abiem atvejais naudojami lakūs MO junginiai (abiem šiais atvejais sluoksnio augimas vyksta iš garų fazės). Tačiau MOCVD metode prisideda keli nauji įtakojantys parametrai, tarp kurių reikėtų išskirti slėgį reaktoriuje ir MO junginių išgarinimo temperatūras.

3.1. Cd_2SnO_4 SLUOKSNIŲ NUSODINIMAS AEROZOLIŲ PIROLIZĖS BŪDU IR SLUOKSNIŲ TYRIMAS.*

Cd_2SnO_4 sluoksniai buvo nusodinami aerozolių pirolizės būdu, naudojant MO junginius $\text{Cd}(\text{thd})_2\text{TMEDA}$ ir $\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{acac})_2$, kurių mišinio tirpalai buvo ruošiami

* Šie tyrimai buvo atliekami, bendradarbiaujant su VU ChF Fizikinės chemijos katedros ir BChI mokslininkais, kartu vykdant LVMSF remiamą projektą „Nauji puslaidininkiniai metalooksidiniai elektrodai bioelektrokatalizei“.

monoglime. Prieš Cd_2SnO_4 sluoksnių nusodinimą, pradžioje buvo ištirtos individualių oksidų CdO ir SnO_2 sluoksnių nusodinimo aerozolių pirolizės būdu galimybės. Žinant individualių oksidų nusodinimo ir kristalizacijos sąlygas bei augimo greičius, lengviau yra parinkti kompleksinio oksido nusodinimo sąlygas.

3.1.1. SnO_2 ir CdO oksidų nusodinimas.

Kai kurie nusodinimo parametrai buvo preliminariai parinkti eksperimentiškai ir užfiksuoti: atstumas tarp padėklo ir aerozolio išėjimo vamzdžio galo 3 cm, bendras nešančių dujų srautas ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) 5 l/min, O_2 dalis 10 %, aerozolio generavimo greitis 2,5 ml/min, MO koncentracija tirpale 0,01 M. Ištirta padėklo temperatūros įtaka sluoksnių augimo greičiui ir kristališkumui.

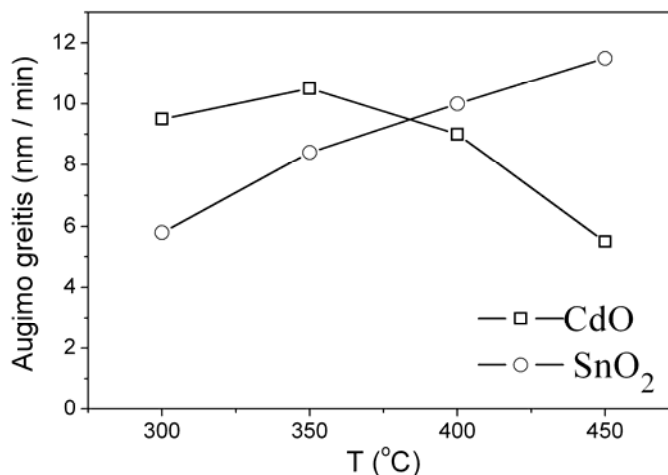
36 paveiksle pateiktos abiejų oksidų augimo greičių priklausomybės nuo nusodinimo temperatūros. SnO_2 sluoksniai gerai augo esant gana plačiam nusodinimo

temperatūros intervalui (300-650 °C), augimo greičiui didėjant kartu su padėklo temperatūra. CdO sluoksniai greitai auga, tik esant palyginti žemai 300-400 °C temperatūrai. Esant

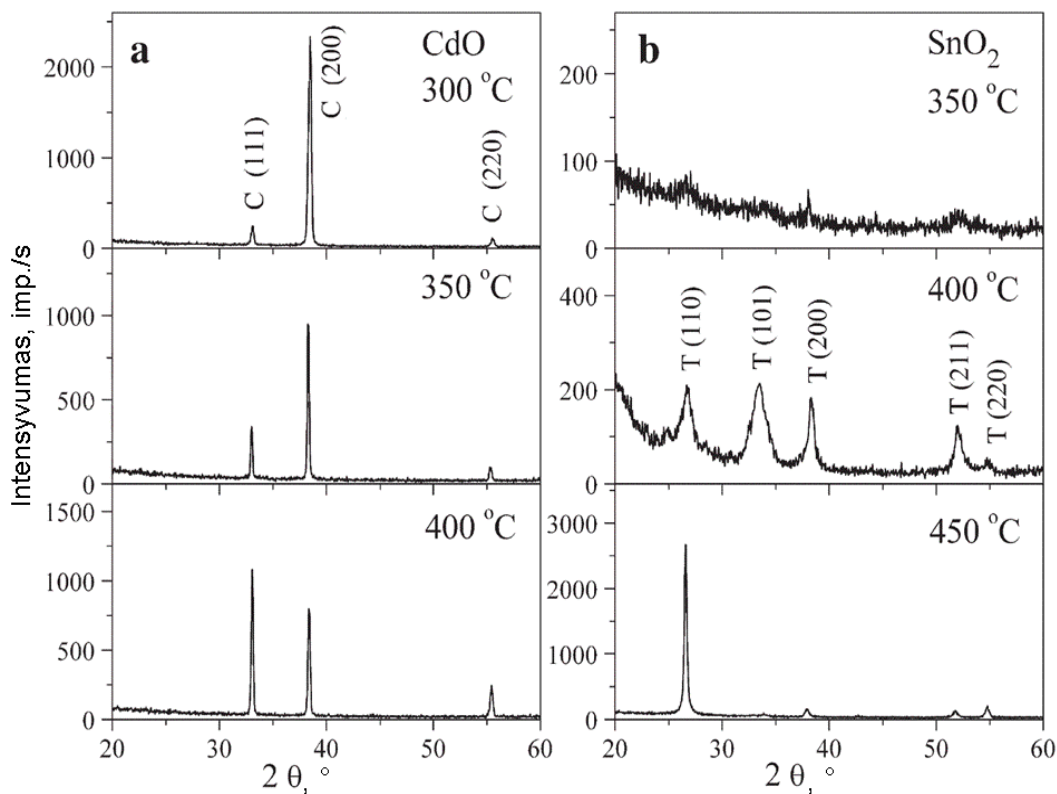
aukštesnei nusodinimo temperatūrai (> 400 °C), CdO augimo greitis pradeda mažėti, nes $\text{Cd}(\text{thd})_2\text{TMEDA}$ pradeda skilti per anksti, o

esant 500 °C temperatūrai, sluoksniai beveik nebeauga. Visa tai rodo, kad $\text{Sn}(\text{Bu})_2(\text{AcAc})_2$ junginys yra termiškai stabilesnis, nei $\text{Cd}(\text{thd})_2\text{TMEDA}$.

Rentgenodifrakciniai tyrimai parodė (37 pav.), kad polikristalinės, gerai išsikristalinusios, kubinio CdO plėvelės gali būti užaugintos esant žemai 300-400 °C temperatūrai, o CdO plėvelės, nusodintos esant 300 °C temperatūrai, buvo netgi (200) tekstūruotos. Tuo tarpu, SnO_2 sluoksniai, užauginti esant 350 °C temperatūrai, buvo labai blogai išsikristalinę, beveik amorfiniai, o sluoksniai, gauti esant 400-450 °C



36 pav. CdO ir SnO_2 augimo ant Si padėklų greičio priklausomybės nuo nusodinimo temperatūros.



37 pav. CdO (a) ir SnO₂ (b) sluoksnių, nusodintų ant Si padėklų esant skirtingai temperatūrai, Rentgeno difraktogramos. Sluoksnių storis 150-200 nm.

temperatūrai, buvo polikristaliniai, tetragoninės SnO₂ fazės.

3.1.2. Cd₂SnO₄ sluoksnių nusodinimas.

Dviejų oksidų augimo greičių palyginimas (36 pav.) rodo, kad esant 400 °C jų augimo greičiai yra artimiausi. Esant šioms sąlygoms, auga kristaliniai abiejų oksidų sluoksniai. Galima padaryti išvadą, kad 400 °C temperatūra turėtų būti optimali kompleksinio oksido Cd₂SnO₄ sluoksnių auginimui, taigi, ji ir buvo pasirinkta Cd₂SnO₄ plėvelių nusodinimams.

Iš 36 paveikslo taip pat galima padaryti tokią preliminarią išvadą: norint, kad Cd ir Sn santykis kompleksinio oksido sluoksnyje būtų lygus 2, tirpale šis santykis turėtų būti kažkiek didesnis. Tačiau auginant naują, kitokios struktūros ir tankio kompleksinę medžiagą iš dviejų junginių garų mišinio, elementų santykis tirpale nebūtinai bus surištas su santykiu sluoksnyje taip pat, kaip dviejų atskirų oksidų augimo greičiai. Kaip jau buvo minėta, aerozolių pirolizės būdu nusodintų

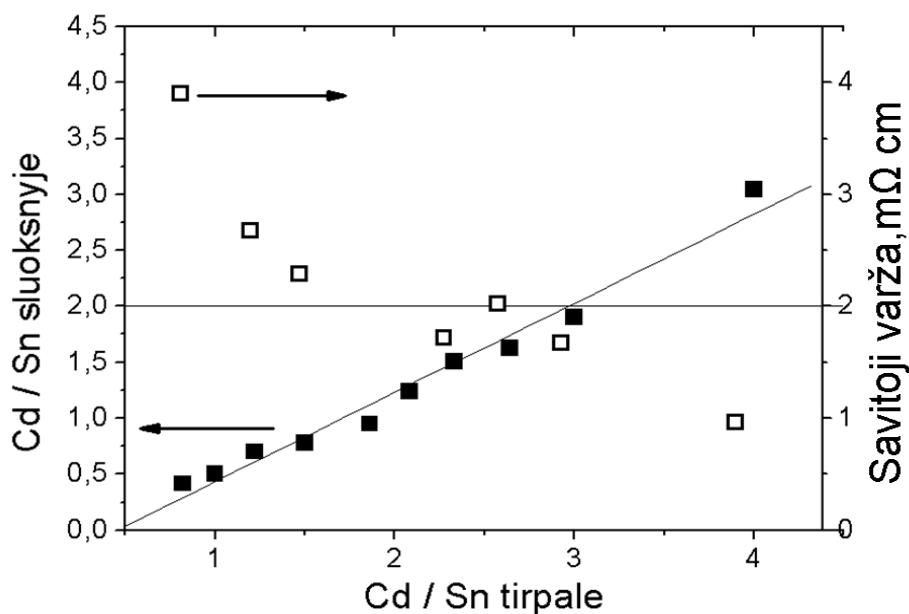
kompleksinių plėvelių sudėtis dažniausiai nesutampa su tirpalo sudėtimi. Tokiu atveju, pradžioje turi būti eksperimentiškai nustatytas sąryšis tarp tirpalo ir sluoksnio sudėties.

Tuo tikslu, buvo atlikta serija Cd-Sn-O sluoksnių nusodinimų, esant panašioms nusodinimo sąlygoms, kaip CdO ir SnO₂ atveju (5 lentelė), ir esant 400 °C temperatūrai, keičiant tik Cd(thd)₂TMEDA ir Sn(Bu)₂(AcAc)₂ junginių molinį santykį tirpale plačiame intervale nuo 0,8 iki 4. Cd ir Sn santykis užaugintuose sluoksniuose buvo nustatytas, panaudojant EDS analizę. 38 pav. pateiktas sąryšis

5 lentelė. SnO₂, CdO ir Cd₂SnO₄ plėvelių nusodinimo aerozolių pirolizės būdu sąlygos.

Nusodinimo sąlygos	CdO	SnO ₂	Cd – Sn – O
MO junginys	Cd(thd) ₂ TMEDA	Sn(Bu) ₂ (AcAc) ₂	Cd(thd) ₂ TMEDA, Sn(Bu) ₂ (AcAc) ₂
Tirpiklis	Monoglimas	Monoglimas	Monoglimas
Koncentracija, M	0,01	0,01	Cd + Sn = 0,02
Nusodinimo temperatūra, °C	300 - 450	300 - 650	400
Azoto srautas, l/min	4,5	4,5	4,5
Atstumas*, cm	3	3	3
Degunies srautas, l/min	0,5	0,5	0,5
Cd/Sn santykis tirpale	-	-	keičiamas
Padėklas	Si (100)	Si (100)	Si (100), R-tipo safyras, stiklas
Augimo greitis, nm/min	8,5 – 10,5	6 – 11,5	10 - 20

Atstumas* - atstumas nuo aerozolio transporto vamzdžio galo iki padėklo.



38 pav. Sluoksnių sudėties (■) ir savitosios varžos (□) priklausomybės nuo tirpalo sudėties. Sluoksnių nusodinimo temperatūra 400 °C.

tarp Cd/Sn atominio santykio tirpale ir sluoksnyje, taip pat sluoksniu varžos kitimas nuo Cd/Sn santykio tirpale. Matome, kad Cd/Sn santykis plėvelėje beveik tiesiškai priklauso nuo Cd/Sn santykio tirpale, tačiau plėvelėse Cd/Sn santykis visada mažesnis, negu tirpale. Ši priklausomybė rodo, kad norint sluoksnyje gauti stochiometrinį Cd/Sn santykį (Cd_2SnO_4 atveju lygų 2), Cd/Sn santykis tirpale turėtų būti artimas 3.

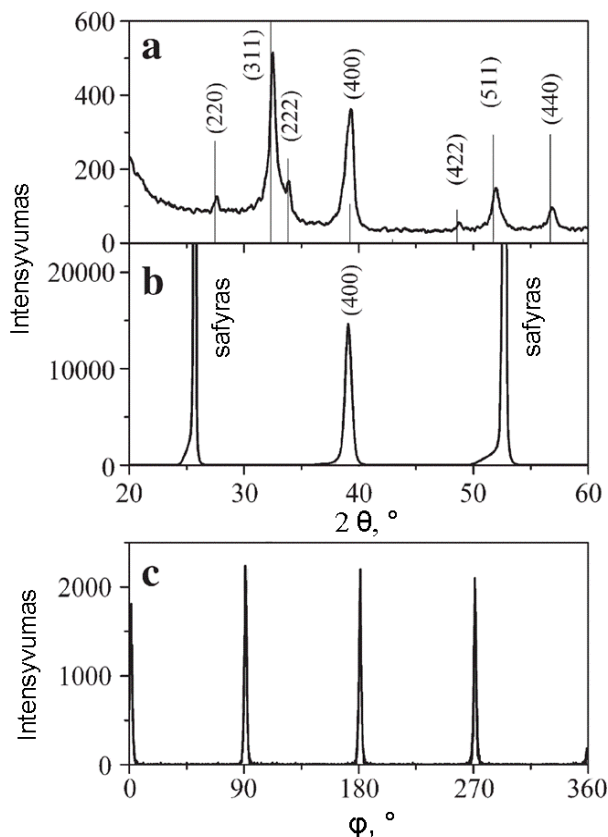
EDS analize buvo nustatyta, kad Cd_2SnO_4 plėvelėse yra mažiau nei ~ 2 at. % anglies, kas atitinka anglies nustatymo ribą EDS analizės būdu. Nors EDS analizė nėra tikslus metodas anglies kiekiui sluoksniuose įvertinti, tačiau analizės rezultatas leidžia daryti išvadą, kad aerosolių pirolizės būdu užaugintų Cd_2SnO_4 sluoksnių užteršimas anglimi yra nedidelis.

G. Haacke nuomone, Cd_2SnO_4 sluoksnių elektrinis laidumas labai priklauso nuo jų kristališkumo ir nuo pašalinių fazių egzistavimo [37]. Jis nustatė, kad pašalinių fazių, tokių kaip CdSnO_3 ar SnO_2 , susidarymas mažina Cd_2SnO_4 sluoksnių elektrinį laidumą, taigi, mažina ir laisvųjų elektronų koncentraciją. X. Wu magnetroninio dulkinimo metodu pavyko nusodinti vienfazius, polikristalinius Cd_2SnO_4 sluoksnius [22]. Nustatyta, kad gerėjant sluoksnių kristališkumui, didėja krūvininkų koncentracija ir jų judrumas. Taigi, norint, kad Cd_2SnO_4 sluoksniai pasižymėtų geromis elektrinėmis savybėmis, jie turi būti vienfaziai ir gerai išsikristalinę.

Nusodintiems sluoksniams buvo atlikti XRD tyrimai (39 pav.). Nustatyta, kad Cd_2SnO_4 plėvelės, užaugintos esant 400 °C temperatūrai, iš tirpalo, kuriame santykis Cd/Sn = 3, turi gryną kubinę Cd_2SnO_4 fazę. Rentgeno difraktogramose nematyti jokių pašalinių fazių smailių. Cd_2SnO_4 fazės smailės yra šiek tiek pasislinkusios į didesnių 2θ kampų pusę, kas liudija apie nedidelį Cd_2SnO_4 gardelės parametro sumažėjimą. Plėvelės, gautos ant silicio ir stiklo padėklų yra polikristalinės (39 a pav.). Plėvelės ant safyro padėklų yra griežtos (100) tekstūros (39 b pav.), o nustatytas (400) atspindžio svyravimo kreivės plotis pusėje smailės aukščio yra 1,5 – 1,7 °.

Siekiant išsiaiškinti, ar Cd_2SnO_4 plėvelės, nusodintos ant safyro padėklų, yra orientuotos ir plokštumoje, buvo atlikti XRD tyrimai Schultz'o geometrijoje. 39 c paveiksle pateikti Cd_2SnO_4 plėvelės XRD φ-skenavimo rezultatai (220) atspindžiui, kurie parodo, kad Cd_2SnO_4 kristalantai yra orientuoti plokštumoje (smailių plotis pusėje aukščio yra 1,8 – 2,0 °). Taigi, šie sluoksniai gali būti nagrinėjami kaip tekstūruoti dviem kristalografinėmis ašimis (biaxially textured).

Safyras yra romboedrinės struktūros, tačiau safyro paviršius R plokštumoje gali būti nagrinėjamas kaip pseudokvadratinis, kuriam atitiktų gardelės parametras $a = 4,76 \text{ \AA}$ ir $5,12 \text{ \AA}$. Jei palygintume kubinio Cd_2SnO_4 gardelės parametą ($a = 9,18 \text{ \AA}$) su pseudokubinio safyro ir kubinio silicio ($a = 5,43 \text{ \AA}$) gardelių parametrais, pamatytume, kad kadmio stanato $a/2 = 4,59 \text{ \AA}$ yra daug artimesnis safyro padėklo R plokštumos parametrams. Tai galėtų paaiškinti plokštumoje orientuotų Cd_2SnO_4 kristalinių augimo galimybę ant safyro padėklų. Tuo tarpu, polikristalinių Cd_2SnO_4 sluoksnių augimas ant silicio padėklų gali būti sąlygotas ne tik didelio parametų skirtumo, bet ir plono ($\sim 1 \text{ nm}$) natūralaus SiO_2 sluoksnio buvimo ant Si padėklo paviršiaus.

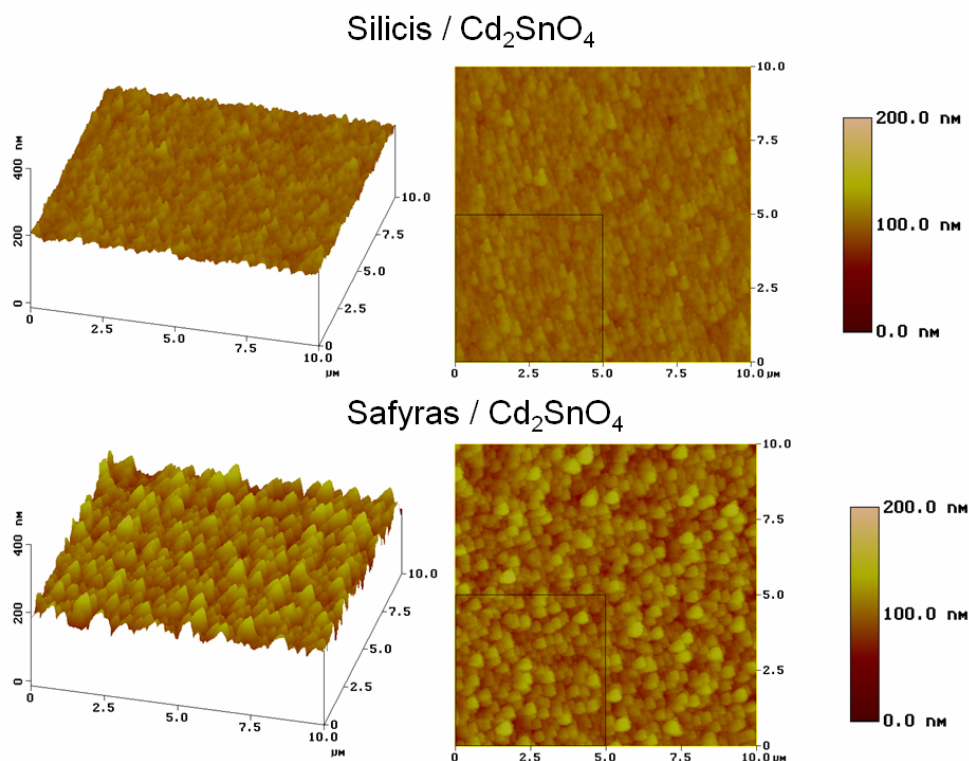


39 pav. Cd_2SnO_4 sluoksnių, nusodintų ant Si padėklo (a) ir ant safyro padėklo (b) Rentgeno difraktograma. Vertikalios linijos žymi smailių padėtis Cd_2SnO_4 miltelių Rentgeno difraktogramoje (iš XRD duomenų bazės). (c) Cd_2SnO_4 plėvelės, nusodintos ant safyro padėklo XRD φ -skenavimo vaizdas (220) atspindžiui. Sluoksnių nusodinimo temperatūra 400°C ., tirpalo sudėtis $\text{Cd}/\text{Sn} = 3$.

38 paveiksle taip pat pateikta nusodintų skirtingos sudėties sluoksnių savitoji varža, išmatuota keturių kontaktų metodu. Plėvelių, kurių sudėtis yra artima stochiometrinei, savitoji varža buvo apie $2 \text{ m}\Omega\text{cm}$. Sluoksnyje didėjant alavo pertekliui, varža didėja, o didėjant kadmio pertekliui, sluoksnio varža mažėja. Mūsų nusodintų stochiometrinių Cd_2SnO_4 sluoksnių varža ($\sim 2 \text{ m}\Omega\text{cm}$) yra didesnė, nei plėvelių, užaugintų fizikiniais metodais ($\sim 0,2 \text{ m}\Omega\text{cm}$) [6] ir MOCVD būdu ($\sim 0,5 \text{ m}\Omega\text{cm}$) [7], tačiau ji tos pačios eilės, kaip ir kai kurių kitų autorių gautų plėvelių varža ($1 - 4 \text{ m}\Omega\text{cm}$) [10, 29, 32, 33, 97, 98]. O W. Wohlmuth išvis nepavyko gauti

Cd_2SnO_4 fazės sluoksniuose, nusodintuose aukšto dažnio magnetroniniu dulkinimu [10].

