

A. ABRUTIS, V. KUBILIUS, V. PLAUSHINAITIENĖ,
G. GAIDAMAVIČIENĖ, M. MISEVIČIUS

NEORGANINĖS CHEMIJOS LABORATORINIAI DARBAI

Skirta Vilniaus universiteto chemijos specialybės III k. studentams

2024

4-as leidimas (pataisytas ir papildytas)

Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas,
Chemijos institutas,
Neorganinės chemijos katedra

Apsvarstė ir mokomąją knygą pripažino VU Chemijos fakulteto taryba (2009 m. vasario 27 d., protokolo Nr. 66)
Recenzavo: Doc. D. Jasaitis ir prof. J. Barkauskas

Pratarmė

Šiuolaikinės neorganinės chemijos sintezės metuose naudojamas visas įmanomas išorinių sąlygų spektras, o medžiagos sintetamos įvairiausiose formose (monokristalai, polikristalai, amorfinis/stiklinis būvis, ploni sluoksniai, daugiasluoksnės struktūros, nanostruktūros,...), panaudojant įvairiausius preparatyvinius metodus. Temperatūra, kurioje vykdoma sintezė, gali būti nuo artimos absoliučiam nuliui (kriogeninė sintezė) iki kelių tūkstančių laipsnių (pvz., specialios paskirties keramikos sintezė); naudojami slėgiai yra nuo vakuumo (pvz., distiliacija, sublimacija, reakcijos garų fazėje,...) iki dešimčių ir daugiau tūkstančių atmosferų (deimantų sintezė). Jei klasikinėje neorganinėje sintezėje įprastinė aplinka, kurioje vykdoma sintezė, buvo oras arba vanduo, su retomis išimtimis - kitas tirpiklis, tai dabar aplinkai sudaryti naudojami praktiškai visi agregatiniai būviai - dujos, plazma, skysčiai ir kieta aplinka. Naujų neorganinių medžiagų kūrimas toliau plečia šį spektrą - atsparesnės temperatūros, slėgio ir aplinkos poveikiui medžiagos praplečia sintezės sąlygų intervalą, kontrolės ir matavimo prietaisai gaminami iš vis tobulesnių medžiagų - laidininkų, keraminių superlaidininkų, optinės paskirties, magnetikų, dielektrikų, fero-, pjezo- ir segnetoelektrikų, kt. O dabar sparčiai besivystančiose nanotechnologijose kuriami nauji sintezės metodai bei naujos neorganinės funkcinės medžiagos, surandančios naujus pritaikymus.

Kitas skiriamasis šiuolaikinės neorganinės sintezės bruožas - požiūris į medžiagą ne kaip į paprastą molekulių sandarą, o kaip į kokybiškai naują darinį, kurio savybėms svarbi ne tik stechiometrija, bet ir medžiagos kristalinė struktūra, morfologija, struktūros defektai, net medžiagos forma (monokristalas, polikristalinis būvis, plonas sluoksnis,...) ir mikrostruktūros elementų (pvz., kristalitų) tarpusavio orientacija medžiagoje. Kaip pavyzdį galima paminėti keraminį superlaidininką Y-Ba-Cu-O. Galima šį junginį užrašyti tiksliau, su atitinkama elementų stechiometrija ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$), t.y. kaip tariamą molekulę, atspindinčią junginio elementinę sudėtį. Tačiau realiai tokių molekulių medžiagoje nėra, o turime sudėtingą kristalinę struktūrą iš tam tikra tvarka į begalinę gardelę išsidėsčiusių atomų. Superlaidumas - tai visos medžiagos (kristalo) savybė, kurią nulemia ne tik elementinė sudėtis, bet ir kristalinė struktūra bei jos defektai, sąlygojantys sudėties nukrypimą nuo deguonies stechiometrijos bei atitinkamą elektroninę medžiagos struktūrą. Kalbant apie kietus neorganinius junginius ir jų savybes, molekulės sąvoka daugeliu atveju neturi prasmės, nes tos medžiagos sudarytos ne iš atskirų molekulių sandarų, o iš tam tikra tvarka į kristalinę struktūrą išsidėsčiusių (susijungusių) jonų ar atomų. Tokiu atveju tiksliau yra kalbėti apie formulinį medžiagos vienetą (tariamą molekulę), atspindintį stechiometriją, ir apie struktūrinį vienetą (elementariąją gardelę), atspindintį medžiagos struktūrą. Praktikai svarbios kietos medžiagos savybės dažnai gali būti nulemtos struktūros defektų ir nukrypimų nuo stechiometrijos. Medžiagos suvokimas kaip kažko tai skirtingo nuo jį sudarančių elementų stechiometrijos neorganinėje (ir ne tik) chemijoje išsivystė į savarankišką chemijos šaką - medžiagų mokslą, daugiausiai investicijų reikalaujantį, bet dar daugiau duodantį naudos modernių technologijų pažangai.

Šis leidinys nepretenduoja aprėpti visą neorganinės sintezės metodų įvairovę, tai neįmanoma vieno semestro bėgyje. Be to, teko atsisakyti kai kurių metodų dėl jų brangumo realizuojant neorganinės chemijos laboratorijoje. Nepaisant to, kiek įmanoma buvo siekiama pateikiamuose darbuose atspindėti šiuolaikinės

taikomosios neorganinės chemijos principus. Manome, kad studentai, atlikę šiuos laboratorinius darbus, įgis šiuolaikinio supratimo pradmenis apie medžiagas bei jų sintezės būdus. Be to, šiuose darbuose siekiama, kad studentas ne tik išmokytų sintetinti medžiagą, bet ir suprastų medžiagos struktūrą, jos savybes, kurios nulemia jos panaudojimą. Savo ruožtu, tai reikalauja įvairių fizikinių ir fiziko-cheminių tyrimo metodų išmanymo. Tai irgi studento darbo neorganinės chemijos laboratorijoje tikslas. Todėl dauguma įtrauktų laboratorinių darbų nesibaigia neorganinių junginių sinteze, bet apima ir jų savybių tyrimą įvairiais fizikiniais ir fiziko-cheminiais metodais, ypač atkreipiant dėmesį į praktikoje svarbias savybes. Ypač turtingi tokiomis savybėmis pereinamųjų elementų junginiai, todėl šiuose laboratoriniuose darbuose jiems skiriamas pagrindinis dėmesys. Sparčiai besivystančiose nanotechnologijose taip pat panaudojami įvairiausi neorganiniai junginiai, todėl dalyje darbų studentai supažindinami ir su nanotechnologijų pradmenimis bei jų pritaikymo sritimis.

Darbų aprašymuose yra pateiktos minimalios žinios, leidžiančios suvokti to darbo prasmę ir bendresniame, tiek teoriniame, tiek taikomajame kontekste. Be to, pateikiami naudojamų tyrimo metodų aprašymai (principai, įranga,...). Gilesniam supratimui pateikiamos nuorodos į atitinkamus literatūrinius šaltinius.

Pastaruoju metu informacinės technologijos vaidina vis didesnę vaidmenį visose srityse. Tiek pramoninė sintezė, tiek fundamentiniai bei technologiniai moksliniai tyrimai dabar neįsivaizduojami be automatizuoto matavimų duomenų surinkimo ir procesų parametrų kontrolės bei valdymo, panaudojant kompiuterius. Atsižvelgiant į tai, šiuose laboratoriniuose darbuose taip pat daug dėmesio skirta jų „kompiuterizavimui“. Daugumoje darbų naudojami prietaisai prijungti prie kompiuterių, kas leidžia atlikti automatizuotą procesų parametrų kontrolę, matavimo duomenų surinkimą ir sekimą grafiniame pavidale, jų apdorojimą, naudojant kompiuterines programas (pagrindiniai LabView aplinkoje).

Leidinyi skirtas trečio kurso chemijos specialybės studentams, jau išklausiusiems bendrosios, analitinės, fizikinės chemijos, kristalochemijos kursus bei neorganinės chemijos kurso pirmą dalį. Didelė dalis šių laboratorinių darbų yra parengti remiantis straipsniais, išspausdintais Journal of Chemical Education arba kituose tarptautiniuose moksliniuose žurnaluose, taip pat medžiaga, randama JAV ir Europos universitetų internetiniuose puslapiuose, tačiau ne perkelti tiesiogiai, o modifikuojant (susiaurinant, išplečiant, pakeičiant), tuo siekiant pritaikyti mūsų neorganinės chemijos laboratorijos sąlygoms ir galimybėms. Autoriai norėtų padėkoti žmonėms, labai prisidėjusiems tiek rengiant pačius darbus, tiek ir jų aprašymus. Tai vyr. laborantės J. Raudonienė bei J. Maroščikienė, studentai R. Galvelis bei M. Skapas, atlikę sintezės metodikų ir fizikinių tyrimų testavimą ir optimizavimą. Taip pat dr. Z. Šaltytei už darbų aprašymų korektūrą. Vienas laboratorinis darbas (Sausasis Mn-Zn galvaninis elementas) parengtas, modifikuojant anksčiau prof. V. Daujočio paruoštą darbą. Visi kiti įtraukti darbai ir darbų aprašymai buvo parengti ir 2-ame (2012) bei 3-ame (2016) leidime pataisyti bei papildyti prof. A. Abručio, doc. V. Kubiliaus ir dr. V. Paušinaitienės. 2023 metais leidimas buvo peržiūrėtas, pataisytas ir papildytas. Autoriai norėtų papildomai padėkoti D. Remeškevičiūtei, D. Palinauskui M. Baublytei ir D. Karobliui už pagalbą tikslinant metodikas. Išleistas 4-as (2023) leidimas. Prie darbo turinio bei redakcijos rengimo papildomai prisidėjo dr. G. Gaidamavičienė ir doc. M. Misevičius.

Autoriai

Turiny

Pratarmė.....	2
Turiny.....	4
1. Kobalto(III) kompleksų sintezė ir jų elektroniniai absorbcijos spektrai	5
2. Termochrominių kompleksų sintezė ir fazinio virsmo tyrimas.....	9
3. Heteropolivolfamato sintezė ir jo oksidacijos-redukcijos reakcijų kinetikos tyrimas	18
4. Bevandens chromo chlorido sintezė	22
5. Aukštatemperatūrio superlaidininko $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sintezė ir tyrimas.....	26
6. Puslaidininkų plėvelių cheminis nusodinimas ir tyrimas	47
7. Vanadžio oksidų sintezė ir jų savybių tyrimas	59
8. Pereinamųjų elementų junginių magnetinių savybių tyrimas	76
9. Druskų kristalohidratų dehidratacijos kaitinant tyrimas termogravimetrijos būdu.....	83
10. Nikelio nanovielų gavimas ir savybių tyrimas	91
11. Feroskysčio gaminimas ir savybių tyrimas	96
12. Berlyno mėlynojo plonų sluoksnių nusodinimas ir elektrochrominių savybių tyrimas	100
13. Metalorganinio šviesos diodo gaminimas ir tyrimas.....	105
14. Liuminescencijos tyrimas.....	111
15. Saulės elementas dažais jautrinto titano dioksido pagrindu	130
Nuorodos į filmuotą medžiagą	143

1. Kobalto(III) kompleksų sintezė ir jų elektroniniai absorbcijos spektrai

Įvadas

Kobalto(III) jonai vandeninėje terpėje, egzistuojantys akva komplekso $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ formoje, yra nepatvarūs, nes dėl stiprių oksidacinių savybių ($E_{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}} = 1,8 \text{ V}$) yra redukuojami vandeniu iki $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ jonų. Tačiau kompleksuose su vidutinio ar stipraus lauko ligandais Co(III) yra pakankamai stabilus, pvz.:

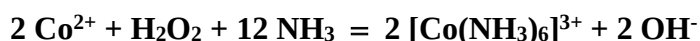
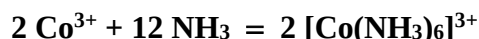
$$E_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}} = 0,108 \text{ V}$$

$$E_{\text{Co}(\text{en})_3^{3+}/\text{Co}(\text{en})_3^{2+}} = -0,26 \text{ V}$$

$$E_{\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}} = -0,83 \text{ V}$$

Kobalto(III) stabilizavimui šiuose kompleksuose didelę reikšmę turi kristalinio lauko stabilizacijos energijos padidėjimas. Ligandų lauko stiprumo pasikeitimą patvirtina ir pakitimai Co(III) kompleksų elektroniniuose absorbcijos spektruose.

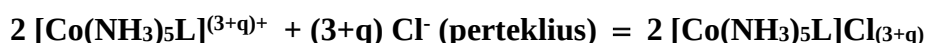
Kobalto(III) amoniakiniai kompleksai $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{(3+q)+}$ (kur $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$ ($q = 0$), ONO^- , NO_2^- , Cl^- ($q = -1$) ir pan.) paprastai sintetinami iš pigaus ir stabilaus kobalto chlorido $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oksiduojant Co(II) vandenilio peroksidu. Oksidacija geriausiai vyksta baziniame amonio jonų tirpale, t. y., esant ligando pertekliui. Vandenilio peroksido redukcijos produktas yra tik OH^- jonai, o amoniako perteklius garantuoja, kad Co(III) jonai iš karto bus stabilizuoti, susidarant amoniakiniam kompleksui.



Oktaedriniam komplekse vienas iš šešių ligandų yra labilesnis ir gali būti pakeistas kitais ligandais. Šiomis ligandų pakaitų reakcijomis gali būti gauti įvairūs kobalto(III) pentaamoniakiniai kompleksai:



Daugelis kobalto(III) pentaamoniakinių kompleksų yra gerai tirpūs vandenyje, tačiau jų chloridinės druskos gali būti nusodintos iš tirpalo HCl pertekliumi:



Šio darbo tikslas yra susintetinti kobalto kompleksus $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{OH}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ bei $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, užrašyti jų elektroninius šviesos absorbcijos spektrus ir apskaičiuoti kompleksodario d-orbitalių skaidos energijas kompleksuose.

Darbo aprašymas

1. Kompleksų sintezė

1.1. $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ sintezė

Traukos spintoje į 200 ml Erlenmejerio kolbą įpilama 30 ml konc. amoniako ir pridedama 5 g amonio chlorido. Palaukiama, kol ištirps. Į gautą mišinį, stipriai maišomą magnetiniu maišikliu, nedideliais kiekiais pridedama 10 g gerai susmulkinto $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Palaukiama, kol susidaręs šviesiai rudos spalvos mišinys patamsės. Į gautą skystą rudą košę, iš dalijamojo piltuvo, sulašinama 8 ml 30 % H_2O_2 (lašinimo greitis - apie 2 lašai per sekundę). Jei ši egzoterminė reakcija vyksta pernelyg energingai, maišymas kuriam laikui nutraukiamas. Pasibaigus reakcijai, 1-2 ml porcijomis ir pastoviai maišant, į tirpalą pridedama 30 ml konc. HCl. Po to, kartas nuo karto pamaišant, mišinys pašildomas ant elektrinės plytelės iki 80 °C ir 75-85 °C temperatūroje išlaikomas apie 15 min. Pridėjus 25 ml distiliuoto vandens, tirpalas paliekamas ataušti iki kambario temperatūros. Iškritę purpuriniai kristalai nusiurbiami per Biuchnerio piltuvą, praplaunami tris kartus šaltu distiliuotu vandeniu (po 15 ml) ir du kartus ledu atšaldytu 2-propanoliu (po 15 ml). Produktas perkeliamas į stiklinę lėkštelę, pridengiamas filtro popieriumi ir paliekamas džiūti ore. Apskaičiuojama išeiga.

1.2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]\text{Cl}_3$ sintezė

Į 100 ml Erlenmejerio kolbą įpilama 15 ml 5 % amoniako tirpalo ir pridedama 1 g $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Mišinys šildomas traukos spintoje ant elektrinės plytelės, kol medžiaga ištirpsta. Po to tirpalas atšaldomas iki 10 °C ledo vonioje ir pastatomas ant magnetinės maišyklės. Į maišomą tirpalą lašinama konc. HCl, kol pasirodo raudonos nuosėdos ir daugiau nebesusidaro NH_4Cl rūko virš tirpalo (šiomis sąlygomis ligandų mainai tarp $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ir $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ vyksta greitai ir nusėda mažiau tirpus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]\text{Cl}_3$). Mišinys ataušinamas žemiau 10 °C ir nuosėdos nusiurbiamos per Biuchnerio piltuvą. Šviesiai raudonos spalvos kompleksas du kartus praplaunamas 2-propanoliu (po 5 ml) ir išdžiovinamas ore. Apskaičiuojama išeiga.

1.3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ sintezė

Pasiplanuokite darbo laiką. 1.3 ir 1.4 sintezės, bei 1.3 junginio spektrinės analizės tyrimas turi būti atlikti to paties laboratorinio darbo metu!!!

Į 100 ml Erlenmejerio kolbą įpilama 30 ml 10 % amoniako tirpalo ir pridedama 2 g $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Mišinys šildomas traukos spintoje ant elektrinės plytelės, kol medžiaga ištirpsta. Po to tirpalas atšaldomas maždaug iki 10°C ledo vonioje ir **lašinant** pridedama 2 M HCl (~20-30 ml) iki

pH = 6-7, kuris nustatomas pagal indikatorinį popierių). Tada į tirpalą pridedama 2 g NaNO_2 ir konc. HCl (apie 7-13 lašų), kol susidarys oranžinės spalvos nuosėdos. Mažiausiai valandą mišinys išlaikomas ledo vonioje. Susidaręs geltonai oranžinis kompleksas nufiltruojamas per Biuchnerio piltuvą ir praplaunamas 10 ml šalto vandens, o po to - 10 ml šalto 2-propanolio. Džiovinama tarp rankšluostinio popieriaus lapų. Apskaičiuojama išeiga.

Pastaba: Komplexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ reikės ir tirpalo gaminimui, todėl pirmiausiai atsverkite tam reikalingą jo kiekį, o likusią medžiagą panaudokite $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ sintezei.

Labai svarbu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ spektrą užrašyti kuo greičiau po šio kompleksų sintezės (to pačio laboratorinio darbo metu), kadangi jo izomerizacija į nitrodarinį vyksta pakankamai greitai net kambario temperatūroje.

1.4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ sintezė

1 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ ištirpinama 10 ml karšto vandens, į kurį pridėta 2 ml konc. amoniako tirpalo. Tirpalas atšaldomas ledo vonioje ir į jį pridedama 10 ml konc. HCl . Mišinys laikomas ledo vonioje, kol nustoja kristi nuosėdos. Komplexas filtruojamas per Biuchnerio piltuvą ir praplaunamas 8 ml šalto 2-propanolio. Džiovinama ore. Apskaičiuojama išeiga.

1.5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ sintezė

Į 50 ml Erlenmejerio kolbą įpilama 12 ml distiliuoto vandens ir pridedama 2 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei 1,3 g NH_4Cl . Traukos spintoje į mišinį įdedama 0,4 g grūstuvėje sutrintos aktyvuotos anglies ir įpilama 18 ml koncentruoto amoniako tirpalo. Ledo vonioje ruda masė atšaldoma iki 0°C ir, tokiu pat būdu, kaip ir sintetinant $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ kompleksą, iš lašinamojo piltuvo sulašinama 1,6 ml 30 % H_2O_2 . Temperatūra neturi pakilti aukščiau 10°C . Po to raudonai rudas tirpalas pašildomas iki 60°C ir išlaikomas šioje temperatūroje 30 min. Vėl atšaldžius mišinį iki 0°C , iš tirpalo iškrenta nuosėdos. Susidaręs produktas kartu su aktyvuota anglimi nufiltruojamas per Biuchnerio piltuvą. Anglies atskyrimui mišinys nuo filtro perkeliamas į 25 ml stiklinėlę, į kurią pridedama 16 ml šilto vandens ir 0,4 ml konc. HCl . Tirpalas pašildomas iki 70°C ir karštas nufiltruojamas. Filtratas ataušinamas ledo vonioje, pridedama 0,4 ml konc. HCl ir nuosėdos nusiurbiamos per Biuchnerio piltuvą. Oranžinės spalvos produktas praplaunamas atšaldytu ledo vonioje 2-propanoliu (6 ml) ir džiovinamos ore. Apskaičiuojama išeiga.

2. Komplexinių junginių absorbcijos spektrai matomos šviesos srityje

Tyrimo trukmė: tirpalo paruošimas ~ 10 min; matavimas ~ 15-20 min.

Užrašomi susintetintų kompleksų vandeninių tirpalų spektrai (400-750 nm srityje). Tam paruošiama po 25 ml 0,01 M koncentracijos tirpalai. Matuojama 1 cm kiuvetėse, palyginamasis tirpalas – vanduo.

Prieš atliekant spektrometrinius tyrimus būtina įsitikinti, kad kiuvetės yra tinkamos naudoti tyrimui. Tam, pirmiausiai spektrometru užrašomas vanduo-vanduo absorbcijos spektras (tiek tiriamoji, tiek palyginamoji kiuvetė užpildoma distiliuotu vandeniu) 400-750 nm srityje. Jeigu gautajame spektre yra matoma netiesinė priklausomybė, pakeiskite arba išplaukite kiuvetes ir tuomet pakartokite tyrimą (esant reikalui, kreipkitės į laborantą arba dėstytoją).

Pastaba: kiuvetės imamos už kiuvetės briaunų. Sienelių, per kurias vyksta optinis matavimas, pirštais liesti negalima. Palietus sieneles pirštais, matavimų atlikti nebegalima ir būtina informuoti laborantus bei jas nuvalyti. Spektrometro optinė celė (kurioje talpinami mėginiai) turi būti laikoma uždaryta. Ji atidaroma tik įdedant/išimant mėginį. Prieš kiekvieną pasiruošto tirpalo matavimą rekomenduojama tiriamojo tirpalo kiuvetę, praplauti distiliuotu vandeniu ir nedideliu kiekiu (iki 1 ml) tiriamuoju tirpalu ir tik tuomet ją užpildyti matavimui.

Detalus darbo su spektrometru aprašymas yra prie spektrometro.

Iš spektrų apskaičiuojami kompleksų moliniai ekstinkcijos koeficientai, kompleksodario d-orbitalių skaidos energijos (kJ/mol) oktaedriniam ligandų lauke (Δ_o) ir padaroma išvada apie ligandų padėtį spektrocheminėje ligandų eilėje.

Skaidos energija Δ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) apskaičiuojama pagal formulę: $\Delta_o = h c N_A / \lambda$,

kur h - Planck konstanta ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), c - šviesos greitis vakuume ($3,0 \cdot 10^8 \text{ m/s}$), N_A - Avogadro skaičius ($6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), λ - junginio absorbcijos maksimumą atitinkantis bangos ilgis (m).

3. Klausimų temos darbo gynimui

Kompleksodario d-orbitalių energijų išsiskaidymas ligandų lauke, skaidos energija.

Faktoriai, darantys įtaką d-orbitalių skaidos energijai.

Spektrocheminė ligandų eilė.

Kompleksinių junginių elektroniniai spektrai.

4. Literatūra

1. G.M. Williams, J. Olmsted, A.P. Breksa. Coordination complexes of cobalt, J. Chem. Educ., 1989, V. 66, N 12, p.1043.

2. C.E. Housecroft, A.G. Sharpe. Inorganic Chemistry, 2008, Pearson Education Limited, England.

2. Termochrominių kompleksų sintezė ir fazinio virsmo tyrimas

Įvadas

Termochrominės medžiagos keičia spalvą kaitinant ar šaldant. Tokių medžiagų pavyzdžiai yra bis(dietilamonio) tetrachlorokupratas(II), $(Et_2NH_2)_2[CuCl_4]$ (Et – etil-), ir bis(dietilamonio) tetrachloronikeliatas(II), $(Et_2NH_2)_2[NiCl_4]$. Kaitinant vario kompleksą, pasiekus termochrominio fazinio virsmo temperatūrą, jis pakeičia spalvą iš šviesiai žalios į geltoną. Nikelio kompleksas kaitinant pakeičia spalvą iš geltonai-rudos į mėlyną. Spalvos kitimas yra grįžtamas. Kompleksų spalvos pokytis kaitinant atspindi metalo jono koordinacinės sferos geometrijos pokytį, kuris nulemia pereinamojo metalo d-orbitalių energetinio išsiskaidymo pobūdį, kristalinio lauko stabilizacijos ir skaidos energijos dydžius bei šviesos absorbcijos maksimumo padėtį (λ_{max}) matomos šviesos spektre (spalvą).

$(Et_2NH_2)_2[NiCl_4]$ komplekso atveju, termochrominis fazinis virsmas yra susijęs su nikelio jono koordinacijos pokyčiu. Šio komplekso geometrinė forma kaitinant keičiasi iš oktaedrinės į tetraedrinę, t.y., keičiasi ir Ni koordinacijos skaičius. Esant kambario temperatūrai, junginio struktūroje turime $NiCl_6$ oktaedrus, per viršūnėse esančius bendrus Cl atomus sudarančius begalinius dvimačius sluoksnius. Vandenilinės jungtys tarp dietilamonio vandenilio atomų ir chloro atomų stabilizuoja tokią oktaedrinę koordinaciją. Susilpnėjus vandeniliniams ryšiams kaitinant, oktaedrinė $[NiCl_4]^{2-}$ jono forma virsta į tetraedrinę. Kuo stipresni vandeniliniai ryšiai komplekse, tuo aukštesnės temperatūros reikia termochrominiam faziniam virsmui įvykti. Kadangi spalvą šiame komplekse nulemia elektronų d-d sužadainimai, akivaizdu, kad didesnė kompleksadario Ni^{2+} d-orbitalių skaidos energija oktaedriname ligandų lauke (lyginant su tetraedriniu) nulems trumpesnių matomos šviesos bangų absorbciją.

$(Et_2NH_2)_2[CuCl_4]$ atveju, balansą tarp dviejų koordinacinės geometrijos formų apsprendžia keletas faktorių. Iš vienos pusės, ligandų (chloro atomų) tarpusavio atostūmis skatina tetraedrinę $CuCl_4$ konfigūraciją, iš kitos - vandeniliniai ryšiai tarp chloro atomų ir dietilamonio vandenilio atomų yra stipresni (trumpesni) plokščios kvadratinės geometrijos atveju. Pastarasis faktorius ir nulemia deformuotą kvadratinę $CuCl_4$ formą žemoje temperatūroje. Vario jono d-orbitalių skaidos energija didesnė, esant kvadratinei geometrijai, tad šios formos kompleksas absorbuoja trumpesnes matomos šviesos bangas (elektronų sužadainimas $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$). Manoma, kad termochrominio $(Et_2NH_2)_2[CuCl_4]$ virsmo dominuojantis faktorius yra dietilamonio katijono netvarkingumo (entropijos) padidėjimas kaitinant. Todėl, aukštesnėje temperatūroje susilpnėjus vandeniliniams ryšiams, šis faktorius nebeturi tokios didelės įtakos ir kvadratinė koordinacija pakinta į mažiau įtemptą deformuotą tetraedrinę. Susilpnėjusius vandenilinius ryšius aukštatemperatūrinėje fazėje patvirtina IR spektrai (iš jų paskaičiuotas atstumas NH-Cl plokščiaje $[CuCl_4]^{2-}$ yra 3,31 Å, o tetraedriname- 3.45 Å). Mažesnė Cu^{2+} jono d-orbitalių skaidos energija tetraediniame ligandų lauke nulemia aukštatemperatūros komplekso formos šviesos absorbcijos maksimumo poslinkį į ilgesnių bangų pusę (elektronų sužadainimas $d_{z^2}, d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$).

Termochrominis virsmas gali būti užfiksuotas vizualiai (kaitinant medžiagą ir stebint spalvos pokyčius bei matuojant temperatūrą), atliekant diferencinę terminę analizę arba spektrofotometriškai. Pvz., nikelio komplekso termochrominis virsmas vyksta esant $\sim 72-73$ °C, tuo tarpu, endoterminės komplekso $(Et_2NH_2)_2[CuCl_4]$ fazinių virsmų smailės diferencinės terminės analizės kreivėje yra matomos prie ~ 50 °C (termochrominis perėjimas) ir prie ~ 80 °C (lydymosi temperatūra). Šviesos absorbcijos spektruose žalią kvadratinę formą atitinka absorbcijos maksimumas prie 769 nm, o aukštatemperatūrinei geltonai būdingas maksimumas yra prie 1100 nm.

Šio darbo tikslas - susintetinti $(Et_2NH_2)_2[CuCl_4]$ kompleksinį junginį ir ištirti termochrominį fazinį virsmą dviem būdais: diferencinės terminės analizės metodu ir vizualiai, panaudojant lydymosi temperatūros nustatymui skirtą prietaisą.

Darbo aprašymas

1. Komplekso sintezė

$(Et_2NH_2)_2[CuCl_4]$ sintezė.

Silpnai šildant, 2,2 g (0,02 mol) sauso (dietilamonio chloridas jau išdžiovintas džiovinimo spintoje prie 50 °C) dietilamonio chlorido ištirpinama 10 ml 2-propanolio. 1,7 g (0,01 mol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ švelniai dujų degikliu šildoma (džiovinama) porcelianinėje lėkštelėje, kol tolygiai paruduoja (netenka kristalizacinio vandens). Sausas $CuCl_2$ ištirpinamas 3 ml etilo alkoholio (silpnai šildant). Abu šilti tirpalai (dietilamonio chlorido ir $CuCl_2$) sumaišomi ir mišinys atšaldomas šaldymo kameroje. Iškritę žali kristalai nusiurbiami, praplaunami atšaldytu ledo vonioje 2-propanoliu, pasausinami tarp filtruojamojo popieriaus lapų ir sudedami į biuksą. Kadangi gauta medžiaga yra higroskopiška, ji laikoma eksikatoriuje.

Apskaičiuojama reakcijos išeiga.

2. $(Et_2NH_2)_2[CuCl_4]$ komplekso lydymosi temperatūros nustatymas

Tyrimo trukmė: $\sim 50-60$ min

Stiklinis kapiliaras su užlydytais galais, keramikiniu peiliuku įrėžiamas per vidurį. Kapiliaras perlaužiamas pusiau (rekomenduojama jį laikyti su rankšluostiniu popieriumi dėl saugumo). Atviras stiklinio kapiliaro galas įkišamas į sausus susintetinto $(Et_2NH_2)_2[CuCl_4]$ kompleksinio junginio miltelius. Kapiliaras apverčiamas ir švelniai pastuksenamas uždaru kapiliaro galu į stalviršį, kad kieta medžiaga nuslinktų iki uždaro galo. Tam galima panaudoti ilgą vamzdelį per kurį paleidžiamas stiklo kapiliaras keletą kartų. Pakartokite, kol užpildysite kapiliarą tiriamąją medžiaga (apie $0,4 \div 0,6$ cm stiklo kapiliare). Užpildytas kapiliaras, kuriame yra kompleksas, įstatomas į lydymosi temperatūros aparato angą. Įjungimas prietaisas (jungiklis yra nugarinėje prietaiso dalyje). Paspaudus „MODE” mygtuką įvedama aukščiausia reikiama temperatūra (*žiūrėti darbo įvade esantį aprašymą*). Dar kartą paspaudus „MODE” mygtuką įvedamas temperatūros kėlimo greitis (10 °C/min). Trečią kartą paspaudus „MODE” mygtuką yra išeinama iš parametrų nustatymo. Norint pradėti tyrimą, paspaudžiamas „START” mygtukas. Per

akutę (padidinantą stiklą) stebimi mėginio pokyčiai (spalva, lydymosi pradžia) ir apytiksliai nustatomos fazinių virsmų temperatūros. Baigus matavimą prietaiso veikimas sustabdomas paspaudžiant mygtuką „STOP“. Rezultatų patikslinimui, tyrimas pakartojamas sumažinus temperatūros kėlimo greitį iki 5 °C/min. Užrašomos fazinių virsmų pradžios krizinės temperatūros. Paaiškinami gautieji rezultatai ir padaromos išvados.

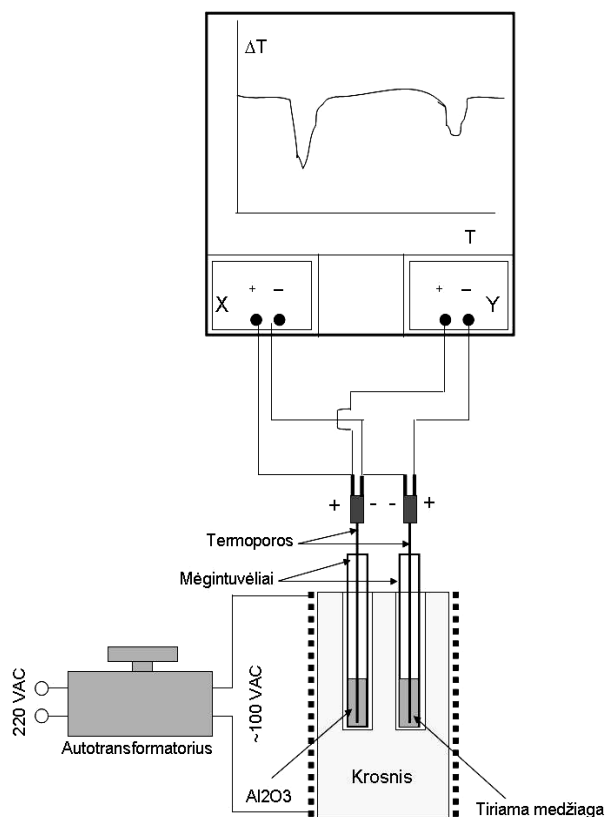
3. Diferencinė terminė kompleksų termochrominio fazinio virsmo analizė

Tyrimo trukmė: ~ 1,5 val

3.1. Diferencinės terminės analizės principai ir įranga

Diferencinės terminės analizės (DTA) principas: tiriamoji ir inertinė palyginamoji medžiagos kaitinamos vienodomis sąlygomis ir termoporomis matuojama jų temperatūrų skirtumo (ΔT) priklausomybė nuo temperatūros. Kol tiriamojoje medžiagoje nevyksta jokių fizinių ar cheminių pakitimų, $\Delta T = 0$. Jei prie tam tikros temperatūros prasideda egzoterminis ar endoterminis procesas (cheminis ar fizinis), tiriamosios medžiagos temperatūra tampa atitinkamai aukštesnė ar žemesnė už palyginamosios medžiagos temperatūrą ir stebimas teigiamas arba neigiamas temperatūros skirtumas (smailė). Tiriamosios ir palyginamosios medžiagų temperatūrų skirtumas matuojamas priklausomai nuo temperatūros palyginamoje medžiagoje, taip gaunant DTA kreivę.

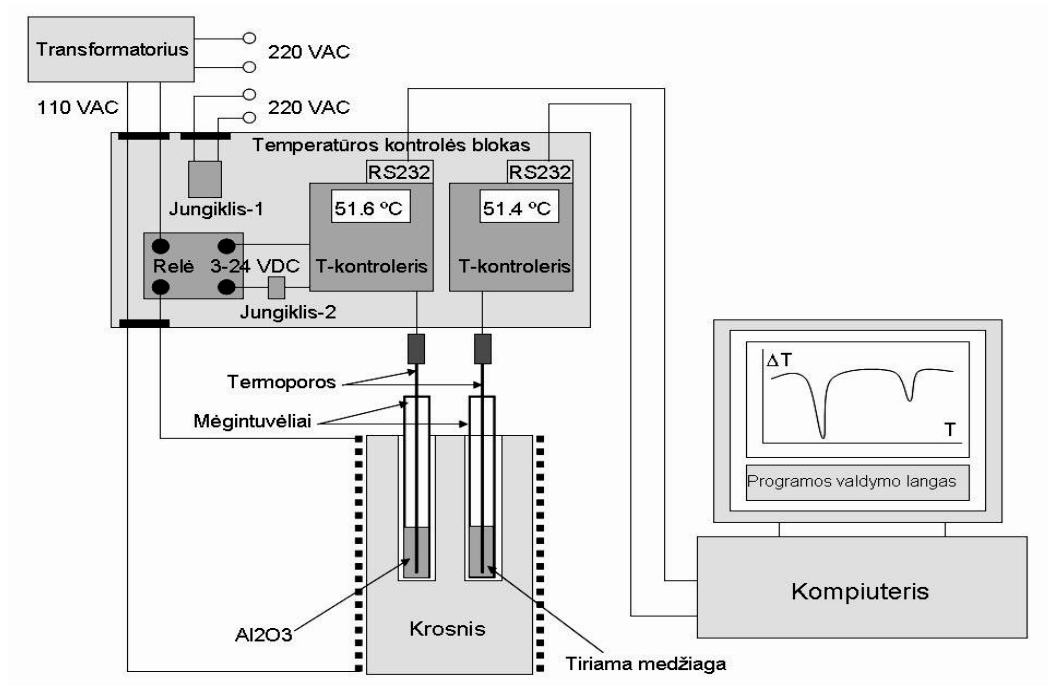
DTA įranga yra sudėtinga ir brangi. Tačiau didelio tikslumo nereikalaujančius DTA tyrimus galima atlikti ir su paprasta įranga. Paprasčiausiai DTA kreivę galima gauti, krosnyje abi medžiagas kaitinant nekontroliuojamu būdu, tiesiog paduodant tam tikrą įtampą krosnies kaitinimo elementui, o termoporų įtampas matuojant dvikoordinatiniu saviraščiu. Prie saviraščio x-so bloko kontaktų prijungiama termopora, esančios palyginamojoje medžiagoje, kontaktai, o prie y-o bloko kontaktų – vienos termoporos „+“ ir kitos termoporos „+“ galai. Tokiu atveju, saviraščio x-so blokas matuoja termopora, esančios palyginamojoje medžiagoje, įtampą, proporcingą temperatūrai. Saviraščio y-o blokas matuoja dviejų termoporų, esančių skirtingose medžiagose, įtampų skirtumą, proporcingą temperatūrų skirtumui. Principinė tokio matavimo schema pavaizduota 1 paveiksle. Tokio



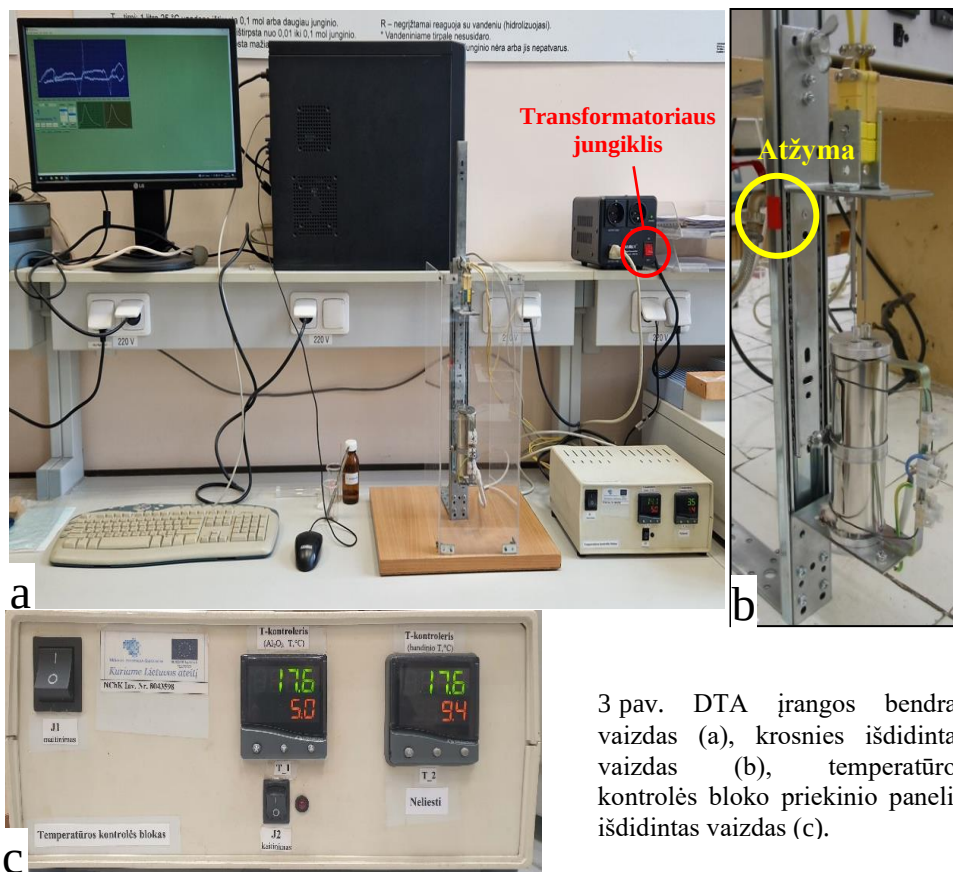
1 pav. DTA matavimo schema, panaudojant dvikoordinatį savirašį.

supaprastinto matavimo pagrindinis trūkumas – temperatūra kyla netolygiai, tad galimi DTA kreivės iškreipimai ir didelės virsmų temperatūrų nustatymo paklaidos.

Šiame darbe naudojama sudėtingesnė įranga. Krosnies kaitinimui naudojamas programuojamas temperatūros kontroleris, kuris valdo paduodamą krosniai įtampą ir kelia krosnies temperatūrą tam tikru vienodu greičiu, pagal užduotą programą, o matavimo duomenys surenkami ir apdorojami kompiuteriu.



2 pav. DTA matavimo schema, panaudojant temperatūros kontrolerius ir kompiuterį.



3 pav. DTA įrangos bendras vaizdas (a), krosnies išdėdintas vaizdas (b), temperatūros kontrolės bloko priekinio panelio išdėdintas vaizdas (c).

Darbe naudojamos matavimo įrangos schema pavaizduota 2 paveiksle, o visos įrangos fotografijos pateiktos 3 paveiksle. 2 paveiksle pavaizduotoje scheme matome keturias dalis:

- a) kaitinimo krosnis su įstatytais mėgintuvėliais su palyginamąja (Al_2O_3) ir tiriamąja medžiagomis, į kurias įleistos chromelio-aliumelio termoporos, prijungtos prie temperatūros kontrolierių;
- b) transformatorius, per kurį krosnies kaitinimo elementui paduodama kintama įtampa ($\sim 110 \text{ V}$);
- c) temperatūros kontrolės blokas;
- d) kompiuteris.

Temperatūros kontrolės bloke esantis kairysis temperatūros kontrolieris (T-kontrolieris) matuoja termoporos, esančios palyginamoje medžiagoje, įtampą ir savo displėjuje pateikia jai atitinkančią temperatūrą ($^{\circ}\text{C}$). Tuo pačiu šis kontrolieris reguliuoja krosnies temperatūros kilimą tam tikru greičiu pagal kontrolieriui užduotą programą (pvz., $300^{\circ}\text{C}/\text{val}$ arba $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Temperatūros reguliavimas vyksta tokiu būdu. Nuo transformatoriaus vienas laidas prie krosnies pajungtas tiesiogiai, o kitas – per kieto kūno relę. Temperatūros kontrolieris siunčia valdymo signalą ($3\text{--}24 \text{ V}$) išorinei kieto kūno relei ir ją atidarinėja pagal tam tikrą valdymo programą, kontroliuodamas temperatūros pokytį ir jos kilimo greitį. Tad srovė krosnies kaitinimo elementu teka, jį kaitindama, tik tada, kai kieto kūno relė atidaryta. Dešinysis T-kontrolieris matuoja tik termoporos, esančios tiriamojoje medžiagoje, įtampą ir savo displėjuje pateikia tai įtampai atitinkančią temperatūrą tiriamojoje medžiagoje ($^{\circ}\text{C}$). Abu temperatūros kontrolieriai turi RS232 jungtis, per kurias matuojamų temperatūrų reikšmės siunčiamos į kompiuterį. Grafinė LabView programa apdoroja duomenis ir pateikia juos grafiniame pavidale. X-o ašyje rodoma aliuminio oksido temperatūra, kuri atitinka krosnies temperatūrą. Y-o ašyje yra rodomas palyginamosios ir tiriamosios medžiagų temperatūrų skirtumas. Iš gautos DTA kreivės nustatomos cheminių ar fizinių virsmų tiriamojoje medžiagoje temperatūros.

3.2. Diferencinė terminė kompleksų analizė

a) Matavimo eiga

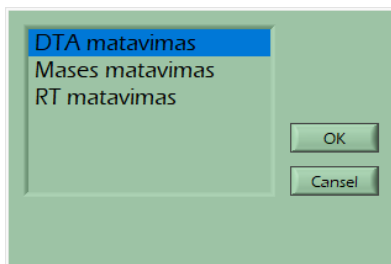
Įjungiamo temperatūros kontrolės bloką (jungiklis **J1**, bloko kairiame viršutiniame kampe), kad įšiltų temperatūros kontrolieriai. Maitinimo transformatoriaus jungiklis perjungimas į padėtį „I“.

Viename stikliniame mėgintuvėlyje jau yra įdėtas Al_2O_3 (apie 1/4 tūrio), o į kitą mėgintuvėlį įdedama tiriamoji medžiaga (apie 1/2 tūrio). Mėgintuvėliai įstatomi į krosnį, o apsauginiai vamzdeliai užmaunami ant termoporų. **Atsargiai!** Apsauginius vamzdelius reikia prilaikyti, kad jie nenukristų. Prilaikant termoporų laikiklį, atlaisvinamas termoporų aukštį fiksuojantis varžtas. Švelniai pasukinėjant mėgintuvėlius, termoporos esančios apsauginiuose vamzdeliuose užlydytais galais, nuleidžiamos iki raudonos atžymos (3 pav. b). Varžtas vėl užsukamas. Termoporos yra labai plonos ir lanksčios, o jų apsauginis vamzdelis labai trapus, tad jų nuleidimą reikia atlikti labai atsargiai, kad termoporos

nesusilankstytų ir vamzdelis nesudužtų. **Geriausia būtų paprašyti laboranto pagalbos atliekant šią procedūrą.**

b) Matavimo programos aprašymas

Jei dar nėra atidarytas, kompiuterio ekrane atidaromas matavimo programos langas (DTA matavimas). Ji yra ekrano darbalaukyje. Programa paleidžiama veikti. Jei atsiranda langas, kuriame galima pasirinkti, pasirenkamas DTA matavimas.



4 pav. Diferencinės terminės analizės metodo pasirinkimas.



5 pav. Matavimo programos vaizdas. Apibraukti lango elementai:

- klavišas „Start“.
- x ir y atidedamų pagrindiniame grafiko lange pasirinkimas.

(Time, sec – laikas, Al₂O₃_Temp – Al₂O₃ temperatūra, Band_Temp – bandinio temperatūra, AB_Diff – temperatūrų skirtumas)

Pasirinkus matavimo metodą, jei reikalinga, suderinamas pagrindinis programos matavimo langas (5 pav.). Paspaudus klavišą „Start“ programa paleidžiama veikti. Programos lange matome pagrindinį matavimo langą. Keičiant „X Chanel“ ir „Y Chanel“ parametrus galima keisti pagrindinio grafiko x ir y ašims priskirtus duomenis. Pavyzdžiui, jeigu reikia temperatūros skirtumo priklausomybės nuo Al_2O_3 temperatūros, pasirenkame „X Chanel“ – $\text{Al}_2\text{O}_3_Temp$, „Y Chanel“ – AB_Diff , o jeigu reikia Al_2O_3 temperatūros priklausomybės nuo laiko, pasirenkame „X Chanel“ – Time, sec, „Y Chanel“ – $\text{Al}_2\text{O}_3_Temp$.

Programos lange taip pat galima matyti du mažesnius pagalbinius grafinius matavimo langus. Paspaudus pelės kairiu klavišu du kartus ant pasirinkto mažesnio lango, galima sukeisti jį su didesniu langu vietomis - mažesnis grafiko langas pereina į didelio vietą, didesnis – į pasirinkto mažesnio vietą. Taip juos sukeičiant tarpusavyje ir kiekvienam parenkant x ir y ašių duomenis galima suderinti tai, kokias priklausomybes tuose grafikuose norime matyti. Bet kurį iš trijų langų galima išdidinti, todėl jų pavadinimai – „pagrindinis“, „pagalbinis“ yra sąlyginiai. Optimalu (bet nebūtina) mažesniuose languose nustatyti, kad juose matytųsi temperatūrų priklausomybės nuo laiko, o pagrindiniame grafiko lange - temperatūros skirtumo priklausomybė nuo Al_2O_3 temperatūros. Įsitikinus, kad programa veikia tinkamai, išvalomas pagrindinis programos langas paspaudus klavišą „Clear Graph“.

Temperatūros kontrolės bloko **kairiame T-kontroleryje** yra įvesti krosnies valdymo programos parametrai. Programoje yra 4 etapai: krosnies kaitinimas tam tikru greičiu ($100\text{ }^\circ\text{C/val.}$) iki užduotos temperatūros ($35\text{ }^\circ\text{C}$), krosnies kaitinimas tam tikru greičiu ($300\text{ }^\circ\text{C/val.}$) iki užduotos temperatūros ($100\text{ }^\circ\text{C}$), užduotos temperatūros ($100\text{ }^\circ\text{C}$) palaikymas tam tikrą laiką (3 min) ir krosnies aušinimas tuo pačiu greičiu ($300\text{ }^\circ\text{C/val.}$). Iš tikrųjų šie parametrai jau bus įvesti laboranto, beliks tik paleisti programą veikti. Programa T-kontroleryje paleidžiama veikti seka, nurodyta priedo 1 lentelėje. Atlikus paskutinį etapą, programa pradeda veikti. **Iškart, nedelsiant, nuspaudžiamas jungiklis „J2“** ir krosnis pradeda kaisti.

Išmatavus DTA kreivę (krosnies kaitimo ir aušimo metu iki $25\text{ }^\circ\text{C}$), t. y., gavus visas reikiamas smailės, **rezultatai parodomi dėstytojui**. Matavimo programa kompiuteryje sustabdoma klavišu „Stop“ (kuris yra matavimo programos lango apačioje, kairėje pusėje). Temperatūros kontrolės bloke išjungiamas jungiklis „J2“. Po to kairiame T-kontroleryje sustabdomas krosnies kaitinimo programos veikimas. Tai padaroma seka, nurodyta priedo 2 lentelėje.

Matavimo duomenys išsaugomi (File/Save as..) direktorijoje D/Work/Duomenys/*metai*/DTA/*vardas pavarde.xls* kaip Excel failas. Patikriname, ar tikrai failas išsaugotas nurodytoje direktorijoje. Išsaugoti matavimo duomenys išsisiunčiami sau į elektroninį paštą. Gretimame kompiuteryje (prie kurio prijungtas spausdintuvas) duomenys atidaromi su Excel arba Origin programa, padaromas DTA grafikas, atspausdinamas ir duodamas pasirašyti laborantui. Tai bus „originalus“ grafikas, kurį būtinai reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu.

Baigus darbą, temperatūros kontrolės bloke išjungiamas jungiklis „J1” ir išjungiamas transformatorius perjungiant jungiklio padėtį į „0”. Termoporos iškeliamos pilnai iš mėgintuvėlių ir jų laikiklis užfiksuojamas prisukant fiksavimo varžtą. Mėgintuvėlis su išsilydžiusiu vario kompleksu gali būti prikibęs prie termoporos apsauginio vamzdelio. Norint medžiagą atskirti nuo vamzdelio, mėgintuvėlis atsargiai pašildomas žiebtuvėliu, kol kompleksas išsilydys. Atskirtas apsauginis vamzdelis labai atsargiai nuvalomas etanoliu suvilgyta vata ir padedamas į stiklinėlę. Jeigu keliant termoporas lieka prilipęs mėgintuvėlis su tiriamąja medžiaga, tai apsauginis vamzdelis greičiausiai buvo pažeistas. Tokiu atveju, prašykite laboranto pagalbos, kad būtų pakeistas apsauginis vamzdelis.

Mėgintuvėlis valomas jį pašildant virš elektrinės plytelės. Iš mėgintuvėlio, įpylus šiek tiek distiliuoto vandens, atsargiai, metalinės vielytės pagalba (ją rasite prie DTA prietaiso), išvalomi medžiagos likučiai. Švarus mėgintuvėlis praplaunamas acetonu, išdžiovinamas virš elektrinės plytelės ir padedamas atgal į stiklinėlę.

Išsaugoti matavimo duomenys nusikopijuojami į asmeninę laikmeną (pvz. išsisiunčiami sau elektroniniu paštu), kad namuose būtų galima pasidaryti DTA grafiką ir tiksliau paskaičiuoti virsmų temperatūras, kurios turės būti pateiktos darbo aprašyme.

Gautieji rezultatai palyginami tarpusavyje, paaiškinami ir padaromos išvados.

