

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
VALSTYBINIS MOKSLINIŲ TYRIMŲ INSTITUTAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Audrius PAŠIŠKEVIČIUS

VANADŽIO OKSIDINIŲ JUNGINIŲ
SINTEZĖ IR TYRIMAS
RENTGENO FOTOELEKTRONŲ
SPEKTROSKOPIJOS METODU

DAKTARO DISERTACIJA

FIZINIAI MOKSLAI,
FIZIKA (02P),
KONDENSUOTOS MEDŽIAGOS: ELEKTRONINĖ STRUKTŪRA,
ELEKTRINĖS, MAGNETINĖS IR OPTINĖS SAVYBĖS,
SUPERLAIDININKAI, MAGNETINIS REZONANSAS, RELAKSACIJA,
SPEKTROSKOPIJA (P260)



LEIDYKLA
Vilnius TECHNIKA 2010

Disertacija rengta 2006–2010 metais Valstybiniame mokslinių tyrimo institute Fizinių ir technologijos mokslų centre (anksčiau – Puslaidininkių fizikos institutas).

Mokslinis vadovas

habil. dr. Vladimiras BONDARENKA (Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Konsultantas

dr. Sergej GREBINSKIJ (Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

VG TU leidyklos TECHNIKA 1847-M mokslo literatūros knyga
<http://leidykla.vgtu.lt>

ISBN 978-9955-28-764-3

© VG TU leidykla TECHNIKA, 2010
© Audrius Pašiškevičius, 2010
audriakas@gmail.com

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY
STATE SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Audrius PAŠIŠKEVIČIUS

SYNTHESIS OF THE VANADIUM OXIDE COMPOUNDS AND INVESTIGATION BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY METHOD

DOCTORAL DISSERTATION

PHYSICAL SCIENCES,
PHYSICS (02P),
CONDENSED MATTER: ELECTRONIC STRUCTURE; ELECTRIC,
MAGNETIC AND OPTICAL PROPERTIES; SUPERCONDUCTORS;
MAGNETIC RESONANCE; RELAXATION; SPECTROSCOPY (P260)



LEIDYKLA
Vilnius TECHNIKA 2010

Doctoral dissertation was prepared at State Scientific Research Institute Center for Physical Sciences and Technology (former – Semiconductor Physics Institute) in 2006–2010.

Scientific Supervisor

Habil Dr Vladimiras BONDARENKA (State Scientific Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Physics – 02P).

Consultant

Dr Sergej GREBINSKIJ (State Scientific Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Physics – 02P).

Reziumė

Disertacijoje nagrinėjamos molekulinį darinių įterpimo į vanadžio oksidinius junginius ir jonų valentingumą nustatymo problemos. Pagrindiniai tyrimo objektai yra vanadžio junginių plonųjų sluoksnių ir oksidinių kserogelių ir bronzų bei oksidinių molekulinį kserogelių ir bronzų sintezė ir tyrimas. Pagrindinis disertacijos tikslas – susintetinti plonuosius vanadžio oksidinių bei vanadžio molekulinį kserogelių ir bronzų sluoksnius panaudojant zolis-gelis technologiją ir ištirti jų cheminę sudėtį Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos metodu. Disertacijoje taip pat siekiama nustatyti minėtų junginių valentines būsenas. Susintetintų junginių taikymo sritis – jutiklių gamyba.

Darbe sprendžiami keli pagrindiniai uždaviniai: vanadžio junginių sintezė zolis-gelis technologija bei jų tyrimas Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos metodu.

Disertaciją sudaro įvadas, penki skyriai, rezultatų apibendrinimas, naudotos literatūros ir autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašai ir priedas.

Įvadiniam skyriuje aptariamas darbo aktualumas, formuluojamas darbo tikslas, aprašoma tyrimų metodika, atliktų tyrimų naujumas, darbo rezultatų praktinė reikšmė ir pateikiami ginamieji teiginiai. Įvado pabaigoje pristatoma disertacijos struktūra.

Pirmajame skyriuje pateikta hidratuotų vanadžio oksidinių junginių savybės. Trumpai aprašyti zolis-gelis technologijos bei Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos metodo pagrindai. Skyriaus pabaigoje formuluojami disertacijos uždaviniai.

Antrajame, trečiajame ir ketvirtajame skyriuose aprašyti vanadžio junginių plonųjų sluoksnių, oksidinių bei molekulinį kserogelių ir bronzų sintezė panaudojant zolis-gelis technologiją bei tyrimas Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos metodu.

Penktajame skyriuje aptartos vanadžio–amonio hidratuotų junginių taikymo galimybės naudojant juos amoniako dujų jutiklių gamyboje.

Darbo pabaigoje pristatomos disertacijos tema autoriaus paskelbtos publikacijos ir pranešimai konferencijose.

Disertacinio darbo metu gauti tyrimų rezultatai pateikiami 6 moksliniuose straipsniuose, iš jų 5 straipsniai žurnale su ISI Master Journal List citavimo indeksu ir vienas straipsnis su ISI Web of Science citavimo indeksu. Disertacijos rezultatai aptarti 9 konferencijose: trijose tarptautinėse konferencijose, Lietuvos nacionalinėje fizikos konferencijoje, dviejose Respublikinėse konferencijose ir trijose Puslaidininkių fizikos instituto konferencijose.

Abstract

The dissertation investigates the issues of intercalation of molecular formations into vanadium oxide compounds and the determination of valence of the ions. The main objects of research include the thin films of vanadium compounds and vanadium oxide bronzes as well as the synthesis and study of the molecular oxide bronzes. The primary purpose of this dissertation is to synthesize the thin films of vanadium oxides, vanadium molecular xerogels and bronzes using sol-gel technology and analyze the chemical composition of these compounds using X-Ray photoelectron spectroscopy method. The dissertation also focuses on determining the valence states of mentioned compounds. The practical application of synthesized compounds is producing the sensors.

The paper approaches a few major tasks such as synthesis of the vanadium compounds using sol-gel technology and study them using X-Ray photoelectron spectroscopy.

The dissertation consists of five parts including Introduction, 5 chapters, Conclusions, References and 1 Annex.

The introduction reveals the investigated problem, importance of the thesis and describes the purpose and tasks of the paper, research methodology, scientific novelty, the practical significance of results examined in the paper and defended statements. The introduction ends in presenting the author's publications on the subject of the defended dissertation, offering the material of made presentations in conferences and defining the structure of the dissertation.

Chapter 1 revises used literature. The properties of the hydrated vanadium oxide compounds are presented. The sol-gel technology as well as the X-Ray photoelectron spectroscopy methods is briefly described. At the end of the chapter, conclusions are drawn and the tasks for the dissertation are reconsidered.

Chapters 2, 3 and 4 investigates the synthesis of the thin films of vanadium compounds, oxides and molecular bronzes using sol-gel technology and studying them using X-ray photoelectron spectroscopy method.

Chapter 5 investigates the possibilities of vanadium-ammonium hydrated compounds practical application in the producing the sensor of ammonium gas.

6 articles focusing on the subject of the discussed dissertation are published:

5 articles – with ISI Master Journal List quotation index and one article – with ISI Web of Science quotation index. The results of dissertation presented in 9 conferences: 3 articles – in international conference material, 3 articles during national conferences and 3 articles – in Semiconductor Physics Institute conference materials.

Žymėjimai

Simboliai

f_{RE} – ryšio energijos pasiskirstymo funkcija;

R – bandinio varža;

W_{BE} – standartinis nuokrypis;

δ_{RE} – ryšio energijos nustatymo paklaida;

ρ – savitoji varža;

Santrumpos

ChP – cheminis poslinkis;

RE – ryšio energija;

RFS – Rentgeno fotoelektronų spektroskopija;

Turinys

IVADAS	1
Problemos formulavimas.....	1
Darbo aktualumas.....	2
Tyrimų objektas.....	3
Darbo tikslas.....	3
Darbo uždaviniai	3
Tyrimų metodika	4
Darbo mokslinis naujumas	4
Darbo rezultatų praktinė reikšmė	4
Ginamieji teiginiai.....	4
Darbo rezultatų aprobavimas.....	5
Disertacijos struktūra.....	5
 1. HIDRATUOTŲ VANADŽIO JUNGINIŲ SAVYBĖS, RENTGENO FOTOELEKTRONŲ SPEKTROSKOPIJOS IR ZOLIS-GELIS TECHNOLOGIJOS METODAI	 7
1.1. Hidratuotų vanadžio junginių sintezė ir struktūra	7
1.2. Hidratuotų vanadžio junginių fizikinės savybės.....	10
1.3. Rentgeno fotoelektronų spektrai.....	14
1.4. Vanadžio oksidinės bronzos ir jų struktūra	16
1.5. Hidratuoti vanadžio oksidiniai molekuliniai junginiai	18
1.6. Zolis-gelis technologijos metodas	19

1.7. Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos metodas	21
1.8. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacinio darbo uždaviniai	27
2. HIDRATUOTŲ VANADŽIO JUNGINIŲ SINTEZĖ IR TYRIMO METODIKA ...	29
2.1. Kserogelių, bronzų ir plonųjų sluoksnių, pagamintų vanadžio pentoksido pagrindu, sintezės, naudojant zolis-gelis technologiją, bendroji metodika.....	29
2.1.1. Vanadžio pentoksido plonųjų sluoksnių gamyba.....	30
2.1.2. Vanadžio-natrio β fazės oksidinės bronzos sintezė.....	31
2.1.3. Vanadžio-hidrochinono ir vanadžio-titano-hidrochinono molekulinį kserogelių ir bronzų sintezė	32
2.1.4. Amonio polivanadato-molibdato molekulinio kserogelio sintezė	33
2.1.5. Matavimo metodika	34
2.2. Antrojo skyriaus išvados	34
3. VANADŽIO OKSIDINIŲ JUNGINIŲ TYRIMO REZULTATAI	35
3.1 Vanadžio jonų valentingumas įvairiuose oksidiniuose junginiuose	35
3.2. Vanadžio oksidinių molekulinį kserogelių tyrimas	48
3.2.1. Amonio polivanadatų-molibdatų Rentgeno fotoelektronų spektrų tyrimas	48
3.2.2. Kserogelių, interkaliuotų hidrochinonu, Rentgeno fotoelektronų spektrų tyrimas.....	51
3.3. Trečiojo skyriaus išvados	57
4. VANADŽIO OKSIDINIŲ BRONZŲ TYRIMAS.....	59
4.1. Vanadžio pentoksido plonųjų sluoksnių tyrimas Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos metodu	59
4.2. Vanadžio-hidrochinono ir vanadžio-titano-hidrochinono oksidinių molekulinį bronzų Rentgeno fotoelektronų spektrų tyrimas	62
4.3. Vanadžio-natrio oksidinės bronzos Rentgeno fotoelektronų spektrų tyrimas	67
4.4. Ketvirtojo skyriaus išvados	74
5. GALIMAS PRAKTINIS HIDRATUOTŲ VANADŽIO JUNGINIŲ TAIKYMAS .	75
BENDROSIOS IŠVADOS	81
LITERATŪRA IR ŠALTINIAI.....	83
AUTORIAUS PUBLIKACIJOS DISERTACIJOS TEMA	94
PRIEDAS. Rentgeno fotoelektronų spektrų matematinio apdorojimo modifikuotos programos SDP (Spectral Data Processor) aprašymas, taikant ją prie operacinių sistemų Windows XP ir VISTA, siekiant pašalinti iš spektrų palydovines smailes ...	96

Contents

INTRODUCTION	1
Formulation of the problem.....	1
Topicality of the work	2
The object of investigations	3
The aim of the work	3
The tasks of the work	3
Methodology of the investigations	4
Scientific novelty.....	4
Practical value	4
Defended propositions.....	4
Approval of the results	5
Structure of the dissertation.....	5
 1. THE PROPERTIES OF THE HYDRATED VANADIUM OXIDE COMPOUNDS, X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY AND SOL-GEL TECHNOLOGY METHODS	7
1.1. The synthesis and structure of the hydrated vanadium compounds	7
1.2. The physical properties of the hydrated vanadium compounds.....	10
1.3. X-Ray photoelectron spectra	14
1.4. Vanadium oxide bronzes and their structure	16
1.5. Hydrated vanadium oxide molecular compounds	18
1.6. Sol-gel technology method.....	19

1.7. X-Ray photoelectron spectroscopy method.....	21
1.8. Conclusions of the first chapter and the tasks of the dissertation	27
2. THE METHODOLOGY OF SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF HYDRATED VANADIUM COMPOUNDS.....	29
2.1. The synthesis using sol-gel technology common methodology of the thin films, xerogels and bronzes of the vanadium pentoxide based compounds	29
2.1.1. The production of the thin films of vanadium pentoxide.....	30
2.1.2. Synthesis of the vanadium-sodium β phase oxide bronze.....	31
2.1.3. Synthesis of the vanadium-hydroquinone and vanadium-titanium- hydroquinone molecular xerogels and bronzes.....	32
2.1.4. Synthesis of the ammonium polyvanadomolybdate molecular xerogel...	33
2.1.5. Methodology of the measurements	34
2.2. Conclusions of the second chapter	34
3. THE RESULTS OF THE INVESTIGATION VANADIUM OXIDE COMPOUNDS.....	35
3.1 The valence of vanadium ions in the various oxide compounds	35
3.2. The study of the vanadium oxide molecular xerogels	48
3.2.1. The study of the ammonium polyvanadomolybdate X-Ray photoelectron spectra	48
3.2.2. X-Ray photoelectron spectra study of the xerogels, intercalated with hydroquinone	51
3.3. Conclusions of the third chapter.....	57
4. THE INVESTIGATION OF THE VANADIUM OXIDE BRONZES.....	59
4.1. The study of the thin films of the vanadium pentoxide by X-Ray photoelectron spectroscopy method	59
4.2. The study of the X-Ray photoelectron spectra of the vanadium-hydroquinone and vanadium-titanium-hydroquinone oxide molecular xerogels and bronzes .	62
4.3. X-Ray photoelectron spectra study of the vanadium-sodium oxide bronze	67
4.4. Conclusions of the fourth chapter.....	74
5. POSSIBLE PRACTICAL APPLICATIONS OF THE HYDRATED VANADIUM COMPOUNDS.....	75
GENERAL CONCLUSIONS	81
REFERENCES	83
LIST OF PUBLISHED WORKS ON THE TOPIC OF THE DISSERTATION.....	94
APPENDIX. The description of X-Ray photoelectron spectra mathematical processing software SDP (Spectral Data Processor) adopting it to Windows XP and Vista operating systems in order to remove the satellites from the spectra	96

Įvadas

Problemos formulavimas

Sparčiai vystomą molekulinį prietaisų tematiką lemia jau dabar egzistuojantys organiniai šviesą spinduliuojantys diodai, fotocheminės saulės baterijos, elektrochrominiai ekranai, o ateityje lems ir molekuliniai kompiuteriai. Žinių praplėtimas apie molekulinės sistemos bei jų elektronines, fotonines, magnetines ir spintronines savybes yra svarbus šiuolaikinio mokslo uždavinys, kurį sprendžiant reikia sukurti aktyvias chemines sistemas ir procesus, kuriuos galima panaudoti molekulinuose prietaisuose. Vienas iš uždavinių, padėsiančių išspręsti iškeltą problemą, yra naujų molekulinį blokų, nanometrinių medžiagų, molekulinį laidininkų ir t. t. sintezė ir tyrimas.

Įprasti cheminiai-technologiniai metodai, naudojami naujų medžiagų sintezei, paprastai reikalauja gana sudėtingos įrangos (aukšto vakuumo, temperatūros, slėgio ir pan.). Sintetinant naujas medžiagas zolis-gelis technologijos metodu, visi procesai dažniausiai vyksta esant įprastinėms sąlygoms (nedidelės temperatūros ir slėgiai, sintezė paprastai vyksta oro atmosferoje). Zolis-gelis proceso pagalba gaunamos medžiagos naudojamos įvairiose pramonės srityse, tokiose kaip aktyviųjų elektronikos ir optikos elementų, IR spinduliuotės detektorių, drėgmės ir dujų jutiklių gamyboje ir t. t. Intensyviai nagrinėjamos biomolekulių įterpimo į zolis-gelis matricas galimybės.

Darbo aktualumas

Pereinamųjų metalų oksidai buvo intensyviai analizuojami dėl jų praktinių pritaikymų. Vanadžio oksidai yra svarbūs dėl to, kad vanadžio atomas turi neužimtą 3 d elektroninį apvalkalą ir tai yra įvairių vanadžio oksidų bei vanadžio junginių, kurių pagrindą sudaro deguonis, egzistavimo priežastis. Šios medžiagos gali būti padalintos į keturias grupes: vanadžio oksidai, pakeitimo ir įterpimo fazės, stiklai ir hidratai. Pirmosios trys grupės yra plačiai tyrinėjamos (Bugayev *et al.* 1979, Fotiev *et al.* 1978, Volkov 1987). Per pastaruosius dvidešimt metų vanadžio hidratų fizinė chemija sparčiai vystėsi. Iš fizikinės pusės viena įdomiausių šių junginių savybių yra jų neįprastai aukštas laidumas lyginant su kristaliniu, amorfiniu V_2O_5 ir vanadžio stiklais. Vanadžio hidratų cheminės sudėties savybių tyrimų rezultatai apibendrinti (Livage 1998, Pletnyov *et al.* 1986, Livage, Ganguli 2001) darbuose.

Vanadžio oksidinės bronzos $M_xV_2O_5$ yra mišraus valentingumo junginiai, kurių savybės priklauso nuo įterpto metalo (M) prigimties (Hagenmuller *et al.* 1966). Paprastai bronzos yra sintetinės panaudojant kietakūnes chemines reakcijas, o tai reikalauja aukštatemperatūrinės įrangos ir labai tikslų temperatūrinių režimų (Hagenmuller *et al.* 1966). Bronzas galima gaminti specialia aparatu, panaudojant hidroterminius metodus (Chirayil *et al.* 1998). Plonieji bronzų sluoksniai paprastai gaminami naudojant terminį garinimą (Česnys *et al.* 2001). Žymiai paprastesnis metodas, gaminant bronzų plonuosius sluoksnius, yra zolis-gelis technologija, kai vanadžio oksidinių bronzų junginiai sintetiniai naudojant skystus prekursorius (Bugayev *et al.* 1979, Livage *et al.* 1978). Vanadžio pentoksido gelių struktūrą sudaro V_2O_5 blokai, atskirti tarpusavyje vandens molekulemis (Legendre *et al.* 1983). Zolis-gelis procesą, gaminant vanadžio oksidines bronzas, galima aprašyti keliais etapais: V_2O_5 gelio gamyba, reikalingo metalo įterpimas į gelį ir gauto produkto kaitinimas iki temperatūros, užtikrinančios viso vandens pašalinimą iš gelio. Pavyzdžiui, $M_xV_2O_5$ galima susintetinti panaudojant metalo druskos tirpalo V_2O_5 - H_2O_2 džiovinimą temperatūroje, artimoje vandens virimo taškui (Bondarenka *et al.* 2003).

Panaudojant zolis-gelis technologiją, buvo pagamintos sluoksniuotos nanostruktūros, kuriose į vanadžio pentoksido gelį buvo įterpti įvairūs molekuliniai junginiai (Masbal *et al.* 1985, Volkov *et al.* 2006). Kai kuriems iš jų, pašalinus vandens molekules iš gelio, buvo gautos molekulinės vanadžio oksidinės bronzos, pavyzdžiui, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot V_2O_5$ bronzos (Masbal *et al.* 1985). $V_{1,67}M_{0,33}O_{5 \pm \delta} \cdot nH_2O$ (M = Mo arba Ti) kserogelio, interkaluoto hidrochinonu, kai kurios savybės yra aprašytos Volkov darbe (Volkov *et al.* 2006).

Šiame darbe panaudojant zolis-gelis technologiją, susintetinti plonieji vanadžio pentoksido sluoksniai, vanadžio-natrio β fazės oksidinės bronzos plonieji sluoksniai, vanadžio hidrochinono molekulinės oksidinės bronzos plonieji

sluoksniai ir vanadžio amonio hidratuoti junginiai. Visų minėtų medžiagų cheminė sudėtis ištirta panaudojant Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos (RFS) metodą, siekiant nustatyti metalų jonų valentines būsenas.

Darbas atliktas vykdant planines Pusslaidininkų fizikos instituto temas Nr. 130 (Molekulinių darinių sintezė panaudojant zolis-gelis technologiją, 2006–2008 m.), Nr. 169 (Oksidinių junginių kserogelių sintezė ir jų savybių tyrimas, 2009–2011 m.; atliekant tyrimus pagal tarptautinę programą COST D35 „Nuo molekulių prie molekulinų prietaisų“ (2006–2010 m.).

Tyrimų objektas

Darbo tyrimų objektas – vanadžio oksidinių junginių plonųjų sluoksnių ir bronzų sintezė ir tyrimas.

Darbo tikslas

Panaudojant zolis-gelis technologiją susintetinti plonuosius vanadžio oksidinių bei vanadžio molekulinų kserogelių ir bronzų sluoksnius ir ištirti jų cheminę sudėtį RFS metodu.

Darbo uždaviniai

1. Panaudojant zolis-gelis technologijos metodą, susintetinti vanadžio pentoksido kserogelį ir plonąjį sluoksnį.
2. Susintetinti vanadžio-natrio β fazės kserogelį ir bronzą, vanadžio-amonio oksidinių kserogelį bei vanadžio-hidrochinono ir vanadžio-titano-hidrochinono molekulinų oksidų kserogelius ir bronzas naudojant zolis-gelis technologiją.
3. Nustatyti įvairaus valentingumo vanadžio jonų ryšio energijas įvairiuose hidratuotuose junginiuose RFS metodu.
4. Išanalizuoti hidratuotų vanadžio junginių praktinio pritaikymo galimybes.

Tyrimų metodika

Darbe panaudota sintezė zolis-gelis technologiniu metodu. Vanadžio oksidinių junginių plonųjų sluoksnių bei bronzų valentinės būsenos nustatytos Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos metodu.

Darbo mokslinis naujumas

Pirmą kartą zolis-gelis technologijos metodu susintetinti vanadžio-natrio β fazės oksidinės bronzos, vanadžio-hidrochinono ir vanadžio-titano-hidrochinono molekulinį bronzų plonieji sluoksniai bei vanadžio-amonio hidratuoti oksidiniai junginiai. Nustatytos minėtų junginių metalų valentinės būsenos.

Darbo rezultatų praktinė reikšmė

Parodyta, kad:

1. Panaudojant zolis-gelis technologiją, galima gana paprastais metodais, nenaudojant sudėtingos technologinės įrangos, gaminti vanadžio oksidinių bronzų plonuosius sluoksnius.
2. Vanadžio amonio hidratuoti oksidiniai junginiai gali būti naudojami kaip pradinės medžiagos amoniako dujų jutikliams gaminti.

Ginamieji teiginiai

1. Panaudojant zolis-gelis technologijos metodą galima gauti ne tik vanadžio oksidinius kserogelius, kuriuose įterpti metalo jonai (mūsų atveju – natrio), bet ir molekulinis kserogelius (hidrochinonas, amonis). Iš kserogelių, atkaitinant juos ~ 580 K temperatūroje, galima pagaminti vanadžio pentoksido, vanadžio-natrio oksidinės bronzos, vanadžio-hidrochinono ir vanadžio-titano-hidrochinono oksidinių bronzų plonuosius sluoksnius.
2. V^{4+} jonų, kurių pagrindą sudaro V_2O_5 kserogeliai, $V 2p_{3/2}$ smailės ryšio energija pasislinkusi apie 1,3 eV į mažesnių energijų sritį lyginant su pagrindine V^{5+} smaile. V_2O_5 ir V_2O_4 oksidų cheminis poslinkis kserogeliuose yra apie 0,6 eV. Keturvalenčio vanadžio $V 2p_{3/2}$ smailės plotis kserogeliuose yra toks pat kaip ir penkiavalenčio vanadžio.

3. $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31\pm\delta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 1$) kserogeliuose vanadžio jonai yra V^{5+} ir V^{4+} būsenose, kurių redukcijos santykis – 0,04, nepriklausomai nuo x reikšmės. Molibdeno jonai yra stabiliose Mo^{6+} būsenose. N 1s smailės padėtis rodo, jog azotas yra surištas su vandeniliu NH_4^+ jonuose.
4. $\text{V}_{1.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{4.85}\cdot n\text{H}_2\text{O}/2\text{HQ}$ ir $\text{V}_{1.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{4.85}\cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{HQ}$ (HQ – hidrochinonas) kserogeliuose, nepriklausomai nuo hidrochinono įterpimo laipsnio (vienas ar du HQ), titano jonai yra stabilioje $4+$ būsenoje. Vanadžio jonai visais atvejais (vienas ar du HQ) yra V^{3+} , V^{4+} ir V^{5+} valentinėse būsenose. V^{3+} ir V^{4+} jonų santykinė koncentracija didėja, didėjant HQ kiekiui geliuose.
5. $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31\pm\delta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 1$) kserogelius galima naudoti kaip pradines medžiagas amoniako jutiklių gamyboje.

Darbo rezultatų aprobavimas

Disertacinio darbo metu gauti tyrimų rezultatai pateikiami 6-iose moksliniuose straipsniuose, iš jų 5 straipsniai žurnale su ISI Master Juornal List citavimo indeksu ir vienas straipsnis su ISI Web of Science citavimo indeksu. Disertacijos rezultatai aptarti trijose tarptautinėse konferencijose: Actual Problems of Solid State Physics, Minsk, Belarus, October 23-26, 2007, 15th Semiconducting and Insulating Materials Conference, Vilnius, Lithuania, June 15-19, 2009, 14th International Symposium on Ultrafast Phenomena in Semiconductors, Vilnius, Lithuania, August 23–25, 2010; Lietuvos nacionalinėje fizikos konferencijose: 37-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, birželio 11–13 d., 2007, dvejose Respublikinėse konferencijose „Mokslas – Lietuvos ateitis“: IX jaunųjų mokslininkų konferencija, VGTU, Vilnius, balandžio 7 d., 2006, XI Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencija, VGTU, Vilnius, balandžio 4 d., 2008 ir trijose Puslaidininkų fizikos instituto mokslinėse konferencijose: XVIII, Vilnius, 2007; XX, Vilnius, 2009; XXI, Vilnius, 2009.

Disertacijos struktūra

Disertacinį darbą sudaro įvadas, 5 skyriai, išvados, nuorodos į 168 literatūros šaltinius, pateiktas 15 publikacijų darbo tema sąrašas ir priedas. Iš viso 112 puslapio teksto (iš jų 13 psl. – turinys, reziumė, santrumpos, pirmieji bei paskutiniai darbo puslapiai), 52 paveikslai ir 19 lentelių.

Įvade aptartas temos aktualumas, apibrėžti disertacijos tikslai, atliktų tyrimų naujumas, pateikti ginamieji teiginiai, darbo aprobacija bei trumpai išdėstytas disertacijos turinys.

Pirmajame skyriuje apžvelgtos hidratuotų vanadžio oksidinių junginių savybės. Trumpai aprašyti zolis-gelis technologijos bei RFS metodo pagrindai.

Antrajame skyriuje aprašyti vanadžio pentoksido ir vanadžio-natrio oksidinės bronzos plonųjų sluoksnių sintezės metodai bei metalų valentingumo nustatymas RFS metodu. Taip pat pateikti vanadžio-hidrochinono ir vanadžio-titano-hidrochinono molekulinį kserogelių bei jų bronzų sintezės metodai. Pateiktas amonio-polivanadato-molibdato molekulinio kserogelio sintezės aprašymas. Aptarta RFS spektro matavimo metodika.

Trečiajame skyriuje aprašomas vanadžio jonų valentingumo nustatymas įvairiuose vanadžio oksidiniuose junginiuose. Pateikti amonio-polivanadatų-molibdatų bei vanadžio oksidinių kserogelių, interkaluotų hidrochinonu, RFS spektrų tyrimo rezultatai.

Ketvirtajame skyriuje pateikti vanadžio pentoksido plonųjų sluoksnių, vanadžio-natrio oksidinės bronzos plonųjų sluoksnių ir vanadžio-hidrochinono oksidinių molekulinį bronzų plonųjų sluoksnių RFS spektrų tyrimo rezultatai.

Penktajame skyriuje aptartos vanadžio-amonio hidratuotų junginių taikymo galimybės naudojant juos amoniako dujų jutiklių gamyboje.

Į 1 lentelėje pateiktas ištirtų cheminių junginių (hidratų, plonųjų sluoksnių, bronzų bei etaloninių medžiagų) sąrašas.

Į. 1 lentelė. Ištirtų ir susintetintų cheminių junginių sąrašas

Table I. 1. The summary of the chemical compounds beeing investigated

Etaloninės medžiagos		
V ₂ O ₅ milteliai	VO ₂ milteliai	Na ₂ SO ₄ milteliai
Susintetintos ir ištirtos (Rentgeno fotoelektronų spektrai) medžiagos		
V ₂ O _{5±δ} ·nH ₂ O – kserogelis		
V ₂ O _{5±δ} – plonasis sluoksnis		
(VO)V ₁₂ O _{31±δ} ·nH ₂ O – kserogelis		
Na _{0,33} V ₂ O _{5±δ} ·nH ₂ O – kserogelis		
Na _{0,35} V ₂ O _{4,95} – bronzas		
(NH ₄) _{2-x} H _x V ₉ Mo ₃ O _{31±δ} ·nH ₂ O (x = 0, 1) – kserogeliai		
V ₂ O _{5±δ} ·nH ₂ O/2HQ – kserogelis		
V ₂ O _{5±δ} /2HQ – bronzas		
V _{1,67} Ti _{0,33} O _{5±δ} ·nH ₂ O/2HQ – kserogelis		
V _{1,67} Ti _{0,33} O _{5±δ} ·nH ₂ O/HQ – kserogelis		
V _{1,67} Ti _{0,33} O _{5±δ} /HQ – bronzas		

HQ – hidrochinonas (cheminė formulė – C₆H₄(OH)₂)

Priede pateiktas RFS spektrų matematinio apdorojimo modifikuotos programos SDP (Spectral Data Processing) aprašymas, taikant ją prie operacinių sistemų XP ir VISTA, siekiant pašalinti iš spektrų palydovines smailes.

Hidratuotų vanadžio junginių savybės, Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos ir zolis-gelis technologijos metodai

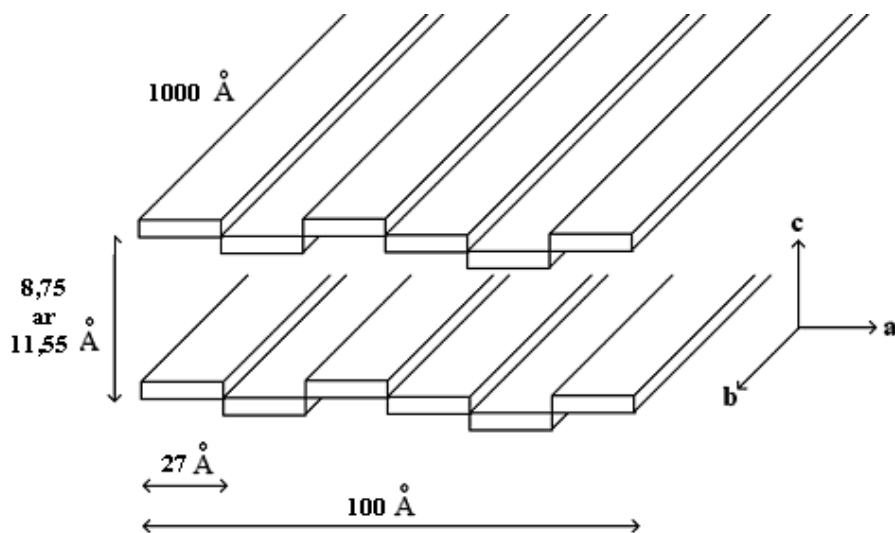
Šiame skyriuje pateikti rezultatai paskelbti (Bondarenka *et al.* 2006) ir dalinai (Bondarenka *et al.* 2007) darbuose.

1.1. Hidratuotų vanadžio junginių sintezė ir struktūra

Hidratuotų V_2O_5 junginių gavimo metodą pirmą kartą aprašė Dulbergas (Düllberg) (Düllberg 1903). Šis metodas yra pagrįstas reakcija tarp Na_3VO_4 ir stiprių mineralinių rūgščių. Šios reakcijos metu gautos raudonai-rudos nuosėdos, kurias Dulbergas (Düllberg) identifikavo kaip hidratuotą vanadžio pentoksidą $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Panašus metodas yra aprašomas Berkutovo darbe (Berkutov *et al.* 1962), kur vanadžio hidratai buvo gauti sąveikaujant HCl arba H_2SO_4 su $NaVO_3$ arba KVO_3 . Tačiau naudojant šiuos metodus negalima būti tikriems, jog gauti hidratai neturi Na ar K metalų priemaišų. Miuleris (Müller) išsprendė šią problemą (Müller 1911). Jis pasiūlė du metodus hidratuotiems V_2O_5 gauti. Pirmasis

metodas pagrįstas V_2O_5 ir vandenilio peroksido reakcija, o antrasis – greitas išlydyto V_2O_5 atšaldymas distiliuotame vandenyje. Paprastai šie du metodai naudojami iki šiol.

1.1 paveiksle pavaizduota hidratuoto vanadžio pentoksido struktūra (Legendre, Livage 1983). Ją sudaro vanadžio-deguonies pluošteliai, kuriuos galima įsivaizduoti kaip 1000 Å ilgio ir 100 Å pločio plokščias juosteles.



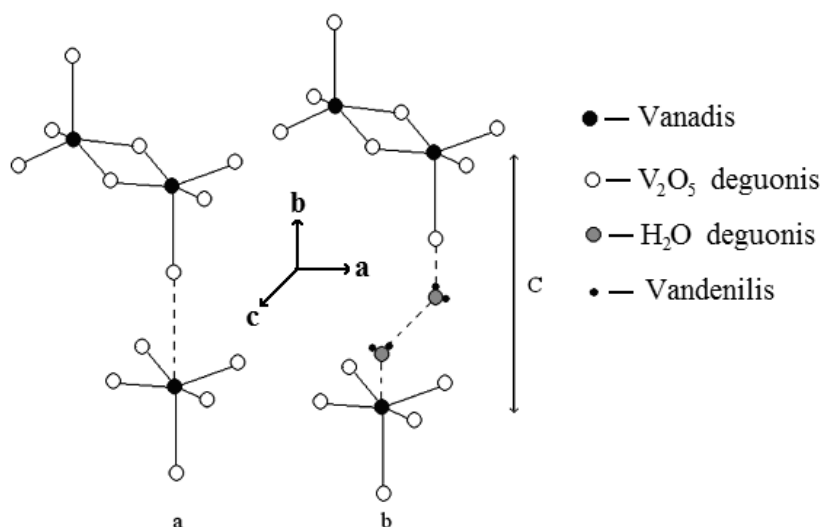
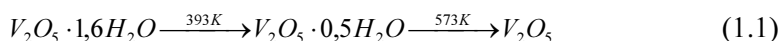
1.1 pav. Hidratuoto vanadžio pentoksido struktūriniai sluoksniai (Legendre, Livage 1983)

Fig. 1.1. Structural layers of the hydrated vanadium pentoxide (Legendre, Livage 1983)

Kaip pavyzdį apibūdinsime pirmąjį gavimo metodą (Volkov *et al.* 2001). Šis metodas yra paremtas zolis-gelis technologiniu procesu (Bugayev *et al.* 1979). Vanadžio pentoksido milteliai yra ištirpinami vandenilio peroksido 273 K temperatūroje. Tuomet tirpalas yra kaitinamas 353 K temperatūroje 2 val., siekiant peroksidinių vanadžio junginių išsiardymo. Gauti geliai yra užnešami ant padėklo ir džiovinami ore kambario temperatūroje. Panaši zolis-gelis technologija yra naudojama vanadžio hidratų, į kurių struktūrą įterpti įvairūs elementai, gavimui (Volkov *et al.* 2001).