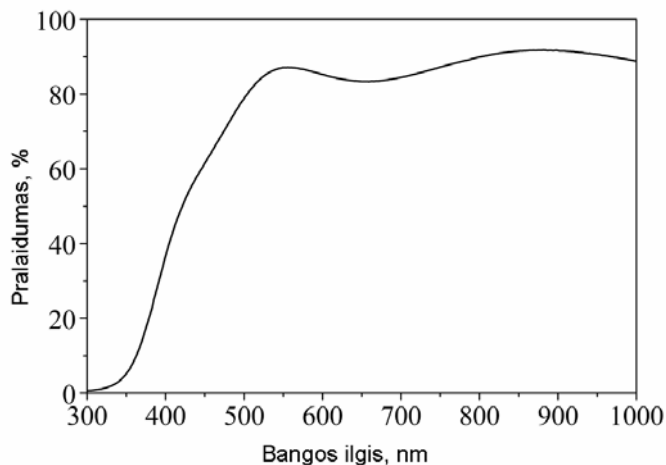
Cd_2SnO_4 sluoksnių paviršiaus morfologija ir šiurkštumas buvo ištirti AFM. 40 paveiksle yra pateikti AFM skenavimo vaizdai sluoksniams, nusodintiems ant silicio ir safyro padėklų. Matome, kad didesni kristalantai ir didesnis paviršiaus šiurkštumas



40 pav. AFM skenavimo ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) vaizdai ir šiurkštumo skaičiavimo rezultatai Cd_2SnO_4 sluoksniams ant silicio ir safyro padėklų (sluoksnių storis apie 200 nm).

yra Cd_2SnO_4 plėvelių, nusodintų ant safyro. Cd_2SnO_4 sluoksnių šiurkštumas ant safyro padėklų (vidutinis šiurkštumas $R_a \sim 12$ nm, 200 nm storio plėvelei) yra daugiau kaip du kartus didesnis, negu ant silicio ($R_a \sim 5$ nm). Cd_2SnO_4 sluoksnių, nusodintų ant Si, kristalitų dydis yra apie 170 nm, tuo tarpu, sluoksnių, nusodintų ant safyro padėklų, jis siekia net 200-250 nm. Sluoksnių, nusodintų ant safyro padėklų, didesnis šiurkštumas gali būti susijęs su orientuotų Cd_2SnO_4 kristalitų koloniniu augimu.

Cd_2SnO_4 plėvelių, nusodintų aerosolių pirolizės būdu ant stiklinių padėklų, optinio pralaidumo spektras pateiktas 41 pav. Jis panašus į spektrus, išmatuotus Cd_2SnO_4 plėvelėms, užaugintoms aukšto dažnio dulkinimo ar zolių-gelių metodais ir atkaitintoms esant aukštai temperatūrai ($> 700\text{ }^\circ\text{C}$) [1] arba redukciniėje



41 pav. Cd_2SnO_4 plėvelės, užaugintos aerosolių pirolizės būdu ant stiklo padėklo, esant $400\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai, šviesos pralaidumo spektras. Plėvelės storis $\sim 300\text{ nm}$.

atmosferoje [34]. 41 pav. matome, kad aerosolių pirolizės būdu gautų Cd_2SnO_4 plėvelių pralaidumas 500-1000 nm šviesos bangos ilgių intervale yra didesnis nei 80 %,. Detalesnė absorbcijos spektro analizė 350-450 nm srityje parodė, kad optinis absorbcijos kraštas aerosolių pirolizės būdu gautoms plėvelėms yra pasistūmęs apie 25 nm link UV srities, lyginant su zolių-gelių metodu gautomis plėvelėmis, atkaitintomis esant $750\text{ }^\circ\text{C}$ [1]. Tai gali liudyti, kad aerosolių pirolizės būdu gautose Cd_2SnO_4 plėvelėse laisvųjų krūvininkų, užpildančių laidumo juostos dugną, koncentracija yra didesnė.

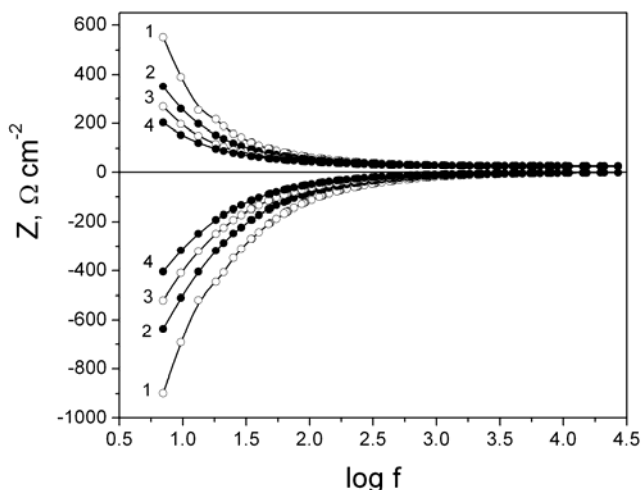
3.1.3. Cd_2SnO_4 sluoksnių elektrocheminiai tyrimai

3.1.3.1. Cd_2SnO_4 elektrodų dvigubo elektros sluoksnio talpos tyrimai.

Cd_2SnO_4 elektrodų dvigubo elektros sluoksnio talpos buvo nustatomos elektrocheminio impedanso spektroskopijos (EIS) metodu, matuojant EIS esant skirtingiems elektrodo potencialams.

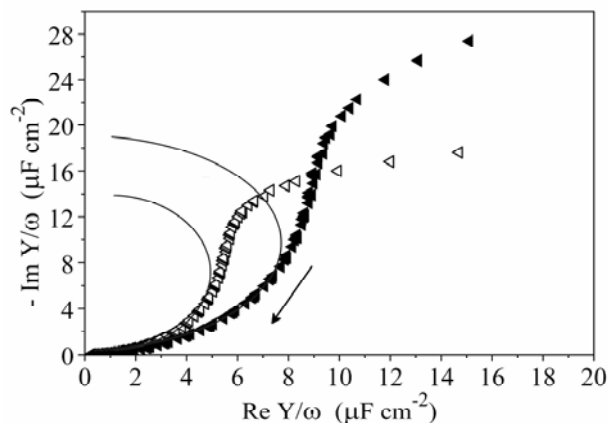
EIS tyrimo duomenys pateikti 42 paveiksle, kuriame matome EIS spektrus, išmatuotus esant skirtingiems puslaidininkinio elektrodo (ant Si padėklo) potencialams.

Elektrocheminio impedanso komponentės esant visiems tirtiems potencialams mažėja augant dažniui. Be to, aiškiai matome, jog augant pastoviam elektrodo potencialui, abiejų komponentių priklausomybės slenkasi į aukštesnių dažnių pusę. Tai leidžia manyti, jog elektrocheminės celės laiko konstanta mažėja, augant pastoviam elektrodo potencialui. 43 paveiksle EIS spektrai pateikti koordinatėse



42 pav. Elektrocheminio impedanso spektrai, išmatuoti esant skirtingiems tiriamojo metaloksidinio elektrodo (ant Si) potencialams: 1) +1,0 V; 2) +0,5 V; 3) 0,0 V; 4) -0,5 V. Teigiami dydžiai – reali komponentė, neigiami – menama.

Im Y/ω - Re Y/ω , kur Y yra elektrodo admitansas, ω yra kampinis dažnis, Im – menama, o Re – reali komponentės. Pusrutulė spektro forma aukštų dažnių srityje rodo talpuminių Cd_2SnO_4 /tirpalas sandūros charakterį. Polikristalinio laidaus oksido paviršiuje gali būti įvairios kristalografinės plokštumos, pasižyminčios skirtinga savitąja talpa. Toks

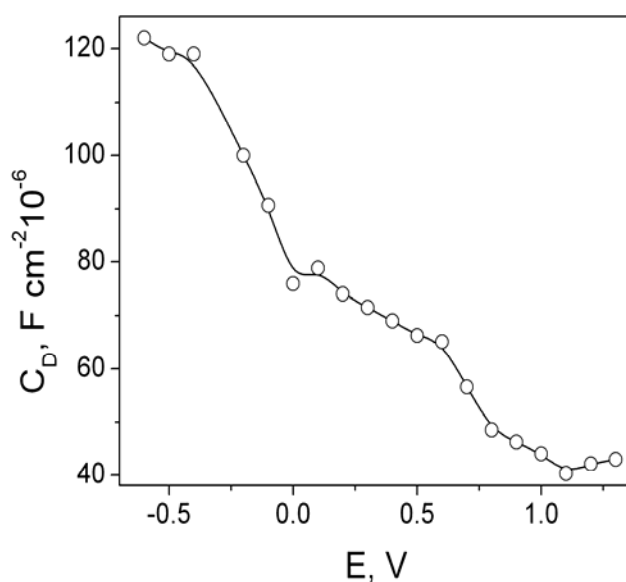


43 pav. Elektrocheminio impedanso spektrai koordinatėse Im Y/ω - Re Y/ω , išmatuoti dažnių srityje nuo 7 Hz iki 27 kHz, esant tiriamojo metaloksidinio elektrodo (ant Si) potencialams 0.5 V (užpildyti trikampiai) ir 1.1 V (tušti trikampiai).

heterogeniškumas, matyt, ir lemia impedanso kreivių deformacijas. Akivaizdu, kad tokiu atveju į išmatuojamas talpų reikšmes reikėtų žiūrėti kaip į talpų, nulemtų skirtingų kristalografinių plokštumų, indėlių vidurkius. Esant teigiamam elektrodo potencialui, pusrutulio spindulys yra mažesnis (43 pav.), kas atitinka mažesnę sandūros talpą ir demonstruoja elgesį, tipiską n-tipo puslaidininkiui.

Paveiksle 42 matomas impedanso komponentių kitimo pobūdis leidžia manyti, kad elektrodo impedanso ekvivalentinis modelis galėtų būti sudarytas iš

dviejų pagrindinių elementų :
 celės laidumą
 modeliuojančio elemento –
 tirpalo varžos R , bei
 elektrodo talpą
 modeliuojančio elemento,
 pavyzdžiui pastoviosios fazės
 elemento (CPE). Taip pat,
 tikėdamiesi nedidelės įtakos
 iš tirpale esančių redokso
 medžiagų likučių, į EIS
 spektrų analizės elektrinį
 ekvivalentinį modelį
 lygiagrečiai CPE elementui
 įvedėme varžą,

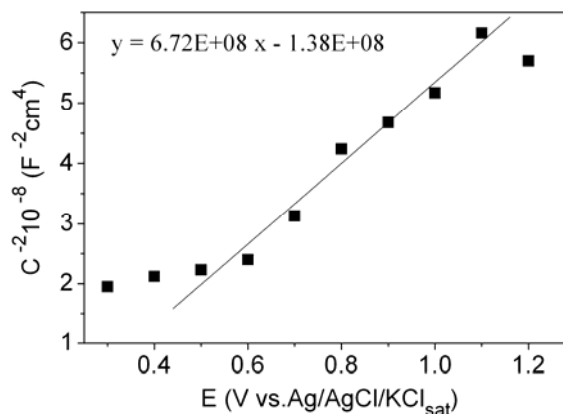


44 pav. Cd_2SnO_4 elektrodo dvigubojo sluoksnio talpos C_D priklausomybė nuo potencialo, gauta iš EIS spektro duomenų foniniame elektrolite (42 pav.).

modeliuojančią srovės tekėjimą per fazių sąlyčio ribą, susijusią su priemaisų (pvz. ištirpusio deguonies) redokso virsmis. Analizuojant pagal šį modelį, gautas geras jo atitikimas eksperimentiniams duomenims. Iš šio modelio įvertinta Cd_2SnO_4 elektrodo dvigubojo sluoksnio talpos (C_D) priklausomybė nuo potencialo pateikta 44 pav. Mes apytiksliai laikėme, jog CPE, kurio elektrocheminis impedansas apibrėžiamas lygtimi $Z = CPE^{-1} \times (i \omega)^{-\alpha}$ (kur i – kompleksinis vienetas, ω – ciklinis dažnis, o CPE – pastoviosios fazės elemento koeficientas) koeficientas apytiksliai lygus dvigubo elektros sluoksnio talpai, t.y., $CPE \approx C_D$. 44 pav. matome, kad aerosolių pirolizės būdu ant Si padėklo gauto CTO elektrodo dvigubojo sluoksnio talpos laipsniškai mažėja didėjant potencialui, nuo $120 \mu F/cm^2$ (-0,6 V) iki $40 \mu F/cm^2$ (1,3 V). Kokybiškai labai panašiai kito ir ant safyro suformuoto elektrodo C_D , tačiau plėvelių, gautų ant šio padėklo, talpos buvo apie 5 kartus didesnės (viena iš priešasčių gali būti didesnis paviršiaus šiurkštumas). Abiem atvejais stebėtos talpos žymiai viršijo anksčiau skelbtas talpas, gautas zolių-gelių metodu suformuotiems Cd_2SnO_4 elektrodams [1]. Pavyzdžiui, esant $E = 1,0$ V (sotaus sidabro chloridinio elektrodo atžvilgiu), aerosolių pirolizės metodu gautų kadmio stanato elektrodų savitoji talpa buvo apie $40 \mu F/cm^2$, tuo tarpu zolių-gelių metodu gautų plėvelių talpa buvo 2 (atkaitintos 600 °C) arba 27 (atkaitintos 750 °C) $\mu F/cm^2$. Savitosios talpos požiūriu,

aerozolių pirolizės būdu gautos (esant 400 °C) kadmio stanato plėvelės yra panašios į aukštoje temperatūroje iškaitintas zolių-gelių metodu gautas dangas.

Aerozolių pirolizės būdu ant Si padėklo gauto CTO elektrodo dvigubo sluoksnio talpos Mott-Schottky koordinatėse [99] yra pavaizduotos 45 paveiksle. Matome tiesinę C^{-2} priklausomybę nuo E, esant potencialams 0,5-1,1 V. Virš E = 1,0 V šiuose tirpaluose jau stebima vandens oksidacijos proceso pradžia, todėl nukrypimas nuo tiesės gali būti susijęs su Faradėjinio proceso įtaka



45 pav. Cd_2SnO_4 elektrodo (ant Si padėklo) dvigubo sluoksnio talpa Mott-Schottky koordinatėse. Duomenys normalizuoti geometrinio paviršiaus ploto atžvilgiu.

matuojamiems EIS spektrams bei jų analizei. Stebima Mott-Schottky priklausomybė leidžia manyti, jog gauti kadmio stanato elektrodai, poliarizuoti E > 0,5 V, ima demonstruoti n-tipo puslaidininkio savybes. Tai reiškia, jog ekstrapoliuota į potencialo koordinatę ($C_D^{-2} = 0$) tiesė apytikriai parodo šio puslaidininkio laidumo juostos potencialo reikšmę (kT tikslumu) [11]. Ši reikšmė mūsų atveju yra apie + 0,20 V, o tai neblogai sutampa su anksčiau gautomis šiai medžiagai reikšmėmis ($\approx 0,25$ V [1]). Reikia pastebėti, jog laidumo juostos potencialas gali žymiai įtakoti metalų oksidinių elektrodų elektrokatalitinio aktyvumo potencialų intervalą (taip vadinamą “elektrokatalitinį langą”), t.y. potencialų sritį, kurioje galime tikėtis sparčios elektronų pernašos iš ir į tirpale esančius redokso substratus [1].

Mott-Schottky priklausomybėje (45 pav.) nustatyta, kad jos tiesinės dalies nuolinkis, kuris yra atvirkščiai proporcingas krūvininkų koncentracijai puslaidininkyje, yra $6,72 \times 10^8 \text{ F}^{-1}\text{V}^{-1}\text{cm}^2$, o tai yra apie 2,5 kartų mažesnė reikšmė, negu nustatyta zolių-gelių būdu gautoms ir atkaitintoms CTO plėvelėms ($1,72 \times 10^9 \text{ F}^{-1}\text{V}^{-1}\text{cm}^2$ [1]). Nustatyta nuolinkio reikšmė $6,72 \times 10^8 \text{ F}^{-1}\text{V}^{-1}\text{cm}^2$ rodo didelę krūvininkų koncentraciją $N > 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, liudijančią apie elektroninę degeneraciją šiuose CTO sluoksniuose. Tačiau, mažesnio tiesės nuolinkio Mott-Schottky grafike priežastimi gali būti ne tik didesnė krūvininkų koncentracija, bet ir šiuurkštesnis aerozolių pirolizės būdu gautų sluoksnių paviršius. Nors vienareikšmiškai negalima

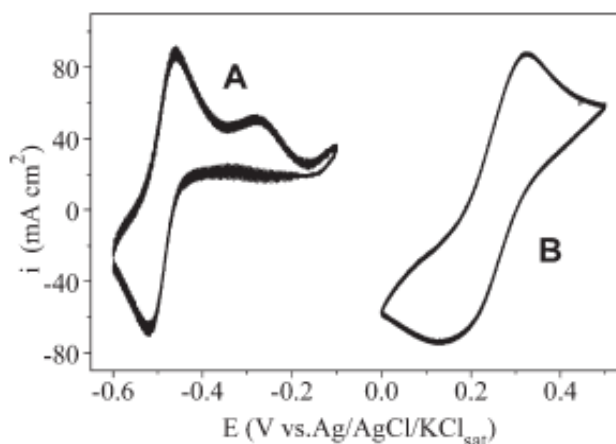
pasakyti, kuris faktorius – paviršiaus šiurkštumas ar krūvininkų koncentracija – dominuoja ir nulemia Mott-Schottky priklausomybės nuolinkį, galima manyti, kad krūvininkų koncentracija tiek aerozolių-pirolizės, tiek zolių-gelių būdu gautose CTO plėvelėse yra panaši. Tačiau reikia prisiminti, kad aerozolių-pirolizės privalumas yra tai, kad leidžia gauti panašios kokybės kristalines CTO plėveles *in-situ* esant žemai temperatūrai (400 °C), tuo tarpu zolių-gelių būdu gautos plėvelės turi būti papildomai atkaitintos esant 750 °C.

3.1.3.2. Redokso reakcijų ant Cd_2SnO_4 elektrodų tyrimas

Siekiant išsiaiškinti realų mūsų susintetintų kadmio stanato elektrodų elektrokatalitinį aktyvumą, buvo nustatytos ciklinės voltamperinės priklausomybės kelioms skirtingus standartinius potencialus turinčioms redokso sistemoms: heksacianoferatas (II) $K_4Fe(CN)_6$ (FC), safraninas T (ST) ir redokso baltymas citochromas C.

Ciklinės voltamperogramos (atėmus foninio elektrolito srovę) pirmoms dviem redokso sistemoms yra pateiktos 46 paveiksle. Išmatuotas voltamperogramas galima priskirti kvazipusiausvyrinių voltamperogramų grupei. Nustatyti formalieji redokso

potencialai ($E^{\circ}_{FC} = 0,230$ V, $E^{\circ}_{ST} = -0,495$ V) gerai sutampa su nustatytais darbe [1]. Tačiau elektrono pernašos greičio konstantos, nustatytos šiems redokso procesams pagal Nicholson [100], buvo žymiai didesnės aerozolių-pirolizės būdu gautų CTO elektrodų atveju. 6 lentelėje matome, kad aerozolių-pirolizės būdu gauti CTO sluoksniai pasižymi per 1-2 eiles didesniais elektronų pernašos



46 pav. Ciklinės voltamperinės priklausomybės (atėmus foninę srovę), išmatuotos ant Cd_2SnO_4 elektrodų (ant stiklo padėklų) dviem redokso sistemoms: a) safraninas T, b) heksacianoferatas (II, III). Tirpalas: 0,1 M KCl, 0,01 M NaH_2PO_4 , NaOH iki pH = 7,2. Redokso sistemos koncentracija 0,001 M. Srovė normalizuota geometriniam paviršiaus plotui. Potencialo skleidimo greitis 20 mVs⁻¹.

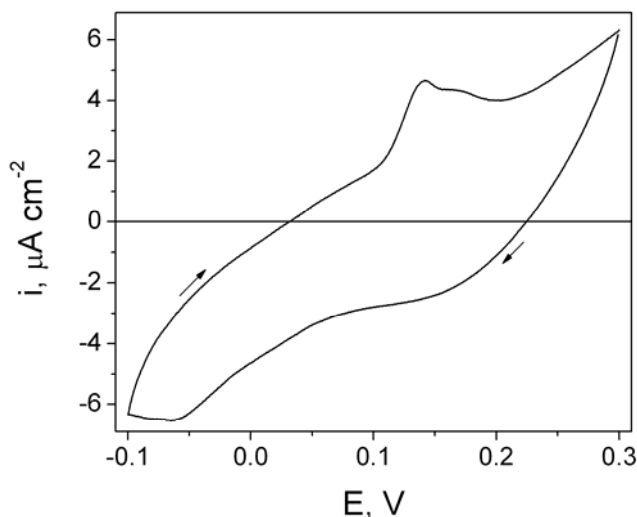
6 lentelė. Heterogeninės elektronų pernašos greičio konstantų k^0 palyginimas skirtingose redokso sistemose, ant aerosolių-pirolizės ir zolių-gelių metodais gautų Cd_2SnO_4 elektrodų

Redokso sistema	k^0 ($cm\ s^{-1}$)		
	ant aerosolių pirolizės būdu gautų (esant 400°C temperatūrai) Cd_2SnO_4 elektrodų.	ant zolių-gelių metodu gautų Cd_2SnO_4 elektrodų (atkaitintų esant 600°C) [1].	ant zolių-gelių metodu gautų Cd_2SnO_4 elektrodų (atkaitintų esant 750°C) [1].
Heksacianoferatas (II/III)	$7,08 \cdot 10^{-4}$	$7,90 \cdot 10^{-6}$	$6,70 \cdot 10^{-4}$
Safraninas T	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-5}$	$4,49 \cdot 10^{-4}$

greičiais, negu zolių-gelių būdu gauti CTO sluoksniai, atkaitinti esant 600 °C temperatūrai. Lyginant su zolių-gelių būdu gautais sluoksniais, atkaitintais esant 750 °C (tie sluoksniai buvo elektrochemiškai aktyviausi), mūsų sluoksniai pasižymėjo apie 3 kartus didesniu elektronų pernašos greičiu ST redokso sistemoje ir šiek tiek didesniu greičiu FC sistemoje.

Tai demonstruoja, kad aerosolių pirolizės būdu gauti CTO sluoksniai yra elektrochemiškai aktyvesni elektrodai, t.y., rodo jų pranašumą zolių-gelių metodu gautų elektrodų atžvilgiu. Žema sluoksnių sintezės temperatūra (400 °C) ir vienos pakopos nusodinimo procesas šį pranašumą dar labiau padidina, ypač jei reikia naudoti žemą lydymosi temperatūrą turinčius padėklus (pvz., stiklą).

Cilkinės voltamperometrijos metodu tirtoje citochromo C redokso baltymo sistemoje nebuvo stebėta ryškesnių redokso proceso srovių. Stebimas anodinis maksimumas apie + 0,17 V (47 pav.) sunkiai



47 pav. Ciklinė voltamperinė priklausomybė, nustatyta ant Cd_2SnO_4 elektrodų baltymo (citochromo C) sistemoje. Tirpalas: 0,1 M KCl, 0,01 M NaH_2PO_4 , NaOH iki pH 7, 0,5 mM baltymo. Potencialo skleidimo greitis 20 mV/s.

priskirtinas baltymo redokso virsmams. Reikia pasakyti, jog mūsų sąlygomis voltamperometrinis tyrimas šioje sistemoje buvo vykdomas su negrynintu citochromo C baltymu. Jis buvo nupirktas iš „Sigma“ ir naudotas toks, koks gautas. Patirtis sako, jog atskirais atvejais tokie komerciškai gaunami preparatai turi nemažą dalį denatūruotos baltymo dalies. Šios pašalinės medžiagos neretai pasižymi stipriomis adsorbcinėmis savybėmis, kurios lemia tai, jog kietų elektrodų paviršius, kontaktuodamas su tokių medžiagų tirpalu, greitai padengiamas nelaidžiu organinės medžiagos sluoksniu, dėl to heterogeninės pernašos greitis stipriai sumažėja. Norint tiksliau įvertinti mūsų susintetintų elektrodų panaudojimo redokso baltymų sistemose galimybes, reikėtų atlikti pakartotinius ciklinės voltamperometrijos matavimus elektroforetiškai išgryninus nusipirktą preparatą. Tačiau, dėl didelės tokių baltymų kainos ir lėšų stokos, tokie tyrimai nebebuvo atlikti.