4. Klausimų temos darbo gynimui

Faziniai virsmai ir jų klasifikacija.

Diferencinė terminė analizė ir termogravimetrinė analizė: principai ir taikymas.

Termoporos, jų veikimo principai ir svarbiausios charakteristikos. Kiti temperatūros jutikliai.

Darbe naudojama aparatūra, jos veikimo principai.

5. Literatūra

1. S. Choi, J. A. Larrabee. Thermochromic tetrachlorocuprate(II), J. Chem. Educ., 1989, V. 66, N 9, p.774.
2. M. J. M. Van Oort. Preparation of a Simple Thermochromic Solid. J. Chem. Educ., 1988, V. 65, p.84.
3. Ch. Changyun, Zh. Zhihua, Zh. Yiming, D. Jiangyan. Solid-State Synthesis of a Thermochromic Compound, J. Chem. Educ., 2000, V. 77, N 9, p.1206.
4. G. Brauer. Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 1975, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (6 tomų vertimas į rusų kalbą, 1985, Mir, Maskva).
5. A. R. West. Solid State Chemistry and its Applications, 1984, John Wiley and Sons, Chichester-Singapore.
6. A. R. West. Solid State Chemistry and its Applications, 1984, John Wiley and Sons, Chichester-Singapore (2 tomų vertimas į rusų kalbą, 1988, Mir, Maskva).

Priedas (Krosnies kaitinimo programos paleidimo/sustabdymo seka **T-kontroleryje**)

Lentelė 1. Krosnies kaitinimo programos paleidimo seka **T-kontroleryje** (Programa 1).

Spaudžiami mygtukai	Ekrane pasirodo
▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes (įeinama į meniu)	tunE oFF
▼ (surandamas programos lygis)	LEUL 1
*, jį laikydami paspaudžiame vieną kartą ▼ (surandamas P programos lygis)	LEUL P
▲ (Pasirenkama programa)	ProG 1
Dar karta ▲	run oFF
*, jį laikydami paspaudžiame vieną kartą ▲ (programa paleidžiama veikti)	run on
▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes (Išeinama iš meniu, pradeda kilti temperatūra)	Viršutiniame ekrane pakaitomis mirksi užrašas “SPr“ ir temperatūros reikšmė

Lentelė 2. Krosnies kaitinimo programos sustabdymo seka **T-kontroleryje**.

Spaudžiami mygtukai	Ekrane pasirodo
▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	tunE oFF
▼	LEUL 1
*, jį laikydami paspaudžiame vieną kartą ▼	LEUL P
▲ ir dar karta ▲	run on
*, jį laikydami paspaudžiame vieną kartą ▼ (programa sustabdoma)	run oFF
▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	Viršutiniame ekrane matosi temperatūros reikšmė

3. Heteropolivolframato sintezė ir jo oksidacijos-redukcijos reakcijų kinetikos tyrimas

Įvadas

Heteropolimolibdatai ir heteropolivoframatai naudojami kaip katalizatoriai įvairiose reakcijose, kaip O_2 nešėjai, antivirusiniai preparatai ir pan. Nors jų struktūra bei savybės šiuo metu jau neblogai ištirtos, daugeliui chemikų šie junginiai vis dar atrodo egzotiški, kadangi, išskyrus keletą pritaikymų analizinėje chemijoje, su heteropolijonais laboratorinėje praktikoje susiduriama gana retai.

Šio darbo tikslas yra susintetinti $K_5CoW_{12}O_{40}$ ir spektrometriniu būdu ištirti jo oksidacijos-redukcijos reakcijos su rodanido jonais kinetiką, t. y. nustatyti reakcijos laipsnius oksidatoriaus ir reduktoriaus atžvilgiu bei reakcijos greičio konstantą.

Darbo aprašymas

1. $K_5CoW_{12}O_{40} \cdot 20 H_2O$ sintezė

4,95 g (0,015 mol) $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ištirpinama 10 ml vandens. Tirpalas parūgštinamas ledine acto rūgštimi (apie 0,75 ml) iki $pH=6,5-7,5$ (pagal indikatorinį popierėlį).

Kitoje stiklinėlėje silpnai (30-50 °C) šildant 0,63 g (0,0025 mol) $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ yra ištirpinama 4 ml vandens, parūgštinto vienu lašu ledinės acto rūgšties.

Na_2WO_4 tirpalas pašildomas beveik iki virimo (kol pasirodo vienas kitas burbuliukas) ir į jį iš karto supilamas visas kobalto acetato tirpalas (maišant). Mišinys atsargiai pavirinamas apie 10 min ir į verdantį tirpalą pridedama 3,25 g KCl. Gautasis tirpalas ataušinamas iki kambario temperatūros, o gautos nuosėdos atskiriamos filtruojant per Biuchnerio piltuvą. Stiklinėlėje likusioms nuosėdoms suplauti į piltuvą panaudojamas filtratas. Gautos drėgnos nuosėdos nusauginamos rankšluostiniu popieriumi.

Reakcijos produktas (apie 6,25 g) supilamas į 10 ml 2M H_2SO_4 tirpalą ir kelias minutes pašildomas. Neištirpęs likutis nufiltruojamas. Tirpale esantys $CoW_{12}O_{40}^{6-}$ jonai oksiduojami kalio persulfatu. Tam tikslui, tirpalas pašildomas iki virimo ir, nuolat maišant, pridedamos nedidelės (apie 0,25 g) kieto $K_2S_2O_8$ porcijos tol, kol tirpalas tampa gintarinės spalvos (viso gali reikėti iki 1,65 g $K_2S_2O_8$). Jeigu sudėjus visą kalio peroksodisulfatą mišinio spalva yra vis dar tamsi, į tirpalą įpilama 0,5-1 mL distiliuoto vandens. Persulfato pertekliaus suardymui tirpalas šildomas dar 5 min. Gautasis tirpalas atšaldomas ledo vonioje. Susidarę $K_5CoW_{12}O_{40} \cdot 20 H_2O$ kristalai nufiltruojami per Biuchnerio piltuvą ir praplaunami 2-3 ml dietilo eteriu. Baigus filtravimo procedūrą, medžiaga gerai nusauginama rankšluostiniu popieriumi ir sudedama į plastikinį indelį.

2. Oksidacijos - redukcijos reakcijos kinetikos tyrimas

Tiriant reakciją tarp oksidatoriaus $\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ ir reduktoriaus SCN^- , oksidatoriaus jonų koncentracijos kitimo priklausomybė nuo pradinės reduktoriaus jonų koncentracijos, stebima spektrofotometru ($\lambda_{\text{max}} \approx 380\div 395 \text{ nm}$). Dėl liekamosios absorbcijos (A_{∞} , kai $t=\infty$) skaičiavimuose naudojamas skirtumas $A-A_{\infty}$.

Oksidatoriaus tirpalo paruošimas:

Paruošiamas 50 ml $2\cdot 10^{-3} \text{ M}$ $\text{K}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$ oksidatoriaus vandeninis tirpalas.

Reduktorius tirpalų paruošimas:

Paruošiami keturi skirtingos reduktoriaus (rodanido) jonų koncentracijos tirpalai po 25 ml:

1. $2\cdot 10^{-2} \text{ M}$ koncentracijos tirpalas ruošiamas 25 ml matavimo kolboje praskiedimo būdu iš 0,1 M KSCN tirpalo papildomai pridedant 10 ml 2,5 M NaNO_3 tirpalo ir skiedžiant dist. H_2O iki bendro 25 ml tūrio.
2. $3\cdot 10^{-2} \text{ M}$ koncentracijos tirpalas ruošiamas 25 ml matavimo kolboje praskiedimo būdu iš 0,1 M KSCN tirpalo papildomai pridedant 10 ml 2,5 M NaNO_3 tirpalo ir skiedžiant dist. H_2O iki bendro 25 ml tūrio.
3. $4\cdot 10^{-2} \text{ M}$ koncentracijos tirpalas ruošiamas 25 ml matavimo kolboje praskiedimo būdu iš 0,1 M KSCN tirpalo papildomai pridedant 10 ml 2,5 M NaNO_3 tirpalo ir skiedžiant dist. H_2O iki bendro 25 ml tūrio.
4. $5\cdot 10^{-2} \text{ M}$ koncentracijos tirpalas ruošiamas 25 ml matavimo kolboje praskiedimo būdu iš 0,1 M KSCN tirpalo papildomai pridedant 10 ml 2,5 M NaNO_3 tirpalo ir skiedžiant dist. H_2O iki bendro 25 ml tūrio.

Spektrometrinis tyrimas:

Tyrimo trukmė: ~ 70-80 min

Prieš atliekant spektrometrinius tyrimus būtina įsitikinti, kad kiuvetės yra tinkamos naudoti tyrimui. Tam, pirmiausiai spektrometru užrašomas vanduo-vanduo absorbcijos spektras (tiek tiriamoji, tiek palyginamoji kiuvetė užpildoma distiliuotu vandeniu) 350-750 nm srityje. Jeigu gautajame spektre yra matoma netiesinė priklausomybė, pakeiskite arba išplaukite kiuvetes ir tuomet pakartokite tyrimą (esant reikalui, kreipkitės į laborantą arba dėstytoją).

Pastaba: kiuvetės imamos už kiuvetės briaunų. Sienelių, per kurias vyksta optinis matavimas, pirštais liesti negalima. Palietus sieneles pirštais, matavimų atlikti nebegalima ir būtina informuoti laborantus bei jas nuvalyti. Spektrometro optinė celė (kurioje talpinami mėginiai) turi būti laikoma uždaryta. Ji atidaroma tik įdedant/išimant mėginį. Prieš kiekvieną pasiruošto tirpalo matavimą

rekomenduojama tiriamojo tirpalo kiuvetę, praplauti distiliuotu vandeniu ir nedideliu kiekiu (iki 1 ml) tiriamuoju tirpalu ir tik tuomet ją užpildyti matavimui.

Pradžioje, sumaišius stiklinėlėje **po 2 ml oksidatoriaus tirpalo ir vandens (norint turėti vienodą pradinę oksidatoriaus koncentraciją visuose kinetikos tyrimo matavimuose)** ir supylus į 1 cm kiuvetę, spektrofotometru užrašomas oksidatoriaus absorbcijos spektras 350÷750 nm srityje, palyginamuoju tirpalu naudojant vandenį. Iš gautųjų duomenų nustatomas absorbcijos maksimumas ir jį atitinkantis bangos ilgis (orientacinis bangos ilgis apie 380÷395 nm. Nustatyta absorbcijos reikšmė turi būti apie 0,5÷1,5. Jei absorbcija yra mažesnė arba didesnė, paruošiamas, atitinkamai, didesnės arba mažesnės koncentracijos oksidatoriaus tirpalas. Reduktorius koncentracijos nėra keičiamos.

Prieš atliekant tolimesnius absorbcijos priklausomybės nuo laiko tyrimus, pasiruošiamas 2 ml oksidatoriaus ir 2 ml didžiausios koncentracijos reduktoriaus tirpalas, kuris iki matavimų pabaigos paliekamas stovėti ant palangės. Šis tirpalas bus panaudojamas liekamosios absorbcijos (A_{∞}) nustatymui.

Toliau į stiklinėlę su **2 ml oksidatoriaus tirpalo įpilama 2 ml reduktoriaus mažiausios koncentracijos tirpalo ir greitai sumaišoma ir tuo pat metu pradedamas matuoti laikas nuo reakcijos pradžios, nes pradėjo vykti reakcija.** Tirpalas perpilamas į 1 cm kiuvetę, kuri įstatoma į spektrofotometrą. Praėjus tam tikram pasirinktam laikui (1÷3 min.), pradedama brėžti **absorbcijos priklausomybė nuo laiko prie fiksuoto bangos ilgio ($\lambda_{\max}$)**. Visų tirpalų adsorbcijos priklausomybės nuo laiko matavimai turi būti pradedami (paspaudžiant “Start” mygtuką) **praėjus tai pačiai laiko trukmei** nuo tirpalų sumaišymo momento (reakcijos pradžios). Tokie pat matavimai atliekami, panaudojant vis didesnės koncentracijos reduktoriaus tirpalus. Kiekvienas matavimas vyksta 10 min.

A_{∞} reikšmei nustatyti, pradžioje pasiruoštas (2 ml oksidatoriaus ir 2 ml didžiausios koncentracijos reduktoriaus) tirpalas, kuris buvo paliktas stovėti ant palangės, supilamas į 1 cm kiuvetę ir pamatuojama jo absorbcija. Tam tikslui spektrofotometras vėl perjungiamas į bangų ilgių skleidimo režimą ir užrašomas redukuotos formos absorbcijos spektras 350-750 nm srityje (**absorbcijos priklausomybė nuo bangos ilgio**).

Iš gautų duomenų, remiantis pagrindine kinetine lygtimi (1), apskaičiuojami reakcijos laipsniai pagal oksidatorių (m) ir reduktorių (n) bei reakcijos greičio konstanta k:

$$-\frac{dc_{[CoW_{12}O_{40}]^{5-}}}{dt} = k \times c_{SCN-}^n \times c_{[CoW_{12}O_{40}]^{5-}}^m \quad (1)$$

Kadangi reduktoriaus koncentracija visuose keturiuose bandymuose yra žymiai didesnė negu oksidatoriaus, galima laikyti, kad ji reakcijos metu nekinta. Tokiu atveju, grafiškai nustatant m reikšmę kinetinėje lygtyje, brėžiamos įvairių oksidatoriaus koncentracijos funkcijų (pvz., c, ln(c), c^{-1}) priklausomybės nuo laiko. Kai reakcijos eiga sekama spektrometriškai, vietoje koncentracijų naudojamos joms proporcingos absorbcijos reikšmės $A-A_{\infty}$. Gautos tiesinės priklausomybės koordinatėse $(A-A_{\infty}) - t$, $\ln(A-A_{\infty}) - t$ arba $(A-A_{\infty})^{-1} - t$ atitinkamai atspindi m reikšmę 0, 1 arba 2, o

tiesių nuolinkiai yra lygūs $k' = k \cdot c_{\text{SCN}}^n$ reikšmėms. Toliau brėžiama k' - c_{SCN} priklausomybė. Gauta tiesinė priklausomybė rodo, kad $n=1$, o tiesės nuolinkis atitinka k reikšmę. Apskaičiuojama k reikšmė ir jos matavimo vienetai.

Detalus darbo su spektrometru aprašymas yra prie spektrometro.

Gautieji rezultatai palyginami tarpusavyje, paaiškinami ir padaromos išvados.

3. Klausimų temos darbo gynimui

Izopoli- ir heteropoli-rūgštys bei jų druskos.

Absorbacija.

Cheminių reakcijų greitis.

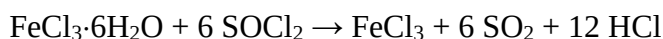
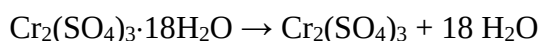
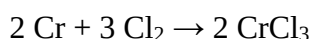
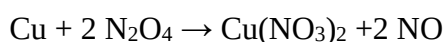
4. Literatūra

1. F. Walmsley. Synthesis of a heteropolytungstate and its use in outer-sphere redox kinetics, J. Chem. Educ., 1992, V. 69, N 11, p. 936.
2. P.B. Saxena, Inorganic Polymers. 2007: Discovery Publishing House.

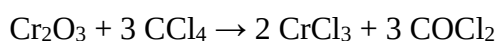
4. Bevandenio chromo chlorido sintezė

Įvadas

Bevandenės pereinamųjų metalų druskos pasižymi polinkiu sugerti vandenį ir sudaryti kristalohidratus. Dėl sunkumų, susijusių su šių druskų išsaugojimu ilgesnį laiką bevandenėje formoje, jos dažniausiai ir parduodamos kristalohidratų formoje. Daugeliu atveju akvakompleksai yra tinkami reagentai, pvz., reakcijose, vykdomose vandeninėje terpėje. Tačiau, kai reikalinga visiškai bevandenė terpė, kristalohidratų panaudojimas yra neįmanomas. Tokiu atveju bevandenė druska gaminama laboratorijoje, ją sintetinant arba dehidratuojant kristalohidratą. Sintezė paprastai atliekama nevandeninėje terpėje arba vykdant reakciją tarp kietos medžiagos ir sausų dujų. Kristalohidratai gali būti dehidratuojami kaitinant arba, jeigu šis būdas netinka dėl vykstančių pašalinių reakcijų, kristalohidratai gali būti veikiami medžiaga, kuri turi didesnę polinkį reaguoti su vandeniu, negu metalo katijonas. Pvz., bevandeniams pereinamųjų metalų chloridams gauti plačiai naudojama reakcija su šviežiai nudistiliuotu tionilo chloridu sausoje azoto atmosferoje. Minėtus būdus galima iliustruoti reakcijų lygtimis:



Bevandenis CrCl_3 gali būti sintetinamas tokiu būdu:



Pirmoje stadijoje amonio bichromatas yra suberiamas į porcelianinę lėkštelę ir atsargiai šildomas dujiniu degikliu, kol prasideda skilimo reakcija. Susidaręs Cr_2O_3 plaunamas karštu vandeniu, vėliau, praplaunamas keletą kartų šaltu vandeniu, dekantuojuant nuosėdas. Gautieji Cr_2O_3 milteliai išdžiovinami.

Antroje stadijoje CCl_4 garai nešami azoto dujomis virš įkaitinto Cr_2O_3 . Reakcijoje susidaręs CrCl_3 garų formoje nunešamas toliau į truputį šaltesnę sritį, kur kondensuojasi, susidarant gražiems, dažniausiai žvynelių formos, purpuriniams kristalams. Bevandenis CrCl_3 , gaunamas šių reakcijų metu, yra pakankamai inertiškas vandens atžvilgiu. Tačiau, jeigu jame yra Cr(II) junginių priemaišų, Cr^{3+} jonų hidratacija katalizuojama susidariusiais $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ jonais. Tokiu atveju CrCl_3 lengvai ištirpsta vandenyje, susidarant $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ir $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Šio darbo tikslas yra susintetinti ir ištirti bevandenį CrCl_3 .

Darbo aprašymas

Jeigu nėra susintetinto Cr_2O_3 (klausti laboranto), pirmiausiai atliekama jo sintezė.

1. Cr_2O_3 sintezė

2 g amonio bichromato suberiama į porcelianinę lėkštelę ir atsargiai šildomi dujiniu degikliu, kol prasideda skilimo reakcija. Susidaręs Cr_2O_3 plaunamas karštu vandeniu, po to - keletą kartų šaltu vandeniu, nudekantuoju nuosėdas. Gautieji Cr_2O_3 milteliai džiovinami džiovavimo spintoje maždaug $90\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 2 val. Apskaičiuojama reakcijos išeiga.

2. CrCl_3 sintezė

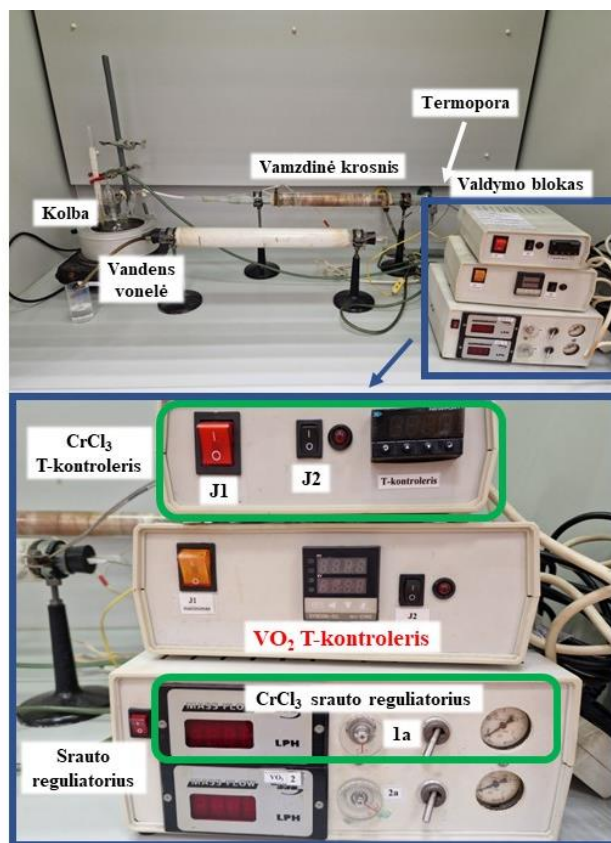
Priklausomai nuo CrCl_3 sintezės temperatūros, galima gauti skirtingą pagrindinio produkto išeigą ir įvairias pašalines medžiagas. Optimali CrCl_3 sintezei yra temperatūra $650\text{--}735\text{ }^\circ\text{C}$. Sintezės eigai taip pat turi įtakos azoto srauto, nešančio CCl_4 , dydis bei CCl_4 garų koncentracija jame.

Darbe naudojama įranga pateikta 1 paveiksle.

Temperatūros kontrolės bloką įjungiamo į tinklą (jungiklis 1 (**J1**)), kad jis įkaistų.

Į kvarcinę vamzdinę krosnį, ištraukus termoporą ir kamštį, įkišamas mažesnis kvarco vamzdis su 0,5 g Cr_2O_3 viename jo gale, taip, kad Cr_2O_3 būtų apie krosnies vidurį. Vėl įstatome kamštį ir termoporą. Patikriname, žiūrėdami pro antrą krosnies vamzdžio galą, kad termopora būtų apytikriai vamzdžio centre. Prie krosnies kvarcinio vamzdžio per šlifinį sujungimą prijungiame trigurklę kolbą ir paleidžiame reikiamą (apie 0,1 l/min, klausti laboranto) azoto dujų srautą. Temperatūros kontrolės bloke esančiame temperatūros kontroleryje (T-kontroleris) įvedame $650\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrą (žiūr. prietaiso aprašymą) ir įjungiamo bloko jungiklį 2 (**J2**). Krosnis pradeda kaisti. Įjungiamo vandens vonelės kaitinimą, kad ji pasiektų reikiamą temperatūrą.

Krosnies temperatūrai pasiekus $650\text{ }^\circ\text{C}$ ir jai nusistovėjus, į trigurklę kolbą greitai įpilama 100 ml CCl_4 ir ji vėl užkemšama. Kolba su CCl_4 šildoma vandens vonioje esant $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$. Leidžiant azoto dujas per CCl_4 , susidaro CCl_4 garai, kurie yra nešami į krosnį virš Cr_2O_3 ir išeina pro kitą krosnies vamzdžio galą kartu su dujiniais reakcijos produktais. Reakcija vykdoma 2 valandas. Po to krosnies kaitinimas išjungiamas (jungiklis 2 (**J2**)) ir, vis dar leidžiant azoto dujų srautą, sistema ataušinama iki $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$. Po to sustabdomas azoto srautas ir aušinama kol temperatūra nukris žemiau $50\text{ }^\circ\text{C}$. Tada vidinis vamzdis



1 pav. Darbe naudojama įranga.

išimamas. Tam tikroje vamzdžio zonoje susikaupę purpuriniai CrCl_3 kristalai surenkami išgramdant ir supilami į uždaromą indelį. Apskaičiuojama CrCl_3 išeiga, išmatuojamas nugaravusio CCl_4 kiekis. Likęs CCl_4 supilamas į „ CCl_4 panaudotas“ butelį, esantį darbo spintelėje. Aprašoma susidariusių miltelių išvaizda.

Kiti susidarę pašaliniai produktai, pasiskirstę įvairiose vamzdžio zonose, toliau nebus naudojami, tad vamzdis išvalomas su šepetėliu, indų plovikliu ir vandeniu.

3. CrCl_3 tyrimai

3.1. Magnetinio jautrio matavimas

Tyrimo trukmė: ~ 20-30 min

Išmatuojamas susintetinto CrCl_3 magnetinis jautris ir paskaičiuojamas chromo nesuporuotų elektronų skaičius junginyje (žiūrėti darbo „Pereinamųjų elementų junginių magnetinių savybių tyrimas“ aprašymą).

3.2. Rentgeno spindulių difrakcinė (XRD) analizė

Tyrimo trukmė: mėginio paruošimas ~20 min; matavimas ~ 10 min; analizė ~ 15 min

Gautieji CrCl_3 milteliai susmulkinami grūstuvėje ir sudedami į plastikinį indelį. Jeigu turimos medžiagos masė yra ~0,5 g, tuomet rekomenduojama XRD matavimui paruošti CrCl_3 tabletę (žiūrėkite video „Preso naudojimosi instrukcija“: <https://youtu.be/0aWuJT15R4A> ir „XRD mėginio paruošimas“ → „I dalis. Tyrimo objektas – tabletė“ (nuo 0:12 iki 2:04): <https://youtu.be/QObNOIT94h0?t=11>). Jeigu medžiagos yra <0,5 g, tuomet mėginį rekomenduojama ruošti ant stiklinio padėklo su įdubimu (žiūrėkite video „XRD mėginio paruošimas“ → „III dalis. Tyrimo objektas - mažas kiekis miltelių“ (nuo 3:46 iki 7:21): <https://youtu.be/QObNOIT94h0?t=225>), o jei medžiagos yra >1 g, rekomenduojama ruošti mėginį ant mėginio laikiklio skirtu milteliams (žiūrėkite video „XRD mėginio paruošimas“ → „IV dalis. Tyrimo objektas - didelis kiekis miltelių“ (nuo 7:21 iki 10:58): <https://youtu.be/QObNOIT94h0?t=438>). Užrašoma rentgeno spindulių difraktograma (žiūrėkite video „XRD Rigaku MiniFlex II naudojimosi instrukcija“: <https://youtu.be/407yiYwVaug>).

Atliekama fazinė analizė (žiūrėkite video „ CrCl_3 rentgeno spindulių difraktogramos (XRD) analizė“: <https://youtu.be/-lAFIGRGX30>). Atsispausdinami gautieji tyrimo rezultatai (susintetinto CrCl_3 miltelių difraktograma ir iš duomenų bazės priskirtų fazių PDF kortelių pirmieji puslapiai) ir duodami pasirašyti laborantui arba dėstytojui. Visi atspausdinti rezultatai pridedami prie darbo aprašymo.

Aprašomi gautieji rezultatai ir išvados.

4. Klausimų temos darbo gynimui

Naudojama įranga, darbo eiga, gaunami produktai.

Magnetinės medžiagų savybės.

Kristalografijos pagrindai (Milerio indeksai, gardelės parametrai ir pan.).

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė.

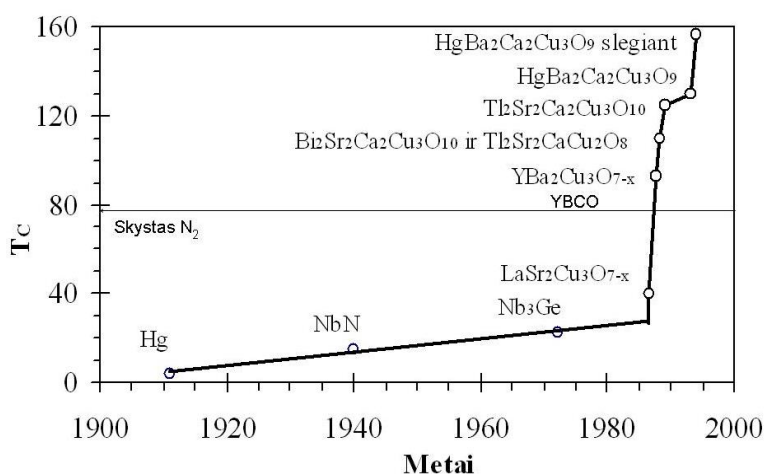
5. Literatūra

1. R.J. Angelici. Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry. 2nd edition.: Saunders: Philadelphia, 1977.
2. C. Stevenson, R. Rudman. High-temperature synthesis of anhydrous CrCl_3 and the thermally controlled formation of C_6Cl_6 and C_2Cl_6 , J. Chem. Educ., 1994, V. 71, N 8, 704
3. A.R. West. Basic Solid State Chemistry, 2000, John Wiley and Sons, Chichester-New York-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto.
4. A.R. West. Solid State Chemistry and its Applications, 1984, John Wiley and Sons, Chichester-Singapore (arba 2 tomų vertimas į rusų kalbą, 1988, Mir, Maskva).

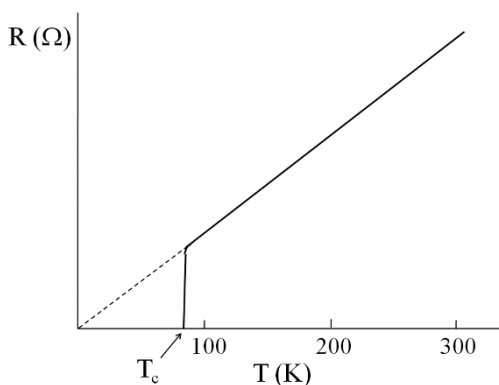
5. Aukštatemperatūrio superlaidininko $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sintezė ir tyrimas

Įvadas

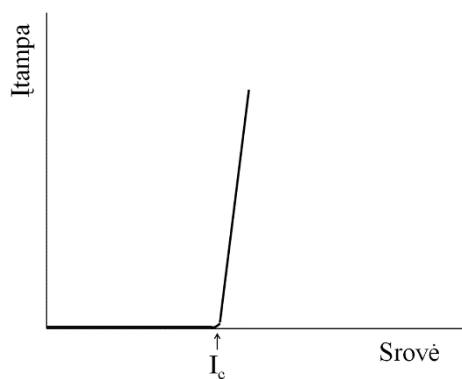
Daugelis metalų, ataušintų iki artimos skysto helio temperatūros (~ 4 K), pereina į superlaidų būvį, t.y. netenka varžos. Superlaidumo reiškiny s pirmą kartą buvo užfiksuotas gyvsidabryje, 1911 m. Onesui (H. K. Onnes) suskystinus helį. Vėliau buvo atrasta daug superlaidžių lydinių, kurių krizinė temperatūra (T_c) yra net didesnė nei 20 K (pvz.: Nb_3AlGe - 20,7 K, NbGe - 23,2 K). 1986 m. atrastas superlaidumas varį turinčiose oksidinėse sistemose, o 1987 m. pavyko susintetinti taip vadinamus aukštatemperatūrinius superlaidininkus (ATS), kurių T_c viršijo skysto azoto temperatūrą (77 K): $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) – 94 K, vėliau $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ – 110 K, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ – 126 K ir kitus. Aukščiausios krizinės temperatūros nustatytos gyvsidabrij turinčiuose keraminiuose superlaidininkuose (1 pav.). Šiuo metu šie superlaidininkai, ypač YBCO, sintetinami įvairiose formose: keramika, plėvelės, monokristalai, viela, kompozitinės medžiagos. Jų panaudojimo galimybės didžiulės: energijos generavimo, perdavimo ir saugojimo technikoje; galingi elektromagnetai ir motorai; elektromagnetinių laukų ekranai; elektronikoje ir skaičiavimo technikoje, superlaidūs elementarių dalelių greitintuvai;



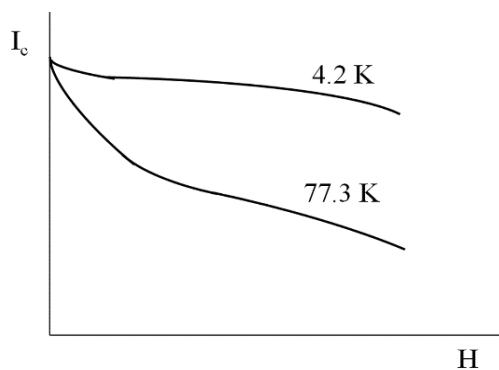
1 pav. Superlaidininkų krizinės temperatūros T_c augimas



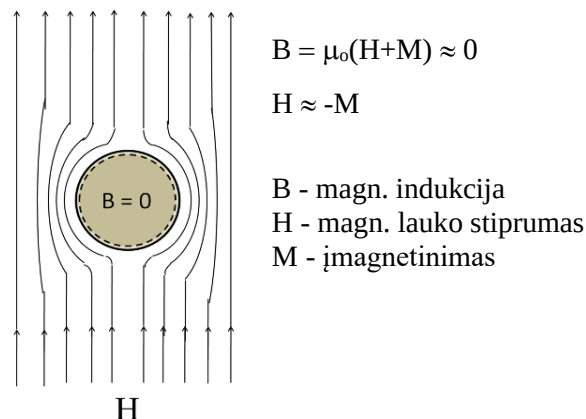
2 pav. Krizinė temperatūra (T_c), kurioje medžiaga netenka varžos ir jau yra superlaidžiamame būvyje. Visas virsmo į superlaidų būvį plotis (ΔT_c) išreiškiamas kaip virsmo pradžios ir pabaigos temperatūrų skirtumas.



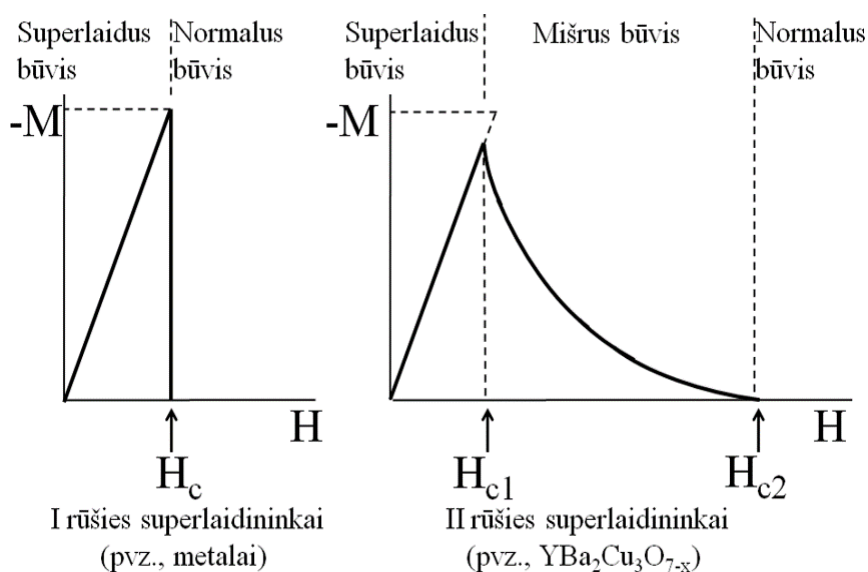
3 pav. Krizinė srovė (I_c), kuri suardo superlaidų būvį. Šiuo metu plonose plėvelėse pasiekiami dideli srovės tankiai (~ 5 MA/cm², 77 K), masyvioje keramikoje mažesni (~ 10 kA/cm², 77 K).



4 pav. Krizinio srovės tankio priklausomybė nuo magnetinio lauko stiprumo.



5 pav. Idealus diamagnetizmas, t.y. magnetinio lauko jėgos linijos praktiškai visiškai išstumiamos iš medžiagos, esančios superlaidžiam būvyje, dėl ko pavyzdys levituoja magnetiniame lauke.



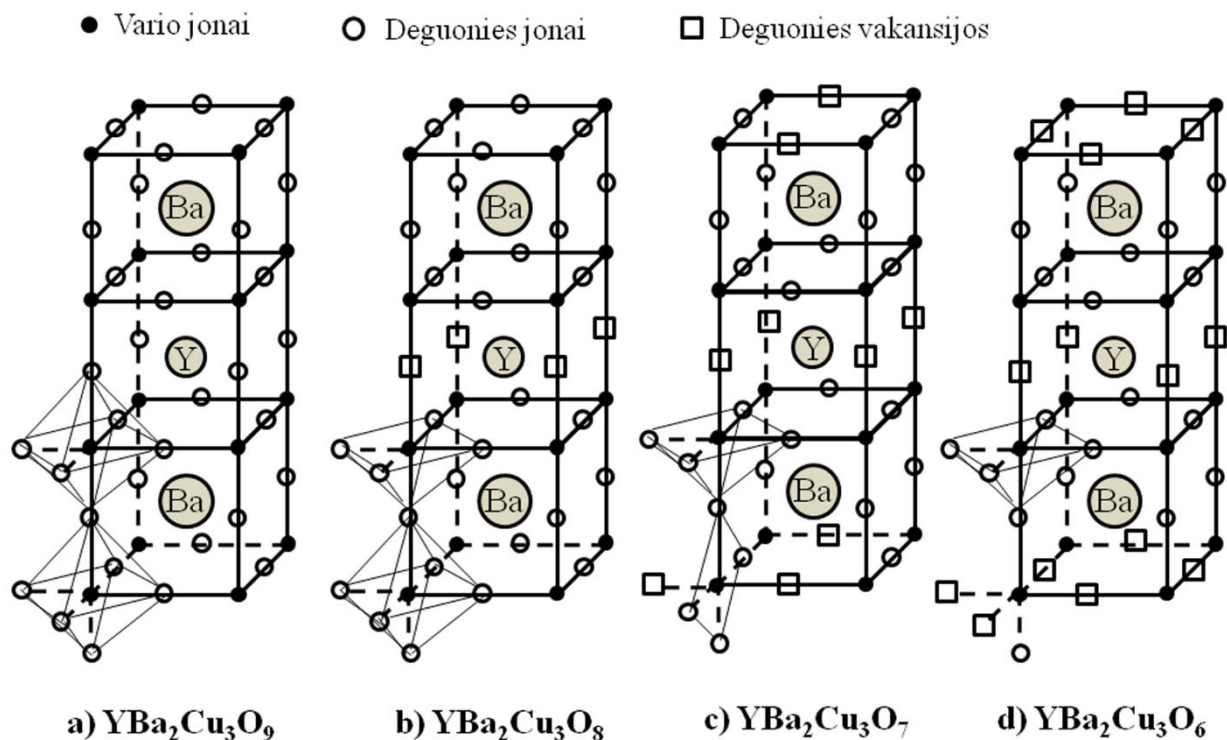
6 pav. Krizinis magnetinis laukas (H_c), kuris suardo superlaidų būvį

medicinoje (superlaidūs tomografai), superaukšto dažnio technikoje (filtrai, rezonatoriai, perdavimo linijos) ir t.t.

Skystas azotas yra žymiai pigesnis už skystą helį, todėl ATS platus pritaikymas tapo jau šių dienų realybe. Pagrindinės superlaidininkų charakteristikos, svarbios jų pritaikymui, yra pateiktos 2-6 paveiksluose. Tai, pavyzdžiui, krizinė temperatūra, krizinė srovė, kriziniai magnetinio lauko stipriai ir kt. Šių parametrų dydžiai, kurie priklauso nuo sintezės metodo ir jo sąlygų, apibūdina ATS kokybę.

7 paveiksle pateikti $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_n$ perovskito tipo struktūrų elementarių gardelių variantai su įvairiu defektų (deguonies vakansijų) kiekiu:

a) hipotetinio junginio $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ perovskitinė struktūra be defektų. Visos deguonies jonų pozicijos užimtos. Deguonies stechiometrijos koeficientas (deguonies jonų skaičius elementarioje gardelėje) gali būti paskaičiuotas: $4 \times 1/4 + 4 \times 1/4 + 4 \times 1/2 + 4 \times 1/4 + 4 \times 1/2 + 4 \times 1/4 + 4 \times 1/4 = 9$. Vario koordinacijos skaičius joje 6.



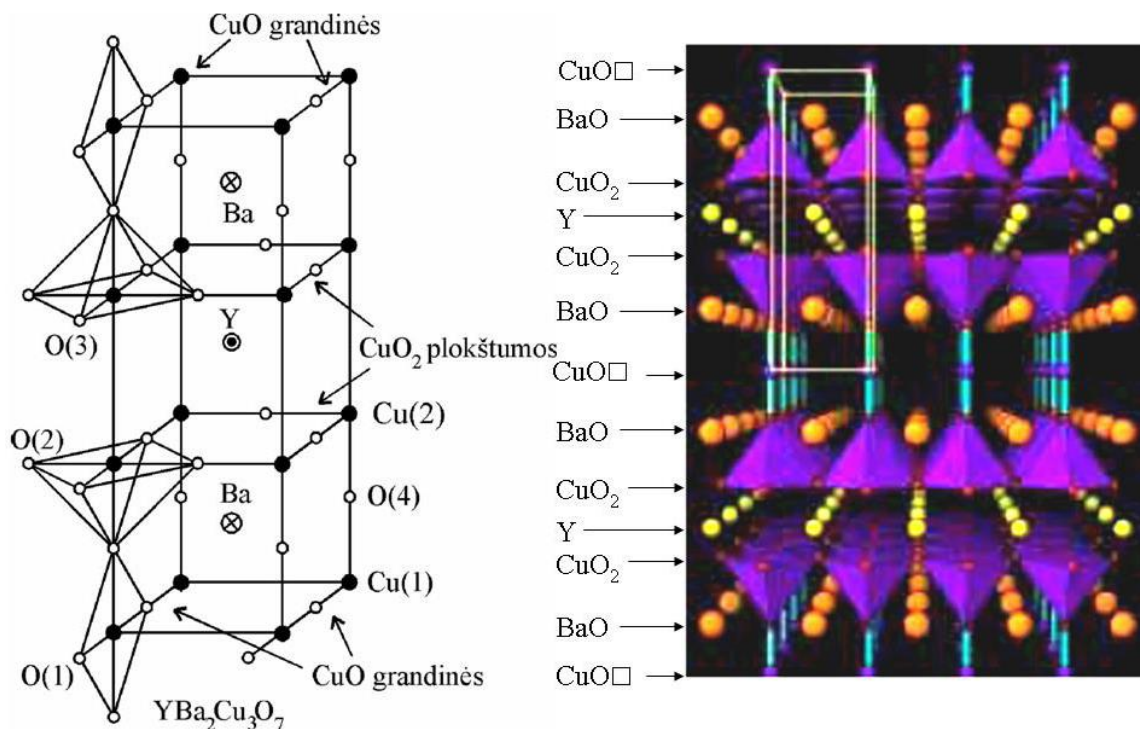
7 pav. Idealizuotos perovskito tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_n$ struktūros

b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ struktūra, kurioje visos keturios O^{2-} pozicijos Y plokštumoje yra vakansinės ($9-4 \times 1/4 = 8$ deguonies atomai elementarioje gardelėje). Tokia struktūra būtų galima, jei visas Cu būtų Cu^{3+} būvyje ($\text{Y}^{3+}\text{Ba}^{2+}_2\text{Cu}^{3+}_3\text{O}^{2-}_8$ išlaikomas neutralumo principas). Šioje struktūroje dalis vario jonų turi koordinacijos skaičių 6, kita dalis – 5.

c) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ struktūra, kurioje vakansinėmis tampa ir po dvi O^{2-} pozicijas elementarios gardelės bazinėse plokštumose. Tokia formulė ir struktūra galima, kai trečdalis vario atomų yra $+3$, o du trečdaliai $+2$ oksidacijos būvyje, t. y. $\text{Y}^{3+}\text{Ba}^{2+}_2\text{Cu}^{2+}_2\text{Cu}^{3+}\text{O}^{2-}_7$. Būtent ši ortorombinė ($a \neq b \neq c$) struktūra, kurios ypatybė yra CuO_2 sudėties sluoksniai (Cu koordinacijos skaičius 5) ir CuO sudėties grandinės (Cu koordinacijos skaičius 4), pasižymi aukštatemperatūriniu superlaidumu. Realiam superlaidininko deguonies vakansijų yra šiek tiek daugiau, nes dalis deguonies pozicijų tampa vakansinėmis ir CuO grandinėse. Tad reali formulė yra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Ortorombinė fazė ir superlaidumas išlieka x-ui didėjant iki $\sim 0,6$ (T_c mažėja didėjant x), ir po to pereina į tetragoninę puslaidininkinę fazę ($a=b \neq c$). Optimalus superlaidumas gaunamas esant artimoms nuliui x reikšmėms, kurios pasiekiamos, gerai įsotinant susintetintą keramiką deguonimi.

d) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ tetragoninės ($a=b \neq c$) puslaidininkinės fazės struktūra, kurioje visos bazinių plokštumų O^{2-} pozicijos yra vakansinės. Šios fazės tikslesnė formulė (išlaikant neutralumo principą) gali būti užrašyta $\text{Y}^{3+}\text{Ba}^{2+}_2\text{Cu}^{2+}_2\text{Cu}^{1+}\text{O}^{2-}_6$.

8 paveiksle pateikta detalesnė superlaidininko $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ struktūra ir jos perspektyvinis vaizdas.



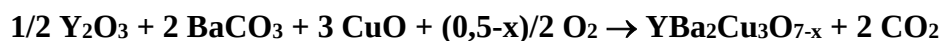
8 pav. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ struktūra. Kairėje – elementarioji ortorombinė gardelė, dešinėje – perspektyvinis $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ gardelės fragmento vaizdas. • -varis, o -deguonis, □ -deguonies vakansijos. Nedideli geltoni rutuliukai – Y^{3+} jonai, didesni oranžiniai – Ba^{2+} jonai, maži mėlyni – Cu jonai ir maži raudoni – O^{2-} jonai. Mėlynos piramidės vaizduoja vario jonus, koordinuotus penkiais deguonies jonais

Šio darbo tikslas yra kietafazės sintezės metodu susintetinti $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ir nustatyti gautosios keramikos molinę sudėtį bei ištirti jos savybes.

Darbo aprašymas

1. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sintezė

0,003 mol 0,012 mol 0,018 mol 0,006 mol



Pirmiausiai atsveriami 0,003 mol Y_2O_3 , 0,012 mol BaCO_3 ir 0,018 mol CuO. Jų mišinys gerai sumaišomas porcelianiniame grūstuvėlyje ir labai gerai sutrinamas (trinti 15-20 min). **Pastaba:** trinant mišinį, rekomenduojama, kartas nuo karto (kas ~5 min.), nugramdyti miltelius nuo grūstuvėlio sienelių ir tuomet tęsti trynimą. Sutrinti milteliai suberiami į pasvertą porcelianinį tiglą (stengiantis prarasti kuo mažiau medžiagos). Tiglis su medžiaga pasveriamas ir įdedamas į mufelinę krosnį. Ant lapelio, esančio šalia krosnies, užsirašoma pavardė ir grupė bei tiglio pozicija krosnyje (klauskite laboranto). Visų studentų tigliai su medžiagomis bus kaitinami 4 valandas 950 °C temperatūroje. Laborantai išjungs krosnį ir padės tiglius su medžiagomis į eksikatorių ir į kiekvieną tiglą įdės lapelį, nurodantį kam jis priklauso.

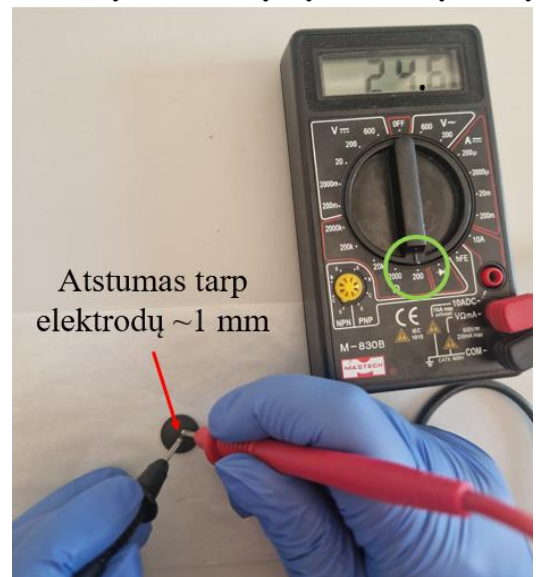
Kitą savaitę tiglis su medžiaga pasveriamas ir multimetru, laikant matavimo kontaktus kuo arčiau vienas kito (~1÷2 mm), pamatuojama sukiėtėjusios masės varža. Iš svorio duomenų paskaičiuojamas

svorio sumažėjimas Δm , %. Medžiaga perkeliama į grūstuvėlį ir gerai sutrinama. Milteliai supilami į buteliuką, kuris gerai užkemšamas, užklijuojama etiketė (pavardė, data, medžiaga) ir padedama į eksikatorių.

Iš miltelių presu suspaudžiamos dvi tabletės (~10÷13 mm diametro, 1,5 – 2,5 mm storio), naudojant abiem tabletėm po 0,75-0,8 g miltelių (žiūrėkite video „Preso naudojimosi instrukcija“: <https://youtu.be/0aWuJT15R4A>). Likusieji milteliai paliekami analizei. Abi tabletės įdedamos į iš anksto pasvertą keramikinį indelį ir pasveriamos. Keramikinis laivelis su tabletėmis dedamas į mufelinę krosnį. Ant lapelio, esančio šalia krosnies, užsirašoma pavardė ir grupė bei keramikinio laivelio pozicija krosnyje (klauskite laboranto). Visų studentų tabletės bus kaitinamos 4 valandas 950 °C temperatūroje. Laborantai išjungs krosnį ir padės keramikinius laivelius su tabletėmis į eksikatorių ir į kiekvieną laivelį įdės lapelį, nurodantį kam jis priklauso.

Po savaitės pasveriamas keramikinis laivelis su tabletėmis, paskaičiuojamas svorio sumažėjimą (%). Multimetru išmatuojama tablečių varža (9 pav.). *Matuojant kontaktų nespauskite labai stipriai, nes tabletė gali suskilti.* Varža turėtų būti nuo kelių iki kelių šimtų omų. Kitu atveju, kreipkitės į laborantą arba dėstytoją.

Kiekviena tabletė atskirai pasveriamas. Su slankmačiu išmatuojamas jų diametras ir storis bei paskaičiuojamas tankis. Tabletės sudedamos į atskirus buteliukus, jie užkemšami, užklijuojamos atitinkamos etiketės ir padedama į eksikatorių.



9 pav. Varžos matavimas multimetru. Žalia spalva apvesta multimetrio padėtis – kai tabletės varža iki 200 Ω. Jei varža didesnė, pasirenkama atitinkama multimetrio padėtis.

Rekomenduojama tyrimų seka:

1. Atliekami tabletės (mažesnės varžos) rentgeno spindulių difrakcijos ir elementinės sudėties tyrimai (žiūrėti 2 skyrių).
2. Išmatuojama tos pačios tabletės krizinė temperatūra (žiūrėti 3 skyrių). Aukštatemperatūrinio superlaidininko tabletė turi būti superlaidi (antrinės ritės signalo kritimas ne mažesnis nei 80 %) ir jos krizinė temperatūra turi būti didesnė nei 80 K. Jei tabletė nesuperlaidi, tuomet matavimai kartojami su kita tablete.
3. Atliekamas tabletės levitacijos bandymas (žiūrėti 4 skyrių).
4. Išmatuojamos tabletės magnetinės savybės (žiūrėti 5 skyrių).
5. Tabletė gerai sutrinama agatiniame grūstuvėlyje ir atliekama superlaidininko miltelių jodometrinė analizė (žiūrėti 6 skyrių).

Visi darbo metu gauti mėginiai turi būti išsaugomi ir pateikiami darbo gynimo metu!!!

2. Rentgeno spindulių difrakcijos ir elementinės sudėties tyrimai

Tyrimo trukmė: XRD: mėginio paruošimas ~10 min, matavimas ~10 min., analizė ~30-40 min.

EDX: mėginio paruošimas ir analizė ~30-40 min.

Išmatuojama superlaidininko tabletės rentgeno spindulių difraktograma (žiūrėkite video „XRD Rigaku MiniFlex II naudojimosi instrukcija“: <https://youtu.be/407yiYwVaug> ir „XRD mėginio paruošimas“ → „I dalis. Tyrimo objektas – tabletė“(nuo 0:12 iki 2:04): <https://youtu.be/QObNOIT94h0?t=11>). Analizuojant difraktogramą PDXL programa, atliekama fazinė analizė (žiūrėkite video „Superlaidininko (YBCO) rentgeno spindulių difraktogramos (XRD) analizė“: https://youtu.be/6dYIbG_VuTk). Atsispausdinami gautieji tyrimo rezultatai (susintetintos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ tabletės difraktograma ir iš duomenų bazės priskirtų fazių PDF kortelių pirmieji puslapiai bei fazinės sudėties diagrama) ir duodami pasirašyti laborantui. Visi atspausdinti rezultatai pridedami prie darbo aprašymo. Taip pat, atliekamas tabletės elementinės sudėties tyrimas (EDS) mažiausiai trijuose skirtinguose tabletės srityse (pvz. centre ir dviejuose skirtinguose kraštuose) ir gautieji duomenys išsisaugomi Word formatu (žiūrėkite video „SEM Hitachi TM3000 naudojimosi instrukcija“: <https://youtu.be/2DKfq1s1FD4>).