Hidratuotų V_2O_5 struktūros tyrimas Rentgeno difrakcinės spektroskopijos metodu aprašytas P. Aldebert darbe (Aldebert *et al.* 1981). Struktūra yra sluoksnuota, o V_2O_5 sluoksniai yra suformuojami sukryžiuotais pluoštais, atskirtais vandens molekulėmis. Šių pluoštų struktūra gali būti susijusi su V-O grandinėmis, stebimomis ortorombiniame vanadžio pentoksido (Bachman *et al.* 1961) (1.2 pav.). Tarp sluoksninio atstumas c priklauso nuo vandens kiekio hidrate.

Rentgeno spindulių difrakciniai, DTA (diferencialinė terminė analizė) ir GTA (gravimetrinė terminė analizė) gelių tyrimai parodė, kad tarpsluoksninis atstumas $c = 11,55 \text{ \AA}$ ir tai atitinka pirmąją hidrato $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ fazę. Didėjant temperatūrai ši fazė lėtai pradingsta ir maždaug ties 393 K stebima antroji $V_2O_5 \cdot 0,5H_2O$ fazė. Tai atitinka silpnai surišto vandens pašalinimą. Šiuo atveju tarpsluoksninis atstumas $c = 8,75 \text{ \AA}$. Kaitinant iki 573 K temperatūros, iš kserogelio yra pašalinamas chemiškai surištas vanduo ir prasideda vanadžio pentoksido kristalizacija. Taigi gelių dehidratacijos procesas gali būti užrašytas:



1.2 pav. Ortorombinio vanadžio pentoksido (a) (Bachman *et al.* 1961) ir jo kserogelio (b) (Pletnyov *et al.* 1986) struktūra

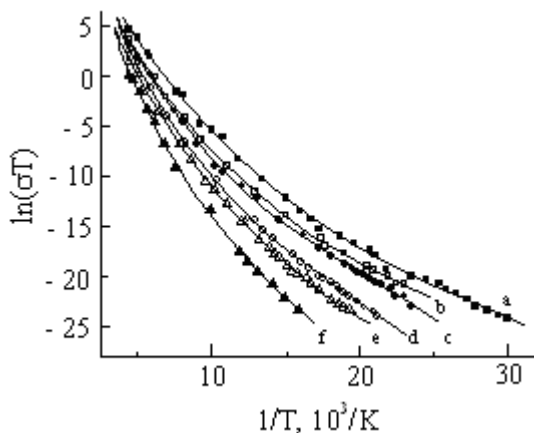
Fig. 1.2. Structure of (a) orthorhombic vanadium pentoxide (Bachman *et al.* 1961) and (b) its xerogel (Pletnyov *et al.* 1986)

Detalesnis dehidratacijos tyrimas IR spektroskopijos metodu parodė, kad hidratuoti vanadžio geliai iš prigimties yra polivanadinės rūgštys, kurių cheminė formulė gali būti užrašyta kaip $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ arba $(H_3O)_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ (Volkov *et al.* 2001). Visos trys $V_2O_5 \cdot nH_2O$, $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ ir $(H_3O)_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ formulės yra naudojamos literatūroje.

1.2. Hidratuotų vanadžio junginių fizikinės savybės

Viena iš įdomiausių hidratuotų vanadžio junginių savybių yra jų neįprastai aukštas laidumas lyginant su kristaliniu bei amorfiniu V_2O_5 ir vanadžio stiklais. Vanadžio pentoksido gelių puslaidininkinės savybės pirmą kartą aprašytos darbe (Bulot *et al.* 1980). Šiuo metu yra nustatyta, kad hidratų laidumas susideda iš dviejų dalių – elektroninės ir joninės. Elektroninė dalis yra nusakoma elektronų šuoliais tarp skirtingo valentingumo vanadžio jonų, o joninė dalis – protonų difuzija (Bulot *et al.* 1984, Barboux *et al.* 1983). Įvairių junginių, kurių pagrindą sudaro vanadžio pentoksido geliai, fizikinių savybių tyrimai, atlikti pastaraisiais metais, leidžia detaliau apibūdinti ir suprasti kinetinius reiškinius šiose medžiagose.

Hidratuoti vanadžio junginiai yra tipinės medžiagos, gautos „minkštosios“ chemijos metodais (Bugayev *et al.* 1979), kurie leidžia pagaminti įvairaus storio sluoksnius paprastu būdu: V-O sluoksniai yra orientuoti lygiagrečiai pagrindui, ant kurio užnešamas gelis. Elektrinio laidumo matavimai lygiagrečiai ($\sigma_{\parallel}$) ir statmenai ($\sigma_{\perp}$) sluoksniams liudija laidumo anizotropiją: kambario temperatūroje $\sigma_{\parallel} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ S/m ir $\sigma_{\perp} = 44$ S/m, kai redukuotas vanadžio jonų kiekis C yra lygus 0,097 (Bulot *et al.* 1984). Gelių elektrinis laidumas didėja didėjant C . 1.3 paveiksle pateikta vanadžio kserogelių elektrinio laidumo priklausomybė nuo temperatūros, kai redukuotų jonų dydis C : a – 0,097, b – 0,059, c – 0,039, d – 0,023, e – 0,013. Kreivė f gauta su polimerizuotu geliu ($C = 0,005$).



1.3 pav. Vanadžio kserogelių elektrinio laidumo priklausomybė nuo temperatūros

Fig. 1.3. Electrical conductivity versus temperature for vanadium xerogels

Kaip buvo minėta šio poskyrio pradžioje, elektronų laidumo komponentę lemia elektronų šuoliai tarp įvairiavalenčių vanadžio jonų. Šį procesą galima aprašyti naudojant mažojo skersmens poliaronų teoriją (Mott, Davis 1971, Ioffe, Patrino 1970, Tourky *et al.* 1969, Allersma *et al.* 1967, Schnakenberg 1968).

Detalesnį teorinį aprašymą yra pateikęs Šnakenbergas (Schnakenberg) (Schnakenberg 1968) ir laidumo priklausomybė nuo temperatūros gali būti užrašyta taip:

$$\sigma T = D \nu_0 \exp \left[-\frac{2W_p}{h\nu_0} \tanh \frac{h\nu_0}{4kT} \right] \times \exp \left[-\frac{W_D/2 - J}{kT} \right], \quad (1.2)$$

čia D yra konstanta, charakterizuojanti medžiagą ir poliarono šuolius, ν_0 yra optinis fonono dažnis, W_p – poliaronų susidarymo energija, W_D – Andersono netvarkos energija, o J yra persiklojimo integralas. 1.1 lentelėje pateiktos W_p , $h\nu_0$ ir γ (elektron-fononinės sąveikos konstanta) vertės įvairiems vanadžio jonų redukcijos santykiams C (Bullot *et al.* 1984).

1.1 lentelė. W_p , $h\nu_0$ ir γ vertės įvairiems vanadžio jonų redukcijos santykiams C (Bullot *et al.* 1984)

Table 1.1. Values of W_p , $h\nu_0$ ir γ for various reduction ratio C of the vanadium ions (Bullot *et al.* 1984)

C	W_p , eV	$h\nu_0$, eV	γ
0,005	0,49	0,052	9,7
0,013	0,37	0,035	10,4
0,029	0,37	0,040	9,8
0,039	0,33	0,037	8,9
0,059	0,34	0,034	10,0
0,097	0,28	0,026	10,8

Krūvininkų koncentracijos reikšmės vanadžio pentoksido geliuose gautos iš žemo dažnio srovės fliktuacijų matavimų dažnio intervale nuo 20 Hz iki 10 kHz (Kiss *et al.* 1986). Krūvininkų koncentracija buvo apskaičiuota iš empirinės formulės triukšmui f^1 , spektrinis triukšmo tankis

$$S(f) \sim \alpha f^1, \quad (1.3)$$

čia $\alpha = 2 \cdot 10^{-3}$ yra taip vadinama Hugo (Hooge) konstanta (Hooge 1976). Apskaičiuotos koncentracijų reikšmės svyruoja nuo 10^{23} iki $6 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$. Tačiau yra parodyta, kad šuoliniam laidumui, kuris būdingas kserogeliams, Hugo (Hooge) konstantos reikšmės yra artimos 1 (Shklovskii 1980) ir galima daryti prielaidą apie didesnę krūvininkų koncentraciją.

Hidratuotų vanadžio junginių srovės krūvininkų koncentracijos ir judrumo pirmieji duomenys pateikti (Bondarenka *et al.* 1996, 1997, 1998), kur iš trijų

nepriklausomų eksperimentų – polivanadžio-molibdeno rūgščių plonųjų sluoksnių laidumo (G) ir talpos (C) priklausomybių nuo dažnio matavimų, Cole-Cole diagramų ir pereinamos srovės $I(t)$ priklausomybių nuo laiko matavimų, krūvininkų judrumas buvo nustatytas išilgai ($\mu_{\perp}$) ir skersai ($\mu_{\parallel}$) V-O sluoksnių. Rezultatai apibendrinami 1.2 lentelėje.

1.2 lentelė. Krūvininkų judrumas polivanadžio molibdeno rūgščių kserogeliuose išilgai ($\mu_{\perp}$) ir skersai ($\mu_{\parallel}$) V-O sluoksnių (Bondarenka *et al.* 1996, 1997, 1998)

Table 1.2. Carrier mobility in polyvanadium-molybdenum acid xerogels along ($\mu_{\perp}$) and across ($\mu_{\parallel}$) the V-O layers (Bondarenka *et al.* 1996, 1997, 1998)

Matavimų metodas	Judrumas, $\text{m}^2/(\text{V s})$	
	$\text{H}_2\text{V}_{11,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{30,7}\cdot 8,4\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31,7}\cdot 8,6\text{H}_2\text{O}$
G(f) ir C(f) matavimai		$\mu_{\parallel} = 2 \cdot 10^{-12}$
Cole-Cole diagramos	$\mu_{\parallel} = 1,4 \cdot 10^{-12}$	$\mu_{\parallel} = 0,9 \cdot 10^{-12}$
$I(t)$ matavimai	$\mu_{\parallel} = 1,4 \cdot 10^{-12}, \mu_{\perp} = 0,9 \cdot 10^{-8}$	

Krūvininkų koncentracijos yra identiškos visiems bandiniams ir yra lygios $(1,2 \pm 0,8) \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$.

V. Bondarenkos darbe (Bondarenka *et al.* 1997) parodyta, kad kintant temperatūrai, judrumo kitimas lemia kserogelių laidumo temperatūrinės priklausomybes, o krūvininkų koncentracija praktiškai nepriklauso nuo temperatūros. Taip pat parodyta, jog laidumo anizotropijos koeficientas

$$K = \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} \sim 3,5 \cdot 10^3. \quad (1.4)$$

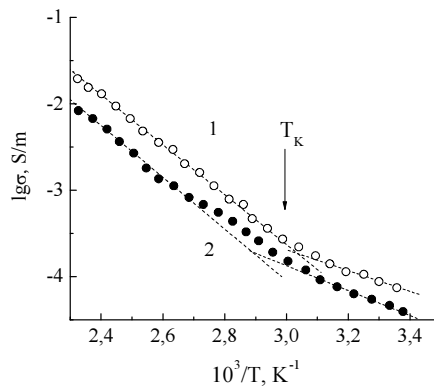
Polinėse medžiagose, pasižyminčiose stipria elektron-fononine sąveika, tokiose, kaip pvz., pereinamųjų metalų oksidai, susiformuoja mažojo skersmens poliaronai, kai temperatūra $T > \Theta/2$ (Θ yra Debye temperatūra). Neadiabatinio atveju tikimybė P elektronui nušokti atstumą R , gali būti užrašyta taip:

$$P \approx \nu \exp \left[-2\alpha R - \frac{W_P - W_D}{2kT} \right], \quad (1.5)$$

čia ν yra šuolių dažnis, o α apibūdina banginės funkcijos gesimą. Iš kitos pusės, hidratuotus junginius galima išsivaizduoti kaip dviejų fazių sistemas, tuomet laidumo anizotropiją galima paaiškinti nario $\exp(-2\alpha R)$ anizotropija šuolio tikimybės formulėje (1.5), kadangi atstumai R geliuose ((1.5) formulė) yra skirtingi išilgai ir skersai V-O sluoksnių (Grebinskij *et al.* 2000).

Autorių (Volkov *et al.* 1987) darbuose pateikti kserogelių $\text{M}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30,7}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$) ir $\text{MV}_{12}\text{O}_{30,7}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) laidumo temperatūri-

nių priklausomybių tyrimų rezultatai temperatūrų intervale 293–423 K (1.4 pav.). Pastebėta, jog kserogelių laidumo aktyvacijos energija temperatūrų intervale 332–351 K pasikeičia nuo 0,26–0,31 eV iki 0,57–0,68 eV. Tai gali būti paaiškinta bandinių dehidratacija. Išsamesnis šio fazinio virsmo tyrimas yra pateiktas (Grebinskij *et al.* 2000). Kaip jau buvo minėta, tikimybė elektronui nušokti atstumą R yra išreiškiama (1.5). Pereinamųjų metalų oksiduose banginės funkcijos yra stipriai lokalizuotos. Šiuo atveju yra įskaitomi šuoliai tik tarp artimiausių jonų. Tai taip vadinamas autolokaliziuotas (A) mažojo skersmens poliarono atvejis (Mott, Davis 1971). Jeigu defektų koncentracija yra mažesnė negu metalas-dielektrikas perėjimo kritinė koncentracija, gali būti užimti papildomi elektronai, ir formuojasi vadinamieji surištieji (B) poliaronai (Mott, Davis 1971).



1.4 pav. Vidutinės $M_2V_{12}O_{30.7} \cdot nH_2O$ ($M = Li, K, Na$) (kreivė 1) ir $MV_{12}O_{30.7} \cdot nH_2O$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) kserogelių laidumo priklausomybės nuo temperatūros (Volkov *et al.* 1987).

Fig. 1.4. Average conductivity dependences on the temperature of $M_2V_{12}O_{30.7} \cdot nH_2O$ ($M = Li, K, Na$) (curve 1) and $MV_{12}O_{30.7} \cdot nH_2O$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) (curve 2) xerogels (Volkov *et al.* 1987)

Perėjimas tarp autolokalizuočių ir surišųjų poliaronų atsiranda kritinėje temperatūroje T_K , kuri gali būti nustatyta iš elektronų šuolių tikimybės formulės (1.5) A ir B poliaronams (Grebinskij *et al.* 2000):

$$T_K = \frac{E_A - E_B}{2\alpha k R_{ii} (C^{-1/3} - 1)}, \quad (1.6)$$

čia E_A ir E_B yra A ir B poliaronų laidumo aktyvacijos energijos, R_{ii} yra atstumas tarp artimiausių jonų, α yra banginės funkcijos gesimas ir C yra vanadžio jonų redukcijos santykis. Pasirenkant $T_K \sim 350$ K, $E_A \sim 0,63$ eV, $E_B \sim 0,29$ eV (1.4

pav.), $R_{ii} = 2,43 \text{ \AA}$ ir $C = 0,07$ reikšmės, iš (1.6) lygybės $\alpha = 1,97 \text{ \AA}$, tai atitinka pereinamųjų metalų oksidų α reikšmės (Murawski *et al.* 1979).

Kaip jau buvo minėta, hidratų laidumas susideda iš dviejų dalių – elektroninės ir joninės. Elektroninė dalis yra nusakoma elektronų šuoliais tarp skirtingo valentingumo vanadžio jonų, o joninė dalis – protonų difuzija. Joninis laidumas priklauso nuo parcialinio vandens garų slėgio (Barboux *et al.* 1983). Todėl aišku, jog pilnas laidumas priklauso ir nuo aplinkos drėgnumo sąlygų. Panašių tyrimų rezultatai yra aprašyti (Bondarenka *et al.* 1995, 1998, 1999, 2000, 2002) darbuose, kuriuose parodyta, jog vanadžio kserogelių varža priklauso nuo santykinio drėgnumo ϕ kaip eksponentinė funkcija (Bondarenka *et al.* 1995, 1998, 1999, 2000, 2002):

$$\rho = \rho_0 \exp(-\alpha\phi), \quad (1.7)$$

čia ρ_0 (varža kai $\phi = 0$) ir jautrumo drėgmei koeficientas α yra konstantos. α vertės kinta nuo 2 iki 10 (Bondarenka *et al.* 2002), priklausomai nuo kserogelio cheminės sudėties. Tai suteikia galimybę pritaikyti hidratuotus vanadžio junginius gaminant drėgmės jutiklius.

Perjungimo reiškinio hidratuoto vanadžio pentoksido plonuosiuose sluoksniuose eksperimentiniai tyrimų rezultatai pateikti (Bullot *et al.* 1982, Bondarenka *et al.* 1995) darbuose. Perjungimo reiškinio esmę sudaro staigus bandinio perėjimas nuo „nelaidžios“ prie „laidžios“ būsenos veikiant elektriniam laukui, t. y. šiuo atveju turėsime S tipo voltamperinę charakteristiką, kuri stebima kserogeliuose po bandinio elektrinio formavimo (Bondarenka *et al.* 1995). Iki elektrinio formavimo, bandinio voltamperinė charakteristika yra tiesinė ir perjungimo reiškinys nėra stebimas. Bandinių formavimas buvo atliekamas perleidžiant pro juos elektrinį impulsą nuo 1,0 μF talpos kondensatoriaus, kuris buvo įkrautas iki 450 V. Po to, prijungiant prie bandinio kritinę įtampą, pavadintą perjungimo įtampa, bandinio laidumas staigiai padidėja, įtampa sumažėja ir srovė per bandinį tuo pačiu metu auga. Keliant aplinkos temperatūrą, perjungimo įtampa mažėja ir, kai pasiekama $T > 336 \text{ K}$, perjungimo reiškinys nėra stebimas. Perjungimo reiškinio išnykimas 336 K temperatūroje leidžia teigti, kad po bandinio elektrinio formavimo hidrate atsiranda vanadžio dioksido kanalas, kuris nulemia perjungimo reiškinį kserogeliuose (Bondarenka *et al.* 1995).

1.3. Rentgeno fotoelektronų spektrai

Kai kurių kserogelių RFS tyrimai yra aprašyti (Bondarenka *et al.* 1993, 1994, 1996, 1997, 1998, 2001, 2004, 2006, Tvardauskas *et al.* 1998). Šiuose darbuose nustatyta, kad dalinė kserogelių dehidratacija, deguonies koncentracijos sumažėjimas ir žemesnio valentingumo metalų jonai atsiranda po kserogelių

bombardavimo argono jonais. 1.3 lentelėje pateikiami $M^I\text{V}_{12}\text{O}_{30,7}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M^I = \text{Ba, Sr, Ca, Mg}$), $\text{M}_2\text{V}_{10}\text{O}_{31,7}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Na, K, Rb, Cs}$) ir $\text{H}_2\text{V}_{11}\text{TiO}_{30,3}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ kserogelių koncentracijų pokyčiai, priklausomai nuo bombardavimo trukmės (Bondarenka *et al.* 1993, 1994, 1996, 1997, 1998, 2001, 2004, 2006, Tvardauskas *et al.* 1998).

1.3 lentelė. Įvairių jonų koncentracijų pokyčiai bombardavimo Ar^+ jonais metu (Bondarenka *et al.* 2001)

Table 1.3. Changes of concentrations of various ions in xerogels during bombardment by Ar^+ ions (Bondarenka *et al.* 2001)

Kserogelis	Jonas	Bombardavimo laikas, min				
		0	0,5	2	5	10
$M^I\text{V}_{12}\text{O}_{30,7}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	V^{5+}	89 at. %	57 at. %	41 at. %	36 at. %	35 at. %
	V^{4+}	11 at. %	40 at. %	50 at. %	49 at. %	50 at. %
	V^{3+}	0 at. %	3 at. %	9 at. %	15 at. %	15 at. %
$\text{M}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31,7}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	V^{5+}	95 at. %	78 at. %	61 at. %	58 at. %	55 at. %
	V^{4+}	5 at. %	18 at. %	32 at. %	33 at. %	35 at. %
	V^{3+}	0 at. %	4 at. %	7 at. %	9 at. %	10 at. %
	Mo^{6+}	100 at. %	95 at. %	76 at. %	70 at. %	67 at. %
	Mo^{4+}	0 at. %	5 at. %	24 at. %	30 at. %	33 at. %
$\text{H}_2\text{V}_{11}\text{TiO}_{30,3}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	V^{5+}	86 at. %	67 at. %	53 at. %	38 at. %	38 at. %
	V^{4+}	14 at. %	30 at. %	38 at. %	48 at. %	48 at. %
	V^{3+}	0 at. %	3 at. %	9 at. %	14 at. %	14 at. %
	Ti^{4+}	100 at. %	100 at. %	100 at. %	100 at. %	100 at. %

Iš 1.3 lentelės duomenų matyti, kad po 30 s bombardavimo, visuose junginiuose kartu su vanadžio jonais, kurių valentingumas yra $4+$ ir $5+$, atsiranda V^{3+} ir keturvalenčio molibdeno jonai. Tai lydimas deguonies koncentracijos sumažėjimu bandiniuose (1.4 lentelė).

1.4 lentelė. Deguonies koncentracijos sumažėjimas kserogeliuose po 10 min. bombardavimo Ar^+ jonais (Bondarenka *et al.* 2001)

Table 1.4. Reduction of the oxygen concentration in xerogels after 10 min bombardment by Ar^+ ions

Kserogelis	$-\Delta\text{O}, \%$
$M^I\text{V}_{12}\text{O}_{30,7}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	13
$\text{M}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31,7}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	22
$\text{H}_2\text{V}_{11}\text{TiO}_{30,3}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	24

1.3 lentelėje parodyta, kad vanadžio jonų redukcijos santykis $C = C_{\text{V}^{4+}} / (C_{\text{V}^{4+}} + C_{\text{V}^{5+}})$ laiko momentu $t = 0$ yra lygus 0,05 $\text{M}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30,7}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ kserogeliui, 0,11 – $M^I\text{V}_{12}\text{O}_{30,7}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ kserogeliui ir 0,14 – $\text{H}_2\text{V}_{11}\text{TiO}_{30,3}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ kserogeliui. Reiškia, junginių laidumas apibrėžtoms grupėms turi didėti kartu su dy-

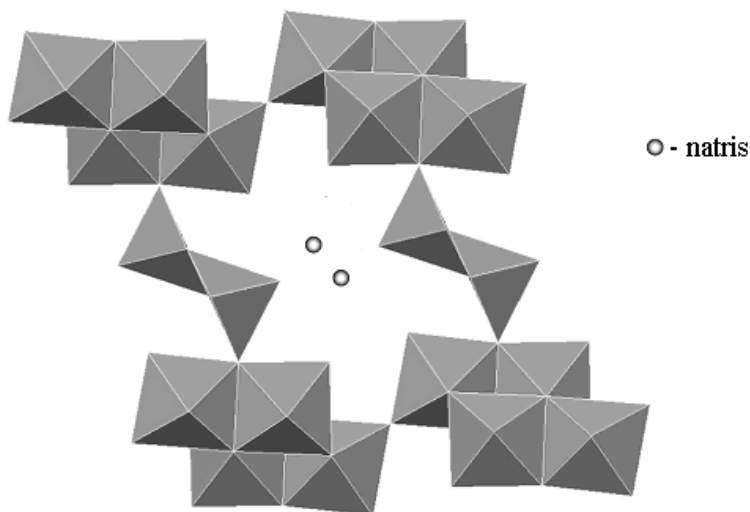
džiu C , tai patvirtinta (Yagi, Saiki 1991) darbe. Iš visų tyrinėtų kserogelių, kurių pagrindą sudaro vanadžio pentoksidas, didžiausias redukcijos santykis yra 0,24, kuris nustatytas V_2O_5 – 9,5 molinių % GeO_2 hidratui, kurio laidumas irgi yra pats didžiausias iš visų vanadžio hidratų (Hirashima, Sudo 1990).

1.4. Vanadžio oksidinės bronzos ir jų struktūra

Vanadžio oksidinės bronzos $M_xV_2O_5$ (M – šarminiai, žemės šarminiai metalai) yra mišraus valentingumo junginiai, kurių savybės priklauso nuo įterpto metalo (M) prigimties (Hagenmuller *et al.* 1966). Paprastai bronzos yra sintetinės panaudojant kietakūnes chemines reakcijas, o tai reikalauja aukštatemperatūrinės įrangos ir labai tikslų temperatūrinių režimų (Hagenmuller *et al.* 1966). Bronzas galima gaminti hidroterminiais metodais, kur yra būtina speciali aparatūra (Chirayil *et al.* 1998). Plonieji bronzų sluoksniai paprastai gaminami naudojant terminį garinimą (Česnys *et al.* 2001). Visi šie metodai gali būti taikomi tik turint aukštatemperatūrinę ar specialiąją įrangą. Žymiai paprastesnis metodas, gaminant bronzų plonuosius sluoksnius, yra zolis-gelis technologija, kai vanadžio oksidinių bronzų junginiai sintetinami naudojant skystus prekursorius (Bugayev *et al.* 1979). Vanadžio pentoksido gelių struktūrą sudaro V_2O_5 blokai, atskirti tarpusavyje vandens molekulėmis (Pletnyov *et al.* 1986, Legendre *et al.* 1983). Zolis-gelis procesą, gaminant vanadžio oksidines bronzas, galima aprašyti keliais etapais: V_2O_5 gelio gamyba, reikalingo metalo įterpimas į gelį ir gauto produkto kaitinimas iki temperatūros, užtikrinančios viso vandens pašalinimą iš gelio. Pavyzdžiui, $M_xV_2O_5$ galima susintetinti panaudojant metalo druskos tirpalo V_2O_5 - H_2O_2 džiovinimą temperatūroje arti vandens virimo taško (Bondarenka *et al.* 2003).

Nagrinėjant sistemą Na_2O - V_2O_5 , kai Na_2O koncentracija yra nuo 50% iki 100% parodyta, kad egzistuoja trys natrio vanadato junginiai $NaVO_3$, $Na_4V_2O_7$ ir Na_3VO_4 (Слободин 1965). Per pastaruosius metus stipriai padidėjo susidomėjimas vanadžio junginiais, kuomet buvo pastebėtas vanadžio oksido α' NaV_2O_5 bronzos fazinis virsmas (Isobe, Ueda 1996). Fazių sistemoje V_2O_5 - Na_xVO_5 pagal fazių Na_xVO_5 sričių homogeniškumą, priklausomai nuo natrio kiekio, yra išskiriamos penkios fazės (Volkov 1987): α fazė, kai $0,00 < x \leq 0,02$; β fazė, kai $0,22 \leq x \leq 0,40$; α' fazė, kai $0,70 \leq x \leq 1,00$; η fazė, kai $1,28 \leq x \leq 1,45$ ir χ fazė, kai $1,68 \leq x \leq 1,82$. α fazės sintezė zolis-gelis technologijos metodu aprašyta darbe (Bondarenka *et al.* 2003). Fazei β būdinga monoklininė singonija. Du iš trijų kristalografiškai nepriklausomi vanadžio atomai struktūroje yra deguonies iškraipytų oktaedrų viduje, kurie tarpusavyje susijungia bendromis briaunomis, kur atstumas V-O keičiasi intervale nuo 1,57 Å iki 2,33 Å. Tokios oktaedrų poros jungiasi iš viršaus ir apačios bendromis briaunomis su tokiomis pat oktaedru

poromis, sudarydami dvigubas vingiuotas grandines. Oktaedrai, susijungdami viršūnėmis, sudaro sluoksnius. Trečiasis vanadžio atomas, kurio koordinacijos skaičius yra penki, sudaro trigonines bipiramides, kurios taip pat susijungia bendromis briaunomis ir sudaro vingiuotas grandines. Šios grandinės bendromis viršūnėmis sudaro tiltelius tarp gretimų sluoksnių, kurie sudaryti iš dvigubų vingiuotų grandinių. Tokia struktūra nagrinėjama kaip tunelinė (1.5 pav.) (Ozerov 2001).

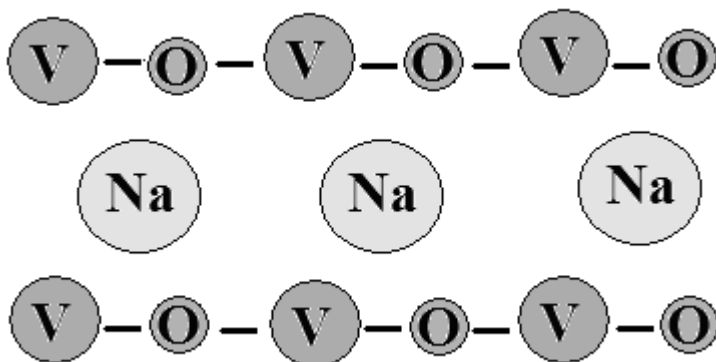


1.5 pav. β fazės struktūros fragmentas (Ozerov 2001)

Fig. 1.5. The fragment of β phase structure (Ozerov 2001)

Įsiterpę natrio atomai yra išdėstyti tunelyje. Kiekvienas natrio atomas yra septynių deguonies atomų apsuptyje. Šeši deguonies atomai sudaro iškraipytą trigoninę prizmę, o septintas išsidėstęs toliau už briaunos vidurio (1.5 pav.). Tunelyje natrio atomas gali užimti tikrai vieną padėtį, o NaO_7 poliedrai susijungia briaunomis be jokio periodiškumo, sudaro vingiuotas grandines. Grandis iš NaO_7 pasiskirsto po sandarą atsitiktinę tvarką.

β fazės vanadžio-natrio oksidinės bronzos struktūrą galime įsivaizduoti kaip V-O grandinėlių visumą (panašiai kaip pavaizduota 1.1 pav. hidratuotam vanadžio pentoksido), tarp kurių išdėstyti natrio jonai (1.6 pav.).



1.6 pav. β fazės natrio-vanadžio oksidinės bronzos idealizuota struktūra
Fig. 1.6. The idealized structure of β phase of sodium-vanadium oxide bronze

1.5. Hidratuoti vanadžio oksidiniai molekuliniai junginiai

Sparčiai vystomą molekulių prietaisų tematiką lemia jau dabar egzistuojantys organiniai šviesą spinduliuojantys diodai, fotocheminės saulės baterijos, elektrochrominiai ekranai, o ateityje lems ir molekuliniai kompiuteriai (Balzani *et al.* 2003). Žinių praplėtimas apie molekulinės sistemos bei jų elektronines, fotonines, magnetines ir spintronines savybes yra svarbus šiuolaikinio mokslo uždavinys, kurį sprendžiant reikia sukurti aktyvias chemines sistemas ir procesus, kuriuos galima panaudoti molekulinuose prietaisuose. Vienas iš uždavinių, kurie padėsiančių išspręsti iškeltą problemą, yra naujų molekulių blokų, nanometrinių medžiagų, molekulių laidininkų ir t. t. sintezė ir tyrimas.

Įprasti cheminiai-technologiniai metodai, naudojami naujų medžiagų sintezei, paprastai reikalauja gana sudėtingos įrangos (aukšto vakuumo, temperatūros, slėgio ir pan.). Sintetinant naujas medžiagas zolis-gelis technologijos metodu, visi procesai vyksta dažniausiai esant įprastinėms sąlygoms (nedidelės temperatūros ir slėgiai, sintezė paprastai vyksta oro atmosferoje).

Zolis-gelis proceso metu gaunamos medžiagos naudojamos įvairiose pramonės srityse, tokiose kaip aktyviųjų elektronikos ir optikos elementų, IR spinduliuotės detektorių, drėgmės ir dujų jutiklių gamyboje ir t. t. Intensyviai nagrinėjamos biomolekulių įterpimo į zolis-gelis matricas galimybės.

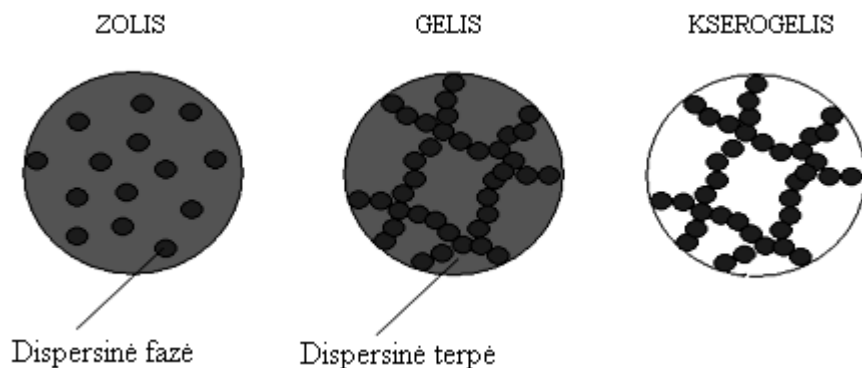
Zolis-gelis technologija buvo pagamintos sluoksniuotos nanostruktūros, kuriose į vanadžio pentoksido gelį buvo įterpti įvairūs molekuliniai junginiai (Masbal *et al.* 1985, Volkov *et al.* 2006, Bondarenka *et al.* 2007). Kai kuriems iš

jų, pašalinus vandens molekules iš gelio, buvo gautos molekulinės vanadžio oksidinės bronzos, pavyzdžiui $C_{12}H_{12}N_2-V_2O_5$ bronzos (Masbal *et al.* 1985).

Vanadžio oksidų gelių pagrindu yra susintetintos pirmos vanadžio molekulinės bronzos $TTF_xV_2O_5$ ir $Bz_x-V_2O_5$ (Bz yra benzidinas, $x \geq 1$) (Masbal *et al.* 1985). Pastarųjų elektrinis laidumas kambario temperatūroje yra lygus $2,8 \cdot 10^8$ S/m. Vanadžio pentoksido nanodariniai neseniai buvo susintetinti naudojant zolis-gelis technologiją [Saphr *et al.* 1998, Krumeich *et al.* 1999, Reinoso *et al.* 2000).

1.6. Zolis-gelis technologijos metodas

Zolis-gelis procesas – tai sistemos perėjimas nuo skystos „zolis“ (koloidinės) fazės prie kietosios „gelis“ fazės. Dispergavimas – tai vienos medžiagos pasiskirstymas kitoje. To rezultatas – dispersinė sistema. Koloidinė sistema – tai tokia dispersinė sistema, kurią sudaro ne atskiros molekulės ar atskiri jonai, bet stambūs agregatai, susidedantys iš didelio (iki šimtų ir tūkstančių) molekulių kiekio. Stambios dalelės – agregatai – vadinamos dispersine faze, o aplinka, kurioje jos yra – dispersine terpė.

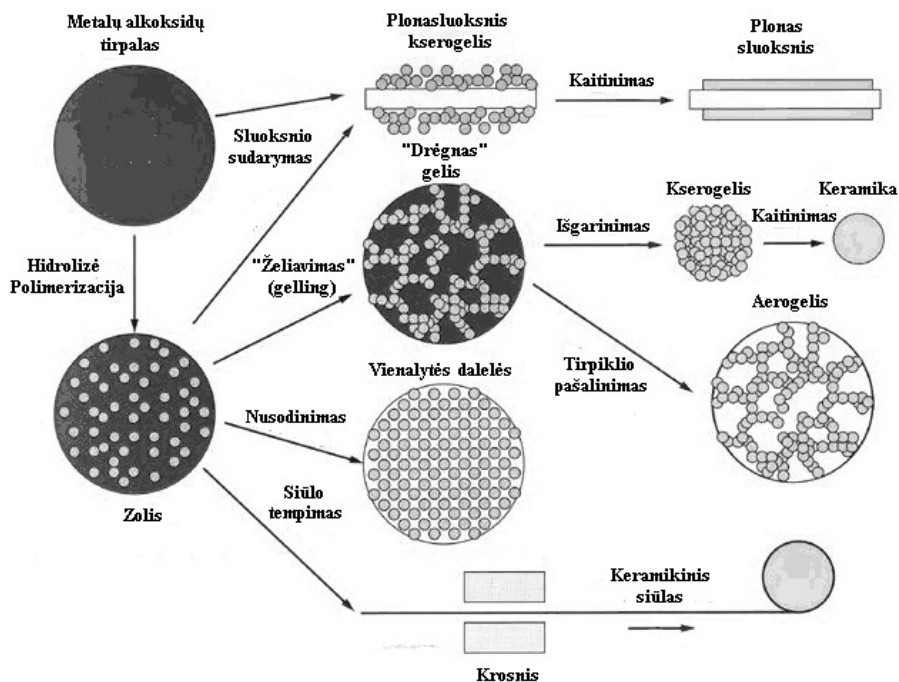


1.7 pav. Schematiniai zolio, gelio ir kserogelio vaizdai

Fig. 1.7. The schematic picture of sol, gel and xerogel

ZOLIS – tai koloidinis tirpalas. GELIS – tai toks koloidinis tirpalas, kuriame stambūs dispersinės fazės agregatai yra surišti tarpusavyje, t. y. tokios gelinės (jellyke) medžiagos formavimas, kurios būseną yra kietesnė, lyginant su zoliu. KSEROGELIS – tai gelis, iš kurio pašalinta visa laki, t. y. nesurišta su dispersine faze, dispersinė terpė (1.7 pav.).