3.2. InTaO₄ SLUOKSNIŲ NUSODINIMAS MOCVD BŪDU IR SLUOKSNIŲ TYRIMAI.*

Žemo slėgio MOCVD metodas sudėtingesnis, negu aerosolių pirolizė, jau vien todėl, kad procesas vyksta vakuume, nors ir negilame. InTaO₄ sluoksnių nusodinimams buvo naudota MOCVD modifikacija – impulsinis injekcinis MOCVD metodas (PI-MOCVD), kuris aprašytas metodinėje dalyje. Lyginant su aerosolių pirolize, šiame procese egzistuoja papildomi faktoriai, tokie kaip slėgis reaktoriuje, garintuvo ir garų transporto takų temperatūra, injektoriaus impulso trukmė, impulsų dažnis. Taigi, optimizuojant plonų sluoksnių auginimo procesą, reikėjo įvertinti įvairių MOCVD nusodinimo sąlygų įtaką: padėklo temperatūrą, garintuvo ir garų transporto takų temperatūrą, dujų nešėjų srautų greičius, bendrą slėgį reaktoriuje ir dalinį deguonies slėgį, MO junginių tirpalo sudėtį ir koncentraciją, injektoriaus darbo parametrus (injekcijos trukmę ir dažnį), geometrinius reaktoriaus parametrus, nulemiančius temperatūrinius gradientus prie padėklo, nuo kurių priklauso MO kompleksų skilimo reakcijos. Panašiai, kaip ir aerosolių pirolizės metode, šių sąlygų įtaka yra labai kompleksiška, nes visi jie tarpusavyje susiję. Taigi, detalus sąlygų optimizavimas konkrečios medžiagos sluoksnių nusodinimui yra sudėtingas ir ilgas procesas. Realiai, siekiant sutrumpinti optimizavimo procesą, kai kurie proceso parametrai nustatomi preliminariai arba iš ankstesnės patirties ir fiksuojami, o svarbiausi parametrai keičiami, siekiant reikalingos plėvelių kokybės (savybių). Taigi, ir mūsų darbe buvo apsiribota tik tų parametru optimizavimu, kurie labiausiai veikia sluoksnio sudėtį, kristalinės fazės susiformavimą ir plėvelės augimo greitį, kitus parametrus paliekant nekeistus (preliminariai parinktus). Preliminarų daugumos parametru parinkimo procesą ir su juo susijusių tarpinių rezultatų čia neaprašinėsime, siekiant neapkrauti darbo smulkiais detalėmis. Kaip rodo patirtis, MOCVD procese, panašiai kaip ir aerosolių pirolizės metode, didžiausią įtaką daugiakomponenčio oksido sluoksnio augimo procesui ir plėvelių savybėms turi padėklo temperatūra ir garų fazės sudėtis (tirpalo sudėtis), todėl šių sąlygų įtakai ir buvo skiriamas pagrindinis dėmesys.

* Šie tyrimai buvo atlikti bendradarbiaujant su Barselonos ir Sevilijos mokslo įstaigomis.

Siekiant preliminariai įvertinti pasirinktų MO junginių $\text{In}(\text{thd})_3$ ir $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ pritaikymo In_2O_3 , Ta_2O_5 ir kompleksinių oksidų MOCVD nusodinimui galimybes, pradžioje buvo auginami In_2O_3 ir Ta_2O_5 oksidų ploni sluoksniai (kurie, beje, taip pat turi platų praktinį pritaikymą). Kaip jau minėta skyriuje 2.1.2, $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ yra labai jautrus drėgmei. Tačiau, tiek ruošiant tirpalą, tiek MOCVD nusodinimo proceso metu $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ neturi kontakto su oru, todėl tirpalas buvo stabilus.

3.2.1. In_2O_3 ir Ta_2O_5 plonų sluoksnių nusodinimas.

Atskirų oksidų plonų sluoksnių auginimui MOCVD būdu buvo naudojami 0,025 M $\text{In}(\text{thd})_3$ ir 0,025 M $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ tirpalai toluene (10 ml). Preliminariai parinktos In_2O_3 ir Ta_2O_5 nusodinimo sąlygos pateiktos 7 lentelėje, o svarbiausias parametras - nusodinimo temperatūra - buvo keičiama 500-750 °C intervale. Sluoksniai buvo auginami ant Si (100) padėklų.

7 lentelė. In_2O_3 ir Ta_2O_5 sluoksnių nusodinimo MOCVD būdu sąlygos.

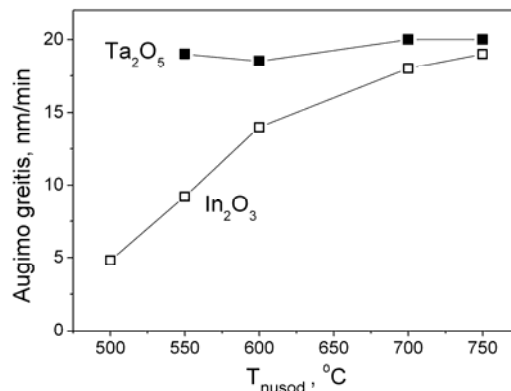
Parametras	In_2O_3	Ta_2O_5
MO junginys	$\text{In}(\text{thd})_3$	$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$
Tirpiklis	Toluenas	Toluenas
MO koncentracija tirpale	0,025 M	0,025 M
Nusodinimo temperatūra	Keičiama, 500-750 °C	Keičiama, 550-750 °C
Garintuvo temperatūra	280 °C	280 °C
Argono dujų srauto greitis	420 sccm	420 sccm
Deguonies dujų srauto greitis	250 sccm	250 sccm
Bendras slėgis reaktoriuje	5 Torr	5 Torr
Injektoriaus impulso trukmė	2,3 ms	2,3 ms
Impulsų dažnis	2 Hz	2 Hz
Augimo greitis	4-18 nm/min	18-21 nm/min

48 paveiksle pavaizduotos individualių oksidų augimo greičių priklausomybės nuo nusodinimo temperatūros. Matome, kad tirtame temperatūrų intervale (550-750 °C) Ta_2O_5 sluoksnių augimo greitis faktiškai pastovus. Tuo tarpu, In_2O_3 augimo greitis didėja kartu su temperatūra (kinetinis augimo režimas, didėjant komplekso skilimo reakcijos greičiui) ir išsotina esant ~ 700-750 °C, t.y., kur augimo greitis pradeda lemti reagento molekulių difuzija prie padėklo paviršiaus. Esant 750 °C temperatūrai, abiejų oksidų augimo greičiai tampa panašūs.

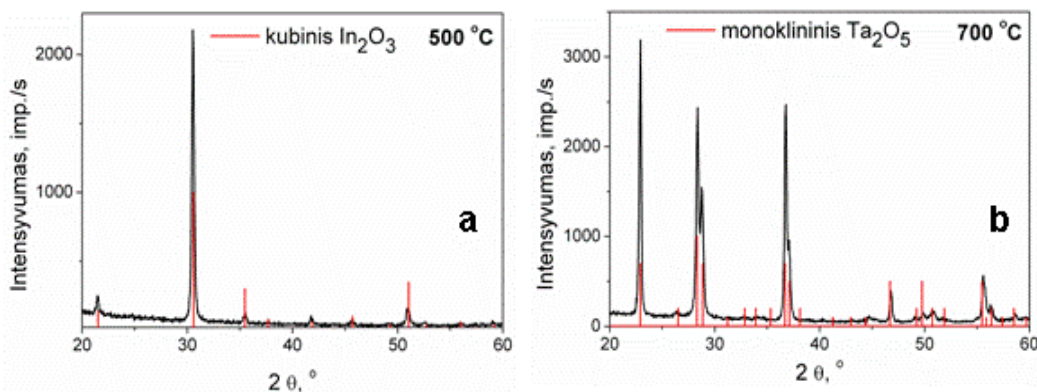
Indžio oksidas augančiame sluoksnyje išsikristalina esant žemesnei temperatūrai, negu tantalo oksidas. Pavyzdžiui, kristalinė kubinio In_2O_3 fazė

sluoksnyje susidaro pradėdant nuo 500 °C temperatūros, o monoklininis Ta₂O₅ išsikristalina tik esant 700 °C padėklo temperatūrai (49 pav.). Esant žemesnei padėklo temperatūrai, gaunami amorfinio Ta₂O₅ sluoksniai.

Gauti preliminarūs rezultatai parodė, kad minėti prekursoriai tinka In₂O₃ ir Ta₂O₅ sluoksnių MOCVD nusodinimui, todėl buvo tikimasi, kad jie leis gauti ir kompleksinio oksido InTaO₄ sluoksnius.



48 pav. In₂O₃ ir Ta₂O₅ augimo greičių priklausomybės nuo temperatūros, pradiniais junginiais naudojant In(thd)₃ ir Ta(OC₂H₅)₅.



49 pav. Oksidų sluoksnių Rentgeno difraktogramos: a – In₂O₃ (T_{nusod.} = 500 °C), b – Ta₂O₅ (T_{nusod.} = 700 °C). Sluoksnių storiai yra 100 nm ir 350 nm, atitinkamai.

3.2.2. InTaO₄ sluoksnių nusodinimas.

Preliminariai ištyrus individualių oksidų nusodinimo galimybes, buvo auginami InTaO₄ sluoksniai. 8 lentelėje pateiktos preliminarios fiksuotos sąlygos, naudotos InTaO₄ nusodinimams. Jos buvo panašios, kaip ir individualių oksidų nusodinimo atveju. Nusodinimams buvo naudotas In(thd)₃ ir Ta(OC₂H₅)₅ mišinio tirpalas (10 ml) toluene, suminė koncentracija 0,05 M. Sluoksniai buvo auginami ant Si (100) padėklų.

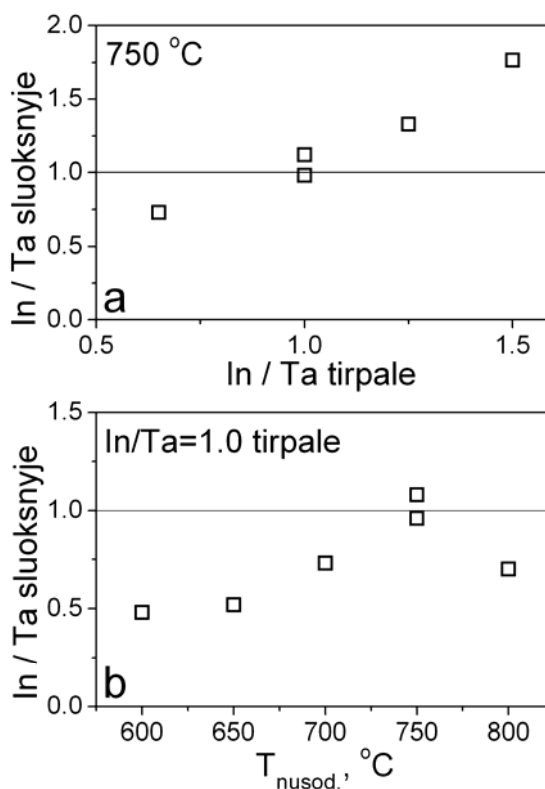
Iš pradžių buvo ištirtas tirpalo ir sluoksnių sudėčių sąryšis, atliekant seriją nusodinimų esant tai pačiai 750 °C temperatūrai ir keičiant In ir Ta MO junginių santykį tirpale. Šis sąryšis pavaizduotas 50 a paveiksle, kuriame matome, kad In/Ta

santykis sluoksnyje tiesiškai priklauso nuo In/Ta santykio tirpale. Tačiau, In/Ta sluoksnyje yra nežymiai didesnis, negu tirpale. T.y., esant 750 °C, indis šiek tiek lengviau įeina į besiformuojantį

8 lentelė. InTaO₄ sluoksnių MOCVD nusodinimo sąlygos.

Parametras	
MO junginiai	In(thd) ₃ , Ta(OC ₂ H ₅) ₅
Tirpiklis	Toluenas
MO suminė koncentracija tirpale	0,05 M
MO santykis tirpale	Keičiamas
Nusodinimo temperatūra	Keičiama, 600-800 °C
Garintuvo temperatūra	280 °C
Argono dujų srauto greitis	420 sccm
Deguonies dujų srauto greitis	250 sccm
Bendras slėgis reaktoriuje	5 Torr
Injektoriaus impulso trukmė	2,3 ms
Impulsų dažnis	2 Hz

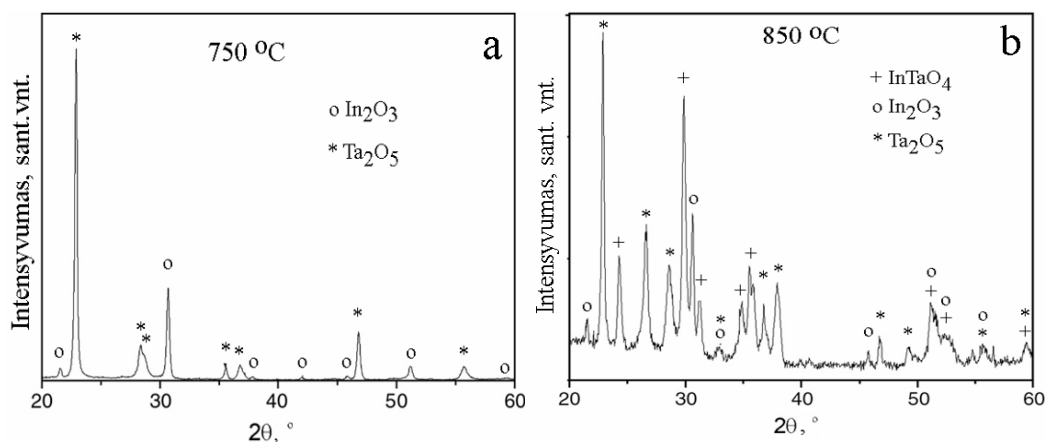
sluoksnį, kas gali būti susiję su didesnių In(thd)₃ skilimo greičiu esant šiai temperatūrai. Sekančiame etape buvo iširta nusodinimo temperatūros įtaka plėvelių sudėčiai, esant fiksuotam In(thd)₃ ir Ta(OC₂H₅)₅ santykiui tirpale 1:1. Ši priklausomybė pateikta 50 b paveiksle. Matome, kad artimiausia stochiometrinei (1:1) kompleksinio oksido In-Ta-O sudėtis gaunama esant nusodinimo temperatūrai 750 °C. Tai derinasi su 48 paveikslo duomenimis, rodančiais, kad esant 750 °C individualių oksidų sluoksnių augimo greičiai yra panašūs. Esant žemesnei padėklo temperatūrai, sluoksniai turi indžio trūkumą (Ta perteklių), kas taip pat koreliuojasi su 48 paveikslo duomenimis. 50 paveikslo duomenys leidžia padaryti išvadą, kad auginant kompleksinį oksidą esant kitoms, negu 750 °C padėklo temperatūroms, tirpale turi būti indžio perteklius.



50 pav. In/Ta santykio sluoksnyje priklausomybė nuo In/Ta santykio tirpale (a) ir nuo nusodinimo temperatūros (b).

XRD tyrimai parodė, kad sluoksniuose, nusodintuose esant žemesnei

temperatūrai (700-750 °C), InTaO₄ fazė nesidaro. Tokie sluoksniai turi kubinio In₂O₃ ir monoklininio Ta₂O₅ mišinį (51 a pav.). Tačiau sluoksniai, nusodinti esant 850 °C, jau turėjo monoklininio InTaO₄ fazę, tiesa, ne gryną, bet kartu su In₂O₃ ir Ta₂O₅ fazėmis (51 b pav.). Tai susiję su aukšta indžio tantalato kristalizacijos temperatūra. Pvz., InTaO₄ keramika gaunama, kaitinant oksidų mišinį esant > 1000 °C temperatūrai. Keičiant tirpalo sudėtį, nepavyko gauti grynos InTaO₄ fazės sluoksniuose, jie visada turėjo daugiau ar mažiau In₂O₃ ir Ta₂O₅ priemaišų.

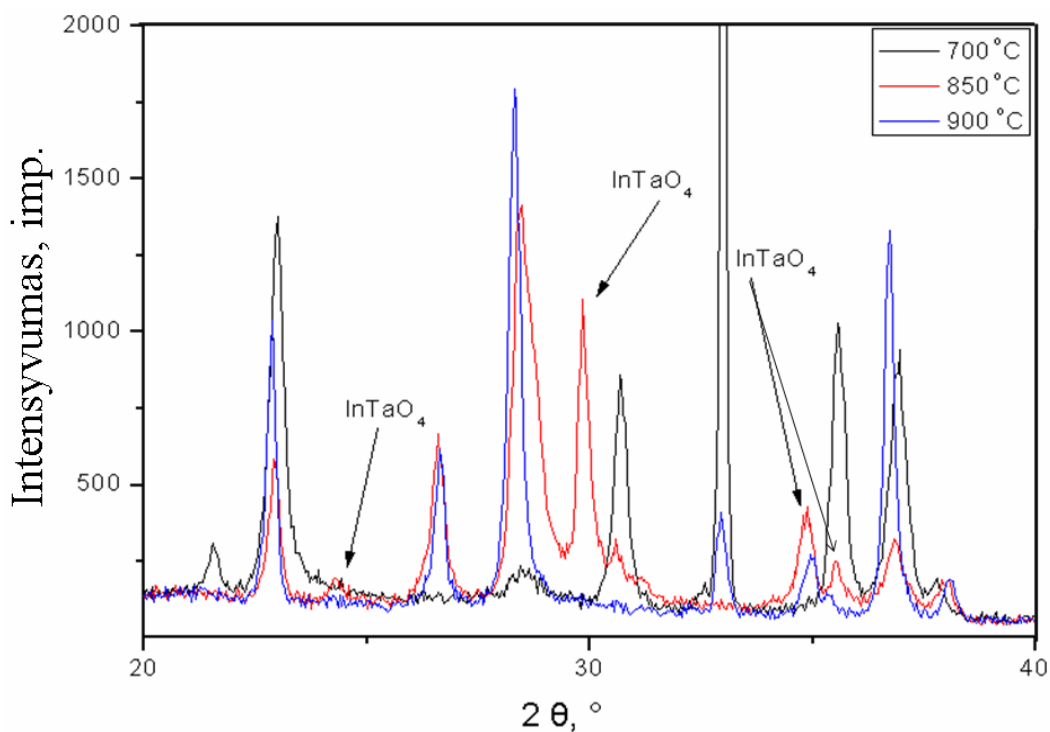


51 pav. In-Ta-O sluoksnių, nusodintų esant 750 °C (a) ir 850 °C (b) temperatūrai, Rentgeno difraktogramos. In:Ta santykis tirpale yra 1:1.

3.2.3. In_{1-x}Ni_xTaO₄ sluoksnių nusodinimas.

Kaip jau minėta literatūrinėje tyrimų apžvalgoje, didžiausią efektą indžio tantalato fotokatalizinėms savybėms turi jo legiravimas nikelio jonais indžio jonų pozicijose. In_{1-x}Ni_xTaO₄ ploni sluoksniai buvo auginami naudojant pakoreguotą tirpalo sudėtį: 0,0248 M In(thd)₃, 0,0225 M Ta(OC₂H₅)₅ ir 0,00275 M Ni(thd)₂, 10 ml tirpalo toluene, esant 700-900 °C nusodinimo temperatūroms. In/Ni santykis tirpale lygus 9.

Nusodintų esant skirtingoms temperatūroms sluoksnių Rentgeno difraktogramos pateiktos 52 pav. Tik sluoksniuose, nusodintuose esant aukštai temperatūrai, buvo rasta indžio tantalato fazė. Geriausias sluoksnis buvo gautas esant 850 °C, jo difraktogramoje aiškiai matosi nemažai indžio tantalato fazės, tačiau



52 pav. In-Ni-Ta-O sluoksnių, nusodintų esant 700 °C, 850 °C ir 900 °C temperatūrai, Rentgeno difraktogramos. Tirpalo toluene sudėtis: 0,0248 M $In(thd)_3$, 0,0225 M $Ta(OC_2H_5)_5$ ir 0,00275 M $Ni(thd)_2$.

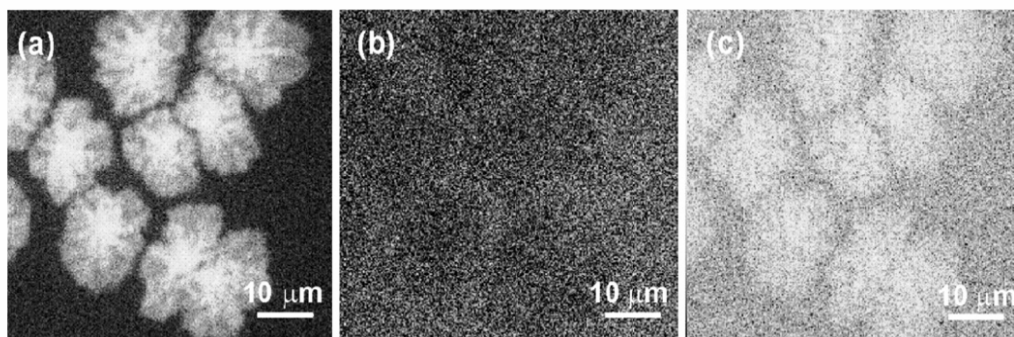
kartu su In_2O_3 ir Ta_2O_5 . Sluoksnių elementinė sudėtis buvo įvertinta, atlikus WDS analizę (9 lentelė).

9 lentelė. WDS analizės rezultatai sluoksniams, nusodintiems esant skirtingoms temperatūroms.

Elementas	Reikalinga sudėtis ($In_{0,9}Ni_{0,1}TaO_4$)	700 °C	850 °C	900 °C
In (masės %)	29,2	29,5	18,1	0,9
Ta (masės %)	51,1	47,7	55,0	71,5
O (masės %)	18,1	19,2	17,1	14,7
Ni (masės %)	1,7	1,15	2,4	1,3

Lentelės duomenys rodo, kad artimiausios stochiometrinei sudėčiai buvo plėvelė, gauta esant 700 °C nusodinimo temperatūrai. Tuo tarpu, sluoksnių, nusodintų esant aukštesnėms temperatūroms, sudėtis gerokai nukrypsta nuo stochiometrinės sudėties, gali būti, ir dėl sluoksnio komponentų lakumo aukštoje temperatūroje.