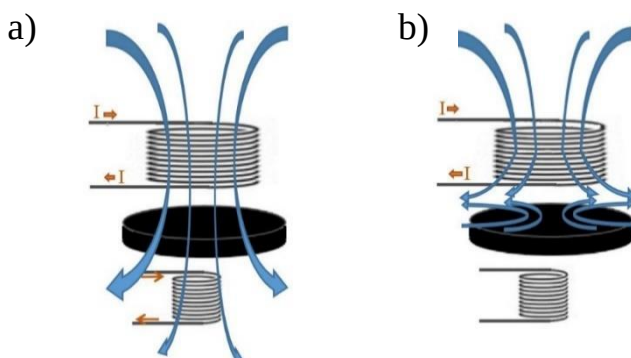
3. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ krizinės temperatūros nustatymas

Tyrimo trukmė (kai yra skysto azoto): mėginio paruošimas ir matavimas – 30-40 min.

3.1. Matavimo principai ir įranga.

Krizinę superlaidininko temperatūrą (T_c) galima nustatyti įvairiais būdais. Vienas iš dažniausiai naudojamų būdų yra mėginio varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimas keturių kontaktų metodu. Šiuo būdu eliminuojama kontaktinė varža ir matuojamas įtampos kritimas tik medžiagoje (tekant per ją srovei), kuris yra tiesiog proporcingas medžiagos varžai. Kai medžiaga yra superlaidžioje būsenoje, jos varža tampa lygi nuliui, o matuojamas įtampos kritimas taip pat tampa lygus nuliui.

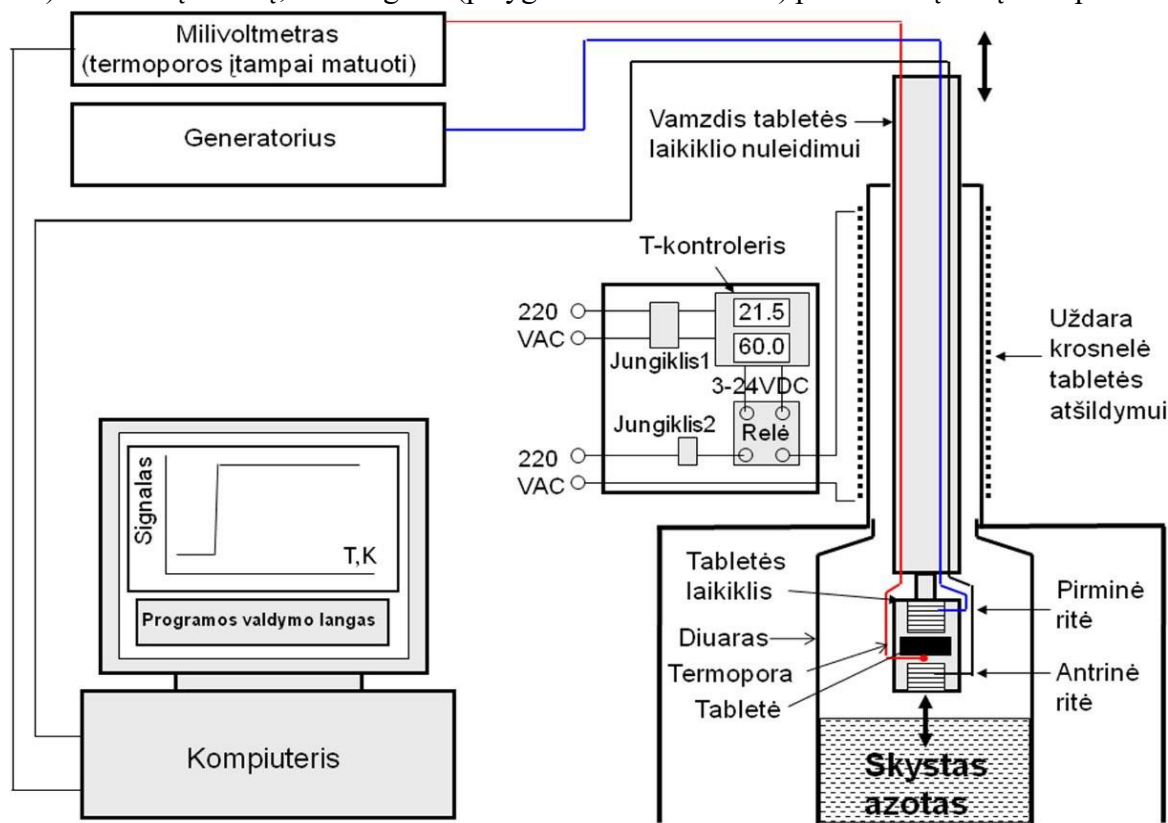
Šiame darbe bus naudojamas kitas T_c nustatymo metodas - iš magnetinio lauko ekranavimo matavimų. Tabletė įdedama į specialų laikiklį tarp dviejų ričių: pirminės – sužadavimo ir antrinės –



10 pav. YBCO tabletė a) normalioje ir b) superlaidžioje būvyje tarp dviejų ričių

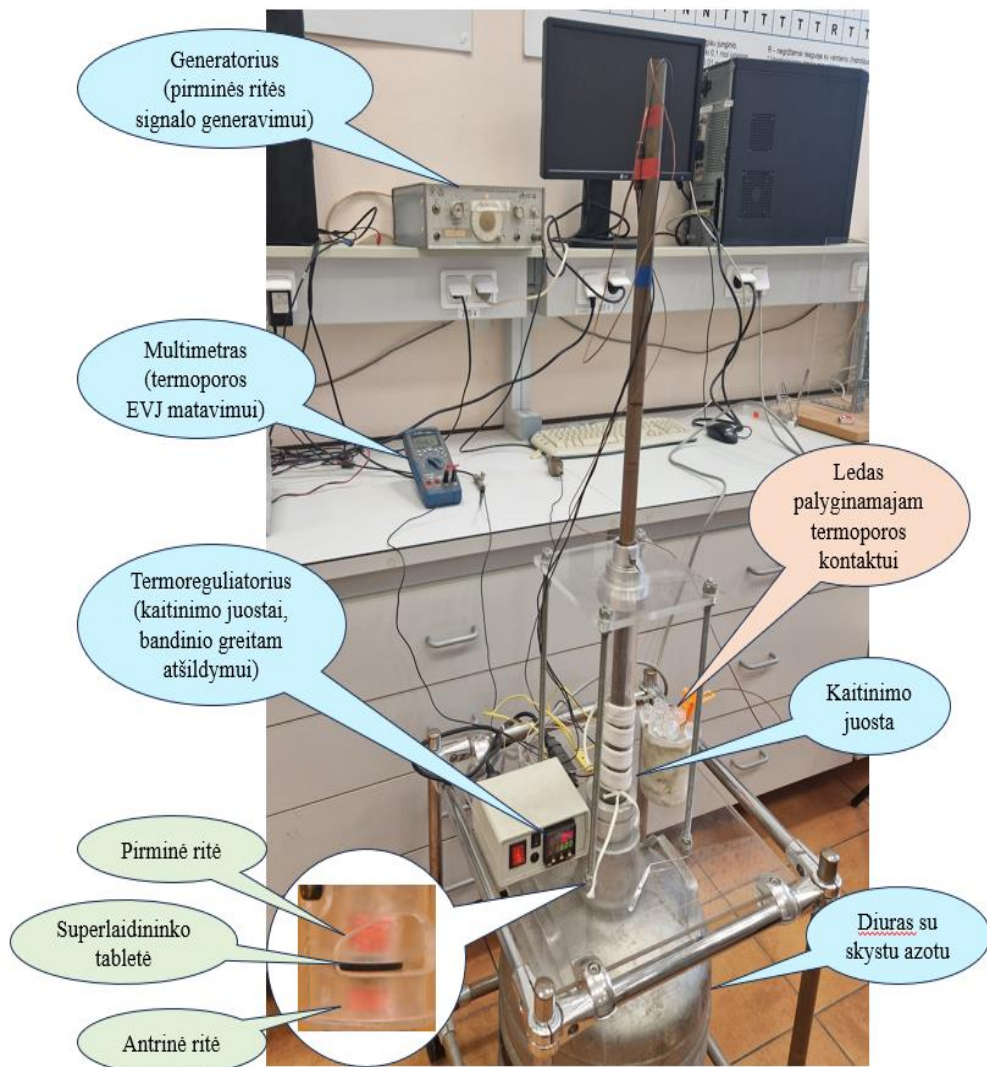
detektoriaus. Leidžiant per pirminę ritę kintamą srovę (800 Hz), joje generuojamas kintamas magnetinis laukas. Kol tabletė yra normaliame būvyje (10 pav. a), magnetinis laukas praeina per ją ir indukuoja kintamą srovę antrinėje ritėje, kurios amplitudė yra matuojama. Kai tabletė tam tikroje temperatūroje (80-92 K) pereina į superlaidų būvį, jos varža tampa lygi nuliui, bei ji įgyja idealaus diamagnetiko savybes, t. y. išstumia (ekranuoja) magnetinį lauką (10 pav. b). Tuomet antrinėje ritėje generuojamas elektrinis signalas tampa silpnas. Jis turėtų išnykti, tačiau dalis magnetinio lauko linijų apeina tabletę, todėl antrinės ritės signalas visiškai neišnyksta. Krizinės temperatūros nustatymas gali būti atliekamas tiek atšaldant, tiek atšildant mėginį. Atšaldant tabletę (ją artinant prie skysto azoto paviršiaus), vario-konstantano termoporos pagalba nustatoma perėjimo iš normalaus metalinio būvio į superlaidų būvį temperatūra, t. y. temperatūra, prie kurios elektrinis signalas antrinėje ritėje staiga žymiai sumažėja. Atšildant tabletę įvyksta priešingas virsmas, t. y. ji iš superlaidaus būvio pereina į normalų, o antrinės ritės signalas staigiai padidėja. Šio laboratorinio darbo metu T_c nustatymas bus atliekamas šildymo kryptimi, nes atšildant yra lengviau kontroliuoti bandinio temperatūros kitimo greitį. Tam laikiklis su ritėmis ir tabletė pamerkiamas į skystą azotą, po to iškeliamas virš azoto ir leidžiama jam lėtai atšilti, matuojant antrinės ritės signalą ir temperatūrą.

Matavimo schema ir bendras įrangos vaizdas pavaizduoti 11 ir 12 paveiksluose. Pirminės ritės sužaditimui naudojamas kintamos srovės generatorius (13 pav.). Antrinės ritės signalas nuskaitymas kompiuteriu, kuris atlieka signalo Furje transformaciją į dažnumo erdvę ir naudojamo signalo dažnio taške nustato signalo amplitudę. Vario-konstantano termopora, kurios suldytas galas (matavimo kontaktas) atremtas į tabletę, o kitas galas (palyginamasis kontaktas) pamerktas į indą su tirpstančiu ledu,



11 pav. Superlaidininko krizinės temperatūros matavimo schema

prijungiamo prie multimetrom (14 pav.). Jo duomenys taip pat perduodami į kompiuterį. Matavimo programa nuskaitytą termoporos termoelektrovaros jėgą (EVJ) perskaičiuoja į temperatūrą pagal šiai termoporai charakteringą temperatūros/EVJ priklausomybės polinomą. Programa duomenis išveda į grafinį langą, kuriame matome brėžiamą grafinę priklausomybę tarp antrinės rites signalo (y-ašis) ir temperatūros (x-ašis).



12 pav. Superlaidininko krizinės temperatūros matavimo įrangos bendras vaizdas.



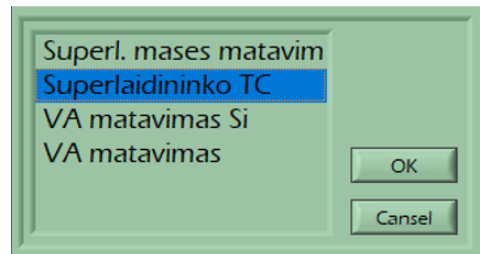
13 pav. Generatorius skirtas pirminės ritės signalo generavimui.



14 pav. Multimetras milivoltu režime.

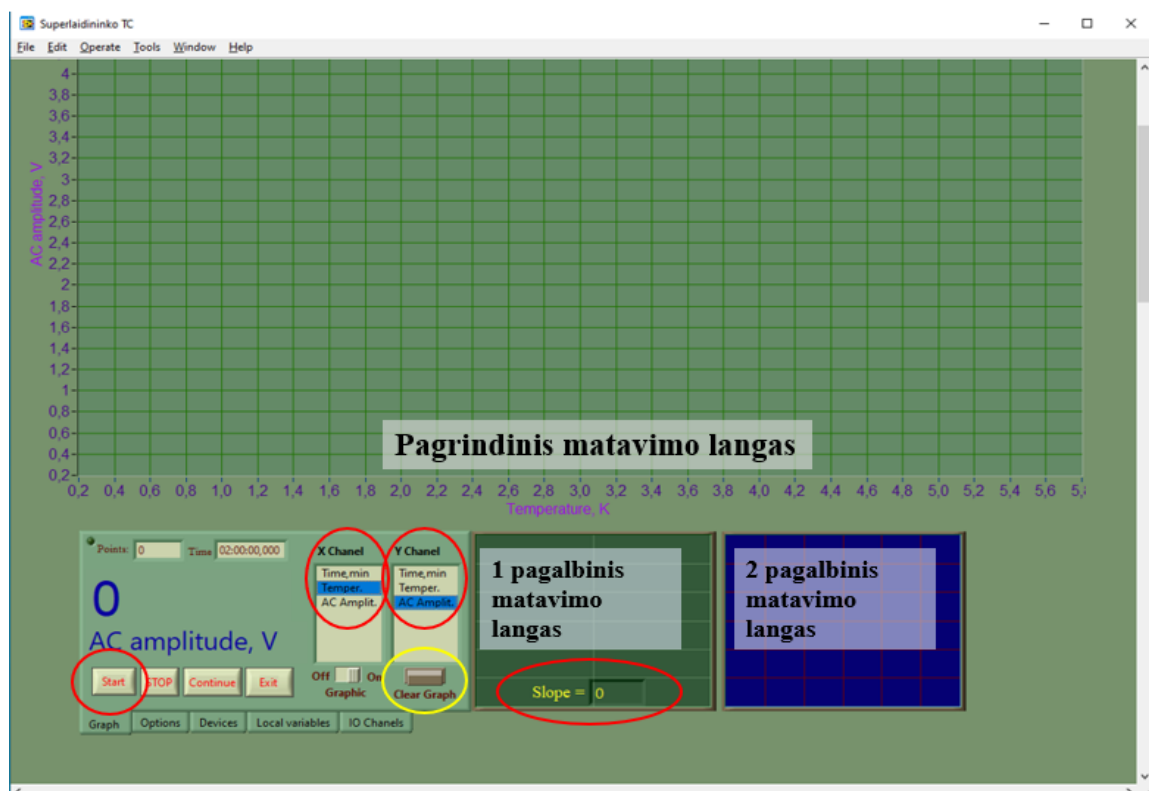
3.2. Superlaidininko krizinės temperatūros T_c nustatymo iš magnetinio lauko ekranavimo matavimų eiga

1. Įjungiama matavimo aparatūra: kompiuteris, generatorius, multimetras (milivoltų režime) ir termoreguliatorius. Jei dar nėra atidarytas, kompiuterio ekrane atidaromas matavimo programos langas (SE ir YBCO matavimai). Programa yra ekrano darbalaukyje. Jei atsiranda langas, kuriame galima pasirinkti, pasirenkamas krizinės temperatūros matavimas - „Superlaidininko TC“ (15 pav.).



15 pav. Superlaidininko krizinės temperatūros matavimo pasirinkimo langas.

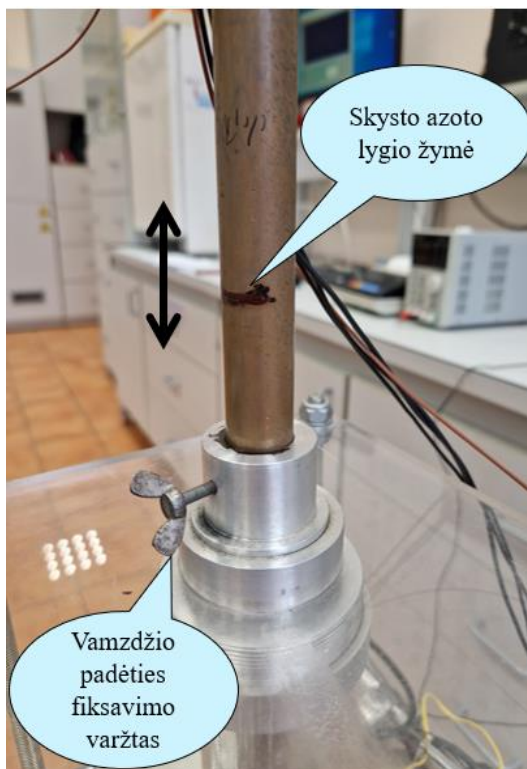
2. Pasirinkus matavimo metodą, jei reikalinga, suderinamas pagrindinis programos matavimo langas (16 pav.). Paspaudus klavišą „Start“ programa paleidžiama veikti. Programos lange matome pagrindinį matavimo langą. Keičiant „X Chanel“ ir „Y Chanel“ parametrus galima keisti pagrindinio grafiko x ir y ašims priskirtus duomenis. Pavyzdžiui, jeigu reikia temperatūros priklausomybės nuo laiko, pasirenkame „X Chanel“ – Time, „Y Chanel“ – Temp, o jeigu reikia signalo priklausomybės nuo temperatūros, pasirenkame „X Chanel“ – Temp, „Y Chanel“ – Signal.



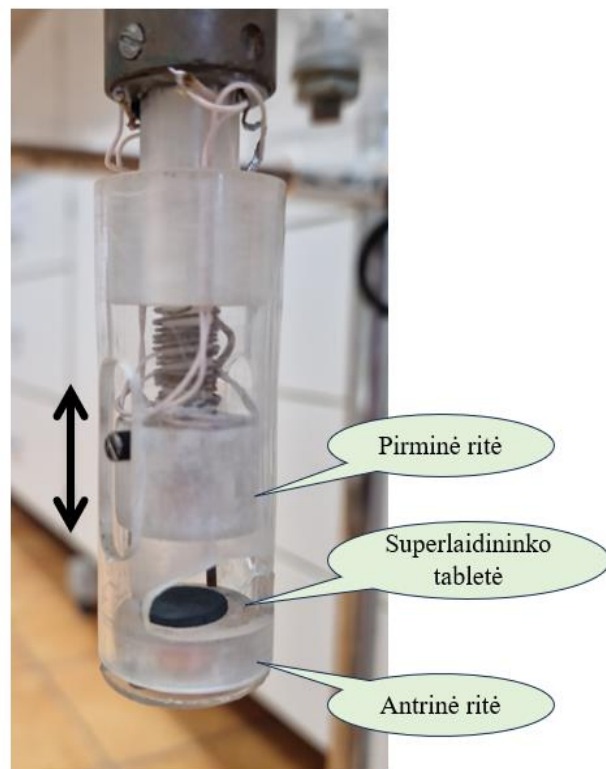
16 pav. Matavimo programos vaizdas. Apibraukti lango elementai:

- Slope ir klavišai „Start“, „Clear Graph“
- x ir y atidedamų pagrindiniame grafiko lange pasirinkimas.
(Time – laikas, Temp – temperatūra, Signal – signalas)

3. Į termosą iki viršaus pridama susmulkinto ledo. Jis suspaudžiamas. Centre, pagaliuko pagalba, padaroma duobutė į kurią įstatomas palyginamasis termoporos kontaktas, taip, kad jo galiukas būtų maždaug termosos centre. Vėl suspaudžiama ir termoporos laidas pritvirtinamas spaustuku prie termosos sienelės. Ant viršaus uždedami keli didesni ledo kubeliai ir įpilama vandens (20 pav).
4. Atlaisvinus vamzdžio padėties fiksavimo varžtą ir stumiant vamzdį į apačią (17 pav.), laikiklis su ritėmis nuleidžiamas į padėtį, kurioje būtų patogų į laikiklį įdėti superlaidininko tabletę. Fiksavimo varžtas vėl priveržiamas. Pakėlus viršutinę (pirminę) ritę iki pat viršaus, stebima, kiek apatinėje (antrinėje) ritėje sumažėja signalo amplitudė. Tam tikslui, programoje pasirenkama signalo priklausomybė nuo laiko (X Chanel – Time, “Y Chanel” – Signal). Stebimas sumažėjęs signalo dydis (fonas) apytiksliai atitinka dydį iki kurio turėtų sumažėti signalas kai matuojamas bandinys pereis į superlaidumo būseną. Šį dydį reiktų pasižymėti. **Pastaba: jei pakėlus ritę, signalas nesikeičia, tai reiškia, kad įranga neveikia teisingai, todėl kreipkitės į laborantą!**
5. Pakėlus viršutinę ritę, pro langelį pincetu (ilgaus galiukais) centre tarp ričių įstatoma tabletė (18 pav.). Viršutinė ritė švelniai nuleidžiama ant tabletės.
6. Atlaisvinus vamzdžio padėties fiksavimo varžtą, laikiklis su tablete pakeliamas tiek, kad įeitų į kvarcinį vamzdį. Apačioje įstatomas Diuaro indas su skystu azotu taip, kad indo anga uždengtų kvarcinio vamzdžio apačioje esančią metalinę detalę.
7. Laikiklis su tablete nuleidžiamas į Diuaro indą. **Negalima laikiklio iškarto panardinti į skystą azotą, kol jis neataušo iki ≤ 100 K, nes dėl didelio staigaus temperatūros pokyčio tabletė gali sutrūkinėti ir reikės kartoti darbą!**



17 pav. Laikiklio pakėlimo ir nuleidimo įtaisas



18 pav. Laikiklis su ritėmis ir superlaidininko tablete

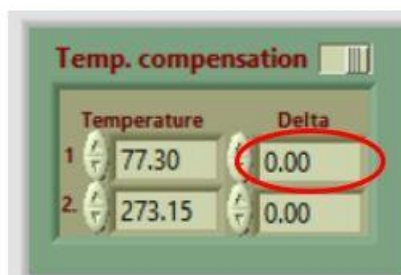
8. Jei ant laikiklio vamzdžio nėra pažymėta skysto azoto paviršiaus lygio žymė:

Atlaisvinus vamzdžio padėties fiksavimo varžtą, laikiklis su tablete leidžiamas žemyn 4-5 cm. Priveržus fiksavimo varžtą apie 1 min. stebima kompiuterio programoje rodoma tabletės temperatūra. Temperatūros kritimo greitis neturėtų viršyti 10 K/min. Jeigu temperatūros kritimo greitis yra didesnis, laikiklis su tablete pakeliamas 1-2 cm. Taip, žingsnis po žingsnio, laikiklis su tablete leidžiamas į Diuarą, kol temperatūra pasieks ≤ 100 K.

Jei ant laikiklio vamzdžio yra pažymėta skysto azoto paviršiaus lygio žymė (17 pav.):

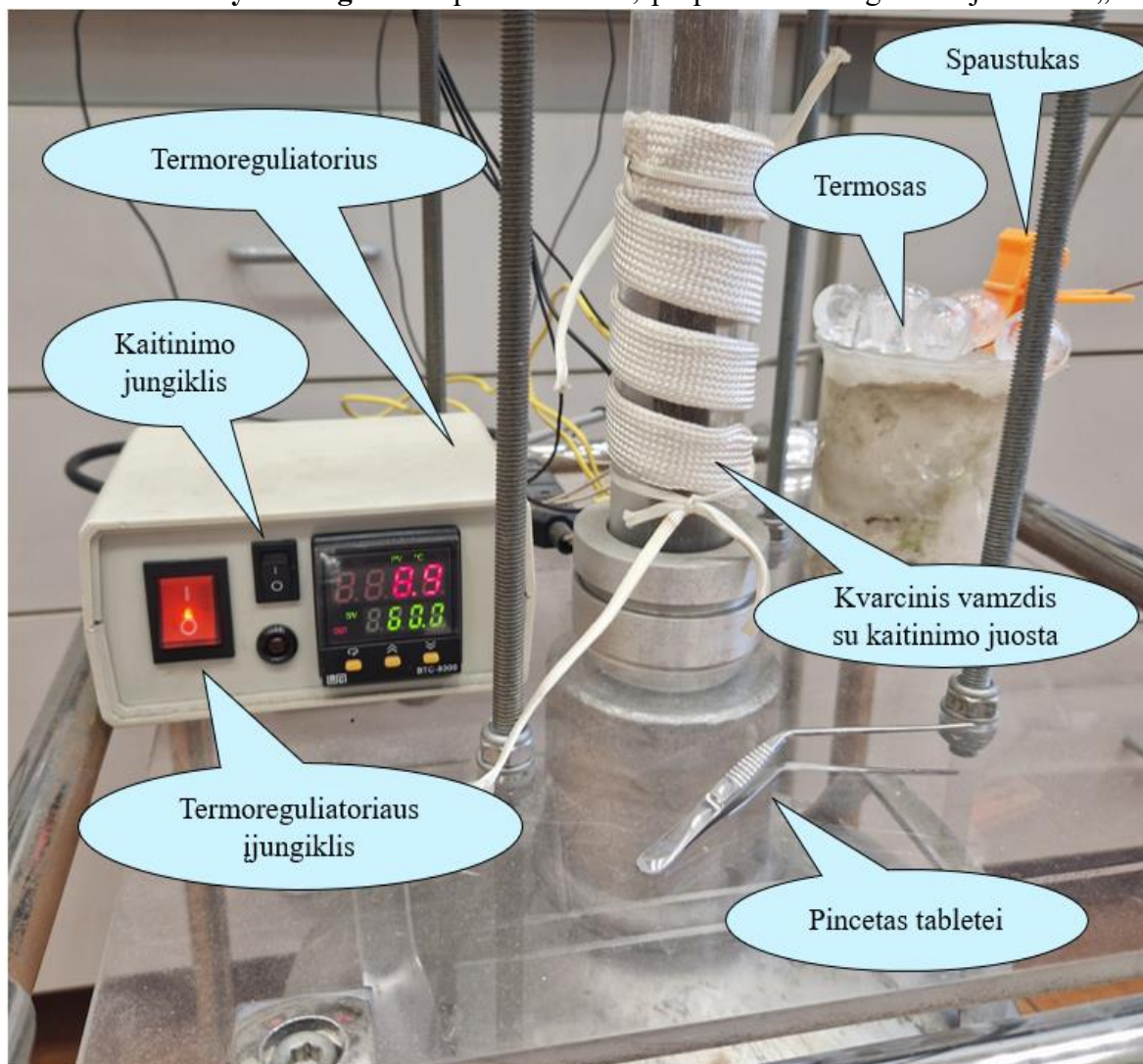
Atlaisvinus vamzdžio padėties fiksavimo varžtą, laikiklis su tablete leidžiamas iki tokios padėties, kad laikiklis būtų kiek aukščiau ($\sim 2-4$ cm) skysto azoto paviršiaus žymės (17 pav.). Šioje padėtyje laikiklis įtvirtinamas ir palaukiama, kol temperatūra nukris iki ≤ 100 K.

9. Laikiklis palengva leidžiamas žemyn tol, kol pasieks skysto azoto paviršių (programos temperatūros-laiko grafiko lange matosi, kaip temperatūra staigiai krenta iki ~ 77 K). **Pastaba:** kadangi skysto azoto lygis Diuare kinta, tai žymeklio brūkšneliu ant laikiklio vamzdžio pažymima nauja žymė, rodanti Diuaro inde esančio skysto azoto lygį.
10. Tada laikiklis nuleidžiamas dar žemiau (~ 5 cm), kad bandinys panirtų į skystą azotą ir laikiklis įtvirtinamas. Iš antrinės ritės signalo kitimo sumažėjimo ar nesumažėjimo galima spręsti ar tabletė perėjo į superlaidų būvį. Jeigu tabletė nepereina į superlaidų būvį, tuomet laikiklis su tablete yra pakeliamas, atšildomas iki kambario temperatūros (matavimo eigos žingsnis Nr. 17) ir kreipiamasi į dėstytoją ar laborantą.
11. Jei tabletė pereina į superlaidų būvį, tuomet, patikrinama ar termose yra teisingai įstatyta termopora ir ledo yra pakankamai (matavimo eigos žingsnis Nr. 3). Jei reikia, kompiuterio programos lange pakoreguojami temperatūros parodymai, kad sutaptų su skysto azoto temperatūra (77,3 K). Tam tikslui programos apačioje spaudžiamas “Options” ir jo lange turi būti įjungiamas (jei neįjungtas) Temp. compensation. Temperatūros korekcija atliekama įvedus du kraštinius tiesės taškus (273,15 K - ledo ir 77,3 K – skysto azoto). Įsitikinama, kad pirmajame temperatūros langelyje įrašyta 273,15 K temperatūra, o Delta 0,00, o antrajame temperatūros langelyje įrašyta 77,3 K temperatūra (19 pav.). Į antros eilutės Delta langelį įrašoma, kiek rodoma temperatūra yra didesnė ar mažesnė nei 77,3 K. Pavyzdžiui, jeigu rodoma temperatūra yra 76 K, tuomet Delta langelyje įrašoma -1,3, o jeigu rodoma temperatūra yra 78 K, tuomet Delta langelyje įrašoma 0,7.



19 pav. Temperatūros korekcija

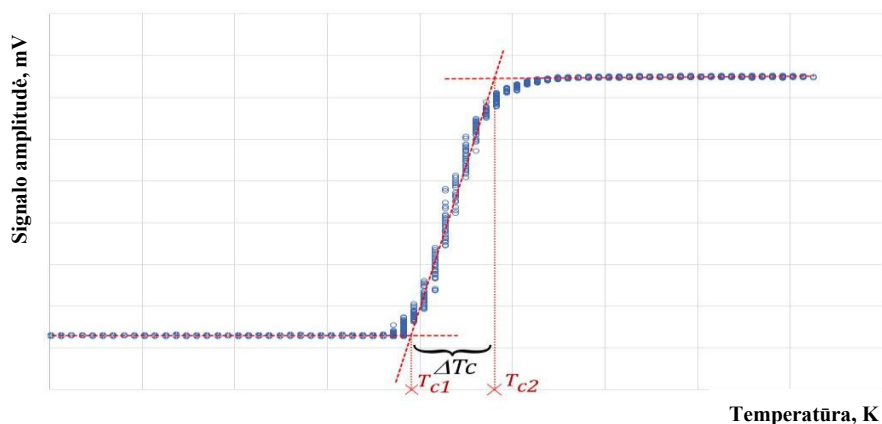
12. Orientuojantis pagal užbrėžtą skysto azoto lygio žymę, tabletės laikiklis iškeliamas nedaug (~5 cm) virš skysto azoto ir užfiksuojamas toje padėtyje. Programos lange anuliuojami nebereikalingi grafiko duomenys (spaudžiamas klavišas „Clear Graph“) ir pradedami brėžti nauji grafikai.
13. Leidžiama tabletei lėtai atšilti, ekrane sekant programos brėžiamus grafikus. Matavimo metu temperatūros kilimo greitis **virsmo metu** turėtų būti apie $0,5 \div 1,5$ K/min (grafiko parametras „Slope“). Temperatūrai kylant per greitai ar per lėtai, atitinkamai nedaug nuleidžiame ar pakeliame tabletės laikiklį skysto azoto lygio atžvilgiu. Jeigu **virsmo metu** temperatūros kilimo greitis yra per didelis, ar per mažas, matavimas kartojamas nuo matavimo eigos 12 žingsnio. Pastaba: pamąstykite kodėl?
14. Krizinė temperatūra T_c matuojama kaip grįžimo iš superlaidaus į normalų būvį temperatūra (antrinės ritės signalas šio perėjimo metu padidėja) nuo skysto azoto virimo temperatūros (77,3 K) iki 95-100 K.
15. Duomenų rinkimas kompiuteryje sustabdomas klavišu „Stop“ (programa neišjungiama) ir **matavimo duomenys išsaugomi** kaip Excel failas, paspaudžiant lango viršuje meniu „File“ ir



20 pav. Kvarcinio vamzdžio šildymo sistema

pasirenkant „Save as“. Duomenys išsaugomi C:/Work/Duomenys/metai/YBCO kataloge, failo vardas – studento pavardė ir grupė. Pasitikriname, ar tikrai failas išsaugotas nurodytoje direktorijoje, kitu atveju reikės matavimą atlikti iš naujo!!!

16. Kompiuterio ekrane gauta krizinės temperatūros matavimo kreivė **parodoma dėstytojui**.
17. Laikiklis pakeliamas ir visiškai ištraukiamas iš Diuaro į virš jo esantį kvarcinį vamzdį (apytiksliai iki kaitinimo juostos vidurio). **Diuaro patraukti dar negalima**. Laikiklio su tablete atšildymui įjungiamo kvarcinio vamzdžio šildymo kaitinimo juosta (įjungiamas termoregulatoriaus kaitinimo jungiklis, 20 pav). **Pastaba:** patikrinkite ar šildymo sistemos termopora yra tarp kaitinimo juostos ir kvarcinio vamzdžio. Laikiklis su tablete atšildomas iki ~10-15 °C (laikiklio temperatūra matoma programos lange).
18. Laikikliui atšilus, šildymas sustabdomas (išjungiamas kaitinimo jungiklis, 20 pav.). Iš apačios ištraukiamas Diuaro indas, nuleidžiamas laikiklis ir iš laikiklio išimama tabletė.
19. Išsaugoti matavimo duomenys išsisiunčiami sau į elektroninį paštą ir gretimame kompiuteryje (prie kurio prijungtas spausdintuvas) atsidaromi su Excel arba Origin programa. Nubrėžiamas krizinės temperatūros matavimo grafikas, kuris atspausdinamas ir duodamas pasirašyti laborantui. Tai bus “originalus“ grafikas, kurį būtinai reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu. Išsaugoti matavimo duomenys reikalingi ir tam, kad namuose būtų galima nustatyti T_{c1} (virsmo pradžios), T_{c2} (virsmo pabaigos), ΔT_c (21 pav.) ir nubrėžtą grafiką su trejomis liestinėmis pridėti prie darbo aprašymo.



21 pav. T_{c1} , T_{c2} ir ΔT_c nustatymas

4. Levitacijos reiškinių stebėjimas ir apytikris krizinės temperatūros nustatymas

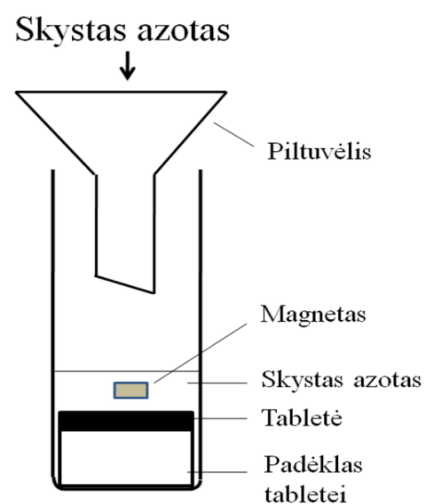
Tyrimo trukmė (kai yra skysto azoto): mėginio paruošimas ir matavimas – 10 min

Levitacija – procesas, kurio metu objektas nepaiso gravitacijos ir stabiliai kabo (levituoja) nesiliečiant prie jokios fizinės atramos. Pavyzdžiui, magnetukas levituoja virš superlaidininko. Šis reiškinys atsiranda dėl superlaidininko idealaus diamagnetizmo, kai superlaidininko sukurtas magnetinis laukas visiškai kompensuoja išorinį magnetinį lauką. Supaprastintai tai galima paaiškinti tokiu modeliu – superlaidininko paviršių galima įsivaizduoti kaip veidrodį, kuriame atsispindi magnetukas. Atspindinčio magnetuko magnetinis laukas visada yra priešingos krypties (veidrodinis atspindys) nei levituojančio magnetuko magnetinis laukas. Magnetukas ir superlaidininko paviršiuje susidaręs jo atspindys vienas kitą stumia ir magnetukas levituoja.

Magnetuko levitacijos virš superlaidininko tabletės reiškinių stebėjimas atliekamas taip:

Surenkama 22 pav. parodyta sistema.

1. Į mėgintuvėlį atsargiai nuleidžiama tabletė. Tuomet ant jos švelniai nuleidžiamas mažas neodimio magnetukas (jis turi gulėti ant tabletės paviršiaus apytikriai jos viduryje). Magnetuko poziciją galima pataisyti mediniu ilgu pagaliuku.
2. Iš Diuaro, į plastikinį indelį, įsipilama skysto azoto, kuris, per piltuvėlį, įpilamas į mėgintuvėlį ant tabletės tol, kol mėgintuvėlyje liks skysto azoto sluoksnis. Jei tabletė yra superlaidi skysto azoto temperatūroje, jai atšalus magnetukas pakils ir levituos tol, kol visas skystas azotas išgaruos ir atšilusi tabletė grįš į normalų būvį (magnetukas nukris ant tabletės). Jeigu magnetukas nepakyla virš tabletės, ji nėra superlaidi skysto azoto temperatūroje. Apytikriai įvertinamas levitacijos aukštis (mm), padaroma nuotrauka ir gautieji duomenys pateikiami darbo aprašyme.



22 pav. Levitacijos bandymo įrangos schema

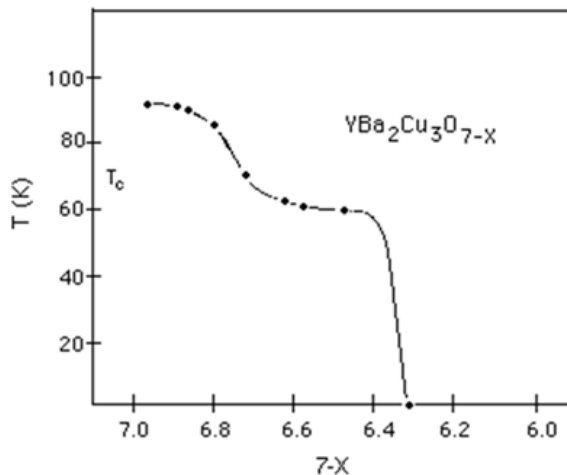
5. Aukštatemperatūrio superlaidininko magnetinių savybių tyrimas

Tyrimo trukmė (kai yra skysto azoto): mėginio paruošimas ir matavimas ~20-30 min

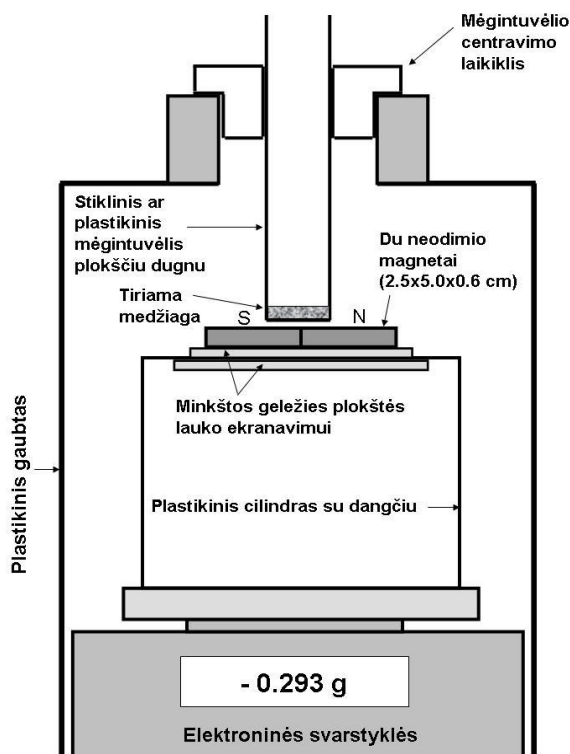
Magnetinių savybių teorija bei matavimo principai ir įranga išsamiai aprašyti laboratoriniame darbe „Pereinamųjų elementų junginių magnetinių savybių tyrimas“.

Atšaldžius $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ iki skysto azoto virimo temperatūros (77,3 K), jis pereina į superlaidų būvį. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (kai $x \leq 0,02$) superlaidus virsmas vyksta apie 90-92 K (23 pav.). Normaliame būvyje jis yra šiek tiek paramagnetinis, o superlaidžiam būvyje jis tampa idealiu diamagnetiku, visiškai išstumiančiu magnetinio lauko linijas. Tyrimams naudojama $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ tabletė ir **mažesnio** diametro mėgintuvėlis. Elektroninės svarstyklės yra prijungtos prie kompiuterio (24 pav.), tad šio tyrimo duomenys gali būti registruojami, panaudojant LabView programą, kuri, tuo pačiu metu, monitoriuje duoda ir grafinį vaizdą koordinatėse masė (y-ašis) – laikas (x-ašis). Tyrimas atliekamas taip:

1. Įjungiamos svarstyklės. Įjungimo metu visas svoris, uždėtas ant svarstyklių lėkštelės (cilindras + geležies plokštelės + magnetas), automatiškai prilyginamas nuliui ir svarstyklės rodo 0,000 g.
2. Jei dar nėra atidarytas, kompiuterio ekrane atidaromas matavimo programos langas (SE ir YBCO matavimai). Programa yra ekrano darbalaukyje. Jei atsiranda langas, kuriame galima pasirinkti, pasirenkamas krizinės temperatūros matavimas - „Superl. masės matavim“ (15 pav.). Paspaudus klavišą „Start“ programa paleidžiama veikti. Programos lange matome pagrindinį matavimo langą: „X Chanel“ –Time ir „Y Chanel“ – mass.



23 pav. YBCO krizinės temperatūros (T_c) priklausomybė nuo deguonies deficito x .



24 pav. Medžiagų magnetinių savybių tyrimo įrangos schema ir bendras vaizdas.

3. **Siauresnis** mėgintuvėlis su centravimo laikikliu įstatomas į matavimo įrangą taip, kaip parodyta 24 paveiksle. Patikrinama, kad mėgintuvėlio dugno centras būtų tiksliai virš magnetų sąlyčio linijos. Dėl mėgintuvėlio (stiklo) diamagnetizmo, svarstyklės parodo kažkokią nedidelę masę. Nuspaudžiamas svarstyklių mygtukas “Tare”, svarstyklės vėl parodo 0,000 g. Taip eliminuojamas svorio pokytis dėl mėgintuvėlio diamagnetizmo.
4. Mėgintuvėlis išimamas iš matavimo įrangos ir į jį iki dugno atsargiai nuleidžiama superlaidininko tabletė, *prieš tai pasverta ant kitų svarstyklių (1 mg tikslumu)* ir užsirašomas svarstyklių parodymas. Mėgintuvėlis su tablete vėl įstatomas į matavimo įrangą. Dėl superlaidininko silpno paramagnetizmo normaliam būvyje svarstyklės parodys kažkokią nedidelę neigiamą masės reikšmę.
5. Neišimant mėgintuvėlio iš matavimo įrangos, tabletė prispaudžiama stikline lazdele ir per į jį įstatytą nedidelį piltuvėlį įpilama nedaug skysto azoto (apie 1,5-2 cm aukščio nuo dugno). Ataušus tabletei žemiau superlaidaus virsmo temperatūros, dėl atsiradusio superlaidininko diamagnetizmo svarstyklių matuojamas svoris pradeda greitai didėti ir stabilizuojasi ties kažkuria reikšme. Išgaravus iš mėgintuvėlio visam skystam azotui, tabletė pradeda atšilti ir kažkurio momentu prasideda virsmas iš superlaidaus į normalaus laidumo būvį. Prieš pat šį virsmą, svoris dar kažkiek padidėja, o prasidėjus virsmui, svoris greitai krenta apytikriai iki pradinės reikšmės, išmatuotos punkte Nr. 4. Kuo geresnė superlaidininko kokybė, tuo didesni svorio pokyčiai. Kompiuteryje sustabdomas grafiko brėžimas ir surinkti duomenys išsaugomi Excel failo formoje (C:/Work/Duomenys/metai/YBCO mase). Išsaugoti matavimo duomenys išsisiunčiami sau į elektroninį paštą ir gretimame kompiuteryje (prie kurio prijungtas spausdintuvas) atsidaromi su Excel arba Origin programa. Nubrėžiamas masės priklausomybės nuo laiko grafikas, atspausdinamas ir duodamas pasirašyti laborantui. Tai bus “originalus” grafikas, kurį būtinai reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu. Išsaugoti matavimo duomenys reikalingi ir tam, kad namuose būtų galima grafike pažymėti ir paaiškinti visus svorio pokyčius.

6. YBa₂Cu₃O_{7-x} jodometrinė analizė

Tyrimo trukmė: mėginio paruošimas ir matavimas ~2-3 val.

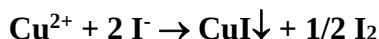
Jodometrinės analizės būdu galima nustatyti Cu²⁺/Cu³⁺ santykį superlaidininke (vidutinį Cu oksidacijos laipsnį), tuo pačiu, iš jo paskaičiuoti deguonies kiekį (y=7-x reikšmę formulėje YBa₂Cu₃O_y). Šis tyrimas atliekamas taip:

A. Nustatomas bendras Cu³⁺ ir Cu²⁺ kiekis.

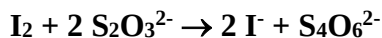
YBa₂Cu₃O_{7-x} tikslus kiekis ištirpinamas praskiestoje HCl. Šiuo atveju Cu³⁺ redukuojasi iki Cu²⁺:



Paveikus tirpalą KI pertekliumi, visas Cu^{2+} (Cu^{2+} buvęs tirpale ir Cu^{2+} gautas Cu^{3+} redukcijos metu) redukuojamas iki CuI :



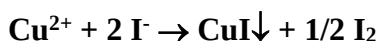
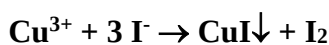
Išsiskyręs ekvivalentiškas I_2 kiekis nutitruojamas standartizuotu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalu:



Čia vienas molis sunaudoto $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ yra ekvivalentiškas vienam moliui Cu superlaidininke, t. y. sunaudoto $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kiekis moliais yra lygus **bendram Cu kiekiui, moliais** paimtame tyrimui mėginyje.

B. Nustatomas tik Cu^{3+} kiekis.

Panašus kiekis $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ištirpinamas HCl tirpale, turinčiame jodido jonų. Šiuo atveju Cu^{3+} ir Cu^{2+} oksiduoja I^- iki I_2 . Bendrai išsiskyrusio I_2 ir titravimui sunaudoto $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kiekiai yra didesni, negu pirmo titravimo metu:

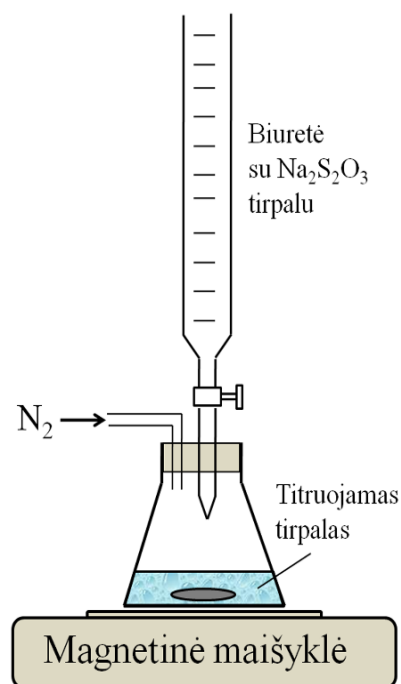


Skaiciavimas:

Dviejuose titravimuose (A ir B) sunaudotų $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kiekių **skirtumas moliais atitinka Cu^{3+} kiekį** moliais, o A titravimo metu – Cu^{2+} ir Cu^{3+} molekulių sumai.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo standartizavimas (duomenys rašomi atspausdintoje 1 priede pateiktoje lentelėje)

Į kūginę kolbą Moro pipete įpilama 5 ml standartinio Cu^{2+} tirpalo ir per vamzdelį (25 pav.) pradedamos leisti N_2 dujos (100 padalų dujų srautų reguliatoriaus 4 kanalo rotametre). Trumpam nukeliamas kamštis ir supilama 10 ml šviežiai paruošto tirpalo, turinčio ~ 1,5 g KI, ir pradedama maišyti tirpalą magnetine maišykle. Titruojama $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalu. Prieš ekvivalentinį tašką (likus 2-3 ml iki jo) pridedami 3-5 lašai krakmolo tirpalo ir toliau titruojama, kol išnyksta mėlyna tirpalo spalva. Titravimas pakartojamas. Jei gaunami gana gerai sutampantys rezultatai (titranto tūris turi skirtis ne daugiau, kaip 0,2 ml), paskaičiuojama $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo molinė koncentracija iš dviejų titravimų vidurkio. Jei ne, titruojama trečią kartą.



25 pav. Titravimo schema

Superlaidininko titravimas (duomenys rašomi atspausdintoje 1 priede pateiktoje lentelėje)

Jodometrinės analizės metu titruojami du bandiniai: superlaidininko milteliai ir sutrinta superlaidininko tabletė.

A titravimas.

Iš aliuminio folijos padarytame laivelyje atsveriamas ~150 mg $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ir titravimui skirtose stiklinėse milteliai ištirpinami 10 ml 1 M HCl. Ant elektrinės plytelės tirpalas švelniai virinamas 1,5-2 min. pilnam Cu^{3+} suardymui. Tirpalas ataušinamas, į stiklinę įstatomas kamštis ir pradedamos leisti N_2 dujos. Trumpam pakėlus kamštį, įmetamas magnetinis maišikliukas bei greitai supilama 10 ml šviežio tirpalo, turinčio ~1,5 g KI. Maišant titruojama $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalu. Titravimas atliekamas du kartus. Jei rezultatai skiriasi daugiau negu 0,2 ml (jeigu masė mėginių nesutampa, reikia perskaičiuoti), titruojama trečią kartą.

B titravimas.

Kruopščiai pasveriamas naujas $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mėginys titravimui. Jei abiejų mėginių svoriai nesutampa, reikės perskaičiuoti tam pačiam kiekiui. Į kūginę kolbą įpilama 10 ml 1 M HCl, įstatomas kamštis ir pradedamos leisti azoto dujos. Atsveriamas ~1,5 g KI, trumpam pakėlus kamštį jis supilamas į stiklinę ir maišoma, kol ištirpsta. Į gautą tirpalą, trumpam pakėlus kamštį, suberiami atsverti superlaidininko milteliai ir toliau maišoma. Nešildant milteliai sunkiai tirpsta, todėl mišinys silpnai pašildomas ant elektrinės plytelės, vis nukeliant ir pamaišant. Šildoma tol, kol juodos nuosėdos išnyksta ir susidaro šviesios CuI nuosėdos (1-2 min., bet neperkaitinama, tirpalas neturi garuoti). Tada, trumpam pakėlus kamštį, įpilama 10 ml distiliuoto vandens, įmetamas magnetinis maišikliukas ir maišoma 1,5-2 min. Titruojama $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalu (inde visą laiką turi būti palaikoma inertinė atmosfera). Titravimas atliekamas du kartus. Jei rezultatai skiriasi daugiau negu 0,2 ml (jeigu masė mėginių nesutampa, reikia perskaičiuoti), titruojama trečią kartą.

Skaičiavimas:

Apskaičiuojamos OL^+ ir y reikšmės formulėje $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}^{\text{OL}^+}$, kur OL^+ yra vidutinis vario oksidacijos laipsnis. Jei A ir B titravimuose medžiagos masės vienodos, tai A titravimo metu sunaudotas tiosulfato tirpalo tūris (V_1) yra tiesiogiai proporcingas Cu^{3+} ir Cu^{2+} kiekių sumai (mol), $\Delta V = V_2 - V_1 - \text{Cu}^{3+}$ kiekiui (mol), o $V_1 - \Delta V - \text{Cu}^{2+}$ kiekiui (mol). B titravimo metu sunaudotas titranto tūris yra V_2 . Tada:

$$\text{OL}^+ = \frac{3n_{\text{Cu}(3+)} + 2n_{\text{Cu}(2+)}}{n_{\text{Cu}(1+)} + n_{\text{Cu}(3+)}} = \frac{3\Delta V + 2(V_1 - \Delta V)}{V_1} = 2 + \frac{\Delta V}{V_1}$$

Be to, iš A titravimo rezultatų paskaičiuojamas bendras vario kiekis (mol) ir taikant krūvio neutralumo principą, deguonies stochiometrinis kiekis (y) milteliuose. Superlaidininko grynumas

įvertinamas iš masės pakitimų kaitinimo metu, juos palyginus su teoriniu. Visi gautieji rezultatai palyginami su teoriniais, EDS analizės, rentgeno fazinės analizės ir padaroma išvada apie superlaidininko grynumą.