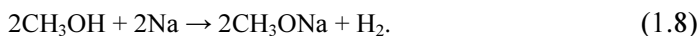
1.8 paveiksle pavaizduotas zolis-gelis technologijos procesas bei galima šio proceso produkcija (Duomenų bazė: <http://www.chemat.com/>).



1.8 pav. Zolis-gelis technologinis procesas ir jo produkcija (Duomenų bazė: <http://www.chemat.com/>)

Fig. 1.8. Sol-gel technology and products (Database: <http://www.chemat.com/>)

Pagrindinis šio proceso bruožas – gaunami produktai (plonieji sluoksniai, keramika, keramikiniai siūlai, superlaidininkai ir t. t.) sintetinami vadinamosios „minkštosios chemijos“ (chimie douce) metodais (Sanchez *et al.* 2010). Pavyzdžiui, gaminant įvairią keramiką įprastais būdais, pirmiausia sumalami reikalingi kietieji keramikos komponentai, po to jie sumaišomi norimoje proporcijoje su plastifikatoriumi ir džiovinami. Paskutinis gamybos procesas – kaitinimas. Paprasčiausias šios „kietosios chemijos“ gamybos pavyzdys yra molinių indų gamyba. „Minkštosios chemijos“ pradinėmis medžiagomis tarnauja įvairūs tirpalai, dažniausiai metalų alkoksidai. Alkoksidai gaminami keliais būdais, naudojant alkoholį. Pavyzdžiui, kai kurie metalai betarpiškai reaguoja su alkoholiu, kai pastarasis tarnauja kaip rūgštis. Klasikinis atvejis – natrio metoksido gavimas, tirpinant natrij metanole (Turova 2004):

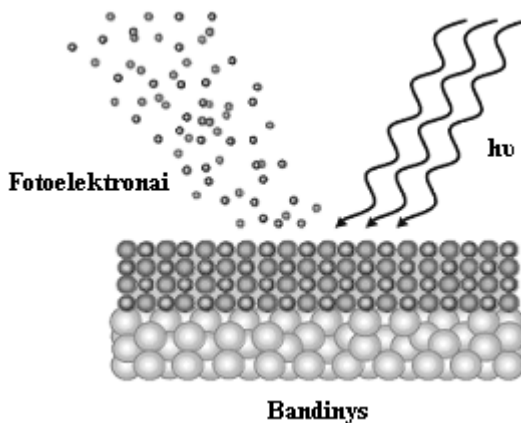


Metalo alkoksido tirpalas užnešamas ant padėklo ir džiovinamas, o po to atkaitinamas. Galutiniame rezultate gaunamas šio metalo plonasis sluoksnis (1.8 pav.). Iš alkoksido tirpalo galima suformuoti zolį, gelį, kserogelį, iš kurių gaunama galutinė zolis-gelis technologinio proceso produkcija. Pagrindinis šio proceso privalumas yra tas, kad galima gauti medžiagas, kurių cheminė sudėtis tiksliai atitiks norimą.

Apibendrinant šiame poskyryje išdėstyta medžiagą, galima teigti, kad zolis-gelis sintezės metodas tinkamas spręsti vieną šio darbo uždavinių – vanadžio-natrio, vanadžio-hidrochinono ir vanadžio-titano-hidrochinono oksidinių bronzų gamybą.

1.7. Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos metodas

Fotoelektrinis efektas arba fotoefektas – elektronų išspinduliavimas iš medžiagos paviršiaus veikiant elektromagnetinei spinduliutei (1.9 pav.). Išspinduliuojami elektronai vadinami fotoelektronais.



1.9 pav. Elektronų emisija iš bandinio paviršiaus (Duomenų bazė: XPS International, <http://www.xpsdata.com>)

Fig. 1.9. The emission of electrons from the surface of sample (Database: XPS International, <http://www.xpsdata.com>)

Fotoelektrinis efektas buvo atrastas XIX amžiaus pradžioje. 1839 m. Beke-relis (A. B. Becquerel) pastebėjo fotoelektrinį efektą ant elektrodo, pamerkto

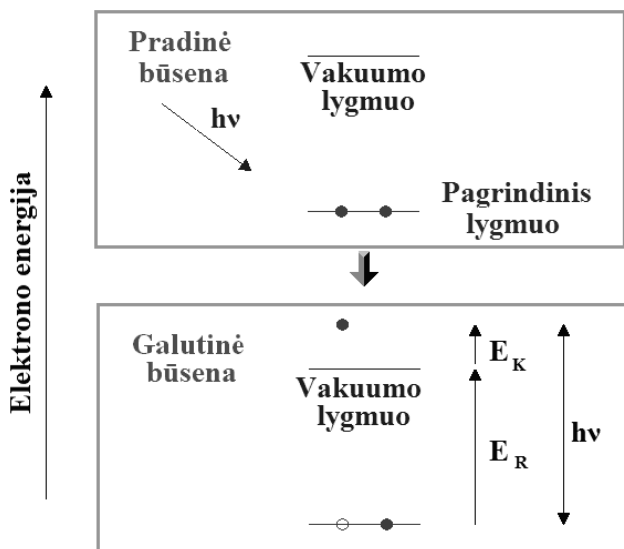
laidžiamie tirpale ir apšviesto šviesa. Tiriant fotoefekto reiškinį daug dirbo Hercas (H. Hertz), Lenardas (P. Lenard) ir tik XX amžiaus pradžioje Einšteinas (A. Einstein) sugebėjo matematiškai paaiškinti fotoefektą, už tai 1921 m. gavo Nobelio premiją. Einšteino lygtis fotoefektui:

$$h\nu = A + \frac{mv^2}{2}, \quad (1.9)$$

čia $h\nu$ – elektromagnetinės spinduliuotės kvantų energija, naudojama elektronui išlaisvinti (A – išlaisvinimo darbas) ir suteikti kinetinę energiją $mv^2/2$. Išlaisvinimo darbas A yra skirtingas kiekvienai atskirai medžiagai, todėl žinant kvanto energiją ir išmatavus fotoelektrono kinetinę energiją, galima nustatyti išlaisvinimo darbą, t. y. identifikuoti medžiagą – atlikti medžiagos cheminę analizę.

Aparatūra šiam metodui taikyti ir matuoti atsirado 1951 m., kai Zigbanas (B.Siegbahn) pirmą kartą išmatavo natrio fotoelektronų spektrą. Už metodo taikymą ir išvystymą 1981 m. Zigbanas gavo Nobelio premiją.

Metodo esmę sudaro elektronų emisija nuo bandinio paviršiaus ir jų analizė pagal energijas. 1.10 paveiksle pavaizduota bandinio energetinių lygmenų schema, iliustruojanti metodo principą (Prieiga per internetą: <http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc/>).



1.10 pav. Bandinio energetinių lygmenų schema (Prieiga per internetą: <http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc/>)

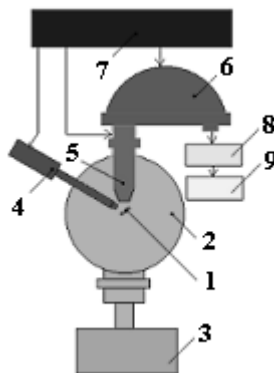
Fig. 1.10. The scheme of the energetic levels of the sample (Available at: <http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc/>)

Elektromagnetinės spinduliuotės kvantas sužadina elektroną, esantį pagrindiniame lygmenyje, suteikdamas jam energiją $h\nu$, kuri susideda iš ryšio energijos E_R ir kinetinės energijos E_K (1.10 pav.). Iš pateiktos schemos aišku, kad išmatavus E_K ir žinant $h\nu$ galima apskaičiuoti ryšio energiją $E_R = h\nu - E_K$.

RFS šiuo metu naudojama neorganinių junginių, metalo lydinių, puslaidininkių, stiklų ir pan. paviršiaus analizei. Žinoma, kad RFS metodas leidžia nustatyti jonų valentines būsenas. Rentgeno spindulių fotoelektronų spektrometras – tai universalus įrankis, skirtas bet kokios struktūros paviršiaus kiekybinei ir kokybinei analizei. Detektuojami visi elementai, išskyrus vandenilį ir helį. Gylis, iš kurio gaunama informacija, siekia iki 10 nm.

Yra sukurta didžiulė RFS duomenų bazė, apimanti grynus elementus, oksidus, įvairius cheminius junginius ir iš kurios galima tiksliai nustatyti analizuojamų medžiagų cheminę sudėtį (pvz., (Moulder *et al.* 1995, Duomenų bazės: <http://srdata.nist.gov/xps/>, <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>, <http://www.xpsdata.com>, http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_3, http://bama.ua.edu/~surfspec/cha_details.htm). Todėl dažnai RFS yra vadinama „elektroninė spektroskopija cheminei analizei“ (ESCA – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

1.11 paveiksle pavaizduota Rentgeno fotoelektronų spektrometro struktūrinė schema.

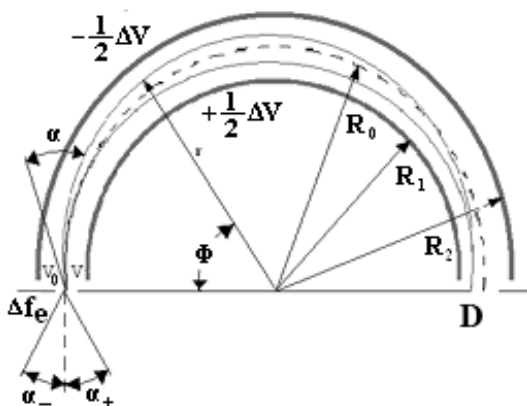


1.11 pav. Rentgeno fotoelektronų spektrometro struktūrinė schema. 1 – bandinys, 2 – matavimo kamera, 3 – vakuumo palaikymo sistema, 4 – Rentgeno spinduliuotės šaltinis, 5 – fotoelektronų fokusavimo sistema, 6 – analizatorius, 7 – valdymo blokas, 8 – signalų stiprintuvas, 9 – signalų registracijos įrenginys

Fig. 1.11. The principal scheme of X-Ray photoelectron spectrometer. 1 – the sample, 2 – test chamber, 3 – the vacuum support system, 4 – X-Ray source, 5 – the focusing system of the photoelectrons, 6 – the analyzer, 7 – operating panel, 8 – the signal amplifier, 9 – the signal registration device

Bandinys 1 patalpinamas į matavimo kamerą 2, kurioje vakuumo palaikymo sistema 3 sudaromas superaukštas (iki 10^{-9} Pa) vakuumas. Sistema 3 paprastai susideda iš rotacinių ir turbomolekulinių siurblių. Rotaciniai siurbliai naudojami pradinio vakuumo ($\sim 10^{-3}$ Pa) sukūrimui, o turbomolekuliniai – galutiniam, superaukštam vakuumui pasiekti. Superaukštas vakuumas matavimo kameroje reikalingas tam, kad fotoelektronai, emituoti iš bandinio paviršiaus, neprarastų dalies savo kinetinės energijos, susidurdami su aplinkos molekulėmis. Rentgeno spinduliuotės kvantai, išlėkę iš šaltinio 4, sužadina fotoelektronus, kurie fokusuojami fotoelektronų fokusavimo sistemos 5 pagalba. Sufokusuotas elektronų pluoštas patenka į analizatorių 6, kur atliekama fotoelektronų analizė pagal kinetines energijas. Valdymo blokas 7 suderina Rentgeno vamzdžio 4, fokusavimo sistemos 5 ir analizatoriaus 6 darbą. Analizatoriaus signalas sustiprinamas stiprintuvu 8 ir patenka į registracijos įrenginį 9.

Rentgeno fotoelektronų spektrometruose fotoelektronų kinetinei energijai matuoti dažniausiai naudojami vadinamieji pussferiniai analizatoriai, kurių struktūrinė schema pavaizduota 1.12 paveiksle.



1.12 pav. Pussferinio analizatoriaus struktūrinė schema (Duomenų bazė:

http://bama.ua.edu/~surfspec/cha_details.htm)

Fig. 1.12. The principal scheme of hemispherical analyser (Database:

http://bama.ua.edu/~surfspec/cha_details.htm)

Fotoelektronai patenka į analizatorių kampais α_- ir α_+ . Tarp analizatoriaus pussferių yra pridėtas kintamas potencialų skirtumas $\Delta V = V_0 - V$. Keičiant šį potencialų skirtumą, galima pasiekti, kad į detektorius D patektų skirtingų energijų fotoelektronai, t. y. atlikti jų analizę pagal energijas.

1.13 paveiksle pavaizduotas Rentgeno fotoelektronų spektrometras XSAM 800 (Kratos Analytical, Anglija).

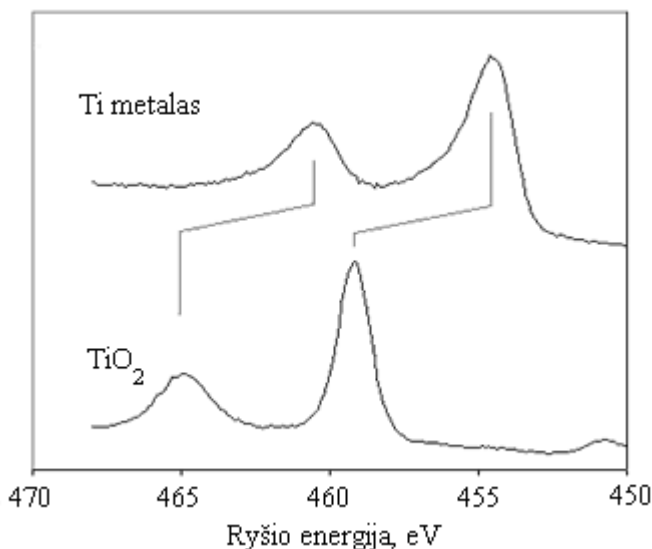


1.13 pav. Rentgeno fotoelektronų spektrometras XSAM 800 (Kratos Analytical, Anglija)

Fig. 1.13. X-Ray photoelectron spectrometer XSAM 800 (Kratos Analytical, United Kingdom)

Elektromagnetinės spinduliuotės šaltiniais RFS paprastai naudojama aliuminio arba magnio šaltinių Rentgeno spinduliuotė, kurios energijos ($MgK_{\alpha}=1253,6$ eV, $AlK_{\alpha}=1486,6$ eV) pakanka sužadinti visos periodinės elementų lentelės medžiagų fotoelektronams. Standartiniai šaltiniai yra nemonochromatiniai, t. y. šalia pagrindinių $K_{\alpha 1,2}$ linijų Al ir Mg anodai išspinduliuoja mažesnio intensyvumo signalus, kurių linijos vadinamos palydovinėmis. Palydovinės linijos atsiranda dėl mažai tikėtinų šuolių (K_{β} , valentinė zona $\rightarrow 1s$). Aišku, kad palydovinė spinduliuotė gali sužadinti papildomus fotoelektronus ir bendras eksperimentinis spektras bus iškraipytas. Išvengti palydovinio spinduliavimo įtakos galima dviem būdais. Pirmasis – naudoti aparaturoje monochromatorių, t. y. pirma praleisti Rentgeno spinduliuotę pro jį ir atsikratyti palydovinio spinduliavimo ir tik po to spinduliuoti bandinį. Antrasis – eliminuoti palydovines smailes iš eksperimentinio spektro, naudojant matematinius metodus.

Fotoelektrono ryšio energija priklauso ne tik nuo energetinio lygmens, iš kurio emituojamas elektronas, bet ir nuo atomo oksidacijos laipsnio bei nuo cheminės ir fizinės aplinkos. Skirtumai tarp fotoelektronų spektro smailių padėčių, atsirandantys dėl minėtų priežasčių, vadinami cheminiais poslinkiais. Jonai su aukštesniu teigiamu oksidacijos laipsniu turi didesnę ryšio energiją, todėl, naudojant RFS metodą, galima nustatyti tiriamos medžiagos atskirų jonų valentingumą. 1.14 paveiksle pavaizduotas cheminis poslinkis tarp metalinio titano ir titano dioksido 2p smailių (Duomenų bazė: <http://www.xpsdata.com>).



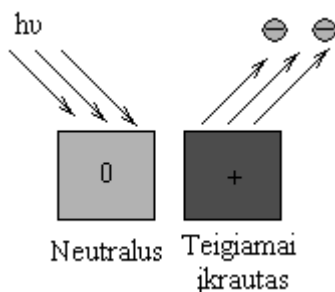
1.14 pav. Cheminis poslinkis tarp Ti ir TiO_2 2p smailių (Duomenų bazė:

http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_3.htm)

Fig. 1.14. The chemical shift between the Ti and TiO_2 2p peaks (Database:

http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_3.htm)

1.15 paveiksle pavaizduota schema, iliustruojanti vadinamąjį bandinių įkrovimo efektą. Bandinys pradinėje būsenoje prieš matavimus yra elektriškai neutralus.



1.15 pav. Schema, vaizduojanti bandinių įkrovimo efektą

Fig. 1.15. The scheme, illustrating the charging effects of the samples

Rentgeno spindulių kvantai, kurių energija $h\nu$, išmuša iš bandinio neigiamus fotoelektronus, bandinys įgauna teigiamą krūvį, o fotoelektronai tampa veikiami Kulono jėgų bei praranda dalį kinetinės energijos. Po jonizacijos gau-

namas eksperimentinis spektras, kuris pasislinkęs pradinio spektro atžvilgiu šios prarastos energijos dydžiu. Paprastai matuojamas anglies C 1s fotoelektronų spektras pradinio spektro atstatymui. Anglis visada yra ant bandinio paviršiaus todėl, kad ir rotacinių, ir turbomolekulinių siurblių tepimui naudojama alyva. Jeigu C 1s smailės padėtis (ryšio energija) skiriasi nuo etaloninės (284,6 eV) vertės, visi spektrai turi būti pastumti šio skirtumo dydžiu. Tai galima padaryti naudojant fotoelektroninių spektrų matematinio apdorojimo programas SDP (Spectral Data Proceeding) ir XPSpeak (Duomenų bazė: <http://www.xpsdata.com>). Naudojant SDP programą įmanoma importuoti ir konvertuoti daugiau nei 18 skirtingų ASCII bylų formatų, pvz: ComPro 3.0->5.11, ComPro NPL, ComPro VAMAS, JEOL 9000, JEOL VAMAS, Kratos 165, Kratos VAMAS, Kratos Vision, NPL VAMAS, PHI 5600, PHI 5700, Quantum 2000, RBD Enterprise, Scienta, Scienta VAMAS, SPECS Sage, VG MicroTech, VGX-900, VG VAMAS, Wild-Bristol, XY Generic. XI Format Converter (XI-FC) – tai programinis įrankis, kurio pagalba SDP programa importuoja ir konvertuoja įvairius ASCII formatus. ASCII bylos, gautos naudojant minėtas RFS analizės apdorojimo programas, perdaromos į XI-ASCII formatą, kuris yra įdiegtas SDP programoje. Minėtos programos veikimas numatytas tokiose operacinėse sistemose: Microsoft Windows 3.1 ir 3.11, Microsoft Windows 95, Microsoft Windows NT 4.0, Insignia Soft Windows 95 v4.0 Makintošo (Macintosh) kompiuteriuose, Insignia RealPC superkompiuteriuose, IBM OS/2 Warp v3.0. SDP programos privalumas lyginant su XPSpeak programa – galimybė pašalinti palydovines smailes. Plėtojantis šiuolaikinių kompiuterių operacinėms sistemoms, siekiant pašalinti palydovines smailes iš eksperimentinių spektrų, reikia priderinti egzistuojančią SDP programą prie naujų operacinių sistemų, tokių kaip „Windows XP“ ir „VISTA“.

1.8. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacinio darbo uždaviniai

Apibendrinant šiame skyriuje išdėstytą medžiagą, galima teigti, jog lanksti hidratuotų vanadžio oksidinių junginių struktūra leidžia įterpti į ją ne tik metalų jonus, bet ir molekulinis darinius. Šiame darbe apsisistota ties amonio ir hidrochinono molekulių įterpimu į vanadžio pentoksido hidratą. Šios molekulės pasirinktos todėl, kad jų skersmenys (Panico, Powell 1993) gerai atitinka tarp sluoksnių atstumą hidrate (8,5–11,5 Å). Sintetinant vanadžio oksidines bronzas, pasirinkta vanadžio-natrio bronzos β fazės sintezė, nes kai kurioms šios fazės bronzoms būdingas fazinis virsmas puslaidininkis-metalas, kuris stebimas esant ~ 373 K temperatūrai (Volkov 1987). Aišku, kad bandant susintetinti vanadžio oksidines ir molekulinės bronzas, reikia parinkti technologinius režimus, pir-

miausia gaminant vanadžio pentoksido ploną sluoksnį iš jo hidrato. Kaip matyti iš poskyrio 1.3 rezultatų, vanadis hidratuotuose junginiuose turi įvairų valentingumą. Todėl tikslus jonų valentingumo nustatymas labai svarbus, norint giliau suprasti pernešimo reiškinius hidratuose.

Iš anksčiau paminėtų teiginių buvo suformuluoti tokie darbo uždaviniai:

1. Panaudojant zolis-gelis technologijos metodą, susintetinti vanadžio pentoksido kserogelį ir ploną sluoksnį.
2. Susintetinti vanadžio-natrio β fazės kserogelį ir bronzą, vanadžio-amonio oksidinį kserogelį bei vanadžio-hidrochinono ir vanadžio-titano-hidrochinono molekulinį oksidų kserogelius ir bronzas naudojant zolis-gelis technologiją.
3. Nustatyti įvairaus valentingumo vanadžio jonų ryšio energijas įvairiuose hidratuotuose junginiuose panaudojant RFS metodą.
4. Išanalizuoti hidratuotų vanadžio junginių praktinio pritaikymo galimybes.

Hidratuotų vanadžio junginių sintezė ir tyrimo metodika

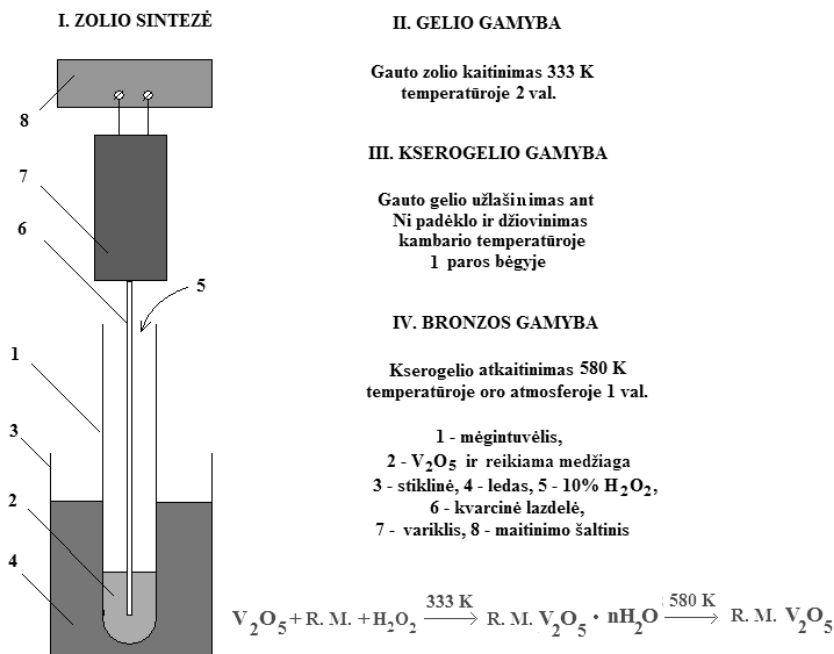
Šiame skyriuje pateikti rezultatai paskelbti (Bondarenka *et al.* 2007, 2008, 2009, Слободин, Фотиев 1965) darbuose.

2.1. Kserogelių, bronzų ir plonųjų sluoksnių, pagamintų vanadžio pentoksido pagrindu, sintezės, naudojant zolis-gelis technologiją, bendroji metodika

2.1 paveiksle pavaizduoti visų tyrinėtų medžiagų sintezės etapai.

Pirmasis etapas – zolio gamyba. Reikiamos proporcijos vanadžio pentoksido milteliai sumaišyti su reikiama medžiaga buvo beriami į mėgintuvėlį 1, kuris buvo patalpintas į indą su ledais. Po to į mėgintuvėlį buvo pilamas 30 % H_2O_2 , nuolat maišant tirpalą kvarcine lazdele 6, prijungta prie mikrovariklio 7.

Antrasis etapas – gelio gamyba. Gautas tirpalas buvo laikomas dvi valandas 333 K temperatūroje, siekiant vanadžio ir kitų ingredientų peroksidinių junginių išsiardymo.



2.1 pav. Sintezės etapai. 1 – mėgintuvėlis, 2 – V_2O_5 ir Na_2SO_4 milteliai, 3 – stiklinė, 4 – ledas, 5 – 10% H_2O_2 tirpalas, 6 – kvarcinė lazdelė, 7 – variklis, 8 – maitinimo šaltinis, R. M – reikiama medžiaga

Fig. 2.1. The steps of synthesis. 1 – test-tube, 2 – the powders of V_2O_5 and Na_2SO_4 , 3 – a glass, 4 – ice, 5 – 10% H_2O_2 solution, 6 – quartz stick, 7 – motor, 8 – power supply, R. M – needed material

Trečiasis etapas – kserogelio gamyba. Gautas gelis buvo užtepamas ant stiklinio arba Ni padėklo ir džiovinamas ore kambario temperatūroje vieną parą. Rezultate iš gelio pašalinama laki dispersinės fazės komponentė ir gaunamas norimo sąstato kserogelis.

Ketvirtasis etapas – bronzos gamyba. Kserogelis 4 valandas buvo laikomas 580 K temperatūroje, siekiant chemiškai surišto vandens pašalinimo.

Kserogelio ir bronzos gamybos procesą schemiškai vaizduoja 2.1 paveiksle pateikta lygtis.

2.1.1. Vanadžio pentoksido plonųjų sluoksnių gamyba

Vanadžio pentoksido gelis buvo gaminamas pagal aukščiau aprašytą pirmojo etapo schemą, naudojant vanadžio pentoksido miltelius (99,9 % grynumas,

„Sigma – Aldrich“) ir 30 % vandenilio peroksida (98 % „Standard“). Gautas zolis dvi valandas buvo laikomas 333 K temperatūroje, siekiant peroksidinių vanadžio junginių išsiardymo. Gautas gelis buvo užtepamas ant švaraus metalinio padėklo (Ni) ir parą džiovinamas ore kambario temperatūroje. Susintetintas kserogelis 4 val. buvo laikomas 580 K temperatūroje. Jeigu susintetinto zolio spalva yra raudonai oranžinė, tai gelio spalva – juoda. Be to, gelio klampumas yra žymiai didesnis negu zolio.

2.1.2. Vanadžio-natrio β fazės oksidinės bronzos sintezė

Sintzei buvo naudojami vanadžio pentoksido milteliai (99,9 % grynumas, „Sigma – Aldrich“), natrio sulfatas (99,9 % grynumas, „Sigma – Aldrich“), vandenilio peroksidas (98 % „Standard“) bei distiliuotas vanduo, su kuriuo iš H_2O_2 buvo ruošiamas 30% vandenilio peroksido tirpalas.

V_2O_5 ir Na_2SO_4 kieko gramais nustatymui ir reikiamam bronzos sąstato $Na_xV_2O_5$ gavimui reikia paskaičiuoti vanadžio pentoksido ir natrio sulfato molekulių atomines mases, kurios, pasinaudojus periodinės elementų lentelės duomenimis (Duomenų bazė: http://lt.wikipedia.org/wiki/Periodin%C4%97_element%C5%B3_lentel%C4%97, Periodinė elementų lentelė), yra lygios $2 \cdot 50,9415 + 5 \cdot 15,9994 = 181,88$ a.m.v. V_2O_5 ir $2 \cdot 22,989768 + 32,065 + 4 \cdot 15,9994 = 142,042136$ a.m.v. Na_2SO_4 . Tada natrio sulfato molekulės $NaSO_{0,5}O_2$, kurioje yra vienas natrio atomas, molekulinė masė bus lygi $142,042136/2 = 71,021068$ a.m.v. Reiškia, norint gauti $Na_xV_2O_5$ bronzą, vienam vanadžio pentoksido gramui reikia imti $71,021068 \cdot X/181,88 \approx 0,39048 \cdot X$ gramų natrio sulfato. Kadangi mūsų darbo tikslas yra susintetinti β fazės $Na_{0,33}V_2O_5$ bronzą, tai $V_2O_5 : Na_2SO_4$ proporcija gramais yra lygi $0,39048 \cdot 0,33 \approx 0,1288$.

Reikalingi V_2O_5 ir Na_2SO_4 miltelių kiekiai gramais buvo sveriami torsijinėmis svarstyklėmis $\pm 0,001$ g tikslumu. Šie milteliai buvo suberti į mėgintuvėlį 1 (2.1 pav.), į kurį buvo pilamas 30% vandenilio peroksido tirpalas. Kadangi vykstanti reakcija yra egzoterminė, tai mėgintuvėlis 1 buvo įstatytas į stiklinę 3 su ledu 4, kad tirpinimas vyktų esant 273 K temperatūrai. V_2O_5 ir Na_2SO_4 milteliai vandenilio peroksido tirpale tirpinti apie vieną valandą, nuolat maišant tirpalą kvarcine lazdele 6, kurią suko įjungtas varikliukas 7 400–600 aps./min greičiu. Atlikus darbą, gautas šviesiai rudos spalvos vanadžio, natrio ir sieros junginių zolis.

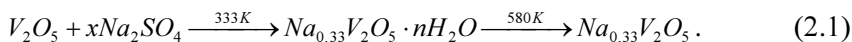
Gautas zolis buvo dedamas į krosnį ir ten šildomas 2 valandas 333 K temperatūroje vanadžio peroksidinių junginių skilimui pasiekti (Bondarenka *et al.* 1993, 2000, 2003, 2007, 2008, 2009, 2010) bei sieros ryšių su deguonimi galimam išsiardymui. Po temperatūrinio apdorojimo pasikeitė zolio spalva: iš šviesiai rudos į rudai juodą, o tirpalas pasidarė daug klampesnis, palyginus su zoliu, taigi gavome vanadžio-natrio $Na_{0,33}V_2O_5 \cdot nH_2O$ gelį. Aišku yra galimybė, kad

gelio sudėtyje egzistuoja ir sieros priemaišos, nors prie tokių temperatūrų (333 K) S-O junginiai turi skilti ir palikti bandinį (Bondarenka *et al.* 2000).

Gautas skystas gelis buvo užlašintas ant švaraus nikelio padėklo ir parą laiko džiovinamas kambario temperatūroje. Šio proceso metu iš bandinio išgaruoja visas chemiškai nesurištas vanduo ir gaunamas vanadžio-natrio kserogelis $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kuriame vandens molekulių kiekis n yra mažesnis negu „n“ gelyje $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Siekiant pašalinti iš bandinio vandenį, įeinantį į kserogelio struktūrą, pastarasis buvo kaitinamas krosnyje 580 K temperatūroje, oro aplinkos atmosferoje apie penkias valandas. Po šio veiksmo sluoksnio spalva pasikeitė iš rudai-juodos į tamsiai žalią.

Apibendrinant šiame poskyryje aprašytus veiksmus, galima užrašyti bendrą bronzos gamybos procesą:



2.1.3. Vanadžio-hidrochinono ir vanadžio-titano-hidrochinono molekulių kserogelių ir bronzų sintezė

Bronzos gamybos procesą sąlyginai galima padalinti į tris etapus: vanadžio pentoksido gelio sintezę, hidrochinono įterpimas į gelio struktūrą ir bronzos gamyba kaitinant gelį iki temperatūros, kurios pakanka viso vandens (absorbuoto bei chemiškai surišto) pašalinimui iš gelio.

Pirmasis etapas – vanadžio pentoksido miltelius (grynumas 99,9 % „Sigma-Aldrich“) tirpinome 30 % vandenilio peroksido (grynumas 98 %, „Standard“) 273 K temperatūroje. Po to, mėgintuvėlis su V_2O_5 tirpalu apie 2 valandas išlaikomas 333 K temperatūroje, siekiant peroksidinių vanadžio junginių išsiardymo ir gelio susiformavimo. Apie gelio susiformavimo proceso pabaigą byloja tai, kad gelio spalva yra juoda, o tuo tarpu V_2O_5 tirpalo – ruda. Bet to, gelis yra žymiai klampesnis, negu vanadžio pentoksido tirpalas.

Antrasis etapas – hidrochinono įterpimas į gelio struktūrą. Hidrochinono (HQ) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ tirpalas sumaišomas su geliu moliniu santykiu 0,33:1. Šiuo būdu suformuojamas $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{HQ}$ gelis, kuris užnešamas ant švaraus nikelio padėklo ir džiovinamas ore kambario temperatūroje.

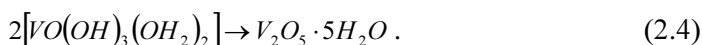
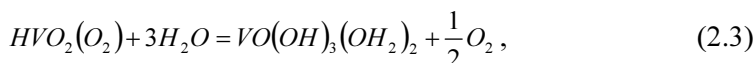
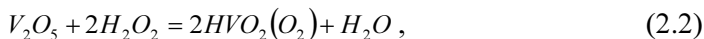
Trečiasis etapas – bronzos gamyba. Gautas vanadžio hidrochinono kserogelis apie 1 valandą išlaikomas 580 K temperatūroje siekiant chemiškai surišto vandens pašalinimo, t. y. bronzos susiformavimo.

Be vanadžio hidrochinono molekulinės bronzos buvo susintetinti ir vanadžio-hidrochinono-titano molekuliniai kserogeliai bei bronzos. Nanodariniams gaminti kaip pradinės medžiagos buvo pasirinkti vanadžio pentoksido milteliai (grynumas 99,9 % „Sigma – Aldrich“), titano dihidridas (TiH_2 , grynumas 99,7

%, „Atlantic Equipment Engineers“), vandenilio peroksidas (grynumas 98 %, „Standard“) ir hidrochinonas ($C_6H_4(OH)_2$ grynumas 99 %, „Sigma – Aldrich“). Vanadžio pentoksidas ir titano dihidridas sumaišyti moliniu santykiu 1,67 : 0,33 ir ištirpinti vandenilio peroksido 273 K temperatūroje. Po to tirpalas atkaitintas 333 K temperatūroje ir išlaikytas joje tol, kol išsiardė vanadžio ir titano peroksidiniai junginiai. Rezultate gautas $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{5\pm\delta}\cdot nH_2O$ gelis. Hidrochinono vandeninis tirpalas buvo sumaišytas su gautu geliu moliniu santykiu 0,33:1 ir 0,17:1. Tokiu būdu susintetinti $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{5\pm\delta}\cdot nH_2O/2HQ$ ir $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{5\pm\delta}\cdot nH_2O/HQ$ geliai. Po to šie geliai buvo užtepami ant Ni padėklo ir džiovinami ore. Gauti vanadžio-titano-hidrochinono kserogeliai apie 1 valandą buvo išlaikomi 580 K temperatūroje, siekiant chemiškai surišto vandens pašalinimo, t. y. bronzos susiformavimo.