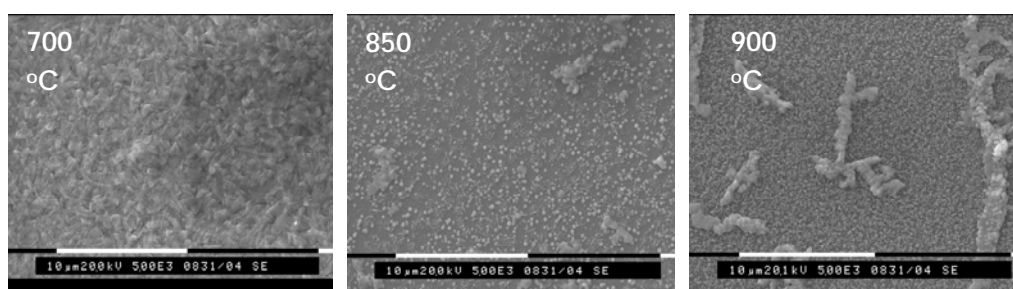
Tačiau XRD tyrimai parodė, kad esant aukštesnei, 850 °C temperatūrai, sluoksnių kokybė yra geresnė. Nukrypimo nuo stechiometrijos priežastimi galėtų būti ir In_2O_3 segregacija sluoksnyje, iškreipianti analizės rezultatus. Pvz., elementų pasiskirstymo žemėlapiai (53 pav.), gauti WDS analizės būdu, rodo, kad dalinė segregacija vyksta ir



53 pav. WDS analizės būdu sudaryti element kiekio pasiskirstymo žemėlapiai nikelio legiruotoje InTaO_4 plėvelėje, nusodintoje esant 750 °C: a) indžio, b) tantalo, c) deguonies.

sluoksniuose užaugintuose esant santykinai žemai nusodinimo temperatūrai (750 °C). 53 paveiksle matome, kad šiame sluoksnyje indžio oksidas yra segregavęs, tuo tarpu, tantalas pasiskirsto tolygiai.

Indžio oksido segregacija buvo stebima ir SEM nuotraukose. Pvz., 54 paveiksle matome, kad In-Ni-Ta-O sluoksniuose, nusodintuose esant 700 °C, segregacija dar nevyksta, tačiau sluoksniuose, nusodintuose esant 850 °C ir ypač 900 °C, segregacija akivaizdi. Lokali EDS analizė parodė, kad segregacijos zonose dominuoja indis.



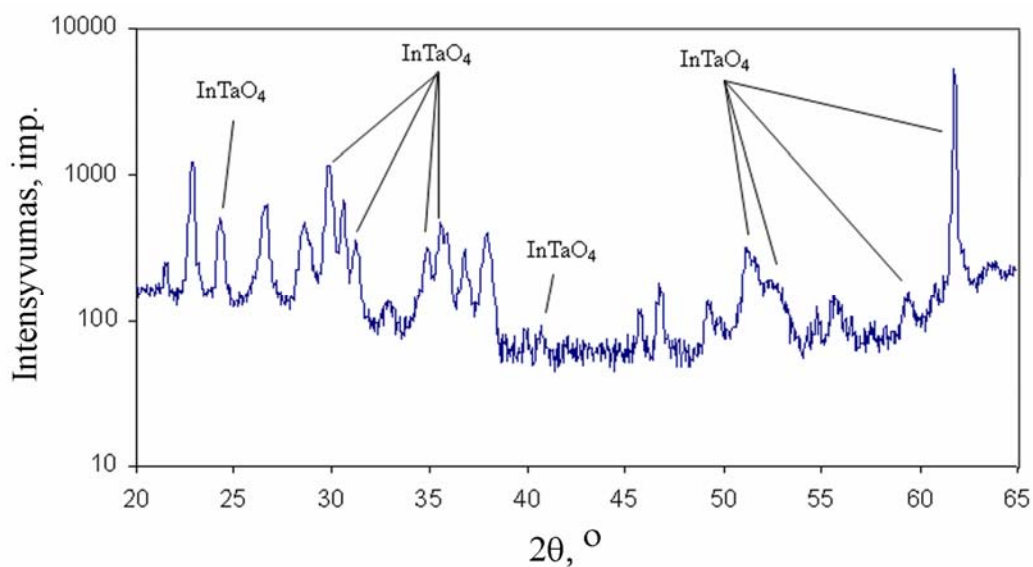
54 pav. SEM nuotraukos In-Ni-Ta-O sluoksniams, nusodintiems esant skirtingai temperatūrai. Sluoksnių storis apie 500 nm. Šviesi linija atitinka 5 μm.

Atlikti tyrimai rodo, kad norint gauti gerai išsikristalinius InTaO_4 ir Ni-legiruotą fazę sluoksniuose, reikalinga aukšta nusodinimo temperatūra, tačiau tokiu

atveju vyksta indžio oksido segregacija. Norint išvengti segregacijos, buvo koreguojamos nusodinimo sąlygos (tirpalo sudėtis ir dujų srautai). Geriausi rezultatai buvo gauti, naudojant tirpalą, kuriame MO junginių koncentracijos buvo 0,027 M In(thd)₃, 0,02 M Ta(OC₂H₅)₅ ir 0,003 M Ni(thd)₂, o dujų srautai 570 sccm Ar ir 100 sccm O₂. Nusodinimai buvo atliekami esant 850 °C. Esant tokioms sąlygoms, gautuose sluoksniuose indžio oksido segregacija nepastebėta, o sluoksnių sudėtis jau buvo žymiai artimesnė stechiometrinei (10 lent.). Sluoksnių Rentgeno

10 lentelė. WDS analizės rezultatai In-Ni-Ta-O sluoksniui, nusodintam esant pakoreguotoms sąlygoms.

Elementas	Reikalingas kiekis sluoksnyje, (masės %)	Kiekis, rastas sluoksnyje, (masės %)
In	29,2	24,2
Ta	51,1	50,9
O	18,1	19,4
Ni	1,7	2,7



55 pav. In-Ni-Ta-O sluoksniu, nusodinto esant pakoreguotoms sąlygoms, Rentgeno difraktograma. Nusodinimo temperatūra 850 °C.

difraktogramose matėsi aiškios monoklininės InTaO₄ fazės smailės (55 pav.), faktiškai ši fazė jau dominavo sluoksniuose. Tačiau ir šiuo atveju sluoksniai turėjo nemažą kiekį indžio ir tantalio oksidų, t.y., InTaO₄ fazės formavimosi reakcija neįvyksta iki galo. To priežastimi, kaip jau minėta, gali būti aukšta InTaO₄

kristalizacijos temperatūra. Rentgeno difraktogramose nebuvo rasta nei Ni, nei NiO fazių smailių, todėl tikėtina, kad visas nikelis įėjo į InTaO₄ struktūrą kaip legiruojantis elementas. Tai netiesiogiai patvirtina ir sekančiame skyrelyje aprašyti sluoksnių hidrofiliškumo tyrimai.

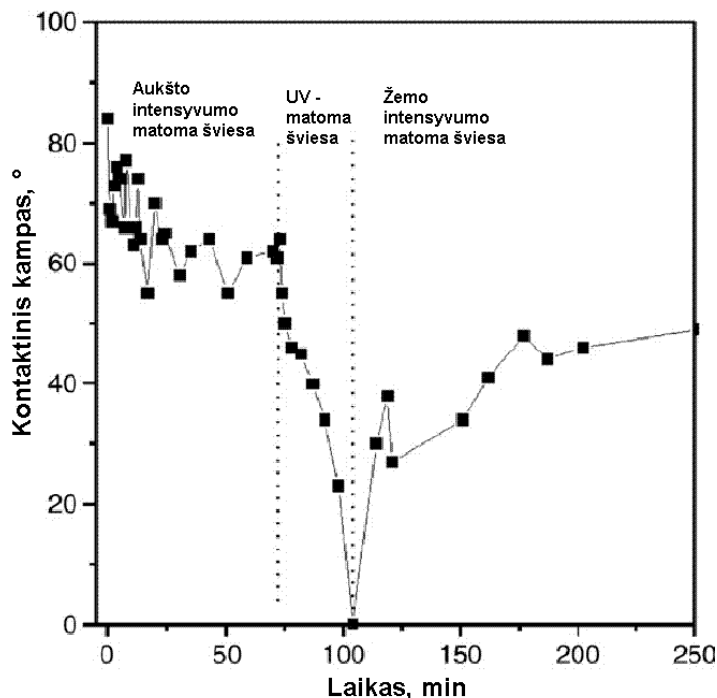
3.2.4. In_{1-x}Ni_xTaO₄ sluoksnių hidrofiliškumo tyrimai.

Nors mums nepavyko gauti grynafazių InTaO₄ ir Ni legiruotų InTaO₄ sluoksnių, jų fotokatalitinis aktyvumas buvo įvertintas, tiriant sluoksnių hidrofilišumą savybių pokytį šviesoje. Šiame darbe buvo matuojamas vandens kontaktinio kampo pokytis ant sluoksnio paviršiaus, veikiant šviesai. Kontaktinio kampo sumažėjimas veikiant šviesai rodo medžiagos hidrofiliškumo padidėjimą, o tai yra tiesiogiai susiję su medžiagos fotokatalitiniu aktyvumu.

In-Ni-Ta-O sluoksnio (kurio charakteristikos pateiktos 10 lent. ir 55 pav.) vandens kontaktinio kampo kitimas, veikiant šviesai, pateiktas 56 pav. Aukšto intensyvumo matoma šviesa

šviesa atitinka 1,35 W/cm², o žemo – 0,02 W/cm² (pavyzdžio paviršiaus pozicijoje).

Tiriant matomos šviesos įtaką vandens kontaktiniam kampui ant fotokatalizatoriaus paviršiaus, buvo naudojamas filtras, eliminuojantis UV šviesos spektro dalį (< 400 nm). Tuo tarpu, tiriant UV šviesos įtaką, filtras nebuvo naudojamas, t.y., fotokatalizatorius buvo veikiamas UV ir



56 pav. In-Ni-Ta-O plėvelės, nusodintos esant 850 °C temperatūrai, vandens kontaktinio kampo kitimas, paveikus didelio intensyvumo matoma šviesa, UV + matoma šviesa bei mažo intensyvumo matoma šviesa.

matoma šviesa.

Veikiant In-Ni-Ta-O sluoksnio paviršių matoma šviesa, vandens kontaktinis kampas sumažėja nuo 85 iki 60 ° (padidėja hidrofiliškumas), kas rodo, kad matomos šviesos fotonai pajėgia sukelti paviršiaus fotocheminius procesus. Pašalinus UV filtrą ir veikiant plėvelę UV ir matoma šviesa, kontaktinis kampas sumažėjo beveik iki 0 °, t.y. sluoksnio paviršius tapo beveik visiškai hidrofiliškas (superhidrofilinis būvis). Veikiant UV šviesa, procesas vyksta žymiai greičiau, negu apšviečiant tik matoma šviesa. Kai pavyzdys, kurio paviršius jau yra superhidrofiliniame būvyje, paveikiamas mažo intensyvumo matomos šviesos fotonais, vandens kontaktinis kampas atsistato iki reikšmės, buvusios prieš apšviečiant pavyzdį UV šviesa. Panašus efektas buvo gautas ir išlaikant pavyzdį tamsoje, bet šiuo atveju kontaktinio kampo didėjimas vyko lėčiau.

Palyginimui keli bandymai buvo atlikti ir su nelegiruoto InTaO₄ sluoksniu. Apšvietus nelegiruoto InTaO₄ sluoksnį matoma šviesa, vandens kontaktinis kampas pakito tikrai nuo 90 ° iki 83 °, tačiau, apšvietus pavyzdį UV + matoma šviesa, jis taip pat tapo visiškai hidrofiliškas. Tai rodo, kad tiek nelegiruotas, tiek Ni-legiruotas indžio tantalato sluoksniai pasižymi tam tikru fotokatalitiniu aktyvumu, bet pirmas tik apšvietus UV šviesa, o antras – apšvietus ir matoma šviesa. Taigi, mūsų atveju, legiravimas nikeliu turėjo aiškų efektą indžio tantalato sluoksnių hidrofiliškumui, siejamam su fotokatalitiniu aktyvumu, nepaisant to, kad sluoksniai nebuvo sudaryti iš grynos indžio tantalato fazės.

Apibendrinant galima pabrėžti, kad ploni nelegiruoti ir nikeliu legiruoti InTaO₄ sluoksniai MOCVD būdu buvo gauti pirmą kartą, be to, netiesiogiai pademonstruotas jų fotokatalitinis aktyvumas. Tačiau dar kartą reikėtų pastebėti, kad MOCVD būdu gautuose sluoksniuose nepavyko gauti visiškai grynos indžio tantalato fazės, juose buvo ir priemaišinių fazių. Taigi, kristalinė sluoksnių kokybė nebuvo gera. Dėl tos priežasties nusodintiems sluoksniams nebuvo atliekami kitokie fotokatalitinio aktyvumo tyrimai, apsiribota tik vandens kontaktinio kampo matavimais.

Z. Zou nuomone [72], jei fotokatalizatorių grynumas ir kristališkumas prastas, egzistuoja didesnė fotogeneruotų elektronų ir skylių rekombinacijos tikimybė, kas gali neigiamai veikti medžiagos fotokatalitinį aktyvumą. Taigi, jei šie darbai būtų tęsiami, reikėtų papildomai optimizuoti sluoksnių nusodinimo sąlygas (ypač tirpalo

sudėtį) esant pakankamai aukštai nusodinimo temperatūrai, sąlygojančiai sluoksnių kristališkumą. Tačiau, esant aukštai nusodinimo temperatūrai, labai sunku kontroliuoti sluoksnių sudėtį, nes dėl sluoksnių komponentų lakumo prastėja rezultatų atsikartojamumas. Vienas iš galimų kryptų būtų sluoksnių nusodinimas esant žemesnei, pvz., 700 °C temperatūrai, toliau juos greitai atkaitinant esant aukštai temperatūrai. Tikėtina, kad tokiu būdu būtų lengviau kontroliuoti ne tik plėvelių elementinę ir fazinę sudėtį, bet ir morfologiją, pvz., gauti labiau porėtus, didesnio paviršiaus ploto, taigi, ir didesnio fotokatalitinio aktyvumo sluoksnius.

Tačiau indžio tantalato sluoksnių nusodinimo tyrimai MOCVD būdu buvo nutraukti esamame būvyje ir toliau nebetęsti, nes dėl problemų, susijusių su proceso kontrole ir sluoksnių savybių pasikartojamumu, buvo nutarta pereiti prie nusodinimų aerosolių pirolizės metodu. Kaip jau minėta anksčiau, pastarasis metodas yra paprastesnis ir pigesnis, o didesni sluoksnių augimo greičiai suteikia jam papildomą pranašumą auginant gana storus fotokatalizinius sluoksnius.

3.3. InMO_4 (M = Ta, Nb, V) SLUOKSNIŲ NUSODINIMAS AEROZOLIŲ PIROLIZĖS BŪDU IR SLUOKSNIŲ TYRIMAI.

3.2 skyriuje buvo aprašyti eksperimentai ir jų rezultatai, bandant nusodinti InTaO_4 sluoksnius žemo slėgio MOCVD būdu. Nors InTaO_4 sluoksniai buvo gauti ir nustatytos jų savybės, demonstruojančios jų galimą fotokatalitinį aktyvumą matomoje ir UV šviesoje, vis dėlto nepavyko gauti grynos InTaO_4 fazės sluoksniuose. Žemo slėgio MOCVD metodas turi aiškų pranašumą prieš kitus cheminius metodus tada, kai ant struktūriškai suderinamų padėklų reikia užauginti “epitaksinius“ arba tekstūruotus medžiagų sluoksnius, kurių savybės labai priklauso nuo kristalinių orientacijos. Tačiau polikristalinių storų sluoksnių nusodinimo atveju, pvz., fotokatalitinių medžiagų, MOCVD pranašumas išnyksta. Todėl ir mūsų darbe buvo pereita prie nusodinimų, panaudojant paprastesnį aerozolių pirolizės metodą, kuriame nereikia vakuuminės įrangos, sumažėja kontroliuojamų parametrų skaičius, pasiekiami didesni augimo greičiai, kas tampa ypač aktualu storesnių sluoksnių nusodinimo atveju. Fotokatalitinių sluoksnių atveju, šio metodo taikymą išplėtėme nuo InTaO_4 iki visos VB grupės elementų kompleksinių oksidų (InMO_4 , kur M = V, Nb, Ta) ir jų nikelio legiruotų darinių nusodinimo tyrimų. Tai leidžia susidaryti platesnį vaizdą apie šios grupės elementų oksidų sluoksnių formavimo galimybes ir problemas, turint galvoje, kad šie sluoksniai gali būti panaudoti ne tik fotokatalizei.

Kaip ir Cd_2SnO_4 atveju, InMO_4 sluoksnių nusodinimui buvo panaudoti lakių metaloorganinių junginių tirpalai organiniame tirpiklyje, tad sluoksnių augimas faktiškai vyko iš garų fazės, tik atmosferiniame slėgyje. Kadangi $\text{Ta}(\text{OEt})_5$, naudotas InTaO_4 nusodinimams žemo slėgio MOCVD būdu, yra per daug jautrus drėgmei, aerozolių pirolizės metode, kur yra tiesioginis tirpalo ir aerozolio kontaktas su oru, šis MO junginys netiko. Todėl jis buvo pakeistas mažiau drėgmei jautriu Ta(V) junginiu $\text{Ta}(\text{OEt})_4(\text{acac})$. In, Nb, Ta, Ni atveju nusodinimams naudoti lakūs In(III), Nb(IV), Ni(II) β -diketonatai.

Iš pradžių buvo ištirtos individualių oksidų In_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 nusodinimo galimybės aerozolių pirolizės metodu, naudojant minėtus MO junginius. Tai leido įvertinti šių oksidų sluoksnių augimo greičius esant skirtingoms temperatūroms, oksidų kristalizacijos temperatūras. Tokia preliminarinė informacija yra naudinga tolesniam kompleksinių oksidų nusodinimo procesui optimizuoti. Be to,

tokie individualūs oksidai taip pat turi platų praktinį pritaikymą, todėl gauti rezultatai ir atskirai gali būti naudingi tyrėjams, dirbantiems srityje, susijusioje su šių oksidų sluoksnių nusodinimu ir pritaikymu.

3.3.1. In, Ta, Nb ir V oksidų sluoksnių nusodinimas.

In_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 ir V_2O_5 (ir VO_2) plėvelės buvo auginamos ant Si (100) padėklų. Buvo nustatyta, kad esant aukštai temperatūrai (700 °C ir aukštesnei) ir aerosolį nešančių dujų sudėtyje esant deguonies, kyla pavojus, kad prie karšto padėklo ateinantis organinio tirpalo aerosolis gali užsidegti su sprogitu. Todėl sluoksniai buvo auginami esant žemesnei temperatūrai (iki 650 °C).

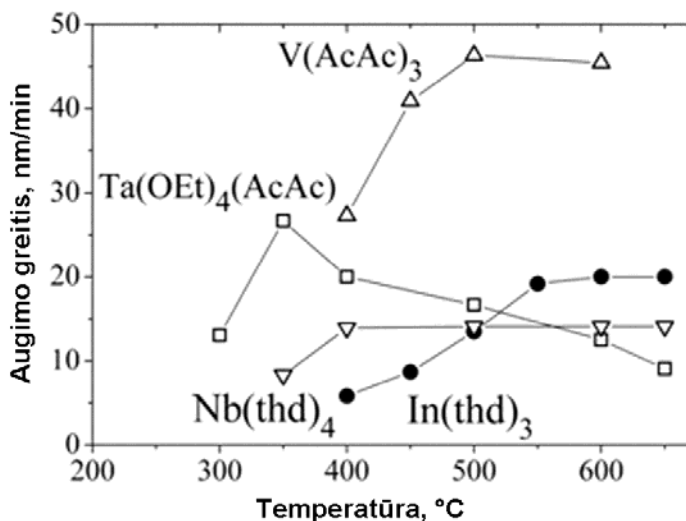
Buvo iširta nusodinimo sąlygų (temperatūros, tirpalo koncentracijos, dujų srauto greičio, deguonies dalies jame), tirpiklio (tolueno ir monoglimo) įtaka, nustatyti augimo greičiai esant skirtingai padėklo temperatūrai, iširta kristalinė sluoksnių struktūra. Parinktos sąlygos, leidžiančios nusodinti minėtus oksidus, pateiktos 11 lentelėje. Skirtingi tirpikliai (toluenas ir monoglimas) davė panašius rezultatus, pagrindinis tirpiklių skirtumas pasireiškė sluoksnių augimo greičiuose.

11 lentelė. In, Ta, Nb, V oksidų sluoksnių nusodinimo aerosolių pirolizės būdu sąlygos.

Nusodinimo sąlygos	In_2O_3	Ta_2O_5	Nb_2O_5	V_2O_5 (VO_2)
Junginys	$\text{In}(\text{thd})_3$	$\text{Ta}(\text{OEt})_4(\text{acac})$	$\text{Nb}(\text{thd})_4$	$\text{V}(\text{acac})_3$
Tirpiklis	monoglimas	monoglimas	monoglimas	monoglimas
Koncentracija, M	0,01	0,01	0,01	0,01
Padėklo temperatūra, °C	400-650	300-700	350-650	400-600 400 (VO_2) (V_2O_5)
N_2 srautas, l/min	4,5	4,5	4,5	4,5
O_2 srautas, l/min	0,5	0,5	0,5	0,5
Padėklas	Si (100)	Si (100)	Si (100)	Si (100)
Augimo greitis, nm/min	5 - 20	9-27	8-14	27 - 46

57 paveiksle pateiktos In, Ta, Nb ir V oksidų augimo greičio priklausomybės nuo nusodinimo temperatūros, naudojant 11 lentelėje nurodytas sąlygas. Matome, kad β -diketonatų junginiams (V, Nb ir In) stebima tipinė MOCVD augimo greičio priklausomybė nuo temperatūros, kur esant žemesnei nusodinimo temperatūrai,

plėvelės augimo greitį
 greitį limituoja
 komplekso skilimo
 reakcija (kinetinis
 režimas), o esant
 aukštesnei temperatūrai
 – garų difuzija prie
 padėklo paviršiaus
 (difuzinis režimas).
 Didžiausias augimo
 greitis nustatytas

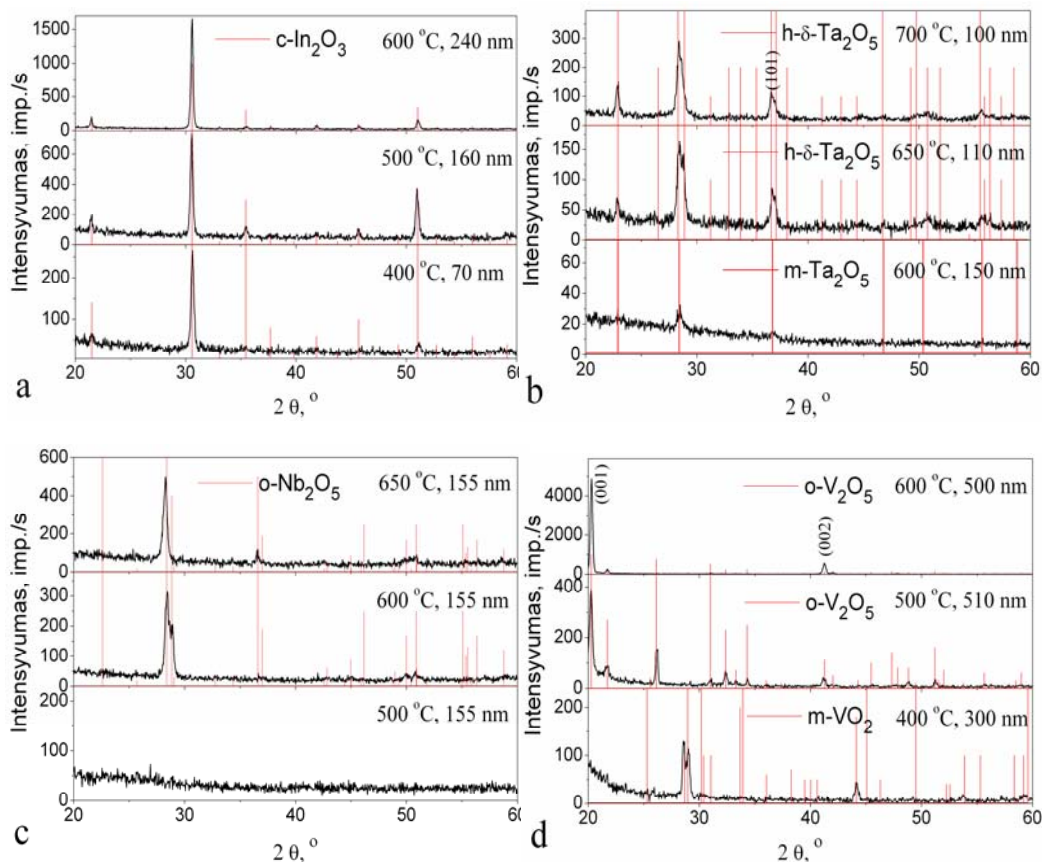


V(acac)₃ atveju.
 Ta(OEt)₄(acac)
 termiškai buvo

57 pav. Oksidų plėvelių augimo greičių priklausomybės nuo nusodinimo temperatūros, naudojant skirtingus metaloorganinius junginius. Tirpiklis – monoglimas.

mažiausiai stabilus, nes Ta₂O₅ augimo greitis pasiekia difuzinį režimą esant žemiausiai temperatūrai. Nusodinimo temperatūrai didėjant virš 350 °C, Ta₂O₅ plėvelės augimo greitis mažėja, kas gali būti susiję su Ta(OEt)₄(acac) junginio priešlaikiniu skilimu (toliau nuo padėklo) esant aukštesnėms temperatūroms. Tirpikliu naudojant tolueną, oksidinių plėvelių augimo greitis buvo ~ 1,5 karto mažesnis. Tai iš esmės susiję su mažesniu aerozolio generavimo iš tolueno tirpalų greičiu, lyginant su monoglimu. Tolimesniems tyrimams tirpikliu daugiausia buvo naudojamas monoglimas (nors toluenas taip pat yra tinkamas).