Darbo rezultatai išsamiai aprašomi, palyginami tarpusavyje ir padaromos išvados. Galutiniai matavimų ir skaičiavimų rezultatai pateikiami tokios lentelės formoje (lentelėje pliuso ženklų yra pažymėtos analizės, kurios turi būti atliktos ir jų vietoje turi būti įrašyti analizės rezultatai):

Medžiagos forma	Milteliai po I kaitinimo	I tabletė	II tabletė
Δm^* po kaitinimo, %	+	+	+
R, Ω	+	+	+
Tabletės masė, g; storis, mm		+	+
Tankis d, g/cm ³		+	+
Jodometrinis titravimas: m, g; V ₁ ir V ₂ , ml	+	+	
Formulė YBa ₂ Cu ₃ ^{OL+} O _y	+	+	
Formulė iš EDS, Y:Ba:Cu		+	
Dominuojanti fazė iš XRD		+	
Priemaišinės fazės iš XRD		+	
T _{c1} , ΔT_c , K		+	
Levitacijos aukštis, mm		+	

*Palyginti su paskaičiuotu teoriniu masės pokyčiu ir padaryti išvadą apie gautos medžiagos grynumą.

7. Reikalavimai, kurie yra keliami šio darbo metu gautiems rezultatams

Aukštatemperatūrinio superlaidininko tabletė turi būti superlaidi (antrinės ritės signalo kritimas ne mažesnis nei 80 %) ir jos krizinė temperatūra turi būti didesnė nei 80 K.

8. Klausimų temos darbo gynimui

Svarbiausios superlaidininkų savybės ir pritaikymo sritys.

Termoporos, veikimo principas, svarbiausios charakteristikos. Kiti temperatūros jutikliai.

Žemos temperatūros, jų gavimas ir matavimas. Suskystintos dujos laboratorijoje (skystas azotas ir kt).

Kietafazės sintezės ypatumai.

9. Literatūra

1. D.C. Harris, M.E. Hills, T.A. Hewston. Preparation, iodometric analysis, and classroom demonstration of superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, J.Chem.Educ., 1987, V. 64, N 10, p.847.
2. A. Phinyocheep, M. Tang J. Determination of the hole concentration (copper valency) in the high T_c superconductors, J. Chem.Educ., 1994, V.71, N 5, p.A115.
3. G.Brauer. Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 1975, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (6 tomų vertimas į rusų kalbą, 1985, Mir, Maskva).
4. A.R.West. Solid State Chemistry and its Applications, 1984, John Wiley and Sons, Chichester-Singapore (2 tomų vertimas į rusų kalbą, 1988, Mir, Maskva)
5. <https://slideplayer.com/slide/8278025/> [žiūrėta 2024.07.16]

Pastabos

- Grūstuvėliai ir tigliai po naudojimo plaunami švaria koncentruota HCl (traukos spintoje).
- Neužmirškite laikinai sustabdyti dujinio azoto srauto tarp titravimų, o pabaigoje užsukti dujas. Rotometro viršutinė rankenėlė skirta tiksliam srauto reguliavimui (ją prisukant srautas didėja), o apatinė - srautui visiškai uždaryti (prisukant) ar atidaryti (atsukant).
- Atsargiai elkitės su skystu azotu (užsipylus jis skaudžiai nudegins odą).
- Pabaigus darbą, tabletę įdedama į uždaromą buteliuką ar biuksiuką, užklijuojama etiketė, kurioje nurodoma pavardė, metai, tabletės varža, T_c (K), formulė su nustatyta tikslia y-o reikšme. Indelis su tablete paliekamas eksikatoriuje.

Priedas: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ jodometrinės analizės duomenys

Studento vardas, pavardė _____

Grupė _____

Data _____

Titravimo duomenys

1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ standartizavimas

Titravimui sunaudotas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo kiekis	Paskaičiuota $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo koncentracija
1 titravimas :	
2 titravimas :	
3 titravimas :	
Vidurkis :	

2. A titravimas

4. A Tabletės titravimas

Titravimui sunaudotas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo kiekis	Titravimui sunaudotas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo kiekis
1 titravimas :	1 titravimas :
2 titravimas :	2 titravimas :
3 titravimas :	3 titravimas :
Vidurkis :	Vidurkis :

3. B titravimas

5. B Tabletės titravimas

Titravimui sunaudotas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo kiekis	Titravimui sunaudotas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo kiekis
1 titravimas :	1 titravimas :
2 titravimas :	2 titravimas :
3 titravimas :	3 titravimas :
Vidurkis :	Vidurkis :

Atlikta:

Dėstytojo ar laboranto pavardė _____

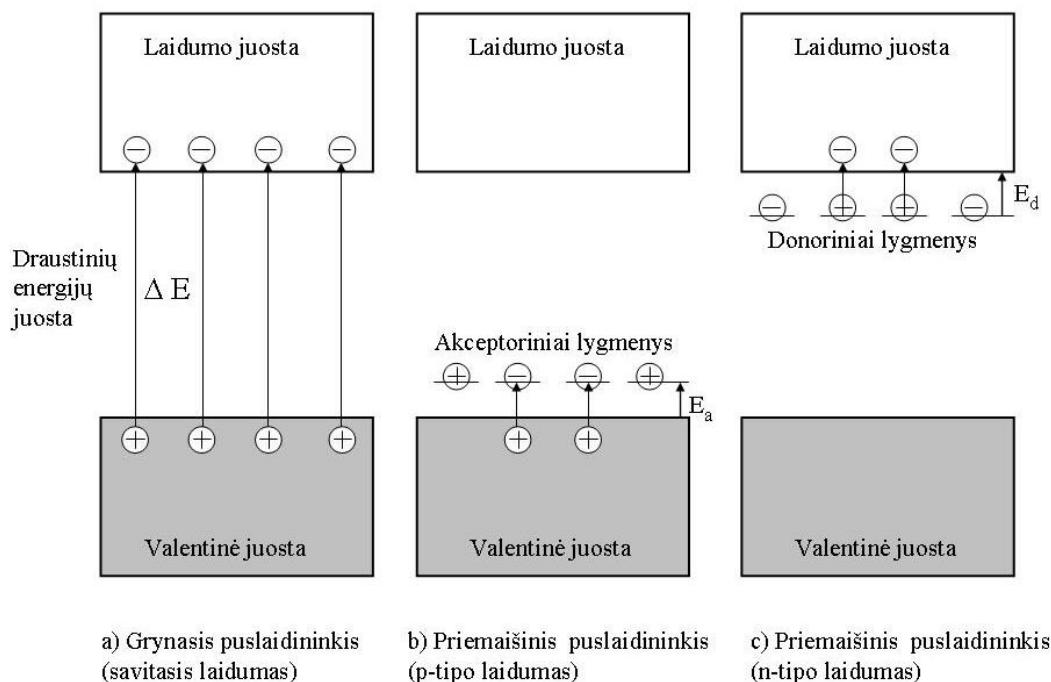
Parašas _____

6. Puslaidininkių plėvelių cheminis nusodinimas ir tyrimas

Įvadas

Grynuose puslaidininkiuose (pvz., Si, Ge), sužadinus kovalentinėse jungtyse lokalizuotus valentinius elektronus, jie pereina į laidumo juostą ir jų vietoje, valentinėje energijų juostoje, lieka nesukompensuoti teigiami krūviai, kurie vadinami skylutėmis (1a pav.). Laidumas elektros srovei tokiu atveju susideda iš elektronų laidumo juostoje judėjimo link teigiamo elektros lauko poliaus ir skylučių valentinėje juostoje judėjimo priešinga kryptimi. Toks laidumas, kuriuo pasižymi grynieji puslaidininkiai, vadinamas savituoju laidumu.

Įvedus į puslaidininkį priemaišų (pvz., P, As, Sb arba B, Ga, In į Si ar Ge), jos sukuria papildomus diskretinius donorinius ar akceptorinius lygmenis, kurių energija yra draustinių energijų juostoje (ang. “band gap“), atitinkamai netoli laidumo ar valentinės juostų (1b ir 1c pav.). Tokiu atveju, sužadinti elektronus iš valentinės juostos į akceptorinius lygmenis arba iš donorinių lygmenų į laidumo juostą yra žymiai lengviau, negu per visą draustinę juostą. Todėl priemaišinio puslaidininkio laidumas žemose temperatūrose yra didesnis, negu gryno. Elektronai, esantys donoriniuose lygmenyse ar perėję dėl sužadavimo į akceptorinius lygmenis, nesukuria laidumo elektros srovei. Laidumą suteikia arba elektronai, sužadinti iš donorinių lygmenų į laidumo juostą (*n*-tipo priemaišinis laidumas, *n*-tipo priemaišinis puslaidininkis) arba skylutės, atsiradusios valentinėje juostoje dėl dalies elektronų sužadavimo į akceptorinius lygmenis (*p*-tipo priemaišinis laidumas, *p*-tipo priemaišinis puslaidininkis). Ši sužadavimo energija vadinama donorinių ar akceptorinių lygmenų aktyvacijos energija (E_d , E_a).



1 pav. Energijų juostos ir priemaišiniai lygmenys puslaidininkiuose

Kristalo laidumą σ galima išreikšti formule:

$$\sigma = \sum n_i e_i \mu_i$$

kur e_i - krūvio nešėjo (krūvininko) krūvis, n ir μ - atitinkamai krūvio nešėjų koncentracija ir judrumas. Keliant temperatūrą, μ nežymiai mažėja dėl svyravimų kristalo gardelėje stiprėjimo. Metaluose krūvio nešėjų (elektronų) koncentracija yra praktiškai pastovi, todėl jų laidumas keliant temperatūrą mažėja dėl krūvininkų judrumo mažėjimo. Puslaidininkiuose ir dielektrikuose n_i (elektronų laidumo juostoje ir skylių valentinėje juostoje skaičius) keliant temperatūrą didėja eksponentiškai, todėl taip pat kinta ir jų laidumas. Priemaišiniams puslaidininkiams žemose temperatūrose dominuoja priemaišinis p ar n tipo laidumas su nedidele aktyvacijos energija, kuris prie tam tikros temperatūros įsisotina, sužadinus visus akceptorinius ar donorinius lygmenis. Toliau keliant temperatūrą, pradeda dominuoti ir eksponentiškai didėti savas laidumas. Puslaidininkio krūvio nešėjų koncentracijos (n) ir laidumo (σ) priklausomybę nuo temperatūros galima išreikšti formulėmis (įskaitant ir galimą krūvininkų rekombinaciją):

$$n = n_0 \cdot e^{-\Delta E/2kT},$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\Delta E/2kT},$$

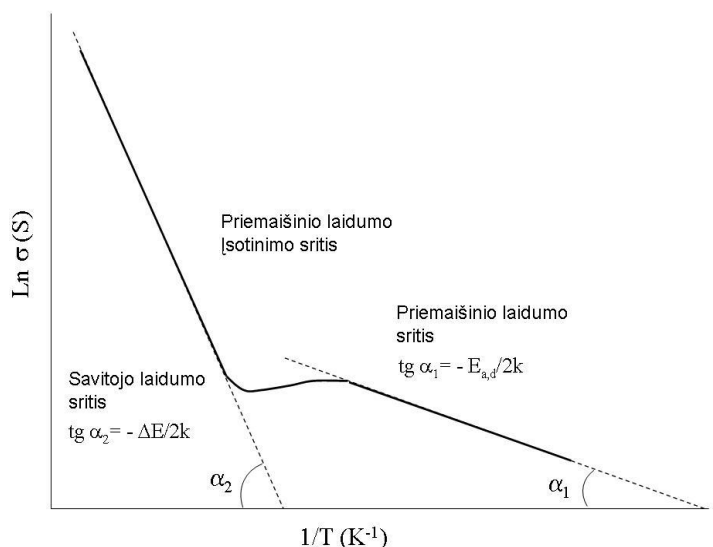
$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (\Delta E/2k) \cdot 1/T,$$

kur k yra Bolcmano konstanta, ΔE – draustinės energijų juostos plotis (angl. “band gap“), T – temperatūra (K).

Priemaišinių puslaidininkių atveju, priklausomybėje $\ln \sigma - 1/T$, galima išskirti keletą tiesinių atkarpų (2 pav.), iš kurių nuolinkio galima paskaičiuoti ΔE , ir E_d ar E_a reikšmes.

Polikristaliniams puslaidininkiams, kuriuose yra daug tarpkristalitinių sandūrų, apsunkinančių elektronų judėjimą, krūvio nešėjų judrumo priklausomybė nuo temperatūros įgyja taip pat aktyvacinį (eksponentinį) charakterį. Tokiu atveju nustatyta ΔE reikšmė atitiks ne draustinių energijų juostos plotį, o bendrą laidumo aktyvacijos energiją.

Draustinių energijų juostos plotį galima apskaičiuoti ir iš elektroninių absorbcijos spektrų. Vienas iš paprasčiausių būdų apytiksliai nustatyti šviesos bangos ilgį, kuriame prasideda elektronų sužadinimas iš valentinės į laidumo juostą, yra dviejų liestinių



2 pav. Priemaišinio puslaidininkio laidumo priklausomybė nuo temperatūros

metodas. Tokiu atveju, randamas dviejų liestinių susikirtimo taškas (bangos ilgis), kai viena iš liestinių liečiasi prie eksponentiškai didėjančios absorbcijos kreivės mažėjant bangos ilgiui, o kita – prie foninės kreivės dalies esant prie didesnių bangos ilgių. Taško projekcijos x-so ašyje bangos ilgis yra atvirkščiai proporcingas draustinių energijų juostos pločiui:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda,$$

kur h - Planko konstanta (J s), c - šviesos greitis vakuume (m/s), λ - bangos ilgis (m). Paprastai ΔE pateikiama elektronvoltais.

Šio darbo tikslas yra cheminiu būdu nusodinti puslaidininkinių junginių PbS ir CdS plėvelės ir apskaičiuoti jų laidumo aktyvacijos energijas.

Darbo aprašymas

1. Plėvelių cheminis nusodinimas

Puslaidininkinių plėvelių nusodinimui žinoma daug fizikinių ir cheminių būdų. Šiame darbe naudojamos cheminio nusodinimo metodikos, sukurtos Vilniaus universitete.

Stikliukų plovimas:

PbS nusodinimui naudojamas platesnis stikliukas (~2 cm), o CdS – siauresnis stikliukas (~1 cm). Jie pirmiausiai nuriėbalinami indų plovikliu. Po to stikliukai gerai nuplaunami paprastu ir distiliuotu vandeniu. **Nuo stikliukų nuriėbalinimo kokybės priklausys darbo rezultatas!!!** Rekomenduojama plovimo metu stikliukus po vieną laikyti su nuriėbalintomis pirštinėmis ir laikyti stikliukus paėmus už to krašto, kuris nebus merkiamas į nusodinimo tirpalą. Švarus nuriėbalintas stikliukas yra tuomet, kai nubėgantis distiliuotas vanduo tolygiai dengia visą stikliuko plotą (t. y. vanduo drėkina jo paviršių). Priešingu atveju, paviršiuje stebimi susidarantys vandens lašai ir kiti nešvarumai. Plėvelės nusodinimas ant nešvaraus stikliuko bus nekokybiškas (matavimų rezultatai nebus tinkami) ir didelė tikimybė, kad visą darbą teks atlikti iš naujo. Nuplauti ir švarūs stikliukai, dalimi kuria buvo laikomi, pastatomi vertikaliai ant popierinio rankšluosčio, atremiami į popieriaus sienelę ir džiovinami ore.

Siekiant optimizuoti darbo laiką, rekomenduojama pirmiausiai paruošti stikliuką reikalingą CdS darbui ir jau vykdant CdS nusodinimą, ruošti stikliuką PbS procesui, nes CdS nusodinimas trunka ženkliai ilgiau.

CdS plėvelės cheminis nusodinimas

Ijungiamas termostatas nustačius 67-68 °C temperatūrą. Į 50 ml stiklinę paeiliui įpilama: 20 ml distiliuoto vandens, 1 ml 1 M NaOH, 5 ml 1 M natrio citrato, 0,5 ml 1 M kadmio chlorido, 5 ml 1 M tiourėjos (po kiekvieno įpylimo pamaišoma). Turi būti tiksliai laikomasi nurodytos tirpalų supylimo eilės. Į gautą tirpalą stiklinėje įmerkiamas nuriėbalintas stiklo plokštelė, kraštu, už kurio nebuvo laikoma, taip, kad ji būtų maksimaliai pasvirusi (geriau pasidengs apatinė pusė). Stiklinė su plokšte atsargiai

įstatoma į termostatą ir paliekama jame, nemaišant tirpalo, 1,5 - 2 val. Pasibaigus nusodinimo procesui, stiklinė atsargiai išimama ir, tirpalui atvėsus, stiklinė plokštelė su pasidengusia tamsia blizgančia plėvele išimama, gerai nuplaunama distiliuotu vandeniu ir paliekama džiūti ore pastačius ją vertikaliai ant popierinio rankšluosčio. CdS plėvelės rankomis liesti negalima!!! Padengtas stikliukas atsargiai suvyniojamas į popierinį rankšluostį ir įdedamas į švarų voką su užrašytu vardu, pavarde ir grupe. Vokas padedamas į stalčių prie savo grupės.

PbS plėvelės cheminis nusodinimas

Įjungiamas termostatas nustačius 52-53 °C temperatūrą. Į ~150 ml talpos stiklinę paeiliui įpilama: 10 ml 1 M NaOH, 2 ml 1 M natrio citrato, 8 ml 0,1 M švino (II) acetato, 5 ml 10^{-4} M alavo (II) chlorido, 17 ml distiliuoto vandens ir 8 ml 1 M tiourėjos (**po kiekvieno įpylimo pamaišoma**). Turi būti tiksliai laikomasi nurodytos tirpalų supylimo eilės. Į gautą tirpalą stiklinėje įmerkiama nuriebalinta stiklo plokštelė, kraštu, už kurio nebuvo laikoma, taip, kad ji būtų maksimaliai pasvirusi (geriau pasidengs apatinė pusė). Stiklinė su plokšte atsargiai įstatoma į termostatą ir paliekama jame, nemaišant tirpalo, 1 val. Pasibaigus nusodinimo procesui, stiklinė atsargiai išimama ir, tirpalui atvėsus, stiklinė plokštelė su pasidengusia tamsia blizgančia plėvele išimama, gerai nuplaunama distiliuotu vandeniu ir paliekama džiūti ore pastačius ją vertikaliai ant popierinio rankšluosčio. PbS plėvelės rankomis liesti negalima!!! Padengtas stikliukas atsargiai suvyniojamas į popierinį rankšluostį ir įdedamas į tą patį voką, kaip ir CdS.

Pastabos:

- Stiklinė po dengimo išplaunama traukos spintoje druskos rūgštimi skirta plovimui ir labai gerai praskalaujama vandeniu.
- Neužteršti tirpalų (pipetes naudoti tik pagal užrašus ant jų). Užteršus pipetes ar tirpalus, būtina informuoti laborantą ir juos pasikeisti.

2. PbS plėvelės varžos priklausomybė nuo temperatūros

Tyrimo trukmė: 2 val (tyrimą rekomenduojama pradėti iš karto, laboratorinių darbų pradžioje, tam, kad suspėti padaryti antrą tyrimą, jei pirmas nepavyktų)

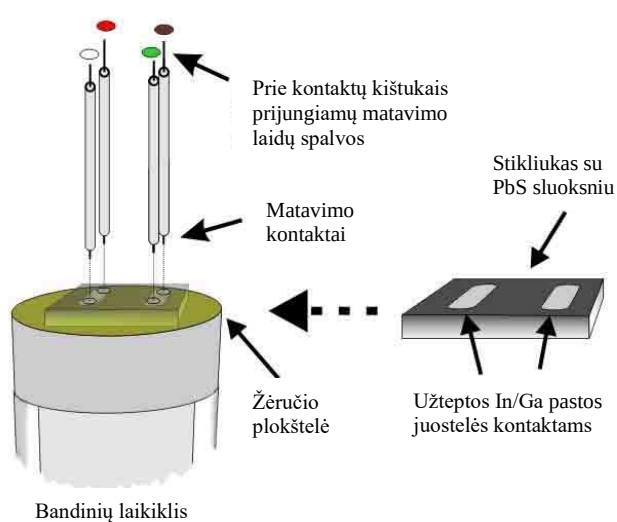
Principinė matavimo schema ir visos naudojamos įrangos bendras vaizdas bei bendra varžos matavimo metodika yra pateikta 1 priede (šio darbo aprašymo pabaigoje) ir video medžiagoje „PbS sluoksnio varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo metodika“: <https://youtu.be/w0rnwOUMi-8>.

1 priede aprašytą metodiką būtina perskaityti prieš matavimą, tačiau joje nėra pateikiama informacija apie PbS plėvelių matavimą. Toliau yra aprašoma metodika, kaip konkrečiai yra matuojama PbS sluoksnių varžos priklausomybė nuo temperatūros keturių kontaktų metodu.

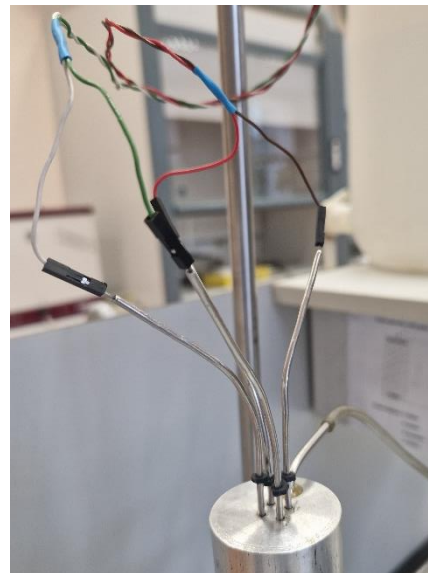
Matavimui išpjauamas ~15x15 mm dydžio stikliukas padengtas PbS sluoksniu. Atsargiai, multimetru, pamatuojama, kurioje stikliuko pusėje dangos varža yra mažesnė – ta pusė bus geroji. Ant

jos, mediniu dantų krapštuku (PbS plėvelės gerąją pusę į viršų), užtepamos kontaktinės In/Ga pastos juostelės taip, kaip parodyta 3 paveiksle. Bandinys (PbS plėvelė kontaktais į viršų) **pincetu** pozicionuojamas bandinio laikiklio žėručio plokštelės centre ir įstatomas į sistemą, taip, kaip aprašyta žemiau šio darbo priede.

!!!Svarbu. Matavimo kontaktai turi liesti In/Ga pastos juostelę, taip kaip parodyta 3 paveiksle (po 2 kontaktus ant kiekvienos juostelės).



3 pav. PbS bandinio paruošimas matavimui



4 pav. Matavimo laidų prijungimo vaizdas

Atsižvelgiant į 3 paveiksle nurodytas laidų spalvas, prie kontaktų, kištukais, prijungiami matavimo laidai taip, kaip parodyta 4 paveiksle. Pasirenkama pirma temperatūros eigos valdymo programa (**ProG1**), kurios parametrai: 1) krosnies kaitinimas 300 °C/val greičiu iki 300 °C; 2) temperatūros išlaikymas 1 min 300 °C; 3) krosnies aušinimas 300 °C/val greičiu iki 30 °C.

Matavimo metu gauti rezultatai išsaugomi ir parodomi laborantui ir dėstytojui.

Išsaugoti matavimo duomenys persiunčiami į savo elektroninį pašta. Jie reikalingi tam, kad namuose būtų galima pasidaryti $\ln \sigma - 1/T$ grafikus (σ - elektros laidumas, Ω^{-1} ; T – temperatūra, K) ir nustatyti grynojo ir priemaišinio laidumo aktyvacijos energijas.

3. CdS plėvelės spektrometrinis tyrimas

Tyrimo trukmė: ~10-15 min

CdS plėvelės šviesos absorbcijos spektras matuojamas spektrometriniu būdu 400-750 nm srityje. Prieš atliekant spektrometrinius tyrimus būtina įsitikinti, kad palyginamasis stikliukas yra tinkamas naudoti tyrimui (optiškai švarus). Tam, pirmiausiai spektrometru užrašomas stiklas-stiklas absorbcijos spektras 400-750 nm srityje (tyrimui naudojami ~1 cm pločio palyginamieji stikliukai yra prie prietaiso stiklinėlėje). Jeigu gautame spektre yra matoma netiesinė priklausomybė, pakeičiami arba išplaunami

stikliukai ir tuomet pakartojamas tyrimas. Jeigu problema neišsprendžia, kreipkitės į laborantą arba dėstytoją.

CdS plėvele nusodinta ant stikliuko įstatoma į spektrometrą ir užrašomas CdS absorbcijos spektras. Gautasis CdS spektras parodomas dėstytojui, atsispausdinamas ir duodamas pasirašyti laborantui. Tai bus „originalus“ spektras, kurį būtinai reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu.

Išsaugoti matavimo duomenys išsiunčiami sau į elektroninį paštą. Matavimo duomenys naudojami CdS draustinių energijų juostos pločio (ΔE , eV) apskaičiavimui (*žiūrėti darbo įvadą*).

Detalus darbo su spektrometru aprašymas yra prie spektrometro.

4. Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimas

Tyrimo trukmė: mėginio paruošimas ~10 min; matavimas ~20 min; analizė ~20-25 min

Iš kiekvienos plokštelės atsipjaunama ~1x1 cm dydžio mėginiai tyrimui. Išmatuojami PbS ir CdS plėvelių Rentgeno spindulių difraktogramos, kurios palyginamos su padėklo (stiklo) difraktograma (žiūrėkite video „XRD Rigaku MiniFlex II naudojimosi instrukcija“: <https://youtu.be/407yiYwVaug> ir „XRD mėginio paruošimas“ → „II dalis. Tyrimo objektas - sluoksnis ant padėklo/padėklas“ (nuo 2:04 iki 3:46): <https://youtu.be/QObNOIT94h0?t=124>). Atliekama sluoksnių fazinė analizė (žiūrėkite video „PbS rentgeno spindulių difraktogramos (XRD) analizė“: https://youtu.be/LPL49_pV3u8 ir „CdS rentgeno spindulių difraktogramos (XRD) analizė“: <https://youtu.be/0tIA7g4hjuo>). Atsispausdinami gautieji tyrimo rezultatai (PbS ir CdS plėvelių difraktogramos ir iš duomenų bazės priskirtų fazių PDF kortelių pirmieji puslapiai) ir duodami pasirašyti laborantui arba dėstytojui. Visi atspausdinti rezultatai pridedami prie darbo aprašymo.

Darbo rezultatai išsamiai aprašomi ir padaromos išvados.

5. Klausimų temos darbo gynimui

Metalai, puslaidininkiai, dielektrikai, jų energetinių juostų struktūra, laidumas elektros srovei, jo priklausomybė nuo temperatūros.

Darbe naudota įranga, matavimo principai.

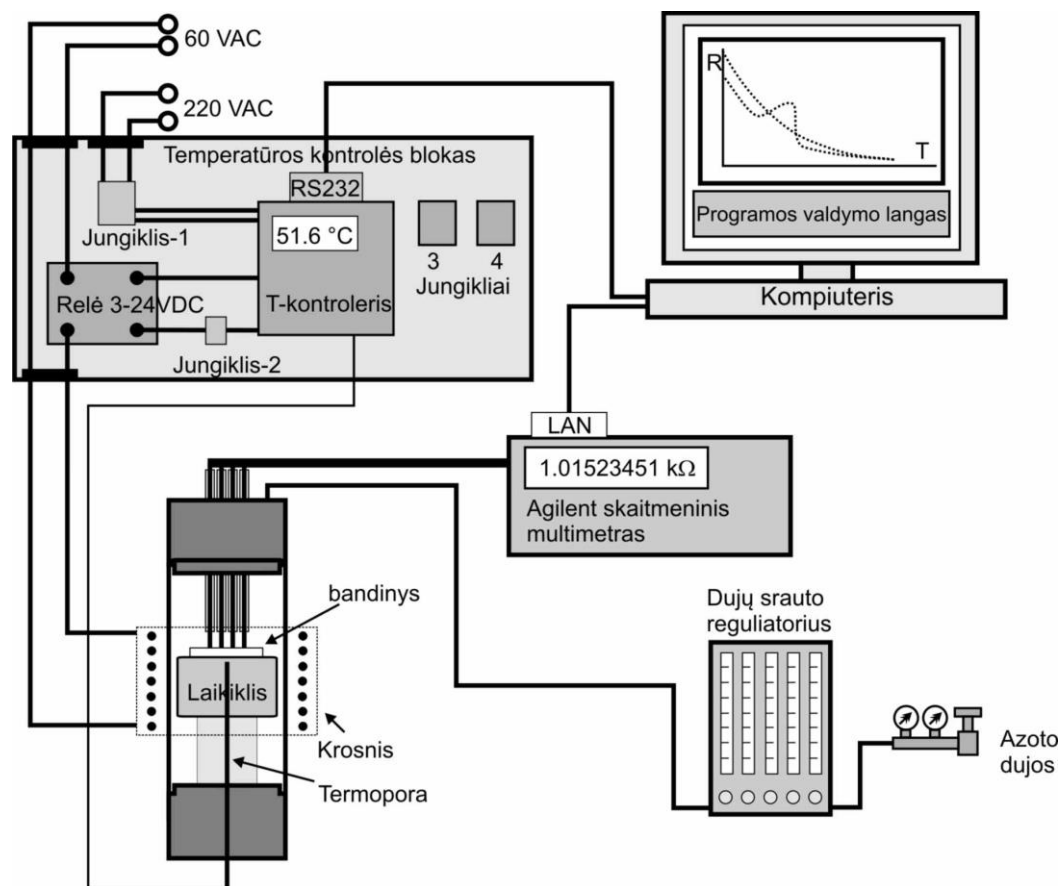
Plėvelių gavimas cheminio nusodinimo iš tirpalų metodu.

6. Literatūra

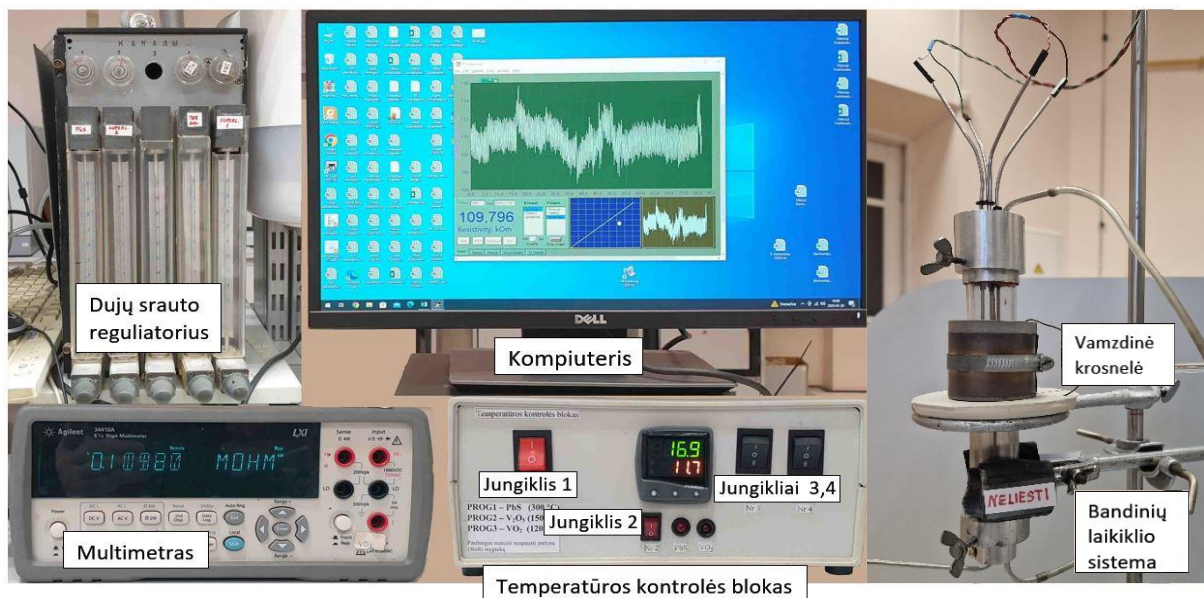
1. J. Chem. Education, 1991, V. 68, Nr 10.
2. A.R. West. Basic Solid State Chemistry, John Wiley and Sons, 2000.
3. A.R. West. Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley and Sons, 1984 (arba 2 tomų vertimas į rusų kalbą, 1988, Mir, Maskva).
4. G. Brauer. Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 1975, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (arba 6 tomų vertimas į rusų kalbą, 1985, Mir, Maskva).

1 priedas: Varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo detalus aprašymas

Principinė darbe naudojamos įrangos schema pavaizduota P1 paveiksle, o jos fotografijos pateiktos P2 paveiksle.



P1 pav. Varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo schema.



P2 pav. Darbe naudojamos įrangos dalių bendras vaizdas.

P1 paveiksle pavaizduotoje schemoje galima išskirti tokias pagrindines dalis:

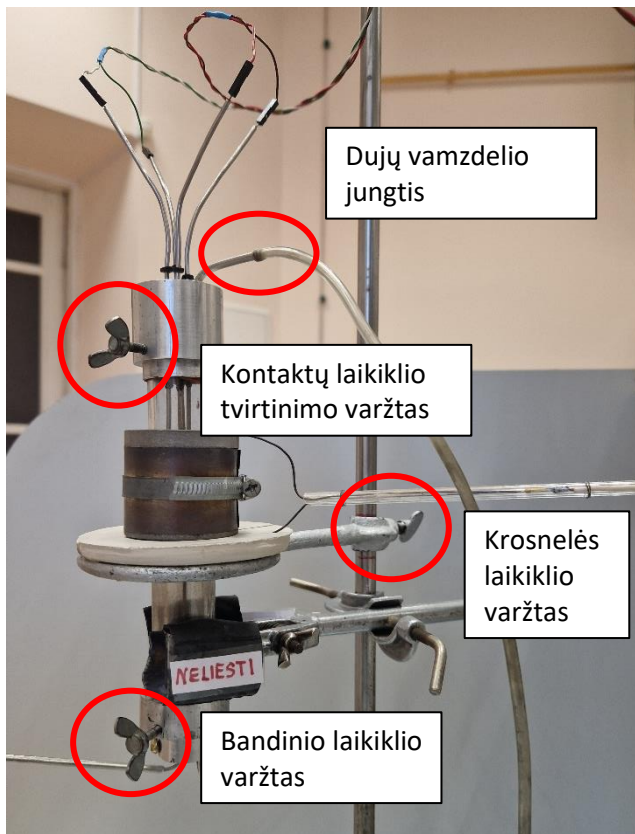
- Vamzdinę krosnelę ir vertikaliai joje įstatytą specialų laikiklį su prispaudžiamais kontaktais ir termopora;

- Temperatūros kontrolės bloką;
- Dujų srauto reguliatorių;
- Agilent skaitmeninį multimetą varžos matavimui;
- Kompiuterį duomenų registravimui ir apdorojimui specialia programa.

a) Varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo eiga

Ijungiami (jei dar neįjungti) temperatūros kontrolės blokas (jungiklis 1, bloko kairiame viršutiniame kampe) ir multimetras (“Power” įspaustas), kad prietaisai įšiltų.

Kaip aprašyta pagrindiniame darbo aprašyme (aukščiau) matavimui paruošiamas mėginys.



P3 pav. Bandinio laikiklio sistema.



P4 pav. Bandinio laikiklis.

Patikrinama ar krosnelė nėra įkaitusi. Jei kištukais yra prijungti kontaktų laidai bandinio laikiklio viršuje, jie atjungiami. Atjungiamas dujų vamzdelis nuo dujų vamzdelio jungties (P3 pav.). Atpalaiduojamas krosnelės laikiklio varžtas ir krosnelė saugiai nuleidžiama žemyn iki pat apačioje esančio laikiklio.

Atpalaiduojamas viršutinis kontaktų laikiklio tvirtinimo varžtas (P3 pav.), nuimamas duraliuminis kontaktų laikiklis, kuriame įtvirtinti keturi metaliniai strypeliai (kontaktai) ir atsargiai padedamas ant stalo.

Atpalaiduojamas apatinis bandinio laikiklio varžtas (P3 pav.) ir bandinių laikiklis (P4 pav.) ištraukiamas per apačią. Ant bandinio laikiklio viršaus yra įtaisyta žėručio plokštelė. Ant jos, centre, laikant bandinio laikiklį rankoje, pincetu uždedamas bandinys. Laikiklis su bandiniu **atsargiai** iš apačios

įstumiamas atgal į sistemą iki pat galo ir užfiksuojamas prisukant bandinio laikiklio varžtą (P3 pav.). Jei reikia, bandinio pozicija gali būti pakoreguojama iš viršaus pasinaudojant ilgu mediniu pagaliuku ar stikline lazdele.

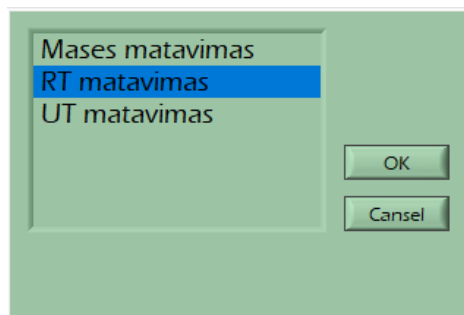
Nuo stalo paimamas kontaktų laikiklis, visi keturi metaliniai strypeliai patempiami į viršų (kad spyruoklės būtų kuo labiau suspaustos) ir laikant juos įtemptus, atsargiai kontaktų laikiklis įstatomas ir užfiksuojamas viršutiniu bandinio laikiklio tvirtinimo varžtu. Švelniai, po vieną, nuleidžiami kontaktai pozicionuojant juos į reikiamas vietas (į kurias vietas juos reikia nuleisti, žiūrėkite pagrindinį darbo aprašymą). Jeigu kontaktas nėra reikiamoje vietoje, patempiant į viršų atskirą kontaktą pataisoma jo padėtis ant bandinio.

Kištukais prie kontaktų prijungiami matavimo laidai (kokia tvarka jie turėtų būti prijungti, žiūrėti pagrindinį darbo aprašymą). Kontaktai neturėtų liestis ir kontaktuoti metalinėmis dalimis tarpusavyje – trumpinti. Paleidus programą (jei ji nepaleista) įsitikinama, kad prijungti kontaktai kontaktuoja ir varžos matavimo rodmenys yra stabilūs. Ekrane pasirenkama ir stebima varžos nuo laiko priklausomybė (parenkame “X Chanel” – Laikas, sec, “Y Chanel” – Varža, P5 pav.). Priešingu atveju taisomi kontaktai.

!!! Atsargiai pakeliama krosnelė taip, kad bandinys būtų maždaug krosnelės centre ir ji pritvirtinama prisukant krosnelės laikiklio varžtą (P3 pav.). Prijungiamas dujų vamzdelis prie dujų vamzdelio jungties (P3 pav.). Priklausomai nuo reikiamos tyrimui atmosferos, paleidžiamas atitinkamų dujų srautas (pvz., azoto). Tam, atsukamas azoto dujų reduktorius (klauskite laboranto). Dujų srauto reguliatoriuje nustatomas reikiamas dujų srautas pagal rotometro padalas (pvz., 50 padalų). Prieš pradėdant varžos priklausomybės nuo temperatūros tyrimą, srautas per sistemą turi tekėti mažiausiai 3 min. Bandinys paruoštas matavimui.

b) Matavimo programos aprašymas

Jei dar nėra atidarytas, kompiuterio ekrane atidaromas matavimo programos langas (RT matavimas). Programa yra ekrano darbalaukyje. Jei atsiranda langas, kuriame galima pasirinkti, pasirenkamas varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimas - „RT matavimas“:



Pasirinkus matavimo metodą, jei reikalinga, suderinamas pagrindinis programos matavimo langas (P5 pav.). Paspaudus klavišą „Start“ programa paleidžiama veikti. Programos lange matome pagrindinį matavimo langą. Keičiant “X Chanel” ir “Y Chanel” parametrus galima keisti pagrindinio grafiko x ir y ašims priskirtus duomenis. Pavyzdžiui, jeigu reikia varžos priklausomybės nuo temperatūros,

pasirenkame “X Chanel” – Temperat., “Y Chanel” – Varža, o jeigu reikia temperatūros priklausomybės nuo laiko, pasirenkame “X Chanel” – Laikas, sec, “Y Chanel” – Temperat.



P5 pav. Matavimo programos vaizdas. Apibraukti lango elementai:

- klavišai „Start“, „Clear Graph“
- x ir y atidedamų pagrindiniame grafiko lange pasirinkimas.

Programos lange taip pat galima matyti du mažesnius pagalbinius grafinius matavimo langus. Paspaudus pelės kairiu klavišu du kartus ant pasirinkto mažesnio lango, galima sukeisti jį su didesniu langu vietomis - mažesnis grafiko langas pereina į didelio vietą, didesnis – į pasirinkto mažesnio vietą. Taip juos sukeičiant tarpusavyje ir kiekvienam parenkant x ir y ašių duomenis galima suderinti tai, kokias priklausomybes tuose grafikuose norime matyti. Bet kurį iš trijų langų galima išdidinti, todėl jų pavadinimai – „pagrindinis“, „pagalbinis“ yra sąlyginiai. Optimalu (bet nebūtina) mažesniuose languose nustatyti, kad juose matytųsi varžos bei temperatūros priklausomybės nuo laiko, o pagrindiniame grafiko lange - varžos priklausomybė nuo temperatūros.

c) Bandinio temperatūros kėlimo nustatymas

Temperatūros kontrolės bloko T-kontroleryje įvedami temperatūros eigos valdymo parametrai (temperatūros valdymo programa). Šiais programos parametrais aprašomi mažiausiai 3 temperatūros eigos etapai: 1) krosnies kaitinimas (pvz., 600 °C/val. greičiu iki užduotos temperatūros – 300 °C);

2) užduotos temperatūros palaikymas tam tikrą laiką (pvz., 2 min 300 °C temperatūroje); 3) krosnies aušinimas (pvz., 300 °C/val. greičiu iki kambario temperatūros). Priklausomai nuo to, kokių temperatūros eigos parametrų reikia, gali būti įvestos kelios skirtingos temperatūros valdymo programos. Šioms programoms priskiriami tam tikri pavadinimai/vardai (pvz., ProG1, ProG2, ProG3). Iš tikrųjų reikiamos programos yra sukurtos ir įvestos, Jums liks tik paleisti atitinkamą programą veikti.

Programos pasirinkimo ir paleidimo seka nurodyta 2 priedo 1 lentelėje (paprašykite laboranto padėti paleisti programą). Atlikus paskutinį etapą, programa pradeda veikti. **Nedelsiant nuspaudžiamas žemiau T-kontrolerio esantis jungiklis 2 ir krosnis pradeda kaisti** (kitu atveju, bus sutrikdyta temperatūros kilimo eiga ir matavimą reiks kartoti iš naujo). Tada kompiuteryje ištrinami prieš tai surinkti nereikalingi duomenys paspaudžiant „Clear Graph“ ir pradedamas reikalingų duomenų kaupimas (pradedamas brėžti grafikas).

Išmatavus bandinio R/T priklausomybę (kaitimo iki atitinkamos temperatūros ir aušimo iki 30 °C), kompiuterio ekrane nubrėžtas grafikas **parodomas laborantui**. Temperatūros kontrolės bloke **išjungiamas jungiklis 2**. T-kontroleryje sustabdomas aušinimo programos veikimas. Tai padaroma seka, nurodyta 2 priedo 2 lentelėje. Sustabdomas azoto srautas per sistemą.

Duomenų rinkimas kompiuteryje sustabdomas klavišu „Stop“ (programa neišjungiama) ir **matavimo duomenys išsaugomi** kaip Excel failas, paspaudžiant lango viršuje meniu „File“ ir pasirenkant „Save as“. Duomenys išsaugomi darbalaukyje: Desktop/Duomenys/*metai*/RT matavimai/*medžiaga (PbS, VO2 arba V2O5)* kataloge, failo vardas – studento pavardė ir grupė, išplėtimas – „.xls“. Pasitikriname, ar tikrai failas išsaugotas nurodytoje direktorijoje, kitu atveju reikės matavimą atlikti iš naujo!!!

Atvėsus krosniai (žiūrėti temperatūros kontrolerio rodomą temperatūrą) mažiau 30 °C, ištraukiamas laikiklis ir išimamas bandinys.

Išsaugoti matavimo duomenys išsiunčiami į savo elektroninį paštą ir gretimame kompiuteryje (prie kurio prijungtas spausdintuvas) atsidaromi su Excel arba Origin programa. Padaromas varžos priklausomybės nuo temperatūros grafikas, jis atspausdinamas, duodamas pasirašyti laborantui ir parodomas dėstytojui. Tai bus “originalus“ grafikas, kurį būtinai reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu. Išsaugoti matavimo duomenys reikalingi ir tam, kad namuose būtų galima pasidaryti $\ln s - 1/T$ grafiką ir apskaičiuoti, pavyzdžiui, laidumo aktyvacijos energijas (eV), įvertinti fazinio virsmo temperatūras.

2 priedas: Temperatūros kontrolerio programavimo aprašymas



P6 pav. T-kontrolerio (CN9422) ekranas.

1 lentelė Krosnies temperatūros valdymo programos **pasirinkimo ir paleidimo** seka T-kontroleryje.

Spaudžiami mygtukai	Ekrane pasirodo
Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu ir laikome 3-5 sekundes	Ekrano viršuje tunE oFF
Paspaudžiame ▼	Ekrano viršuje LEUL 1
Laikome nuspaudę * ir spaudžiame ▼	Ekrano viršuje LEUL P
Paspaudžiame ▲	Ekrano viršuje ProG 1 (jei programos numeris netinkamas, laikant nuspaudus * , su ▼ arba ▲ pakeičiame į reikiamą) 1 – PbS (300 °C) 2 – V ₂ O ₅ (150 °C) 3 – VO ₂ (120 °C)
Paspaudžiame ▲	Ekrano viršuje run oFF
Laikome nuspaudę * ir spaudžiame ▲	Ekrano viršuje run on
Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu ir laikome 3-5 sekundes	Ekrano viršuje pakaitomis pradeda mirksėti užrašas “SPR” ir krosnies temperatūros reikšmė.

2 lentelė. Krosnies temperatūros valdymo programos **sustabdymo** seka T-kontroleryje.

Spaudžiami mygtukai	Ekrane pasirodo
Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu ir laikome 3-5 sekundes	Ekrano viršuje tunE oFF
Paspaudžiame ▼	Ekrano viršuje LEUL 1
Laikome nuspaudę * ir spaudžiame ▼	Ekrano viršuje LEUL P
Paspaudžiame ▲ ir dar kartą ▲	Ekrano viršuje run on
Laikome nuspaudę * ir spaudžiame ▼	Ekrano viršuje run oFF
Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu ir laikome 3-5 sekundes	Ekrano viršuje matoma krosnies temperatūros reikšmė

7. Vanadžio oksidų sintezė ir jų savybių tyrimas

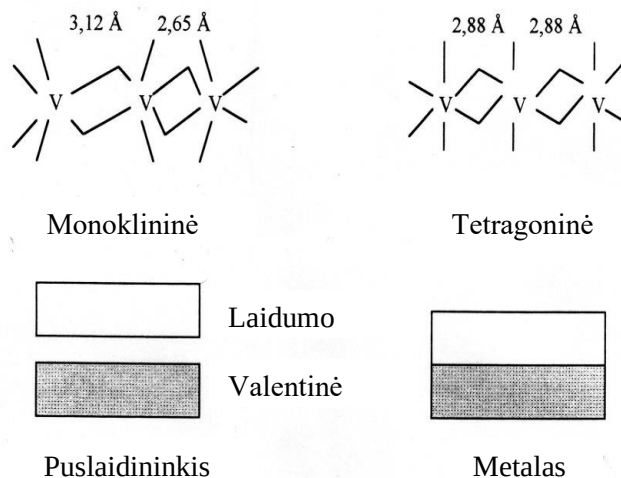
Įvadas

Nuo dvidešimto amžiaus septinto dešimtmečio, mokslininkų susidomėjimas vanadžio oksidais vis didėjo. Tai nulėmė atrasti faziniai virsmai juose prie tam tikrų krizinių temperatūrų (T_c), kuriuos lydi staigus elektrinių, magnetinių, optinių savybių pasikeitimas. Pavyzdžiui, 340 K temperatūroje VO_2 yra būdingas fazinis virsmas iš monoklininės į tetragoninę kristalinę struktūrą (1 pav.), kurio metu elektrinis laidumas smarkiai padidėja.

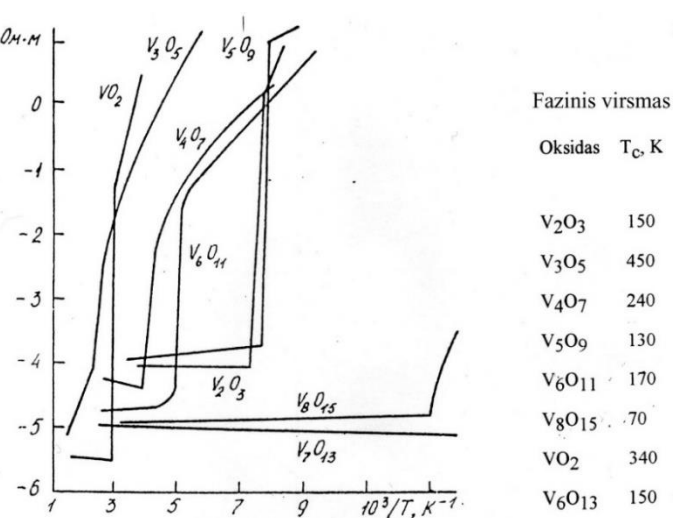
Iki T_c , laidumo priklausomybė nuo temperatūros turi puslaidininkinį kitimą, aukštesnėje nei T_c – laidumas praktiškai nepriklauso nuo temperatūros. Tokio tipo faziniai virsmai vadinami puslaidininkis - metalas arba izoliatorius - metalas virsmas. Fazinio virsmo temperatūra, laidumo šuolio dydis ir plotis priklauso nuo vanadžio oksidacijos laipsnio, jo sintezės būdo, nukrypimo nuo stechiometrinės sudėties. Be to, šie parametrai skirtingi monokristalui, plonai plėvelei ir polikristalinei medžiagai.

Vanadis sudaro daug skirtingų valentingumų oksidų: VO , V_2O_3 , VO_2 (V_2O_4), V_2O_5 . Be to, tarp V_2O_3 ir VO_2 egzistuoja visa eilė homologinių oksidų, kurių bendra formulė V_nO_{2n-1} ($n = 3-8$) (Magnelio fazės). Daugumai jų taip pat yra būdingi faziniai virsmai (2 pav.). Svarbiausi yra VO_2 ir V_3O_5 , kadangi jų fazinis virsmas, vykstantis arti kambario temperatūros, nereikalauja nei kriogeninės, nei aukštatemperatūrinės technikos.

Elektrinių, magnetinių, optinių savybių staigus kritimas fazinio virsmo metu ir histerezės reiškinyje randa įvairų praktinį pritaikymą. Technikoje šiuo metu labiausiai naudojamas VO_2 , pvz., kritiniuose termorezistoriuose, kurie panaudojami įvairiose temperatūros stabilizavimo sistemose, srovės ribotuviuose, terminėse relėse. Norint priartinti VO_2 virsmo temperatūrą (grynam VO_2 ji yra 340 K) link kambario temperatūros, VO_2 legiruojamas nedideliu kiekiu Mo ar W.



1 pav. VO_2 struktūros ir laidumo pokyčiai fazinio virsmo (~ 340 K) metu.



2 pav. Įvairių vanadžio oksidų specifinės varžos priklausomybės nuo temperatūros.

Su faziniu virsmu tiesiogiai susijęs perjungimo reiškiny VO_2 ir kitose vanadžio oksidinėse sistemose, kuris išplečia šių sistemų praktinio pritaikymo galimybes. Plačiąja prasme, tai kieto kūno staigus perėjimas iš žemo elektrinio laidumo į aukšto laidumo būvį, veikiant elektriniam laukui su kritine įtampa. Jo priežastis yra lokalinis šiluminis srovės poveikis, dėl kurio kažkurioj medžiagos vietoj pasiekama kritinė temperatūra, įvyksta fazinis virsmas ir atsiranda didelio laidumo kanalas. Perjungimo greitis yra 20 ns - 20 ms, priklausomai nuo pavyzdžio kokybės. Nuo “perjungto” VO_2 atjungus įtampą, jis dar kurį laiką yra aukšto laidumo būvyje, t. y., pasižymi atminties efektu.