2.1.4. Amonio polivanadato-molibdato molekulinio kserogelio sintezė

Kaip pradinės medžiagos buvo pasirinkti V_2O_5 , NH_4VO_3 , 40 % H_2O_2 ir Mo milteliai. Reikalingos proporcijos V_2O_5 ir Mo milteliai buvo ištirpinti vandenilio peroksido, siekiant vanadato (molibdato) rūgščių tirpalų susiformavimo. Lėtai kaitinant iki 333 K temperatūros, pradeda ardytis peroksidiniai junginiai ir formuotis gelis. Šios reakcijos, kuriose dalyvauja V_2O_5 , yra:



Lygtis (2.4) nusako neutralaus prekursoriaus polimerizaciją, atsirandančią vandeniniame V_2O_5 gelyje, kuris gali būti traktuojamas kaip polivanadinė $H_2V_{12}O_{31\pm\delta}\cdot nH_2O$ rūgštis. Gautuose junginiuose Mo jonai pakeičia V^{5+} jonus – $V^{5+} \rightarrow V^{4+} + Mo^{6+}$ arba $2V^{5+} + Mo^{6+} + OH^-$. V^{4+} ir OH^- jonai padidina gelių polimerizacijos laipsnį ir stabilumą. Vanadžio, turinčio NH_4^+ jonų, peroksidinio tirpalo susiarydymas nėra lydymas sustingimu, tuo tarpu kai tirpale yra molibdenas, suformuojami $(NH_4)_{2-x}H_xV_9Mo_3O_{31\pm\delta}\cdot nH_2O$ ($x = 0, 1$) geliai. Gauti geliai buvo užnešami ant Ni padėklų. Sluoksniai turi sluoksniuotą struktūrą, kur NH_4^+ jonai ir H_2O yra įterpti tarp V-O-Mo sluoksnių (Volkov *et al.* 2001). Tokia struktūra lemia gautų sluoksnių fizikinių savybių anizotropiją išilgai ir skersai V-O-Mo sluoksnių, tai būdinga kitiems hidratuotiems vanadžio junginiams (Zakharova *et al.* 2005).

2.1.5. Matavimo metodika

RFS spektrai buvo įrašomi XSAM 800 (Kratos Analytical, UK) ir ESCA-LAB MK II (VG scientific) spektrometrais.

XSAM 800 (Kratos Analytical, UK) spektrometro nemonochromatinis Mg K_{α} (1253,6 eV) arba Al K_{α} (1486,6 eV) Rentgeno spinduliuotės šaltinis sužadino fotoelektronus (15 kV, 300 W). Spektrometras turi pussferinį analizatorių, kuris buvo nustatytas 20 eV praeinančiai energijai. Analizuojant spektrus, slėgis analizatoriaus kameroje buvo žemesnis nei 10^{-7} Pa. Analizatorius veikė pastovaus uždelsimo režime su energijos skiriamąja geba $\Delta E/E = 0,08$ %. Fotoemisijos duomenys buvo gauti ir apdoroti KRATOS DS 800 duomenų sistema.

ESCALAB MK II (VG scientific) spektrometro nemonochromatinis Mg K_{α} (1253,6 eV) arba Al K_{α} (1486,6 eV) Rentgeno spinduliuotės šaltinis sužadino fotoelektronus. Spektrometras turi penkiakanalę detektavimo sistemą ir pussferinį analizatorių, kuris buvo nustatytas 20 eV praeinančiai energijai. Analizuojant spektrus, slėgis analizatoriaus kameroje buvo žemesnis nei 10^{-7} Pa. Energijos skalė sukalibruota naudojantis Au $4f_{7/2}$ smaile (84,0 eV). Fotoemisijos duomenys gauti ir apdoroti naudojant VGX-900 duomenų sistemą.

Sudėtingas fotoelektronų spektras buvo išskaidytas į atskiras smailes, nustatant smailės padėtį: ryšio energiją, plotą, pusplotį ir Gauso/Lorentzo funkcijų santykį. Matuotų linijų santykinio intensyvumo tikslumas buvo 10 %, o ryšio energijos tikslumas – 0,1 eV. C1s smailė, kurios ryšio energija turi būti lygi 284,6 eV, buvo naudota įkrovimo efekto eliminavimui. Atėmus Širlio (Shirley) foną (Shirley 1972) bei pašalinus palydovines smailes ir taikant netiesinio mažiausio kvadratinio nuokrypio metodą su Gauso/Lorentzo funkcija, buvo analizuojami RFS spektrai. Elementų santykinės koncentracijos buvo paskaičiuotos naudojant standartinį kiekybinį metodą (Moulder *et al.* 1995, Briggs, Seah, 1990).

Bombarduojant bandinius Ar^{+} jonais 3 keV, $10 \mu A \cdot cm^{-2}$ srovės tankiu, jie buvo išvalomi prieš tiriant jų paviršių.

2.2. Antrojo skyriaus išvados

Zolis-gelis technologijos metodu gauti vanadžio pentoksido plonieji sluoksniai, vanadžio-natrio β fazės kserogelis ir oksidinė bronzos, vanadžio-hidrochinono ir vanadžio-titano-hidrochinono molekuliniai kserogeliai ir bronzos, amonio polivanadato-molibdato molekulinis kserogelis. Aprašyta RFS matavimo metodika.

Vanadžio oksidinių junginių tyrimo rezultatai

Šio skyriaus rezultatai aprašyti (Bondarenka *et al.* 2007, 2008, 2009, 2010, Pašiškevičius, Bondarenka 2008) darbuose.

3.1 Vanadžio jonų valentingumas įvairiuose oksidiniuose junginiuose

Skirtingo valentingumo metalų identifikacija kietuosiuose oksiduose nėra triviali užduotis. Tiesa sakant, cheminės analizės metodai dažnai nepasitvirtina dėl metalų įvairių oksidacijos būsenų santykinio nestabilumo įprastuose junginiuose.

RFS yra labai naudingas įvairių metalų valentingumo ir jų santykinės koncentracijos nustatymui (Briggs, Seah 1990). Taikant RFS analizę, elementų valentingumas junginių paviršiuje yra nustatomas iš RFS spektro ir elementų oksidacijos būsenos cheminio poslinkio (*ChP*), kuris yra surištojo elektrono ryšio energijos (RE) skirtumas:

$$ChP_{ij} = RE_i - RE_j, \quad (3.1)$$

čia *i* ir *j* nusako skirtingas valentines būsenas, RE – ryšio energija.

Siekiant nustatyti cheminę būseną iš cheminio poslinkio, ryšio energija turi būti labai tiksliai išmatuota. Tuomet informacija apie elementų valentingumą gaunama iš smailių santykinų plotų, atitinkančių spektro gaubiamosios viena komponentę.

Pagrindinio valentingumo oksidų (V_2O_5 , VO_2 ir V_2O_3) V $2p_{3/2}$ smailių pilnas ryšio energijų ir smailių pusplotių rinkinys gali būti gautas iš literatūrinių duomenų. Deja, įvairaus valentingumo vanadžio oksidų ryšio energijų vertės yra santykinai žemų energijų ribose, apie 515,5–517,5 eV (Moulder *et al.* 1995), o smailių pusplotis svyruoja nuo 1,2 eV (V_2O_5 (Demeter *et al.* 2000) iki 3,0 eV (NaV_2O_5 (Bondarenka *et al.* 2003). V^{3+} ir V^{4+} jonų V $2p$ smailių cheminis poslinkis, lyginant su V^{5+} jonų pagrindiniu valentingumu, yra mažesnis negu atitinkamų smailių pusplotis (Sawatzky, Post 1979), ir spektras negali būti išskaidytas į atskiras komponentes.

Bandymai lyginti teorinę V $2p_{3/2}$ smailę su eksperimentine įvairaus valentingumo vanadžio junginiuose, buvo atlikti naudojant ryšio energijos ir smailių pusplotio verčių literatūrinius duomenis (Malitesta *et al.* 1992) arba tiesiogiai gauti iš bandinių RFS spektro analizės (Casaletto *et al.* 2002). Atkreiptinas dėmesys, jog ryšio energijos ir pusplotio verčių lyginimas, pateiktų literatūroje V_2O_3 , VO_2 ir V_2O_5 smailėms, rodo didelius nesutapimus, kuriuos gali nulemti įrangos kalibravimas arba netinkamai atliekamas bandinio krūvio kompensavimas. Todėl vanadžio oksidacijos būsenų kiekybinis įvertinimas yra gana komplikotas ir reikalauja tinkamų standartų ryšio energijos ir smailės pusplotio verčių kalibravimui V^{5+} , V^{4+} ir V^{3+} jonams oksiduose.

Pagrindinio valentingumo oksidų (V_2O_5 , VO_2 ir V_2O_3) V $2p_{3/2}$ smailės ryšio energijos ir pusplotio verčių literatūrinė analizė pateikta 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Pagrindinio valentingumo vanadžio oksidų V $2p_{3/2}$ smailės RE ir pusplotio literatūriniai duomenys

Table 3.1. The literature data of FWHM and binding energy values for V $2p_{3/2}$ peak of main valence vanadium oxides

Pusplotis, eV	RE, eV	Oksidas		
		V_2O_3	V_2O_4	V_2O_5
4,8	515,15	(Medialdua <i>et al.</i> 1995)		
	515,2	(Zhang <i>et al.</i> 1992)		
	515,3	(Hopfengartner <i>et al.</i> 1993)		
4,5	515,4	(Andersson 1979)		
	515,5		(Cui <i>et al.</i> 1998)	
4,5	515,6	(Holm, Storp 1976)	(Hopfengartner <i>et al.</i> 1993, Andersson 1979)	
			(Andersson 1979)	
4,0	515,65		(Medialdua <i>et al.</i> 1995)	
4,2	515,7	(Sawatzky, Post 1979, Colton <i>et al.</i> 1978)	(Horvath <i>et al.</i> 1981, Blaauw <i>et al.</i> 1975)	
		(Sawatzky, Post 1979)		

3.1 lentelės tęsinys

Pusplotis, eV	RE, eV	Oksidas		
		V ₂ O ₃	V ₂ O ₄	V ₂ O ₅
	515,8	(Barbaray <i>et al.</i> 1978)		
	515,85	(Demeter <i>et al.</i> 2000)		
1,95	516		(Demeter <i>et al.</i> 2000)	
3,2	516,2		(Sawatzky, Post 1979)	
	516,3		(Colton <i>et al.</i> 1978, Kasperkiewicz <i>et al.</i> 1983)	
	516,4		(Bondarenka <i>et al.</i> 2000)	
	516,45		(Lu <i>et al.</i> 1993)	
	516,5		(Minyaev <i>et al.</i> 1986)	
2,2	516,55		(Bondarenka <i>et al.</i> 2007, Holm, Storp 1976) (Bondarenka <i>et al.</i> 2007)	
2,2	516,6		(Casaletto <i>et al.</i> 2001) (Casaletto <i>et al.</i> 2001)	(Andersson 1979, Holm, Storp 1976)
1,6				(Larsson <i>et al.</i> 1973)
	516,8			(Blauw <i>et al.</i> 1975)
	516,9			(Sawatzky, Post 1979, Hopfen- gartner <i>et al.</i> 1993) (Sawatzky, Post 1979)
1,6				(Medialdua <i>et al.</i> 1995, Barba- ray <i>et al.</i> 1978) (Medialdua <i>et al.</i> 1995)
1,4	517			(Takagi-Kawaki <i>et al.</i> 1980)
	517,1			(Demeter <i>et al.</i> 2000, Colton <i>et al.</i> 1978, Bondarenka <i>et al.</i> 2000, Bondarenka <i>et al.</i> 2007, Casaletto <i>et al.</i> 2001, Slinkard, Degroot 1981, Zhang, Henrich 1994 (Demeter <i>et al.</i> 2000) (Bondarenka <i>et al.</i> 2007) (Casaletto <i>et al.</i> 2001)
1,2 1,7 2,0	517,2			(Fierro <i>et al.</i> 1988)
	517,3			(Minyaev <i>et al.</i> 1986, Meisel <i>et al.</i> 1990, Nefedov <i>et al.</i> 1977, Schuhl <i>et al.</i> 1983)
	517,4			(Lu <i>et al.</i> 1993)
	517,45			(Holm, Storp 1976)
	517,6			(Wagner <i>et al.</i> 1979)
	517,65			(Wagner <i>et al.</i> 1979, Berry <i>et al.</i> 1984, Nefedov <i>et al.</i> 1982)
	517,7			

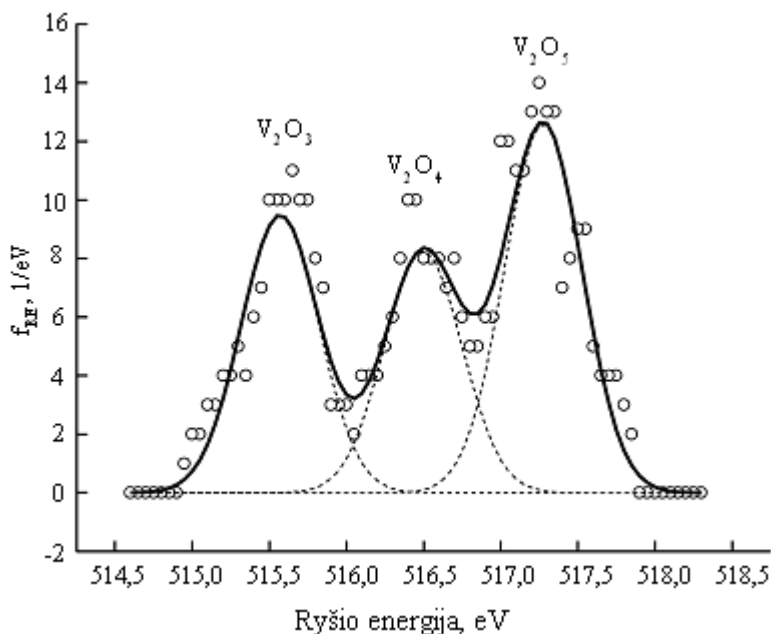
Siekiant gauti atitinkamų valentinių vanadžio būsenų ryšio energijos pagrindines vertes ir įvertinti literatūrinių duomenų netikslumus, taikomi statistiniai metodai.

Įvedama X parametro vertės $X \pm \Delta X$ (naudota $\Delta X = 0,2$ eV literatūrinių duomenų paklaida) intervale tikimybė

$$2f_X \Delta X = \frac{\Delta N}{N_i}, \quad (3.2)$$

čia f_X – X parametro pasiskirstymo funkcija, ΔN – literatūros nuorodų skaičius 3.1 lentelėje, N_i – pilnas atitinkamų nuorodų skaičius.

3.1 paveiksle pavaizduota ryšio energijos pasiskirstymo funkcija pagrindiniams vanadžio oksidams: matyti trys pakankamai gerai išryškintos smailės, parodančios, jog trys skirtingų duomenų rinkiniai (atitinkantys V_2O_5 , VO_2 ir V_2O_3 bandinius) yra įtraukti į pasiskirstymo funkciją.



3.1 pav. Literatūroje nurodytų pagrindinio valentingumo vanadžio oksidų $V 2p_{3/2}$ smailės ryšio energijos verčių pasiskirstymo funkcija. Apskritimai atitinka literatūrinius duomenis. Brūkšniuotos linijos pateikia Gauso pasiskirstymą skirtingiems oksidams, o ištisinė linija – pasiskirstymo gaubiamoji. Pilnas nuorodų skaičius $N_i = 50$

Fig. 3.1. Distribution function of the $V 2p_{3/2}$ binding energy values found in the literature for the main valence vanadium oxides. The points correspond to the reference data. The dashed lines present the Gaussian distribution for different oxides, and the solid line is the distribution envelope. Total number of the references $N_t = 50$

Atliekama tolimesnė analizė laikant, kad atskirų oksidų duomenys yra aprašomos Gauso (Gauss) pasiskirstymo funkcija:

$$G_X = \frac{\exp\left(-\frac{X - X_M}{2W_X}\right)}{W_X(2\pi)^{1/2}}, \quad (3.3)$$

čia X_M – vidutinė X vertė, o W_X – standartinis X nuokrypis.

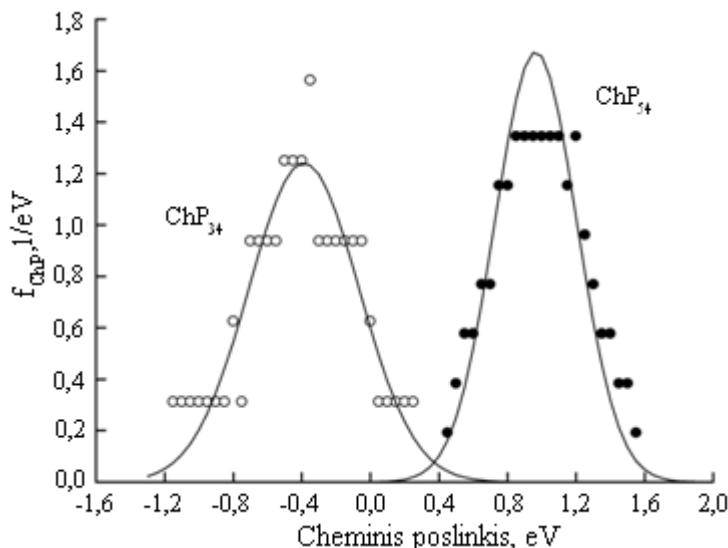
Atlikta ryšio energijos pasiskirstymo funkcijos spektro analizė naudojant kreivės pritaikymo metodiką vanadžio valentingumų skirtingose oksidacijos būsenose atskirymui ir RE_m ir W_{BE} reikšmių gavimui.

Iš 3.1 paveikslą matyti, kad V $2p_{3/2}$ smailės RE pasiskirstymo funkcija gali būti išskirstyta į tris Gauso (Gauss) smailes, atidėtas ties 517,3 eV, 516,5 eV ir 515,6 eV su standartiniu nuokrypiu $W_{BE} = 0,25$ eV. Šios smailės gali būti interpretuojamos, atitinkamai, kaip V^{5+} , V^{4+} ir V^{3+} jonai V_2O_5 , VO_2 ir V_2O_3 oksiduose. Todėl galima daryti išvadą, jog literatūroje nurodytų pagrindinių vanadžio oksidų duomenų naudojimas leidžia vanadžio jonų atskyrimą skirtingose oksidacijos būsenose. Kita vertus, statistinė literatūrinės analizės RE nustatymo paklaida δ_{BE} ($\delta_{BE} = W_{BE} = 0,25$ eV ir $\delta_{BE} = 2W_{BE} = 0,5$ eV 70% ir 95% tikimybiniais lygmenimis atitinkamai) gali būti palyginama su įvertintu cheminiu poslinkiu gretimo valentingumo vanadžio oksiduose ($ChP_{34} = -0,9$ eV ir $ChP_{54} = 0,8$ eV). Cheminio poslinkio nustatymo tikslumas iš RE analizės ($\delta_{CS} = 2W_{BE} = 0,5$ eV ir $\delta_{CS} = 4W_{BE} = 1,0$ eV 70% ir 95% tikimybiniais lygmenimis atitinkamai) yra nepakankamas naudoti šiuos duomenis daugiakomponentinės V $2p_{3/2}$ RFS smailės gaubiamosios tiksliai atskyrimui. Atkreiptinas dėmesys, jog vanadžio oksiduose V $2p_{3/2}$ smailės padėties nustatymo paklaida gali būti palyginama su literatūroje pateiktamų pagrindinių Cu, Ag ir Au smailių, dažnai naudojamų įrangos kalibravimui, RE verčių neapibrėžtumu (apie 0,3 eV) (Briggs, Seah *et al.* 1990). C 1s lygmens platus naudojimas, kaip energijos standartas, RFS analizėse, taip pat daro įtaką RE verčių išsklaidymui vanadžio oksiduose (Medialdua *et al.* 1995, Hasimoto *et al.* 1992). Remiantis šia prielaida, tolimesnei cheminio poslinkio statistinei analizei buvo naudotos tik RE vertės, gautos naudojant tą pačią įrangą ir esant toms pačioms sąlygoms, siekiant sumažinti neapibrėžtumus, susijusius su įrangos kalibravimu ir krūvio kompensavimu.

Statistinių duomenų analizė pateikta 3.2 paveiksle. Akivaizdu, jog ChP_{45} ir ChP_{43} gali būti aproksimuojami individualiu Gauso (Gauss) pasiskirstymu, atitinkamai, padėtimis ties $-0,4$ eV ir $1,0$ eV ChP_{34} ir ChP_{54} . Šios vertės gerai atitinka anksčiau gautus rezultatus.

Cheminio poslinkio nustatymo neapibrėžtumas yra santykinai aukštas, parodantis, jog RE nustatymo pagrindinę paklaidą gali lemti netikslus krūvio kom-

pensavimas, ir labiau tikėtina, jog dėl paviršiaus sudėties nukrypimo nuo tūrinio, o ne dėl įrangos kalibravimo.



3.2 pav. Literatūroje nurodytų pagrindinio valentingumo vanadžio oksidų V $2p_{3/2}$ linijos cheminio poslinkio ChP_{ij} verčių pasiskirstymo funkcija. Tuščiaviduriai apskritimai atitinka V^{3+} ir V^{4+} jonus. Juodi apskritimai atitinka V^{5+} ir V^{4+} jonus.

Pilnas ChP_{34} nuorodų skaičius $Nt = 8$, o $ChP_{54} - 13$

Fig. 3.2. Distribution function of the V $2p_{3/2}$ chemical shift CS_{ij} values found in the literature for the main valence vanadium oxides. Open circles correspond to the V^{3+} and V^{4+} ions. Bold circles correspond to the V^{5+} and V^{4+} ions. Total number of the references for CS_{34} $Nt = 8$ and for CS_{54} $Nt = 13$

Taigi, galima daryti tokias išvadas:

1. RFS metodika leidžia gretimo valentingumo vanadžio sluoksnių atskyrimą.
2. RE nustatymo tikslumas nepakankamas tiksliam RFS spektro atskyrimui į atskirus komponentus įvairaus valentingumo vanadžio oksiduose.
3. Vanadžio oksidų bandinių RFS duomenys turi būti atidžiai interpretuojami, kai duomenys yra naudojami įvairaus valentingumo vanadžio junginių analizei.

Be to, parametrai, nustatyti iš bandinių RFS analizės gali būti naudojami tik kaip apytikslis priartėjimas įvairaus valentingumo junginiams, kadangi:

1. ChP_{ij} įvairaus valentingumo junginių oksiduose priklauso ne tik nuo vanadžio jonų krūvio V^{+1} ir V^{+3} , bet ir nuo kristalinio lauko tolimojo potencialo (Briggs, Seah 1990).
2. Pereinamųjų metalų oksidų junginiuose smailės pusplotis priklauso nuo siauros d-juostos užpildymo laipsnio (Casaletto *et al.* 2001). V^{4+} jonų $V 2p_{3/2}$ smailės plotis pakankamai skiriasi VO_2 kristaluose ir kserogeliuose, kurių pagrindą sudaro V_2O_5 bei turinčiuose V^{4+} jonų (Demeter *et al.* 2000, Sawatzky, Post 1979).

Atrodytų, jog geresnis būdas yra palyginti vanadžio jonų valentingumą bandiniuose su ta pačia matrica, bet su skirtingomis jų koncentracijomis. Šiuo atveju skirtingo valentingumo jonų kristalinis laukas yra vienodas ir tik vanadžio jonų krūvis įtakoja cheminį poslinkį. Geriausios medžiagos, mūsų nuomone, yra hidratuoti junginiai, kurių pagrindas yra vanadžio pentoksidas, kadangi į juos lengvai įterpiami šarminiai metalai ir vanadis pakeičiamas kitais pereinamaisiais metalais (Bugayev *et al.* 1979, Bullot *et al.* 1984). Tai gali būti padaryta dviem skirtingais būdais:

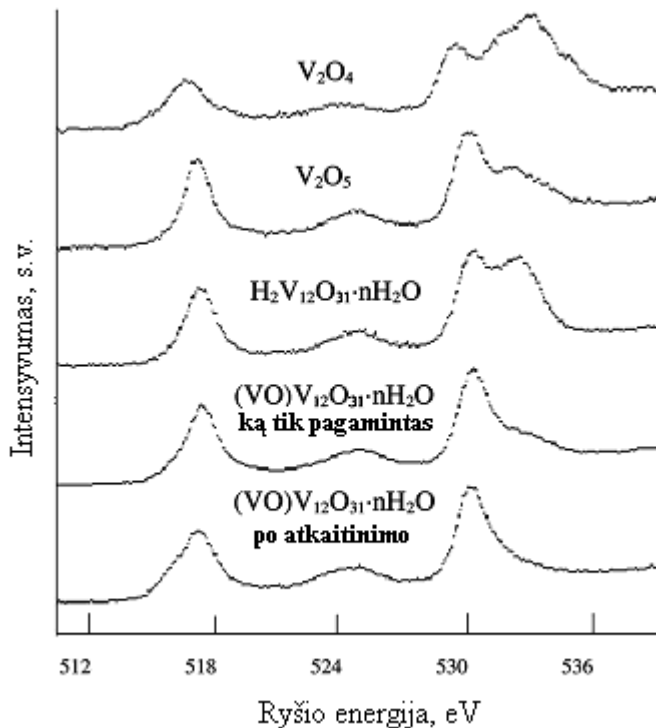
1. vanadžio pakeitimu junginiuose, kurių pagrindą sudaro V_2O_5 , didesnio ar mažesnio valentingumo pereinamųjų metalų jonais (Bondarenka *et al.* 1994, 1999, 2001), šarminiais metalais (Na, K, Rb, Cs) (Bondarenka *et al.* 2000, Yao *et al.* 1992) arba vanadilo $(VO)^{2+}$ pakaitalais (Yao *et al.* 1992). Pastaruoju atveju redukcijos santykio (RS) $RS = C_4 / (C_4 + C_5)$ (C_i yra i -ojo valentingumo jono atominė koncentracija) padidėjimas gali būti apytiksliai nustatytas iš cheminės formulės, laikant, kad RS yra vienodas pagrindiniams V_2O_5 sluoksniams ir priemaišiniams V^{4+} jonams iš $(VO)^{2+}$ grupuočių;
2. keičiant V^{4+} jonų koncentraciją išoriniu poveikiu (terminiu (Mickevičius *et al.* 2002), UV spinduliuote (Bondarenka *et al.* 2002), jonų ar elektronų bombardavimu (Bondarenka *et al.* 2001, 2004) ir lyginant fotoelektronų spektrus prieš ir po apdorojimo. Šio metodo privalumas yra tas, jog lyginant spektrus naudojamas tas pats bandinys, todėl galima nepaisyti efektų, susijusių su struktūra.

Darbe bandėme pritaikyti šiuos metodus $V 2p_{3/2}$ smailės parametų nustatymui kserogeliuose, kurių pagrindą sudaro V_2O_5 . Naudoti V_2O_5 ir VO_2 miltelių oksidai ChP_{54} ir smailės puspločiui nustatyti. Buvo naudojami $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ ir $(VO)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ kserogelių plonieji sluoksniai panašios struktūros medžiagų lyginimui. Taipogi buvo naudojamas $(VO)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ kserogelio plonasis sluoksnis prieš ir po terminio poveikio papildomai V^{4+} jonų įtakai fotoelektronų spektrui atskirti.

Zolis-gelis technologija buvo gauta $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ polivanadinė rūgštis. Vanadžio pentoksido milteliai yra ištirpinami vandenilio peroksido 273 K temperatūroje. Tuomet tirpalas yra kaitinamas 350 K temperatūroje 1 val., siekiant peroksidinių vanadžio junginių išsiardymo (Volkov *et al.* 1985).

(VO)V₁₂O₃₁·nH₂O bandiniai buvo paruošti iš H₂V₁₂O₃₁·nH₂O jonų kaitos metodu. Polivanadinė rūgštis (0,5 g) buvo patalpinta į vanadžio sulfato VO-SO₄·3H₂O (1 M, 100 mg) tirpalą ir laikyta pastovioje pusiausvyroje 5 dienas. Tuomet nuosėdos buvo nufiltruotos, praplautos vandeniu ir džiovinamos ore 330 K temperatūroje (Zakharova, Volkov 2003).

3.3 paveiksle pavaizduotas visų analizuotų bandinių pagrindinio lygmens vanadžio-deguonies srities RFS spektras. Visi spektrai buvo koreguoti pašalinant palydovines smailes.



3.3 pav. Skirtingų bandinių pagrindinio lygmens V 2p ir O 1s srities RFS spektras
Fig. 3.3. XPS core-level spectra of V 2p and O 1s region for different samples

Iš pateikto spektro tiesiogiai galima gauti pirminę informaciją. Pirma, atitinkamų sričių spektrinės linijos persikloja, todėl bandymai analizuoti kiekvieną sritį atskirai atitinkamos smailės ploto nustatyme, gali duoti didelę paklaidą. Taigi, norint gauti patikimus rezultatus, būtina tirti visą V 2p ir O 1s sritį. Kita vertus, V 2p_{3/2} ir O 1s smailės ryšio energijų skalėje yra pakankamai atskirtos ir atitinkamų smailių pagrindiniai ypatumai gali būti gauti taikant įprastinius spektro analizės metodus (Briggs, Seah 1990).

Aišku, kad O 1s smailė yra kompleksinio pavidalo, parodant, jog bandiniuose yra įvairūs oksidai. Tam, kad sumodeliuotume tirtų bandinių O 1s smailės formą, turi būti pasirinktos mažiausiai trys smailės. Atsižvelgiant į (Soga, Senna 1993), ši smailė išskaidyta į tris komponentus: pagrindinę „oksido“ smailę, atitinkančią vanadžio oksido gardelės matricą ($RE \approx 530$ eV), dvi papildomas smailes, atsirandančias iš H_2O ($RE \approx 533$ eV) ir deguonies, esančio hidroksilinėse grupuotėse ($RE \approx 532$ eV) (3.2 lentelė).

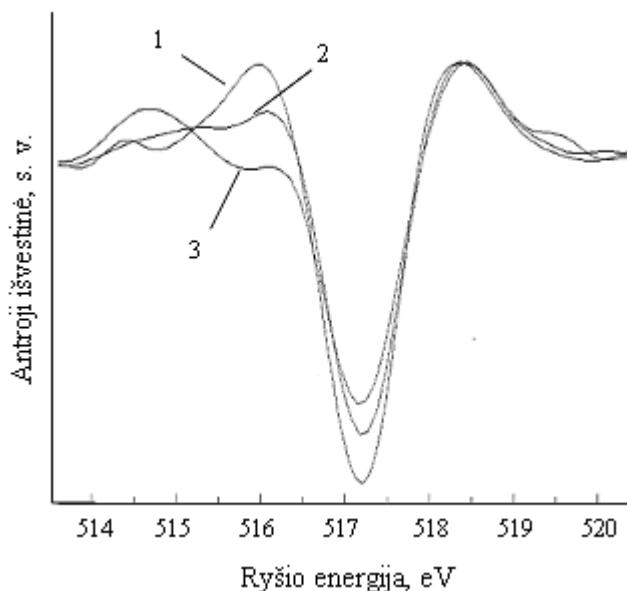
3.2 lentelė. O 1s smailės parametrai

Table 3.2. Peak parameters of O 1s line

Bandinys	Smailė	Ryšio energija, eV	Smailės pusplotis, eV	Santykinis plotas, %
$H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$	oksidai	530,1	1,7	0,47
	OH grupė	531,9	1,7	0,32
	H_2O	533,0	1,7	0,21
(VO) $V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ ką tik pagamintas	oksidai	530,1	1,7	0,73
	OH grupė	531,9	1,7	0,17
	H_2O	533,3	1,7	0,10
(VO) $V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ po atkaitinimo	oksidai	530,1	1,6	0,81
	OH grupė	531,7	1,6	0,13
	H_2O	533,0	1,9	0,06
V_2O_5	oksidai	530,1	1,8	0,49
	OH grupė	532,2	1,8	0,26
	H_2O	533,9	2,4	0,26
V_2O_4	oksidai	529,3	1,7	0,25
	OH grupė	531,8	1,7	0,08
	H_2O	533,8	3,4	0,68

Vertinant vanadžio smailes, galima teigti, jog V_2O_5 ir V_2O_4 bandinių V $2p_{3/2}$ smailė yra simetrinė, tuo tarpu akivaizdus spektro praplatėjimas žemesnėje RE srityje matomas einant nuo $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ bandinio iki (VO) $V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ ką tik pagaminto (as grown) bandinio ir iki atkaitinto (VO) $V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ bandinio 510 K temperatūroje.

Ši priklausomybė akivaizdi antrosios išvestinės brėžiniuose (3.4 pav.). $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ bandinio spektro išvestinė yra simetrinė, parodanti, kad šiame kserogelyje vyrauja V^{5+} jonai ($RE \approx 517,2$ eV). Tačiau akivaizdus (VO) $V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ bandinio spektro iškilimas yra ties $RE \approx 515,8$ eV po atkaitinimo. Šios savybės atsiradimas gali būti paaiškintas reikšmingu V^{4+} jonų padaugėjimu kserogeliuose po $(H_2)^{2+}$ jonų pakeitimo $(VO)^{2+}$ jonais po atkaitinimo.

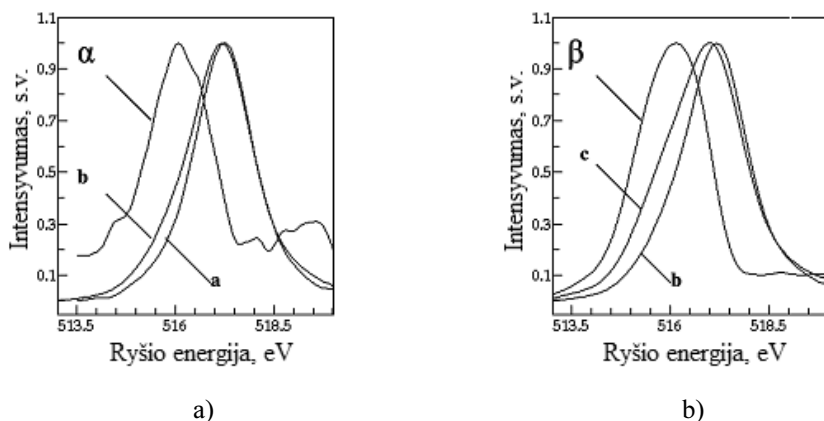


3.4 pav. V_2O_5 RFS spektro antrosios išvestinės: 1 – $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ bandinio, 2 – $(VO)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ bandinio, 3 – $(VO)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ bandinio po atkaitinimo 510 K temperatūroje

Fig. 3.4. The second derivatives of XPS spectra for V_2O_5 based xerogels: 1 for $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ xerogel, 2 for $(VO)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ xerogel, 3 for $(VO)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ xerogel after annealing at 510 K

Tolimesniam V^{4+} jonų pagrindinio lygmens nagrinėjimui buvo naudota spektrų lyginimo metodika. 3.5 paveiksle pavaizduoti $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ ir $(VO)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ bandinių spektrai ir jų skirtumai bei $(VO)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ bandinio prieš ir po atkaitinimo 510 K temperatūroje.

Iš 3.5 paveikslo akivaizdu, kad dėl $(H_2)^{2+}$ jonų pakeitimo $(VO)^{2+}$ jonais, kaip ir po $(VO)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ bandinio atkaitinimo, atsiranda papildoma smailė, pasislinkusi 1,1–1,2 eV į mažesnių energijų sritį. Ši smailė gali būti priskirta V^{4+} jonams ir galima tikėtis kserogelių, kurių pagrindas yra V_2O_5 , V^{4+} jonų cheminio poslinkio apie 1,2 eV. Tai gerai atitinka vertę iš antrosios išvestinės grafikų (3.4 pav.). Reikia pažymėti, kad ši vertė taip pat atitinka cheminio poslinkio vidurkį – 1,1 eV, gautą iš literatūros analizės.