In, Ta, Nb ir V oksidų sluoksnių, nusodintų ant Si(100) padėklų esant skirtingoms temperatūroms, Rentgeno difraktogramos pateiktos 58 paveiksle. Raudonos linijos rodo smailių padėtis atitinkamų fazių miltelių difraktogramoje (iš XRD duomenų bazės). Kristaliniai kubinio In₂O₃ sluoksniai gali būti užauginti visame tirtame temperatūrų intervale. Esant 300 °C temperatūrai In₂O₃ sluoksniai yra silpniau išsikristalinę (paveiksle neparodyta), o esant T ≥ 400 °C jau susidaro gerai išsikristalinusi kubinio In₂O₃ fazė. Tuo tarpu, Ta₂O₅ sluoksnių kristalizacija vyksta sunkiausiai iš visų nagrinėtų oksidų. Sluoksnių, užaugintų esant 600 °C temperatūrai, difraktogramose matomos mažo intensyvumo heksagoninės δ-Ta₂O₅ fazės smailės. Sluoksniai, užauginti esant aukštesnei temperatūrai (650 ir 700 °C) jau turi gerai išsikristalinusią monoklininę Ta₂O₅ fazę. Reikia pastebėti, kad aerozolių pirolizės



58 pav. Oksidų sluoksnių, nusodintų ant Si padėklų esant skirtingoms temperatūroms, Rentgeno difraktogramos. a) In_2O_3 , b) Ta_2O_5 , c) Nb_2O_5 ir d) V_2O_5 (ir VO_2). Tirpikliu naudotas monoglimas. Kiekvienam sluoksniui nurodyta nusodinimo temperatūra ir storis.

būdu auginami Ta_2O_5 sluoksniai kristalinas žemesnėje temperatūroje, negu gaunami MOCVD metodu. Pastarieji gerai išsikristalino tik esant 700 °C nusodinimo temperatūrai. Toks skirtumas gali būti susijęs su slėgio bei MO junginių koncentracijos garų fazėje skirtumais šiuose dvejuose metoduose. Nb_2O_5 kristalizacijos temperatūrą galima įvertinti kaip šiek tiek žemesnę, negu Ta_2O_5 , nes plėvelėse, nusodintose esant 600 °C, jau buvo nustatyta gerai išsikristalinusi ortorombinė Nb_2O_5 fazė. Vanadžio oksidų kristalizacijos temperatūra yra žemiausia iš VB grupės metalų oksidų. Net esant gana žemai nusodinimo temperatūrai (400 °C), sluoksniuose susidaro gana gerai išsikristalinusi monoklininė VO_2 fazė. Tuo tarpu, esant aukštesnei temperatūrai, sluoksnyje susiformuoja ortorombinė V_2O_5 fazė. Esant 600 °C temperatūrai, auga netgi tekstūruoti V_2O_5 sluoksniai (001 tekstūra).

Toliau, atsižvelgiant į nustatytas atskirų oksidų augimo bei kristalizacijos sąlygas, buvo tiriamos kompleksinių InTaO_4 , InNbO_4 ir InVO_4 oksidų nusodinimo aerosolių pirolizės būdu galimybės.

3.3.2. InTaO₄ sluoksnių nusodinimas

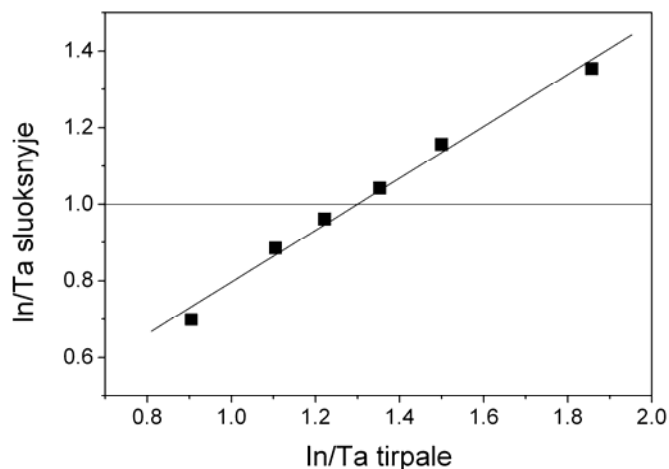
Indžio tantalato sluoksnių nusodinimui buvo naudojami In(thd)₃ ir Ta(OEt)₄(acac) mišinių tirpalai monoglime (bendra tirpalo koncentracija 0,02 M). Viena pagrindinių problemų, auginant indžio tantalato sluoksnius aerozolių pirolizės būdu, buvo ta, kad InTaO₄ sluoksnyje gali išsikristalinti tik esant aukštai temperatūrai. Pvz., MOCVD būdu auginamuose sluoksniuose (3.2 skyrius) InTaO₄ fazė išsikristalindavo, nors ir negryna, tik esant 800-850 °C nusodinimo temperatūroms. Aerozolių pirolizės metode mes tokios temperatūros naudoti negalėjome dėl aerozolio užsiliepsnojimo ir sprogo tikimybės. Maksimali saugi temperatūra buvo 650 °C. Buvo bandoma užauginti InTaO₄ plėveles *in-situ*, esant 500-650 °C temperatūrai, tačiau šie bandymai buvo nesėkmingi. Net ir tuo atveju, kai elementinė sluoksnių sudėtis buvo artima stochiometrinei (In:Ta ≈ 1), XRD tyrimai rodė tik kubinio In₂O₃ smailes sluoksnių Rentgeno difraktogramose. Tai yra, šiuose sluoksniuose turėjome kristalinį indžio oksidą, pasiskirsčiusį amorfinio tantalato oksido matricoje. Todėl toliau buvo pasirinkta 2 etapų, *ex-situ* sintezė. Tai yra, sluoksniai buvo auginami esant žemesnei temperatūrai (500 °C), po to juos atkaitinant ore arba argono dujų sraute, esant aukštai temperatūrai (800-900 °C, atskiroje vamzdinėje krosnyje).

Norint gauti gryną kristalinį InTaO₄ sluoksniuose po aukštatemperatūro atkaitinimo, nusodintos plėvelės elementinė sudėtis turi būti artima stochiometrinei. Reikia dar kartą pabrėžti, kad auginant kompleksinių oksidų sluoksnius iš cheminių garų fazės, sluoksnių sudėtis gali žymiai skirtis nuo pradinio tirpalo ir, tuo pačiu, garų fazės sudėties, iš esmės dėl skirtingų MO junginių skilimo greičių (skirtingo terminio patvarumo). Jeigu In:Ta santykis tirpale parinktas netinkamai, be InTaO₄ sluoksniuose gali susidaryti ir priemaišinės In₂O₃ arba Ta₂O₅ fazės. Taigi, svarbu buvo nustatyti sąryšį tarp tirpalo ir sluoksnių sudėčių ir parinkti tinkamą In/Ta junginių santykį pradiniam tirpale.

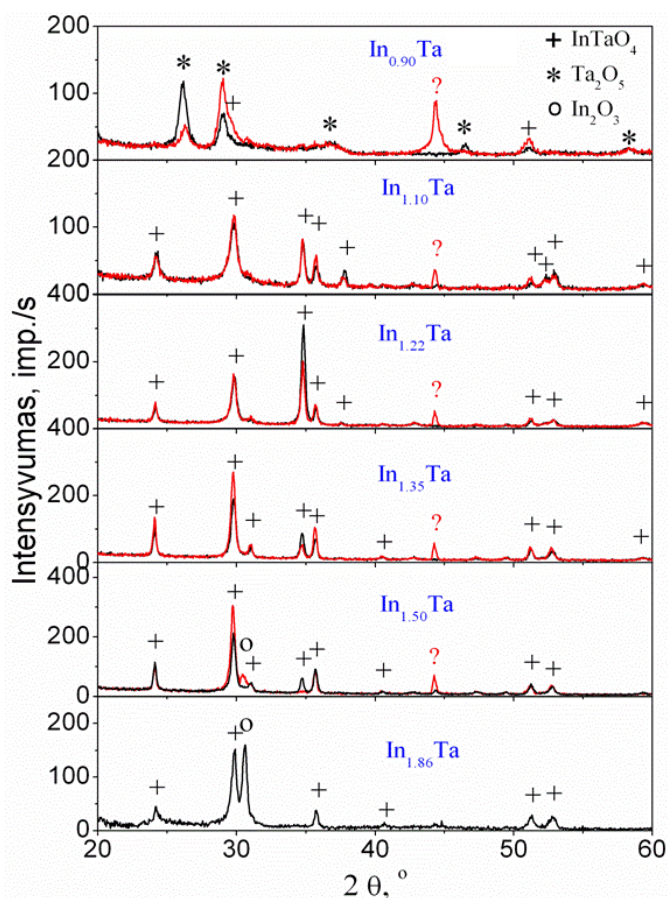
Esant 500 °C temperatūrai, buvo nusodinta serija sluoksnių, naudojant tirpalus su skirtingu In/Ta santykiu juose. Gauti sluoksniai 1 h buvo atkaitinti ore arba argono sraute, esant 800 °C temperatūrai. Sluoksnių sudėtis buvo nustatyta EDS analizės būdu, taip pat buvo išmatuotos jų Rentgeno difraktogramos. Tirpalo ir sluoksnių sudėčių sąryšis pavaizduotas 59 paveiksle. Matome, kad atkaitintų argone sluoksnių sudėtis tiesiškai priklauso nuo tirpalo sudėties, tačiau sluoksniuose In/Ta santykis

visada mažesnis, nei tirpale. Vadinasi, tantalas lengviau įeina į sluoksnį, nei indis. Taip gali būti dėl skirtingo In ir Ta MO junginių terminio patvarumo (pvz., žr. 57 pav.). Toks In/Ta santykio sumažėjimas sluoksnyje, lyginant su tirpalu, gali būti iš dalies susijęs ir su daliniu indžio komponento pasišalinimu iš sluoksnio dėl padidinto indžio oksido lakumo esant aukštai atkaitinimo temperatūrai.

Šios serijos sluoksnių, atkaitintų argone ir ore, esant 800 °C, Rentgeno difraktogramos pateiktos 60 paveiksle. Matome, kad atkaitinant argone, gyna monoklininė InTaO₄ fazė sluoksnyje gali būti gauta, kai In/Ta santykis tirpale kinta 1,1-1,35 intervale. Esant tirpale mažesniam In/Ta santykiui, sluoksnyje papildomai randama monoklininio Ta₂O₅ fazė, o kai In/Ta



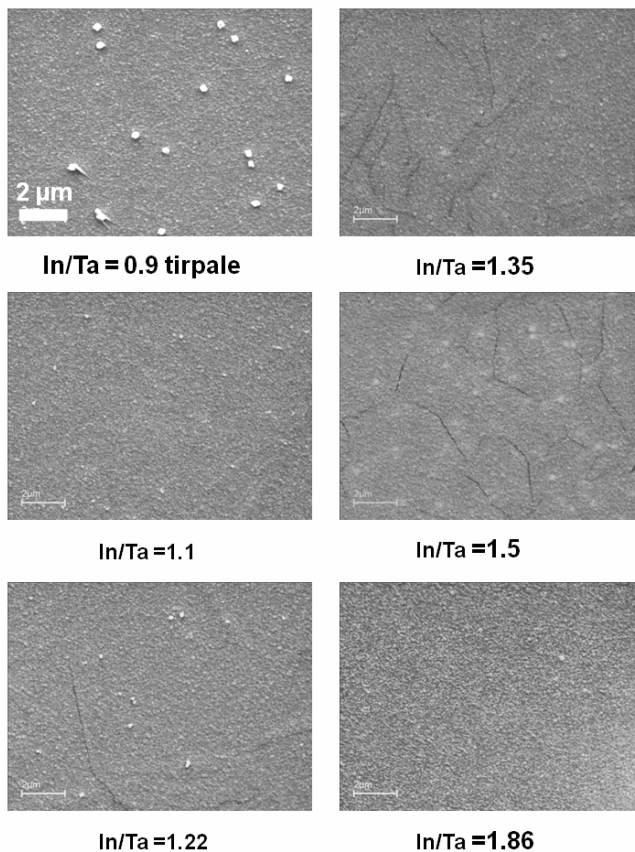
59 pav. Sąryšis tarp In/Ta santykio atkaitintame In-Ta-O sluoksnyje ir tirpale. $T_{nusod.}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{atkait.}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (argone)



60 pav. InTaO₄ sluoksnių, nusodintų esant 500 °C iš tirpalų su skirtingu In/Ta santykiu ir atkaitintų esant 800 °C, Rentgeno difraktogramos. Juoda spalva – atkaitinta argone, raudona – atkaitinta ore.

santykis tirpale yra didesnis, sluoksnyje papildomai susidaro kubinio In_2O_3 fazė. Pagal EDS analizės duomenis, atkaitinti sluoksniai, kuriuose randamas grynas InTaO_4 , turi In/Ta santykį 0,88-1,04. Net atsižvelgiant į tai, kad EDS analizė nėra tiksli, tenka pripažinti, kad gryna monoklininio InTaO_4 fazė sluoksnyje susidaro ir esant tam tikriems nukrypimams nuo stochiometrinio In/Ta santykio, iš esmės esant In trūkumui. Labiausiai tikėtina, kad InTaO_4 kristalinė struktūra toleruoja tam tikrą nedidelį In trūkumą. Lyginant XRD duomenis sluoksniams, atkaitintiems argone ir deguonyje, didelio skirtumo nesimato. Pagrindinis skirtumas tas, kad atkaitinant ore atsiranda papildoma smailė esant $2\theta = 44,3^\circ$. Jos priklausymą kuriai nors fazei In-Ta-O sistemoje nepavyko identifikuoti, todėl labiausiai tikėtina, kad tai atitinka kažkokiam neidentifikuotam sluoksnio medžiagos ir silicio padėklo sąveikos produktui, susidarantiems kaitinant sluoksnį ore, esant aukštai temperatūrai. Tolesniuose tyrimuose InTaO_4 sluoksniai buvo atkaitinami tik argone.

InTaO_4 plėvelių paviršiaus SEM vaizdas yra gana panašus, lyginant atkaitintas ore ir argone plėveles. 61 pav. pateiktos sluoksnių, nusodintų iš tirpalų su skirtingu In/Ta santykiu ir atkaitintų argone, SEM nuotraukos. Sluoksnių su In/Ta santykiu tirpale 1,35 ir 1,5 paviršiuje gana aiškiai matosi mikroįskilimai, susidarę atkaitinimo ir po to sekančio aušinimo metu (neatkaitintose plėvelėse įskilimų nebuvo). Šių sluoksnių įskilimų priežastimi galėjo būti didesnis jų storis (500-550 nm, kai kitų šios serijos sluoksnių storis



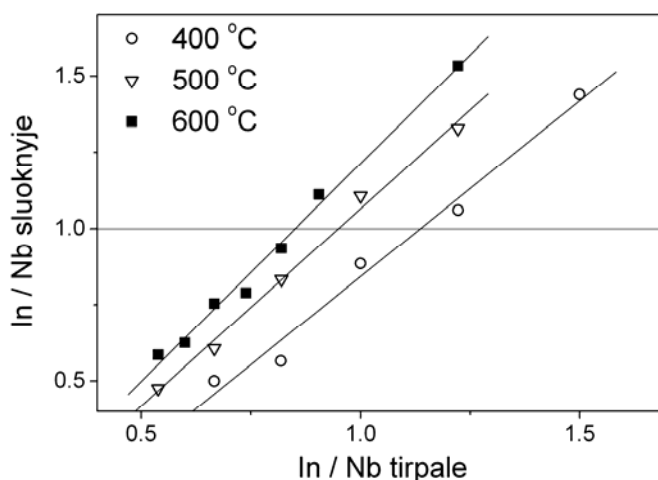
61 pav. InTaO_4 sluoksnių, nusodintų esant 500°C iš tirpalų su skirtingu In/Ta santykiu ir atkaitintų argone esant 800°C , paviršiaus SEM nuotraukos.

svyravo 350-450 nm ribose) ir gana didelis aušinimo greitis (aušinta natūraliai, kartu su krosnies aušimu ją išjungus). Tolimesniuose indžio tantalato nusodinimuose pavyzdžių aušimo greitis po atkaitinimo buvo programuojamai sulėtintas iki 10 °C/min tarp 800 ir 400 °C ir įskilimų sluoksnuose neberasta.

Šiame skyriuje aprašyti rezultatai rodo, kad aerozolių pirolizės metodas leidžia dviem etapais (*ex-situ*) gauti gerai išsikristalinius grynafazius InTaO₄ sluoksnius, ko mums nepavyko padaryti naudojant MOCVD metodą.

3.3.3. InNbO₄ sluoksnių nusodinimas

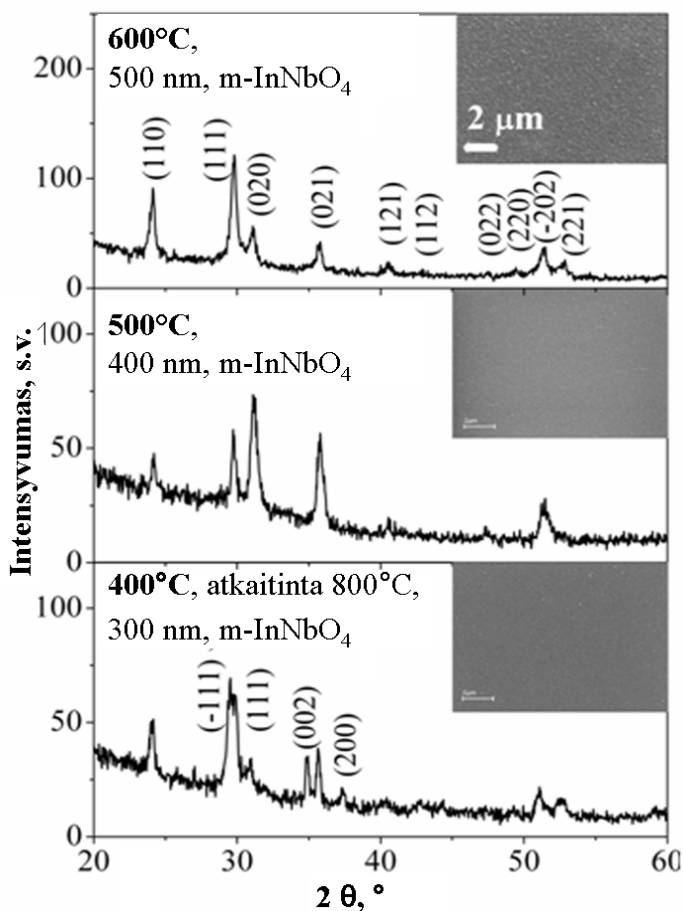
Indžio niobato sluoksnių nusodinimui buvo naudojami In(thd)₃ ir Nb(thd)₄ tirpalai monoglime, suminė koncentracija 0,02 M. Nustatyta, kad InNbO₄ sluoksniai gali būti gauti tiek *ex-situ*, tiek ir *in-situ*. Pradžioje buvo ištirtas tirpalo ir sluoksnio sudėčių sąryšis, auginant sluoksnius esant skirtingai temperatūrai.



62 pav. Sąryšis tarp In/Nb santykio tirpale ir In-Nb-O sluoksnuose, nusodintuose esant skirtingoms temperatūroms.

Šis sąryšis pateiktas 62 paveiksle. Matome, kad esant žemai nusodinimo temperatūrai (400 °C), sluoksniai turi mažiau In, negu jo yra tirpale, ir atvirkščią rezultatą gauname, kai sluoksnius auginame esant aukštai temperatūrai (600 °C). Tai neblogai derinasi su 57 paveiksle matomu atskirų oksidų augimo greičių santykiu šiose temperatūrose. Plėvelės, užaugintos esant 400 °C temperatūrai, buvo amorfinės. Parinkus tinkamą In/Nb santykį tirpale (~ 1,1) ir atkaitinus gautas amorfinės plėveles esant 800 °C temperatūrai (1 h, argono sraute), jose galima gauti gryną kristalinę monoklininę InNbO₄ fazę (63 pav.). Auginant sluoksnius iš tirpalų su nedideliu Nb pertekliumi, esant 500 °C (In/Nb ≈ 0,85) ir 600 °C (In/Nb ≈ 0,7) temperatūrai, gryną

monoklininę InNbO_4 fazę sluoksnyje galima gauti *in-situ*, be papildomo atkaitinimo (63 pav.). Akivaizdu, kad geriau išsikristalinę sluoksniui gaunami esant aukštesnei nusodinimo temperatūrai. Nustatytas InNbO_4 plėvelės augimo *in-situ* greitis yra 35 ir 45 nm/min, esant 500 ir 600 °C temperatūrai, atitinkamai. Atlikti sluoksnių paviršiaus SEM tyrimai rodo (63 pav. intarpai), kad sluoksnių, nusodintų esant skirtingoms temperatūroms, paviršiaus morfologija yra tolygi.



63 pav. InNbO_4 sluoksnių, nusodintų (*in-situ* ir *ex-situ*) esant skirtingoms temperatūroms, Rentgeno difraktogramos (intarpuose - paviršiaus SEM nuotraukos).