Oksidiniai vanadžio junginiai gali būti panaudoti mikrobanginėje technikoje, pvz., mikrobangų galios matavimo davikliuose, o panaudojant optinių savybių histerezės reiškinį - ir optinio bei holografinio informacijos užrašymo elementams sukurti.

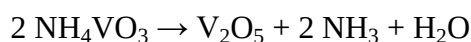
Kita įdomi oksidinių junginių klasė yra vanadžio bronzos. Tai nestechiometriniai junginiai su bendra formule $\text{Me}_x\text{V}_2\text{O}_5$, susidarantys įterpiant kito metalo ($\text{Me} = \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Na}, \text{K}, \text{Al}, \text{Ag}$ ir kt.) atomus į V_2O_5 kristalinę gardelę. $\text{Me}_x\text{V}_2\text{O}_5$ yra puslaidininkiai su elektroniniu laidumu, o atkaitinti vakuume monokristalai pasižymi laidumo šuoliu esant $\sim 340 \text{ K}$.

Be įterpimo tipo junginių, įdomiomis savybėmis pasižymi ir pakeitimo tipo junginiai sistemoje $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MeO}_3$ (Me - šešiavalentis metalas, pvz., Mo, W), o taip pat stiklinės medžiagos (pvz., $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5$ sistema – vanadžio fosfatiniai stiklai) bei hidratuoti vanadžio oksidai (pvz., $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$), kurie šiuo metu plačiai tiriama ir randa vis didesnę praktinę pritaikymą.

Šio darbo tikslas – susintetinti V_2O_5 ir VO_2 junginius, nustatyti susintetintų oksidų fazinę sudėtį bei ištirti jų savybes.

Darbo aprašymas

1. V_2O_5 sintezė



Į iš anksto pasvertą tiglių atsveriamą $\sim 7 \text{ g}$ amonio vanadato (*šie svoriai bus reikalingi išeigos skaičiavimui*). Tiglis įstatomas į kambario temperatūros mufelinę krosnį. Amonio vanadato milteliai kaitinami esant 550°C . Po 1,5 val milteliai pamaišomi su stikline lazdele (atsargiai, tigliukas labai karštas, todėl būtina naudoti medžiagines pirštines, o tigliuką laikyti su metalinėmis žnyplėmis) ir dar kaitinama apie 45 min. Tuomet patikrinama ar reakcija įvyko iki galo. Tam, neišjungus krosnies, tigliukas su kaitinama medžiaga išimamas. Su mentelės šaukšteliu paimama $\sim 0,1 \text{ g}$ gautos medžiagos ir suberiama į 25 ml stiklinėlę. Tigliukas įstatomas atgal į krosnį. Tuomet, į stiklinėlę, ant paimtos medžiagos, graduota plastikine Pastero pipete, užpilama $\sim 1 \text{ ml}$ 30 % NaOH tirpalo. Gera išmaišoma. Jei lieka juodų nuosėdų, reiškia reakcija įvyko ne iki galo ir tigliukas su medžiaga dar kaitinamas 550°C temperatūroje apie pusvalandį. Jeigu medžiaga ištirpo ir neliko juodų nuosėdų, tai reiškia, kad reakcija

įvyko iki galo ir krosnis išjungama. Atvėsus krosniai, laborantai tiglius su medžiagomis išims, į kiekvieną tiglį įdės lapelį, nurodantį kam jis priklauso, ir įdės į eksikatorių. Kitą kartą tiglis su susintetintu V_2O_5 pasveriamas ir apskaičiuojama reakcijos išeiga.

Specialiu presu suspaudžiamos dvi tabletės ($\sim 10\div 13$ mm diametro) iš 0,45 g medžiagos elektriniams ir rentgeno spindulių difrakcijos matavimams (žiūrėkite video „*Preso naudojimosi instrukcija*“: <https://youtu.be/0aWuJT15R4A>). Suspaustų V_2O_5 tablečių tvirtumui padidinti, jos 2,5 val. yra kaitinamos 600 °C temperatūroje, **mufelinėje** krosnyje. Į mufelinę krosnį tabletę dedama keraminiame laivelyje. Laborantai išjungs krosnį, įdės keraminius laivelius su tabletėmis į eksikatorių ir į kiekvieną laivelį įdės lapelį, nurodantį kam jis priklauso. Likusi medžiaga supilama į uždaromą indelį ir padedama į eksikatorių.

2. VO_2 sintezė $(NH_4)_5[(VO)_6(CO_3)_4(OH)_9]\cdot 10H_2O$ terminės pirolizės būdu

Ši sintezė susideda iš trijų etapų:

- $VOCl_2$ sintezė
- $(NH_4)_5[(VO)_6(CO_3)_4(OH)_9]\cdot 10H_2O$ sintezė
- VO_2 sintezė

a) Pirmiausiai, į 100 ml konusinę kolbutę suberiama 12 g NH_4HCO_3 , įpilama 55 ml vandens ir maišoma magnetine maišykle, kol ištirpsta visa druska. Jei NH_4HCO_3 neištirpsta, pridedama dar 5 ml distiliuoto vandens. Kol medžiaga tirpsta, atliekama b) dalis.

b) $VOCl_2$ sintezė. Aukštoje 50 ml stiklinėlėje paruošiama suspensija, panaudojant 3,64 g anksčiau susintetinto V_2O_5 ir 4,7 ml distiliuoto vandens. Ši suspensija, traukos spintoje, yra šildoma ir maišoma ant magnetinės maišyklės. Į ją pridedama 6,4 ml koncentruotos druskos rūgšties (naudojamas matavimo cilindras esantis traukos spintoje). Tada 25 ml stiklinėlėje paruošiamas tirpalas panaudojant 1,12 g hidrazino hidrochlorido ir 5 ml distiliuoto vandens. Šis tirpalas, labai atsargiai, mažomis porcijomis, kad labai nesuputotų, supilamas į stiklinėlę su V_2O_5 mišiniu. Apie 15 min maišoma ir šildoma ~ 70 °C temperatūroje tol, kol mišinys pavirs į tamsiai mėlyną skaidrų tirpalą. Su universaliu indikatoriniu popierėliu patikrinamas gautojo tirpalo pH. Jis turi būti ~ 1 . Kitu atveju kreipkitės į laborantą. *Pastaba: jeigu gautasis $VOCl_2$ tirpalas nėra skaidrus, jis nufiltruojamas per Biuchnerio piltuvą.*

c) $(NH_4)_5[(VO)_6(CO_3)_4(OH)_9]\cdot 10H_2O$ sintezė. Visiškai ištirpus NH_4HCO_3 druskai (**a**) dalis), nenutraukiant maišymo, kolba uždengiama kamščiu, kuriame yra įstatytas vamzdelis CO_2 dujoms leisti ir mažas lašintuvas. Į lašintuvą supilamas susintetinto $VOCl_2$ tirpalas. Per kolbą paleidžiamos CO_2 dujos (kreiptis į laborantą). Praėjus 5 min. nuo dujų paleidimo, iš lašintuvo pradedamas lėtai lašinti $VOCl_2$ tirpalas. Vanadžio oksichloridą sulašinti reikia per 25-30 min, apie 1 lašą per 3-4 sekundes. Paskutinius $VOCl_2$ lašus reikia atsargiai išpūsti su gumine kriauške. Užsukamas lašintuvo kranelis. Bebaigiant lašinti, mišinyje atsiranda smulkūs violetiniai kristalai. Sulašinus visą $VOCl_2$, tirpalo pH sumažėja iki 7-8. Nenutraukiant dujų srauto, mišinys maišomas dar 2-2,5 val. Tada užsukamos dujos, sustabdomas

maišymas, o susidarę violetiniai kristalai nusiurbiami per **stiklo filtrą** ir plaunami sočiu NH_4HCO_3 tirpalu tol, kol sidabro nitrato testas neberodo chlorido jonų.

Chlorido jonų nustatymas atliekamas **ant laikrodinio stikliuko**. Nuo stiklo filtro vamzdelio galo paimami ir ant laikrodinio stikliuko užlašinama keli lašeliai filtrato, pora lašų konc. HNO_3 ir 1-2 lašai sidabro nitrato tirpalo. Jeigu medžiagoje yra chlorido jonų, susidaro baltos nuosėdos.

Baigus plauti kristalus sočiu NH_4HCO_3 tirpalu, jie dar praplaunami nedideliais kiekiais etanolio (2-3 ml) ir eterio (2-3 ml), ir labai gerai nusiurbiami, kad gautoji medžiaga būtų kiek įmanoma sausesnė. Prieš darydami šią procedūrą, pasikonsultuokite su laborantu. Tolimesnė VO_2 sintezė atliekama kitą laboratorinį darbą, todėl kristalai sudedami į biuksiuką. Iš biuksiuko, prapučiant azoto dujomis, išstumiamas oras, uždengiama kamštuku, kuris dar apsukamas parafilmo juostele. Šis biuksiukas įdedamas į eksikatorių.

d) VO_2 sintezė. Gauti $(\text{NH}_4)_5[(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kristalai suberiami į kvarcinį vamzdį, kuris įstumiamas į **vamzdinę** krosnį taip, kad medžiaga būtų apytiksliai per vidurį (žiūrėti atžymas ant vamzdinės krosnies). Per krosnį paleidžiamas azoto dujų srautas, po 5 min nuo azoto paleidimo įjungiamas krosnies kaitinimas. Temperatūra keliama $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ greičiu iki $500\text{ }^\circ\text{C}$ ir kaitinama 0,5 val. Krosnis ataušinama iki kambario temperatūros nenutraukiant azoto srauto. Gauti juodi VO_2 milteliai suberiami į uždaromą indelį (geriausiai biuksiuką).

Suspaudžiamos dvi tabletės iš 0,45 g miltelių elektriniams ir rentgeno spindulių difrakcijos matavimams (žiūrėkite video „Preso naudojimosi instrukcija: <https://youtu.be/0aWuJT15R4A>). Suspaustų VO_2 tablečių tvirtumui padidinti jos kaitinamos vamzdinėje krosnyje. Tabletę įdedama į keraminį laivelį, kuris įstumiamas į kvarcinės **vamzdinės** krosnies (traukos spintoje) vidurį. Per krosnį paleidžiamas azoto dujų srautas ir įjungiamas krosnies kaitinimas, įvedus T-kontroleryje $350\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrą. Krosniai įkaitus iki $350\text{ }^\circ\text{C}$, temperatūra išlaikoma 0,5 val. Krosnis išjunginama ir ataušinama iki kambario temperatūros (neišjungiant azoto dujų srauto). Ataušus sustabdomas dujų srautas, išimama VO_2 tabletė. Keraminis laivelis su tabletėmis įdedamas į eksikatorių.

3. V_2O_5 ir VO_2 tyrimai

Rekomenduojama tyrimų seka:

1. Multimetru pagalba išmatuojamos V_2O_5 tablečių varžos, dedant du kontaktus tablečių paviršiuje 9-10 mm atstumu (3 pav.). *Matuojant kontaktų nespauskite labai stipriai, nes tabletė gali suskilti. Tyrimo trukmė – 5 min.*

Išmatuojama V_2O_5 tabletės varžos priklausomybė nuo temperatūros lėto kaitinimo ir aušimo metu, **ore** (žiūrėti 3.1 skyrių ir video „ V_2O_5 ir VO_2 tablečių varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo metodika“: <https://youtu.be/132nJvwkRsY>). Gauti duomenys perskaičiuojami ir nubrėžiama

$\ln \sigma - 1/T$ priklausomybė. Paskaičiuojama V_2O_5 laidumo aktyvacijos energija (iš aušimo kreivės). *Tyrimo trukmė ~1,5 val.*

2. Išmatuojamos susintetintų V_2O_5 ir VO_2 tablečių Rentgeno spindulių difraktogramos (žiūrėkite video „XRD Rigaku MiniFlex II naudojimosi instrukcija“ ir „XRD mėginio paruošimas“ → „I dalis. Tyrimo objektas – tabletė“ (nuo 0:12 iki 2:04): <https://youtu.be/QObNOIT94h0?t=11>). Atliekama fazinė analizė (žiūrėkite video „ V_2O_5 rentgeno spindulių difraktogramos (XRD) analizė“: <https://youtu.be/zlF1VZ1FevE> ir „ VO_2 rentgeno spindulių difraktogramos (XRD) analizė“: <https://youtu.be/FSWjNHyo1J8>). Atsispausdinami gautieji tyrimo rezultatai (susintetintų V_2O_5 ir VO_2 tablečių difraktogramos ir iš duomenų bazės priskirtų fazių PDF kortelių pirmieji puslapiai bei VO_2 fazinės sudėties diagrama) ir duodami pasirašyti laborantui arba dėstytojui. Visi atspausdinti rezultatai pridedami prie darbo aprašymo.

Tyrimo trukmė: mėginio paruošimas ~10 min; matavimas ~ 20 min; V_2O_5 analizė ~15 min; VO_2 analizė ~15-45 min.

3. Multimetro pagalba išmatuojamos VO_2 tablečių varžos, dedant du kontaktus tablečių paviršiuje 9- 10 mm atstumu. *Matuojant kontaktų nespauskite labai stipriai, nes tabletė gali suskilti.*

Tyrimo trukmė – 5 min.

Išmatuojama VO_2 tabletės varžos priklausomybė nuo temperatūros lėto kaitinimo ir aušimo metu, **azoto** atmosferoje (žiūrėti 3.1 skyrių ir video „ V_2O_5 ir VO_2 tablečių varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo metodika“: <https://youtu.be/132nJvwkRsY>). Gauti duomenys perskaičiuojami ir nubrėžiama $\ln \sigma - 1/T$ priklausomybė. Nustatomos VO_2 fazinio virsmo temperatūros (iš kaitinimo ir aušimo kreivių).

Tyrimo trukmė ~1,5 val.

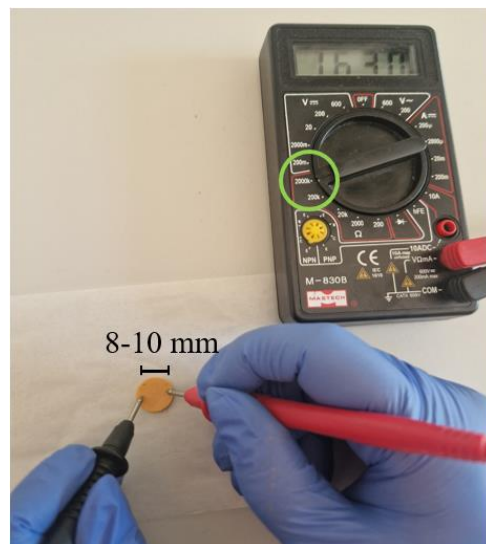
4. Potenciometrinio titravimo būdu nustatomas vidutinis vanadžio oksidacijos laipsnis susintetintame vanadžio okside (VO_2 grynumas), žiūrėti 3.2. skyrių.

Tyrimo trukmė ~1,5 val.

5. Išmatuojamas VO_2 ir V_2O_5 miltelių magnetinis jautris ir iš jo paskaičiuojama vanadžio jonui tenkantis nesuporuotų elektronų skaičius (žiūrėti darbo „Pereinamųjų elementų junginių magnetinių savybių tyrimas“ aprašymą).

Tyrimo trukmė ~30-40 min.

6. Skirtingais tyrimo metodais gauti rezultatai palyginami tarpusavyje, paaiškinami ir padaromos išvados.



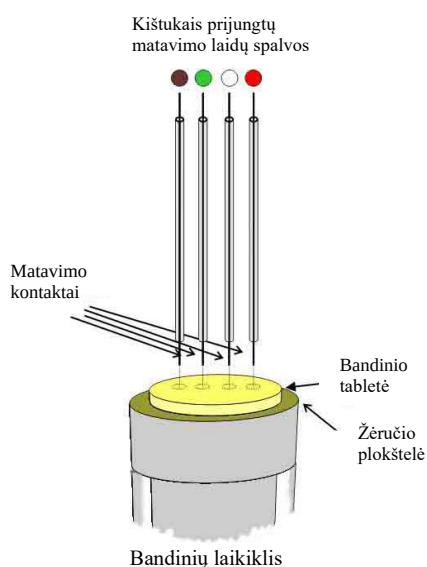
3 pav. Varžos matavimas multimetru. Žalia spalva apvesta multimetrom padėtis. – kai tabletės varža mažesnė nei 2000 k Ω . Jei multimetras rodo „1“, tai reiškia, kad tabletės varža didesnė ($R > 2000$ k Ω).

3.1. Varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimas

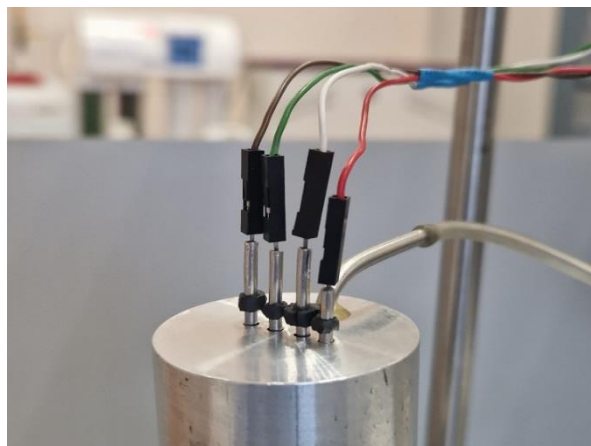
Principinė matavimo schema ir visos naudojamos įrangos bendras vaizdas bei bendra varžos matavimo metodika yra pateikta 1 priede (šio darbo aprašymo pabaigoje) ir video medžiagoje „*V₂O₅ ir VO₂ tablečių varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo metodika*“: <https://youtu.be/132nJvwkRsY>“.

1 priede aprašytą metodiką būtina perskaityti prieš matavimą, tačiau jame nėra pateikiama informacija apie tablečių matavimą. Toliau yra aprašoma metodika, kaip konkrečiai yra matuojama V₂O₅ ir VO₂ tablečių varžos priklausomybė nuo temperatūros keturių kontaktų metodu.

Matavimui naudojama ~10÷13 mm diametro tiriamos medžiagos tabletė. Tabletė pincetu padedama žėručio plokštelės centre (5 pav.). Bandinių laikiklis su mėginiu įstatomas į sistemą ir paruošiamas matavimui, kaip aprašyta šio darbo 1 priede.



5 pav. Tabletės paruošimo matavimui schema.



6 pav. Matavimo laidų prijungimo vaizdas.

Atsižvelgiant į 5 paveiksle nurodytas laidų spalvas, prie kontaktų, kištukais, prijungiami matavimo laidai (6 pav.). Pasirenkamas matavimo režimas:

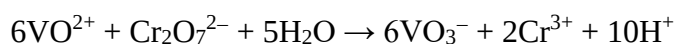
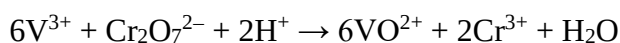
- Jei matuojama V₂O₅ tabletė pasirenkama 2 temperatūros eigos valdymo programa (**ProG2**). Parametrai: 1) krosnies kaitinimas 300 °C/val greičiu iki 150 °C; 2) temperatūros išlaikymas 3 min 150 °C; 3) krosnies aušinimas 300 °C/val greičiu iki 30 °C.
- Jei matuojama VO₂ tabletė pasirenkama 3 temperatūros eigos valdymo programa (**ProG3**). Parametrai: 1) krosnies kaitinimas 300 °C/val greičiu iki 120 °C; 2) temperatūros išlaikymas 3 min 120 °C; 3) krosnies aušinimas 300 °C/val greičiu iki 30 °C.

Matavimo metu gauti rezultatai parodomi laborantui ir dėstytojui. Išmatavus varžos nuo temperatūros priklausomybę tabletė nuimama ir keramikinis laivelis kartu su tablete padedamas į eksikatorių.

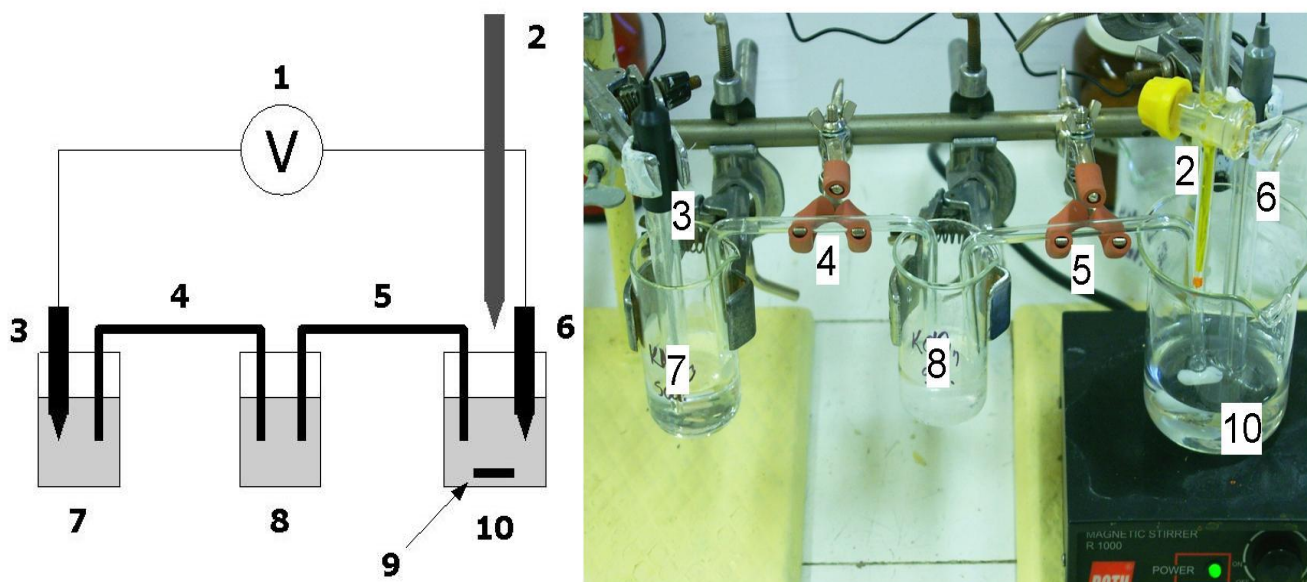
Išsaugoti matavimo duomenys reikalingi tam, kad namuose būtų galima pasidaryti $\ln \sigma - 1/T$ grafikus (σ - elektros laidumas, Ω^{-1} ; T – temperatūra, K), reikalingus V_2O_5 laidumo aktyvacijos energijų skaičiavimui ir VO_2 fazinio virsmo temperatūrų nustatymui.

3.2. Potenciometrinis VO_2 titravimas

Atliekant potenciometrinį titravimą įvertinamas susintetinto VO_2 grynumas ir nustatomi priemaišiniai V^{3+} ir V^{5+} kiekiai. V^{3+} nestabilus oro atmosferoje, tačiau jį galima stabilizuoti naudojant koncentruotus 8-12 M H_3PO_4 tirpalus. Tirpinant oksidus rūgštyje, gaunami atitinkamo oksidacijos laipsnio jonai V^{3+} , VO^{2+} ir VO_3^- . Titruojant su $Cr_2O_7^{2-}$, pirmiausiai V^{3+} suoksiduojamas į VO^{2+} , o susidaręs VO^{2+} į VO_3^- pagal reakcijų lygtis:



Pradinis išmatuotas Pt elektrodo potencialas (Ag/AgCl elektrodo atžvilgiu) priklauso nuo V^{3+} ir VO^{2+} santykio tirpale. Jei V_2O_3 mėginyje nėra arba yra labai mažai (<1 %), pradinis potencialų skirtumas (įtampa) bus ~0,5 V. Jeigu V^{3+} (V_2O_3) yra ~5-10 %, tai pradinis potencialų skirtumas bus ~0,2 V. Tokiu atveju, titravimo metu bus gautas aiškus pirmas potencialų skirtumų šuolis, t. y. ekvivalentinis taškas iš kurio apskaičiuojamas V^{3+} kiekis tirpale. Po pirmojo ekvivalentinio taško įtampa turėtų būti ~0,8 V. Toliau titruojant potencialų skirtumas turėtų palaipsniui didėti iki ~1 V ir tuomet pradėti mažėti. Pasiektas maksimumas atitinka VO^{2+} ekvivalentinį tašką. Žinant V^{3+} ir V^{4+} kiekius, galima apskaičiuoti ir V^{5+} priemaišų kiekį.



7 pav. Potenciometrinio titravimo sistemos schema ir bendras vaizdas

1 – voltmetas, 2 – biuretė, 3 – palyginamasis Ag-AgCl elektrodas, 4 – sotaus KNO_3 tirpalo tiltelis, 5 – sotaus $KClO_4$ tirpalo tiltelis, 6 – darbinis Pt elektrodas, 7 – palyginamojo elektrodo stiklinė su sočiu KNO_3 tirpalu, 8 – tarpinė stiklinė su sočiu $KClO_4$ tirpalu, 9 – magnetinis maišikliukas, 10 – stiklinė su tiriamuoju tirpalu.

Tiriamąojo tirpalo paruošimas:

- Į 150 ml stiklinę atsverama 0,100 g tiriamų „VO₂“ miltelių. Įpilama 40 ml konc. H₃PO₄ ir 10 ml distiliuoto H₂O.
- Gautas mišinys maišomas ir kaitinamas iki virimo, kol susidaro žalsvai-melsvas skaidrus tirpalas.
- Tirpalas virinamas dar ~5 min ir paliekamas atvėsti iki kambario temperatūros.

Potenciometrinio titravimo sistemos (7 pav.) parengimas darbui:

- Patikrinama, ar palyginamasis Ag-AgCl elektrodas yra užpildytas sočiu KCl tirpalu ir yra įmerktas į sotų KCl tirpalą. Darbinis Pt elektrodas turėtų būti įmerktas į distiliuotą H₂O. Jei ne, kreipkitės į laborantą.

Paruošiama potenciometrinio titravimo sistema, kuri parodyta 7 paveiksle:

- 50 mL matavimo kolboje ištirpinama 0,490 g K₂Cr₂O₇, kad gautųsi 0,0333 M koncentracijos tirpalas. Paruoštu titrantu praplaunama ir užpildoma 25 ml biuretė. Titravimui reikės tik apie 6-7 ml K₂Cr₂O₇ tirpalo, todėl biuretę galima pildyti tik iki 10-15 ml.
- Pastero pipete, sočiais KNO₃ ir KClO₄ tirpalais, užpildomi druskos tilteliai (7 pav.). Tiltelių galai užkemšami kietai suvynioto filtrinio popieriaus ritinėliais. **Kruopščiai patikrinama, kad tilteliuose neliktų oro burbuliukų.** Iki titravimo pradžios tilteliai laikomi neįmerkti.
- Į stiklinę su tiriamuoju tirpalu įdedamas magnetinis maišikliukas. Įmerkiama elektrodai ir druskos tilteliai taip, kaip nurodyta 7 paveiksle. Elektrodai prijungiami prie voltmetro, darbinis elektrodas jungiamas prie „+“, o palyginamasis – prie „-“. Palaukiama apie 15 min., kol nusistovi potencialų skirtumas (pokytis <1 mV/min).

Titravimo eiga (duomenys rašomi atspausdintoje 2 priede pateiktoje lentelėje):

- **a) Jei pradinis elektrodų potencialų skirtumas yra mažesnis už 0,5 V, titravimą atliekame lašinant po lašą (~0,05 ml) K₂Cr₂O₇ tirpalo. **Multimetro įtampos vertė užrašoma praėjus 30 sek. po kiekvieno įlašinimo.** Įvykus pirmajam potencialų skirtumo šuoliui, kai jis pradeda mažai kisti, titrantas pilamas 1 ml porcijomis, kol supilama iš viso ~5 ml K₂Cr₂O₇ tirpalo. Po to dar įpilama 0,5 ml porcija. **Potencialų skirtumo vertė kaskart užrašoma praėjus 1 min. nuo tirpalo porcijos supylimo.****
- **b) Jei pradinis potencialų skirtumas yra >0,5 V, tai reiškia, kad tirpale beveik nėra V³⁺ jonų (yra <1 %) ir pirmas potencialų skirtumo šuolis gautas nebus. Tokiu atveju, titruojama nuo pat pradžios lašinant po 1 ml titranto, kol sulašinama 5 ml, po to dar įpilama 0,5 ml porcija. **Potencialų skirtumo vertė kaskart užrašoma praėjus 1 min. nuo tirpalo porcijos supylimo.****
- Artėjant prie antrojo ekvivalentinio taško (> 5,5 ml), titrantas lašinamas po lašą. Titruojama tol, kol pasiekus maksimalią reikšmę, įtampa pradeda mažėti. Tada dar įpilama 0,5 ml titranto ir titravimas baigiamas. Potencialų skirtumo maksimumas atitinka antrą ekvivalentinį tašką.

- Baigus titruoti, palyginamasis elektrodas įmerkiamas į sotų KCl tirpalą, o darbinis – į distiliuotą H₂O. Išimami ir išplaunami druskos tilteliai.
- Užpildyta 2 priedo lentelė duodama pasirašyti laborantui. Tai bus “originalūs” duomenys, kuriuos būtinai reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu.

Titravimo duomenų apdorojimas:

- Titravimo duomenys įvedami į Origin arba Excel programą ir nubrėžiama potenciometrinio titravimo kreivė (potencialų skirtumo priklausomybė nuo sulašinto titranto tūrio).
- Nubrėžiama potenciometrinės titravimo kreivės pirmo laipsnio išvestinė ir nustatomas pirmas ekvivalentinis taškas, atitinkantis išvestinės maksimumą pirmo potencialų skirtumo šuolio metu (jei tas šuolis yra). Antras ekvivalentinis taškas atitinka potencialų skirtumo maksimumą titravimo kreivėje.
- Tarkime pirmasis ekvivalentinis taškas yra V_1 , o antrasis – V_2 . Tada V_1 atitinka tūrį, reikalingą nutitruoti V^{3+} kiekį tiriamajame tirpale, o $V_2 - 2V_1 - VO^{2+}$ kiekį.
- V^{3+} ir VO^{2+} kiekiai perskaičiuojami į V_2O_3 ir VO_2 mases ir masių dalis, procentais, susintetintuose vanadžio oksido milteliuose.
- Jei nustatytų V_2O_3 ir VO_2 masių suma mažesnė, negu paimta titravimui mėginio masė, likutis priskiriamas V_2O_5 kiekiui (laikant, kad tiriamasis mėginys buvo sudarytas tik iš V_2O_3 , VO_2 ir V_2O_5 mišinio).
- Paskaičiuojamas vidutinis vanadžio oksidacijos laipsnis susintetintame okside.

Darbo rezultatai išsamiai aprašomi, palyginami tarpusavyje ir padaromos išvados. Galutiniai matavimų ir skaičiavimų rezultatai pateikiami lentelės formoje:

Charakteristika	V ₂ O ₅	VO ₂
Sintezės išeiga	*	*
Priemaišinės fazės	*	*
Tablečių varža R, Ω	*	*
Laidumo aktyvacijos energija, eV	*	
Fazinio virsmo temperatūra T _f , K		*
Vanadžio dioksido miltelių titravimo rezultatai (V_1 ir V_2), apskaičiuota miltelių sudėtis % ir vidutinis vanadžio oksidacijos laipsnis		*
Magnetinių matavimų rezultatai (μ_{ef} Boro magnetonais ir nesuporuotų elektronų skaičius)	*	*

4. Klausimų temos darbo gynimui

Darbe naudojama įranga, matavimo principai.

Metalai, puslaidininkiai, dielektrikai, jų elektrinis laidumas ir jo priklausomybė nuo temperatūros.

Vanadžio oksidai, jų cheminės ir fizikinės savybės.

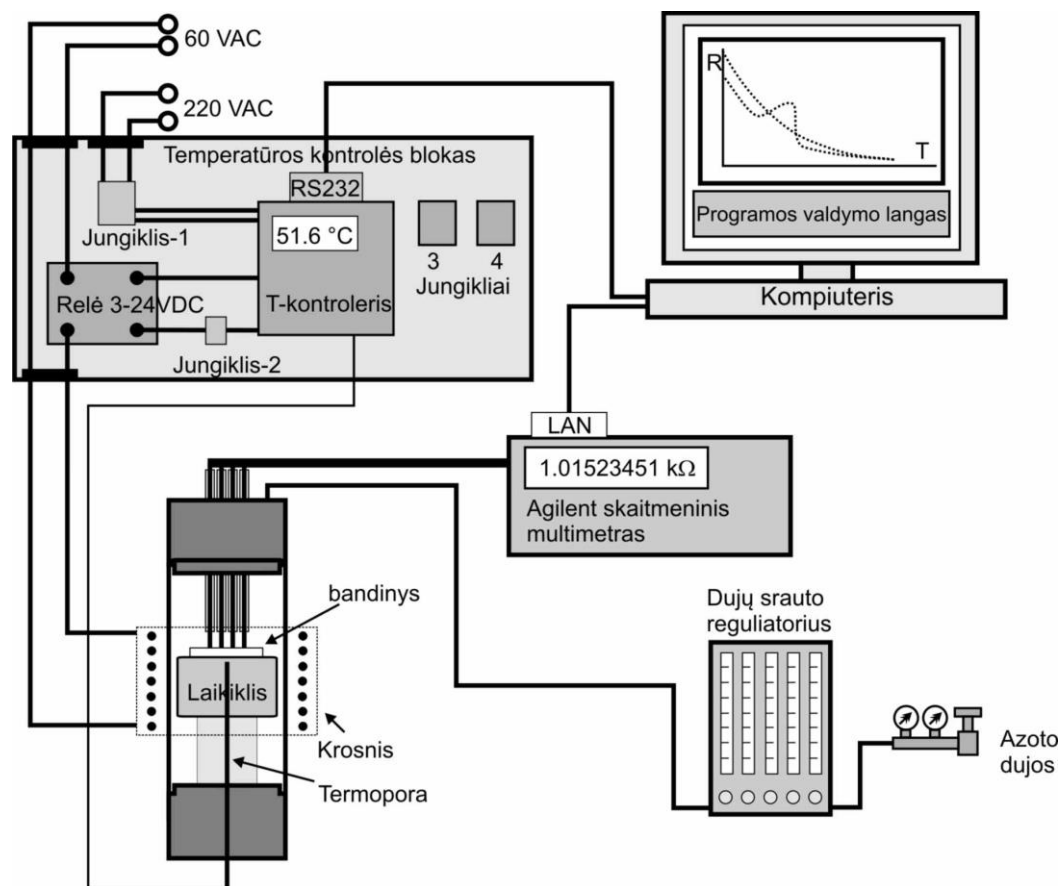
Faziniai virsmai.

5. Literatūra

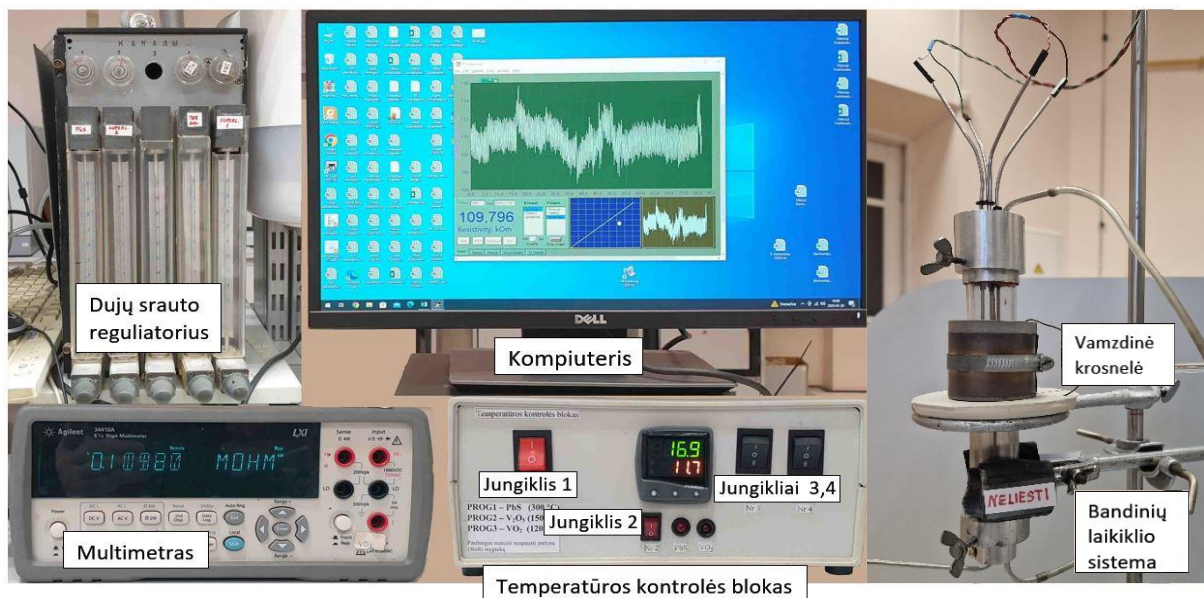
1. Z. Peng, W. Jiang, H. Liu. J. Phys. Chem. C, 2007, V. 111, p. 1119.
2. J.-G. Lee, M. J. Greenblatt. The metal-insulator transition, J. Chem.Education, 1994, V. 71, N.5, p.375.
3. S.W. Keller, T.E. Mallouk. J.Chem.Education, 1993, V. 70, N.10, p.855.
4. A.R.West. Solid State Chemistry and its Applications, 1984, John Wiley and Sons (2 tomų vertimas į rusų kalbą, 1988, Mir, Maskva).
5. A.R. West. Basic Solid State Chemistry, 2000, John Wiley and Sons.

1 priedas: Varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo detalus aprašymas

Principinė darbe naudojamos įrangos schema pavaizduota P1 paveiksle, o jos fotografijos pateiktos P2 paveiksle.



P1 pav. Varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo schema.



P2 pav. Darbe naudojamos įrangos dalių bendras vaizdas.

P1 paveiksle pavaizduotoje schemoje galima išskirti tokias pagrindines dalis:

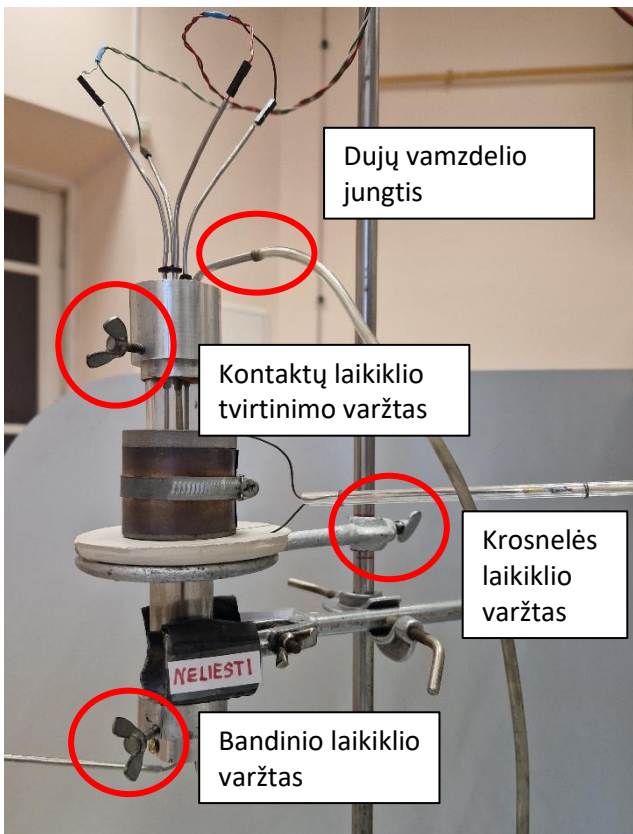
- Vamzdinę krosnelę ir vertikaliai joje įstatytą specialų laikiklį su prispaudžiamais kontaktais ir termopora;

- Temperatūros kontrolės bloką;
- Dujų srauto reguliatorių;
- Agilent skaitmeninį multimetą varžos matavimui;
- Kompiuterį duomenų registravimui ir apdorojimui specialia programa.

d) Varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo eiga

Ijungiami (jei dar neįjungti) temperatūros kontrolės blokas (jungiklis 1, bloko kairiame viršutiniame kampe) ir multimetras (“Power” įspaustas), kad prietaisai įšiltų.

Kaip aprašyta pagrindiniame darbo aprašyme (aukščiau) matavimui paruošiamas mėginys.



P3 pav. Bandinio laikiklio sistema.



P4 pav. Bandinio laikiklis.

Patikrinama ar krosnelė nėra įkaitusi. Jei kištukais yra prijungti kontaktų laidai bandinio laikiklio viršuje, jie atjungiami. Atjungiamas dujų vamzdelis nuo dujų vamzdelio jungties (P3 pav.). Atpalaiduojamas krosnelės laikiklio varžtas ir krosnelė saugiai nuleidžiama žemyn iki pat apačioje esančio laikiklio.

Atpalaiduojamas viršutinis kontaktų laikiklio tvirtinimo varžtas (P3 pav.), nuimamas duraliuminis kontaktų laikiklis, kuriame įtvirtinti keturi metaliniai strypeliai (kontaktai) ir atsargiai padedamas ant stalo.

Atpalaiduojamas apatinis bandinio laikiklio varžtas (P3 pav.) ir bandinių laikiklis (P4 pav.) ištraukiamas per apačią. Ant bandinio laikiklio viršaus yra įtaisyta žėručio plokštelė. Ant jos, centre, laikant bandinio laikiklį rankoje, pincetu uždedamas bandinys. Laikiklis su bandiniu **atsargiai** iš apačios

įstumiamas atgal į sistemą iki pat galo ir užfiksuojamas prisukant bandinio laikiklio varžtą (P3 pav.). Jei reikia, bandinio pozicija gali būti pakoreguojama iš viršaus pasinaudojant ilgu mediniu pagaliuku ar stikline lazdele.

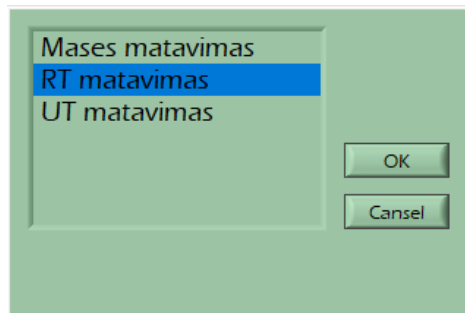
Nuo stalo paimamas kontaktų laikiklis, visi keturi metaliniai strypeliai patempiami į viršų (kad spyruoklės būtų kuo labiau suspaustos) ir laikant juos įtemptus, atsargiai kontaktų laikiklis įstatomas ir užfiksuojamas viršutiniu bandinio laikiklio tvirtinimo varžtu. Švelniai, po vieną, nuleidžiami kontaktai pozicionuojant juos į reikiamas vietas (į kurias vietas juos reikia nuleisti, žiūrėkite pagrindinį darbo aprašymą). Jeigu kontaktas nėra reikiamoje vietoje, patempiant į viršų atskirą kontaktą pataisoma jo padėtis ant bandinio.

Kištukais prie kontaktų prijungiami matavimo laidai (kokia tvarka jie turėtų būti prijungti, žiūrėti pagrindinį darbo aprašymą). Kontaktai neturėtų liestis ir kontaktuoti metalinėmis dalimis tarpusavyje – trumpinti. Paleidus programą (jei ji nepaleista) įsitikinama, kad prijungti kontaktai kontaktuoja ir varžos matavimo rodmenys yra stabilūs. Ekrane pasirenkama ir stebima varžos nuo laiko priklausomybė (parenkame “X Chanel” – Laikas, sec, “Y Chanel” – Varža, P5 pav.). Priešingu atveju taisomi kontaktai.

!!! Atsargiai pakeliama krosnelė taip, kad bandinys būtų maždaug krosnelės centre ir ji pritvirtinama prisukant krosnelės laikiklio varžtą (P3 pav.). Prijungiamas dujų vamzdelis prie dujų vamzdelio jungties (P3 pav.). Priklausomai nuo reikiamos tyrimui atmosferos, paleidžiamas atitinkamų dujų srautas (pvz., azoto). Tam, atsukamas azoto dujų reduktorius (klauskite laboranto). Dujų srauto reguliatoriuje nustatomas reikiamas dujų srautas pagal rotometro padalas (pvz., 50 padalų). Prieš pradėdant varžos priklausomybės nuo temperatūros tyrimą, srautas per sistemą turi tekėti mažiausiai 3 min. Bandinys paruoštas matavimui.

e) Matavimo programos aprašymas

Jei dar nėra atidarytas, kompiuterio ekrane atidaromas matavimo programos langas (RT matavimas). Programa yra ekrano darbalaukyje. Jei atsiranda langas, kuriame galima pasirinkti, pasirenkamas varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimas - „RT matavimas“:



Pasirinkus matavimo metodą, jei reikalinga, suderinamas pagrindinis programos matavimo langas (P5 pav.). Paspaudus klavišą „Start“ programa paleidžiama veikti. Programos lange matome pagrindinį matavimo langą. Keičiant “X Chanel” ir “Y Chanel” parametrus galima keisti pagrindinio grafiko x ir y ašims priskirtus duomenis. Pavyzdžiui, jeigu reikia varžos priklausomybės nuo temperatūros,

pasirenkame “X Chanel” – Temperat., “Y Chanel” – Varža, o jeigu reikia temperatūros priklausomybės nuo laiko, pasirenkame “X Chanel” – Laikas, sec, “Y Chanel” – Temperat.



P5 pav. Matavimo programos vaizdas. Apibrėukti lango elementai:

- klavišai „Start“, „Clear Graph“
- x ir y atidedamų pagrindiniame grafiko lange pasirinkimas.

Programos lange taip pat galima matyti du mažesnius pagalbinius grafinius matavimo langus. Paspaudus pelės kairiu klavišu du kartus ant pasirinkto mažesnio lango, galima sukeisti jį su didesniu langu vietomis - mažesnis grafiko langas pereina į didelio vietą, didesnis – į pasirinkto mažesnio vietą. Taip juos sukeičiant tarpusavyje ir kiekvienam parenkant x ir y ašių duomenis galima suderinti tai, kokias priklausomybes tuose grafikuose norime matyti. Bet kurį iš trijų langų galima išdidinti, todėl jų pavadinimai – „pagrindinis“, „pagalbinis“ yra sąlyginiai. Optimalu (bet nebūtina) mažesniuose languose nustatyti, kad juose matytųsi varžos bei temperatūros priklausomybės nuo laiko, o pagrindiniame grafiko lange - varžos priklausomybė nuo temperatūros.

f) Bandinio temperatūros kėlimo nustatymas

Temperatūros kontrolės bloko T-kontroleryje įvedami temperatūros eigos valdymo parametrai (temperatūros valdymo programa). Šiais programos parametrais aprašomi mažiausiai 3 temperatūros eigos etapai: 1) krosnies kaitinimas (pvz., 600 °C/val. greičiu iki užduotos temperatūros – 300 °C);

2) užduotos temperatūros palaikymas tam tikrą laiką (pvz., 2 min 300 °C temperatūroje); 3) krosnies aušinimas (pvz., 300 °C/val. greičiu iki kambario temperatūros). Priklausomai nuo to, kokių temperatūros eigos parametrų reikia, gali būti įvestos kelios skirtingos temperatūros valdymo programos. Šioms programoms priskiriami tam tikri pavadinimai/vardai (pvz., ProG1, ProG2, ProG3). Iš tikrųjų reikiamos programos yra sukurtos ir įvestos, Jums liks tik paleisti atitinkamą programą veikti.

Programos pasirinkimo ir paleidimo seka nurodyta 2 priedo 1 lentelėje (paprašykite laboranto padėti paleisti programą). Atlikus paskutinį etapą, programa pradeda veikti. **Nedelsiant nuspaudžiamas žemiau T-kontrolerio esantis jungiklis 2 ir krosnis pradeda kaisti** (kitu atveju, bus sutrikdyta temperatūros kilimo eiga ir matavimą reiks kartoti iš naujo). Tada kompiuteryje ištrinami prieš tai surinkti nereikalingi duomenys paspaudžiant „Clear Graph“ ir pradedamas reikalingų duomenų kaupimas (pradedamas brėžti grafikas).

Išmatavus bandinio R/T priklausomybę (kaitimo iki atitinkamos temperatūros ir aušimo iki 30 °C), kompiuterio ekrane nubrėžtas grafikas **parodomas laborantui**. Temperatūros kontrolės bloke **išjungiamas jungiklis 2**. T-kontroleryje sustabdomas aušinimo programos veikimas. Tai padaroma seka, nurodyta 2 priedo 2 lentelėje. Sustabdomas azoto srautas per sistemą.

Duomenų rinkimas kompiuteryje sustabdomas klavišu „Stop“ (programa neišjungiama) ir **matavimo duomenys išsaugomi** kaip Excel failas, paspaudžiant lango viršuje meniu „File“ ir pasirenkant „Save as“. Duomenys išsaugomi darbalaukyje: Desktop/Duomenys/*metai*/RT matavimai/*medžiaga (PbS, VO2 arba V2O5)* kataloge, failo vardas – studento pavardė ir grupė, išplėtimas – „.xls“. Pasitikriname, ar tikrai failas išsaugotas nurodytoje direktorijoje, kitu atveju reikės matavimą atlikti iš naujo!!!

Atvėsus krosniai (žiūrėti temperatūros kontrolerio rodomą temperatūrą) mažiau 30 °C, ištraukiamas laikiklis ir išimamas bandinys.

Išsaugoti matavimo duomenys išsiunčiami į savo elektroninį paštą ir gretimame kompiuteryje (prie kurio prijungtas spausdintuvas) atsidaromi su Excel arba Origin programa. Padaromas varžos priklausomybės nuo temperatūros grafikas, jis atspausdinamas, duodamas pasirašyti laborantui ir parodomas dėstytojui. Tai bus „originalus“ grafikas, kurį būtinai reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu. Išsaugoti matavimo duomenys reikalingi ir tam, kad namuose būtų galima pasidaryti $\ln s - 1/T$ grafiką ir apskaičiuoti, pavyzdžiui, laidumo aktyvacijos energijas (eV), įvertinti fazinio virsmo temperatūras.

2 priedas: Temperatūros kontrolerio programavimo aprašymas



P6 pav. T-kontrolerio (CN9422) ekranas.

1 lentelė Krosnies temperatūros valdymo programos **pasirinkimo ir paleidimo** seka T-kontroleryje.

Spaudžiami mygtukai	Ekrane pasirodo
Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu ir laikome 3-5 sekundes	Ekrano viršuje tunE oFF
Paspaudžiame ▼	Ekrano viršuje LEUL 1
Laikome nuspaudę * ir spaudžiame ▼	Ekrano viršuje LEUL P
Paspaudžiame ▲	Ekrano viršuje ProG 2 (jei programos numeris netinkamas, laikant nuspaudus * , su ▼ arba ▲ pakeičiame į reikiamą) 1 – PbS (300 °C) 2 – V ₂ O ₅ (150 °C) 3 – VO ₂ (120 °C)
Paspaudžiame ▲	Ekrano viršuje run oFF
Laikome nuspaudę * ir spaudžiame ▲	Ekrano viršuje run on
Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu ir laikome 3-5 sekundes	Ekrano viršuje pakaitomis pradeda mirksėti užrašas “SPr” ir krosnies temperatūros reikšmė.

2 lentelė. Krosnies temperatūros valdymo programos **sustabdymo** seka T-kontroleryje.