3.5 pav. Kserogelių, kurių pagrindą sudaro V_2O_5 , V $2p_{3/2}$ smailės spektrų lyginimas ir jų skirtumai: a – $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ bandinio, b – $(VO)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ bandinio „kaip pagaminta“, c – $(VO)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ bandinio po atkaitinimo 510 K temperatūroje; $\alpha = b - a \cdot 0,93$; $\beta = c - b \cdot 0,85$

Fig. 3.5. The comparison and the difference spectra for V $2p_{3/2}$ line in V_2O_5 based xerogels: a for $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$, b for $(VO)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ as received., c for $(VO)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ after annealing. at 510 K; $\alpha = b - a \cdot 0,93$; $\beta = c - b \cdot 0,85$

Smalių parametrai pateikti 3.2 ir 3.3 lentelėse. V 2p linijos dupletinis išsijimimas, gautas iš pritaikymo procedūros, yra vienodas visiems bandiniams (apie 7,4 eV). V $2p_{1/2}$ ir V $2p_{3/2}$ smalių intensyvumo santykis yra 0,5, gerai atitinkantis teorinę reikšmę.

3.3 lentelė. V $2p_{3/2}$ smailės parametrai

Table 3.3. V $2p_{3/2}$ peak parameters

Bandinys	Vanadžio valentingumas	Ryšio energija, eV	Smailės pusplotis, eV	Redukcijos santykis	Cheminis poslinkis, eV
$H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$	5+	517,2	1,7	0,04	1,3
	4+	515,9			
$(VO)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ kaip tik pagamintas	5+	517,3	1,6	0,13	1,3
	4+	516,0			
$(VO)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ po atkaitinimo	5+	517,3	1,6	0,26	1,3
	4+	516,0			
V_2O_5	5+	517,2	1,7	0	0,6
V_2O_4	4+	516,6	2,2	1	0,6

V_2O_5 ir V_2O_4 miltelių V $2p_{3/2}$ smailės padėtis yra, atitinkamai, ties 517,2 eV ir 516,6 eV. Todėl $ChP_{54} \approx 0,6$ eV, t. y. daugiau nei du kartus mažesnis negu

atitinkama reikšmė kserogeliuose. Šis skirtumas gali būti paaiškintas skirtingu supančio kristalo potenciniu lauku. Be to, V_2O_4 miltelių V $2p_{1/2}$ ir V $2p_{3/2}$ smailių pločiai ženkliai skiriasi nuo V_2O_5 bandinio, kurio smailių praplatėjimai yra susiję su d juostos užpildymu (Sawatzky, Post 1979). Taikant V $2p$ smailių parametrus vanadžio jonų redukcijos santykio tiksliam nustatymui kserogeliuose, jie negali būti tiesiogiai naudojami kaip pirminis priartėjimas.

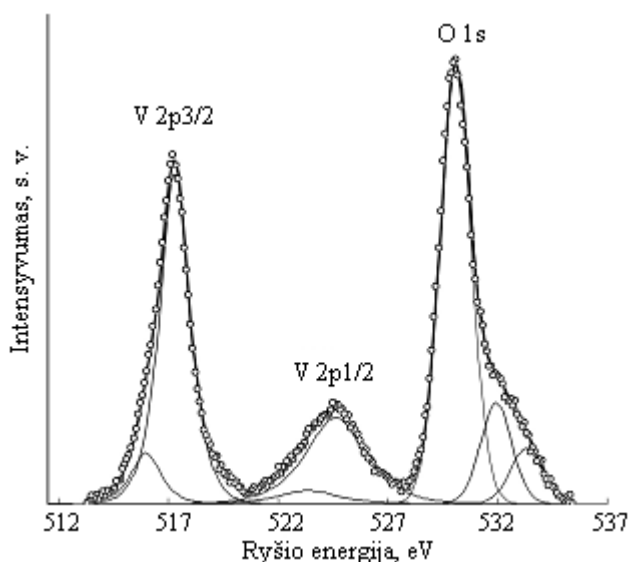
Svarbesnė išvada, lyginant spektrus (3.5 pav.), yra ta, kad keturvalenčio vanadžio jonų V $2p_{3/2}$ smailės plotis kserogeliuose yra toks pat kaip ir penkiavalenčio vanadžio jonų. Atrodytų, jog šie rezultatai prieštarauja gautiems rezultatams iš V_2O_5 ir V_2O_4 oksidų fotoelektronų spektrų (3.5 pav.) (Sawatzky, Post 1979). Tačiau šis prieštaravimas lengvai paaiškinamas tuo, kad vanadžio oksidų V $2p$ linijos pusplotis priklauso nuo siauros d-juostos užpildymo laipsnio (Sawatzky, Post 1979). Taigi, skirtingai nuo vanadžio keturvalenčių ir penkiavalenčių oksidų su reikšmingai skirtingomis elektronų koncentracijomis d-juostoje, galima tikėtis tokio pat papildomo V^{5+} ir V^{4+} jonų, esančių kserogelyje, V $2p$ linijų praplatėjimo.

Įvairaus valentingumo vanadžio junginių, kurių pagrindą sudaro V_2O_5 kserogeliai, tolimesnei kokybinei analizei panaudotas smailių pritaikymas. Fotoelektronų spektras buvo pritaikytas visai V $2p$ ir O $1s$ sričiai įvairių vanadžio ir deguonies smailių komponentių padėtimis, pločiams ir intensyvumams gauti. Atsižvelgiant į prieš tai gautus rezultatus, padarytos atitinkamų smailių parametrų prielaidos:

1. V^{5+} ir V^{4+} jonų V $2p_{3/2}$ ir V $2p_{1/2}$ smailių puspločiai yra tokie patys;
2. V^{5+} ir V^{4+} jonų V $2p$ linijos dupletinis išsigimimas yra toks pats;
3. V^{5+} ir V^{4+} jonų V $2p_{1/2}$ ir V $2p_{3/2}$ smailių intensyvumo santykis yra lygus 0,5.

Cheminio poslinkio fiksuota vertė lygi 1,3 eV ir aukščiau minėti parametrai buvo naudojami kaip pritaikymo procedūros pradinis priartėjimas. O $1s$ smailės, atitinkančios „oksido“, „hidroksido“ ir „ H_2O “, padėties parinktos, atitinkamai, ties 530, 532 ir 533 eV. Po to pritaikymo procedūra pakartota.

Kaip pavyzdys, 3.6 paveiksle. pateiktas tipinis $(VO)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ ką tik pagaminto bandinio spektras, parodantis pagrindines savybes – vienu metu esančias V^{5+} ir V^{4+} jonų „oksido“, „OH grupių“ ir „ H_2O “ smailių komponentes. Visų tyrinėtų bandinių pritaikymo rezultatai pateikti 3.2 ir 3.3 lentelėse.



3.6 pav. (VO)V₁₂O₃₁·nH₂O kserogelio „kaip pagaminta“ bandinio V 2p ir O 1s srities RFS spektras

Fig. 3.6. Fitted X-ray photoelectron spectrum of V 2p and O 1s region for the as received sample of (VO)V₁₂O₃₁·nH₂O xerogel

Turi būti pabrėžta, kad visų tyrinėtų bandinių V⁵⁺ ir V⁴⁺ jonų V 2p_{1/2} ir V 2p_{3/2} smailių intensyvumo santykis svyruoja nuo 0,5 iki 0,53, t. y. gerai sutampančios vertės su 0,52 verte iš Skofildo (Scofield) skaičiavimų (Scofield 1976).

3.4 lentelė. Oksidų ir kserogelių, kurių pagrindą sudaro V₂O₅, gautų skirtingais metodais, cheminės sudėties palyginimas

Table 3.4. Comparison of the chemical compositions of the reference oxides and V₂O₅-based xerogels obtained by different methods

Bandinys	x V ₂ O ₅ kserogeliuose, kuris gautas iš:	
	Redukcijos santykio	Smailės intensyvumo
H ₂ V ₁₂ O ₃₁ ·nH ₂ O	4,96	5,00
(VO)V ₁₂ O ₃₁ ·nH ₂ O kaip tik pagamintas	4,87	4,73
(VO)V ₁₂ O ₃₁ ·nH ₂ O po atkaitinimo	4,74	4,64
V ₂ O ₅	5,00	4,91
V ₂ O ₄	4,00	4,15

Tyrinėtų bandinių cheminė sudėtis buvo gauta iš:

1. Redukcijos santykio (RS) priimant, kad tik keturvalentis ir penkiavalentis vanadis yra visuose tyrinėtuose bandiniuose. Tuomet $x = 5 - \text{RS}$ (x cheminėje formulėje V₂O_x).

2. Vanadžio ir deguonies smailių santykinio intensyvumo, priimančią, kad O_{OX} O 1s smailė atitinka pagrindinę oksido matricą. Šie rezultatai pateikti 3.4 lentelėje.

3.2. Vanadžio oksidinių molekulinų kserogelių tyrimas

3.2.1. Amonio polivanadatų-molibdatų Rentgeno fotoelektronų spektrų tyrimas

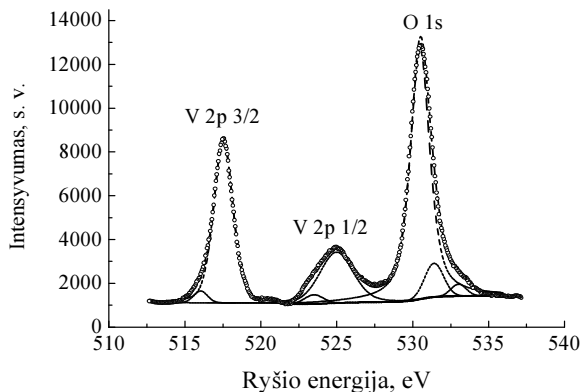
Hidratuoti $M_2V_{12}O_{31\pm\delta}\cdot nH_2O$ vanadžio junginiai (M – šarminis metalas) gali būti taikomi drėgmės jutiklių, elektrochrominių ekranų, optinės atminties prietaisų gamyboje (Fotiev, *et al.* 1978, Livage 1991). Sintetinant šiuos junginius zolis-gelis technologijos metodu (Ulrich 1988), gaunami geliai, turintys lanksčią struktūrą, kur vanadžio-deguonies grandinėls yra atskirtos vandens molekulėmis, o tarpsluoksninis atstumas tokiuose geluose priklauso nuo vandens kiekio ir kinta nuo 8,8 iki 11,6 Å (Aldebert *et al.* 1984). Be to, polivanadatai lengvai įterpia ne tik vandens molekules ir M^{n+} katijonus, bet ir organinius tirpiklius, šarminius amonio organinius jonus ir metalų junginius (Aldebert *et al.* 1982). Naudojant zolis-gelis technologiją, buvo gauti $M_xV_{12-y}Mo_yO_{31\pm\delta}\cdot nH_2O$ kserogeliai (Fotiev, *et al.* 1978). Tokie junginiai turėtų prisijungti į tarpus tarp V-O-Mo sluoksnių H_3O^+ ir NH_4^+ jonus, hidrochinoną ar polivinilo alkoholį (Volkov *et al.* 2001, 2006, Guseinov, Prisyazhnyi 1992, Yaroslavtsev 1994).

Amonio polivanadatų-molibdatų kserogelių sintezė, struktūra aprašytos (Volkov *et al.* 2001) darbe. Šio poskyrio tikslas yra įvairių elementų būsenų ir cheminių ryšių tarp jų V-O-Mo-NH₄ kserogeliuose charakterizavimas.

Kserogeliai buvo susintetinti 2.1.4 poskyryje pateikta metodika. Eksperimentiniai duomenys gauti naudojantis 2.1.5 poskyryje aprašyta metodika.

V 2p_{3/2} ir V 2p_{1/2} smailės susideda iš dviejų komponentų, o O 1s smailė – iš trijų. V 2p_{3/2} smailės komponentės su ryšio energijomis 516,03 eV ir 517,53 eV galima priskirti keturvalenčio (Wagner *et al.* 1995) ir penkiavalenčio (Dzhurinskii *et al.* 1975) vanadžio jonams kserogelyje. Tą patį galima pasakyti ir apie V 2p_{1/2} smailės komponentes su ryšio energijomis 523,5 eV ir 524,98 eV (Hopfengartner *et al.* 1993).

3.7 paveiksle pateiktas $(NH_4)_{2-X}H_XV_9Mo_3O_{31\pm\delta}\cdot nH_2O$ kserogelių vanadžio-deguonies srities RFS spektras (abiems sąstatams su X = 0 ir 1 RFS spektrai yra praktiškai vienodi).



3.7 pav. $(\text{NH}_4)_{2-X}\text{H}_X\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31\pm\delta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($X = 0, 1$) kserogelių RFS V-O srities spektras (taškai – eksperimentiniai duomenys)

Fig. 3.7. XPS V-O region spectrum of $(\text{NH}_4)_{2-X}\text{H}_X\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31\pm\delta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($X = 0, 1$) xerogels (points – experimental)

$(\text{NH}_4)_{2-X}\text{H}_X\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31\pm\delta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($X = 0, 1$) kserogelių V-O srities RFS spektro analizės rezultatai pateikti 3.5 lentelėje.

3.5 lentelė. $(\text{NH}_4)_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31\pm\delta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ kserogelio vanadžio-deguonies srities RFS spektro parametrai

Table 3.5. $(\text{NH}_4)_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31\pm\delta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ xerogel XPS spectra parameters of vanadium-oxygen region

Smailė	Ryšio energija, eV	Smailės pusplotis, eV	Santykinis plotas, %	G/L ¹ , %
V 2p 3/2 (V^{4+})	516,03	1,50	1,27	70
V 2p 3/2 (V^{5+})	517,53	1,06	28,10	100
V 2p 1/2 (V^{4+})	523,50	1,45	1,36	100
V 2p 1/2 (V^{5+})	524,98	2,59	14,36	80
O 1s (O^{2-})	530,48	1,53	49,06	40
O 1s (OH^-)	531,40	1,46	4,71	100
O 1s (H_2O)	533,01	1,18	1,14	100

¹G/L - Gausianas / Lorencianas

Iš 3.5 lentelės V 2p_{3/2} smailės komponentių plotų duomenų galima apskaičiuoti vanadžio jonų redukcijos santykį:

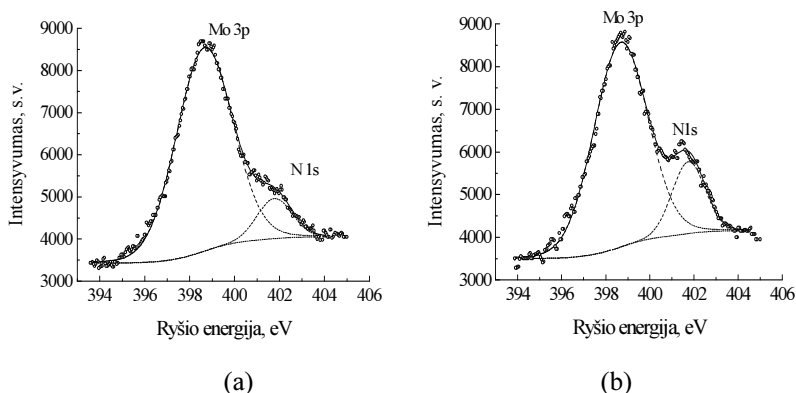
$$C = \frac{V^{4+}}{V^{5+} + V^{4+}}, \quad (3.4)$$

čia V^{5+} ir V^{4+} yra atitinkamų jonų koncentracijos.

Mūsų atveju $C = 0,04$, t. y. keturvalentis vanadis sudaro tik 4 % nuo visų vanadžio jonų kiekio, kaip ir kituose vanadžio hidratuose (Volkov *et al.* 2001).

O 1s smailė turi tris komponentes (3.7 pav. ir 3.5 lentelė). Pirmoji ir didžiausio intensyvumo smailės komponentė su ryšio energija 530,48 eV atitinka O^{2-} jonus (Barr 1978), surištus su vanadžio ir molibdeno jonais. Antrąją, mažesnio intensyvumo smailės komponentę (531,4 eV) galima priskirti $(OH)^-$ grupuotėms (Barr 1978). Silpniausio intensyvumo smailės komponentė su ryšio energijos 533,01 eV verte atitinka deguonį, surištą su vandeniliu vandens molekulėse (Olsson, Hornstrom 1994).

3.8 paveiksle pavaizduotas molibdeno (Mo 3p) ir azoto srities RFS spektras ((a) $x = 0$, (b) $x = 1$). Šio spektro analizę apsunkina tai, kad Mo 3p ir N 1s ryšio energijos yra gana arti viena kitos, todėl nežinant, kad gelyje yra azotas, šio spektro interpretacija yra ganėtinai sunki.



3.8 pav. $(NH_4)_{2-x}H_xV_9Mo_3O_{31\pm\delta}\cdot nH_2O$ gelio Mo 3p-N 1s srities RFS spektras (taškai – eksperimentas), (a) $x = 0$, (b) $x = 1$

Fig. 3.8. XPS spectra of molybdenum (Mo 3p) and nitrogen region of $(NH_4)_{2-x}H_xV_9Mo_3O_{31\pm\delta}\cdot nH_2O$ xerogels, (a) for $x = 0$, (b) for $x = 1$

Mo 3p-N 1s srities RFS spektro parametrai pateikti 3.6 lentelėje.

3.6 lentelė. $(NH_4)_{2-x}H_xV_9Mo_3O_{31\pm\delta}\cdot nH_2O$ kserogelio Mo 3p-N 1s srities RFS spektro parametrai

Table 3.6. $(NH_4)_{2-x}H_xV_9Mo_3O_{31\pm\delta}\cdot nH_2O$ xerogel XPS spectra parameters of Mo 3p-N 1s region

Smailė	Ryšio energija, eV		Smailės pusplotis, eV		Santykinis smailės plotas, %		$^1G/L$, %	
	$x = 0$	$x = 1$	$x = 0$	$x = 1$	$x = 0$	$x = 1$	$x = 0$	$x = 1$
Mo 3p _{3/2}	398,68	398,65	2,9	2,95	87,78	94,03	44	57
N 1s	401,76	401,73	1,76	1,57	12,22	5,97	100	100

$^1G/L$ – Gaussianas/Lorentianas

Smailė su ryšio energija 398,68 eV atitinka Mo^{6+} jonus (Clayton, Martin 1992) ir smailė su ryšio energija 401,76 eV atitinka azotą, kuris yra NH_4^+ jonuose (Clayton, Martin 1992). Mo 3d emisija susidaro dėl spin-orbitinių dupletų poros, kur Mo $3d_{3/2}$ ir Mo $3d_{5/2}$ ryšio energijos yra ~ 236 eV ir ~ 233 eV atitinkamai.

3.2.2. Kserogelių, interkaliuotų hidrochinonu, Rentgeno fotoelektronų spektrų tyrimas

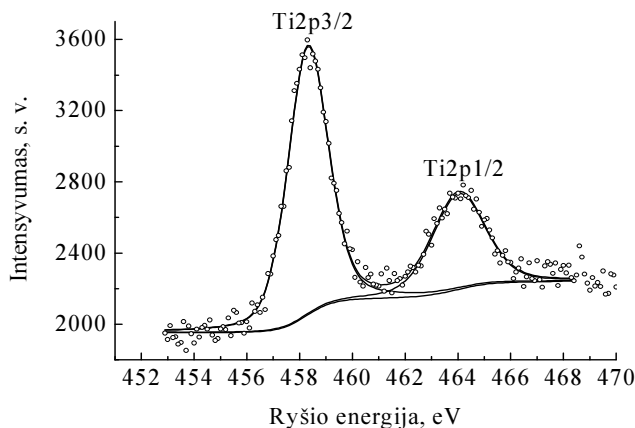
Vanadžio pentoksido kserogelių lanksti struktūra susideda iš V_2O_5 blokų, sujungtais stipriai surištomis vandens molekulėmis (Legendre *et al.* 1983 Legendre, Livage 1983). Tarp V-O sluoksnių įterpiant įvairius jonus bei radikalus, galima pagaminti daug įvairių nanodarinių paprastu zolis-gelis technologijos metodu (Volkov *et al.* 2001, Bondarenka *et al.* 2007, Huguenin *et al.* 2002, Nekato *et al.* 1991, Aldebert *et al.* 1981). $\text{V}_{1,67}\text{Me}_{0,33}\text{O}_{5\pm\delta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Me = Mo arba Ti) kserogelių, interkaliuotų hidrochinonu (HQ), sluoksniuotų nanodarinių keletas fizikinių savybių yra aprašytos (Volkov *et al.* 2006) darbe. Jame buvo parodyta, kad didėjant HQ kiekiui, didėja elektrinis laidumas kserogeliuose. Kserogelių, kurių pagrindas yra vanadžio pentoksidas, elektroninė laidumo dalis charakterizuojama elektronų šuoliais tarp įvairiavalenčių vanadžio jonų (Bullot *et al.* 1984) bei priklauso nuo vanadžio jonų redukcijos santykio $C = C_{\text{V}^{4+}} / (C_{\text{V}^{4+}} + C_{\text{V}^{5+}})$, kur, atitinkamai, $C_{\text{V}^{4+}}$ ir $C_{\text{V}^{5+}}$ yra V^{4+} ir V^{5+} jonų koncentracijos.

Yra žinoma, jog RFS metodas leidžia nustatyti įvairių jonų valentines būsenas bei koncentracijas (Briggs, Seah 1990). Be to, RFS eksperimentų metu, esdinant tirtus junginius Ar^+ jonais yra galimybė pakeisti jonų chemines būsenas hidratuotuose vanadžio junginiuose (Bondarenka, Pasiskevicius 2006). Šio poskyrio tikslas yra vanadžio bei titano valentinių būsenų nustatymas $\text{V}_{1,67}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_{5\pm\delta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ kserogeliuose, kuriuose įterptas hidrochinonas.

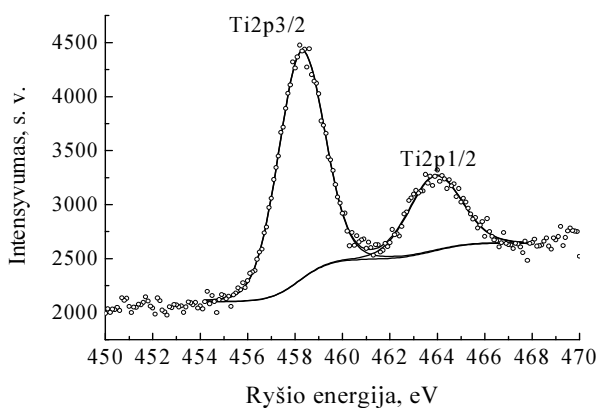
Analizuojant jonų bombardavimo įtaką metalų cheminei būsenai, jie buvo bombarduojami Ar^+ jonais 15 minučių esant 3 keV energijai ir $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ srovės tankiu.

Vanadžio-hidrochinono kserogelis buvo susintetintas 2.1.3 poskyryje aprašyta metodika. Eksperimentiniai duomenys gauti 2.1.5 poskyryje aprašyta metodika.

3.9 paveiksle pavaizduoti $\text{V}_{1,67}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_{4,85}\cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{HQ}$ kserogelio titano srities RFS spektrai prieš (a) ir po (b) esdinimo Ar^+ jonais. $\text{V}_{1,67}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_{4,85}\cdot n\text{H}_2\text{O}/2\text{HQ}$ kserogelio RFS spektrai yra panašūs.



a)



b)

3.9 pav. $V_{1.67}Ti_{0.33}O_{4.85} \cdot nH_2O/HQ$ gelio titano srities RFS spektras prieš (a) ir po (b) ėsdinimo

Fig. 3.9. XPS spectra of $V_{1.67}Ti_{0.33}O_{4.85} \cdot nH_2O/HQ$ gel titanium region (a) before and (b) after the etching

Titano smailės susideda iš $Ti\ 2p_{3/2}$ ir $Ti\ 2p_{1/2}$ dupletu, kurio parametrai pateikti 3.7 lentelėje. Abiejų gelių (su vienu HQ ir dvejais HQ) kaip prieš, taip ir po bombardavimo Ar^+ jonais $Ti\ 2p_{3/2}$ ir $Ti\ 2p_{1/2}$ smailių ryšio energijos yra, atitinkamai, apie 458 eV ir 464 eV.

3.7 lentelė. $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/HQ$ ir $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/2HQ$ gelių titano srities RFS spektrų parametrai

Table 3.7. Titanium region XPS spectra parameters of $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/HQ$ and $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/2HQ$ gels

$V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/HQ/HQ$ gelis					$V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/HQ/2HQ$ gelis				
Prieš ėsdinimą					Prieš ėsdinimą				
Smailė	Ryšio energija, eV	Pusplotis, eV	SP ¹ , %	L–G ² , %	Smailė	Ryšio energija, eV	Pusplotis, eV	SP ¹ , %	L–G ² , %
Ti 2p _{3/2}	458,31	1,81	68,1	31	Ti 2p _{3/2}	458,36	2,02	71	37
Ti 2p _{1/2}	464,03	2,37	31,9	31	Ti 2p _{1/2}	463,99	2,58	29	37
Po ėsdinimo					Po ėsdinimo				
Smailė	Ryšio energija, eV	Pusplotis, eV	SP ² , %	L–G ² , %	Smailė	Ryšio energija, eV	Pusplotis, eV	SP ² , %	L–G ² , %
Ti 2p _{3/2}	458,28	2,33	66,4	30	Ti 2p _{3/2}	458,51	2,33	67	40
Ti 2p _{1/2}	463,98	3,24	33,6	30	Ti 2p _{1/2}	464,23	3,07	33	40

¹Santykinis plotas

²Lorencianas–Gausianas. 0 : G, 100 : L

Nustatytos ryšio energijų vertės yra charakteringos titano dioksido ryšio energijų vertės (Bondarenka *et al.* 2001, Moulder *et al.* 1995). Šis faktas parodo, jog nepriklausomai nuo įterpto hidrochinono kiekio ir ėsdinimo Ar^+ jonais, titanas yra stabilioje 4+ būsenoje. Panašios Ti jonų stabilios būsenos buvo stebimos vanadžio-titano hidratuose (Hopfengartner *et al.* 1993, Bondarenka *et al.* 2003).

Tyrinėtų junginių su vienu ir dvejais HQ vanadžio-deguonies srities RFS spektrai pavaizduoti 3.10 ir 3.11 paveiksluose (a – prieš ir b – po bombardavimo Ar^+ jonais), o kreivės pritaikymo rezultatai pateikti 3.8 lentelėje.

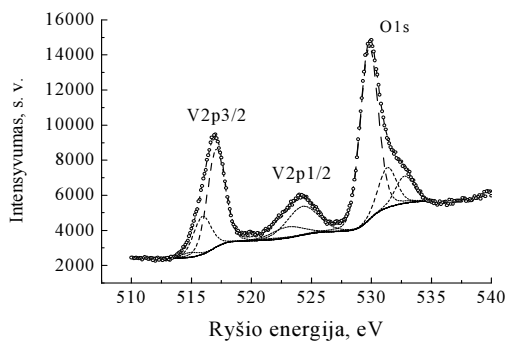
3.8 lentelė. $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/HQ$ ir $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/2HQ$ kserogelio vanadžio-deguonies srities RFS spektro parametrai

Table 3.8. Vanadium-oxygen region XPS spectra parameters of $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/HQ$ and $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/2HQ$ xerogels

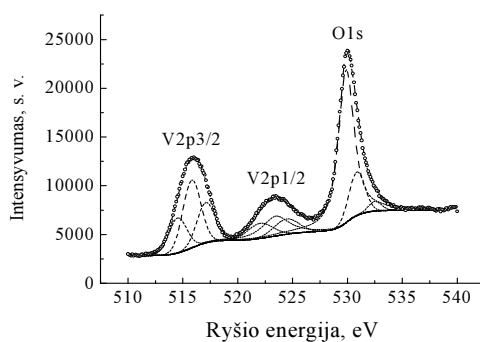
$V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/HQ$ kserogelis					$V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/2HQ$ kserogelis				
Prieš ėsdinimą					Prieš ėsdinimą				
Smailė	Ryšio energija, eV	Pusplotis, eV	¹ SP, %	² G/L, %	Smailė	Ryšio energija, eV	Pusplotis, eV	¹ SP, %	² G/L, %
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
V 2p _{3/2} (V^{3+})	517,06	1,74	25	16	V 2p _{3/2} (V^{3+})	517,15	1,7	15	31
V 2p _{3/2} (V^{4+})	515,91	1,74	10	16	V 2p _{3/2} (V^{4+})	515,92	1,7	19	31
V 2p _{3/2} (V^{3+})	514,86	1,74	1	16	V 2p _{3/2} (V^{3+})	514,75	1,7	4	31
O 1s (O^{2-})	529,81	1,78	46	16	O 1s (O^{2-})	529,87	1,83	45	31
O 1s (OH ⁻)	531,45	1,78	11	16	O 1s (OH ⁻)	531,37	1,83	12	31

3.8 lentelės tęsinys

1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
O 1s (H ₂ O)	532,76	1,78	7	16	O 1s (H ₂ O)	532,97	1,71	5	31
Po ėsdinimo					Po ėsdinimo				
Smailė	Ryšio energija, eV	Pusplotis, eV	¹ SP, %	² G/L, %	Smailė	Ryšio energija, eV	Pusplotis, eV	¹ SP, %	² G/L, %
V 2p _{3/2} (V ⁵⁺)	516,68	2,02	11	24	V 2p _{3/2} (V ⁵⁺)	517,29	2,03	11	24
V 2p _{3/2} (V ⁴⁺)	515,29	2,02	18	24	V 2p _{3/2} (V ⁴⁺)	516,35	2,03	19	24
V 2p _{3/2} (V ³⁺)	514,51	2,02	10	24	V 2p _{3/2} (V ³⁺)	515,22	2,03	14	24
O 1s (O)	530,02	2	49	24	O 1s (O ²⁻)	530,29	1,89	48	24
O 1s (OH ⁻)	531,89	2	10	24	O 1s (OH ⁻)	531,84	1,89	6	24
O 1s (H ₂ O)	532,52	1,43	2	24	O 1s (H ₂ O)	532,79	1,89	2	24

¹Santykinis plotas²G/L – Gaussianas/Lorencianas

a)

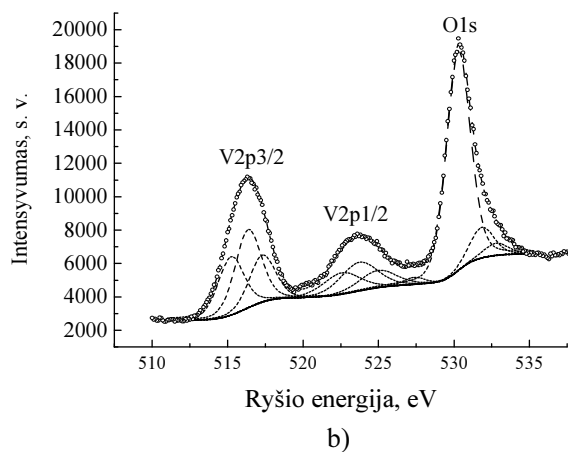
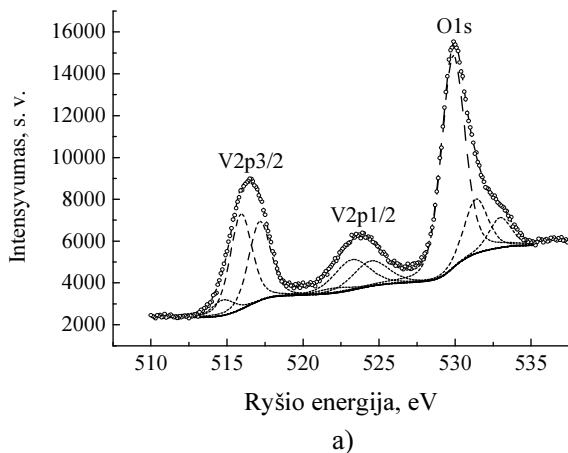


b)

3.10 pav. V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85}·nH₂O/HQ kserogelio V-O srities RFS spektras prieš (a) ir po (b) ėsdinimo

Fig. 3.10. XPS vanadium-oxygen region spectra of V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85}·nH₂O /HQ gel (a) before and (b) after the etching

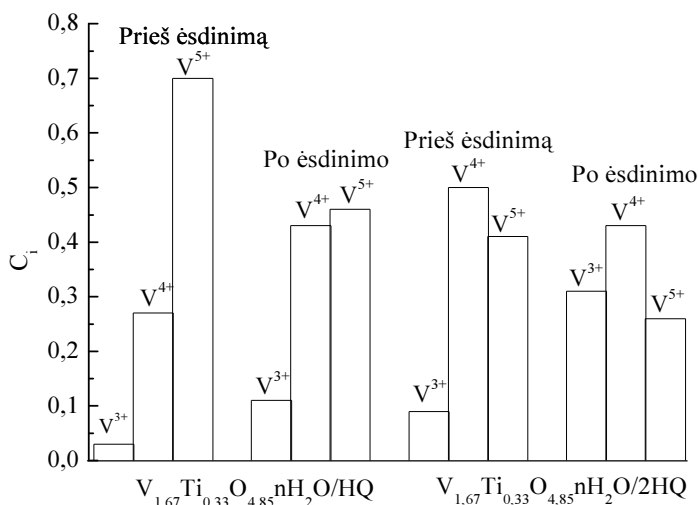
Visais atvejais V 2p smailės susideda iš trijų porų kreivių (3.10 ir 3.11 pav.). V 2p_{3/2} smailių trijų komponentių ryšio energijų vertės yra apie 517 eV, 516 eV ir 515 eV (3.8 lentelė), kurios atitinka 5⁺, 4⁺ ir 3⁺ vanadžio valentines būsenas (Bondarenka *et al.* 2004, 2007, Moulder *et al.* 1995, Hopfengartner *et al.* 1993).



3.11 pav. V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85}·nH₂O/2HQ gelio V-O srities RFS spektras prieš (a) ir po (b) ėsdinimo

Fig. 3.11. XPS vanadium-oxygen region spectra of V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85}·nH₂O/2HQ gel (a) before and (b) after the etching

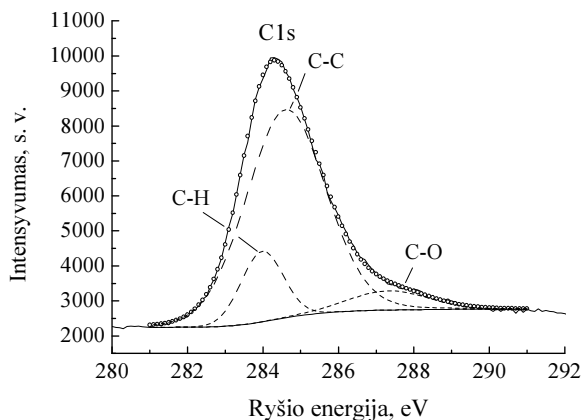
Visuose analizuotuose junginiuose egzistuoja V^{3+} jonai kaip prieš, taip ir po bombardavimo Ar^+ jonais. Reikia pažymėti, jog vanadžio-titano hidratuotuose junginiuose V^{3+} jonai atsiranda tik po bandinių ėsdinimo Ar^+ jonais (Bondarenka *et al.* 2001). Iš V^{3+} , V^{4+} ir V^{5+} jonų $V\ 2p_{3/2}$ smailių komponentų santykinų plotų, kurios pateiktos 3.8 lentelėje, galime apskaičiuoti įvairių valentinių būsenų vanadžio jonų redukcijos santykį $C_i = c^i / (c^{3+} + c^{4+} + c^{5+})$, kur, atitinkamai, $i = 3+, 4+, 5+$ bei c^{3+} , c^{4+} , c^{5+} yra V^{3+} , V^{4+} ir V^{5+} jonų koncentracijos. Šios koncentracijos yra proporcingos kreivės pritaikymo komponentų santykinams plotams (Briggs, Seah 1990). $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/HQ$ ir $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/2HQ$ junginių prieš ir po bandinių ėsdinimo Ar^+ jonais apskaičiuoti redukcijos santykiai pateikti 3.12 paveiksle. Iš 3.12 paveiksle parodytų rezultatų matyti, jog žemesnio valentingumo vanadžio jonų koncentracijos didėja, didėjant hidrochinono kiekiui. Tokiu atveju galima kalbėti apie vanadžio-deguonies ryšio silpnėjimą ėriant hidrochinoną į vanadžio-titano hidratus.