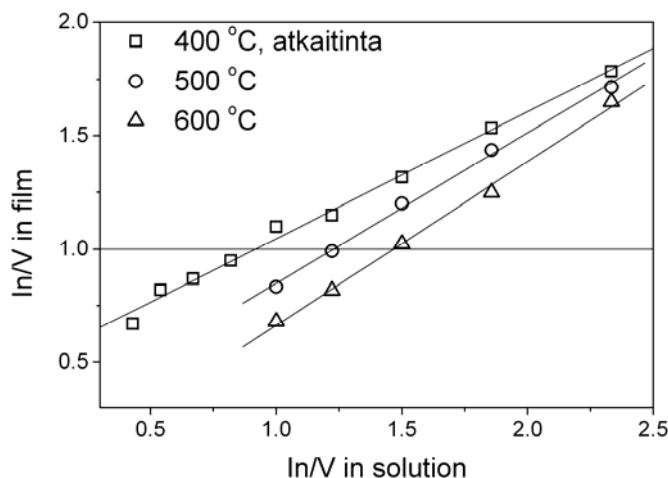
3.3.4. InVO_4 sluoksnių nusodinimas

Indžio vanadato sluoksnių nusodinimui buvo naudojami $\text{In}(\text{thd})_3$ ir $\text{V}(\text{AcAc})_3$ tirpalai monoglime (bendra tirpalo koncentracija 0,02 M).

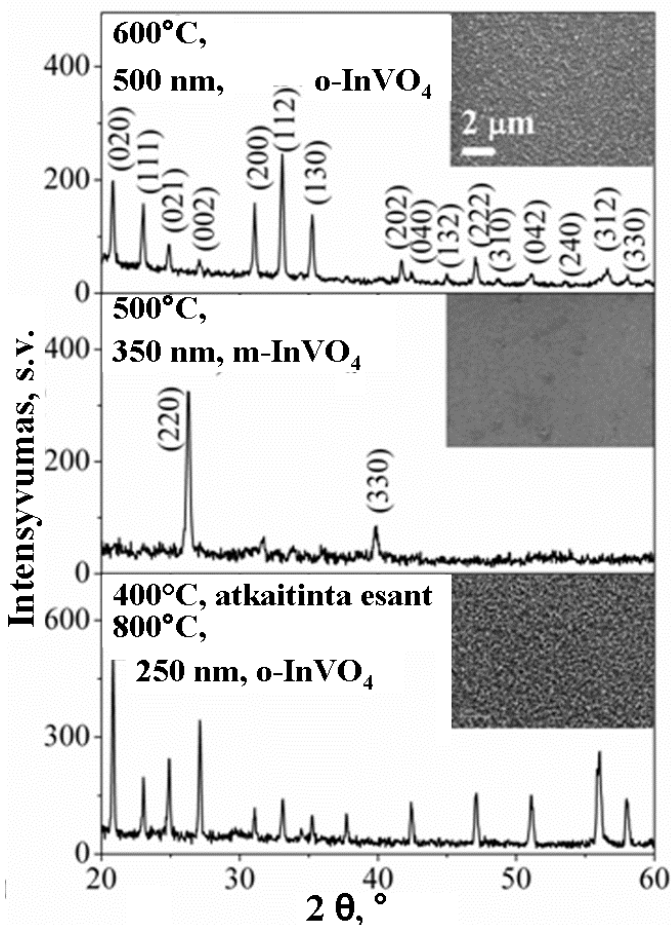
Nustatyta, kad panašiai kaip ir InNbO_4 atveju, InVO_4 plėvelės gali būti užaugintos tiek *ex-situ*, tiek *in-situ*. Siekiant ištirti sąryšį tarp tirpalo ir sluoksnių sudėties ir kaip tai veikia plėvelių fazinę sudėtį, buvo nusodintos sluoksnių serijos, esant skirtingai temperatūrai ir keičiant In/V santykį tirpale.

Sluoksniams, nusodintiems esant 400 °C temperatūrai, buvo amorfiniai, panašiai kaip ir InNbO_4 atveju. Tuo tarpu, sluoksniams, užaugintiems esant aukštesnei temperatūrai,

buvo kristaliniai, o jų fazinė sudėtis priklausė nuo In/V santykio tirpale. Amorfiniai sluoksniai, užauginti esant 400 °C temperatūrai, buvo atkaitinti 1 h argone, esant 800 °C temperatūrai. Šių trijų serijų sluoksnių EDS analizės rezultatai pateikti 64 pav. Matome, kad In/V santykis sluoksnyje tiesiškai priklauso nuo In/V santykio tirpale. Daugumoje sluoksnių In/V santykis yra mažesnis nei tirpale. Vadinasi, In į sluoksnį įeina sunkiau, negu V, išskyrus kai kuriuos sluoksnius, nusodintus esant 400 °C temperatūrai iš tirpalų, kuriuose buvo V perteklius. Kuo didesnė nusodinimo temperatūra, tuo mažiau indžio įeina į sluoksnį, esant tam pačiam In/V santykiui tirpale. Didesnis vanadžio kiekis sluoksnyje, palyginus su tirpalu, gali būti aiškinamas mažesniu V MO junginio terminiu patvarumu, nulemiančiu ir



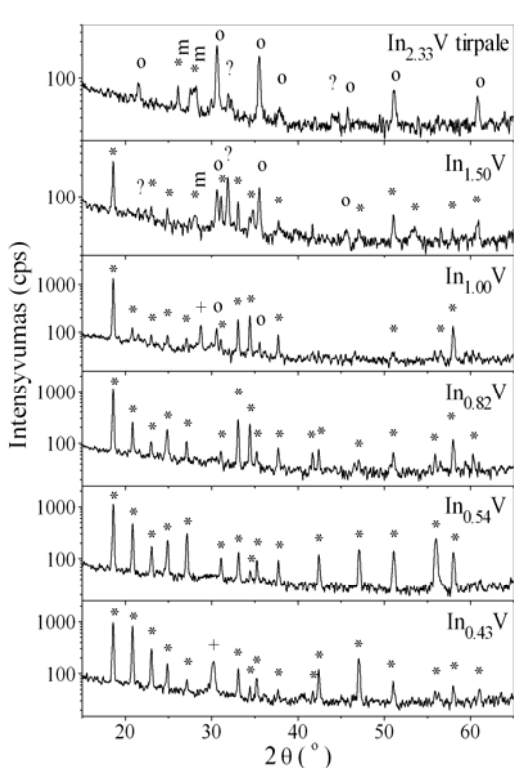
64 pav. Sąryšis tarp In/V santykio tirpale ir In-V-O sluoksniuose, nusodintuose esant skirtingoms temperatūroms. Sluoksniai, nusodinti esant 400 °C, analizuoti po atkaitinimo.



65 pav. InVO₄ sluoksnių, nusodintų (ex-situ ir in-situ) esant skirtingoms temperatūroms, Rentgeno difraktogramos (intarpuose - paviršiaus SEM nuotraukos).

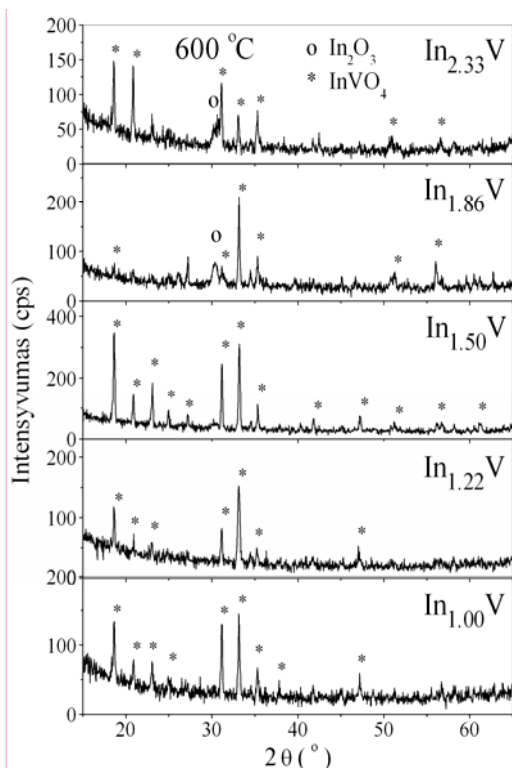
didesnį vanadžio oksidų augimo greitį, lyginant su indžio oksidu (57 pav.). Artimas stochiometriniam In/V santykis sluoksnyje gaunamas, kai In/V santykis tirpale yra apie 0,8 (400 °C), 1,2 (500 °C) ir 1,5 (600 °C) (64 pav.).

Sluoksnių, nusodintų esant 600, 500 ir 400 °C temperatūrai (pastarieji atkaitinti) ir optimaliausiam In/V santykiui tirpale, Rentgeno difraktogramos pateiktos 65 paveiksle. Matome, kad esant skirtingoms nusodinimo temperatūroms, InVO₄ sluoksnyje kristalინasi skirtingai, susidarant monoklininei (500 °C) arba ortorombinei (600 °C) fazei. Toks efektas buvo nustatytas ir kituose ankstesniuose darbuose, tiriant keraminės sintezės būdu gautus InVO₄ miltelius arba zolių-gelių metodu gautas plėveles [84, 90]. Taigi, panašiai kaip ir InNbO₄, ir skirtingai nuo InTaO₄, InVO₄ sluoksniai gali būti gauti *in-situ*, esant aukštesnei nusodinimo temperatūrai. Amorfiniai sluoksniai (gauti esant 400°C), atkaitinti esant 800 °C, išsikristalina į ortorombinę InVO₄ fazę.



66 pav. InVO₄ sluoksnių, nusodintų esant 400 °C ir atkaitintų esant 800 °C, Rentgeno difraktogramos priklausomai nuo pradinio tirpalo sudėties.

“*” žymi ortorombinės InVO₄ smailes, “m*” – monoklininio InVO₄, “o” – kubinio In₂O₃, “+” vanadžio oksidų.



67 pav. InVO₄ sluoksnių, *in-situ* nusodintų esant 600 °C, Rentgeno difraktogramos priklausomai nuo pradinio tirpalo sudėties. “*” žymi ortorombinio InVO₄ smailes, “o” – kubinio In₂O₃.

66 paveiksle pateiktos sluoksnių, nusodintų esant 400 °C ir atkaitintų esant 800 °C, rentgenogramos, priklausomai nuo pradinio tirpalo sudėties. Esant didžiausiam In pertekliui tirpale ($In/V = 2,33$), sluoksnyje dominuoja kristalinis In_2O_3 , dar matosi nedaug monoklininės $InVO_4$ fazės ir kitų neidentifikuotų fazių, kurių In-V-O sistemoje gali būti labai daug (In_2VO_5 , $In_2V_4O_{13}$, InV_3O_7 ir kt., taip pat įvairūs vanadžio oksidai VO_x). Mažinant indžio perteklių tirpale, sluoksnyje kartu su indžio oksidu egzistuoja vis daugiau ortorombinio $InVO_4$. Sumažinus In/V santykį tirpale iki 1, sluoksnyje jau dominuoja ortorombinė $InVO_4$ fazė. Tačiau ji ne gryna, sluoksnyje dar yra In_2O_3 ir nedaug monoklininio VO_2 . Gryna ortorombinio $InVO_4$ fazė sluoksnyje susiformuoja, kai pradiniam tirpale yra indžio trūkumas, pvz., sluoksniuose, gautuose iš tirpalų, kur $In/V = 0,82$ ir $0,54$. EDS analizė rodo, kad šiuose sluoksniuose In/V santykis yra apie 0,95 ir 0,8 (In trūkumas). Panašiai, kaip ir $InTaO_4$ atveju, tai gali būti paaiškinta arba nemaža EDS analizės paklaida, arba $InVO_4$ sugebėjimu išlaikyti struktūrą, net esant tam tikram In jonų trūkumui gardelėje. Toliau mažinant In kiekį pradiniam tirpale, t.y., esant jame dideliame V pertekliui, $InVO_4$ sluoksniuose atsiranda nemažai monoklininio VO_2 (66 paveiksle neparodyta).

Sluoksnių, nusodintų *in-situ* esant 600 °C, Rentgeno difraktogramos pateiktos 67 paveiksle. Matome, kad gryna ortorombinė fazė susidaro, naudojant tirpalus, turinčius $In(thd)_3$ perteklių, In/V intervale 1-1,5. Pagal EDS analizę, tokiuose sluoksniuose turime In/V santykį ~ 0,7-1,0. Esant didesniai indžio pertekliui tirpale, sluoksnių Rentgeno difraktogramose jau matosi ir In_2O_3 smailės. Auginant sluoksnius esant 500 °C, gryna monoklininė $InVO_4$ fazė susidaro, kai In/V santykis tirpale ~ 1-1,2 (Rentgeno difraktogramos čia nepateiktos).

$InVO_4$ plėvelių augimo greičiai buvo 20, 30 ir 45 nm/min, esant 400, 500 ir 600 °C temperatūrai, atitinkamai.

3.3.5. Ni legiruotų $InVO_4$ ir $InTaO_4$ sluoksnių nusodinimas.

Sekančiame etape buvo iširtos $InMO_4$ ($M = V, Nb, Ta$) sluoksnių legiravimo Ni jonais In jonų pozicijoje galimybės, panaudojant aerozolių pirolizės metodą. Nikelio pradiniu junginiu naudotas lakus $Ni(thd)_2$, kurio įvairūs kiekiai buvo

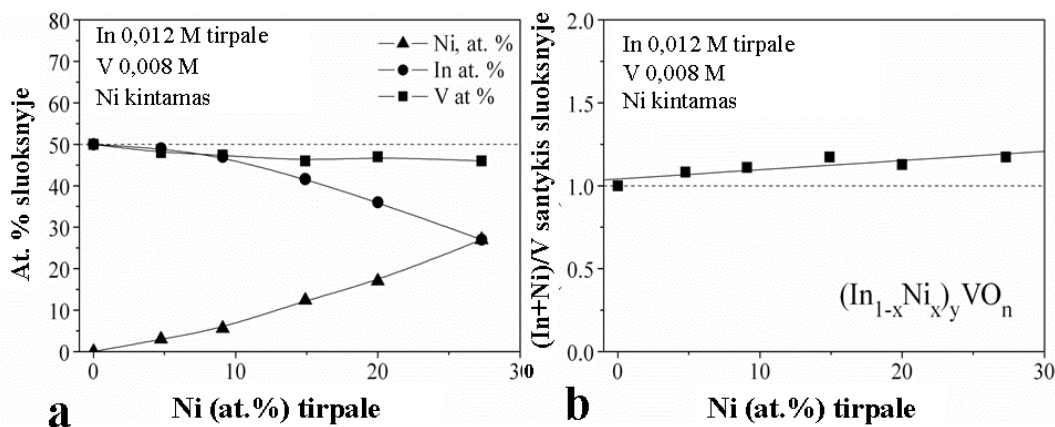
ištirpinami tame pačiame tirpale kartu su kitų elementų MO junginiais. Sluoksniai buvo auginami daugiausia ant Si(100) padėklų.

3.3.5.1. Ni legiruoti InVO_4 sluoksniai

Kadangi geros kristalinės kokybės gryni InVO_4 sluoksniai gali būti užauginti in-situ esant $600\text{ }^\circ\text{C}$ nusodinimo temperatūrai, esant tokioms pačioms sąlygoms buvo tiriamos ir sluoksnių legiravimo nikelio galimybės. $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_4$ sluoksnių nusodinimui buvo naudoti $\text{In}(\text{thd})_3$, $\text{V}(\text{AcAc})_3$ ir $\text{Ni}(\text{thd})_2$ mišinio tirpalai monoglime.

Buvo ištirta $\text{Ni}(\text{thd})_2$ koncentracijos tirpale įtaka sluoksnių elementinei ir fazinei sudėčiai. $\text{In}(\text{thd})_3$ ir $\text{V}(\text{AcAc})_3$ koncentracija tirpale buvo pastovi, tokia, kokiai esant pavyko gauti gryną ortorombinę InVO_4 fazę (0,012 ir 0,008 M, atitinkamai). $\text{Ni}(\text{thd})_2$ koncentracija buvo keičiama 0 - 0,0075 M ribose.

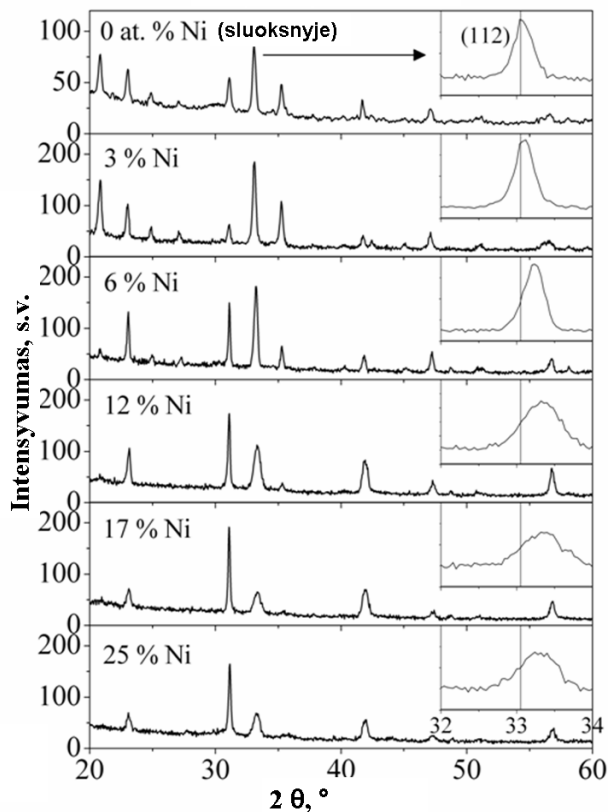
Šios serijos sluoksnių elementinės sudėties (EDS analizė) kitimas nuo Ni kiekio tirpale pateikta 68 paveiksle. 68a pav. pateiktos In, Ni ir V kiekių sluoksnyje priklausomybės nuo Ni kiekio tirpale. Elementų kiekiai čia yra išreikšti kaip atomų dalis procentais nuo viso metalų (Me) atomų skaičiaus: $\text{Me, \%} = 100 \times \text{Me}/(\text{Ni}+\text{In}+\text{V})$. Matome, kad didėjant Ni kiekiui tirpale, jo kiekis didėja ir sluoksnyje, o In kiekis sluoksnyje mažėja. Tuo tarpu, V kiekis sluoksnyje beveik nekinta. Tai leidžia manyti, kad indžio vanadato struktūroje Ni^{2+} keičia In^{3+} jonus, proporcingai nikelio kiekiui tirpale. 68b paveiksle matome, kad nikelio kiekio didėjimas tirpale (ir sluoksnyje) beveik nekeičia $(\text{In}+\text{Ni})/\text{V}$ santykio sluoksnyje, jis



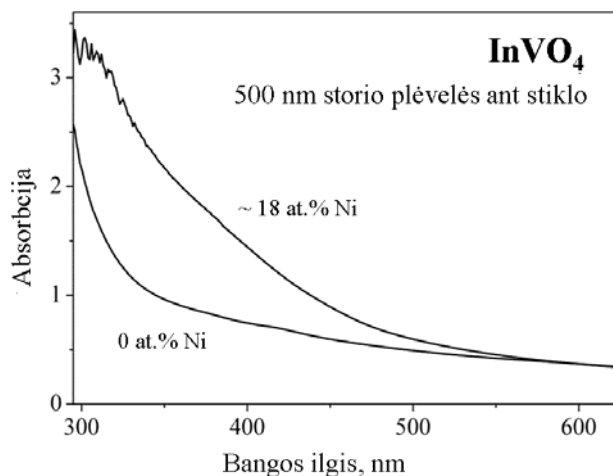
68 pav. In-Ni-V-O sluoksnių sudėties priklausomybė nuo nikelio kiekio pradiniam tirpale. a) sluoksnių sudėties kitimas atominiais procentais. b) santykio $(\text{In}+\text{Ni})/\text{V}$ kitimas sluoksnyje. Nusodinimo temperatūra $600\text{ }^\circ\text{C}$.

išlieka artimas vienetui. Tai papildomai liudija, kad $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_4$ struktūra išlieka stabili plačiame Ni legiravimo laipsnio x intervale. Tai, kad nikelis struktūroje pakeičia indį, patvirtina ir šios serijos sluoksnių XRD tyrimai (69 pav.). Visi serijos sluoksniai turi gryną ortorombinę $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_4$ fazę, o didėjant Ni kiekiui sluoksniuose, matome smailių padėties poslinkį link didesnių 2θ kampų reikšmių. Toks smailių poslinkis atitinka gardelės tūrio mažėjimą, kas yra logiška, nes struktūroje mažesni Ni^{2+} jonai (0,078 nm) keičia didesnius In^{3+} jonus (0,092 nm). Paveikslas rodo, kad $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_4$ struktūra išlieka stabili iki 25 at. % nikelio joje, arba iki $x \approx 0,5$. Toliau didinant Ni kiekį tirpale (ir sluoksnyje), sluoksnių Rentgeno difraktogramose atsirado priemaišinės NiO fazės smailės (paveiksle neparodyta).

70 paveiksle pateikti šviesos absorbcijos spektrai UV ir matomos šviesos spektro srityse, išmatuoti ~ 500 nm storio nelegiruotai ir Ni

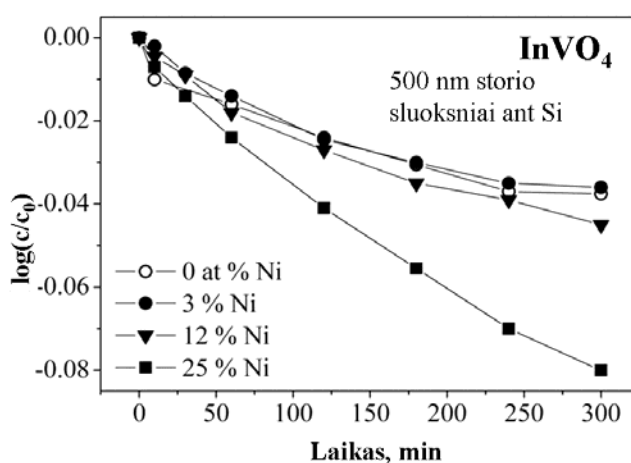


69 pav. Nikeliu legiruotų indžio vanadato sluoksnių, turinčių skirtingą Ni kiekį, Rentgeno difraktogramos. Paveiksluose nurodytas Ni kiekis sluoksniuose at. %, nustatytas EDS būdu. Tarpuose pateiktos tos pačios difraktogramos fragmentai siauresniame $2\theta = 32-34^\circ$ intervale, kuriame aiškiau matosi smailių poslinkis, didėjant



70 pav. Šviesos absorbcijos spektrai, išmatuoti nelegiruotoms ir Ni legiruotoms InVO_4 plėvelėms, nusodintoms ant stiklo padėklų. Stiklo absorbcija eliminuota.

legiruotai InVO₄ plėvelėms, nusodintoms ant stiklo padėklų. Matome, kad ~ 18 at. % Ni legiruotos plėvelės šviesos absorbcija, lyginant su nelegiruota plėvele, yra pasislinkusi į ilgesnių bangų pusę, t.y., apima ir didesnę dalį matomos šviesos spektro. Tai rodo, kad Ni legiruoto InVO₄ energetinių juostų struktūroje yra pokyčių, susiaurinančių energetinį tarpą ir leidžiančių tikėtis sluoksnio fotokatalitinio aktyvumo platesniame šviesos spektro intervale.