Spaudžiami mygtukai	Ekrane pasirodo
Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu ir laikome 3-5 sekundes	Ekrano viršuje tunE oFF
Paspaudžiame ▼	Ekrano viršuje LEUL 1
Laikome nuspaudę * ir spaudžiame ▼	Ekrano viršuje LEUL P
Paspaudžiame ▲ ir dar kartą ▲	Ekrano viršuje run on
Laikome nuspaudę * ir spaudžiame ▼	Ekrano viršuje run oFF
Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu ir laikome 3-5 sekundes	Ekrano viršuje matoma krosnies temperatūros reikšmė

3 priedas: VO₂ potenciometrinio titravimo duomenys

Studento vardas, pavardė _____

Grupe _____

Data _____

Titravimo duomenys

[illegible]

Atlikta:

Dėstytojo ar laboranto pavardė

Parašas _____

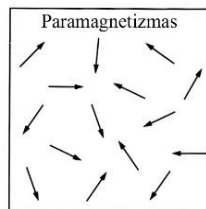
8. Pereinamųjų elementų junginių magnetinių savybių tyrimas

Įvadas

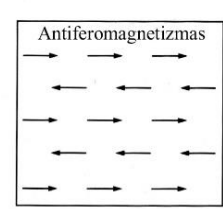
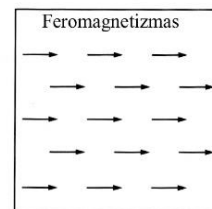
Diamagnetinės medžiagos turi tik suporuotus elektronus. Magnetinis laukas tokiose medžiagose indukuoja magnetinius momentus, orientuotus priešinga magnetiniam laukui kryptimi, tad medžiaga silpnai atstumiama magnetinio lauko. Kadangi visos medžiagos turi suporuotų elektronų, diamagnetizmo reiškinys yra universalus ir būdingas visom medžiagoms, bet diamagnetikuose jis dominuoja. Medžiagos, turinčios nesusporuotų elektronų, be silpno diamagnetizmo, pasižymi ir kitomis specifinėmis magnetinėmis savybėmis ir vadinamos magnetinėmis medžiagomis. Dažniausiai magnetinėmis savybėmis pasižymi pereinamųjų d-elementų ir lantanoidų katijonai, tad jų junginių tarpe yra daugiausia magnetinių medžiagų.

Magnetinės medžiagos klasifikuojamos į kelias grupes (1 pav.):

- paramagnetikai – medžiagoje skirtingų atomų ar jonų nesusporuotų elektronų sukiniai ir magnetiniai dipoliai orientuoti atsitiktinai ir suminis magnetinis momentas lygus nuliui.



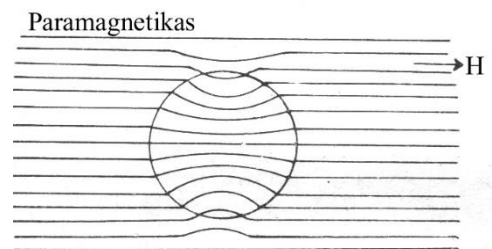
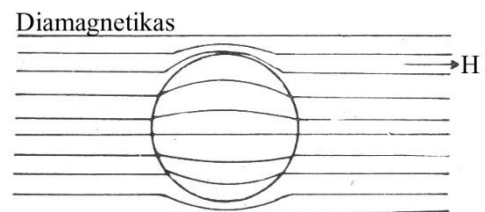
- feromagnetikai – medžiagoje ir jonų magnetiniai dipoliai išsidėsto lygiagrečiai dėl dipolių tarpusavio sąveikos. Medžiaga turi suminį magnetinį momentą.



1 pav. Magnetinių dipolių orientacija paramagnetike, feromagnetike ir antiferomagnetike.

- antiferomagnetikai – medžiagoje skirtingų jonų nesusporuotų elektronų sukiniai ir jonų magnetiniai dipoliai išsidėsto antilygiagrečiai, tad suminis magnetinis momentas lygus nuliui.

- ferimagnetikai – medžiagoje skirtingų jonų nesusporuotų elektronų sukiniai ir jonų magnetiniai dipoliai išsidėsto antilygiagrečiai, bet priešingomis kryptimis orientuotų dipolių skaičius nevienodas. Tokiu atveju medžiagos suminis magnetinis momentas nelygus nuliui ir priklauso nuo priešingomis kryptimis orientuotų dipolių skaičiaus skirtumo.



2 pav. Diamagnetinių ir paramagnetinių medžiagų elgesys magnetiniame lauke.

Skirtingos medžiagos skirtingai elgiasi magnetiniame lauke. Jei medžiaga patalpinama į magnetinį lauką, kurio stipris yra H_0 , tai magnetinio lauko jėgos linijų tankis medžiagoje padidės (paramagnetikams) arba sumažės (diamagnetikams), lyginant su išoriniu magnetiniu lauku (2 pav.). Magnetinė indukcija B , t.y., medžiagoje indukuotas magnetinis laukas, bus lygus užduoto lauko stiprumo

H_0 ir pačios medžiagos indėlio (įmagnetinimo) sumai, pastarasis proporcingas atsiradusiam medžiagos magnetiniam momentui I:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H}_0 + 4\pi\mathbf{I},$$

kur I yra medžiagos tūrio vieneto magnetinis momentas. Tiek B, tiek I priklauso nuo išorinio magnetinio lauko H_0 . Tad padalinę lygtį iš H_0 , gausime tik medžiagai būdingas charakteristikas:

$$\mathbf{B}/H_0 = (\mathbf{H}_0 + 4\pi\mathbf{I})/H_0 = 1 + 4\pi(\mathbf{I}/H_0) = 1 + 4\pi\chi_v.$$

Santykis B/H_0 vadinamas medžiagos magnetine skvarba (žymėsime P). Ji atitinka lauko magnetinių jėgos linijų tankio santykiui, esant ir nesant medžiagai magnetiniame lauke. Santykis I/H_0 žymimas χ_v ir vadinamas medžiagos tūriniu (tūrio vieneto) magnetiniu jautriu, kuris išreiškia medžiagos sugebėjimą įsimagnetinti. Medžiagos magnetinis jautris gali būti išreiškiamas ne tik tūriniu, bet ir savituoju (masės) magnetiniu jautriu χ_g bei moliniu magnetiniu jautriu χ_m :

$$\chi_g = \chi_v/d \quad \text{ir} \quad \chi_m = \chi_g \cdot m,$$

kur d yra medžiagos tankis, o m - medžiagos molinė masė. Matavimo vienetai yra: χ_v – bedimensinis dydis, χ_g – cm^3g^{-1} arba m^3kg^{-1} , χ_m – $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ arba $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$.

Skirtingos medžiagos turi skirtingas magnetinės skvarbos P ir magnetinio jautrio χ reikšmes, taip pat skirtingas jų priklausomybes nuo temperatūros ir užduoto magnetinio lauko stiprio H_0 . (1 lentelė). Diamagnetinės medžiagos pasižymi nedidelėmis neigiamomis magnetinio jautrio reikšmėmis ir $P < 1$. Paramagnetikams $P > 1$, o magnetinio jautrio reikšmės teigiamos. Jau minėjome, kad kai medžiagą patalpiname magnetiniame lauke, magnetinio lauko linijų skaičius paramagnetike yra didesnis, o diamagnetike – mažesnis, negu linijų skaičius vakuume. Taigi, paramagnetinės medžiagos yra magneto traukiamos, o diamagnetinės – silpnai atstumiamos. Feromagnetinėms medžiagoms būdingos didelės magnetinės skvarbos P ir magnetinio jautrio χ reikšmės, todėl jos labai stipriai traukiamos magnetinio lauko.

1 lentelė. Medžiagų magnetinių savybių palyginimas

Medžiagos tipas	Išorinio lauko efektas	Specifinis magnetinis jautris χ_g (20 °C), g^{-1}	χ priklausomybė nuo temperatūros	χ priklausomybė nuo išorinio magn. lauko stiprio
Diamagnetikas	Silpnai atstumia	$-1 \cdot 10^{-6}$	Nepriklauso	Nepriklauso
Paramagnetikas	Vidutiniškai traukia	$100 \cdot 10^{-6}$	1/T	Nepriklauso
Feromagnetikas	Labai stipriai traukia	$1 \cdot 10^{-2}$	Kompleksinė	Priklauso
Antiferomagnetikas	Silpnai traukia	$(0,1-10) \cdot 10^{-6}$	Kompleksinė	Priklauso

Skirtingo tipo magnetinių medžiagų magnetinis jautris skirtingai priklauso nuo temperatūros (3 pav.).

Daugumai paramagnetinių medžiagų galioja Kiuri (Curie) dėsnis, pagal kurį χ yra atvirkščiai proporcingas temperatūrai: $\chi = C/T$, kur C yra Kiuri konstanta, o T – temperatūra (K). Tačiau dažnai geresnis sutapimas su eksperimentiniais duomenimis gaunamas pagal Kiuri-Weiso (Curie-Weiss) dėsnį: $\chi = C/(T+\theta)$, kur θ yra Weiso konstanta.

Feromagnetikams ir antiferomagnetikams negalioja šie dėsniai.

Feromagnetikas, kaip jau minėta, pasižymi labai didele magnetinio jautrio reikšme esant žemai temperatūrai, kuri, keliant temperatūrą, vis greičiau mažėja. Pasiekus Kiuri

temperatūrą T_C , feromagnetikas virsta paramagnetiku. Keliant temperatūrą, antiferomagnetiko χ reikšmė didėja, o viršijus Neelio (Neel) temperatūrą T_N , ji pradeda mažėti – jis virsta paramagnetiku (3 pav.).

Magnetines medžiagų savybes patogiau nagrinėti naudojant atomo ar jono magnetinį momentą μ , nes jis yra susijęs su nesuporuotų elektronų skaičiumi ir su medžiagos moliniu magnetiniu jautriu. Magnetinis momentas leidžia įvertinti, kiek magnetinis yra atomas (jonas). Kuo didesnis jono magnetinis momentas, tuo didesnis medžiagos magnetinis jautris. Šis sąryšis gali būti išreikštas taip:

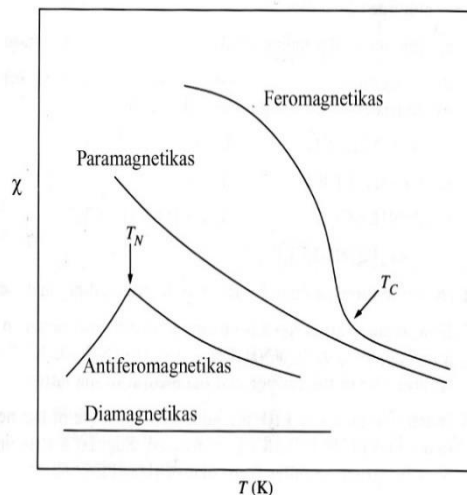
$\chi_M = N_A^2 \mu^2 / 3RT$, čia N_A – Avogadro skaičius, R – idealių dujų konstanta, T – absoliuti temperatūra.

Įstačius reikšmes (χ_M , $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, o T , K) gauname:

$$\mu = 2,83 (\chi_M T)^{1/2}.$$

Formulėje magnetinis momentas išreikštas Boro magnetonais μ_B ($\mu_B = eh/4\pi m_e c = 9.974 \cdot 10^{-24}$ J/K, čia e – elektrono krūvis, h – Planko konstanta, m_e – elektrono masė, c – šviesos greitis).

Medžiagų magnetinį jautrį ir, tuo pačiu, magnetinį momentą galima nustatyti eksperimentiškai su magnetinėmis Guji svarstyklėmis ar kitais būdais. Pavyzdys patalpinamas į tam tikro gradiento nehomogenišką magnetinį lauką ir išmatuojamas pavyzdžio svorio kitimas, kuris proporcingas jėgai, kuria magnetinis laukas veikia pavyzdį. Po to, įvedus įvairių faktorių korekcijas bei atsižvelgus į pavyzdžio bei jo laikiklio diamagnetizmą, galima apskaičiuoti medžiagos magnetinį jautrį ir katijono magnetinį momentą μ . Taip nustačius μ , galima paskaičiuoti nesuporuotų elektronų skaičių katijone. Jono magnetinį momentą didžiaja dalimi nulemia nesuporuotų elektronų sukiniai ir elektronų orbitalinis momentas. Didžiausią ir dažniausiai lemiamą indėlį vis dėlto duoda elektronų sukiniai, todėl dažnai galima apsiriboti tik elektronų sukinių indėliu į jono magnetinį momentą. Tai geriausiai tinka pirmos eilės pereinamųjų d-elementų jonams. Jei turime vieną nesuporuotą elektroną jone, tai jo magnetinį momentą μ (išreikštą Boro magnetonais) nulems vieno elektrono sukiny $s=1/2$:



3 pav. Diamagnetikų, paramagnetikų, feromagnetikų ir antiferomagnetikų magnetinio jautrio priklausomybė nuo temperatūros.

$$\mu_s = 2 (s(s+1))^{1/2} = 2 (1/2(1/2+1))^{1/2} = 2 (3/4)^{1/2} = (3)^{1/2}, \mu_s = 1,73.$$

Jei atome ar jone yra daugiau už 1 elektroną, tada suminis magnetinis momentas bus:

$$\mu = 2 (S(S+1))^{1/2},$$

čia S – visų nesuporuotų elektronų sukinio kvantinių skaičių suma. Pavyzdžiui, aukšto sukinio Fe^{3+} jono su 5 nesuporuotais elektronais $S = 5 \times (1/2) = 5/2$, o $\mu = 5.92 \mu_B$.

Kadangi S tiesiogiai yra susijęs su nesuporuotų elektronų skaičiumi n, pastarąją formulę galima pertvarkyti į: $\mu = [n(n+2)]^{1/2}$.

Kartais medžiagai pagal šias formules paskaičiuotas atomo ar jono magnetinis momentas labai skiriasi nuo eksperimentiškai nustatyto. Tokiu atveju, geresnis sutapimas gaunamas, kai įskaičiuojamas ir elektronų orbitalinio magnetinio momento indėlis į suminį atomo ar jono magnetinį momentą:

$$\mu = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2}, \text{ kur } L \text{ yra suminis nesuporuotų elektronų orbitalinis kvantinis skaičius.}$$

Kartais papildomai tenka įskaičiuoti ir galimą elektronų sukinio bei orbitalinio momento tarpusavio sąveiką, dažniausiai lantanoidų junginiams.

2 lentelėje yra pateiktos eksperimentinės ir teoriškai paskaičiuotos magnetinių momentų reikšmės pirmos eilės pereinamųjų d-metalų kompleksams. Matome, kad daugeliu atveju pakankamai geras sutapimas gaunamas, įskaičiuojant tik elektronų sukinio indėlį.

2 lentelė. Pirmos eilės pereinamųjų d-metalų oktaedrinių kompleksų magnetinės savybės. Teorinės μ reikšmės apskaičiuotos, imant tik elektronų sukinio indėlį.

Centr. jonas	d elektronų skaičius	Aukšto sukinio kompleksai			Žemo sukinio kompleksai		
		Nesupor. elektronų skaičius	μ (eksp.), Boro magneton.	μ (teor.), Boro magneton.	Nesupor. elektronų skaičius	μ (eksp.), Boro magneton.	μ (teor.), Boro magnet.
Ti^{3+}	1	1	1,73	1,73	-		
V^{4+}	1	1	1,68-1,78	1,73	-		
V^{3+}	2	2	2,75-2,85	2,83	-		
V^{2+}	3	3	3,80-3,90	3,88	-		
Cr^{3+}	3	3	3,70-3,90	3,88	-		
Mn^{4+}	3	3	3,8-4,0	3,88	-		
Cr^{2+}	4	4	4,75-4,90	4,90	2	3,20-3,30	2,83
Mn^{3+}	4	4	4,90-5,00	4,90	2	3,18	2,83
Mn^{2+}	5	5	5,65-6,10	5,92	1	1,80-2,10	1,73
Fe^{3+}	5	5	5,70-6,0	5,92	1	2,0-2,5	1,73
Fe^{2+}	6	4	5,10-5,70	4,90	0	-	
Co^{3+}	6	4	-	4,90	0	-	
Co^{2+}	7	3	4,30-5,20	3,88	1	1,8	1,73
Ni^{3+}	7	3	-	3,88	1	1,8-2,0	1,73
Ni^{2+}	8	2	2,80-3,50	2,83	-	-	
Cu^{2+}	9	1	1,70-2,20	1,73	-	-	

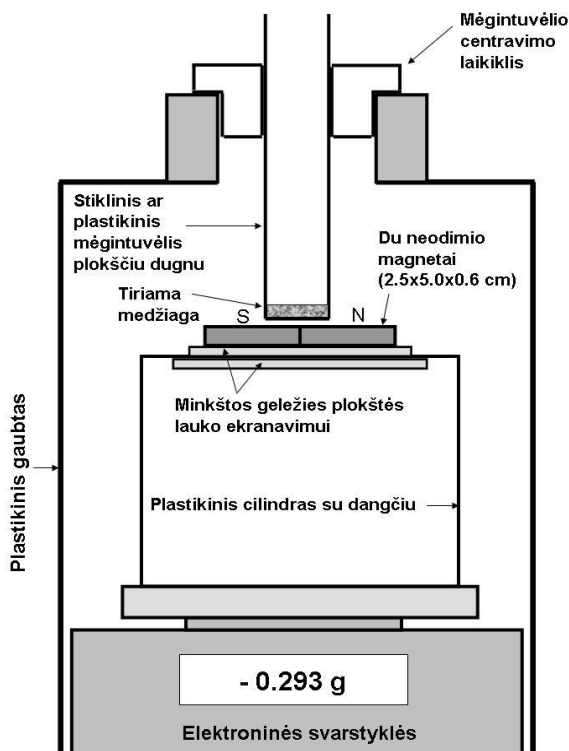
Darbo aprašymas

1. Matavimo principai ir įranga

Šiame darbe įvairių medžiagų magnetinis jautris įvertinamas, panaudojant paprastas elektronines svarstyklės ir neodimio magnetus. Įrangos schema ir bendras vaizdas pavaizduoti 4 paveiksle. Ant elektroninių svarstyklių (svėrimo tikslumas 1 mg) yra padėtas plastikinis cilindras su dangčiu, ant kurio padėti šonais suglausti du neodimio magnetai (2,5 x 5,0 x 0,6 cm). Stipriausias nehomogeniškas magnetinis laukas gaunamas ties jų suglaudimo linija. Lauko ekranavimui nuo svarstyklių po magnetu yra pakištos dvi minkštos geležies plokštės. Svarstyklės uždengtos plastikiniu gaubtu su skylė viršuje, į kurią įstatomas apvalus laikiklis su plokščiadugniu stikliniu mėgintuvėliu tiriamai medžiagai. Laikiklis tiksliai įeina į gaubto skylę ir orientuoja mėgintuvėlį taip, kad jo centras būtų tiksliai ties magnetų suglaudimo linija, apie 1 mm atstumu nuo magnetų.

Magnetinė jėga, kuria magnetas veikia medžiagą yra tiesiog proporcinga medžiagos magnetiniam jautriui ir gali būti įvertinta elektroninėmis svarstyklėmis matuojant medžiagos svorio pokytį. Paramagnetinė medžiaga traukiama magneto, tad jos svoris sumažės proporcingai jos magnetiniam jautriui, diamagnetinių medžiagų atveju (magnetas atstumia) svoris nežymiai padidės.

Mūsų atveju, svarstyklės matuoja ne medžiagos, bet magnetų svorį, kuris priklauso ne tik nuo fizinio magnetų svoriu, bet ir nuo išorinių jėgų veikiančių magnetą. Jėga, kuria magnetai veikia medžiagą, yra lygi jėgai, kuria medžiaga veikia magnetus, tik priešingos krypties. Iš svorio pokyčio, išmatuoto su šia įranga, negalime tiesiogiai apskaičiuoti medžiagos magnetinio jautrio. Tačiau, jį



4 pav. Medžiagų magnetinių savybių tyrimo įrangos schema ir bendras vaizdas.

įmanoma paskaičiuoti lyginant tiriamos medžiagos svorio pokytį su standartinės medžiagos, kurios magnetinis jautris yra žinomas, svorio pokyčiu.

Abiejų medžiagų (standartinės ir tiriamosios) svorio pokyčiai magnetiniame lauke turi būti išmatuoti vienodomis sąlygomis, imant panašius medžiagų kiekius ir tą pačią matavimo geometriją. Be to, turi būti atmestas svorio pokytis dėl matavimo indo diamagnetizmo. Šiame darbe standartinė (st) medžiaga naudojama Moro druska $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, kurios savitasis magnetinis jautris yra $\chi_g^{\text{st}} = 31.6 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. Tiriamos medžiagos savitasis magnetinis jautris χ_g apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\chi_g = \chi_g^{\text{st}} (W^{\text{st}}/W) (\Delta W / \Delta W^{\text{st}}),$$

kur W^{st} ir ΔW^{st} yra atitinkamai matavimams paimtos standartinės medžiagos svoris ir jo pokytis magnetiniame lauke, o W ir ΔW – tas pats tiriamai medžiagai. Nustatyta tiriamos medžiagos savitojo magnetinio jautrio χ_g reikšmė perskaičiuojama į molinį magnetinį jautrį χ_M ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$), padauginus χ_g iš medžiagos molinės masės. Metalų jono magnetinis momentas μ , išreikštas Boro magnetonais, apskaičiuojamas pagal minėtą formulę:

$$\mu = 2,83 (\chi_M T)^{1/2},$$

kur T yra temperatūra, K. Palyginus gautą magnetinio momento reikšmę su teorinėmis (paskaičiuotomis) reikšmėmis, duotomis 2 lentelėje, galima spręsti apie nesuporuotų elektronų skaičių metalo jone. Nesuporuotų elektronų skaičių galima apskaičiuoti ir pagal formulę:

$$\mu = [n(n+2)]^{1/2}$$

Šio darbo metu gali būti atliekami šie eksperimentai:

- 1) Nustatomi dviejų neorganinių medžiagų (pereinamųjų d-metalų junginių) magnetiniai jautriai, paskaičiuojamas katijonui tenkantis nesuporuotų elektronų skaičius, kuris palyginamas su teoriniais duomenimis.
- 2) Tiriamas aukštatemperatūrio superlaidininko $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ magnetinio jautrio kitimas superlaidaus virsmo metu, įvertinamas jo diamagnetizmas superlaidžiam būvyje (darbo eiga išsamiai aprašyta darbe: „Aukštatemperatūrio superlaidininko $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sintezė ir tyrimas“).

2. Pereinamųjų metalų junginių magnetinio jautrio matavimas

Iš laboranto gaunamos dvi neorganinės medžiagos. Išmatuojami standartinės (Moro druskos) ir abiejų tiriamų medžiagų svorių pokyčiai magnetiniame lauke. Šiems tyrimams naudojamas **didesnio** diametro mėgintuvėlis. Eksperimentas atliekamas taip:

a) Įjungiamos svarstyklės. Įjungimo metu visas svoris, uždėtas ant svarstyklių lėkštelės (cilindras + geležies plokštelės + magnetas), automatiškai prilyginamas nuliui ir svarstyklės rodo svorį 0,000 g.

b) Platesnis mėgintuvėlis su centravimo laikikliu įstatomas į matavimo įrangą taip, kaip parodyta 4° paveiksle. Patikrinama, kad mėgintuvėlio dugno centras būtų tiksliai virš magnetų sąlyčio linijos. Dėl mėgintuvėlio (stiklo) diamagnetizmo, svarstyklės parodo nedidelį svorį. Nuspaudžiamas svarstyklių

mygtukas "Tare", svarstyklės vėl parodo svorį 0,000 g. Taip eliminuojamas svorio pokytis dėl mėgintuvėlio diamagnetizmo.

c) Mėgintuvėlis su laikikliu išimamas iš matavimo įrangos ir tuščias pasveriamas ant kitų svarstyklių (1 mg tikslumu). Tada atsargiai į jį įpilama apie 0,5-1 g Moro druskos ir medžiaga suspaudžiama mėgintuvėlio dugne į plokščią sluoksnį, panaudojant specialų plastikinį strypą plokščiu galu. Ištraukus strypą, jeigu reikia, vidinės mėgintuvėlio sienelės apvalomos popieriniu rankšluosčiu, nuo likusių medžiagos dalelių. Tada vėl pasveriamas.

d) Mėgintuvėlis įstatomas į matavimo įrangą ir užrašomas svarstyklių parodymas. Dėl medžiagos paramagnetizmo, svarstyklės rodys neigiamą svorio reikšmę. Ištraukiant ir vėl įstatant mėgintuvėlį svėrimas pakartojamas tris kartus ir išvedamas svorio vidurkis. Moro druska išpilama iš mėgintuvėlio, jis gerai išplaunamas distiliuotu vandeniu ir gerai išsausinamas rankšluostiniu popieriumi.

e) Išmatuojami tiriamų medžiagų svorių pokyčiai, pakartojant procedūros punktus b-d su kiekviena tirama medžiaga. Darbo pabaigoje mėgintuvėlis gerai išplaunamas ir išsausinamas.

Paskaičiuojami medžiagų savitieji magnetiniai jautriai ir moliniai magnetiniai jautriai. Tada apskaičiuojami katijonų magnetiniai momentai ir nesuporuotų elektronų skaičius. Gautieji visų svėrimų rezultatai ir skaičiavimai pateikiami darbo aprašyme, padaromos išvados.

4. Klausimų temos darbo gynimui

Magnetinės medžiagų savybės, jų ryšis su elektronine sandara.

Magnetinių savybių tyrimo metodai.

Pereinamųjų d-metalų kompleksų magnetinės savybės, aukšto ir žemo sukinio kompleksai.

5. Literatūra

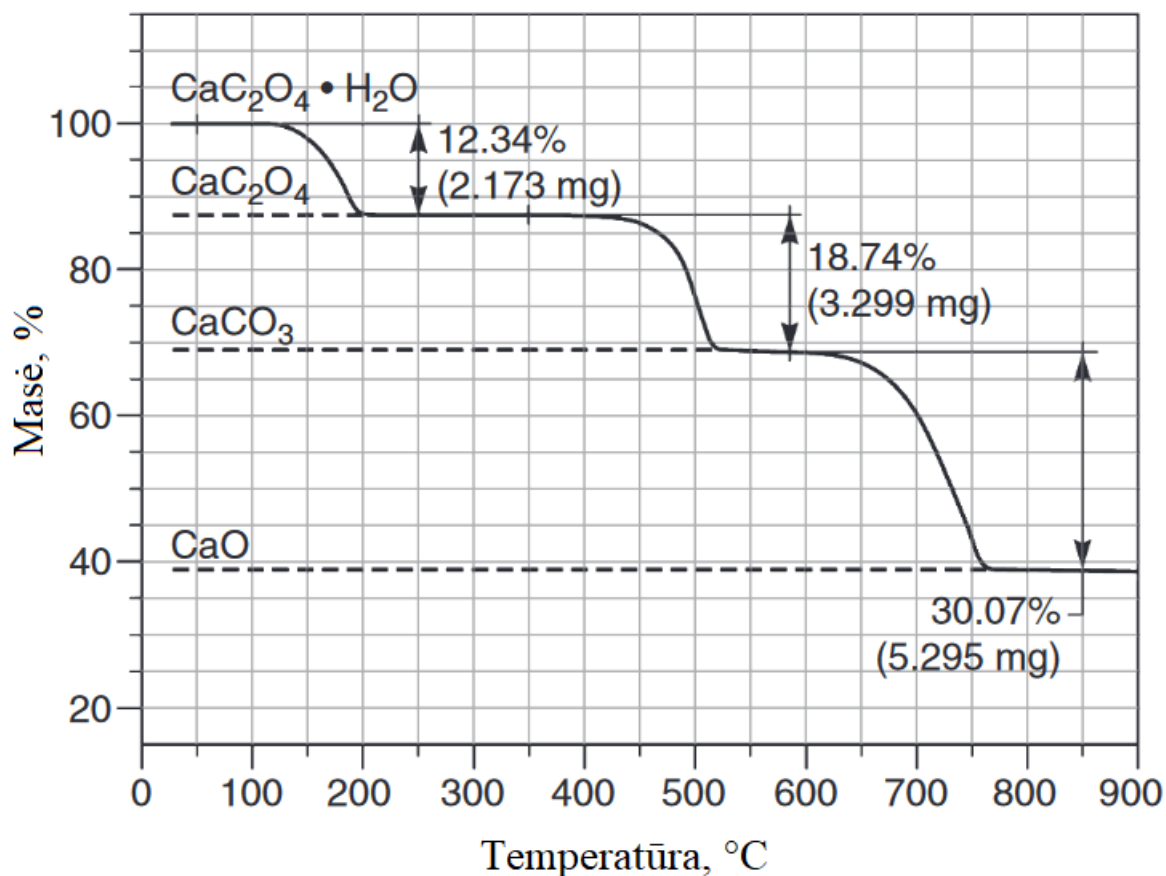
1. J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter "Inorganic chemistry, Principles of structure and reactivity", HarperCollins College Publishers, 1993, p. 459-468.
2. Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe Inorganic Chemistry, Pearson Education Limited, 2001, p. 474-481.
3. Shriver D.F., Atkins P.W. Inorganic Chemistry, third edition, Oxford University press, 1999 ir vėlesni, p. 231-233.
4. Y. Itami, K. Sone. Journal of Chemical Education, 79/8, 2002, p. 1002-1004.
5. A. Cortel. Journal of Chemical Education, 75/1, 1998, p. 61-63.
6. K.C. Berg, K.J. Chapman. Journal of Chemical Education, 78/5, 2001, p. 670-673.
7. Ch. Malerich, P.K. Ruff, A. Bird. Journal of Chemical Education, 81/8, 2004, p. 1155-1160.

9. Druskų kristalohidratų dehidratacijos kaitinant tyrimas termogravimetrijos būdu

Įvadas

Termogravimetrinė analizė (TGA) – tai analizės metodas, kuris pasirinktoje atmosferoje, leidžia stebėti kietos ar skystos medžiagos masės kitimą, kai ji yra kaitinama, šaldoma ar laikoma pastovioje temperatūroje (gaunama masės priklausomybė nuo temperatūros arba laiko). Naudojant šį analizės metodą, galima įvertinti neorganinių ir organinių medžiagų terminį stabilumą, sudėtį bei skilimo mechanizmą. Šiame darbe, TGA bus naudojamas neorganinių kristalohidratų dehidratacijos tyrimui.

Daugelis neorganinių junginių iš vandeninių tirpalų išsikristalina kristalohidratų pavidalu, su įvairiu vandens molekulių skaičiumi, tenkančiu vienam formuliniam vienetui. Kristalizacinio vandens molekulės kristalinėje gardelėje yra susijungusios cheminiais ryšiais su druskos jonais. Kaitinami kristalohidratai skyla, atpalaiduodami prijungtą vandenį. TGA metodu galima nustatyti kristalohidrato masės pokytį tokio skilimo metu ir apskaičiuoti pradinį vandens molekulių skaičių bei kiekvienos skilimo stadijos metu atpalaiduojamų vandens molekulių skaičių, t. y., galima ištirti skilimo proceso mechanizmą. Tipiška TGA kreivė yra pavaizduota 1 paveiksle. Ji rodo kalcio oksalato monohidrato $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ masės pokyčius kaitinimo metu, inertinėje atmosferoje (azoto dujų sraute). Iš gautų masės



1 pav. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ skilimo proceso termogravimetrinė analizė

pokyčių galima padaryti išvadą, kad pirmoje stadijoje (~160 °C) nuo $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ atskyla vandens molekulė, susidarant bevandeniui kalcio oksalatui. Antroje skilimo stadijoje (~480 °C) masės pokytis atitinka atskilusiai CO molekulei, susidarant kalcio karbonatui. Trečios skilimo stadijos metu (~700 °C) gautas masės pokytis atitinka vienos CO_2 molekulės atskilimui, t. y., kalcio karbonatas suskilo į CaO ir CO_2 .

Šio darbo tikslas susintetinti $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kristalohidratus ir TGA metodu ištirti jų dehidratacijos procesus.

Darbo aprašymas

1. Kristalohidratų sintezė

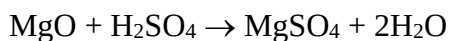
1.1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sintezė



Traukos spintoje į 50 ml aukštą stiklinėlę įpilama 8-10 ml koncentruotos H_2SO_4 , į ją suberiama 5 g vario drožlių. Gautasis mišinys kaitinamas ant elektrinės plytelės, mišinį pastoviai maišant stikline lazdele. **Atsargiai (!)**, gali smarkiai putoti. Jeigu mišinys pradeda labai intensyviai virti, jis trumpam nukeliamas nuo elektrinės plytelės. Sumažėjus virimo intensyvumui, mišinys vėl uždedamas ant elektrinės plytelės ir virinamas toliau. **Mišinį reikia maišyti visos reakcijos metu.** Pajuodavus vario drožlėms (apytiksliai po 1 min nuo reakcijos pradžios), pradedama lašinti koncentruota HNO_3 . Per 4 minutes, porcijomis po 2-3 lašus, reikia sulašinti 1,6 ml HNO_3 . Sulašinus visą azoto rūgštį, mišinys toliau atsargiai kaitinamas, kol pasidaro tiršta, beveik kieta juoda masė. Į gautą masę įpilama dar 2 ml H_2SO_4 ir toliau atsargiai kaitinama, kol vėl pasidaro tiršta, beveik kietos konsistencijos masė (stiklinėlėje po reakcijos lieka CuSO_4 , H_2SO_4 ir neištirpusio vario). Tuomet stiklinėlės turinys šiek tiek atvėsinaamas ir į jį porcijomis supilama 20 ml **šilto distiliuoto vandens**. Pastoviai maišant, stiklinėlė šildoma iki virimo apie 2-3 min, kol ištirps visas vario sulfatas. Karštas mišinys nufiltruojamas per Biuchnerio piltuvą. *Rekomenduojama prieš atliekant karštą filtravimą, Biuchnerio piltuvą pašildyti karštu vandeniu.* Filtratas greitai perpilamas į kitą 50 ml stiklinėlę ir paliekamas vėsti kambario temperatūroje. Susidarę $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristalai nufiltruojami per Biuchnerio piltuvą ir praplaunami trupučiu šalto vandens.

Susintetintą vario sulfatą reikia perkristalinti. Tam visa gauta druska ištirpinama 6-9 ml karšto distiliuoto vandens. Jeigu neištirpsta, atsargiai pakaitinama, bet neužvirinama. Karštas tirpalas ataušinamas ore iki kambario temperatūros. Susidarę kristalai nusiurbiami per Biuchnerio piltuvą, praplaunami trupučiu šalto vandens ir paliekami siurbtis apie 5 min. Gautoji medžiaga sudedama į plastikinį indelį ir džiovinama ore atvirame plastikiniame indelyje kambario temperatūroje (galima palikti visai savaitei). Gauta medžiaga pasverama ir paskaičiuojama išeiga.

1.2. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sintezė



Į 100 ml Erlenmejerio kolbą įpilama 20 ml 30 % H_2SO_4 ir pašildoma iki 70-80 °C. Tada, intensyviai maišant, suberiama 3,4 g MgO. Karštas tirpalas filtruojamas per Biuchnerio piltuvą. *Rekomenduojama prieš atliekant karštą filtravimą, Biuchnerio piltuvą pašildyti karštu vandeniu.* Filtratas supilamas į 25 ml stiklinėlę ir atšaldomas ledo vonioje. Iškritę $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kristalai filtruojami per Biuchnerio piltuvą ir atsargiai praplaunami mažu kiekiu **ledinio (!)** vandens.

Gautas $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ perkristalinamas. Tam gautieji kristalai ištirpinami stiklinėlėje 5 ml karšto vandens. Gautasis tirpalas atšaldomas ledo vonioje. Iškritę kristalai gerai nusiurbiami per Biuchnerio piltuvą ir paliekami džiūti ore atvirame plastikiniame indelyje kambario temperatūroje (galima palikti džiūti savaitei). Gauta medžiaga pasverama ir paskaičiuojama išeiga.

2. Termogravimetrinis kristalohidratų skilimo tyrimas.

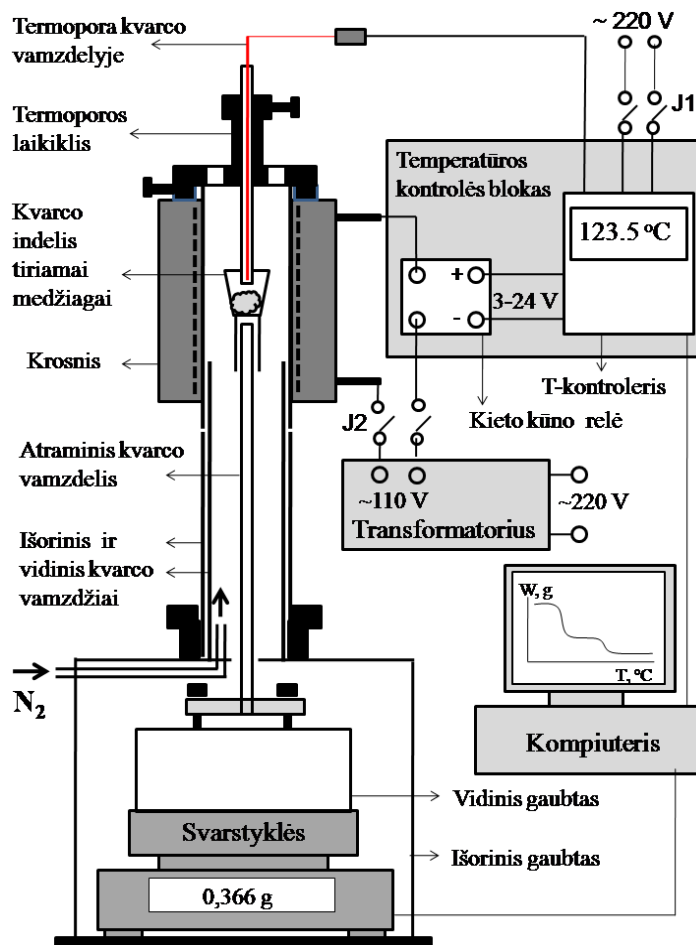
Tyrimo trukmė: ~ 2 val

2.1. Aparatūra.

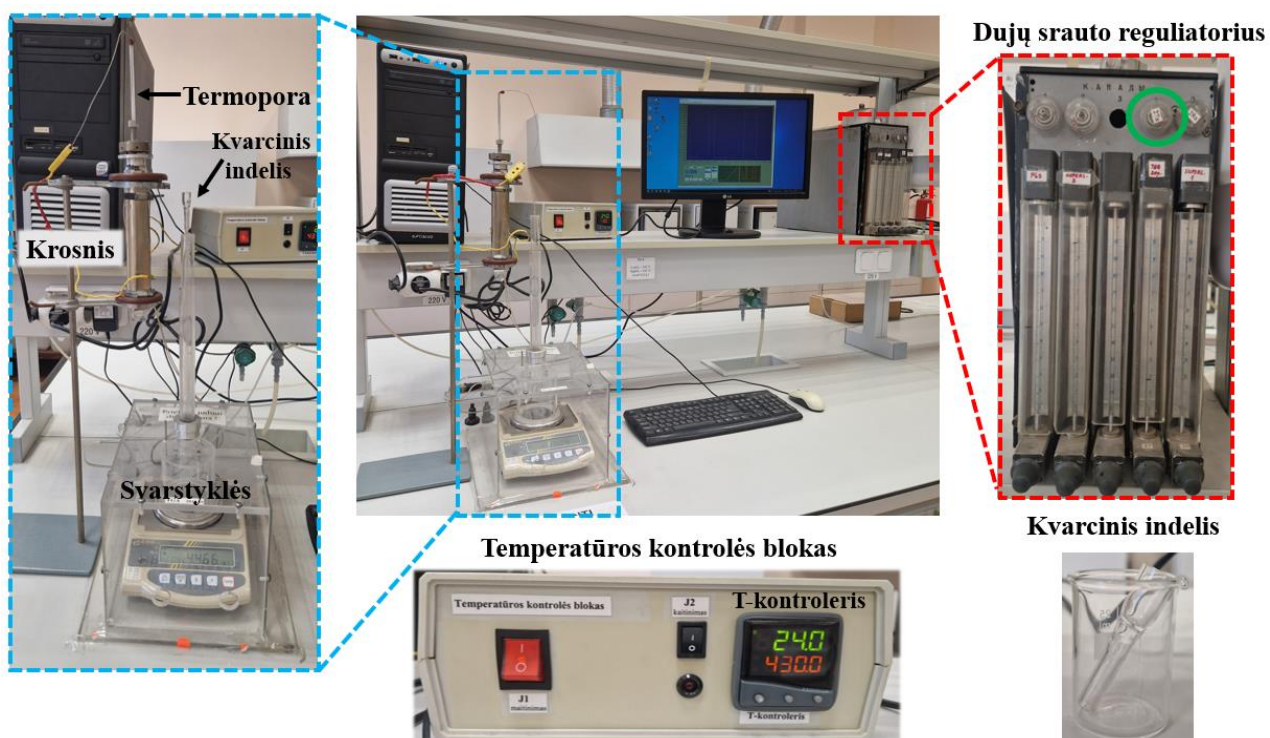
Principinė darbe naudojamos TGA įrangos schema pavaizduota 2 paveiksle, o jos fotografijos pateiktos 3 paveiksle. Kvarcinis indelis su pasverta tiriamą medžiaga užmaunamas ant atraminio vamzdelio, pritvirtinto prie plastikinio gaubto, padėto ant svarstyklių lėkštelės. Medžiaga kaitinama vamzdine krosnimi, kurioje įmontuota termopora. Per krosnį gali būti leidžiamos įvairios dujos, priklausomai nuo to, kokioje dujinėje atmosferoje norima atlikti TGA.

Krosniai kaitinti naudojama kintama 110 V įtampa. Temperatūros kontroleris (T-kontroleris) matuoja termoporos, esančios krosnyje, įtampą ir savo ekrane rodo jai atitinkančią temperatūrą (°C). Tuo pačiu, šis kontroleris reguliuoja krosnies temperatūros kilimą tam tikru greičiu pagal užduotą programą (pvz., 300 °C/val arba 5 °C/min), iki tam tikros užduotos temperatūros, kuri matoma T-kontrolerio ekrano apatinėje dalyje.

Temperatūros reguliavimas vyksta tokiu būdu. Nuo transformatoriaus vienas laidas prie krosnies pajungtas tiesiogiai, o kitas – per kieto kūno relę. Darbo saugumo sumetimais, abiejų laidų kelyje prieš krosnį įstatytas jungiklis J2 - tik jį įjungus į krosnį gali ateiti elektros srovė, jei kieto kūno relė yra atidarytoje padėtyje (tai rodo degantis/mirksintis šviesos diodas). Temperatūros kontroleris impulsais siunčia valdymo signalą (3-24 V) išorinei kieto kūno relei ir ją atidarinėja pagal tam tikrą valdymo programą, kontroliuodamas krosnies temperatūros pokytį ir jos kilimo greitį. Tad srovė krosnies kaitinimo elementu teka, jį kaitindama, tik tada, kai kieto kūno relė atidaryta ir įjungtas jungiklis J2. T- kontroleris, kieto kūno relė ir jungikliai J1 ir J2 yra sumontuoti į bendrą temperatūros kontrolės bloką.



2 pav. TGA įrangos schema

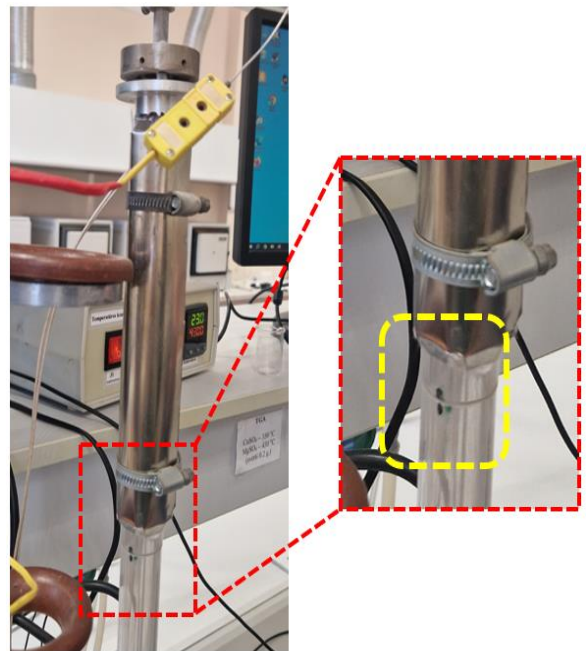


3 pav. Bendras įrangos vaizdas ir jos atskirų dalių išdidinti vaizdai

Temperatūros kontrolieris, per RS232 sąsają, matuojamos temperatūros reikšmę siunčia į kompiuterį. Kaitinamos medžiagos svoris matuojamas svarstyklėmis (1 mg tikslumu). Svarstyklės taip pat turi RS232 sąsają, per kurią medžiagos svorio reikšmė siunčiama į kompiuterį. Grafinė LabView programa surenka ir apdoroja duomenis, ir pateikia juos grafiniame pavidale. X-so ašyje rodoma temperatūra krosnyje. Y-o ašyje rodoma tiriamos medžiagos masė (m). Iš gautos TGA kreivės nustatomi medžiagos masės pokyčiai ir iš jų įvertinamas medžiagos terminis stabilumas, sudėties kitimas bei cheminių reakcijų, vykstančių kaitinant medžiagą, galimas mechanizmas.

2.2. TGA tyrimo eiga.

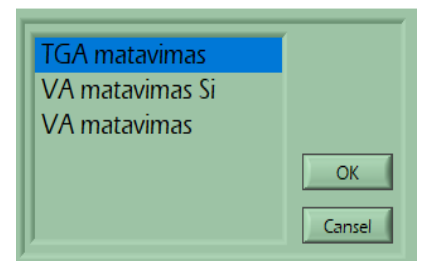
Ijungiamo svarstyklės. Tuščią ir švarų kvarcinį indelį atsargiai užmauname ant atraminio kvarcinio vamzdelio. Švelniai paspaudus svarstyklį „Tare“ mygtuką, po kelių sekundžių ekrane atsiranda skaičiai 0,000. Tai reiškia, kad svarstyklės visą ant jų padėtą svorį prilygino nuliui. Atsargiai pirštais nuimame kvarcinį indelį ir įdedame jį į stiklinėlę. Kvarciniame indelyje, ant techninių svarstyklų 0,01 g tikslumu, atsveriamo apie 0,2 g tiriamosios medžiagos. Medžiaga tolygiai paskirstoma indelyje. Po to kvarcinis indelis su medžiaga vėl atsargiai užmaunamas ant atraminio kvarcinio vamzdelio. Svarstyklų ekrane atsiranda skaičiai, rodantys medžiagos svorį 0,001 g tikslumu. **Užsirašome tą svorį.** Tada ant vidinio kvarcinio vamzdžio atsargiai



4 pav. Atžymos ant kvarcinio vamzdžio.

užmauname vamzdinę krosnį (kartu krosnyje yra įmontuota termopora), nuleidžiame ją tiek, kol atsirems į išorinį kvarco vamzdį. Švelniai pasukant krosnį su termopora (viršutinę kvarcinio vamzdžio dalį), sulyginame atžymas ant kvarcinio vamzdžio taip, kaip parodyta 4 paveiksle. Jei svarstyklų rodmenys nepastovūs, tuomet sumažinamas medžiagos kiekis kvarciniame indelyje (pagalbos kreipkitės į laborantus arba dėstytoją). Atsukant dujų sklendę į sistemą paleidžiamos azoto dujos (šį veiksmą atlikti paprasta laboranto). Sukant dujų srauto reguliatoriaus 4-ojo kanalo rankenėlę (*žiūrėti 3 pav.*), leidžiame rotometro rutuliukui pakilti iki 2 padalos, tai atitinka apie 18 l/val (~0,3 l/min) azoto dujų srautą.

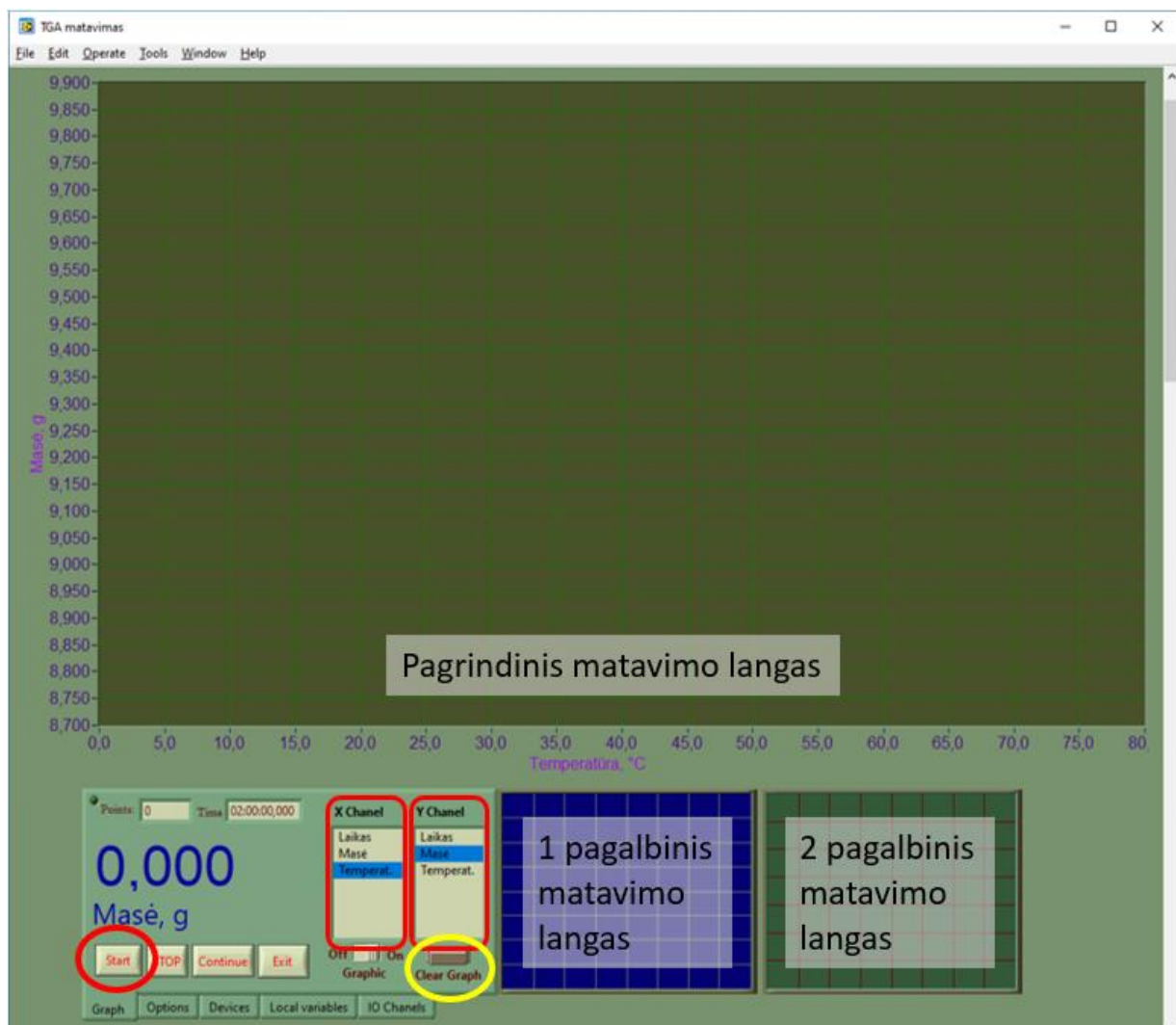
Ijungiamo temperatūros kontrolierį (jungiklis J1, esantis temperatūros kontrolės bloke, 3 pav.). Ijungiamo kompiuterį ir atidarome TGA matavimo programos langą (TGA matavimas). Jei atsiranda langas, kuriame galima pasirinkti, pasirenkamas termogravimetrinė analizės matavimas - „TGA matavimas“ (5 pav.).



5 pav. Termogravimetrinės analizės metodo pasirinkimas.

Pasirinkus matavimo metodą, jei reikalinga, suderinamas pagrindinis programos matavimo langas (6 pav.). Paspaudus klavišą „Start“ programa paleidžiama veikti. Programos lange matome pagrindinį matavimo langą. Keičiant „X Chanel“ ir „Y Chanel“ parametrus galima keisti pagrindinio grafiko x ir y ašims priskirtus duomenis. Pavyzdžiui, jeigu reikia masės priklausomybės nuo temperatūros, pasirenkame „X Chanel“ – Temperat., „Y Chanel“ – Masė, o jeigu reikia temperatūros priklausomybės nuo laiko, pasirenkame X Chanel” – Laikas, „Y Chanel” – Temperat.

Programos lange taip pat galima matyti du mažesnius pagalbinus grafinius matavimo langus. Paspaudus pelės kairiu klavišu du kartus ant pasirinkto mažesnio lango, galima sukeisti jį su didesniu langu vietomis - mažesnis grafiko langas pereina į didelio vietą, didesnis – į pasirinkto mažesnio vietą. Taip juos sukeičiant tarpusavyje ir kiekvienam parenkant x ir y ašių duomenis galima suderinti tai, kokias priklausomybes tuose grafikuose norime matyti. Bet kurį iš trijų langų galima išdidinti, todėl jų pavadinimai – „pagrindinis“, „pagalbinis“ yra sąlyginiai. Optimalu (bet nebūtina) mažesniuose languose nustatyti, kad juose matytųsi masės bei temperatūros priklausomybės nuo laiko, o pagrindiniame grafiko



6 pav. Matavimo programos vaizdas. Apibraukti lango elementai:

- klavišai „Start“, „Clear Graph“
- x ir y atidedamų pagrindiniame grafiko lange pasirinkimas.

lange - masės priklausomybė nuo temperatūros. Rekomenduojama ~2-3 minutes palaukti ir stebėti ar masė išlieka stabili. Jeigu masė yra nestabili - keipkitės į laborantą.