3.12 pav. $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/HQ$ ir $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/2HQ$ gelių redukcijos santykis prieš ir po ėsdinimo Ar^+ jonais

Fig. 3.12. Reduction ratio C_i for $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/HQ$ and $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/2HQ$ hydrates before and after the Ar^+ ion etching of the samples

Visų tyrinėtų junginių C 1s srities RFS spektrai yra panašūs (3.13 pav.).



3.13 pav. Kserogelių C 1s srities RFS spektrai
Fig. 3.13. XPS C 1s region spectrum of xerogels

C 1s smailė susideda iš trijų komponenčių su ryšio energijomis 284,6 eV (C-C ryšys), 284 eV (C-H ryšys (Pirug *et al.* 1983)) ir 287,6 eV (C-O ryšys (Brown *et al.* 1992)).

3.3. Trečiojo skyriaus išvados

1. V^{4+} jonų, kurių pagrindą sudaro V_2O_5 kserogeliai, V $2p_{3/2}$ smailės ryšio energija pasislinkusi apie 1,3 eV į mažesnių energijų sritį lyginant su pagrindine V^{5+} smaile. V_2O_5 ir V_2O_4 oksidų cheminis poslinkis yra apie 0,6 eV, t. y. daugiau nei du kartus mažesnis negu gautų kserogelių. Šis skirtumas gali būti paaiškintas supančios matricos potenciniu lauku. Vanadžio jonų smailių parametrai, gauti tiriant pagrindinio valentinumo oksidus, negali būti tiesiogiai naudojami įvairaus valentingumo junginiuose vanadžio valentinėms būsenoms nustatyti. Vandenilio jonų pakeitimas vanadžio grupėmis (VO) kserogeliuose, kurių pagrindą sudaro V_2O_5 , lemia V^{4+} jonų koncentracijos padidėjimą šiuose junginiuose. Panašus efektas buvo stebimas, kuomet bandiniai buvo atkaitinti vakuume. Tai gali būti susiję su deguonies pašalinimu iš vanadžio oksidų pagrindinių sluoksnių.
2. $(NH_4)_{2-x}H_xV_9Mo_3O_{31\pm\delta}\cdot nH_2O$ ($x = 0, 1$) gelių cheminė struktūra ir sudėtis, kurie buvo susintetinti taikant zolis-gelis technologiją, ištirta RFS

metodu. Vanadžio jonai yra V^{5+} ir V^{4+} būsenose, kurių redukcijos santykis yra 0,04, nepriklausomai nuo x reikšmės. Mo $3p$ ir Mo $3d$ spektrų tyrimas parodė, jog molibdeno jonai yra stabiliose Mo $^{6+}$ būsenose. O $1s$ smailė susideda iš trijų komponentių, kur pirmoji komponentė yra surišta su vanadžio ir molibdeno jonais, antroji dedamoji surišta su anglimi, trečioji – deguonis, surištas su vandeniliu vandens molekulėse. N $1s$ smailės padėtis rodo, jog azotas yra surištas su vandeniliu NH_4^+ jonuose.

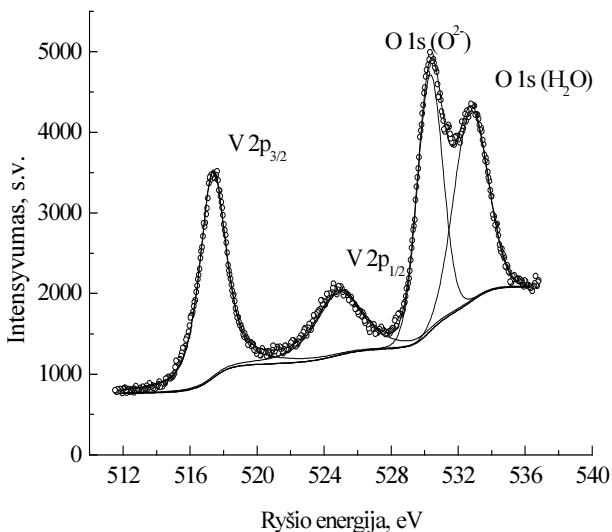
3. Pateikti $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/2HQ$ ir $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/HQ$ (HQ – hidrochinonas) gelių, gautų zolis-gelis technologijos metodu, RFS spektrai. Tyrinėtuose junginiuose vanadžio ir titano jonų valentingumas analizuotas remiantis RFS prieš ir po 15 minučių bandinių ėsdinimo Ar^+ jonais (3 keV, srovės tankis $10 \mu A \cdot cm^{-2}$). RFS analizės rezultatai parodė, jog nepriklausomai nuo hidrochinono įterpimo laipsnio (vienas ar du HQ) ir ėsdinimo Ar^+ jonais, titano jonai yra stabilioje $4+$ būsenoje. Vanadžio jonai visais atvejais (vienas ar du HQ, prieš ir po ėsdinimo) yra V^{3+} , V^{4+} ir V^{5+} valentinėse būsenose. V^{3+} ir V^{4+} jonų santykinė koncentracija didėja, didėjant HQ kiekiui geliuose. Mažesnio valentingumo vanadžio jonų koncentracijos didėja po ėsdinimo Ar^+ jonais.

Vanadžio oksidinių bronzų tyrimas

Šiame skyriuje pateikti rezultatai aprašyti (Bondarenka *et al.* 2008, 2009, 2010) darbuose.

4.1. Vanadžio pentoksido plonųjų sluoksnių tyrimas Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos metodu

4.1 paveiksle pavaizduotas RFS spektras prieš kserogelio atkaitinimą. V $2p_{3/2}$ smailės komponentė su ryšio energija 517,36 eV atitinka penkiavalenčio vanadžio jonus. V $2p_{1/2}$ smailės komponentė su ryšio energija 524,90 eV taip pat atitinka penkiavalenčio vanadžio jonus kserogelyje. O 1 s smailė susideda iš dviejų komponentių, kurios atitinka O^{2-} jonus (530,32 eV) ir deguonį, surištą su vandeniliu vandens molekulėse.



4.1 pav. Vanadžio pentoksido gelio V-O srities RFS spektras prieš atkaitinimą (taškai – eksperimentiniai duomenys, linijos – teorinės kreivės)

Fig. 4.1. XPS experimental (symbols) and modelled (curves) data before the annealing vanadium pentoxide gel in the V-O region

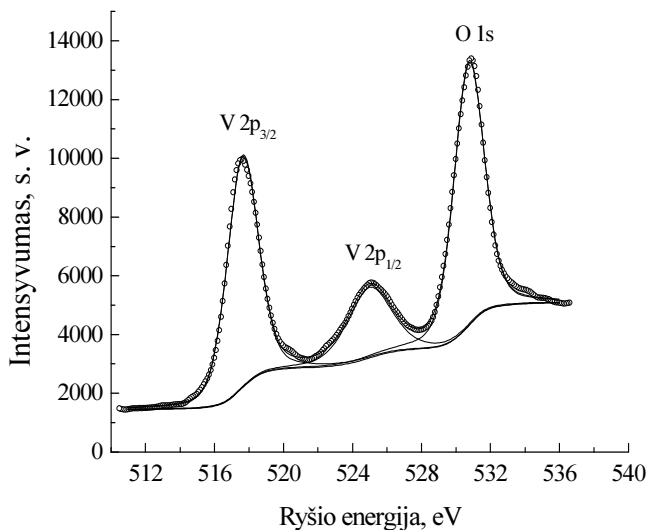
V_2O_5 kserogelio ir atkaitintų plonųjų sluoksnių pagrindinių RFS smailių ryšio energijų vertės pateiktos 4.1 lentelėje.

4.1 lentelė. V_2O_5 bandinių pagrindinių RFS smailių ryšio energijų vertės (eV)

Table 4.1. Binding energy values (eV) of the main XPS peaks in V_2O_5 samples

Bandinys	V $2p_{3/2}$	V $2p_{1/2}$	O 1s
Prieš atkaitinimą	517,36	524,90	530,32 532,74
Po atkaitinimo	517,63	524,98	530,75

4.2 paveiksle pavaizduotas RFS spektras po bandinio atkaitinimo.



4.2 pav. Vanadžio pentoksido plonojo sluoksnio RFS spektras po atkaitinimo (taškai – eksperimentiniai duomenys, linijos – teorinės kreivės)

Fig. 4.2. XPS experimental (symbols) and modelled (curves) data for annealed vanadium pentoxide thin film

Matyti, kad kserogelyje ir atkaitintame plonajame sluoksnyje V 2p_{3/2} ir V 2p_{1/2} smailės yra panašios. Ryšio energijų vertės atitinka vanadžio V⁵⁺ valentines būsenas, kurios gerai atitinka paskelbtas vertes (Moulder *et al.* 1995, Demeter *et al.* 2000, Hopfengartner *et al.* 1993) darbuose. O 1s srities smailės komponentė su ryšio energija 530,32 eV atitinka O²⁻ jonus vanadžio pentoksido (Dzhurinskii *et al.* 1975). Antroji, mažesnio intensyvumo deguonies smailės komponentė su ryšio energija 532,74 eV, stebėta plonuosiuose sluoksniuose prieš bandinio atkaitinimą, gali būti priskirta adsorbuotam vandeniui bandinio paviršiuje (Dzhurinskii *et al.* 1975, Beccaria *et al.* 1995).

Palyginus 4.1 ir 4.2 paveikslus, pagrindiniai skirtumai RFS spektruose yra O 1s smailėje. Skirtumai gali būti priskirti vandens pašalinimo efektui kserogelyje po terminio apdorojimo. RFS spektrai leidžia daryti išvadą, kad zolis-gelis technologija pagaminti plonieji sluoksniai yra grynas vanadžio pentoksidas.

4.2. Vanadžio-hidrochinono ir vanadžio-titano-hidrochinono oksidinių molekulinų bronzų Rentgeno fotoelektronų spektrų tyrimas

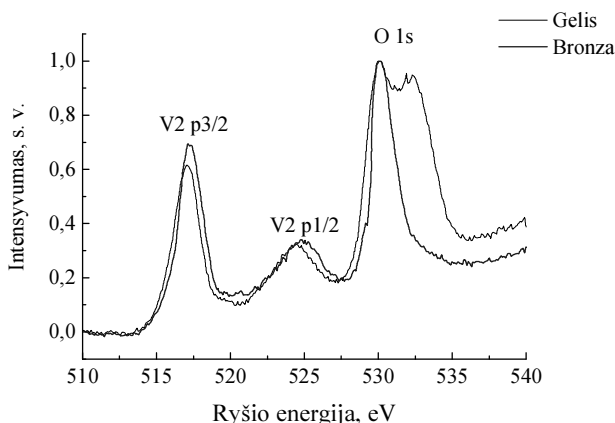
Pastaruoju metu skiriamas didesnis dėmesys vanadžio oksidinėms bronzoms $M_xV_2O_5$. Šios medžiagos yra įvairaus valentingumo oksidai, kurių savybės priklauso nuo įterptų elementų (M) (Hagenmuller *et al.* 1966, Evans, Hyghes 1990). Paprastai bronzos yra gaminamos pasitelkiant kietųjų kūnų chemines reakcijas, o tam reikia aukštų temperatūrų ir tikslų temperatūrinių režimų, siekiant gauti termodinamiškai stabilias fazes (Hagenmuller *et al.* 1966). Dauguma bronzų, kurių pagrindas yra vanadžio pentoksidas, gali būti susintetintos naudojant hidroterminius metodus (Chirayil *et al.* 1998, Zhang *et al.* 1999). Bronzų plonėjį sluoksniai gali būti gauti naudojant terminį garinimą (Cesnys *et al.* 1994, 2001). Išvardintiems metodams reikia didelių temperatūrų ir specialios įrangos. Plonųjų sluoksnių gavimui tinkamesnis metodas yra zolis-gelis sintezė, kur vanadžio oksidų junginiai yra gauti iš vandeninių prekursorių (Bugayev *et al.* 1979). Vanadžio pentoksido gelių mobili struktūra susideda iš V_2O_5 blokų, kuriuos jungia stipriai surištos vandens molekulės (Legendre *et al.* 1983, Legendre, Livage 1983). Vanadžio oksidinių bronzų gavimo procesas zolis-gelis technologijos pagalba gali būti aprašytas tokiais žingsniais: V_2O_5 gelio gavimas, reikalingo elemento įterpimas į gelio struktūrą, gauto hidrato atkaitinimas iki temperatūros, reikalingos visiškai pašalinti vandenį (sugerto, ceolitinio tipo ir chemiškai surišto) iš junginio. Pavyzdžiui, $Me_xV_2O_5$ (Me – mono arba – divalentis jonas) gali būti gautas iš $V_2O_5 \cdot H_2O$ ir metalinių druskų tirpalų maišymo ir auginimo procesų temperatūroje, artimai vandens virimo temperatūrai (Bondarenka *et al.* 2003, Watanabe *et al.* 1995, Inagaki *et al.* 1996). Įterpiant tarp sluoksnių įvairius vanadžio pentoksido gelių molekulinis junginius, buvo gauti sluoksniuoti nanojunginiai, turintys laidžius polimerizuotus sluoksnius (Volkov *et al.* 2006, Bondarenka *et al.* 2007, Livage 1991, Huguenin *et al.* 2002). Šiuose junginiuose laidumo sluoksniai yra atskirti vandens molekulėmis. Kažkoku būdu pašalinus vandens molekules iš gelio, rezultate turėtume molekulinę vanadžio bronzą.

Keletas sluoksniuotų nanojunginių fizikinių savybių $V_{1,67}Me_{0,33}O_{5 \pm \delta} \cdot nH_2O$ (Me = Mo ar Ti) kserogelių, interkaliuotų hidrochinonu, aprašyti (Volkov *et al.* 2006) darbe. Buvo parodyta, jog kserogeliuose, interkaliuotuose hidrochinonu, elektrinis laidumas didėja, didėjant hidrochinono kiekiui (Volkov *et al.* 2006).

Šio poskyrio tikslas yra pagaminti oksidinės vanadžio-hidrochinono ir vanadžio-titano-hidrochinono oksidinių molekulinų bronzų plonusius sluoksnius zolis-gelis technologija ir ištirti vanadžio jonų valentingumą RFS metodu.

Bronza buvo susintetinta 2.1.3 poskyryje pateikta metodika. Eksperimentiniai duomenys gauti 2.1.5 poskyryje aprašyta metodika.

Buvo tirti $V_2O_{5\pm\delta}\cdot nH_2O/2HQ$ vanadžio-deguonies srities kserogelio ir bronzos spektrai, kurių palyginimas pateiktas 4.3 paveiksle. Aiškus skirtumas yra O 1s smailėje.



4.3 pav. Kserogelio ir bronzos V-O srities RFS spektrų palyginimas
Fig. 4.3. Xerogel and bronze comparison XPS spectrum of the V-O region

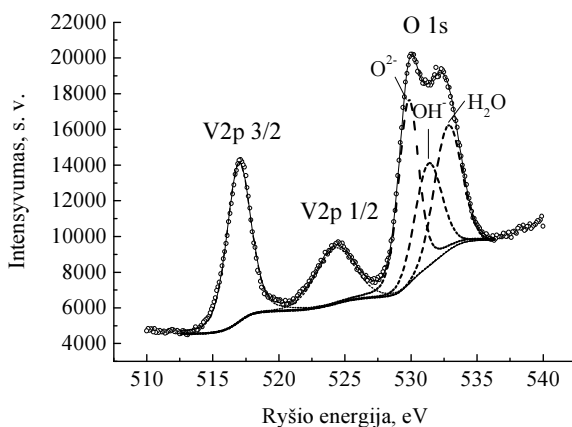
Kserogelio ir bronzos pagrindinių RFS smailių komponentių vanadžio-deguonies srities ryšio energijų vertės pateiktos 4.2 lentelėje.

4.2 lentelė. Kserogelio ir bronzos V-O srities RFS spektrų parametrai

Table 4.2. V-O region XPS spectra parameters of xerogel and bronze

Bandinys	Kserogelis			Bronza		
Smailė	V 2p _{3/2}	V 2p _{1/2}	O 1s	V 2p _{3/2}	V 2p _{1/2}	O 1s
Ryšio energija (eV)	517,11	524,38	529,96	517,68	524,88	530,60
			531,45			531,25
			532,93			
Pusplotis (eV)	2,13	3,45	1,81	1,98	3,69	1,42
			2,39			2,23
			2,42			

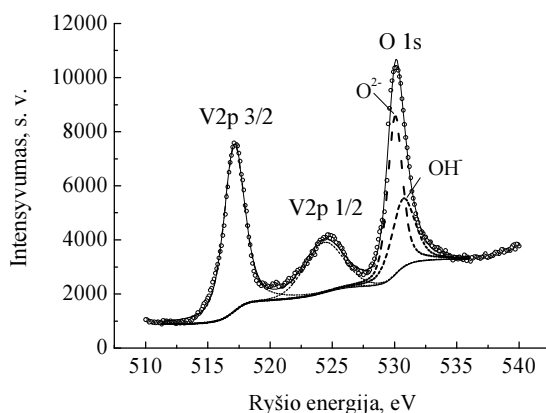
V 2p_{3/2} ir V2p_{1/2} smailės buvo stebėtos ties ~ 517 eV ir ~524 eV kserogelyje ir bronzoje. Šios ryšio energijos atitinka V⁵⁺ jonus (Moulder *et al.* 1995, Hopfengartner *et al.* 1993) (4.4 pav.).



4.4 pav. Kserogelio V-O srities RFS spektras

Fig. 4.4. V-O region XPS spectrum of xerogel

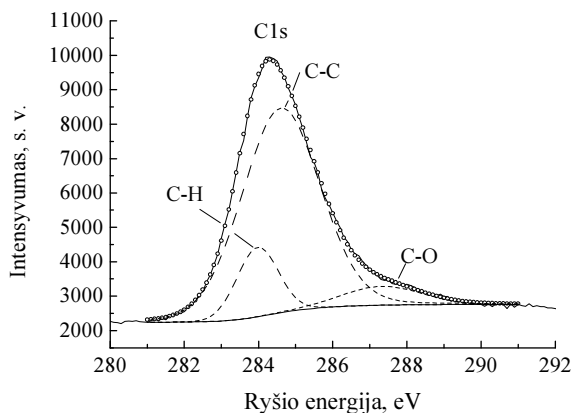
O 1s smailė kserogelyje susideda iš trijų komponentų su ryšio energijomis ~ 530 eV, ~ 531 eV ir ~ 533 eV, kurios atitinka O^{2-} jonus, $(OH)^-$ grupuotes ir H_2O atitinkamai (Olsson, Hornstrom 1994, Atrens, Jin 1987). O 1s smailė bronzėje susideda tik iš dviejų komponentų su ryšio energijomis ~ 530 eV ir ~ 531 eV (4.5 pav.). Šis faktas liudija, jog po kserogelio atkaitinimo visas vanduo buvo pašalintas ir gauta bronzė.



4.5 pav. Bronzos V-O srities RFS spektras

Fig. 4.5. V-O region XPS spectrum of bronze

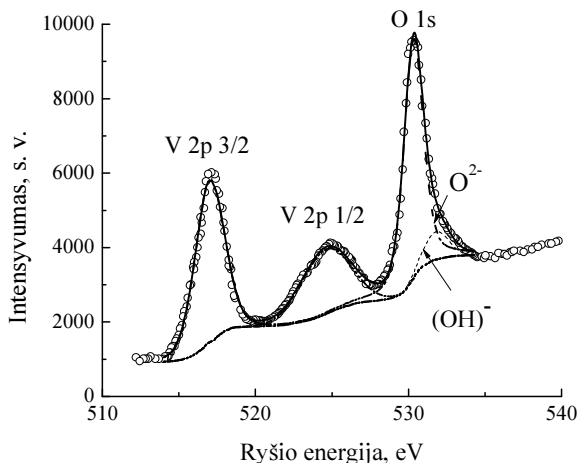
Kserogelio ir bronzos C 1s srities RFS spektrai yra panašūs (4.6 pav.). C 1s smailė susideda iš trijų komponenčių su ryšio energijomis 284,6 eV (C-C ryšys), 284 eV (C-H ryšys (Pirug *et al.* 1983)) ir 287,6 eV (C-O ryšys (Brown *et al.* 1992)). Šie rezultatai ir (OH)⁻ grupuotės egzistavimas C 1s spektre patvirtina, jog vanadžio hidrochinono oksidinė bronzą yra susintetinta.



4.6 pav. Kserogelio ir bronzos C 1s srities RFS spektrai
Fig. 4.6. C 1s region XPS spectrum of xerogel and bronze

Taip pat buvo susintetinta vanadžio-titano-hidrochinono molekulinė oksidinė bronzą $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/HQ$. Atkreipkime dėmesį, kad šis cheminis junginys skiriasi nuo aukščiau aprašyto $V_2O_{5 \pm \delta} \cdot nH_2O/2HQ$ tuo, kad jame yra du kartus mažiau hidrochinono molekulių ir dalis vanadžio jonų pakeista titanu. Kserogelio $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/HQ$ RFS tyrimų rezultatai pateikti 3.2.2 poskyryje (3.9 (a) pav. – titano-azoto srities RFS spektras, 3.10 (a) pav. – vanadžio-deguonies srities RFS spektras, 3.13 pav. – anglies srities RFS spektras).

Atkaitinus $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85} \cdot nH_2O/HQ$ kserogelį 570 K temperatūroje taip, kaip aprašyta 2.1.3 poskyryje, gauname $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85}/HQ$ bronzą. Titano ir anglies srities RFS spektrai praktiškai nesiskiria nuo analogiškų spektrų, gautų tiriant kserogelį (3.9 (a) pav. ir 3.13 pav.). Titano jonai bronzoje yra stabilioje Ti^{4+} būsenoje. Pagrindiniai skirtumai tarp kserogelio ir bronzos RFS spektre stebimi vanadžio-deguonies srityje. 4.7 paveiksle pavaizduotas $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85}/HQ$ bronzos RFS spektras vanadžio-deguonies srityje.



4.7 pav. Bronzos $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85}/HQ$ vanadžio-deguonies srities RFS spektras
Fig. 4.7. Vanadium-oxygen region XPS spectrum of $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85}/HQ$ bronze

V $2p_{3/2}$ ir V $2p_{1/2}$ smailės susideda iš vienos komponentės, kurių ryšio energijos yra 517,15 eV ir 524,04 eV, atitinkančios V^{5+} jonus (Moulder *et al.* 1995, Demeter *et al.* 2000, Hopfengartner *et al.* 1993). O 1s smailė susideda iš dviejų komponentių, kurių ryšio energijos yra 530,13 eV ir 531,49 eV, atitinkančios O^{2-} jonus, surištus su vanadžio ir titano jonais, ir $(OH)^-$ grupuotes (Olsson, Hornstrom 1994, Pirug *et al.* 1983).

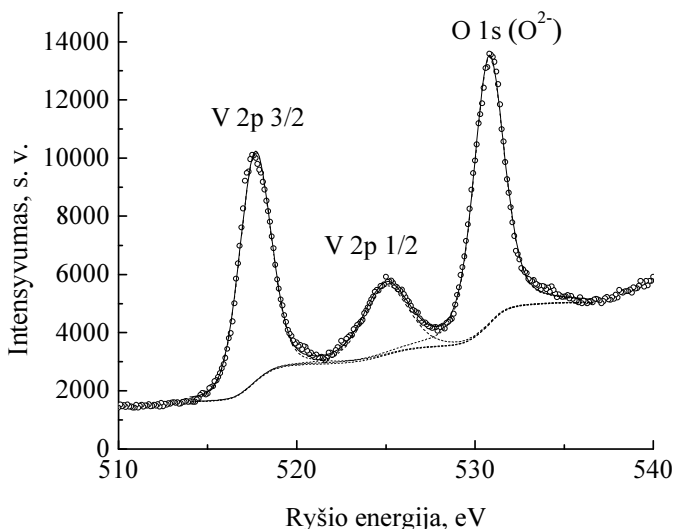
4.3 lentelėje pateikti V-O srities kserogelio ir bronzos smailių parametrai.

4.3 lentelė. Kserogelio ir bronzos RFS vanadžio-deguonies srities smailių parametrai
Table 4.3. Vanadium-oxygen region XPS spectra parameters of xerogel and bronze

Kserogelis			
Smailė	Ryšio energija, eV	Pusplotis, eV	Santykinis plotas, %
V $2p_{3/2}$ (V^{5+})	517,21	1,74	25
V $2p_{3/2}$ (V^{4+})	515,82	1,74	10
V $2p_{3/2}$ (V^{3+})	514,86	1,74	1
O 1s (O^{2-})	529,81	1,78	47
O 1s ($(OH)^-$)	531,42	1,78	13
O 1s (H_2O)	532,96	1,78	8
Bronza			
V $2p_{3/2}$ (V^{5+})	517,15	2,28	41
O 1s (O^{2-})	530,13	1,98	48
O 1s ($(OH)^-$)	531,49	1,98	11

4.3. Vanadžio-natrio oksidinės bronzos Rentgeno fotoelektronų spektrų tyrimas

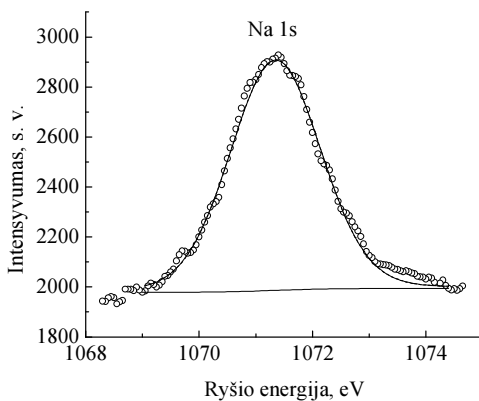
Siekiant geriau suprasti procesus sintetinant bronzą, buvo išmatuoti medžiagų, naudojamų sintezei (Na_2SO_4 ir V_2O_5), RFS spektrai. 4.8 paveiksle pavaizduotas vanadžio pentoksido RFS spektras.



4.8 pav. Vanadžio pentoksido vanadžio-deguonies srities RFS spektras
Fig. 4.8. Vanadium-oxygen region XPS spectrum of vanadium pentoxide

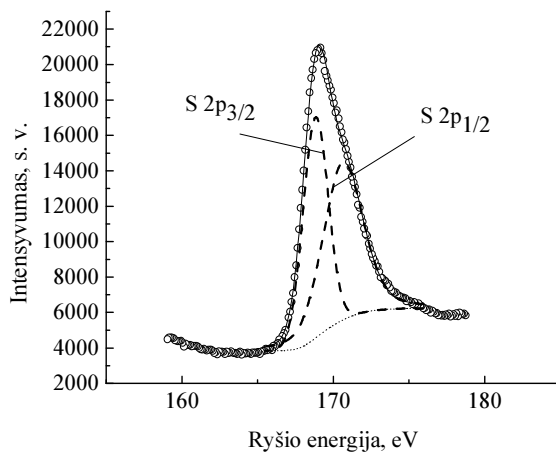
V $2p_{3/2}$ ir V $2p_{1/2}$ smailės susideda iš vienos komponentės, kurių ryšio energijos yra 517,66 eV ir 524,89 eV, atitinkančios V^{5+} jonus (Briggs, Seah 1990). O 1s smailė irgi susideda iš vienos komponentės, kurios ryšio energija yra 530,78 eV, atitinkanti O^{2-} jonus, surištus su vanadžio jonais pentoksido gardelėje (Moulder *et al.* 1995).

4.9 paveiksle pavaizduotas Na_2SO_4 natrio srities spektras. Na 1s smailė turi vieną komponentę su ryšio energija 1071,5 eV. Šios energijos vertė yra charakteringa natrio-sieros-deguonies junginiams (Briggs, Seah 1990).



4.9 pav. Na_2SO_4 natrio srities RFS spektras
Fig. 4.9. Sodium region XPS spectrum of Na_2SO_4

Natrio sulfato sieros srities RFS spektro tyrimo rezultatai parodyti 4.10 paveiksle.

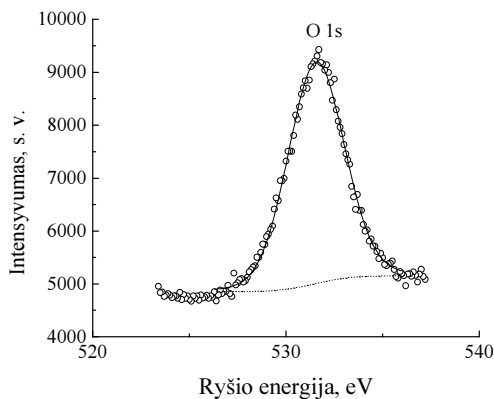


4.10 pav. Natrio sulfato sieros srities RFS spektras
Fig. 4.10. Sulphur region XPS spectrum of Na_2SO_4

S 2p smailė susideda iš spektrinio dupletu S $2p_{3/2}$ ir S $2p_{1/2}$ su ryšio energijomis 168,82 eV ir 170,69 eV. Smailės S $2p_{3/2}$ ryšio energija 168,82 eV

atitinka sieros-deguonies ryšius Na_2SO_4 (Briggs, Seah 1990, Donato *et al.* 1993).

4.11 paveiksle pavaizduotas natrio sulfato deguonies srities RFS spektras.

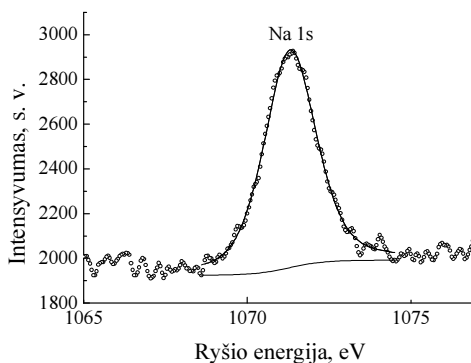


4.11 pav. Natrio sulfato deguonies srities RFS spektras

Fig. 4.11. Oxygen region XPS spectrum of Na_2SO_4

O 1s smailė su ryšio energija 531,59 eV atitinka deguonies jonus, surištus su siera (Moulder *et al.* 1995).

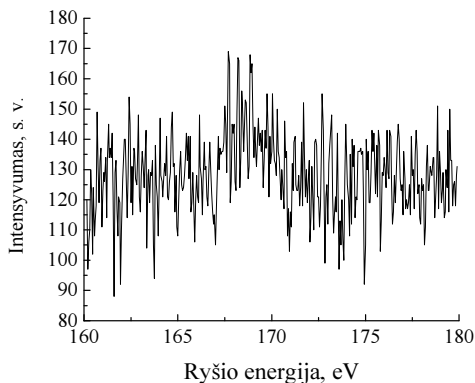
Buvo matuojami kserogelio ir bronzos (atkaitinto kserogelio) RFS spektrai. Natrio srities (ryšio energijų intervalas 1060–1080 eV) kserogelio ir bronzos RFS spektrai praktiškai nesiskiria. Šių matavimų rezultatas pavaizduotas 4.12 paveiksle. Na 1s smailė su ryšio energija 1071,35 eV atitinka natrio-deguonies ryšius (Briggs, Seah 1990).



4.12 pav. Natrio srities RFS spektras

Fig. 4.12. Sodium region XPS spectrum

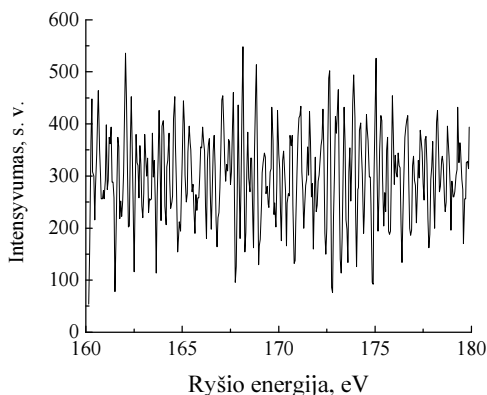
Taip pat buvo matuojami kserogelio ir bronzos sieros srities (ryšio energijų intervalas 160–180 eV) RFS spektrai.



4.13 pav. Kserogelio sieros srities RFS spektras

Fig. 4.13. Sulphur region XPS spectrum

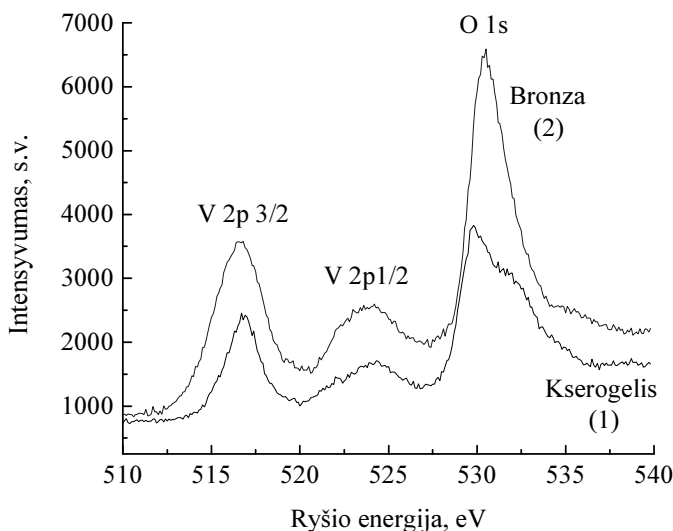
Jeigu Na_2SO_4 RFS spektre aiškiai stebima $\text{S } 2p_{3/2}$ smailė, tai kserogelio sieros srities RFS spektre ši smailė nėra ryški (4.13 pav.). Bendrame signalo fone galima išžiūrėti šioji tokį intensyvumo padidėjimą ties ~ 168 eV ryšio energija. Šis padidėjimas praktiškai išnyksta, kai matuojamas sieros srities RFS bronzoje (4.14 pav.). Reiškia, kad atkaitinant kserogelį 580 K temperatūroje, S-O junginiai suskyla ir išgaruoja iš bandinio.



4.14 pav. Bronzos sieros srities RFS spektras

Fig. 4.14. Sulphur region XPS spectrum of bronze

Buvo matuojami kserogelio ir bronzos vanadžio-deguonies srities (ryšio energijų intervalas 510–550 eV) RFS spektras. 4.15 paveiksle pavaizduotas kserogelio ir bronzos sutapatinimo spektras. Ir kserogelyje, ir bronzoje V 2p_{3/2} ir V 2p_{1/2} smailių ryšio energijos yra panašios.



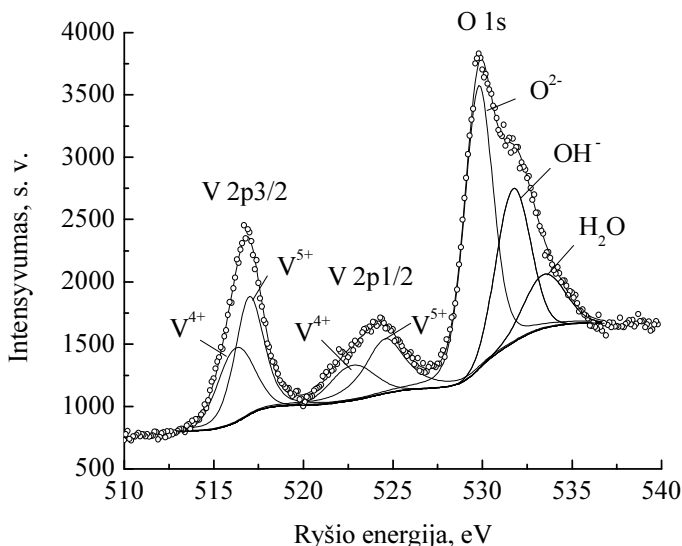
4.15 pav. Kserogelio (1) ir bronzos (2) vanadžio-deguonies srities sutapatinimo spektras

Fig. 4.15. Vanadium-oxygen region XPS overlap spectra of xerogel (1) and bronze (2)

Pagrindinis spektrų skirtumas stebimas deguonies srityje. Bronzoje O 1s smailė turi vieną dedamąją, kurios ryšio energija ~ 530 eV, o kserogelyje – greičiausiai keletą.