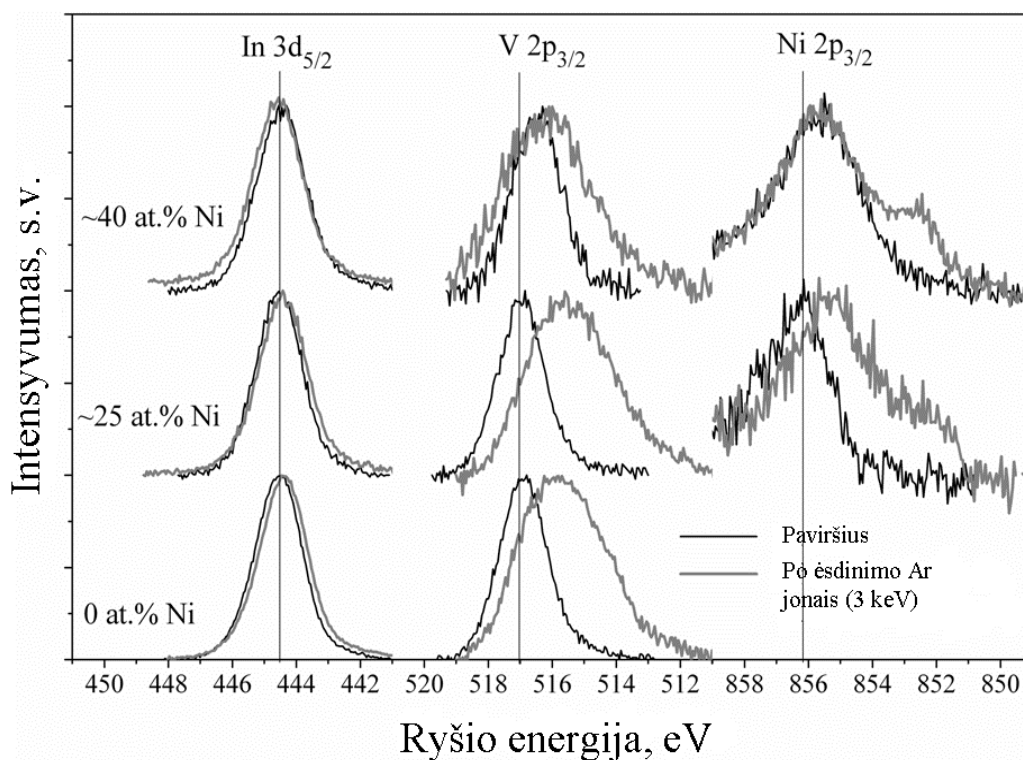


71 pav. Metileno mėlio fotodegradacijos kreivės, veikiant šviesa ($\lambda \sim 365$ nm), esant skirtingu Ni kiekiu legiruotoms InVO₄ plėvelėms ant Si padėklų. Plėvelių storis 500 nm. c/c_0 - metileno mėlio momentinės ir pradinės koncentracijų santykis tirpale.

Fotodegradacijos metodu buvo ištirtas trijų skirtingu Ni kiekiu legiruotų indžio vanadato sluoksnių fotokatalitinis aktyvumas, apšviečiant UV spinduliais ($\lambda \sim 365$ nm). Palyginimui ištirtas ir InVO₄ sluoksnio be Ni aktyvumas. Buvo tiriama metileno mėlio vandeninio tirpalo (10^{-5} M) spalvos degradavimas, veikiant šviesa ir esant fotokatalizatoriaus sluoksniui ant 1 cm² paviršiaus ploto Si padėklo. Tirpalas buvo maišomas magnetine maišykle ir sekamas šviesos absorbcijos (metileno mėlio koncentracijos tirpale) kitimas laike. Metileno mėlio koncentracijos kitimo priklausomybės laiko atžvilgiu, keturių skirtingų indžio vanadato sluoksnių atveju, pateiktos 71 paveiksle. Nelegiruotos InVO₄ plėvelės ir plėvelės, legiruotos 3 at. % nikelio, nepasižymėjo fotokatalitiniu aktyvumu, jų atveju kreivės beveik sutapo su metileno mėlio fotodegradacijos be katalizatoriaus kreive (paveiksle neparodyta). InVO₄ sluoksniai, legiruoti 12 at. % Ni, jau rodė nedidelį fotokatalitinį aktyvumą. Indžio vanadato sluoksnis, legiruotas ~ 25 at. % Ni, pasižymėjo akivaizdžiu fotokatalitiniu aktyvumu, kurį, atsižvelgiant į mažą paviršiaus plotą (~ 1 cm²), galima pavadinti dideliu. Deja, šių plėvelių fotokatalitinis aktyvumas veikiant matoma šviesa nebuvo ištirtas.

Dvi skirtingu Ni kiekiu legiruotos InVO₄ plėvelės ir viena nelegiruota buvo tirtos XPS metodu. In, V ir Ni smailių padėtys tirtų plėvelių XPS spektruose pateiktos

72 pav. XPS spektrai buvo išmatuoti ir plėvelių paviršiuje, ir po paviršiaus valymo bombarduojant Ar jonais (3 keV, 15 min). Paveiksle matome, kad In $3d_{5/2}$ smailės padėtis visų pavyzdžių spektruose beveik nepriklauso nuo Ni kiekio ir kinta siaurame ryšio energijų intervale (444,2-444,4 eV, tiek matuojant paviršiuje, tiek gylyje). Šios reikšmės kristaliniame InVO_4 atitinka In^{3+} oksidacijos laipsnį [84, 101]. Legiravimas 25 % nikelio beveik nepakeičia V $2p_{3/2}$ smailės padėties XPS spektruose, išmatuotuose sluoksniu paviršiuje (517,0-516,9 eV). Tokios ryšio energijos reikšmės parodo V^{5+} oksidacijos laipsnio dominavimą nelegiruotoje ir ~ 25 at. % Ni legiruotoje InVO_4 plėvelėje [84, 101]. Tuo tarpu, V $2p_{3/2}$ smailės poslinkis link žemesnių energijų (516,3 eV) sluoksniui, turinčiam ~ 40 at. % Ni, rodo, kad čia jau egzistuoja mišrus $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ oksidacijos laipsnis. Ši plėvelė buvo užauginta iš garų, tirinčių didelę Ni koncentraciją, taigi, gali būti, kad Ni iš dalies pakeičia ne tik In, bet ir V pozicijas InVO_4 struktūroje. Po sluoksnių paviršiaus šėdinimo Ar jonais, V $2p_{3/2}$ smailė visiems sluoksniams tampa platesnė ir pasislinkusi link žemesnių energijų, kas atitinka V oksidacijos laipsnio sumažėjimą iki V^{3+} ir V^{2+} . Mažesniu laipsniu legiruotos plėvelės Ni $2p_{3/2}$ smailės padėtis (856,2 eV) atitinka Ni^{3+} oksidacijos



72 pav. XPS spektrai nelegiruotai ir skirtingu Ni kiekiu legiruotoms InVO_4 plėvelėms. Spektrai buvo išmatuoti plėvelių paviršiuje (juodos kreivės) ir gylyje, po šėdinimo Ar jonais (pilkos kreivės).

laipsnio jonams, kurie keičia In^{3+} pozicijas InVO_4 gardelėje [102]. Plėvelės, turinčios daug nikelio (~ 40 at. %), XPS spektre Ni $2p_{3/2}$ smailė pasislenka link žemesnių energijų (855,6 eV), o tai jau parodo mišraus $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ oksidacijos laipsnio egzistavimą. Šios plėvelės Rentgeno difraktogramoje buvo nustatytos priemaišinės NiO fazės smailės. Po sluoksnio paviršiaus bombardavimo Ar jonais, XPS spektre atsiranda Ni $2p_{3/2}$ smailės „petys“, atitinkantis Ni^0 būvį. V $2p_{3/2}$ ir Ni $2p_{3/2}$ smailių poslinkis link žemesnių energijų po bombardavimo Ar jonais gali rodyti žemesnių oksidacijos laipsnių egzistavimą sluoksnio gylyje. Tačiau tai gali būti tiesiog bombardavimo didelės energijos Ar jonais padarinys [102, 103]. XPS analize nustatyta, kad sluoksnių paviršiuje yra 12-15 at. %, o gylyje (po bombardavimo Ar jonais) tik 2-3 at. % anglies. Toks rezultatas demonstruoja mažą InVO_4 plėvelių, užaugintų anglies turtingoje aplinkoje (metaloorganinių junginių ir tirpiklio garai, esant atmosferos slėgiui), užteršimą anglimi.

Apibendrinant XPS rezultatus, juos sunku susieti su nustatytu Ni legiruotų (~25 at. %) InVO_4 sluoksnių fotokatalitiniu aktyvumu, lyginant su nelegiruotais sluoksniais. Tačiau XPS tyrimai dar kartą patvirtina, kad $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_4$ struktūra išlieka stabili iki $x \approx 0,5$. Didesnis Ni kiekis sluoksnyje jau keičia ir XPS spektrus.

3.3.5.2. Ni legiruoti InTaO_4 sluoksniai

Panašiai, kaip ir InVO_4 atveju, buvo ištirtos InTaO_4 sluoksnių legiravimo Ni galimybės, naudojant $\text{Ni}(\text{thd})_2$ junginį, kurio tam tikras kiekis buvo ištirpinamas sausame monoglime kartu su $\text{In}(\text{thd})_3$ ir $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{acac})$. Kadangi InTaO_4 sluoksniai aerolių pirolizės metodu gali būti gaunami tik ex-situ, panašiai sintetiname ir nikelio legiruotus InTaO_4 sluoksnius: nusodinama esant 500 °C temperatūrai, po to sluoksnis atskirai atkaitinamas 1 h argone, esant 800 °C temperatūrai.

Pradžioje buvo nusodinta sluoksnių serija, keičiant $\text{Ni}(\text{thd})_2$ koncentraciją tirpale nuo 0,0005 M iki 0,004 M, tuo tarpu, $\text{In}(\text{thd})_3$ ir $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{acac})$ junginių koncentracijas išlaikant pastoviomis. Pastarosios pasirinktos tokios, kurioms esant mums pavyko gauti gryną InTaO_4 fazę sluoksnyje (0,0115 M ir 0,0085 M, atitinkamai). Tai yra, InTaO_4 legiravimui nikelio pradžioje buvo pasirinkta ta pati strategija, kaip ir InVO_4 legiravimo atveju: In/Ta santykį tirpale pasirenkame

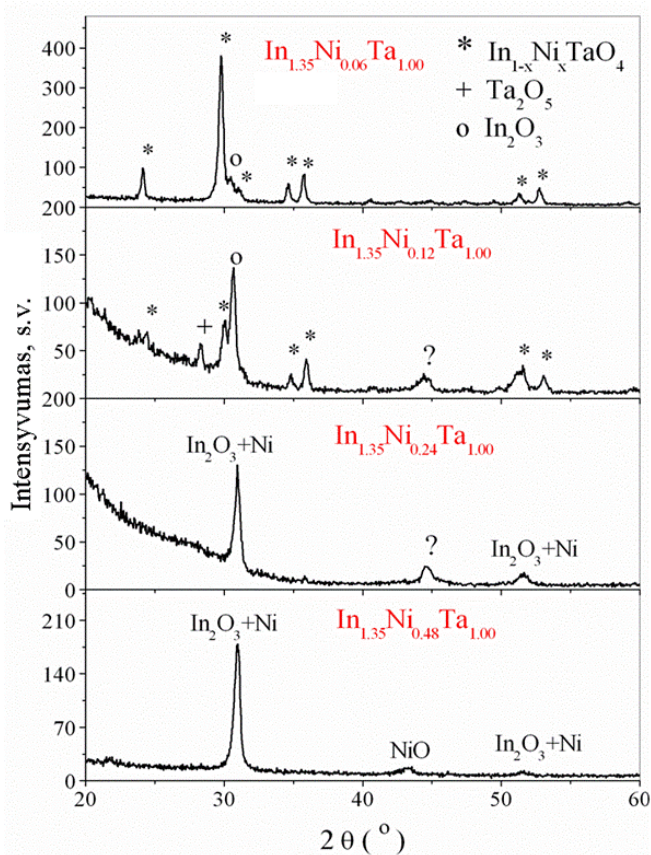
optimalų InTaO_4 gavimui ir laikome pastoviu, o Ni kiekį tirpale keičiame. Elementų kiekį normalizavus pagal Ta, jų sanykis šitos serijos tirpaluose buvo $\text{In}_{1,35}\text{Ni}_{0,06}\text{Ta}_{1,00}$.

Šios serijos sluoksnių Rentgeno difraktogramos pateiktos 73 paveiksle. Esant mažiausiai Ni koncentracijai, sluoksniuose susiformuoja $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ ir In_2O_3 fazių mišinys. Padidinus Ni kiekį tirpale, sluoksnyje padidėja In_2O_3 ir susidaro nedaug Ta_2O_5 .

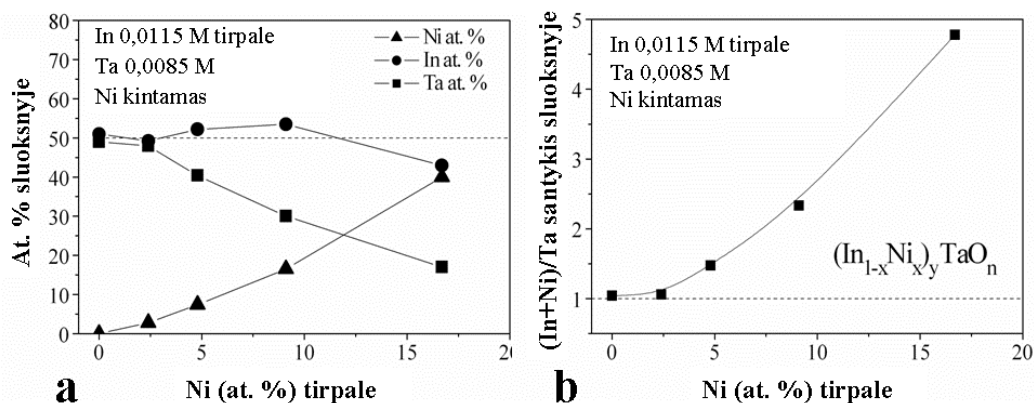
Toliau didinant Ni kiekį, sluoksnių Rentgeno difraktogramose nebematyti indžio tantalato smailių, yra tiksliai Ni legiruoto In_2O_3 ir NiO smailės. Tai rodytų, kad didinant Ni kiekį ir nemažinant In kiekio tirpale, indžio perteklius įeina į sluoksnį. Dalis jo yra InTaO_4 struktūroje, o perteklius segreguoja In_2O_3 formoje. Tirpale esant daug Ni (paskutiniai du sluoksniai), indžio tantalatas sluoksnyje nebesusidaro. Dalis Ni šiuose sluoksniuose

egzistuoja kieto tirpalo indžio okside formoje, dalis išsikristalina į NiO, o sluoksnyje esantis tantalato oksidas lieka neišsikristalinęs, todėl jo nesimato rentgenogramose.

Rentgenodifrakcinių sluoksnių tyrimų rezultatai neblogai derinasi su sluoksnių EDS analizės rezultatais, pateiktais 74 paveiksle. 74 a pav. matome, kad didinant Ni kiekį tirpale, jo kiekis sluoksnyje didėja. Tuo tarpu, In kiekis sluoksnyje kinta nežymiai ir išlieka apie 50 at. %. Tik sluoksnyje, gautame naudojant didžiausią Ni kiekį tirpale, In kiekis jau sumažėja. Tantalato kiekis sluoksniuose



73 pav. In-Ni-Ta-O sluoksnių, nusodintų esant skirtingam Ni kiekiui tirpale, Rentgeno difraktogramos. Nusodinimo temperatūra 500 °C, atkaitinta 1 h argone esant 800 °C.



74 pav. In-Ni-Ta-O sluoksnių sudėties priklausomybė nuo nikelio kiekio pradiniam tirpale. In ir Ta koncentracijos tirpale pastovios, Ni-kintama. a) sluoksnių sudėties kitimas atominiais procentais. b) santykio (In+Ni)/Ta kitimas sluoksnyje priklausomai nuo nikelio kiekio pradiniam tirpale. Nusodinimo temperatūra 500 °C, atkaitinta 1 h argone, esant 800 °C temperatūrai..

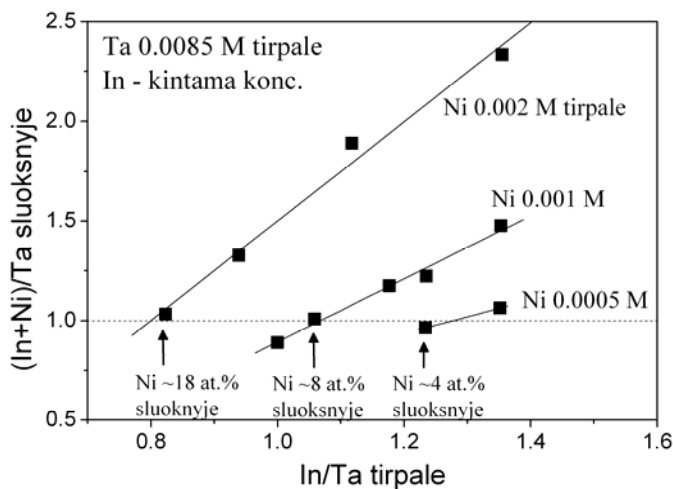
sparčiai mažėja, didėjant Ni kiekiui tirpale. Stechiometriniame $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ junginyje (In+Ni)/Ta santykis turi būti lygus 1. Tačiau 74b paveiksle matome, kad šis santykis artimas vienetui tik sluoksnyje be Ni ($x = 0$) ir sluoksnyje, gautame su mažiausiu Ni kiekiu tirpale ($x = 0,06$ arba 2,5 at. % Ni tirpale). Šie du sluoksniai turi gryną (60 pav.) arba dominuojančią (73 pav.) monoklininio indžio tantalato fazę. Galima manyti, kad pastarajame sluoksnyje Ni jonai pakeičia dalį In jonų InTaO_4 gardelėje, o atsiradęs In perteklius išsikristalina (segreguoja) In_2O_3 formoje. Paveiksle 73b matome, kad toliau didinant Ni kiekį tirpale, (In+Ni)/Ta santykis sluoksnyje sparčiai didėja. Tai lemia, kad paskutiniuose sluoksniuose, kaip rodo Rentgeno difrakciniai tyrimai, Ni legiruotas InTaO_4 išvis nebesusidaro, vietoj jo susiformuoja kitos fazės. Literatūroje galima rasti duomenų, kad $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ junginio struktūra yra stabili, kai $x \leq 0,15$, o kai $x > 0,2$, struktūra visiškai suyra ir susidaro kitos fazės [67].

Atlikti tyrimai rodo, kad esant pastoviam In/Ta santykiui tirpale ir didinant Ni kiekį tirpale, nepavyksta padidinti Ni kiekio InTaO_4 sluoksnyje, tuo pačiu išlaikant $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ struktūrą. Pvz., to pakako $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_4$ atveju, kur kristalinės struktūros formavimasis vyko *in-situ* iš garų fazės, esant 600 °C, galimai veikiant tam tikram savireguliacijos mechanizmui, leidžiančiam išlaikyti (In+Ni)/V santykį sluoksnyje artimą stochiometriniam, nors (In+Ni)/V santykis tirpale didėja. $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ struktūra formuojama *ex-situ*, auginant sluoksnį iš garų, esant žemai 500 °C temperatūrai ir iškristalinant amorfinį sluoksnį atkaitinus esant aukštai temperatūrai. Čia, didėjant (In+Ni)/Ta santykiui tirpale, jis didėja ir sluoksnyje. Tokiu atveju,

didinant Ni kiekį tirpale, tirpale turi būti mažinamas In kiekis. Tai yra, tirpale kiekvienam Ni kiekiui turi būti parinktas tinkamas In/Ta santykis, norint gauti stochiometrinį (In+Ni)/Ta santykį sluoksnyje ir išlaikyti indžio tantalato struktūrą.

Siekiant parinkti tinkamą In koncentraciją tirpaluose su padidintu Ni kiekiu, buvo nusodintos 3 serijos sluoksnių, mažinant In koncentraciją tirpale nuo optimalios nelegiruotam InTaO₄ gauti, o Ta ir Ni koncentracijas išlaikant pastoviomis. Pirmoje serijoje Ni koncentracija buvo 0,0005 M, antroje 0,001 M, trečioje 0,002 M, o Ta koncentracija visose serijose buvo 0,0085 M. Elementų santykiai tirpaluose kito In_{1,35-1,23}Ni_{0,06}Ta_{1,00}, In_{1,35-1,00}Ni_{0,12}Ta_{1,00} ir In_{1,35-0,082}Ni_{0,24}Ta_{1,00} intervaluose, atitinkamai. Sluoksniai po nusodinimo buvo atkaitinti 1 h argone, esant 800 °C temperatūrai.

Šių serijų sluoksnių EDS analizės rezultatai pateikti 75 paveiksle. Jie rodo, kaip kinta (In+Ni)/Ta santykis sluoksnyje priklausomai nuo In/Ta santykio tirpale, esant tirpale skirtingoms Ni koncentracijoms. Matome, kad esant skirtingiems Ni kiekiam tirpale, artimiausias stochiometriniam (In+Ni)/Ta santykis sluoksnyje gaunamas, esant skirtingam In/Ta



75 pav. (In+Ni)/Ta santykio sluoksnyje kitimas priklausomai nuo In/Ta santykio tirpale, esant skirtingoms Ni koncentracijoms tirpale. Ta koncentracija tirpale pastovi (0,0085 M), In kintama. Sluoksniai atkaitinti argone esant 800 °C.

santykiui tirpale: 1,23, kai Ni = 0,0005 M; 1,06, kai Ni = 0,001 M ir 0,82, kai Ni = 0,002 M. Esant tokiems In/Ta santykiams ir Ni kiekiam tirpale, sluoksniuose randama ~ 4, ~ 8 ir ~ 18 at. % Ni, o tai formulėje In_{1-x}Ni_xTaO₄ atitinka x-so reikšmes: ~ 0,08, ~ 0,16 ir ~ 0,36.

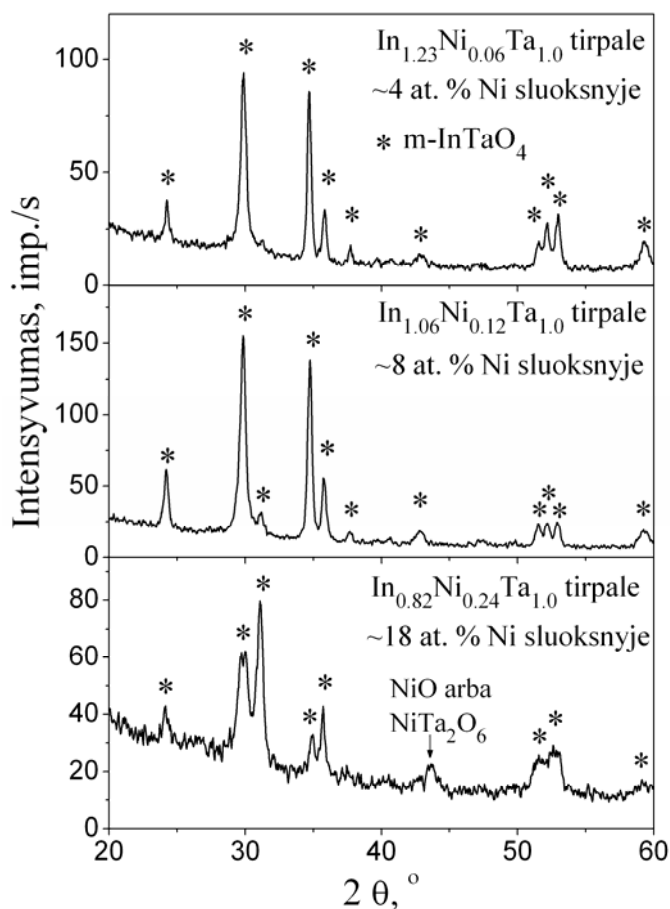
Šių trijų „stochiometrinių“ kiekvienos serijos In_{1-x}Ni_xTaO₄ sluoksnių Rentgeno difraktogramos yra pateiktos 76 paveiksle. Matome, kad sluoksniuose su mažesniu Ni kiekiu (4 ir 8 at. %) turime gryną gerai išsikristalinusią monoklininio indžio tantalato fazę. Tuo tarpu sluoksnio su didžiausiu Ni kiekiu (18 % arba x ~

0,36) difraktogramoje, šalia dominuojančių monoklininės fazės smailių, matosi ir priemaišinės fazės smailės, kurios gali priklausyti NiTa_2O_6 (arba NiO ?). Tai yra, mūsų pastangos įvesti į indžio tantalato struktūrą daug nikelio ir išlaikyti $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ struktūrą stabilia nebuvo labai sėkmingos. Kiti autoriai [4] taip pat nustatė priemaišinės NiTa_2O_6 fazės atsiradimą $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ keramikoje, kai Ni kiekis joje padidinamas iki $x > 0,2$, ir tos fazės kiekis greitai didėjo, įvedant vis daugiau Ni. Autoriai tai pagrindė

$\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ struktūros stabilumo sumažėjimu, kai Ni kiekis tampa didesnis už $x = 0,2$. Tuo tarpu, $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_4$ atveju mums pavyko gauti stabilios struktūros sluoksnius ir esant didesniems Ni kiekiams (3.3.5.1 skyrius).