Užprogramuojame temperatūros kontrolerį, kad jis kaitintų krosnį tam tikru greičiu (300 °C/val) ir iki tam tikros temperatūros (350 °C CuSO₄·5H₂O atveju ir 430 °C MgSO₄·7H₂O atveju). Programuojame ir programą paleidžiame veikti tokia seka (1 lentelė):

Lentelė 1. Krosnies kaitinimo programos surinkimo ir paleidimo seka T-kontroleryje.

Spaudžiami mygtukai	Ekrane turi pasirodyti
Laikome nuspaudę * ir spaudžiame ▼ arba ▲, kol apatiniame displejuje gausime reikalingą temperatūrą, iki kurios bus kaitinama medžiaga	Apatiniame ekrane 350°C (CuSO ₄ ·5H ₂ O atveju) arba 430 °C (MgSO ₄ ·7H ₂ O atveju)
Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	Viršutiniame ekrane tunE oFF
Paspaudžiame ▼	Viršutiniame ekrane LEUL 1
Spaudome ▲, kol viršutiniame ekrane ateisime iki SPrr	Viršutiniame ekrane SPrr “skaičius“
Nuspaudžiame *, jį laikydami nuspaudžiame ▼ arba ▲ ir laikome, kol ateisime iki skaičiaus 300, atitinkančio krosnies kaitinimo greičiui.	Viršutiniame ekrane SPrr 300
Paspaudžiame ▲	Viršutiniame ekrane SPrn off arba on
Nuspaudžiame *, jį laikydami paspaudžiame ▼ arba ▲, kad gautume SPr on.	Viršutiniame ekrane SPrn on
Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	Viršutiniame ekrane pakaitomis pradeda mirksėti užrašas “SPr“ ir krosnies temperatūros reikšmė.

Atlikus paskutinį programavimo etapą, **nedelsiant** įjungiamas jungiklis J2, esantis temperatūros kontrolės bloke. Programa pradeda veikti ir krosnis pradeda kaisti nustatytu greičiu (300 °C/val).

Tada kompiuteryje ištrinami prieš tai surinkti nereikalingi duomenys paspaudžiant „Clear Graph“ ir pradedamas reikalingų duomenų kaupimas. Matavimo programa brėžia TGA grafiką – masės priklausomybę nuo temperatūros. Krosniai įkaitus iki užduotos maksimalios temperatūros, T-regulatoriaus programa ją palaiko dar 2 minutes (viršutiniame ekrane mirksi Soak) ir išjungia programą (viršutiniame ekrane pradeda mirksėti Stop). Nuo to momento krosnis pradeda savaime aušti. **Tada būtinai išjungiamo jungiklį J2!** T-kontroleryje sustabdoma užduota kaitinimo programa, perjungiant į „SPrn-off“ padėtį (žiūr. 1 lentelę). Sustabdomas dujų srautas. Kompiuterio ekrane **gauta TGA kreivė parodoma dėstytojui ar laborantui.**

Duomenų rinkimas kompiuteryje sustabdomas klavišu „Stop“ (programa neišjungiama) ir **matavimo duomenys išsaugomi** kaip Excel failas, paspaudžiant lango viršuje meniu „File“ ir pasirenkant „Save as“. Duomenys išsaugomi C:/Work/Duomenys/metai/ kataloge, failo vardas – studento pavardė, grupė ir matuota medžiaga. Pasitikriname, ar tikrai failas išsaugotas nurodytoje direktorijoje, kitu atveju reikės matavimą atlikti iš naujo!!!

Išsaugoti matavimo duomenys išsisiunčiami sau į elektroninį paštą ir gretimame kompiuteryje (prie kurio prijungtas spausdintuvas) atsidaromi su Excel programa. Nubrėžiamas masės priklausomybės nuo temperatūros grafikas, kuris atspausdinamas ir duodamas pasirašyti laborantui. Tai bus “originalus” grafikas, kurį būtinai reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu. Išsaugoti matavimo duomenys reikalingi ir tam, kad namuose būtų galima apskaičiuoti masės pokyčius procentais kiekvienai kristalohidrato skilimo reakcijos stadijai.

Atvėsus krosniai (žiūrėti temperatūros kontrolerio rodomą temperatūrą) mažiau 40 °C, nuo vidinio kvarcinio vamzdžio numaunama krosnis (su pirštine, krosnis gali būti dar karšta!) ir įstatoma į laikiklį šalia. Nuo atraminio kvarcinio vamzdelio numauname kvarcinį indelį su tirta medžiaga. Medžiagos likutis išberiamas, indelis išplaunamas ir išsausinamas. Atliekama antro kristalohidrato TGA analizė. Jei darbas baigtas, kompiuteryje uždaroma programa.

Remiantis TGA duomenimis, užrašomos kristalohidrato skilimo reakcijos lygtys visoms stadijoms. Pateikiami skaičiavimai, paaiškinami gauti rezultatai, padaromos išvados.

3. Klausimų temos darbo gynimui

Terminė analizė: principai ir pritaikymas.

Termoporos, veikimo principas, svarbiausios charakteristikos. Kiti temperatūros jutikliai.

Darbo eiga, naudojama aparatūra, veikimo principai.

4. Literatūra

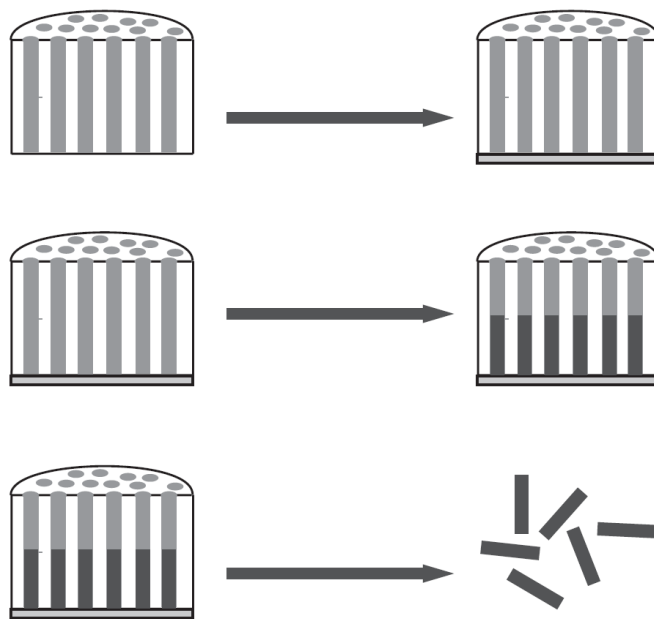
1. Christian Näther, Inke Jeß, Sabine Herzog, Christoph Teske, Karsten Bluhm, Herbert Pausch, Wolfgang Bensch. A Graduate Course in Modern Analytical Methods: Investigating the structure, Magnetic Properties, and Thermal Behavior of CuSO₄·5H₂O. Journal of Chemical Education • Vol. 80 No. 3 March 2003. JChemEd.chem.wisc.edu.
<http://www.jce.divched.org/Journal/Issues/index.html>
2. G.Brauer. Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 1975, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (6 tomų vertimas į rusų kalbą, 1985, Mir, Maskva).
3. A.R.West. Solid State Chemistry and its Applications, 1984, John Wiley and Sons, Chichester-Singapore (2 tomų vertimas į rusų kalbą, 1988, Mir, Maskva).

10. Nikelio nanovielų gavimas ir savybių tyrimas

Įvadas

Nanotechnologija yra fundamentalių ir taikomųjų mokslinių tyrimų sritis, kuri apima medžiagų sintezę, tyrimą, kontrolę ir manipuliavimą nanometriniam lygmenyje (1-100 nm), kuriame atsiranda unikalios medžiagų savybės ir reiškiniai, perspektyvūs naujiems pritaikymams. Dauguma įprastų medžiagų, susintetintų nanodarinių (nanodalelių, nanovielų, nanoplaušto ir kt.) formoje, įgyja neįprastų savybių, pvz., žemesnę lydymosi temperatūrą, chemiškai aktyvesnės, didesnis katalizinis aktyvumas, kitokios elektrinės, optinės, magnetinės savybės ir kt. Nanotechnologijos apima ir naujų metodų kūrimą, reikalingų medžiagų sintezei bei tyrimui (stebėjimui, matavimui, modeliavimui, manipuliavimui ir pan.) nanometriniam lygmenyje. Tai labai intensyviai besivystanti mokslo sritis, o daug mokslininkų ir inžinierių mano, kad nanotechnologijų galimybės begalinės. Nano išmatavimų medžiagos jau gaminamos ir manipuluojamos ne tik mokslinėse laboratorijose, bet ir veržiasi į mūsų kasdienį gyvenimą medicinoje, energetikoje, informacinėse technologijose. Rinkai jau pasiūlyta nemažai nanotechnologijos sukurtų produktų.

Dabar intensyviai tiriamos ir nanovielos bei kitokios reguliarios panašios nanostruktūros, turinčios dideles taikymo galimybes nanoelektronikoje ir kitose srityse. Vienas iš galimų nanovielų sintezės metodų – sintezė naudojant nanoporų membranų trafaretą. Dažnai tam tikslui naudojamas porėtas aliuminio oksidas, turintis reguliarias išilgines nanoporas, kuriose ir auginamos nanovielelės (nanostrypeliai). Šios nanoporos elektrochemiškai užpildomos metalu ar metalų lydiniais, membrana chemiškai ištirpinama ir lieka susidarę nanostrypeliai. Tokios sintezės procesas pavaizduotas 1 paveiksle: viršuje – vienoje pusėje poros uždengiamos elektrai



1 pav. Nanovielų sintezės schema, trafaretu naudojant aliuminio oksido membraną.

laidžiu sluoksniu (pvz., sidabru, In/Ga lydiniu ir pan.), viduryje – ant laidaus sluoksnio porose elektrochemiškai auginamas metalas (pvz., Ni), apačioje – ištirpinama membrana (pvz., sidabras konc. HNO_3 , Al_2O_3 šarmo tirpale). Šis metodas jau naudojamas ir gaminant nanovielas iš oksidinių medžiagų. Ni nanovielos yra įdomios tuo, kad jos gali būti naudojamos magnetiniams duomenų kaupikliams, gali padidinti jų informacijos saugojimo tankį. Magnetinių nanovielų panaudojimas nanotechnologijose siejamas su galimybe kontroliuoti nanovielų vietą bei orientaciją.

Šio darbo tikslas yra elektrochemiškai pagaminti Ni nanovielas ir ištirti jų elgesį magnetiniame lauke.

Darbo aprašymas

1. Ni nanovielų gaminimas

Nuplaunamas stiklinės Petri lėkštelės išorinis dugnas (plovimo priemone, vandeniu iš krano ir distiliuotu vandeniu), paviršius **nusausinamas popieriniu rankšluosčiu**. Ant dugno neturi likti jokių nešvarumų ir riebalų, ypač toje vietoje, kur bus dedama membrana (neliesti pirštais). Net ir nedidelis riebalų kiekis gali užkišti dalį aliuminio oksido membranos porų.

Whatman Anodisc dėžutėje (2 pav.) yra aliuminio oksido membranos. Jos trapios, tad su jomis elgiamasi ypač atsargiai. Membranos krašte yra priklijuotas polipropileno žiedas, palengvinantis jų paėmimą ir manipuliavimą. Membranos imamos tik su pincetu ir tik už polipropileno žiedo, stengiantis nepaliesti trapios aliuminio oksido membranos. Vienoje membranos pusėje atsiveriantys kanalai (poros) yra siauresni, negu kitoje. Dėžutėje membranos sudėtos taip, kad viršutinis paviršius turi smulkesnes poras. Šitas paviršius turi būti užtepamas elektrai laidžia pasta.

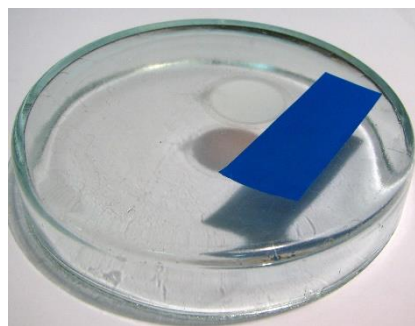
Pincetu iš Whatman dėžutės atsargiai išimama aliuminio oksido membrana ir padedama ant švaraus apverstos Petri lėkštelės dugno. Kad būtų patogiau užtepti elektrai laidžią pastą, membranos polipropileno žiedo kraštas pritvirtinamas prie lėkštelės dugno lipnia juoste (3 pav.).

Membranos paviršius ir polipropileno žiedo kraštai užtepami plonu elektrai laidžios pastos sluoksniu – GaIn lydiniu. Membranos paviršiuje neturi likti neužteptų vietų, skylių (4 pav.).

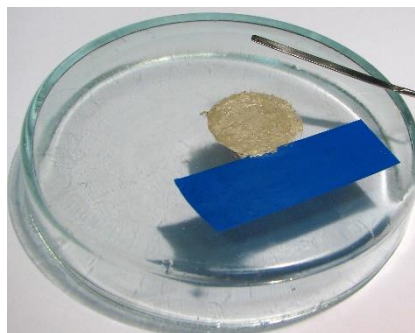
Elektrolizės stovelio centre padedamas plokščias vario elektrodas ir ant jo padedama užtepta aliuminio oksido membrana, **laidžia užtepta puse į apačią** (5 pav.). Ant aliuminio oksido membranos padedamas guminis žiedas (6 pav.) ir ant jo švelniai padedamas organinio stiklo elektrolizės indelis (7 pav.) Elektrolizės indelis atsargiai, bet gana stipriai prispaudžiamas prie gumos žiedo, indelio kraštai iš abiejų pusių pritvirtinami spaustukais prie



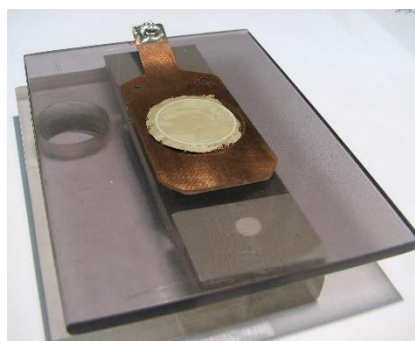
2 pav. Whatman Anodisc.



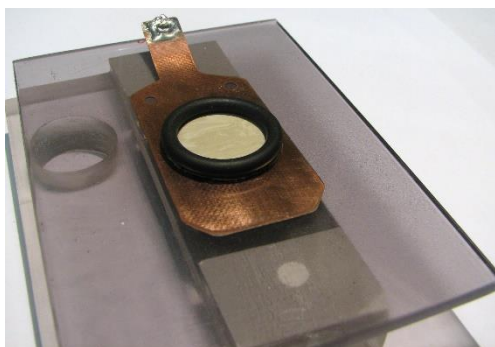
3 pav. Pritvirtinta Whatmano membrana.



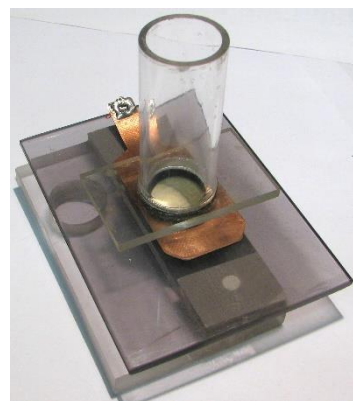
4 pav. Whatman membrana, užtepta elektrai laidžia pasta.



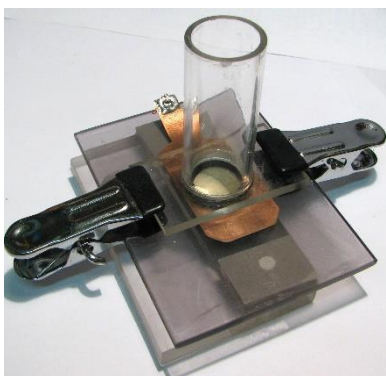
5 pav. Whatman membrana ant varinio elektrodo.



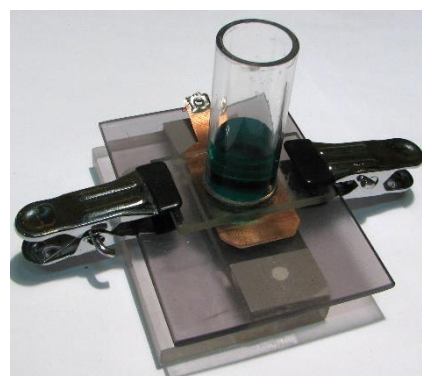
6 pav. Ant membranos padėtas guminis žiedas.



7 pav. Ant žiedo padėtas elektrolizės indelis.



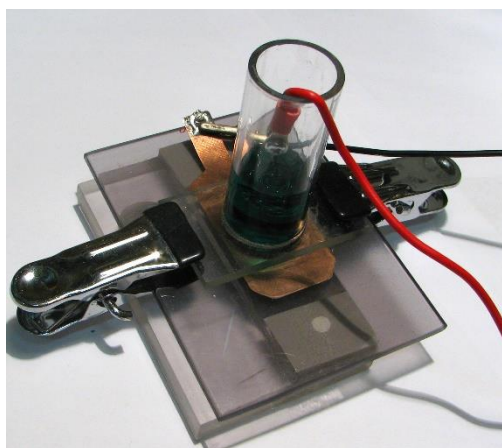
8 pav. Elektrolizės indelis pritvirtintas spaustukais.



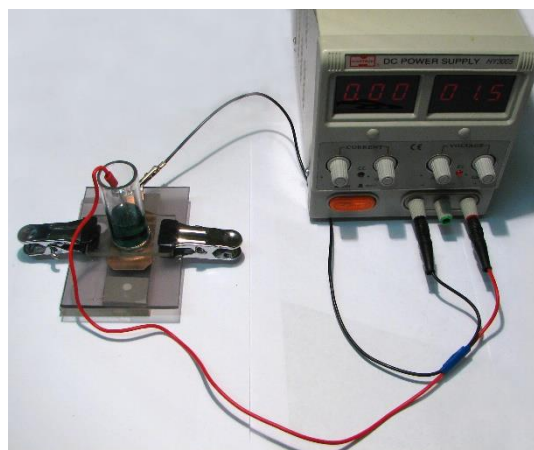
9 pav. Elektrolizės indelis pripiltas nikeliavimo tirpalo.

elektrolizės stovelio (8 pav.). Į elektrolizės indelį įpilama nikeliavimo tirpalo (9 pav.). Nikeliavimo tirpalo sudėtis: 300 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 45 g/l H_3BO_3 ir 45 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ijungiamas maitinimo šaltinis ir nustatoma 1,5 V jo išėjimo įtampą. Į Ni dengimo tirpalą įmerkiamas Ni anodas (prijungiamas raudonas laidas) ir prijungiamas prie šaltinio “+” gnybto. **Dėmesio! Būtina patikrinti, kad Ni anodą laikantis krokodilo gnybtas neliestų tirpalo.** Varinis elektrodas (juodas laidas) prijungiamas prie šaltinio “-” gnybto (10, 11 pav.). Elektrolizę vykdoma 20-50 min. (kokį laiką pasirinkti klausti laboranto ar dėstytojo).



10 pav. Elektrolizės indelis su elektrodais.



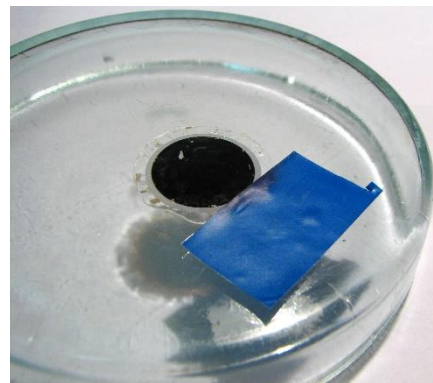
11 pav. Elektrocheminis Ni nusodinimas membranos porose.

Pabaigus Ni nusodinimą, išjungiamas maitinimo šaltinis, ištraukiamas ir atjungiamas Ni anodas, kuris nuplaunamas distiliuotu vandeniu bei nusausinamas popieriniu rankšluosčiu. Nuo srovės šaltinio atjungiamas vario katodas. Nikeliavimo tirpalas supilamas atgal į buteliuką, nes jis gali būti naudojamas daug kartų. Elektrolizės indelis praplaunamas distiliuotu vandeniu.

Ranka iš viršaus prispaudus elektrolizės indelį, atsargiai nuimami indelio tvirtinimo spaustukai, nuimamas elektrolizės indelis ir guminis žiedas.

Membrana įdedama į Petri lėkštelę, elektrai laidžia pasta į viršų. Membranos kraštas pritvirtinamas prie lėkštelės dugno lipnia juostele.

Traukos spintoje, naudojant vatos tamponą (ausų krapštuką), suvilgytą konc. azoto rūgštimi, nuo membranos nuvaloma (nuėsdinama) elektrai laidži pasta. Nuėsdinus pastos sluoksnį, atsidengia juodas (dėl porose esančio Ni) membranos paviršius (12 pav.). Dirbkite atsargiai, nes koncentruota azoto rūgštis yra labai pavojinga! Patekus konc. azoto rūgštis ant odos, ją greitai nuplaukite tekančiu vandeniu!



12 pav. Membrana po elektrai laidžios pastos nuėsdinimo.

Nuėsdinus elektrai laidžią pastą, membrana nuplaunama distiliuotu vandeniu ir įdedama į 25 ml stiklinėlę su nedideliu kiekiu (apie ketvirtadalį stiklinėlės) 6 M NaOH tirpalu. Po 5-10 min. aliuminio oksido membrana ištirpsta, tada pincetu ištraukiamas atsilaisvinęs plastikinis žiedelis. Po stiklinėle padedamas stiprus magnetas, kuris nikelio nanovieleles pritraukia prie dugno. Palaukiama 2-3 minutes. Tebelaikant magnetą, nupilamas NaOH tirpalas. Nanovielos praplaunamos 3-4 kartus distiliuotu vandeniu vis magnetu surenkant (2-3 minutes) daleles prie stiklinėlės dugno. Pabaigus plovimą, ant nanovielų užpilama ~10 ml distiliuoto vandens.

2. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) tyrimas

Tyrimo trukmė: ~ 30-45 min

Į 25 ml stiklinėlę įpilama 3-5 ml 2-propanolio ir pincetu į ją įdedama silicio plokštelė, matine puse į viršų (blizgia puse į apačią). Stiklinėlė patalpinama į ultragarso vonelę ir 300 sekundžių (5 min.) yra veikama ultragarso. Atsargiai, pincetu silicio plokštelė ištraukiama iš 2-propanolio ir blizgia puse į viršų padedama ant filtrinio popieriaus. Prilaikant pincetu silicio plokštelę, atsargiai, suspausto oro balionėliu nupučiami tirpiklio likučiai. Paruošta silicio plokštelė (blizgia puse į viršų) perkeliama ant optinio stikliuko.

Stiklinėlė su Ni nanodalelėmis patalpinama į ultragarso vonelę ir 300 sekundžių (5 min.) veikama ultragarso. Ant nuvalytos blizgios silicio padėklo pusės, stikline lazdele, yra užlašinamas vienas lašas nikelio nanovielų suspensijos. Optinis stikliukas kartu su silicio padėklu yra išdžiovinamas padėjus ant elektrinės plytelės krašto. Sausas ir paruoštas mėginys (silicio padėklas su Ni nanovielomis)

pritvirtinamas abipuse anglies juostele prie SEM aliumininio laikiklio ir talpinamas į skenuojančio elektroninio mikroskopo kamerą (žiūrėkite video „SEM Hitachi TM3000 naudojimosi instrukcija“: <https://youtu.be/2DKfq1s1FD4?si=gl3L8mTZx4SAiGzx>). Kompiuterio ekrane stebima nikelio nanovielių morfologija. Išsisaugomos nikelio nanovielių nuotraukos, kurios turės būti pateiktos darbo aprašyme. Išmatuojami apytiksliai nanovielių geometriniai parametrai (skersmuo ir ilgis). Atliekamas elementinės sudėties tyrimas (EDS) ir išsisaugomi gautieji duomenys. Darbo aprašyme paaiškinami gautieji rezultatai ir padaromos išvados.

3. Nikelio nanovielių suspensijos elgesys magnetiniame lauke

Tyrimo trukmė: ~10 min

Ištiriamas ir aprašomas nikelio nanovielių suspensijos elgesys magnetiniame lauke. Prie stiklinėlės su suspensija pridedamas stiprus magnetas ir laikant ji bei judinant nedideliu atstumu stebimas jo poveikis nanovieloms. Rekomenduojama šį tyrimą atlikti naudojant papildomą šviesos šaltinį. Šį bandymo rezultatą būtina parodyti dėstytojui.

4. Klausimų temos darbo gynimui

Nanomedžiagos ir nanotechnologijos.

Elektrocheminis Ni nusodinimas.

Ni nanovielių gavimas ir jų savybės.

Darbe naudojama įranga (SEM, EDS), matavimo principai.

5. Literatūra

1. A. K. Bentley, M. Farhoud, A. B. Ellis, G. C. Lisensky, Anne-Marie Nickel, and W. C. Crone, "Template Synthesis and Magnetic Manipulation of Nickel Nanowires," [*Journal of Chemical Education*, **82**, 765-768 \(2005\).](#)
2. <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanolab/nickel/index.html>
3. <http://www.mrsec.wisc.edu/edetc/cineplex/nickel>
4. <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanotech/index.html>

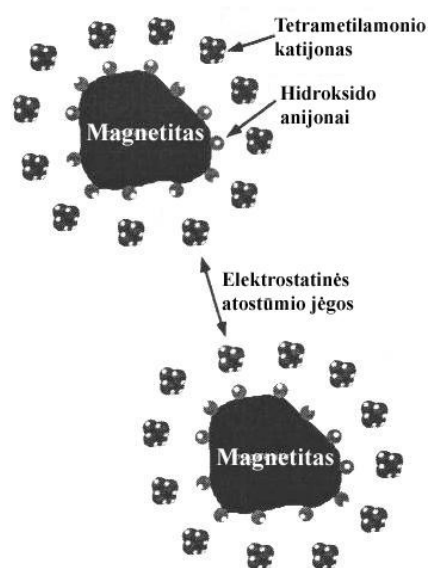
11. Feroskysčio gaminimas ir savybių tyrimas

Įvadas

Pagaminti magnetinį skystį nelengva. Magnetinės kietos medžiagos gali būti paverstos skysčiu jas išlydant, tačiau jų lydymosi temperatūros paprastai yra aukštesnės už Curie temperatūrą, todėl medžiagą išlydžius ji praranda didžiąją dalį savo magnetizmo. Vienas iš būdų magnetiniams skysčiams gauti yra magnetinės medžiagos nanodalelių (~10 nm) dispergavimas skystoje terpėje. Tokia skysta koloidinė suspensija stipriai reaguoja į išorinį magnetinį lauką ir vadinama feroskysčiu (angl. ferrofluid). Feroskysčio feromagnetinės savybės leidžia manipuluoti juo (pvz., keisti jo padėtį), naudojant išorinį magnetinį lauką (magnetą).

Feroskysčiai pirmą kartą buvo sukurti 1960 m. NASA, norint kontroliuoti skysčių padėtį erdvėje. Pradžioje NASA juos panaudojo kaip sandarinimo tepalą satelituose, besisukančiose jų dalyse. Dabar feroskysčiai panašiam tikslui naudojami įvairiuose įrenginiuose, nuo centrifugų iki kietųjų diskų kompiuteriuose. Medicinoje buvo pasiūlyta panaudoti feroskysčio pavarą (angl. actuator) dirbtinėje širdyje. Taip pat buvo pasiūlyta prie feroskysčio magnetinių nanodalelių prikabinti vaistus. Veikiant feroskystį išoriniu magnetiniu lauku, jis gali būti transportuojamas, kartu su vaistais, į reikiamą kūno vietą. Feroskysčiai naudojami ir mikrokontaktų gaminimo bei kapiliarinio užpildymo procesuose, sukuriant šablonines mikrostruktūras iš ultra-mažų magnetinių dalelių. Feroskysčiai panaudojami ir kaip magnetinis rašalas, pvz., spausdinant pinigų kupiūras (JAV dolerius). Feroskysčių panaudojimas garsiakalbiuose pagerina jų kokybę, nes slopina rezonansinius garsus ir išsklaido išskiriamą šilumą. Tiriamos feroskysčių panaudojimo galimybės magnetinio rezonanso vaizdinimo įrangoje, kaip kontrastą padidinančių agentų.

Feroskysčių gaminyje yra dvi pagrindinės stadijos: a) magnetinių nanodalelių (~10 nm dydžio) gavimas ir b) jų dispergavimas skystyje koloidinės suspensijos formoje. Magnetinės nanodalelės feroskysčiams dažniausiai gaminamos iš magnetito Fe_3O_4 , tačiau gali būti panaudotos ir kitos feromagnetinės medžiagos (pvz., feromagnetiniai metalai Co ir Fe, mangano ir kobalto feritai). Gautų nanodalelių dispergavimui skystyje ir susidariusios koloidinės suspensijos stabilizavimui naudojamos paviršiaus aktyviosios medžiagos, kurios adsorbuojasi ant nanodalelių paviršiaus ir sukuria sterinę ar elektrostatinę atostūmio jėgą tarp jų, neleidžiančią joms suartėti tiek, kad jos aglomeruotų (1 pav.). Pavyzdžiui, cis-oleino rūgštis naudojama kaip paviršiaus aktyvioji medžiaga, sukelianti sterines atostūmio jėgas aliejiniuose



1 pav. Feroskysčio nanodalelių stabilizavimo schema, panaudojant paviršiaus aktyviąją medžiagą (tetrametilamonio druską).

feroskysčiuose. Joninės paviršiaus aktyviosios medžiagos, pvz., tetrametilamonio hidroksidas sukuria elektrostatinės atostūmio jėgas tarp magnetinių nanodalelių vandeniniuose feroskysčiuose.

Magnetinės magnetito savybės lemia jo kristalinė struktūra. Magnetitas (Fe_3O_4 arba FeFe_2O_4) virš 120 K kristalizuojasi į apverstą špinelio struktūrą. Magnetito struktūroje oksido jonai sudaro tankiausiąją kubinę sanglauda, kurioje Fe^{2+} jonai užima 1/4 oktaedrinų tuštumų, o Fe^{3+} jonai lygiomis dalimis pasiskirsto po 1/4 oktaedrinų ir 1/8 tetraedrinų tuštumų. Geležies jonų pasiskirstymą po tetraedrinės ir oktaedrinės tuštumas galima užrašyti taip: $[\text{Fe}^{3+}]_t[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_o\text{O}_4$. Fe^{3+} jonų d-elektronų sukiniai oktaedrinėse tuštumose orientuoti priešingai (antilygiagrečiai) Fe^{3+} jonų elektronų sukiniams tetraedrinėse tuštumose, vadinasi, jie kompensuoja vienas kitą ir neduoda indėlio į medžiagos magnetizmą. Tačiau Fe^{2+} jonų d-elektronų sukiniai orientuojasi lygiagrečiai kaimyninėse oktaedrinėse tuštumose esančių Fe^{3+} jonų elektronų sukiniams. Vadinasi, medžiagoje priešinga kryptimi orientuotų elektronų sukinų yra nevienodai. Tokia antilygiagrečių sukinų sąveika medžiagoje, kai priešinga kryptimi orientuotų sukinų yra nevienodas skaičius, vadinama ferimagnetine ir nulemia magnetito didelį įmagnetinimą. MnFe_2O_4 ir CoFe_2O_4 , irgi turintys apverstą špinelio struktūrą, taip pat gali būti naudojami feroskysčiams gaminti.

Feroskystį galima pavadinti supermagnetiku. Tai reiškia, kad jis reaguoja į magnetinį lauką panašiai, kaip ir kieti feromagnetikai ar ferimagnetikai, tačiau įsimagnetina ir išsimagnetina greičiau, nes feroskystyje magnetiniai domenai yra nanodalelių dydžio, t. y., žymiai mažesni ir judresni.

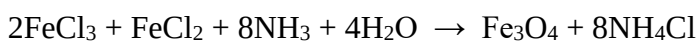
Norint, kad magnetito nanodalelės išliktų pakibusios suspensijoje, jų dydis turėtų būti apie 10 nm. Tokių koloidinių dalelių terminė energija, esant kambario temperatūrai, yra pakankamai didelė ir leidžia išvengti aglomeracijos dėl magnetinės traukos jėgų. Van der Waals'o traukos jėgos stipriau pasireiškia tik esant mažam atstumui tarp nanodalelių. Panaudojus paviršiaus aktyviasias medžiagas, dalelės atsistumia viena nuo kitos iki tokio atstumo, kuriam esant Van der Waals'o traukos jėgos tampa per silpnos dalelių aglomeracijai. Pačios nanodalelės gali būti gautos arba ilgai smulkinant medžiagą specialiuose rutuliniuose malūnuose, arba atliekant cheminę reakciją tirpale. Pastarasis metodas bus naudojamas šiame darbe.

Šio darbo tikslas yra pagaminti feroskystį ir ištirti jo elgesį magnetiniame lauke.

Darbo aprašymas

1. Feroskysčio gaminimas ir elgesys magnetiniame lauke

Magnetito sintezė yra pagrįsta reakcija tarp Fe^{2+} ir Fe^{3+} jonų vandeniniame amoniako tirpale:



Susidaręs magnetitas sumaišomas su paviršiaus aktyviąja medžiaga tetrametilamonio hidroksidu (Me_4NOH), kuri apsupa magnetito nanodaleles OH^- ir Me_4N^+ jonais. Taip sukuriamos elektrostatinės atostūmio jėgos tarp nanodalelių, išlaikančios jas disperguotas suspensijoje (feroskystyje).

Naudojami tirpalai:

1) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2,0 M tirpalas 2 M druskos rūgštyje. Šį tirpalą reikia pasiruošti. Tam į 25 ml stiklinėlę atsveriami 1,99 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ir ištirpinama 5,0 ml 2 M HCl;

2) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,0 M tirpalas 2 M druskos rūgštyje;

3) NH_3 1,0 M tirpalas vandenyje. Šį tirpalą reikia pasiruošti. Tam į 50 ml matavimo kolbą įpilama 3,75 ml konc. NH_3 ir skiedžiama iki žymos;

4) Tetrametilamonio hidroksido 25 % vandeninis tirpalas.

Į 100 ml talpos stiklinėlę įpilama 4 ml 1 M FeCl_3 ir 1 ml 2 M FeCl_2 tirpalo, įdedamas magnetinis maišikliukas ir intensyviai maišoma ant magnetinės maišyklės. Iš dalijamojo piltuvo į besimaišantį tirpalą lėtai (1-3 lašai/s), per ~5 min, sulašinama 50 ml 1,0 M NH_3 tirpalo. Susidariusios rudos nuosėdos greitai pavirsta į juodą magnetitą. Sulašinus visą amoniako tirpalą, maišymas nutraukiamas ir magnetiniu strypeliu iš stiklinės ištraukiamas magnetinis maišikliukas. Tirpalas paliekamas ~ 5 minutes nusistovėti. Pridėjus stiprų magnetą prie stiklinėlės dugno, nupilama/dekantuojama kuo daugiau šviesaus skysčio. Ant likusių juodų nuosėdų užpilama nedaug vandens (iki 10 ml), pamaišoma stikline lazdele. Pridėjus magnetą, palaukiama apie 2 min ir vėl nupilamas šviesus skystis. Nuosėdų praplovimas vandeniu ir dekantavimas kartojamas dar kartą.

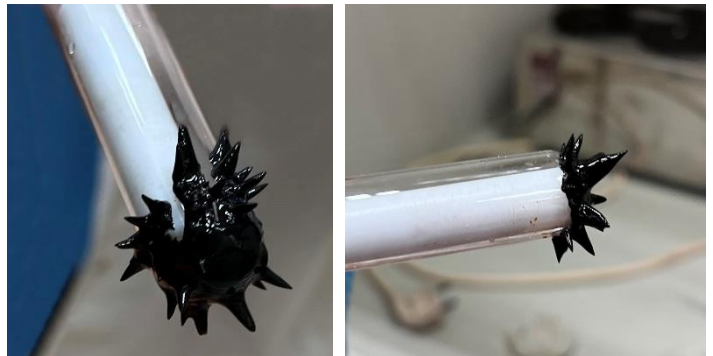
Tolimesnė sintezės dalis atliekama traukos spintoje ir dėvint apsaugines pirštines, nes tetrametilamonio hidroksido tirpalas yra **nuodingas**, toksiškas prarijus, susilietus su oda ar įkvėpus. Ant magnetito nuosėdų stiklinėlėje užlašinama 2 ml 25 % tetrametilamonio hidroksido tirpalo. Mišinys pamaišomas apie 2-3 min stikline lazdele. Gaunama magnetito nanodalelių suspensija skystyje. Prie stiklinėlės dugno pridodamas neodimio magnetas, jį judinant pritraukiama kuo daugiau feroskysčio ir, neatitraukiant magneto nuo dugno, nupilame tamsų skystį į tam skirtą indą. Judinant sukamaisiais judesiais magnetą po stiklinėlės dugnu, stebime jame likusio feroskysčio elgesį magnetiniame lauke. Judinant magnetą (atitraukiant ar pritraukiant magnetą prie stiklinėlės dugno bei jį judinant į šonus), feroskystyje turi susiformuoti spygliuotos struktūros, judančios pagal magneto judesius (2 pav.). Jei to nematome arba jei spygliai labai maži, vadinasi, suspensija yra per daug praskiesta arba per daug



2 pav. Spygliuotų struktūrų susidarymas feroskystyje magnetinio lauko poveikyje.

koncentruota. Tokiu atveju, pradžioje pabandoma nupilti dar kažkiek skysčio, laikant magnetą prie stiklinės dugno. Jei magnetas vis dar nesuformuoja spygliuotų struktūrų suspensijoje, gali būti, kad jos koncentracija yra per didelė. Tada bandoma praskiesti suspensiją, užlašinant lašą distiliuoto vandens ir pamaišant stikline lazdele. Jei kokybiškas feroskystis vis dar nesusidaro, galima užlašinti **dar 1-6 lašus vandens**. Gavus magneto poveikyje spygliuotas struktūras feroskystyje, apytiksliai įvertinamas spyglių aukštis.

Kuo geresnė feroskysčio kokybė, tuo aukštesni spygliai susidaro. Spygliai susidaro dėl suspenduotų dalelių paviršiaus nestabilumo, kuris sukuria mažas bangas, pastoviai egzistuojančias feroskysčio paviršiuje. Magnetiniame lauke (priartinus magnetą) tų bangų amplitudė didėja, kol bangos susiformuoja į smailes. Jei magnetinis laukas yra pakankamai stiprus, feroskysčio paviršiuje pasirodo spygliai, išsirikiuojantys ir judantys pagal magnetinio lauko linijas. Stiprėjant magnetiniam laukui didėja ir spygliai, kas rodo gerą feroskysčio kokybę. Tačiau, jei magnetinis laukas yra per stiprus, suspenduotos magnetinės dalelės gali išsiskirti (nusėsti) iš skysčio, tokiu atveju spygliuotos struktūros nebesusidaro. Su susintetintu feroskysčiu galima padaryti daug įspūdingų bandymų, pvz., feroskysčio pakėlimą magnetu. Prie feroskysčio paviršiaus iš viršaus nuleidžiamas stiklinis mėgintuvėlis, į kurį palengva kišamas magneto strypelis. Magnetui pakankamai priartėjus prie feroskysčio paviršiaus, feroskystis pakyla ir suformuoja, pagal magnetinio lauko linijas, orientuotus spyglius ant mėgintuvėlio galo (3 pav.). Keliant mėgintuvėlyje esantį magnetą, feroskysčio spygliai kyla kartu su magnetu, sekdami magnetinio lauko linijas.



3 pav. Feroskysčio pakėlimas magnetu

Gautasis feroskystis ir su juos atliekami bandymai magnetiniame lauke nufotografuojami (nuotraukos pridedamos prie darbo aprašymo) bei parodomi dėstytojui.

2. Klausimai darbo gynimui

Magnetinės medžiagos: paramagnetikai, feromagnetikai, ferimagnetikai, antiferomagnetikai, jų faziniai virsmai.

Feroskysčiai ir jų savybės.

Magnetitas ir jo kristalinė struktūra.

3. Literatūra

1) P. Berger, N.B. Adelman, K.J. Beckman, D.J. Campbell, A.B. Ellis, G.C. Lisensky. Preparation and properties of an aqueous ferrofluid. Journal of Chemical Education, 76/7 (1999) 943.

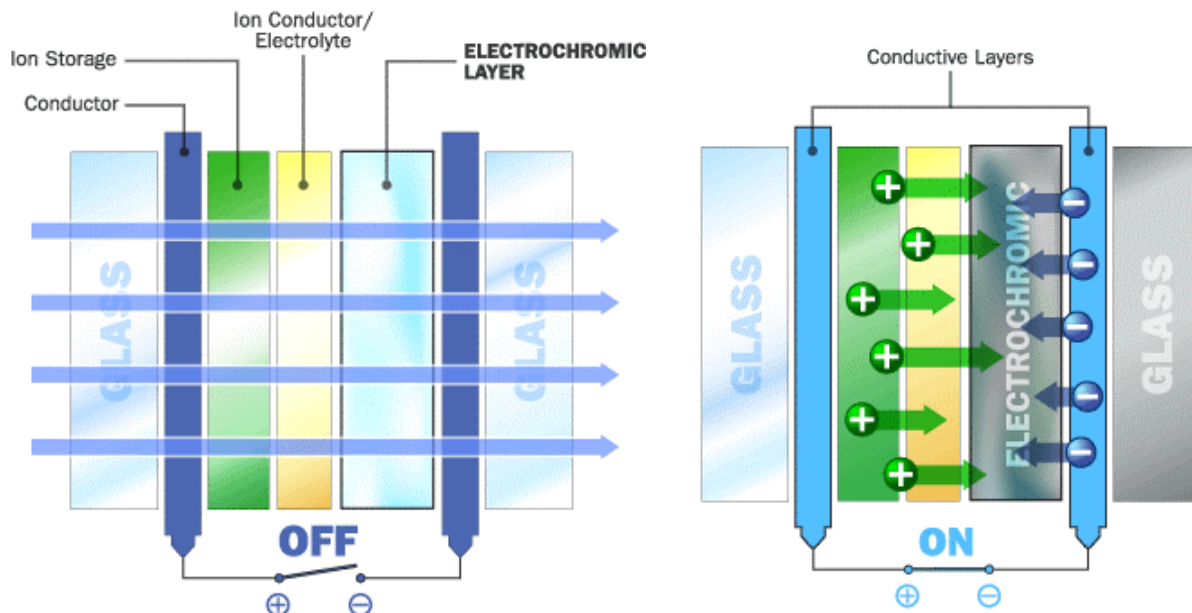
2) <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanolab/ffexp/index.html>

12. Berlyno mėlynojo plonų sluoksnių nusodinimas ir elektrochrominių savybių tyrimas

Įvadas

Elektrochrominės medžiagos keičia savo optines savybes (spalvą, šviesos pralaidumo ar atspindžio laipsnį ir pan.) uždavus jai tam tikro dydžio elektros įtampą. Optinės savybės turi būti grįžtamos, t. y., grįžti į pradinį būvį, nuėmus įtampą arba sukeitus įtampos poliariškumą. Elektrochromizmas turi elektrocheminę prigimtį. Tokios medžiagos dažnai pasižymi mišriu elektroniniu-joniniu laidumu. Optinės savybės kinta dėl srovės poveikyje medžiagoje vykstančių procesų, pvz., grįžtamos oksidacijos-redukcijos reakcijos ir/arba grįžtamo jonų įterpimo į medžiagą. Ploni elektrochrominių medžiagų sluoksniai gali būti panaudoti įvairioje optinėje įrangoje: informaciniuose displejuose, šviesos jungikliuose, „protinguose“ languose (ang. smart windows), kintamo atspindžio veidrodžiuose, kintamos emisijos terminiuose radiatoriuose.

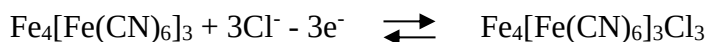
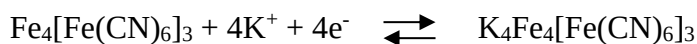
1 paveiksle parodytas „protingo“ lango veikimo principas. Kol įtampa neužduota, elektrochrominis sluoksnis maksimaliai praleidžia šviesą (pav. kairėje). Uždavus įtampą, jonai iš jų šaltinio sluoksnio juda per kietą ar skystą jonų laidininko sluoksnį ir įsiterpia į elektrochrominės medžiagos sluoksnį. Krūvio kompensavimui, į elektrochrominį sluoksnį priešpriešais juda elektronai. Įsiterpę jonai pakeičia elektrochrominio sluoksnio optines savybes, jis tampa mažiau skaidrus ir silpniau praleidžia šviesą. Pašalinus įtampą ar pakeitus jos poliškumą, vyksta priešingas elektrocheminis procesas ir elektrochrominio sluoksnio pradinės optinės savybės atsistato.



1 pav. „Protingo“ lango veikimo principas. Lango sudarytas iš dviejų stiklo plokščių, padengtų elektrai laidžiu sluoksniu (elektrodų). Viena plokštė dar padengta jonų šaltinio sluoksniu, o kita – elektrochrominės medžiagos sluoksniu, tarp jų yra kietas ar skystas jonų laidininkas. Kairėje – įtampa tarp elektrodų neužduota (maksimalus šviesos pralaidumas), dešinėje – įtampa tarp elektrodų užduota (sumažintas šviesos pralaidumas).

Iš <http://home.howstuffworks.com/smart-window4.htm>.

Berlyno mėlynasis ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) taip pat yra elektrochrominė medžiaga. Jis grįžtamai keičia spalvą vykstant oksidacijos-redukcijos reakcijoms. Kai Berlyno mėlynojo plonas sluoksnis yra elektrochemiškai redukuojamas vandeniniame tirpale, kuriame yra kalio jonų, sluoksnio mėlyna spalva išnyksta, nes susidaro bespalvė Everitt'o druska ($\text{K}_4\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$). Kai Berlyno mėlynasis oksiduojamas chlorido jonų terpėje, sluoksnio mėlyna spalva virsta geltona, nes susidaro Berlyno geltonasis ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{Cl}_3$). Berlyno mėlynojo redukcijos ir oksidacijos procesus galima užrašyti šiomis lygtimis:



Šio darbo tikslas – ant stiklo, padengto elektrai ir šviesai laidžiu oksido sluoksniu, elektrochemiškai nusodinti Berlyno mėlynojo sluoksnį ir ištirti jo elektrochromines savybes.

Darbo aprašymas

1. Berlyno mėlynojo sluoksnio elektrocheminis nusodinimas

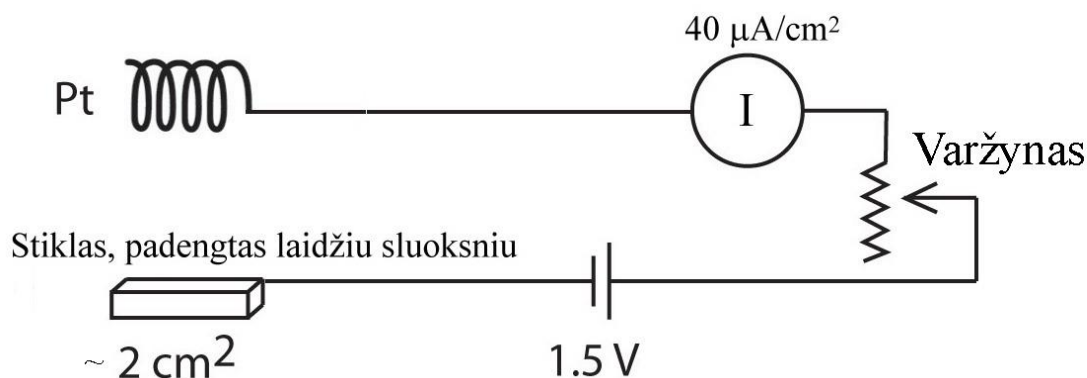
Berlyno mėlynojo sluoksnis formuojamas ant stiklo plokštelės padengtos elektrai laidaus oksido sluoksniu (pavyzdžiui, ant alavo(IV) jonais legiruoto indžio oksido sluoksnio: In_2O_3 (SnO_2)_x). Stikliuką švelniai nuplauname indų plovikliu ir vandeniu, po to dar kartą distiliuotu H_2O bei etanolium. Nuplautą stikliuką pincetu pastatome vertikaliai ant popierinio rankšluosčio ir leidžiame nudžiūti.

Multimetru nustatoma laidų stiklo plokštelės pusė ir išmatuojama jos elektrinė varža. Varža matuojama švelniai priličiant multimetromatavimo kontaktus priešinguose plokštelės kampuose. Išmatuota varža neturi viršyti $100\ \Omega$. Priešingu atveju, pakeičiama stiklo plokštelė.

Išmatuojamas ir paskaičiuojamas geometrinių stikliuko paviršiaus plotas (cm^2).

Paruošiamas tirpalas: į ~25 ml stiklinėlę paeiliui įpilama 5 ml 0,05 M HCl, 10 ml 0,05 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ir 10 ml 0,05 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sumaišoma.

Elektrolizės schema pateikta 2 paveiksle. Srovės šaltiniu gali būti ir paprasta baterija (1,5 V). Srovei reguliuoti naudojamas varžynas, srovė matuojama multimetru. Platinos elektrodas turi būti



2 pav. Berlyno mėlynojo sluoksnio elektrocheminio nusodinimo schema

prijungtas prie teigiamo srovės šaltinio poliaus, o laidžiu sluoksniu padengta stiklo plokštelė – prie neigiamo (naudojami krokodilo gnybtai, laidais sujungti su srovės šaltiniu per kontaktų blokelių). Laidus stiklo paviršius turi būti nukreiptas į platinos elektrodo pusę. Pt elektrodas ir stiklo plokštelė kartu pamerkami į pagamintą tirpalą taip, **kad krokodilo gnybtai nepasimerktų į tirpalą.**

Įvertinamas stikliuko įmerkto dalies geometrinis paviršiaus plotas. Paskaičiuojama, kokia srovė turėtų tekėti elektros grandine, kad vienam pamerktos stiklo plokštelės paviršiaus cm^2 tektų $40 \mu\text{A}$. Įjungiamas srovės šaltinis, jame nustatoma $1,5 \text{ V}$ įtampa. Varžyne nustatoma $8 \text{ k}\Omega$ varža. Kontaktų blokelyje viršutinis jungiklis perjungiamas į padėtį “Elektrolizė”. Keičiant varžyno varžą ir stebint multimetrom parodymus, greitai sureguliuojama tekanti srovė taip, kad atitiktų anksčiau paskaičiuotą srovę pagal įmerkto stikliuko plotą. Elektrolizė vykdoma $180\text{--}240$ sekundžių. Susidariusio Berlyno mėlynojo sluoksnio storis priklauso nuo elektrolizės trukmės. Kai srovės tankis yra $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, per 60 s susidaro apie 50 nm storio sluoksnis.

Pt elektrodas ir stiklo plokštelė iškeliami iš tirpalo, apiplaunami distiliuotu vandeniu. Perjungiamo kontaktų blokelių viršutinį jungiklį į padėtį “Tyrimas”.