4.16 paveiksle pavaizduotas kserogelio vanadžio-deguonies srities RFS spektras, kuriame yra išskirtos visų smailių komponentės. V 2p_{3/2} ir V 2p_{1/2} smailės susideda iš dviejų komponentių.

V 2p_{3/2} smailės komponentių ryšio energijos yra 516,23 eV ir 516,98 eV, kurios atitinka V⁴⁺ ir V³⁺ jonus (Sawatzky, Post 1979, Casaletto *et al.* 2002, Barbaray *et al.* 1978). Tą patį galima teigti ir apie V 2p_{1/2} smailės dedamąsias, kurių ryšio energijos 522,79 ir 524,57 eV.



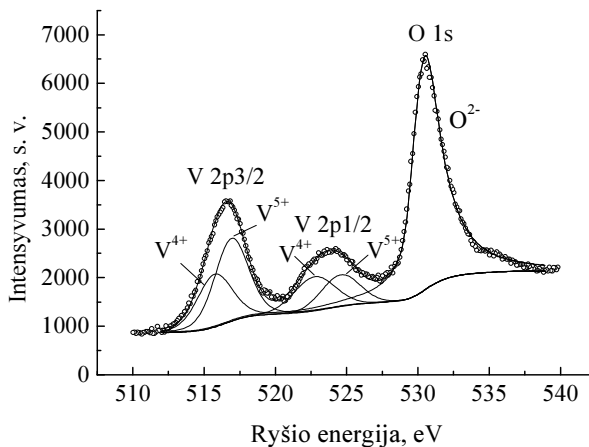
4.16 pav. Kserogelio vanadžio-deguonies srities RFS spektras

Fig. 4.16. Vanadium-oxygen region XPS spectra of xerogel

Deguonies smailę sudaro trys komponentės, kurių ryšio energijos yra 529,79 eV, 531,71 eV ir 533,47 eV, t. y., atitinkamai, turime deguonies jonus O^{2-} , kurie yra surišti su vanadžio jonais (Hopfengartner *et al.* 1993), deguonį, įeinantį į hidroksilinę grupotę (OH^-) (Brox *et al.* 1985) ir deguonį, įeinantį į vandens molekules (Beccaria *et al.* 1995, Brox *et al.* 1985).

Reikia pažymėti, kad panašios deguonies smailės komponentės yra stebimos visuose vanadžio hidratuotose junginiuose [Bondarenka *et al.* 2003, 2006, 2008, 2009, Volkov *et al.* 2001).

4.17 paveiksle pavaizduotas bronzos vanadžio-deguonies srities RFS spektras, kuriame yra išskirtos visų smailių komponentės. V 2p_{3/2} ir V 2p_{1/2} smailės susideda iš dviejų komponentių, o O 1s smailė iš vienos komponentės. V 2p_{3/2} dedamųjų ryšio energijos yra 515,58 eV ir 517,07 eV, atitinkančios V^{4+} ir V^{5+} jonus (Sawatzky, Post 1979, Casaletto *et al.* 2002, Barbaray *et al.* 1978). Tą patį galima teigti ir apie V 2p_{1/2} smailės komponentes, kurių ryšio energijos yra 522,63 eV ir 524,52 eV. Deguonies smailė turi tik vieną komponentę su ryšio energija 530,52 eV, kuri atitinka deguonies O^{2-} jonus, surištus su vanadžio jonais (Hopfengartner *et al.* 1993).



4.17 pav. Bronzos vanadžio-deguonies srities RFS spektras

Fig. 4.17. Vanadium-oxygen region XPS spectra of bronze

Palyginus bronzos RFS spektrą su kserogelio RFS spektru, bronzoje deguonis yra tik vienoje būsenoje, kuri atitinka ryšius vanadis-deguonis. Reiškia, kad temperatūrinio atkaitinimo metu mes tikrai pašalinome iš kserogelio visą vandenį – absorbuotą ir net chemiškai surištą kserogelio struktūroje.

Tokiu būdu mes išsprendėme vieną disertacinio darbo uždavinių – zolis-gelis metodu pagaminome vanadžio-natrio oksidinę bronzą.

SDP (Spectral Data Processing) programa leidžia atlikti tiriamos medžiagos kiekybinę analizę. Analizės rezultatai rodo, jog $\text{Na}_{0,35}\text{V}_2\text{O}_{4,95}$ bronza buvo susintetinta. Atominės koncentracijos nustatymo tikslumas yra $\sim 10\%$ (Moulder *et al.* 1995).

4.4 lentelėje parodyta RFS spektrų matavimų suvestinė, apibendrinanti šio poskyrio rezultatus.

4.4 lentelė. V_2O_5 , Na_2SO_4 , kserogelio ir bronzos pagrindinių RFS smailių ryšio energijos
Table 4.4. The binding energies of XPS peaks for V_2O_5 , Na_2SO_4 , xerogel and bronze

Bandinys	V 2p _{3/2}		V 2p _{1/2}		O 1s	Na 1s	S 2p _{3/2}
	V ⁴⁺	V ⁵⁺	V ⁴⁺	V ⁵⁺			
V ₂ O ₅	–	517,1	–	524,9	530,8	–	–
Na ₂ SO ₄	–	–	–	–	531,6	1071,5	168,8
Kserogelis	516,23	516,98	522,79	524,57	529,79 531,71 533,47	1071,34	?
Bronza	515,58	517,07	522,63	524,52	530,52	1071,35	–

Kaip matyti iš 4.4 lentelėje parodytų rezultatų, bronzos, V 2p, O 1s ir Na 1s smailių ryšio energijų vertės yra pasislinkusios į mažesnių energijų pusę, palyginus su analogiškais smailėmis V_2O_5 ir Na_2O_4 . Tai byloja apie naujų cheminių ryšių atsiradimą bronzoje, t. y. $Na_{0,35}V_2O_{4,95}$ bronzą buvo susintetinta.

4.4. Ketvirtojo skyriaus išvados

1. Plonuosius vanadžio pentoksido sluoksnius galima gauti iš vanadžio pentoksido kserogelių, atkaitinant juos esant 580 K temperatūrai, t. y. zolis-gelis metodas leidžia gauti plonuosius sluoksnius nenaudojant sudėtingos technologinės įrangos.
2. Parodyta, kad panaudojant zolis-gelis technologiją, gana paprastais metodais galima gauti vanadžio oksidinius molekulinis junginius: kserogelius ir bronzas. Vanadžio-hidrochinono kserogelyje ir bronzoje vanadžio jonai yra penkiavalentinėje būsenoje, o deguonies jonai – O^{2-} , priklauso $(OH)^-$ grupuotėms bei vandens molekulėms kserogelyje ir O^{2-} priklauso $(OH)^-$ grupuotėms bronzoje. Vanadžio-titano-hidrochinono oksidiniame kserogelyje vanadžio jonai yra V^{5+} , V^{4+} ir V^{3+} būsenose. Pastarojo junginio bronzoje vanadžio jonai yra stabilioje V^{5+} būsenoje, o deguonies jonai – O^{2-} priklauso $(OH)^-$ grupuotėms.
3. Zolis-gelis technologijos metodu buvo gauta vanadžio-natrio oksidinė bronzą iš vanadžio-natrio oksidinio kserogelio atkaitinant jį 580 K temperatūroje. Vanadžio jonai tiek kserogelyje, tiek ir bronzoje yra keturvalentinėje ir penkiavalentinėje būsenose.

Galimas praktinis hidratuotų vanadžio junginių taikymas

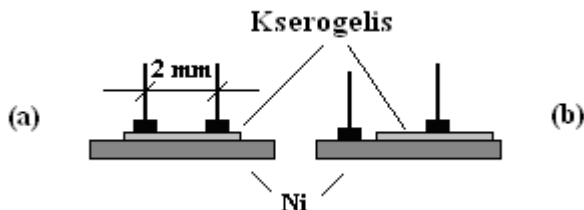
Šio skyriaus rezultatai aprašyti (Bondarenka *et al.* 2007) darbe.

Pasitelkiant skirtingus oksidus ir priemaišas buvo sukurti įvairūs dujų jutikliai siekiant aptikti įvairias dujas ore (Yamazoe, Miura 1994, Weimar, Göpel 1998, Williams 1999). Pavyzdžiui, gaminant amoniako jutiklius, kurių pagrindą sudaro Cu_xS -akytas-Si struktūra, reikalingas akytas silicis, ant kurio uždedamas SiO_2 apsauginis sluoksnis, po to – Cu_xS sluoksnis (Galdikas *et al.* 2000, Šetkus *et al.* 2001). Visi išvardinti procesai reikalauja specialios įrangos. Jutiklių gamybai tinkamesnis metodas yra zolis-gelis sintezė (Ulrich 1990). Šiame skyriuje pristatysime amoniako jutiklius, kurių pagrindą sudaro vanadžio-amonio hidratas, ir kurie galėtų veikti kambario temperatūroje.

Gautų $(\text{NH}_4)\text{HV}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31\pm\delta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ gelių sintezė aprašyta šio darbo 2.1.2, 2.1.4 ir 3.2.1 poskyriuose. Gauti geliai buvo užtepami ant nikelio padėklų ir išdžiovinami ore. Gautų sluoksnių storis buvo apie 10 μm . Plonieji sluoksniai turi sluoksniuotą struktūrą, o NH_4^+ jonai ir H_2O yra įterpti tarp V-O-Mo sluoksnių (Volkov *et al.* 2001).

Paviršiaus cheminė sudėtis buvo kontroliuojama RFS metodu. RFS spektrai gauti VG ESCALAB MK II spektrometru ($\text{MgK}_{\alpha 1,2}$ šaltinis). Įkrovimo efektai pašalinti atsižvelgiant į C 1s smailę (284,6 eV). Gelių RFS rezultatai aprašyti 3.2.1 poskyryje.

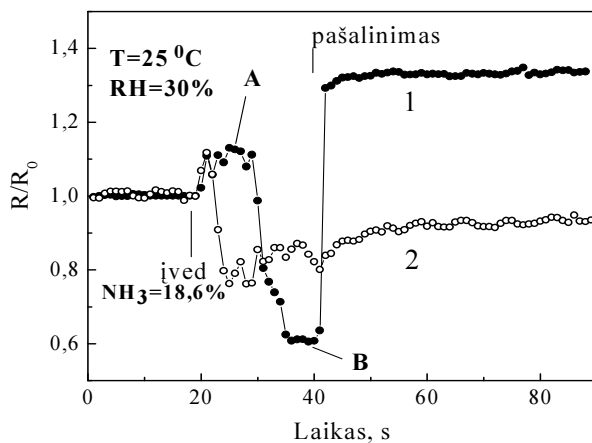
Elektriniai kontaktai buvo suformuoti naudojant laidžią In/Ga pastą. Kontaktai buvo uždėti dviem būdais, kaip parodyta 5.1 paveiksle. Toks kontaktų išdėstymas leidžia tirti plonųjų sluoksnių fizikines savybes išilgai ir skersai V-O-Mo sluoksnių.



5.1. pav. Elektrodo konfigūracija išilgai (a) ir skersai (b) V-O-Mo sluoksnių

Fig. 5.1. Configuration of electrodes along (a) and across (b) V-O-Mo layers

Buvo išmatuota bandinių elektrinė varža švariame ore ir ore, kuriame yra reikiamų dujų (amoniako). Šiam tikslui jautkliai buvo įdėti į testavimo kamerą, užpildytą aplinkos oru. Kamera buvo įrengta specialiais įleidimo kanalais reikiamų dujų įleidimui ir dujų išvalymui švariame ore.



5.2. pav. Varžos atsako į amoniaką laiko priklausomybės išilgai 1 (kontaktų uždėjimo būdas 5.1 (a) pav.) ir skersai 2 (kontaktų uždėjimo būdas 5.1 (b) pav.) V-O-Mo sluoksnių

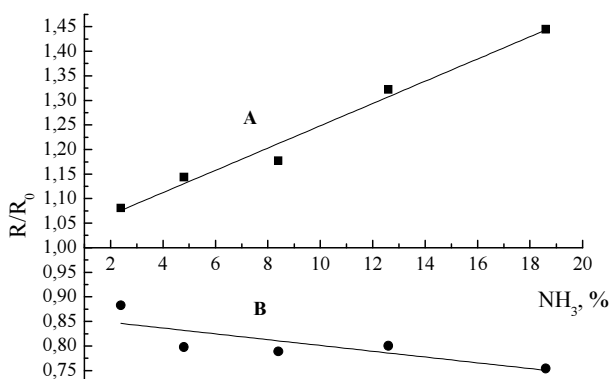
Fig. 5.2. The time dependencies of the resistance response to ammonia measured along 1 (contacts configuration on Fig. 1a) and across 2 (contacts configuration on Fig. 1b) V-O-Mo layers

5.2 paveiksle pavaizduotas varžos atsako R/R_0 (R_0 – pradinė bandinio varža) priklausomybė nuo amoniako koncentracijos po amoniako įvedimo ir pašalinimo, kuomet matuota išilgai V-O-Mo sluoksnių (kreivė 1) ir skersai V-O-Mo sluoksnių (kreivė 2). Matuojant skersai sluoksnių, po amoniako įvedimo bandinio varža maždaug po 3 s padidėja, o po to sumažėja ir praktiškai nekinta net išsiurbus amoniako dujas iš testavimo kameros (5.2 pav., kreivė 2). Aišku, kad tokia elektrodų konfigūracija netinka jutiklių gamybai. Matuojant varžos atsaką išilgai V-O-Mo sluoksnių, po dujų įvedimo bandinio varža maždaug po 3 s padidėja, po to apie 5–6 s lieka pastovi (5.2 pav., kreivė 1, A sritis) ir per ~ 5 s sumažėja iki pastovios reikšmės (5.2 pav., kreivė 1, B sritis). Pašalinus iš testavimo kameros dujas, bandinio varža per ~1–2 s vėl žymiai padidėja. Aišku, kad matuojant varžos atsakus A ir B srityse galima kalbėti apie galimą bandinių taikymą amoniako jutiklių gamyboje. 5.3 paveiksle pavaizduotos varžos atsako priklausomybės nuo amoniako koncentracijos, išmatuotos minėtose A ir B srityse (taškai – eksperimentiniai rezultatai). Abiem atvejais eksperimentinius rezultatus galima aprašyti tiesinėmis funkcijomis

$$\frac{R}{R_0} = \alpha + \beta \cdot \text{NH}_3, \quad (5.1)$$

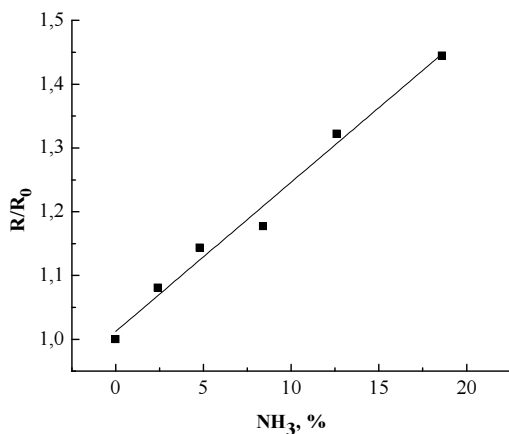
čia α ir β – pastovūs dydžiai, o NH_3 – amoniako koncentracija (%).

5.3 paveiksle tiesės atvaizduoja skaičiavimo rezultatus pagal formulę (5.1), kur A sričiai $\alpha = 1,0217 \pm 0,0199$, $\beta = (0,0227 \pm 0,0018) \%^{-1}$ ir B sričiai $\alpha = 0,8601 \pm 0,0279$, $\beta = (-0,0059 \pm 0,0025) \%^{-1}$. Koeficientas β nusako bandinio jautrumą amoniako dujoms, kuris matuojant varžos atsaką A srityje yra eile didesnis nei B srityje



5.3 pav. Varžos atsako priklausomybė nuo amoniako koncentracijos
Fig. 5.3. Resistance response dependence to ammonia concentration

Šioje analizėje neįskaitytas pradinis taškas $R/R_0 = 1$, t. y. neįvertinta pradinė bandinio būklė, kai jutiklis dar nėra paveiktas amoniako dujomis. 5.4 paveiksle pavaizduota varžos atsako priklausomybė nuo dujų koncentracijos, išmatuota srityje A įskaitant pradinę bandinio būseną (taškai – eksperimentiniai rezultatai).



5.4 pav. Varžos atsako priklausomybė nuo amoniako koncentracijos srityje A
Fig. 5.4. Resistance response dependence to ammonia concentration in region A

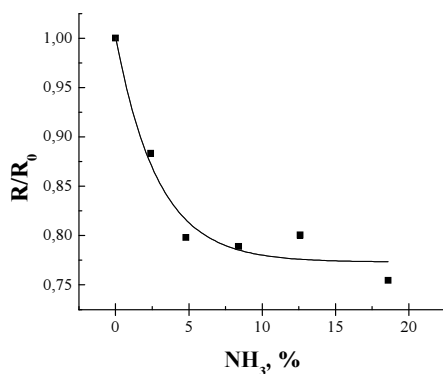
Eksperimentinius rezultatus galima aprašyti tiesine funkcija (5.1), kur $\alpha = 1,01253 \pm 0,01418$ ir $\beta = (0,02337 \pm 0,00141) \%^{-1}$. Šios reikšmės mažai skiriasi nuo rezultatų, atliktų analizuojant 5.3 paveikslą.

5.5 paveiksle pavaizduota varžos atsako priklausomybė nuo dujų koncentracijos, išmatuota srityje B, įskaitant pradinę bandinio būseną (taškai – eksperimentiniai rezultatai). Šiuo atveju eksperimento rezultatus galima aprašyti eksponentine funkcija

$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{R}{R_0} \right)_0 + C \cdot \exp((-NH_3) \cdot t), \quad (5.2)$$

čia NH_3 – amoniako dujų koncentracija, $(R/R_0)_0 = 0,7731 \pm 0,01509$, $C = 0,2286 \pm 0,02521$, $t = (0,348 \pm 0,0949) \%^{-1}$.

Šiuo atveju didinant amoniako dujų koncentraciją, varžos atsakas eksponentiškai mažėja ir prie didelių koncentracijų praktiškai nesikeičia. Reiškia, konstruojant jutiklius, netinka naudoti varžos pokytį srityje B. Įsisotinimą galima paaiškinti tuo, kad bandinys gali sugerti tiksliai tam tikrą amoniako molekulių kiekį.



5.5 pav. Varžos atsako priklausomybė nuo amoniako koncentracijos srityje B
Fig. 5.5. Resistance response dependence to ammonia concentration in region B

Konstruojant jutiklius, reikia naudoti varžos pokytį srityje A, sukuriant tokią elektroninę schemą, kuri reaguotų į maksimalų varžos pokytį po dujų įleidimo į testavimo kamerą. Šis uždavinys yra daugiau schemotechninis ir nėra šio darbo tikslas.

Penktojo skyriaus išvados

Zolis-gelis technologijos metodu galima įterpti amonio molekules į vanadžio pentoksido matricą. Todėl gauti vanadžio amonio oksidiniai kserogeliai gali būti naudojami kaip pradinė medžiaga amoniako dujų jutiklių gamybai.

Apibendrinant darbo išvadas, lentelėje 5.1 pateiktos susintetintų ir disertaciniame darbe ištirtų cheminių junginių (kserogelių, plonųjų sluoksnių ir bronzų) atskirų elementų valentinės būsenos.

5.1 lentelė. Susintetintų ir ištirtų cheminių junginių atskirų elementų valentinės būsenos
Table 5.1. The valence states of the separate elements of the synthesized and analyzed chemical compounds

Susintetintos ir ištirtos medžiagos	Jonų būsenos
$V_2O_{5\pm\delta}\cdot nH_2O$ – kserogelis	V^{5+} , O^{2-} , deguonis vandens molekulėje
$V_2O_{5\pm\delta}$ – plonasis sluoksnis	V^{5+} , O^{2-}
$(VO)V_{12}O_{31\pm\delta}\cdot nH_2O$ – kserogelis	V^{5+} , V^{4+} , O^{2-} , deguonis $(OH)^-$ grupuotėje, deguonis vandens molekulėje

5.1 lentelės tęsinys

$\text{Na}_{0,33} \text{V}_2\text{O}_{5\pm\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – kserogelis	$\text{V}^{5+}, \text{V}^{4+}, \text{O}^{2-}$, deguonis $(\text{OH})^-$ grupuotėje, deguonis vandens molekulėje, Na^+
$\text{Na}_{0,35} \text{V}_2\text{O}_{4,95}$ – bronz	$\text{V}^{5+}, \text{V}^{4+}, \text{O}^{2-}$
$(\text{NH}_4)_{2-x} \text{H}_x \text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31\pm\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 1$) – kserogeliai	$\text{V}^{5+}, \text{V}^{4+}, \text{O}^{2-}$, deguonis $(\text{OH})^-$ grupuotėje, deguonis vandens molekulėje
$\text{V}_2\text{O}_{5\pm\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}/2\text{HQ}$ – kserogelis	$\text{V}^{5+}, \text{O}^{2-}$, deguonis $(\text{OH})^-$ grupuotėje, deguonis vandens molekulėje
$\text{V}_2\text{O}_{5\pm\delta}/2\text{HQ}$ – bronz	$\text{V}^{5+}, \text{O}^{2-}$, deguonis $(\text{OH})^-$ grupuotėje
$\text{V}_{1,67}\text{Ti}_{0,33} \text{O}_{5\pm\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}/2\text{HQ}$ – kserogelis	$\text{V}^{5+}, \text{V}^{4+}, \text{V}^{3+}, \text{O}^{2-}$, deguonis $(\text{OH})^-$ grupuotėje, deguonis vandens molekulėje, Ti^{4+}
$\text{V}_{1,67}\text{Ti}_{0,33} \text{O}_{5\pm\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{HQ}$ – kserogelis	$\text{V}^{5+}, \text{V}^{4+}, \text{V}^{3+}, \text{O}^{2-}$, deguonis $(\text{OH})^-$ grupuotėje, deguonis vandens molekulėje, Ti^{4+}
$\text{V}_{1,67}\text{Ti}_{0,33} \text{O}_{5\pm\delta}/\text{HQ}$ – bronz	$\text{V}^{5+}, \text{O}^{2-}$, deguonis $(\text{OH})^-$ grupuotėje, Ti^{4+}

Bendrosios išvados

Pirmą kartą zolis-gelis technologijos metodais susintetinti vanadžio-natrio, vanadžio-hidrochinono ir vanadžio-titano-hidrochinono molekuliniai kserogeliai bei minėtų junginių oksidinės bronzos. Ištirti kserogelių ir bronzų RFS spektrai. Nustatyta, kad:

1. V^{4+} jonų, kurių pagrindą sudaro V_2O_5 kserogeliai, $V\ 2p_{3/2}$ smailės ryšio energija pasislinkusi apie 1,3 eV į mažesnių energijų sritį lyginant su pagrindine V^{5+} smaile. V_2O_5 ir V_2O_4 oksidų cheminis poslinkis yra apie 0,6 eV. Keturvalenčio vanadžio $V\ 2p_{3/2}$ smailės plotis kserogeliuose yra toks pat kaip ir penkiavalenčio vanadžio.

2. $(NH_4)_{2-x}H_xV_9Mo_3O_{31\pm\delta}\cdot nH_2O$ ($x = 0, 1$) geliuose vanadžio jonai yra V^{5+} ir V^{4+} būsenose, kurių redukcijos santykis yra 0,04, nepriklausomai nuo x reikšmės, molibdeno jonai yra stabiliose Mo^{6+} būsenose. N 1s smailės padėtis rodo, jog azotas yra surištas su vandeniliu NH_4^+ jonuose.

3. $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85}\cdot nH_2O/2HQ$ ir $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{4,85}\cdot nH_2O/HQ$ (HQ – hidrochinonas) kserogeliuose, nepriklausomai nuo hidrochinono įterpimo laipsnio (vienas ar du HQ) titano jonai yra stabilioje $4+$ būsenoje. Vanadžio jonai visais atvejais (vienas ar du HQ) yra V^{3+} , V^{4+} ir V^{5+} valentinėse būsenose. V^{3+} ir V^{4+} jonų santykinė koncentracija didėja, didėjant HQ kiekiui geliuose.

4. Zolis-gelis technologijos metodu, amonio molekules galima įterpti į vanadžio pentoksido matricą. Todėl gauti vanadžio amonio oksidiniai kserogeliai gali būti naudojami kaip pradinė medžiaga amoniako dujų jutiklių gamybai.

5. Zolis-gelis technologijos metodu buvo gauti ne tik vanadžio oksidiniai kserogeliai, kuriuose įterpti metalo jonai (mūsų atveju – natrio), bet ir molekuliniai kserogeliai (hidrochinonas, amonis). Iš kserogelių, atkaitinant juos ~580 K temperatūroje, galima pagaminti vanadžio pentoksido, vanadžio-natrio oksidinės bronzos, vanadžio-hidrochinono bei vanadžio-titano-hidrochinono oksidinių bronzų plonuosius sluoksnius.

Literatūra ir šaltiniai

Aldebert, P.; Baffier, N.; Gharbi, N.; Livage, J. 1981. Intercalation de solvante organiques poliares dans la structure lamellaire des gels de V_2O_5 , *Mater. Res. Bull.* 16(8): 949–955.

Aldebert, P.; Baffier, N.; Gharbi, N.; Livage, J. 1981. Layered structure of vanadium pentoxide gels, *Mat. Res. Bull.* 16(6): 669–676.

Aldebert, P.; Baffier, N.; Legendre, J.-J.; Livage, J. 1982. V_2O_5 Gels: A Versatile Host Structure for Intercalation, *Chim. Miner.* 19(4,5): 485–495.

Aldebert, P.; Haesslin, H. W.; Baffier, N.; Livage, J. 1984. Vanadium Pentoxide Gels: III. X-ray and Neutron Diffraction Study of Highly Concentrated Systems; One-Dimensional Swelling, *J. Colloid. Interface Sci.* 98(2): 478–483.

Allersma, T.; Hakim, R.; Kennedy, T. N.; Mackenzie, J. D. 1967. Structure and physical properties of solod and liquid vanadium pentoxide, *J. Chem. Phys.* 46(1): 154–160.

Andersson, S. L. T. 1979. ESCA investigation of V_2O_5 - TiO_2 catalysts for the vapour phase oxidation of alkylpyridines, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 75: 1356–1370.

Atrens, A.; Jin, S. 1987. ESCA-studies of the structure and composition of the passive film formed on stainless steels by various immersion times in 0.1 M NaCl solution, *Appl. Phys. A* 42(2): 149–165.

Bachman, H. G.; Achmed, F. R.; Barnes, W. H. 1961. Uber Structure von V_2O_5 , *Zs. Kristallogr.* 115(1): 110–131.

- Balzani, V.; Venturi, M.; Credi, A. 2003. *Molecular Devices and Machines*, Weinheim: Wiley–VCH. 511 p.
- Barbaray, B.; Contour, J. P.; Mouvier, G. 1978. Effects of nitrogen dioxide and water vapour on oxidation of sulphur dioxide over vanadium pentoxide particles, *Env. Sci. Technol.* 12(12): 1294–1297.
- Barboux, P.; Baffier, N.; Morineau, R.; Livage, J. 1983. Diffusion protonique dans les xerogels de pentoxyde de vanadium, *Solid State Ionics* 9–10(2): 1073–1080.
- Barr, T. L. 1978. An ESCA study of termination of the passivation of elemental metals, *J. Phys. Chem.* 82(16): 1801–1810.
- Beccaria, A. M.; Poggi, G.; Castello, G. 1995. Influence of passive film composition and sea water pressure on resistance localised corrosion of some stainless steels in sea water, *British Corrosion J.* 30: 283–287.
- Berkutov, A. B.; Iliasova, A. K.; Geskina, R. A. 1962. About hydrated vanadium pentoxide, *J. Inorg. Chem.* 7(9): 2134–2139, [in Russian].
- Berry, F. J.; Brett, M. E.; Marbrow, R. A.; Patterson, W. R. 1984. An X-ray photoelectron spectroscopic study of the surface properties of vanadium antimonate and β -antimony tetroxide, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 5: 985–987.
- Blaauw, G.; Leenhouts, F.; van der Woude, F.; Sawatsky, G. A. 1975. The metal-non-metal transition in VO_2 : X-ray photoemission and resistivity measurements, *J. Phys. C*, 8(4): 459–468.
- Bondarenka, V.; Kačiulis, S.; Pleshanovas, A.; Volkov, V.; Zakharova, G. 1994. Photoelectron spectroscopy of poly-vanadium-molybdenum acid, *Appl. Surf. Sci.* 78(2): 107–112.
- Bondarenka, V.; Kačiulis, S.; Plešanos, A.; Volkov, V.; Zakharova, G. 1993. X-ray photoelectron spectroscopy of polyvanadium acid, *Lithuanian J. Phys.* 33(2): 71–73.
- Bondarenka, V. 2004. Sol-gel technology: Vanadium compounds, in: *Proceedings of Conference „Lithuanian Science and Industry; Applied Physics”* 29–30.
- Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Kačiulis, S.; Mattogno, G.; Mickevičius, S. 2000. Surface chemical composition of $\text{MV}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cu}$) xerogels, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* 107(3): 253–259.
- Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Martūnas, Z.; Mickevičius, S.; Tvardauskas, H.; Kačiulis, S.; Pandolfi, L.; Volkov, V.; Podvalnaia, N. 2006. Sol-gel synthesis and XPS characterization of vanadium oxide bronzes, *Lithuanian J. Phys.* 46(2): 185–190.
- Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S. 1995. Switching in layered vanadium pentoxide xerogels, *Lithuanian J. Phys.* 35(1): 72–75.
- Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Pandolfi, L.; Volkov, V.; Zakharova, G. 2003. X-ray photoelectron spectra of vanadium-titanium hydrated compounds, *Lithuanian J. Phys.* 43(4): 309–313.

Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Tvardauskas, H.; Martunas, Z.; Volkov, V.; Zakharova, G 1998. Conductance versus humidity of vanadium – metal – oxygen layers deposited from gels, *Phys. Status Solidi (a)* 169(2): 289–294.

Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Tvardauskas, H.; Martunas, Z.; Volkov, V.; Zakharova, G 1999. Humidity sensors based on $\text{H}_2\text{V}_{11}\text{TiO}_{30.3}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ xerogels, *Sensors and Actuators B* 55(1): 60–64.

Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Tvardauskas, H.; Martunas, Z.; Volkov, V.; Zakharova, G 1998. Humidity sensors based on vanadium – metal – oxygen layers deposited from gels, in *Proc. of BEC'98. The 6th Biennial Conf. on Electronics and Microsystem Technology*, 247–250.

Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Tvardauskas, H.; Kaciulis, S. 2004. Determination of vanadium valence states in hydrated compounds, *J. Alloys Compounds* 382(1–2): 239–243.

Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Volkov, V.; Zakharova, G. 1996. Mobility and concentration of charge carriers in $\text{H}_2\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{31\pm y}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ xerogels, *Lithuanian J. Phys.* 36(2): 131–139.

Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Volkov, V.; Zakharova, G. 1997. Temperature dependencies of charge carrier mobility and concentrations in $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{31.7}\cdot 8.6\text{H}_2\text{O}$ xerogels, *Lithuanian J. Phys.* 37(5): 411–415.

Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Volkov, V.; Zakharova, G. 1998. Physical properties of the polyvanadium-molybdenum acid xerogels, *J. Non-Cryst. Solids* 226(1): 1–10.

Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Volkov, V.; Zakharova, G. 1995. Thin films of poly-vanadium-molybdenum acid as starting materials for humidity sensors, *Sensors and Actuators B* 28(3): 227–231.

Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Volkov, V.; Zakharova, G. 1995. The dependence of the electrical properties of the polyvanadium-molybdenum acid on the frequency and humidity, *Solid State Phys* 37(5): 1429–1437.

Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Volkov, V.; Zakharova, G 2000. Humidity sensing properties of V_2O_5 based xerogels, in *Proc. of the Conf. SeSens 2000*, 665–668.

Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Volkov, V.; Zakharova, G 2002. Electrical conductivity of vanadium pentoxide xerogels, *Lithuanian J. Phys.* 42(6): 435–439.

Bondarenka, V.; Kaciulis, S.; Plesanovas, A.; Volkov, V.; Zakharova, G. 1994. Photoelectron spectroscopy of the poly-vanadium transition metal acids, *Appl. Surf. Sci.* 78(1): 107–112.

Bondarenka, V.; Martunas, Z.; Kaciulis, S.; Pandolfi, L. 2003. Sol-gel synthesis and XPS characterization of sodium-vanadium oxide bronze thin films, *J. Electron Spectr. Related Phenom.* 131–132(1–2): 98–103.

Bondarenka, V.; Martūnas, Z.; Kačiulis, S.; Pandolfi, L.; Grebinskij, S.; Mickevičius, S. 2002. Influence of UV radiation on the vanadium ions in vanadium hydrates, *Lithuanian J. Phys.* 42(4): 281–284.

Bondarenka, V.; Mickevicius, S.; Tvardauskas, H.; Grebinskij, S.; Kaciulis, S.; Mattogno, G.; Volkov, V.; Zakharova, G. 2000. X-ray photoelectron spectroscopy of $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (β) bronze, *Lithuanian J. Phys.* 40(5): 353–355.

Bondarenka, V.; Tvardauskas, H.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Martunas, Z.; Volkov, V.; Zakharova, G. 2001. Ion Beam Induced Preferential Removal of Oxygen from Vanadium Hydrates, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B* 178: 323–326.

Bondarenka, V.; Tvardauskas, H.; Martunas, Z.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Volkov, V.; Zakharova, G. 1996. X-ray photoelectron spectroscopy of $\text{BaV}_{12}\text{O}_{30.7}\cdot 8.2\text{H}_2\text{O}$ xerogels, *Lithuanian J. Phys.* 36(5): 422–427.

Bondarenka, V.; Tvardauskas, H.; Martunas, Z.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Volkov, V.; Zakharova, G. 1997. X-ray photoelectron and Auger spectra of $\text{Li}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31.6}\cdot 10.6\text{H}_2\text{O}$ xerogels, *Lithuanian J. Phys.* 37(5): 440–445.

Bondarenka, V.; Tvardauskas, H.; Martunas, Z.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Volkov, V.; Zakharova, G. 1998. X-ray photoelectron spectroscopy of the polyvanadium-titanium acid, *Lithuanian J. Phys.* 38(2): 191–195.

Briggs, D.; Seah, M. P. 1990. *Practical Surface Analysis*, 1, New York: Wiley. 533 p.

Brown, N. M. D.; Hewitt, J. A.; Meenan, B. J. 1992. X-ray-induced beam damage observed during x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of palladium electrode ink materials, *Surf. Interface Anal.* 18(3): 187–198.

Brox, B.; Olefjord, I.; Jelvostam, U. 1985. Surface composition of stainless steels during anodic dissolution and passivation studied by ESCA, *J. Electrochem. Soc.* 132(12): 2854–2861.

Bugayev, A. A.; Zakhartchenya, B. P.; Tchudnovskiy, F. A. 1979. *Metal–Insulator Phase Transition and its Application*, Leningrad: Nauka. 183 p. [in Russian]

Bullot, J.; Cordier, P.; Gallais, O.; Gauthier, M.; Livage, J. 1984. Thin layers deposited from V_2O_5 gels. I. A conductivity study, *J. Non-Cryst. Solids* 68(1): 123–134.