Deja, Ni legiruotoms InTaO_4 plėvelėms nenustatėme fotokatalitinio aktyvumo metileno mėlio fotodegradacijos reakcijoje, net naudojant UV šviesą. Tai rodytų, kad Ni legiruotų InTaO_4 plėvelių fotokatalitiniam aktyvumui pasireikšti, matyt, nepakanka vien grynos kristalinės fazės buvimo sluoksnyje, svarbiais faktoriais gali būti ir sluoksnių morfologija, storis, kokatalizatorių įtaka ir kiti faktoriai. Tokie tyrimai nebuvo atlikti mūsų darbe, tačiau ateityje tai gali tapti tema naujai disertacijai.

Apibendrinat mūsų rezultatus, galima būtų pasakyti, kad aerozolių pirolizės metodas yra perspektyvesnis InMO_4 ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) sluoksniams gauti, negu



76 pav. Stechiometrinių InTaO_4 sluoksnių, legiruotų skirtingais Ni kiekiais, Rentgeno difraktogramos. Sluoksniai atkaitinti argone esant 800°C . Monoklininės InTaO_4 fazės smailės pažymėtos žvaigždute.

MOCVD. Kalbant apie rezultatų naujumą, reikėtų atkreipti dėmesį, kad kristaliniai grynafaziai InTaO_4 ir $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$, taip pat $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_4$ sluoksniai buvo nusodinti išvis pirmą kartą. InNbO_4 ir InVO_4 sluoksniai buvo pirmą kartą nusodinti aerozolių pirolizės metodu, iš cheminių garų fazės. Iki šiol buvo paskelbti tik keli darbai apie InNbO_4 ir InVO_4 sluoksnių sintezę naudojant žymiai ilgesnį zolių-gelių metodą (*ex-situ*). Be to, mes pirmą kartą pademonstravome $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_4$ sluoksnių fotokatalitinį aktyvumą. Nepaisant to, kad fotokatalitinis aktyvumas nenustatytas aerozolių pirolizės metodu nusodintuose InTaO_4 ir Ni-legiruotuose InTaO_4 sluoksniuose, gauti rezultatai apie InMO_4 ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) sluoksnių sintezės galimybes paprastu aerozolių pirolizės metodu turėtų pasitarnauti kitiems mokslininkams, dirbantiems ne tik fotokatalizės srityje, bet ir kitose šių sluoksnių galimų pritaikymų srityse.

Reikėtų paminėti, kad nors ir gavome grynafazius InNbO_4 sluoksnius, tačiau jų legiruoti nikelio nepavyko, naudojant tiek *in-situ*, tiek *ex-situ* sintezę. Pridėjus net nedidelį $\text{Ni}(\text{thd})_2$ kiekį (0,0005 M) į tirpalą, sluoksniuose gaudavome ne $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{NbO}_4$, bet įvairių fazių mišinį, kas rodytų mažą struktūros patvarumą, įvedus į ją nikelio.

IŠVADOS

1. Pirmą kartą ištirtos Cd_2SnO_4 sluoksnių nusodinimo galimybės, panaudojant paprastą aerolių pirolizės metodą. Aerolių pirolizės metodu, tinkamai parinkus sąlygas, gali būti gautos grynafazės kristalinės Cd_2SnO_4 plėvelės, laidžios elektros srovei ir optiškai skaidrios.
2. Elektrocheminio impedanso spektroskopijos ir ciklinės voltamperometrijos metodais ištirtos Cd_2SnO_4 sluoksnių elektrocheminės savybės. Nustatyta, kad aerolių pirolizės būdu nusodintiems sluoksniams būdinga didesnė krūvininkų koncentracija ir didesni elektronų pernašos greičiai paprastose redokso sistemose, lyginant su zolių-gelių metodu gautais sluoksniais. Tačiau, tiriant elektrokatalitinį aktyvumą redokso baltymo Citochromo C sistemoje, nebuvo stebėta ryškesnių redokso proceso srovių, matyt todėl, kad buvo naudotas neišgrynintas baltymas.
3. Lyginant su zolių-gelių ar kitais cheminiais nusodinimo metodais iš tirpalų, aerolių pirolizės metodas leidžia ne tik gauti geresnių elektrocheminių savybių Cd_2SnO_4 sluoksnius, bet ir tai pasiekti *in-situ* esant žemai temperatūrai (400 °C). Tai suteikia papildomą pranašumą aerolių pirolizės metodui, nes gali būti panaudoti žemos lydymosi temperatūros padėklai.
4. Pirmą kartą ištirtos potencialių fotokatalizatorių InTaO_4 ir nikelio legiruotų InTaO_4 sluoksnių nusodinimo galimybės iš garų fazės, panaudojant žemo slėgio MOCVD metodą. Parinkus sąlygas, pavyko gauti sluoksnius, turinčius kristalinį InTaO_4 ir nikelio legiruotą InTaO_4 , tačiau sluoksniai nebuvo grynafaziai, turėjo nemažai kitų fazių priemaišų. Nepaisant priemaišinių fazių buvimo, vandens kontaktinio kampo matavimo metodu buvo nustatytas žymus sluoksnių hidrofiliškumo padidėjimas, apšvietus matoma ir UV šviesa, o tai netiesiogiai rodo galimą šių sluoksnių fotokatalitinį aktyvumą.
5. Sistemingai ištirtos potencialių fotokatalizatorių InMO_4 ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) ir jų nikelio legiruotų darinių sluoksnių nusodinimo galimybės, panaudojant aerolių pirolizės metodą, ištirta įvairių nusodinimo sąlygų įtaka tiek paprastų, tiek kompleksinių oksidų sluoksnių kristališkumui, elementinei ir fazinei sudėčiai.
6. InTaO_4 sluoksniai aerolių pirolizės būdu negali būti gauti *in-situ*, tačiau jie gali būti susintetinti dviem etapais, pradžioje nusodinant amorfinį sluoksnį esant 500 °C temperatūrai ir po to jį atkaitinant 1 h argone arba ore, esant 800 °C temperatūrai. Grynafaziai kristaliniai monoklininio InTaO_4 sluoksniai gali būti

- gauti tik tinkamai parinkus tirpalo sudėtį. Grynafaziai InTaO_4 sluoksniai išvis buvo gauti pirmą kartą.
7. InNbO_4 sluoksniai aerozolių pirolizės metodu gali būti gauti tiek *ex-situ*, tiek *in-situ* keliu, parinkus tinkamas tirpalo sudėtis ir nusodinimo bei atkaitinimo temperatūras. Naudojant žemą nusodinimo temperatūrą (400 °C), gaunasi amorfiniai sluoksniai, tačiau jie išsikristalina, atkaitinus juos 1 h argone, esant 800 °C temperatūrai. Naudojant aukštesnę nusodinimo temperatūrą (500-600 °C), kristaliniai grynafaziai monoklininio InNbO_4 sluoksniai gali būti gauti *in-situ*. InNbO_4 sluoksniai iš cheminių garų fazės buvo gauti pirmą kartą.
 8. InVO_4 sluoksniai aerozolių pirolizės būdu gali būti susintetinti panašiai, kaip InNbO_4 , t.y., tiek *ex-situ*, tiek *in-situ* keliu, parinkus tinkamas tirpalo sudėtis ir nusodinimo bei atkaitinimo temperatūras. Pirmu atveju, gryna ortorombinė fazė susidaro, kai nusodinti esant 400 °C sluoksniai atkaitinami 1 h argone esant 800 °C. Esant aukštesnei nusodinimo temperatūrai (500-600 °C) kristaliniai grynafaziai InVO_4 sluoksniai susidaro be papildomo atkaitinimo. Tačiau, esant 500 °C išsikristalina monoklininė, o esant 600 °C - ortorombinė InVO_4 fazė. InVO_4 sluoksniai iš cheminių garų fazės buvo gauti pirmą kartą.
 9. Aerozolių pirolizės būdu grynafaziai nikelio legiruoti ortorombinio InVO_4 sluoksniai gali būti gaunami *in-situ* esant 600 °C nusodinimo temperatūrai, parinkus tinkamą tirpalo sudėtį. $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_4$ struktūra išlieka stabili, legiravus nikelio iki $x \approx 0,5$. Gauti nikelio legiruotus InTaO_4 sluoksnius yra sunkiau, iš esmės todėl, kad tenka naudoti *ex-situ* sintezės kelią (nusodinimas - 400 °C, atkaitinimas - 800 °C). Kiekvienam InTaO_4 legiravimo nikelio laipsniui turi būti parinktas tinkamas In/Ta santykis tirpale. Buvo gauti grynafaziai $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ sluoksniai, kuriuose $x \approx 0,08$ ir $x \approx 0,16$. Padidinus x iki $\sim 0,36$, sluoksniuose jau atsiranda priemaišinė NiTa_2O_6 fazė. Aerozolių pirolizės būdu nepavyko gauti nikelio legiruotų InNbO_4 sluoksnių. Grynafaziai nikelio legiruoti InVO_4 ir InTaO_4 sluoksniai išvis gauti pirmą kartą.
 10. Tarp visų aerozolių pirolizės metodu susintetintų nelegiruotų ir nikelio legiruotų InMO_4 (M = V, Nb, Ta) sluoksnių žymus fotokatalitinis aktyvumas apšvietus šviesa buvo nustatytas tik $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_4$ sluoksniams, kuriuose $\approx 0,5$. Tai rodo, kad norint gauti fotokatalizinį aktyvumą, nepakanka susintetinti grynafazius kristalinius InMO_4 (M = V, Nb, Ta) sluoksnius, legiruotus kitais pereinamųjų

metalu jonais. Svarbiais gali būti ir kiti faktoriai (sluoksnio morfologija, storis, kokatalizatorių įtaka ir kt.), kurie turėtų būti ištirti ateityje.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. G. Valincius, V. Reipa, V. Vilker, J. T. Woodward, M. Vaudin. *Journal of Electrochemical Society* 148 (2001) 341.
2. G. Valincius, V. Reipa, M. P. Mayhew, V. L. Vilker. *Electrochemistry Communications* 4 (2002) 314.
3. A. Fujishima, K. Honda. *Nature* 238 (1972) 37.
4. Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa. *Nature* 414 (2001) 625.
5. J. Ye, Z. Zou, H. Arakawa, M. Oshikiri, M. Shimoda, A. Matsushita, T. Shishido. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 79.
6. R. Mamazza, L. Morel, Ch. S. Ferekides. *Thin Solid Films* 484 (2005) 26.
7. A. W. Metz, M. A. Lane, C. R. Kannewurf, K. R. Poeppelmeier, T. J. Marks. *Chemical Vapour Deposition* 10 (2004) 297.
8. B. J. Ingram, G. B. Gonzalez, D. R. Kammler, M. I. Bertoni, T. O. Mason. *Journal of Electroceramics* 13 (2004) 167.
9. D. L. Young, M. Contreras, M. Romero, S. Asher, C. Perkins, T. Gessert, J. Keane, T. J. Coutts, R. Noufi. 3 rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. Osaka, Japan (2008).
10. W. Wohlmuth, I. Adesida. *Thin Solid Films* 479 (2005) 223.
11. S. M. Morrison. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. Plenum Press, New York (1984) 212.
12. N. Sato. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. Elsevier, Amsterdam (1998) 400.
13. B. Pettinger, H.R. Schoppel, H. Gerischer. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78 (1974) 450.

14. R. G. Gordon. *Materials Research Society Bulletin* 25 (2000) 52.
15. T. Minami. *Materials Research Society Bulletin* 25 (2000) 38.
16. C. H. Bhosale, A. V. Kambale, A. V. Kokate, K. Y. Rajpure. *Materials Science and Engineering B* 122 (2005) 67.
17. J. R. Babcock, A. Wang, A. W. Metz, N. L. Edleman, M. V. Metz, M. A. Lane,
C. R. Kannewurf, T. J. Marks. *Chemical Vapour Deposition* 7 (2001) 239.
18. D. R. Kammler, T. O. Mason. *Chemistry of Materials* 12 (2000) 1954.
19. T. J. Coutts, D. L. Young, X. Li, W. P. Mulligan, X. Wu. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 18 (2000) 2646.
20. Y. Tang, Y. Jiang, Z. Jia, B. Li, L. Luo, L. Xu. *Inorganic Chemistry* 45 (2006) 10774.
21. S. B. Zhang, S. H. Wei. *Applied Physics Letters* 80 (2002) 1376.
22. X. Wu, W. P. Mulligan, T. J. Coutts. *Thin Solid Films* 286 (1996) 274.
23. X. Wu. *Solar Energy* 77 (2004) 803.
24. M. Yan, M. Lane, C. R. Kannewurf, R. P. H. Chang. *Applied Physics Letters* 78 (2001) 2342.
25. R. K. Gupta, K. Ghosh, R. Patel, P. K. Kahol. *Applied Surface Science* 255 (2009) 6252.
26. M. D. Uplane, P. N. Kshirsagar, B. J. Lokhande, C. H. Bhosale. *Materials Chemistry and Physics* 64 (2000) 75.
27. E. J. J. Martin, M. Yan, M. Lane, J. Ireland, C.R. Kannewurf, R.P.H. Chang. *Thin Solid Films* 461 (2004) 309.
28. Y. Dou, R. G. Egdell. *Physical Review B* 53 (1996) 15405.
29. W.L. Wang, K.J. Liao, C.Z. Cai, G.B. Liu, Y. Ma. *Surface and Coatings Technology* 167 (2003) 284.
30. X. Wu, T. J. Coutts, W. P. Mulligan. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 15 (1997) 1057.

31. A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, A. Mori, M. Okuda. *Thin Solid Films* 411 (2002) 23.
32. H. Enoki, T. Satoh, J. Echigoya. *Physica Status Solidi a* 126 (1991) 163.
33. X. Li, T. A. Gessert, T. Coutts. *Applied Surface Science* 223 (2004) 138.
34. A. J. Nozik. *Physical Review B* 6 (1972) 453.
35. A. J. Smith. *Acta Crystallographica* 13 (1960) 749.
36. G. Haacke, W. E. Mealmaker, L. A. Siegel. *Thin Solid Films* 55 (1978) 67.
37. G. Haacke. *Applied Physics Letters* 30 (1977) 380.
38. D. Hall. *Journal of The Electrochemical Society* 124 (1977) 804.
39. D. Hall. *Journal of The Electrochemical Society* 127 (1980) 308.
40. T. Hashemi, F. Golestani-Fard, J. Avanesian. D. Hall. *Journal of The Electrochemical Society* 134 (1987) 1591.
41. Y. Dou, R. G. Egdell. *Surface Science* 372 (1997) 289.
42. C. M. Cardile, M. E. Bowden, A. J. Koplick, R. G. Buckley. *Thin Solid Films* 186 (1990) 11.
43. L. A. Siegel. *Journal of Applied Crystallography* 11 (1978) 284.
44. S. H. Wei, S. B. Zhang. *Physical Review B* 63 (2001) 45112.
45. D. R. Kammler, T. O. Mason, D. L. Young, T. J. Coutts. *Journal of Applied Physics* 90 (2001) 3263.
46. T. Stapinski, E. Leja, T. Pisarkiewitz. *Journal of Physics D: Applied Physics* 17 (1984) 407.
47. L.R. de León-Gutiérrez, J.J. Cayente-Romero, J.M. Peza-Tapia, E. Barrera-Calva, J.C. Martínez-Flores, M. Ortega-López. *Materials Letters* 60 (2006) 3866.
48. C. M. Ronconi, O. L. Alves, R. E. Bruns. *Thin Solid Films* 517 (2009) 2886.

49. V. Krishnakumar, K. Ramamurthi, R. Kumaravel, K. Santhakumar. *Current Applied Physics* 9 (2009) 467.
50. V. Reipa, M. P. Mayhew, V. L. Vilker. *The Proceedings of the National Academy of Sciences of USA* 94 (1997) 13554.
51. H. A. O. Hill. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 189 (1985) 229.
52. I. Taniguchi. *Interface* 6 (1997) 34.
53. A. Kudo, K. Ueda, H. Kato, I. Mikami. *Catalysis Letters* 53 (1998) 229.
54. A. Kudo, I. Mikami. *Chemistry Letters* 27 (1998) 1027.
55. A. Kudo. *Catalysis Surveys from Asia* 7 (2003) 31.
56. A. Mills, S. L. Hunter. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 108 (1999) 1.
57. Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa. *Chemical Physics Letters* 332 (2000) 271.
58. Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa. *Materials Research Bulletin* 36 (2001) 1185.
59. H. Chang, K. Kong, Y. S. Choi, E. In, Y. Choi, J. O. Baeg, S. J. Moon. *Chemical Physics Letters* 398 (2004) 449.
60. J. Ye, Z. Zou, M. Oshikiri, A. Matsushita, M. Shimoda, M. Imai, T. Shishido. *Chemical Physics Letters* 356 (2002) 221.
61. M. Oshikiri, M. Boero, J. Ye, Z. Zou, G. Kido. *Journal of Chemical Physics* 117 (2002) 7313.
62. Z. Zou, H. Arakawa. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158 (2003) 145.
63. H. Y. Lin, Y. F. Chen, Y. W. Chen. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 86.
64. J. Xu, T. Emge, V. K. Ramanujachary, P. Hohn, M. Greenblatt. *Journal of Solid State Chemistry* 125 (1996) 192.
65. A. Kudo, H. Kato, S. Nakagawa. *Journal Physical Chemistry B* 104 (2000) 571.

66. J. Ye, Z. Zou. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 266.
67. Z. Zou, J. Ye, A. Arakawa. *Journal of Materials Research* 17 (2002) 1419.
68. Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa. *Catalysis Letters* 75 (2001) 209 .
69. A. L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates. *Chemical Reviews* 95 (1995) 735.
70. K. Domen, A. Kudo, T. Onishi. *Journal of Catalysis* 102 (1986) 92.
71. A. Kudo, K. Sayama, A. Tanaka, K. Asakura, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi. *Journal of Catalysis* 120 (1989) 337.
72. Z. Zou, J. Ye, A. Arakawa. *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 13098.
73. H. Kato, K. Asakura, A. Kudo. *Journal of American Chemical Society* 125 (2003) 3082.
74. M. Hara, T. Takata, J. N. Kondo, K. Domen. *Catalysis Today* 90 (2004) 313.
75. I. Justicia, P. Ordejón, G. Canto, J. L. Mozos, J. Fraxedas, G. A. Battiston, R. Gerbasi, A. Figueras. *Advanced Materials* 14 (2002) 1399.
76. H. Chang, K. Kong, Y.S. Choi, E. In, Y. Choi, J. Baeg, S. Moon. *Chemical Physics Letters* 398 (2004) 449.
77. K. Domen, M. Hara, J. N. Kondo, T. Tanaka. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 73 (2000) 1307.
78. S. Matsushima, K. Obata, H. Nakamura, M. Arai, K. Kobayashi. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 2417.
79. L.X. Xu, L.X. Sang, C.F. Ma, Y. Lu, F. Wang, Q. Li, H. Dai, H. He, J. Sun. *Chinese Journal of Catalysis* 27 (2006) 100.
80. H. Chang, K. Kong, Y.S. Choi, Y. Choi, J. Baeg, S. Moon. *Comptes Rendus Chimie* 9 (2006) 841.
81. L.W. Zhang, H.B. Fu, C. Zhang, Y.F. Zhu. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 804.

82. H. Fang, M. Xu, L. Ge, Z. He. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 16 (2006) 373.
83. L. Chen, Y. Liu, Z. Lu, D. Zeng. Journal of Colloid and Interface Science 295 (2006) 440.
84. S. C. Zhang, C. Zhang, H. P. Yang, Y. Zhu. Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 873.
85. H. Irie, K. Hashimoto. Journal of the American Ceramic Society 88 (2005) 3137.
86. Y. Matsumoto, U. Unal, N. N. Tanaka, A. Kudo, H. Kato. Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 4205.
87. L. Zhang, I. Djerdj, M. Cao, M. Antonietti, M. Niederberger. Advanced Materials 19 (2007) 2083.
88. T. Kako, J. Ye. Langmuir 23 (2007) 1924.
89. H. Kawakami, K. Maki. Vacuum 82 (2008) 95.
90. B. Orel, A. Š. Vuk, U. O. Krašovec, G. Dražič. Electrochimica Acta 46 (2001) 2059.
91. F. Artuso, F. Decker, A. Krasilnikova, M. Liberatore, A. Lourenco, E. Masetti, A. Pennisi, F. Simone. Chemistry of Materials 14 (2002) 636.
92. J. P. Senateur, F. Weiss, O. Thomas, R. Madar, A. Abrutis. Patent No FR2707671 (1993), patent Europe EP 730671 (1994), patent USA US 945162 (1999).
93. J. P. Senateur, C. Dubourdieu, V. Galindo, F. Weiss, A. Abrutis "Application of Pulsed Injection MOCVD for the Deposition of Oxide Single Layers and Superlattices. In Inovative processing of films and nanocrystalline powders, Ed. Kwang - Leong Choy, Imperial College Press, London, UK, 2002, p.71-105. ISBN 1-86094-316-0.
94. A. Abrutis, C. Jimenez. MOCVD "Digital" Growth of High-Tc Superconductors, Related Heterostructures and Superlattices. In: Recent

Developments in Superconductivity Research, Ed. Barry P. Martins, Nova Publishers, USA, 2006, p. 133-199. ISBN: 1-60021-462-2.

95. J. L. Deschanvres, F. Cellter, G. Delabouglise, M. Labeau, M. Langlet, J. C. Joubert. *Journal of Physics* 50 (1989) 695.
96. D. F. Ollis. *Topics in Catalysis* 35 (2005) 217.
97. C. Ranconi, O. L. Alves. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 374 (2002) 275.
98. T. Furusaki, S. Azuma, J. Takahashi, K. Kodaira. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 103 (1995) 653.
99. R. A. Batchelor, A. Hamnett, in: J. O. M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 22, Plenum Press, New York, 1992, p. 265.
100. R. S. Nicholson. *Analytical Chemistry* 37 (1965) 1351.
101. N. Cimino, F. Artuso, F. Decker, B. Orel, A.S. Vuk, R. Zanoni. *Solid State Ionics* 165 (2003) 89.
102. B. A. Reguig, M. Regragu, M. Morsli, A. Khelil, M. Addou, J. C. Bernede. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 1381.
103. G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Marin, R. De Gryse. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 135 (2004) 167.