Bullot, J.; Gallais, O.; Gauthier, M.; Livage, J. 1980. Semiconducting properties of amorphous V_2O_5 layers deposited from gels, *Appl. Phys. Lett.* 36(12): 986–988.

Bulot, J.; Gallais, O.; Gauthier, M.; Livage, J. 1982. Threshold switching in V_2O_5 layers deposited from gels, *Phys. Status Solidi (a)* 71(1): K1–K4.

Carlson, T. A. 1976. *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, New York: Plenum. 417 p.

Casaletto, M. P.; Kaciulis, S.; Lisi, L.; Mattogno, G.; Mezzi, A.; Patrono, P.; Ruoppolo, G. 2001. XPS characterization of iron-modified vanadyl phosphate catalysts, *Appl. Catalysis A* 218(1–2): 129–137.

Casaletto, M. P.; Lisi, L.; Mattogno, G.; Patrono, P.; Ruoppolo, G.; Russo, G. 2002. Oxidative dehydrogenation ethane on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported vanadyl and iron vanadyl

phosphates: Physico-chemical characterisation and catalytic activity, *Appl. Catalysis A*, 226(1–2): 41–48.

Cesnys, A.; Bondarenka, V.; Oginskis, A.; Latyshenka, A.; Lisauskas, V. 1994. Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{Li}_x\text{V}_{2-8}\text{O}_{4-8}\text{H}_2\text{O}$, *J. Solid State Chem.* 113(2): 438–440.

Cesnys, A.; Tvardauskas, H.; Martunas, Z.; Oginskis K. 2001. Production of amorphous sodium-vanadium oxide bronze thin film by magnetron sputtering, *Lithianian J. Phys.* 41(2): 119–123.

Chirayil, T. A.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. C. 1998. Vanadium oxide frameworks modified with transition metals, *Chem. Mat.* 10: 2629–2640.

Clayton, C. R.; Martin, K. G. 1992. *Evidence of anodic segregation of nitrogen stainless steels and its influence on passivity*, Departement of Materials Science and Engineering, Stade university of New-York, p. 256-260 .

Colton, R. J.; Guzman, A. M.; Rabalais, J. W. 1978 Electrochromism in some thin-film transition-metal oxides characterized by x-ray electron spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 49(1): 409–416.

Cui, J.; Da, D.; Jiang, W. 1998. Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods, *Appl. Surf. Sci.* 133(3): 225–229.

De Donato, Ph.; Mustin, C.; Benoit, R.; Erre, R. 1993. Spatial distribution of iron and sulphur species on the surface of pyrite, *Appl. Surf. Sci.* 68(1): 81–93.

Demeter, M.; Neumann, M.; Reichelt, W. 2000. Mixed valence vanadium oxides studied by XPS, *Surf. Sci.* 454–456(18): 41–44.

Düllberg, P. 1903. Über das Verhalten der Vanadate in Wässeriger Lösung, *Zs. Phys. Chem.* 45(2): 129–181.

Duomenų bazė: http://bama.ua.edu/~surfspec/cha_details.htm.

Duomenų bazė: http://lt.wikipedia.org/wiki/Periodin%C4%97_element%C5%B3_lentel%C4%97, Periodinė elementų lentelė.

Duomenų bazė: http://www.chemat.com/chemattechnology/files/Chemat_Sol-Gel_Brochure-101509.pdf.

Duomenų bazė: NIST X-ray photoelectron Database, <http://srdata.nist.gov/xps/>.

Duomenų bazė: Photoelectron spectroscopy, http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_3.htm.

Duomenų bazė: XPS International, <http://www.xpsdata.com>.

Duomenų bazė: X-ray photoelectron spectroscopy, <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>.

Dzhurinskii, B. F.; Gati, D.; Sergushin, N. P.; Nefedov, V. I.; Salyn, Ya. V. 1975. Simple and coordination compounds. An X-ray photoelectron spectroscopic study of certain oxides, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 20: 2307–2314.

- Evans, H.; Hyghes, J. M. 1990. Crystal chemistry of the natural vanadium bronzes, *Am. Mineralogist* 75(5, 6): 508.
- Fierro, J. L. G.; Arrua, L. A.; Nieto, J. M. L.; Kremenec, G. 1988. Surface properties of co-precipitated V–Ti–O catalysts and their relation to the selective oxidation of isobutene, *Appl. Catalysis* 37(1–2): 323–338.
- Fotiev, A. A.; Volkov, V. L.; Kapustkin, V. K. 1978. *Vanadium Oxide Bronzes*. Moscow: Nauka. 176 p. [in Russian].
- Galdikas, A.; Mironas, A.; Strazdienė, V.; Šetkus, A.; Ancutienė, I.; Janickis, V. 2000. Room temperature-functioning ammonia sensor based on solid-state Cu_xS films, *Sens. Actuators B* 67(1, 2): 76–83.
- Grebinskij, S.; Bondarenka, V.; Mickevicius, S. 2000. Anisotropy of the conductivity in V_2O_5 single crystals and layered films deposited from gels, in *Abstracts of the Intern. Conf. Mass and Charge Transport in Inorg. Mater.*, p. 26.
- Grebinskij, S.; Bondarenka, V.; Mickevicius, S. 2000. Transport phenomena in layered vanadium pentoxide xerogels, in *Abstracts of the Intern. Conf. Mass and Charge Transport in Inorg. Mater.*, p. 25.
- Guseinov, R. M.; Prisyazhnyi, V. D. 1992 Protonic Solid Electrolytes, *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* 58(10): 823–833.
- Hagenmuller, P.; Galy, J.; Pouchard, M.; Casalot, A. 1966. A recherches recentes sur les bronzes de vanadium. II. Elements d'insertion divalents et trivalents, *Mat. Res. Bull.* 1(2): 95–107.
- Hashimoto, S.; Hirokawa, K.; Fukuda, Y.; Suzuki, K.; Suzuki, T.; Usuki, N.; Gennai, N.; Yoshida, S.; Koda, M.; Sezaki, H.; Horie, H.; Tanaka, A.; Ohtsubo, T. 1992. Correction of peak shift and classification of change of X-ray photoelectron spectra of oxides as a result of ion sputtering, *Surf. Interf. Analysis* 18(12): 799–806.
- Hirashima, H.; Sudo, K. 1990. Structure and physical properties of V_2O_5 gels containing GeO_2 , *J. Non-Cryst. Solids* 121(1–3): 68–71.
- Holm, R.; Storp, S. 1976. ESCA studies of chemical shifts for metal oxides, *Appl. Phys. A* 9(3): 217–222.
- Hooge, F. 1976. 1/f noise, *Physica B* 83(1): 14–23.
- Hopfengartner, G.; Borgmann, D.; Rademacher, I.; Wedler, G.; Hums, E.; Spitznagel, G. W. 1993. XPS studies of oxidic model catalysts: Internal standards and oxidation numbers, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* 63(2): 91–116.
- Horvath, B.; Strutz, J.; Geyer-Lippmann, J.; Horvath, E. G. 1981. Preparation, properties, and ESCA characterization of vanadium surface compounds on silicagel. II, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 483(12): 193–204.
- Huguenin, F.; Giroto, E. M.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A. 2002. Transport properties of V_2O_5 /polypyrrole nanocomposite prepared by a sol-gel alkoxide rout, *J. Electroanal. Chem.* 526(1,2): 37–45.

- Inagaki, M.; Watanabe, T.; Shimizu, A. 1996. New process for the preparation of vanadium oxide xerogels, *Solid State Ion.* 86–88(2): 853–857.
- Ioffe, V. A.; Patrino, I. B. 1970. Comparison of the small-polaron theory with the experimental data of current transport in V_2O_5 , *Phys. Status Solidi* 40(1): 389–395..
- Isobe, M.; Ueda, Y. 1996. Magnetic Susceptibility of Quasi-One-Dimensional Compound α' - NaV_2O_5 – Possible Spin-Peierls Compound with High Critical Temperature of 34 K, *J. Phys. Soc. Jpn.* 65: 1178–1181.
- Yagi, H.; Saiki, T. 1991. Humidity sensor using NASICON not containing phosphorus, *Sensors Actuators B* 5(1): 135–138.
- Yamazoe, N.; Miura, N. 1994. Environmental gas sensing, *Sens. Actuators B* 20(2, 3): 95–102.
- Yao, T.; Oka, Y.; Yamamoto, N. 1992. Layered structures of hydrated vanadium oxides. Part 1. – Alkali-metal intercalates $A_{0.3}V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($A = Na, K, Rb, Cs$ and NH_4), *J. Mater. Chem.* 2(3): 331–336.
- Yao, T.; Oka, Y.; Yamamoto, N. 1992. Layered structures of hydrated vanadium oxides. Part 2. – Vanadyl intercalates $(VO)_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, *J. Mater. Chem.* 2(3): 337–340 (1992).
- Yaroslavtsev, A. B. 1994. Proton Conductivity of Inorganic Hydrates, *Usp. Khim. (Russ. Chem. Rev.)* 63(5): 449–455.
- Kasperkiewicz, J.; Kovacich, J. A.; Lichtman, D. 1983. XPS studies of vanadium and vanadium oxides, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* 32 (2): 123–132.
- Khattak, G. D.; Salim, M. A.; Al-Harthi, A. S.; Thompson, D. J.; Wenger, L. E. 1997. Structure of molybdenum-phosphate glasses by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), *J. Non-Cryst. Solids* 212(2–3): 180–191.
- Kiss, L. B.; Bali, K.; Szörenyi, T.; Hevesi, I. 1986. Noise measurements on thin films deposited from vanadium pentoxide gels, *Solid State Commun.* 58(9): 609–611.
- Krumeich, F.; Muhr, H.-J.; Niederberger, M.; Bieri, F.; Schnyder, B.; Nesper, R. 1999. Morphology and topochemical reactions of novel vanadium oxide nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 121(36): 8324–8331.
- Larsson, R.; Folkesson, B.; Schoen, G. 1973. X-ray photoelectron spectroscopy and homogeneous catalysis. I. Investigations on some vanadium compounds, *Chem. Scr.* 3(2): 88–90.
- Legendre, J. J.; Aldebert, P.; Baffier, N.; Livage, J. 1983. Vanadium pentoxide gels. II. Structural study by X-ray diffraction, *J. Colloid and Interface Sci.* 94(1): 84–89.
- Legendre, J.-J.; Livage, J. 1983. Vanadium pentoxide xerogels. I. Structural study by electron diffraction, *J. Colloid and Interface Sci.* 94(1): 75–83.
- Livage, J. 1991. Vanadium Pentoxide Gels, *Chem. Mater.* 3(4): 578–593.
- Livage, J. 1998. Synthesis of polyoxovanadates via “chimie douce”, *Coord. Chem. Rev.* 178–180(2): 999–1018.

- Livage, J.; Ganguli, D. 2001. Sol-gel electrochromic coating and devices: A review, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 68(3–4): 365–381.
- Livage, J.; Gharbi, N.; Leroy, M. C.; Michaud, M. 1978 Hydration et texture fibreuse de V_2O_5 amorphe, *Mat. Res. Bull.* 13(11): 1117–1124.
- Lu, S.; Hou, L.; Gan, F. 1993. Preparation and optical properties of phase-change VO[2] thin films, *J. Mater. Sci.* 28(8): 2169–2177.
- Malitesta, C.; Sabbatini, L.; Torsi, L.; Zambonin, P. G.; Ballivet-Tkatchenko, D.; Galy, J.; Parize, J.-L.; Savariault, J. M. 1992. Copper speciation by analytical electron spectroscopies: Case of the intercalation phase $Cu_{0.5}V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$, *Surf. Interf. Analysis* 19(1–12): 513–518.
- Masbal, H.; Tinet, D.; Crespin, M.; Erre, R.; Setton, R.; Van Damme, H. 1985. A molecular bronze formed by intercalation of benzidine in V_2O_5 gels, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 14: 935–936.
- Medialdua, J.; Casanova, R.; Barbaux, Y. 1995. XPS studies of V_2O_5 , V_6O_{13} , VO_2 and V_2O_3 , *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* 71(3): 249–261.
- Meisel, A.; Hallmeier, K. H.; Szargan, R.; Muller, J.; Schneider, W. 1990. Investigation of soft X-ray emission and K-edge absorption spectra of V_2O_5 and $Li_xV_2O_5$ electrodes, *Phys. Scripta* 41(4): 513–516.
- Mickevičius, S.; Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Kačiulis, S.; Tvardauskas, H.; Martūnas, Z. 2002. The study of dehydration of $H_2V_{11.5}Cr_{0.5}O_{31} \cdot nH_2O$ xerogel by XPS and TDS, *Lithuanian J. Phys.* 42(2): 127–130.
- Minyaev, A. I.; Denisov, I. A.; Soroko, V. E.; Konovalov, V. A. 1986. Study of solid phase transformation of vanadium based systems, *Zh. Prikl. Khim.* [Russ. J. Appl. Chem.] 59(2): 339–343.
- Mott, N. F.; Davis, E. A. 1971. *Electronic processes in non-crystalline materials*, Oxford: Clarendon press. 604 p.
- Moulder, J. F.; Stichle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. 1995. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, USA: Eden Prairie: Physical Electronics Inc. 261 p.
- Müller, E. 1911. Herstellung kolloider Vanadinsäure nach einer neuen Dispersionamethode, *Zs. Chem. Industr. Der Kolloide* 8(2): 302–303.
- Murawski, L.; Chung, C. H.; Mackenzie, J. D. 1979. Electrical properties of semiconducting oxide glasses, *J. Non-Crystall. Solids*, 32(1): 91–104.
- Nefedov, V. I.; Salyn, Y. V.; Leonhardt, G.; Scheibe, R. 1977. A comparison of different spectrometers and charge corrections used in X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* 10(2): 121–124.
- Nefedov, V. I.; Firsov, M. N.; Shaplygin, I. S. 1982. Electronic structures of $MRhO_2$, MRh_2O_4 , $RhMO_4$ and Rh_2MO_6 on the basis of X-ray spectroscopy and ESCA data, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* 26(1): 65–78.

Nekato, T.; Ise, T.; Suguchara, Y.; Kuroda, K.; Kato, Ch. 1991. Preparation of intercalation compound between V_2O_5 gel and bipyridyl metal complexes, *Mater. Res. Bull.* 36(4): 309–315.

Olsson, C.-O. A.; Hornstrom, S. E. 1994. An AES and XPS study of the high alloy austenitic stainless steel 254 SMO tested in a ferric chloride solution, *Corrosion Science* 36(1): 141–151.

Ozerov, R. P.; Streltsov, V. A.; Sobolev, A. N.; Figgisc, B. N.; Volkov, V. L. 2001. Electron density in the sodium vanadium oxide bronze $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ at 9 K, *Acta Cryst. B* 57(2): 244–250.

Panico, R.; Powell, W. H. 1993. *A guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds*, Oxford: Blackwell Science. 208 p.

Pirug, G.; Bonzel, H. P.; Freyer, N. 1983. C(1s) spectroscopy of hydrocarbons adsorbed on Pt(111), *Surf. Sci.* 126(1–3): 487–494.

Pletnyov, P. N.; Ivakin, A. A.; Klestchyov, D. G.; Burmistrov, T. A. 1986. *Hydrated Oxides of IV and V Group*. Moscow: Nauka, [in Russian].

Prieiga per internetą: <http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc/>, Introduction to Surface Chemistry.

Reinoso, J. M.; Muhr, H.-J.; Krumeich, F.; Bieri, F.; Nesper, R. 2000. Controlled uptake and release of metal cations by vanadium oxide nanotubes, *Helv. Chim. Acta* 83(8): 1673–2053.

Sanchez, C.; Rozes, L.; Ribot, F.; Laberty-Robert, C.; Grosso, D.; Sassove, C.; Boissere, C.; Nikole, L. 2010. “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials, *Comptes Rendus Chimie* 13(1–2): 3–39.

Sawatzky, G. A.; Post, D. 1979. X-ray photoelectron and Auger spectroscopy study of some vanadium oxides, *Phys. Rev. B* 20(4): 1546–1555.

Schnakenberg, J. 1968. Polaronic impurity hopping conduction, *Phys. Status Solidi (a)* 28(2): 623–633.

Schuhl, Y.; Baussart, H.; Delobel, R.; Le Bras, M.; Leroy, J.; Gengembre, L. G.; Rimbolt, J. 1983. Study of mixed-oxide catalysts containing bismuth, vanadium and antimony. Preparation, phase composition, spectroscopic characterization and catalytic oxidation of propene, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 79(9): 2055–2069.

Scofield, J. H. 1976. Hartree–Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* 8(2): 129–137.

Shirley, D. A. 1972. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, *Phys. Rev. B* 5(12): 4709–4714.

Shklovskii, B. I. 1980. Theory of $1/f$ noise for hopping conduction, *Solid State Commun.* 33(3): 273–276.

Slinkard, W. E.; Degroot, P. B. 1981. Vanadium.titanium oxide catalysts for oxidation of butene to acetic acid, *J. Catalysis* 68(2): 423–432.

Soga, N.; Senna, M. 1993. Change in the dehydration and crystallization processes of V_2O_5 xerogel due to mechanical pretreatment, *J. Solid State Chem.* 107(1): 159–165.

Spahr, M. E.; Bitterli, P.; Nesper, R.; Muller, M.; Krumeich, F.; Nissen, H.U. 1998. Redox-active nanotubes of vanadium oxide, *Angewandte Chemie Int. Ed.* 37(9): 1263–1265.

Šetkus, A.; Galdikas, A.; Mironas, A.; Strazdienė, V.; Šimkienė, I.; Ancutienė, I.; Janickis, V.; Kačulis, S.; Mattogno, G.; Ingo, G. M. 2001. The room temperature ammonia sensors based on improved Cu_xS -microporous-Si structure, *Sens. Actuators B*, 78(1–3): 208–215.

Takagi-Kawai, M.; Soma, M.; Onishi, T.; Tamaru, K. 1980. The adsorption and the reaction of NH_3 and NO_x on supported V_2O_5 catalysts: Effect of supporting materials, *Canadian J. Chem.* 58(20): 2132–2137.

Tourky, A. R.; Hanafi, Z.; Al Zewel, K. 1969. The colour problem of vanadium pentoxide, *Z. Phys. Chem.* 242(5, 6): 305–311.

Turova, N. Ya. 2004. Metal oxoalkoxides. Synthesis, properties and structures (Review), *Russian Chem. Rev.* 73(11), 1041–1064.

Tvardauskas, H.; Bondarenka, V.; Martunas, Z.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Volkov, V.; Zakharova, G. 1998. Photoelectron spectroscopy of $MV_{12}O_{30.7} \cdot nH_2O$ xerogels ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$), *Appl. Surf. Sci.* 134(2): 229–233.

Ulrich, D. R. 1988. Prospects of Sol – Gel Processes, *J. Non – Cryst. Solids* 100(1–3): 174–193.

Ulrich, D. R. 1990. Prospects for sol-gel processes, *J.Non-Cryst. Solids* 121(1–3): 465–479.

Volkov, V. L. 1987. *Inculcation Phases Based on Vanadium Oxides*. Sverdlovsk: Ural Scientific Centre of USSR Academy of Sciences. 179 p. [in Russian].

Volkov, V. L.; Zakharova, G. S.; Bondarenka, V. M. 2001. *Simple and complicated xerogels of polyvanadates*. Yekaterinburg: Ural Branch of Russian Academy of Sciences. 194 p. [in Russian].

Volkov, V. L.; Zakharova, G. S.; Ivakin, A. A. 1985. Synthesis and properties of hydrated polyvanadomolybdic acid, *Zh. Neorg. Khim. [Russian J. Inorg. Chem.]*, 30(3): 642–645.

Volkov, V. L.; Zakharova, G. S.; Kristallov, L. V.; Kuznetsov, M. V.; Dai, G.; Tong, M. 2001. Synthesis, Structure, and Properties of Ammonium Polyvanadomolybdate Xerogels, *Inorganic Materials* 37(4): 408–412.

Volkov, V. L.; Zakharova, G. S.; Kuznetsov, M. V.; Jin, A.; Zhu, Q.; Chen, W. 2006. Nanocomposites of $V_{1.67}M_{0.33}O_{5\pm\delta} \cdot nH_2O$ ($M = Ti$ or Mo) xerogels intercalated with hydroquinone and poly(vinyl) alcohol, *Russian J. Inorg. Chem.* 51(9): 1339–1344.

- Volkov, V.; Bondarenka, V.; Zakharova, G.; Bareikiene, R.; Grebenschikova, N.; Perialjeva, L. 1987. Electrical conductivity and IR spectra of $M_2^I (M^{II})V_{12}O_{30.7} \cdot nH_2O$, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater.* 23(1): 135–138 [in Russian].
- Volkov, V.; Bondarenka, V.; Zakharova, G.; Bareikiene, R.; Ivakin, A. 1987. Electrical conductivity of $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31\pm\delta} \cdot nH_2O$ xerogels, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorgan. Mater.* 23(1): 139–141. [in Russian].
- Wagner, C. D.; Moulder, J. F.; Davis, L. E.; Riggs, W. M. 1995. *Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division.
- Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.; Muilenberg, G. E. 1979. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division. 190 p.
- Watanabe, T.; Shimizu, A.; Inagaki, M. 1995. New process for the preparation of $M^{2+}-V_2O_5-H_2O$ xerogels and their transformation to $\alpha-M^{2+}-V_2O_5$ bronzes ($M = Ca, Mn, Co, Ni, Cu$), *J. Mater. Chem.* 5(5): 753–756.
- Weimar, U.; Göpel, W. 1998. Chemical imaging: II. Trends in practical multiparameter sensor systems, *Sens. Actuators B* 52(1, 2): 143–161.
- Williams, D. E. 1999. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors, *Sens. Actuators B* 57(1-3): 1–16.
- Zakharova, G. S.; Volkov, V. L. 2003. Intercalation compounds based on vanadium oxide (V) xerogel, *Usp. Khim. [Russ. Adv. Chem.]* 72(4): 346–362.
- Zakharova, G. S.; Volkov, V. L.; Ivanovskaia, V. V.; Ivanovskii, A. L. 2005. *Nanotubes and Similar Nanostructures of Metal Oxides*, Yekaterinburg: Ural Branch of Russian Acad. Sci. 587 p. [in Russian].
- Zhang, F.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S. 1999. Hydrothermal synthesis and electrochemistry of a manganese vanadium oxide, $\gamma-MnV_2O_5$, *Electrochem. Commun.* 1(11): 564–567.
- Zhang, Z.; Henrich, V. E. 1992. Electronic interactions in the vanadium / $TiO_2(110)$ and vanadia / $TiO_2(110)$ model catalyst systems, *Surf. Sci.* 277(3): 263–272.
- Zhang, Z.; Henrich, V. E. 1994. Surface electronic structure of $V_2O_5(001)$: Defect states and chemisorption, *Surf. Sci.* 321(1–2): 133–144.
- Слободин, Б. В., Фотиев А. А. 1965. Фазовая диаграмма системы $Na_2O - V_2O_5$, *Ж. Прикл. Химии* 38(4): 801–806.

Autoriaus publikacijos disertacijos tema

Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose

Bondarenka, V.; Pasiskevicius, A. 2006. Electrical properties of hydrated vanadium compounds, *Lithuanian Journal of Physics* 46(3): 283–293. ISSN 1648-8504 (ISI Master Journal List).

Bondarenka, V.; Pašiškevičius, A.; Volkov, V.; Zacharova, G. 2007. Synthesis and X-ray study of ammonium polyvanadomolybdate xerogels, *Lithuanian Journal of Physics* 47(1): 59–62. ISSN 1648-8504 (ISI Master Journal List).

Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Mickevičius, S.; Tvardauskas, H.; Kačiulis, S.; Volkov, V.; Zacharova, G.; Pašiškevičius, A. 2007. Valence of vanadium in hydrated compounds, *Lithuanian Journal of Physics* 47(3): 333–342. ISSN 1648-8504 (ISI Master Journal List).

Bondarenka, V.; Kačiulis, S.; Martūnas, Z.; Rėza, A.; Babonas, G. J.; Pašiškevičius, A. 2008. XPS and optical properties of sol-gel processed vanadium pentoxide films, *Lithuanian Journal of Physics* 48(4): 341–348. ISSN 1648-8504 (ISI Master Journal List).

Bondarenka, V.; Tvardauskas, H.; Grebinskij, S.; Pašiškevičius, A.; Volkov, V.; Zacharova, G. 2009. XPS study of $V_{1.67}Ti_{0.33}O_{5\pm\delta}\cdot nH_2O$ xerogels intercalated with hydroquinone, *Lithuanian Journal of Physics* 49(2): 197–202. ISSN 1648-8504 (ISI Master Journal List).

Bondarenka, V.; Tvardauskas, H.; Grebinskij, S.; Senulis, M.; Pašiškevičius, A.; Volkov, V.; Zakharova, G. 2009. Sol-gel synthesis and xps study of vanadium-hydroquinone oxide bronze films, *Physica Status Solidi (c)*. 6(12): 2807–2809. ISSN 1610-1642 (ISI Web of Science).

Straipsniai kituose leidiniuose

Pasiškevičius, A.; Bondarenka, V. 2006. Palydovinių smailių įtaka Rentgeno fotoelektronų spektrų analizei, iš *Fizika ir fizinė kompiuterija, IX jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ medžiaga*, Vilnius: Technika, 156–158. ISBN 9986-05-989-5.

Bondarenka, V.; Mironas, A.; Pašiškevičius, A.; Mickevičius, S.; Volkov, V.; Zakharova, G. 2007. Xerogels of Ammonium Polyvanadomolybdate as Possible Material for ammonia Sensors, *Proc. of Int. Conf. Actual Problems of Solid State Physics*, Minsk, Belarus, 2: 161–163.

Pašiškevičius, A.; Bondarenka, V. 2008. Oksidinių vanadžio-titano-hidrochinono nanodarinių rentgeno fotoelektronų spektroskopija, iš *Fizika ir fizinė kompiuterija, XI Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ medžiaga*, Vilnius: Technika, 65–72. ISBN 978-9955-28-301-0.

Bondarenka, V.; Tvardauskas, H.; Grebinskij, S.; Senulis, M.; Pašiškevičius, A.; Volkov, V.; Zakharova, G. Vanadžio-hidrochinono oksidinės bronzos sintezė ir RFS spektrų tyrimas, iš *Puslaidininkų fizikos XXI mokslinė konferencijos*, Vilnius, p. 89–92.

Bondarenka, V.; Tvardauskas, H.; Grebinskij, S.; Senulis, M.; Pašiškevičius, A. 2009. $V_{1,67}Ti_{0,33}O_{5\pm\delta}\cdot nH_2O$ kserogelių, interkaliuotų hidrochinonu, tyrimas Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos metodu, iš *Puslaidininkų fizikos XX mokslinės konferencijos*, Vilnius, p. 109–112.

Priedas

Rentgeno fotoelektronų spektrų matematinio apdorojimo modifikuotos programos SDP (Spectral Data Processor) aprašymas, taikant ją prie operacinių sistemų Windows XP ir VISTA, siekiant pašalinti iš spektrų palydovines smailes

Šio priedo rezultatai aprašyti (Pasiskevicius, Bondarenka 2006, 2007) darbuose.

Rentgen'o fotoelektronų (RF) spektroskopija plačiai taikoma medžiagų analizei (Briggs, Seah 1990). RF spektrometruose naudojami standartiniai Al arba Mg šaltiniai yra nemonochromatiniai. Šalia pagrindinių $K\alpha_{1,2}$ linijų, Al ir Mg antikatodai spinduliuoja eilę mažo intensyvumo linijų, kurie vadinami palydovinėmis. $K\alpha_{1,2}$ linijos atsiranda dėl $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 1s$ perėjimų. Palydovinės linijos atsiranda dėl mažai tikėtinų perėjimų arba perėjimų daug kartų jonizuotame atome. Palydovinių smaيليų padėtys ir intensyvumai aprašyti darbe (Carlson, 1976). Todėl, analizuojant tokių medžiagų RF spektrus, kuriose yra arti $2p_{3/2,1/2}$ ir $1s$ smailes būtina atsižvelgti į galimą palydovinių smaيليų atsiradimą. Viena iš tokių medžiagų klasės yra oksidiniai vanadžio junginiai. Fotoemisijos duomenys dažnai apdorojami naudojant SDP (spectral data processor) programą. Tačiau jos

laisvai platinamas variantas yra pritaikytas Win95 ir Win98 operacinėms sistemoms, o naujausios šių programų versijos yra sunkiai prieinamos. Todėl reikia optimizuoti programos kodą, kuris būtų tinkamas Win XP ir Vista operacinei sistemai.

Vienas iš darbo uždavinių yra palyginti RF spektrų analizės rezultatus su palydovinių smailių įvertinimu ir be jo naudojant SDP programą, pritaikytą Win XP ir Vista operacinėms sistemoms. Buvo analizuojami kompanijos ALDRICH V₂O₅ miltelių RF spektrai, gauti panaudojant Escalab MkII spektrometrą (VG Electronics, UK), turintį dvigubą Al/Mg sužadinimo šaltinį.

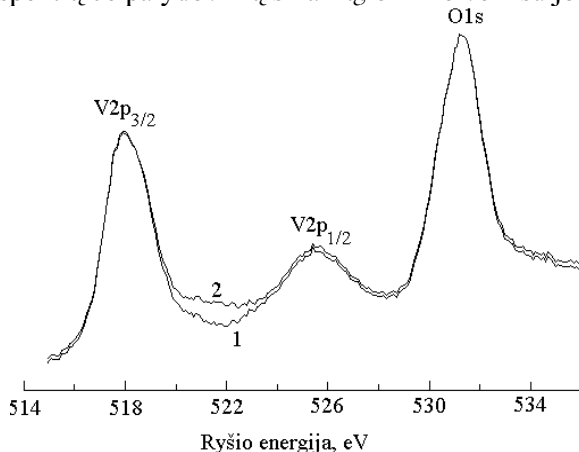
Žemiau pateikti SDP programos kodų pakeitimai, kurie leidžia naudoti SDP programą Win XP ir Vista operacinėms sistemoms.

<i>[SpectralLines]</i>	<i>lfPitchAndFamily=0x0</i>
<i>Sco-</i>	<i>lfFaceName=Times New Roman</i>
<i>field=C:\DOCUME~1\MYDOCU~1\AU</i>	<i>[PageSetup]</i>
<i>DRI-</i>	<i>LeftMargin=25</i>
<i>AUS\DIPLOM\SDP\SCOFIELD.TXT</i>	<i>RightMargin=15</i>
<i>[PEAK_FIT]</i>	<i>TopMargin=20</i>
<i>Iterations=100</i>	<i>BottomMargin=20</i>
<i>GL_Ratio=1</i>	<i>PrintFileName=1</i>
<i>Asymmetry=0</i>	<i>[DisplaySetup]</i>
<i>MIN_CHI=0.01</i>	<i>PenWidth=0</i>
<i>[FIND_AND_ID]</i>	<i>ZoomBoxDelay=100</i>
<i>PeakWidth=1</i>	<i>PeakTableInfo=1</i>
<i>[DisplayFont]</i>	<i>PeakFitInfo=1</i>
<i>FontPointSize=120</i>	<i>BaseLineInfo=1</i>
<i>lfWeight=0x0</i>	<i>PeakFitPeakInfo=1</i>
<i>lfItalic=0x0</i>	<i>ChiSquareInfo=1</i>
<i>lfUnderline=0x0</i>	<i>SystemAndTime=1</i>
<i>lfStrikeOut=0x0</i>	<i>CommentLine1=1</i>
<i>lfCharSet=0x0</i>	<i>CommentLine2=1</i>
<i>lfOutPrecision=0x4</i>	<i>Annotations=1</i>
<i>lfClipPrecision=0x0</i>	<i>ShowHints=1</i>
<i>lfQuality=0x0</i>	<i>ReverseSpectrum=1</i>

<i>DisplayPPHView=0</i>	<i>CommentFromExpID=1</i>
<i>PPHDerivatePoints=5</i>	
<i>rinkmenos „1“ sukūrimo pabaiga</i>	<i>[ASCII File Format]</i>
<i>Color0=FF0000</i>	<i>NewLineCharacter=0xa</i>
<i>Color1=00FF00</i>	<i>[Default]</i>
<i>Color2=0000FF</i>	<i>Source Energy=1486.6</i>
<i>Color3=7F7F00</i>	<i>Pass Energy=100</i>
<i>Color4=007F7F</i>	<i>Dwell Time=1</i>
<i>Color5=7F007F</i>	<i>Scans=1</i>
<i>Color6=7F0000</i>	<i>EnergyType=0</i>
<i>Color7=007F00</i>	<i>[ModifyPreferences]</i>
<i>[VAMAS]</i>	<i>SmoothPoints=3</i>

Operacinės sistemos registruose saugomi duomenys apie įdiegtas programas tam, kad nereikėtų kiekvieną kartą įvykdam programą perkelti pagrindinę informaciją į „Windows XP“ ar „Vista“ operacinę sistemą. Įvykdam programą ši sistema tikrina informaciją, įvestą į registrus ir tokiu būdu tampa paprasta vykdyti įdiegtas programas visiems vartotojams.

Palydovinių smailių pašalinimo paprogramė yra labai naudinga kokybiškai spektrų analizei. P.1 paveiksle pavaizduotas V_2O_5 palyginimo spektras, kur 1 kreivė atitinka spektrą be palydovinių smailių, o 2 kreivė – su jomis.



P.1 pav. V_2O_5 RFS spektrų palyginimas. 1 – po palydovinių smailių pašalinimo, 2 – prieš pašalinimą.

Iš paveikslo ryškiai matosi spektrų skirtumas, sąlygotas palydovinių smailių. P.1 lentelėje pateiktos pagrindinių V_2O_5 RF smailių energijų vertės, gautos analizuojant spektrus, pasinaudojant aukščiau aprašytais SDP programos pakeitimais. Atskirų smailių atitikimas spektroskopiniams lygmenims gautas pasinaudojus darbo [75] rezultatais. Teorinės kreivės pritaikymo prie eksperimento vidutinis kvadratinis nukrypimas yra lygus 5,768 ir 3,885 kreivei be palydovinių smailių pašalinimo ir su jų pašalinimų atitinkamai. Iš čia matosi, kad teorinės kreivės pritaikymas prie eksperimento yra geresnis pašalinus palydovines smailės, negu neįvertinus jų egzistavimą.

P.1 lentelė. Pagrindinių V_2O_5 RFS smailių ryšio energijų vertės

Smailė	Ryšio energija, eV	
	Su palydovinėmis smailėmis	Be palydovinių smailių
$V2p_{3/2}$	518,07	517,61
$V2p_{1/2}$	525,39	525,02
$O1s (O^{2-})$	531,17	530,73
$O1s (H_2O)$	533,03	533,63

Audrius PAŠIŠKEVIČIUS

VANADŽIO OKSIDINIŲ JUNGINIŲ
SINTEZĖ IR TYRIMAS
RENTGENO FOTOELEKTRONŲ
SPEKTROSKOPIJOS METODU

Daktaro disertacija

Fiziniai mokslai,
Fizika (02P),
Kondensuotos medžiagos: elektroninė struktūra,
elektrinės, magnetinės ir optinės savybės,
superlaidininkai, magnetinis rezonansas, relaksacija,
spektroskopija (P260)

SYNTHESIS OF THE VANADIUM OXIDE
COMPOUNDS AND INVESTIGATION
BY X-RAY PHOTOELECTRON
SPECTROSCOPY METHOD

Doctoral Dissertation

Physical Sciences,
Physics (02P),
Condensed Matter: electronic structure; electric,
magnetic and optical properties; superconductors;
magnetic resonance; relaxation; spectroscopy (P260)

2010 12 17. 9,5 sp. l. Tiražas 20 egz.
Vilniaus Gedimino technikos universiteto
leidykla „Technika“,
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius,
<http://leidykla.vgtu.lt>
Spausdino UAB „Ciklonas“,
J. Jasinskio g. 15, 01111 Vilnius