2. Berlyno mėlynojo sluoksnio elektrochrominių savybių tyrimas

Tyrimo trukmė: ~ 10-15 min

Keičiant Berlyno mėlynojo sluoksniui užduotos įtampos poliškumą ir dydį, galima keisti ir sluoksnio spalvą (Berlyno mėlynasis redukuojasi arba oksiduojasi). Tyrimas atliekamas taip. Kontaktų blokelyje viršutinis jungiklis turi būti perjungtas į padėtį “Tyrimas”, o apatinis jungiklis, skirtas įtampos poliškumo sukeitimui, pastatytas į neutralią (vidurinę) padėtį. Srovės šaltinyje nustatoma $1,5 \text{ V}$ įtampa. Abu elektrodai (Pt ir Berlyno mėlynojo sluoksniu padengta stiklo plokštelė) pamerkami į 25 ml 1 M KCl tirpalą. **Prie elektrodų prijungti krokodilų gnybtai neturi pasimerkti į tirpalą.** Įjungiamo kontaktų blokelių apatinį jungiklį į kairę padėtį, kurioje stiklo plokštelė su Berlyno mėlynojo sluoksniu prijungiama prie neigiamo srovės šaltinio poliaus, o Pt – prie teigiamo. Stebimas Berlyno mėlynojo sluoksnio spalvos pokytis. Jungiklis perjungiamas į dešinę padėtį, t. y., sukeičiamas elektrodams užduodamos įtampos poliškumas, stebimas sluoksnio spalvos pokytis. Pakartojame poliškumo keitimą $3\text{--}4$ kartus. Jungiklio padėtis paliekama toje pusėje, kurioje sluoksnio spalva yra mėlyna. Tada, įtampą padidinama iki $2,0 \text{ V}$, stebimas sluoksnio spalvos kitimas. Šaltinio įtampą sumažinama iki $0,5 \text{ V}$ ir pakeičiamas poliškumas, stebimas spalvos pokytis. Įtampa padidinama iki $1,5 \text{ V}$, po to sukeičiamas poliškumas, stebimi spalvos pokyčiai. Aprašomi ir paaiškinami visi Berlyno mėlynojo sluoksnio spalvos pokyčiai.

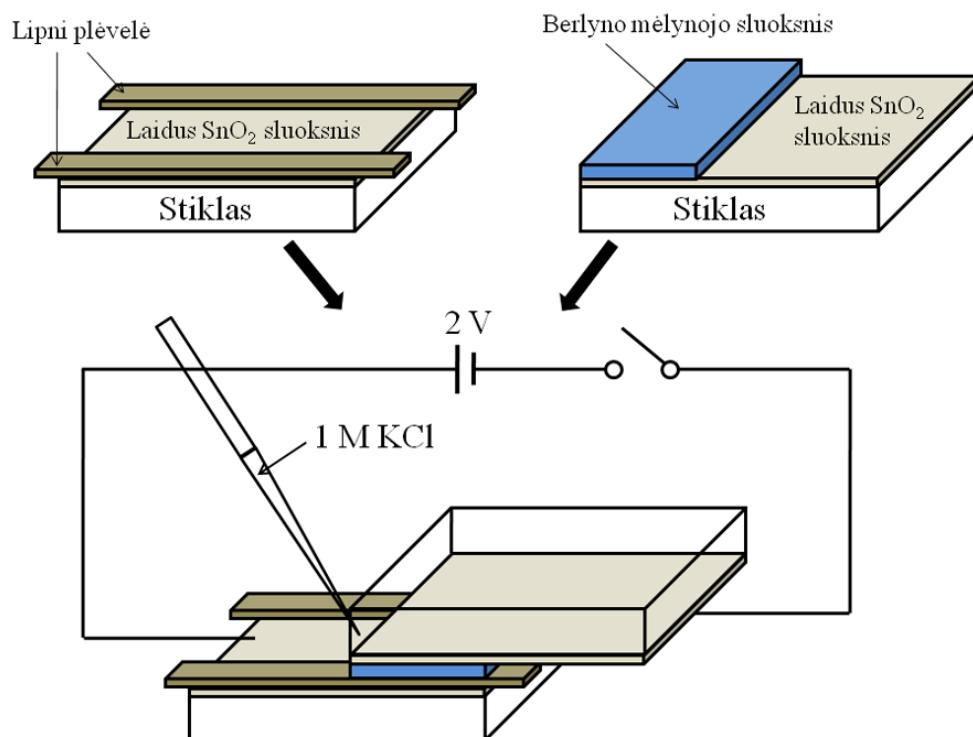
3. Elektrochrominio vaizdo elemento (pikslio) gaminimas ir tyrimas

Tyrimo trukmė: ~20-30 min

Elektrochrominiams ekranams, kuriuose redokso reakcija keičia vaizdo elemento būvį, nebūtina pastoviai užduoti įtampą, kad išlaikytų vaizdo elementų būvį. Tokie vaizdo elementai gali būti pritaikyti ten, kur yra svarbus didelis kontrastas ir mažas energijos suvartojimas, pvz., elektroninėse knygose.

Vaizdo elementui gaminti bus naudojamos dvi stiklo plokštelės (3 pav.): viena padengta tik laidžiu alavo oksido sluoksniu (SnO_2), o kita - laidžiu sluoksniu ir ant jo elektrochemiškai nusodintu Berlyno mėlynojo sluoksniu (BM), ta pati, kuri buvo naudota ankstesniuose eksperimentuose.

Matuojant varžą nustatomi abiejų stiklo plokštelių laidūs paviršiai. Ant SnO_2 plokštelės laidžios pusės kraštų užklijuojamos dvi lipnios plėvelės juostelės (3 pav.). Juostelės užklijuojamos taip, kad kiekvienos jų plotis neviršytų 2-3 mm. Išsikišę lipniųjų juostelių galai nukerpami. Abi plokštelės suglaudžiamos taip, kai parodyta 3 paveiksle. Tada kraštuose, kur yra lipni plėvelė, jos suspaudžiamos spaustukais. Į tarpą tarp plokštelių pipete įlašinami keli lašai elektrolito (1 M KCl tirpalo), kuris, veikiamas kapiliarinių jėgų, turėtų **tolygiai** pasiskirstyti tarp plokštelių. Prie abiejų plokštelių laisvų galų prikabinami krokodilo kontaktai su laidais, kurie per kontaktų blokėlį prijungti prie pastovios srovės šaltinio. Kontaktų blokelyje viršutinis jungiklis turi būti įjungtas į padėtį "Tyrimas", o apatinis poliškumo sukeitimo jungiklis – į neutralią padėtį. Įjungiamas srovės šaltinis ir jame nustatoma 1,5 V įtampa. Tada kontaktų blokelyje apatinis jungiklis įjungiamas į kairę padėtį (Berlyno mėlynojo sluoksnis prijungtas prie neigiamo poliaus), stebimas elektrochrominio vaizdo elemento spalvos pokytis. Sukeičiamas



3 pav. Elektrochrominio vaizdo elemento gaminimo schema

įtampos poliškumas, perjungiant jungiklį į dešinę padėtį. Stebimas spalvos pokytis. Įtampos poliškumo keitimas kartojamas 3-5 kartus.

Po darbo, stiklo plokštelės nuplaunamos, nusausinamos ir padedamos atgal į dėžutę.

Aprašomi ir paaiškinami spalvos kitimai vaizdo elemente.

4. Klausimų temos darbo gynimui

Elektrochrominės medžiagos, jų savybės ir panaudojimas.

Plonų sluoksnių nusodinimo metodai.

5. Literatūra

- 1) J. J. Garcia-Jareño, D. Benito, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente. Electrochemical Behavior of Electrodeposited Prussian Blue Films on ITO Electrodes, *J. Chem. Educ.*, 75/7 (1998) 881.
- 2) <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanolab/prussianblue/index.html>
- 3) <http://students.chem.tue.nl/ifp10/project/electro.htm>
- 4) <http://home.howstuffworks.com/smart-window4.htm>

13. Metalorganinio šviesos diodo gaminimas ir tyrimas

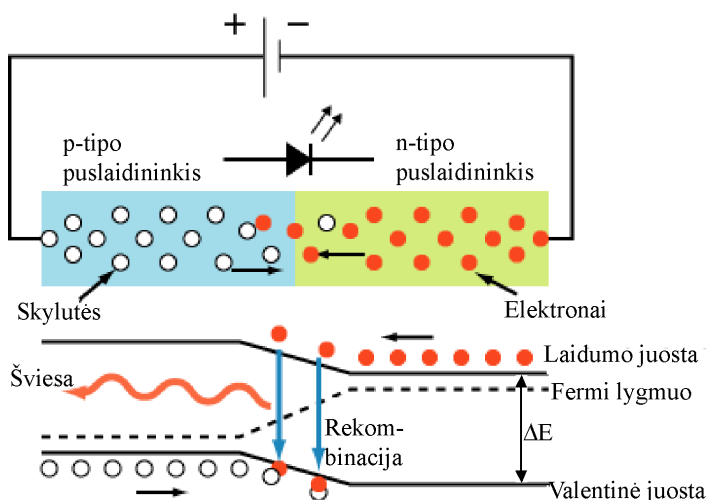
Įvadas

Šviesos diodas (LED – Light emitting diode) yra puslaidininkinis prietaisas, spinduliuojantis šviesą, kai per jį teka elektros srovė. Šviesos diodo veikimas pagrįstas puslaidininkine p-n sandūra (kaip ir paprastuose puslaidininkiniuose dioduose bei saulės elementuose). Saulės elemente, apšvietus p-n sandūrą saulės šviesa, šviesa absorbuojama ir generuojama elektros srovė (žiūrėti laboratorinio darbo „Saulės elementas dažais jautrinto titano dioksido pagrindu“ aprašymą). Atvirkščiai, leidžiant srovę per šviesos diodą, p-n sandūra spinduliuoja šviesą.

Srovė per diodą (p-n sandūrą) gali tekėti tik viena kryptimi. Jei diodui užduosime įtampą, prijungdami n-tipo puslaidininkį prie pastovios įtampos šaltinio “-“ poliaus, o p-tipo puslaidininkį prie “+“ poliaus, n-Si laisvieji elektronai ir p-Si krūvininkai skylutės bus verčiami judėti (stumiami) link sandūros, taip susiaurinant krūvininkais nuskurdintos srities plotį ir susilpninant sandūros elektrinį lauką. Didinant įtampą, nuskurdinta sritis siaurėja ir galiausiai išnyksta. Tada elektronai ir skylutės jau gali laisvai judėti per sandūrą, t. y. diodas praleis srovę. Sukeitus įtampos polius, atvirkščiai, elektronai ir skylutės atitraukiamos nuo sandūros, krūvininkais nuskurdinta sritis plečiasi ir srovė tekėti negali.

Tekant srovei per šviesos diodą, elektronas, judantis per p-n sandūrą, sutinka priešpriešiais judančią skylutę ir ją “panaikina” – elektronas ir skylutė rekombinuoja. Energetiniu požiūriu tai atitinka laisvųjų elektronų perėjimą iš n-tipo puslaidininkio laidumo juostos į skylutę esančią p-tipo puslaidininkio valentinėje juostoje. Tokio perėjimo metu, energijos skirtumas išspinduliuojamas fotonu. Puslaidininkio draustinės energijos juostos plotis (ΔE) nulemia išspinduliuojamo fotono energiją. Standartinių puslaidininkių silicio ir germanio ΔE nedidelis, todėl Si ir Ge diodai galėtų išspinduliuoti tik mažos energijos fotonus infraraudono spektro srityje, t. y., akiai nematomus fotonus. Be to, jie priklauso netiesioginės draustinės juostos tipo puslaidininkių klasei. Tokiuose puslaidininkiuose elektronų ir skylių rekombinacijos metu mažėjant elektronų energijai turi ženkliai pakisti ir jų judesio kiekis. Fotonai kartu su energija gali nusinešti tik labai nedidelį judesio kiekį, todėl jų emisija (spinduliavimas) nėra galima. Elektronai savo energiją tokiu atveju atiduoda kitaip - generuojami fononai - kristalinės gardelės virpesiai. Tokiu būdu elektros energija virsta šiluma.

Norint, kad diodas spinduliuotų matomą šviesą, jame turi būti naudojamas puslaidininkis su didesniu ir tiesioginiu draustinės energijos plociu ΔE , atitinkančiu



1 pav. Šviesos diodo veikimo principas

matomos šviesos fotonų energiją. Šviesos emisija šviesos diode vyksta jam uždavus tam tikrą įtampą, priklausančią nuo diode panaudotų puslaidininkinių medžiagų. Parenkant puslaidininkius šviesos diodui gaminti, galima keisti puslaidininkio draudžiamos energijų juostos plotį ΔE ir, tuo pačiu, išspinduliuojamos šviesos spalvą (1 lentelė). Pirmoje lentelėje trinariams puslaidininkiams pateiktos tik idealizuotos formulės, realiai tai būna kieti tirpalai, kurių sudėtis nulemia išspinduliuojamos šviesos spalvą. Daugiasluoksniuose dioduose galima sukombinuoti skirtingų puslaidininkinių p-n sandūras ir taip maišyti spalvas (daugiaspalviniai šviesos diodai), gaunant kitas spalvas arba baltą šviesą. Pavyzdžiui balta šviesa gali būti gauta, maišant raudoną, žalią ir mėlyną spalvas (RGB-LED).

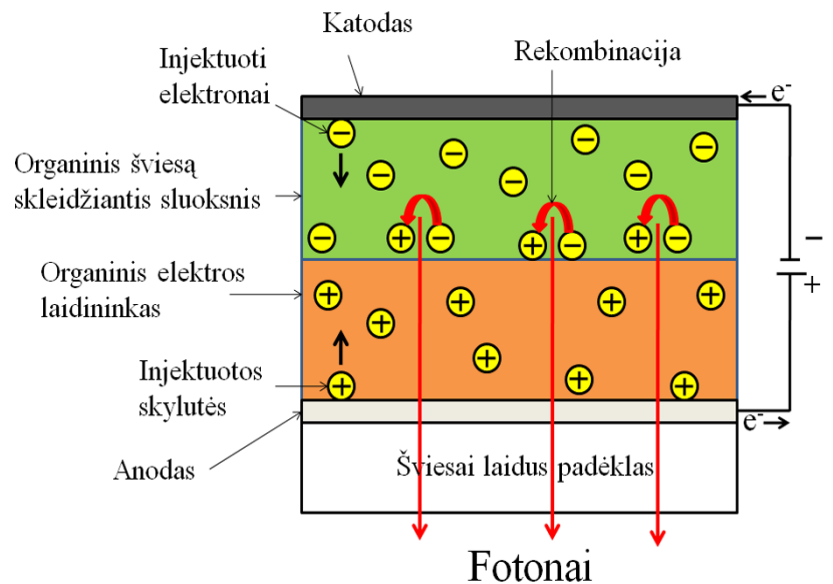
Baltos šviesos gavimui šviesos dioduose naudojamas ir kitas principas, kai mėlynas ar UV šviesos diodas padengiamas parinktos fosforescuojančios medžiagos (tokios medžiagos vadinamos fosforais) ar jų mišinio sluoksniu. Diodo išskiriama mėlyna ar UV šviesa sukelia fosforų fosforescenciją, skleidžiančia šviesą gana plačiame matomos šviesos bangos ilgių intervale. Panaudojant kelių skirtingų spalvų fosforų mišinį, galima gauti baltą šviesą. Praktiškai balta šviesa gaunama, naudojant mėlyną InGaN diodą kartu su tradiciniu geltonu fosforu – ceriu legiruoto itrio aliumini granato ($Ce^{3+}:YAG$).

Pastaruoju metu intensyviai tiriamos organinių medžiagų panaudojimo šviesos dioduose galimybės. Tai taip vadinami organiniai šviesos diodai (OLED-Organic Light Emitting Diodes). Organiniuose šviesos dioduose elektroluminescentinis, šviesą skleidžiantis sluoksnis yra padarytas iš organinės, metaloorganinės ar polimerinės medžiagos. Puslaidininkines savybes tokioms medžiagoms suteikia π -konjuguotos jungtys. Tokiuose šviesos dioduose panaudojamos arba santykinai mažos organinės (ir metaloorganinės) molekulės, arba laidūs organiniai polimerai. Mažos organinės medžiagos dažniausiai paskirstomos polimerinėje matricioje, kad būtų lengviau suformuoti ploną sluoksnį.

1 lentelė. Įvairių spalvų šviesos dioduose naudojamos puslaidininkinės medžiagos

Spalva	Išspinduliuojamos šviesos bangos ilgis [nm]	Reikalinga įtampa [V]	Puslaidininkis
Infraraudona sritis (IR)	$\lambda > 760$	$\Delta V < 1.9$	GaAs, AlGaAs
Raudona	$610 < \lambda < 760$	$1.63 < \Delta V < 2.03$	AlGaAs, GaAsP, AlGaInP, GaP
Oranžinė	$590 < \lambda < 610$	$2.03 < \Delta V < 2.10$	GaAsP, AlGaInP, GaP
Geltona	$570 < \lambda < 590$	$2.10 < \Delta V < 2.18$	GaAsP, AlGaInP, GaP
Žalia	$500 < \lambda < 570$	$2.18 < \Delta V < 4.0$	InGaN / GaN, GaP, AlGaInP, AlGaP
Mėlyna	$450 < \lambda < 500$	$2.48 < \Delta V < 3.7$	ZnSe, InGaN,
Violetinė	$400 < \lambda < 450$	$2.76 < \Delta V < 4.0$	InGaN
Ultravioleto sritis (UV)	$\lambda < 400$	$3.1 < \Delta V < 4.4$	AlN, AlGaN, AlGaInN (iki 210 nm)
Balta	Platus spektras	$\Delta V = 3.5$	OLED Mėlynas/UV diodas su geltonu fosforu

Organinis šviesos diodas yra sudarytas iš vieno ar dviejų organinių/polimerinių kontaktuojančių sluoksnių, patalpintų tarp dviejų elektrodų, kurių vienas yra laidus šviesai (2 pav.). Visa sistema suformuojama ant šviesai pralaidaus padėklo, kuris gali būti safyras, stiklas ar lankstus polimeras. Vienas iš organinių sluoksnių yra šviesos emiteris, jis tuo pačiu yra ir iš katodo injektuotų elektronų laidininkas. Kitas sluoksnis yra elektros laidininkas, į kurį injektuojamos skylutės iš anodo.



2 pav. Organinio šviesos diodo veikimo schema

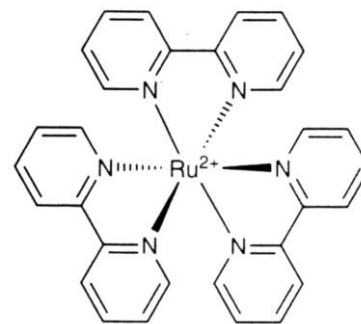
Uždavus organiniam šviesos diodui įtampą (2-10 V), katodas injektuoja į viršutinį sluoksnį elektronus, kurie juda link anodo. Anodas atitraukia elektronus iš organinio laidininko sluoksnio, o susidariusios (injektuotos) skylutės juda link katodo. Ribojė tarp dviejų sluoksnių elektronai ir skylutės susitinka ir rekombinuoja. Energijos skirtumas išspinduliuojamas šviesos pavidalu. Skylių judrumas organiniame sluoksnyje didesnis, todėl rekombinacija vyksta viršutiniame sluoksnyje netoli sluoksnių skiriančios ribos, būtent jis yra šviesą skleidžiantis sluoksnis. Parenkant organines medžiagas, galima gauti įvairių spalvų organinius šviesos diodus, o jas kombinuojant galima gauti įvairius atspalvius ar baltą šviesą.

Šviesos diodų pritaikymas labai platus: švieslenčių ekranai, vaizdo ir nešiojamų kompiuterių monitoriai, spalvoti mirksintys indikatoriai įvairioje įrangoje, signalinės ir avarinės šviesos, šviesoforai, apšvietimas, fotoaparatus blykstės, naktinio matymo įranga (infraraudoni šviesos diodai) ir pan.

Organiniai šviesos diodai naudojami nedideliuose nešiojamuose monitoriuose (mobilių telefonų, skaitmeninių vaizdo kamerų, nešiojamų kompiuterių), taip pat naudojami plonuose televizorių ekranuose. Organinių šviesos diodų pagrindinis privalumas yra tai, kad naudojant polimerines medžiagas ar polimerinius padėklus, gali būti suformuoti didelio ploto, labai ploni, lankstūs šviesos šaltiniai, kurie gali būti panaudoti lankstiems (susukamiems) ekranams, sienoms dekoruoti ir t. t. Organinių šviesos diodų panaudojimą dideliems ekranams (pvz., TV) riboja trumpesnis jų tarnavimo laikas, lyginant su neorganiniais šviesos diodais. Intensyvūs tyrimai šioje srityje leidžia tikėtis, kad problemos bus išspręstos ir kad organinių šviesos diodų komercinio panaudojimo sritys ateityje gerokai išsiplės.

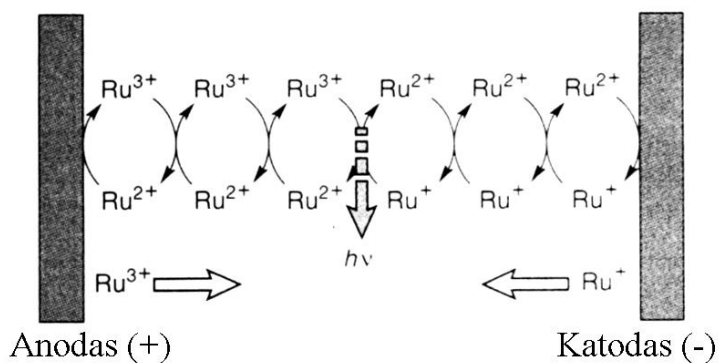
Šiame laboratoriniame darbe bus gaminamas organinis (metaloorganinis) šviesos diodas, pagrįstas vienu organiniu sluoksniu, kuriame organinė elektroluminescencinė medžiaga paskirstyta polimerinėje matricoje. Tas vienintelis sluoksnis atlieka ir laidininko, ir šviesos emitterio vaidmenį.

Šviesos diodui pagaminti bus naudojama kompleksinė druska, turinti oktaedrinį rutenio kompleksą su dipiridinu (bpy): $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ (3 pav.). Sluoksnis padengiamas ant stiklo plokštelės, turinčios šviesai ir elektrai laidų oksido sluoksnį (elektrodą). Antras elektrodas užtepamas ant organinio sluoksnio, panaudojant sidabro pastą arba GaIn eutektinį lydinį. Šviesos elemento veikimo principas pavaizduotas 4 paveiksle. Leidžiant srovę per diodą, vyksta trys procesai: krūvininkų injekcija į sluoksnį iš elektrodų, krūvininkų transportas per sluoksnį ir šviesos emisija sluoksnio viduryje, susitikus



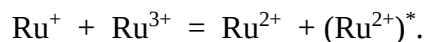
3 pav. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ struktūra.

(rekombinavus) krūvininkams. Elektronai injektuojami iš metalinio katodo, o skylutės – iš oksidinio anodo. Ru^{2+} kompleksas, prisijungdamas elektronus, redukuojasi prie katodo ($\text{Ru}^{2+} + e^- = \text{Ru}^+$), o rutenio komplekso katijonai, esantys prie anodo, oksiduojasi, atiduodami elektronus anodui ($\text{Ru}^{2+} - e^- = \text{Ru}^{3+}$). Susidariusius prie katodo Ru^+ jonus galime laikyti donoriniais lygmenimis Ru^{2+} junginio sluoksnyje (elektroninis laidumas, n-tipo), o prie anodo susidariusius Ru^{3+} jonus – akceptoriniais lygmenimis (skylutinis laidumas, p-tipo). Krūvininkų transportas (elektronų link anodo ir skylių link katodo) per sluoksnį vyksta šuoliniu mechanizmu. Prie katodo susidaręs Ru^+ perduoda elektroną kaimyniniam Ru^{2+} . Atidavęs elektroną, Ru^+ oksiduojasi iki Ru^{2+} , o elektroną gavęs kaimyninis Ru^{2+} redukuojasi iki Ru^+ . Šita elektrono perdavimo grandinė tęsiasi, taip elektronas šuoliniu būdu juda tolyn nuo katodo link anodo. Prie anodo susidaręs Ru^{3+} (skylutė) gauna elektroną iš kaimyninio Ru^{2+} . Gavęs elektroną, Ru^{3+} redukuojasi iki Ru^{2+} , o kaimyninis Ru^{2+} oksiduojasi iki Ru^{3+} (skylutė). Tęsiantis šiai elektrono perdavimo



4 pav. Organinio šviesos diodo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ pagrindu veikimo principas.

grandinei, skylutė juda link katodo. Kažkur sluoksnio viduryje, priešpriešiais judančios skylutės ir elektronai susitinka ir rekombinuoja. Tai reiškia, kad toje riboje susitinka Ru^{3+} ir Ru^+ jonai ir elektronas perduodamas iš Ru^+ į Ru^{3+} . Šio proceso metu susidaro du Ru^{2+} jonai, kurių vienas yra pagrindinėje būsenoje, o kitas sužadintoje būsenoje:



Sužadintam Ru^{2+} jonui grįžtant į normalią būseną, energijos skirtumas išspinduliuojamas fotono pavidalu. Tokio šviesos diodo išspinduliuojama šviesa yra raudonai-oranžinė ($\lambda_{\text{max}}=630 \text{ nm}$).

Šio darbo tikslas yra susintetinti Ru^{2+} dipiridininį kompleksą $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ ir jo pagrindu pagaminti organinį šviesos diodą bei ištirti jo veikimą.

Darbo aprašymas

1. [Ru(bpy)₃](BF₄)₂ sintezė

Nedidelėje 25 ml stiklinėlėje ištirpinama 0,042 g RuCl₃·3H₂O pastos 4 ml vandens. Į stiklinėlę įdedamas maišikliukas. Maišant magnetine maišykle, į tirpalą pridedama 0,094 g 2,2'-dipiridino ir 0,22 ml NaH₂PO₂ tirpalo. Stiklinėlė uždengiama įgaubtu (laikrodiniu) stikliuku ir maišomas tirpalas 90 °C temperatūroje paliekamas 30 min deflegmuotis (tai toks procesas, kai vyksta susidariusių garų kondensavimasis). Jei reikia, pastovaus tūrio palaikymui pridedama vandens. Į tirpalą pridedama 0,167 g NaBF₄, ištirpinto 0,75 ml vandens. Stiklinėlė su tirpalu atausinama iki ~ kambario temperatūros, po to ledo vonioje. Susidarę kristalai nusiurbiami per nedidelį stiklo filtrą, praplaunami etanolio ir išdžiovinami ore. **Paskaičiuojama gauto produkto išeiga.**

2. Metalorganinio šviesos diodo gaminimas ir tyrimas

Tyrimo trukmė: ~ 10-15 min

Metalorganinis šviesos diodas formuojamas ant stiklo plokštelės padengtos elektrai laidžiu oksido sluoksniu (pavyzdžiui, ant alavo(IV) jonais legiruoto indžio oksido sluoksnio: In₂O₃ (SnO₂)_x). Stikliuką švelniai nuplauname indų plovikliu ir vandeniu, pastatome vertikaliai ant popierinio rankšluosčio ir leidžiame nudžiūti.

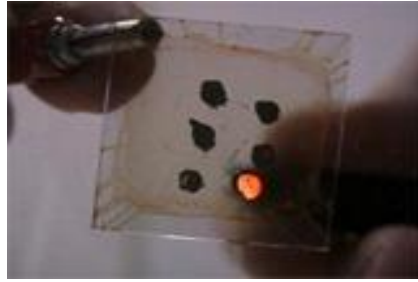
Kitoje stiklinėlėje ištirpinama 0,035 g [Ru(bpy)₃](BF₄)₂ maždaug 3 mililitruose polivinilo alkoholio (PVA) tirpalo.

Multimetru nustatoma laidų stiklo plokštelės pusė ir išmatuojama jos elektrinė varža. Varža matuojama švelniai priliečiant multimetromatavimo kontaktus priešinguose plokštelės kampuose. Išmatuota varža neturi viršyti 100 Ω.

Plokštelės laidžios pusės padengimą Ru komplekso sluoksniu geriausia atlikti sukamojo dengimo būdu (ang. spin-coating). Stiklo plokštelė, laidžiu sluoksniu į viršų, uždengiama Spin-coater aparato centrinėje dalyje ir paspaudus „V“ mygtuką, stiklo plokštelė yra prisiurbama vakuumu. Viena kampe, plokštelės paviršius uždengiamas lipnia juoste, šis Ru kompleksu nepadengtas paviršius bus naudojamas įtampos šaltinio kontaktui prijungti. Vatos krapštuku, stiklo plokštelės centre, užtepamas **plonas** Ru komplekso tirpalo sluoksnis, stengiantis palikti plokštelės paviršiaus kraštus nepadengtus. Spin-coater aparatas uždengiamas dangčiu, apsaugančiu nuo galimo aptaškymo. Paspaudus prietaiso „▶“, plokštelė sukama 30 s (2000 apsisukimų per minutę) ir sluoksnis, veikiamas išcentrinės jėgos, paskirstomas tolygiai visame paviršiuje. Po dengimo, sluoksnis džiovinamas ~1 min. šilto oro srautu naudojant karšto oro pūstuvą (pavyzdžiui, plaukų džiovintuvą). Norint gauti reikiamo storio sluoksnį, Ru komplekso dengimas kartojamas dar 2-3 kartus. Suformavus reikiamo storio sluoksnį, plokštelė išimama ir Spin-coater aparatas kruopščiai išvalomas.

Tam, kad pagamintas šviesos diodas veiktų, prieš užtepant kontaktus, gautas sluoksnis turi būti gerai išdžiovintas. Džiovinama 5÷10 min naudojant karšto oro pūstuvą.

Kontaktams suformuoti naudojamas skystas eutektinis GaIn lydinys (75% Ga/25 % In). Tam tikslui, dantų krapštuko galiukas pamirkomas į GaIn lydinį, kuris atsargiai užtepamas ant Ru komplekso sluoksnio, suformuojant apie 1÷2 mm diametro 3-6 kontaktus. Ru komplekso sluoksnį nesunku pažeisti, tad kontaktų užtepimas yra viena iš atsakingiausių stadijų, kurią reikėtų atlikti pasikonsultuojant su laborantu ar dėstytoju.



5 pav. Pagamintų organinių šviesos diodų veikimo tyrimas

Kartu su laborantu įsitikinama, kad uždavus įtampą pagaminti organiniai šviesos diodai šviečia. Tam tikslui, Ru kompleksu nepadengtas stiklo plokštelės kampas nuvalomas etanoliu. Prie jo, krokodilo tipo gnybtu, prijungiamas **teigiamas** įtampos šaltinio polius. Nustatoma 10 V įtampa. Tyrimo patalpa užtamsinama. Neigiamo įtampos šaltinio kontaktas atsargiai priglaudžiamas prie užtepto GaIn kontakto, panašiai, kaip parodyta 5 paveiksle. Patikrinami visi užtepti kontaktai, kurių kiekvieną galima traktuoti kaip atskirą šviesos diodą. Suformuoto šviestuko skleidžiama šviesa matoma iš kitos plokštelės pusės. Padaromos nuotraukos. **Šviestukų veikimas pademonstruojamas dėstytojui.** Jei šviestukai nešviečia, gali būti, kad Ru komplekso sluoksnis buvo pažeistas kontakto užtepimo metu. Tuomet šviestukas gaminamas iš naujo.

Po darbo, stiklo plokštelė nuvaloma popieriniu rankšluosčiu, nuplaunama vandeniu, nusausinama ir padedama atgal į dėžutę.

Aprašomi tyrimo rezultatai.

3. Klausimų temos darbo gynimui

Puslaidininkiai, savitasis ir priemaišinis p, n laidumas.

Diodai, šviesos diodai, veikimo principai, pritaikymai.

4. Literatūra

1) Hannah Seviran, Sean Muller, Hartmut Rudmann, and Michael F. Rubner. Using Organic Light-Emitting Electrochemical Thin-Film Devices to Teach Materials Science, *Journal of Chemical Education*, 81/11 (2004) 1620.

2) Jason Marmon, George Lisensky, and Wendy deProphetis from Frank G. Gao and Allen J. Bard, "Solid-State Organic Light-Emitting Diodes Based on Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complexes," *Journal of the American Chemical Society*, 122/30 (2000) 7426.

3) <https://education.mrsec.wisc.edu/organic-light-emitting-diodes/>

4) <http://en.wikipedia.org/wiki/LED>

5) http://en.wikipedia.org/wiki/Organic_light-emitting_diode

14. Liuminescencijos tyrimas

Išvadas

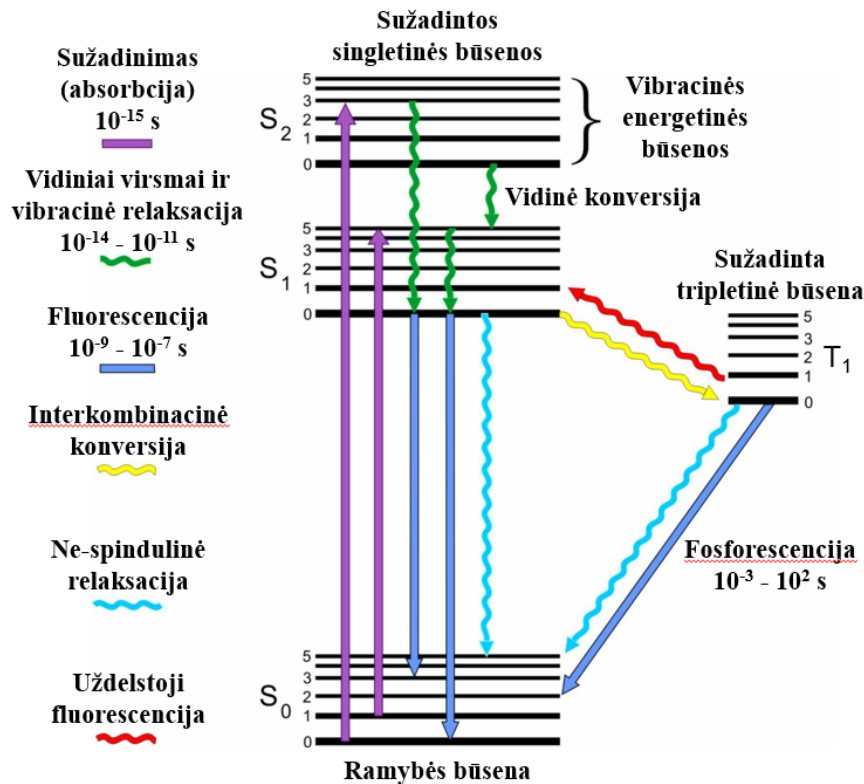
Liuminescencija

Cheminė medžiaga gaudama energijos iš ramybės būsenos gali pereiti į aukštesnės energijos sužadintą būseną. Tokios sužadintos būsenos medžiaga nėra pusiausvyroje būsenoje, todėl ji stengiasi sumažinti savo energiją ir sugrįžti (relaksuoti) į ramybės būseną. Energijos sumažėjimas galimas dviem būdais: spinduliniu arba nespinduliniu energetiniu perėjimu. Nespindulinės relaksacijos metu energija virsta šiluma, tuo tarpu, spindulinio perėjimo metu, energija virsta elektromagnetine spinduliuote, pavyzdžiui, ultravioletiniais, regimosios šviesos arba infraraudonaisiais spinduliais (1 pav.). Tokia neterminė elektromagnetinė spinduliuotė buvo pavadinta liuminescencija. Terminas „liuminescencija“ pirmą kartą paminėtas 1888 metais vokiečio mokslininko E. Wiedemann tam, kad šis reiškinys būtų atskirtas nuo terminio spinduliavimo, kai iki tam tikros temperatūros įkaitinta medžiaga pradeda švytėti (pvz. volframo siūlelis kaitrinėje lemputėje).

Atsižvelgiant į tai, kaip medžiaga sužadinama, liuminescencija gali būti skirstoma į įvairias jos rūšis, pavyzdžiui, bioluminescenciją (spinduliuotė sužadinama gyvuose organizmuose vykstančių biocheminių reakcijų energijos), chemiliuminescenciją (cheminių reakcijų metu sužadinta emisija), radioluminescencija (emisija sužadinama apšvitinant jonizuojančia spinduliuote), fotoluminescencija (sužadinimas vyksta medžiagai absorbavus fotonus) ir kt.

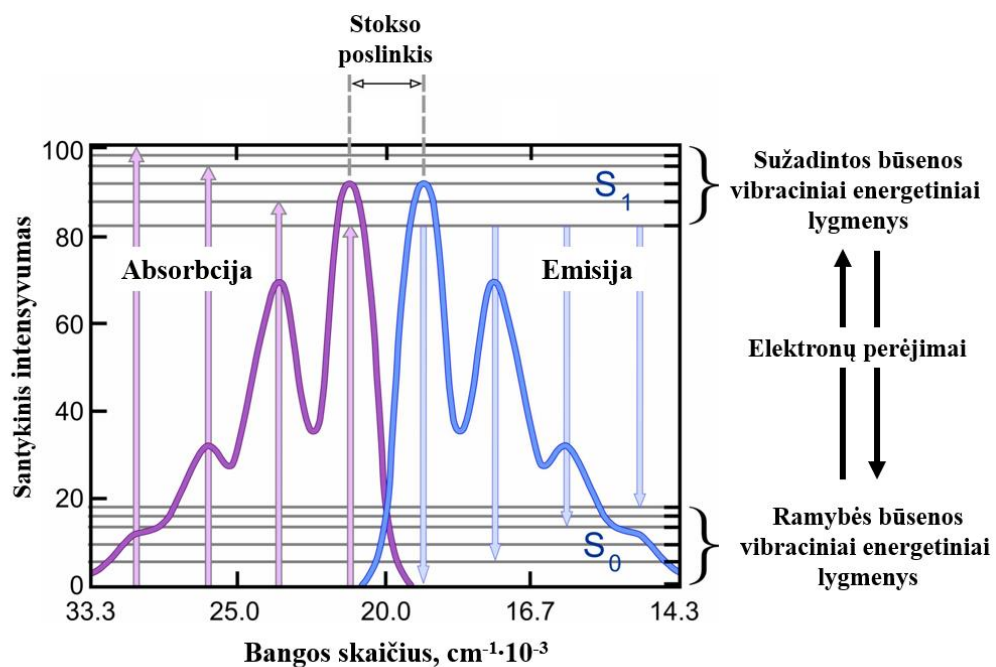
Fotoluminescencija istoriškai skirstoma į fluorescenciją ir fosforescenciją, kurios tarpusavyje skiriasi švytėjimo trukme – fluorescencija nustoja švytėti iškart po sužadinimo nutraukimo, tuo tarpu, fosforescencijos atveju, švytėjimas trunka dar kurį laiką. Šis besitęsiantis švytėjimas yra dėl to, kad fosforescencijos metu vyksta sužadintos būsenos perėjimas iš singletinės į tripletinę būseną. Multiplietiškumą keičiantys perėjimai yra draudžiami, ir vyksta su mažesne tikimybe nei leidžiami (pavyzdžiui, singletas-singletas) perėjimai, todėl švytėjimo procesas trunka ilgiau. Toks fotoluminescencijos skirstymas yra pakankamai tikslus nagrinėjant organines molekules, tačiau neorganinių fosforų atveju, galimų liuminescencijos mechanizmų įvairovė yra gerokai didesnė ir paprastai apibūdinant šiuos reiškinius yra naudojamas fotoluminescencijos terminas.

Fotoluminescencijos reiškinys pavaizduotas Jablonskio energetinėje diagramoje (1 pav.). Kiekvienai molekulei ar jonui yra būdingos kelios elektroninės būsenos, pavyzdžiui, nesužadinta singletinė S_0 , sužadintos singletinės S_1 , S_2 ar sužadinta tripletinė T_1 . Normaliomis sąlygomis molekulė yra nesužadintoje (ramybės) arba žemiausios energijos būsenoje (1 paveiksle S_0). Kiekviena šių būsenų yra sudaryta iš smulkesnių vibracinių lygmenų. Fluorescencijos reiškinys susideda iš sugerties



1 pav. Jablonskio energetinė diagrama

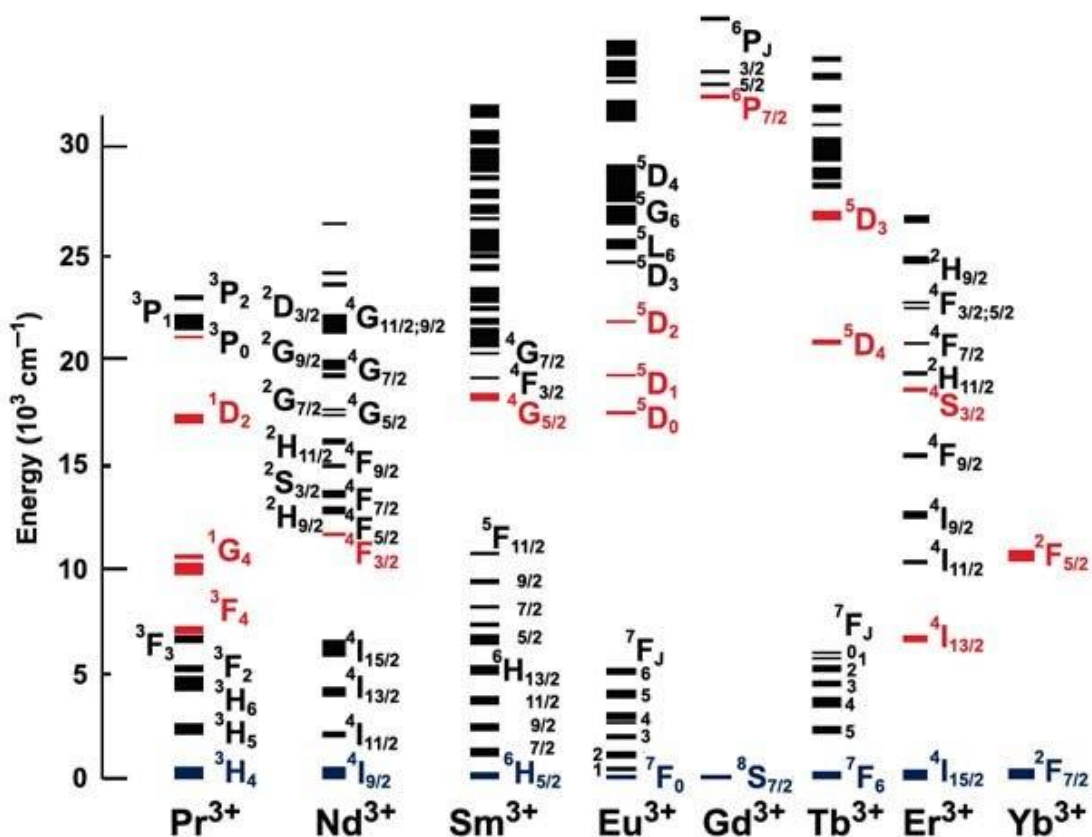
(absorbcijos), sužadavimo, vidinių virsmų bei emisijos. Šviesos sugertis gali vykti, kai elektromagnetinė spinduliuotė sąveikauja su medžiaga. Jei krentančio fotono energija sutampa su energijų skirtumu tarp stacionarių elektroninių būsenų, toks fotonas gali būti sugertas ir jo energija panaudota elektrono šuoliui į aukštesnės energijos lygmenį (1 pav. žalios rodyklės – šuoliai $S_0 \rightarrow S_1$ ir $S_0 \rightarrow S_2$). Tačiau ne visa sugerta elektromagnetinės spinduliuotės energija virsta liuminescencija. Dalis sugertos energijos dėl



2 pav. Absorbcijos ir emisijos spektrai

vidinių sužadintos būsenos perėjimų ar kitų nespindulinių virsmų yra prarandama, todėl išspinduliuoti fotonai yra mažesnės energijos (didesnio bangos ilgio), o sugerti fotonai yra aukštesnės energijos (trumpesnio bangos ilgio). Energijų skirtumas tarp sugertų (absorbuotų) ir išspinduliuotų (emituotų) fotonų vadinamas Stokso poslinkiu (angl. Stokes shift), kurį galima apskaičiuoti iš sužadinimo ir emisijos spektruose nustatytų maksimumų (2 pav.). Daugumos organinių molekulių S_0 ar S_1 lygmenų vibracinė smulkioji struktūra yra identiška, bei adsorbcijos ir emisijos procesai yra panašūs. Dėl šios priežasties, sužadinimo ir emisijos spektrai yra tarsi vienas kito veidrodinis atspindys.

Kaip minėta, 1 paveiksle pavaizduota schema labiau tinkama organinėms liuminescencinėms medžiagoms. Neorganinių medžiagų atveju liuminescencijos šaltiniais dažniausiai būna pagrindinėje matricoje (angl. *host matrix*) esantys liuminescenciniai centrai, vadinami aktyvatoriais. Jie dažniausiai būna sudaryti iš pasyvioje matricoje pasiskirsčiusių pereinamųjų metalų/lantanoidų jonų, kurie pasižymi dideliu valentinių elektronų, taigi ir dideliu galimų jų energetinių būsenų, skaičiumi. Trivalenčių lantanoidų energetinės būsenos gali būti apibendrintos Dieke diagramoje, kurios dalis pateikta 3 paveiksle. Šiame paveiksle mėlynais vertikaliais brūkšniais apačioje pažymėtos atitinkamų lantanoidų jonų ramybės būsenų termų simboliai (pavyzdžiui, $\text{Eu}^{3+} {}^7\text{F}_0$), o raudoni brūkšniai žymi tuos energijų lygmenis, iš kurių galima spindulinė emisija. Juodi brūkšniai žymi kitus energijų lygmenis, iš kurių emisija nevyksta. Nors neorganinių medžiagų absorbcijos ir emisijos spektrai nėra vienas kitam



3 pav. Dalinė trivalenčių lantanoidų Dieke diagrama. Mėlyni brūkšniai apačioje žymi ramybės būsenas, raudoni brūkšniai žymi sužadintas energijos būsenas iš kurių galima emisija

veidrodiniai, tačiau pats fotoluminescencijos reiškinių principas yra panašus, kaip aptarta anksčiau – fotonas sužadina elektroną iš ramybės į aukštesnės energijos būseną, tuomet vyksta vidiniai nespinduliniai procesai kol elektronas relaksuoja į žemesnės energijos lygmenis išspinduliuodamas fotoną.

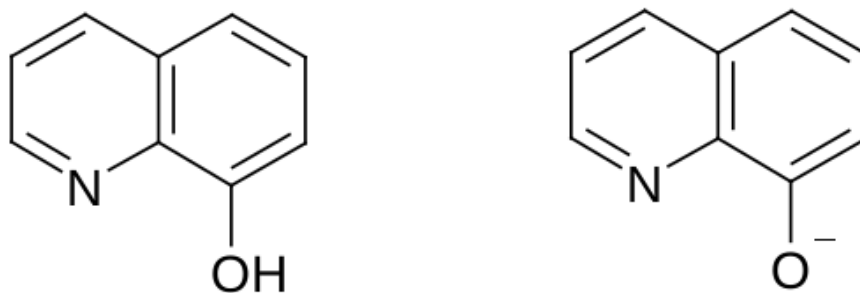
Čia pateikti tik patys paprasčiausi liuminescencijos mechanizmai. Galimų variantų yra žymiai daugiau. Taip pat didelė įvairovė ir liuminescencinių medžiagų (fosforų) – jos gali būti tiek kristalinės medžiagos, tiek kompleksiniai junginiai, tiek organinės molekulės. Jos naudojamos ekranuose, fluorescencinėse lempose, šviesos dioduose (LED). Jomis galima aptikti rentgeno arba gama spindulius – ši savybė pritaikoma vizualizavimui medicinoje.

Kelias sistemas, su kuriomis gali tekti susidurti šio darbo metu trumpai apibūdinsime toliau.

Tris(8-chinolinoliato)aliuminio(III) kompleksas

Aliuminio chinolinoliatas ($[Al^{III}q_3]$) yra medžiaga, kuri pirmą kartą 1987 metais buvo panaudota kaip žalias emiteris organiniuose šviestukuose. Organiniai šviesos diodai (angl. *Organic-light-emitting diodes* – OLED) yra puslaidininkinis prietaisas, kuris konvertuoja elektros energiją į šviesą (elektroluminescencija). OLED gamyboje dažniausiai naudojamos dvi medžiagų klasės – organiniai polimerai bei organiniai ar kompleksiniai junginiai. OLED'ų pranašumai, lyginant su tradiciniais puslaidininkiniais šviestukais yra: a) lengva gamyba; b) nedideli gamybos kaštai; bei c) juos patogiau inkorporuoti į didesnius bei lanksčius ekranus. Tam, kad junginys būtų tinkamas OLED gamybai, jis turi pasižymėti bent viena iš šių savybių: 1) elektroniniu laidumu; 2) skylutiniu laidumu; 3) šviesos spinduliavimu (emisija). Efektyvių šviesos emiterių paieška vis dar išlieka aktuali mokslinių tyrimų problema. Medžiaga, kuri galėtų būti naudojama kaip OLED'o emiteris, turėtų pasižymėti efektyvia fotoluminescencija. Organiniuose ar kompleksiniuose junginiuose, tokiose kaip $[Al^{III}q_3]$ (kur q yra didentatinis 8-chinolinoliato ligandas, 4 paveiksle dešinėje), liuminescencija atsiranda iš $\pi \rightarrow \pi^*$ (pi rišančioji $\rightarrow pi$ skiriančioji) perėjimų ligando konjuguotoje sistemoje. Tai yra perėjimas iš aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės (HOMO) į žemiausią neužimtą molekulinę diagramą (LUMO).

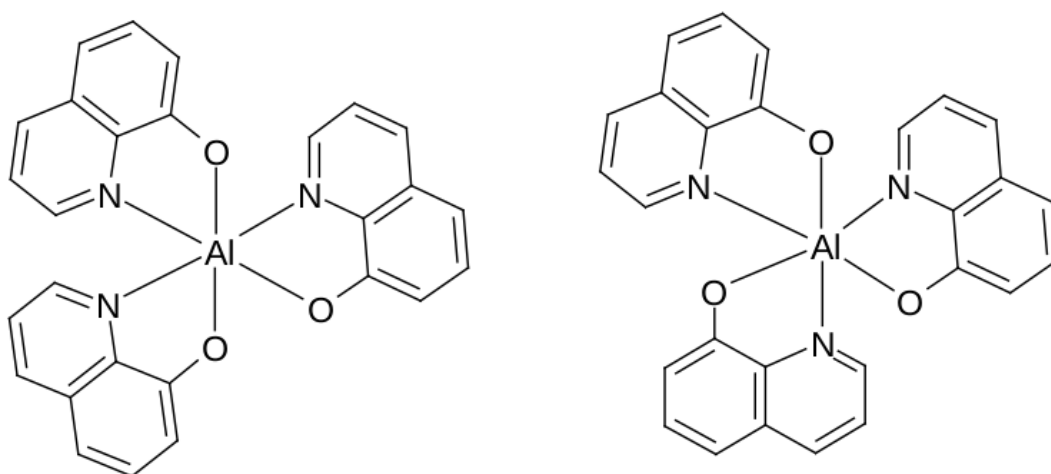
Dauguma organinių ar pagrindinių grupių elementų šviesos emiterių yra fluorescencinės medžiagos, kurių gesimo (relaksacijos) trukmės įprastu atveju yra nanosekundžių eilės. Tokių junginių emisijos



4 pav. 8-hidroksichinolininas (kairėje) ir 8-chinolinoliato jonas (dešinėje)

spektruose stebimos santykinai plačios juostos, kurios atsiranda dėl terminių vibracinių sąveikų. Tuo tarpu, lantanoiduose, kuriuose liuminescencija vyksta dėl $f \rightarrow f$ elektroninių perėjimų, emisijos smailės yra siauros. Lantanoidų emisija, įprastu atveju, pasižymi santykinai ilgomis gesimo trukmėmis (mikro- ar mili-sekundžių eilės) bei mažesniu emisijos intensyvumu. Siekiant padidinti lantanoidų emisijos intensyvumą, naudojami ligandai, kurie gali ne tik absorbuoti, bet ir perduoti energiją centriniam lantanoidui, taigi šie ligandai veikia kaip aktyvatoriai.

8-hidroksichinolininas yra chelatinis reagentas, lengvai reaguojantis su metalų jonais. Jis dažnai naudojamas metalų jonų kiekybinei analizei. 8-hidroksichinolininas mažai tirpsta vandenyje, bet yra tirpus organiniuose tirpikliuose. Sumaišius organiniame tirpiklyje ištirpintą 8-hidroksichinoliną su Al^{3+} druskos vandeniniu tirpalu ir jį pašarminus, susidaro $[Al^{III}q_3]$ kompleksas (5 pav.), kuris iškrenta nuosėdomis.



5 pav. Tris(8-chinolinoliato)aliuminio(III) ($[Al^{III}q_3]$) komplekso *mer* (kairėje) ir *fac* (dešinėje) izomerų struktūros.

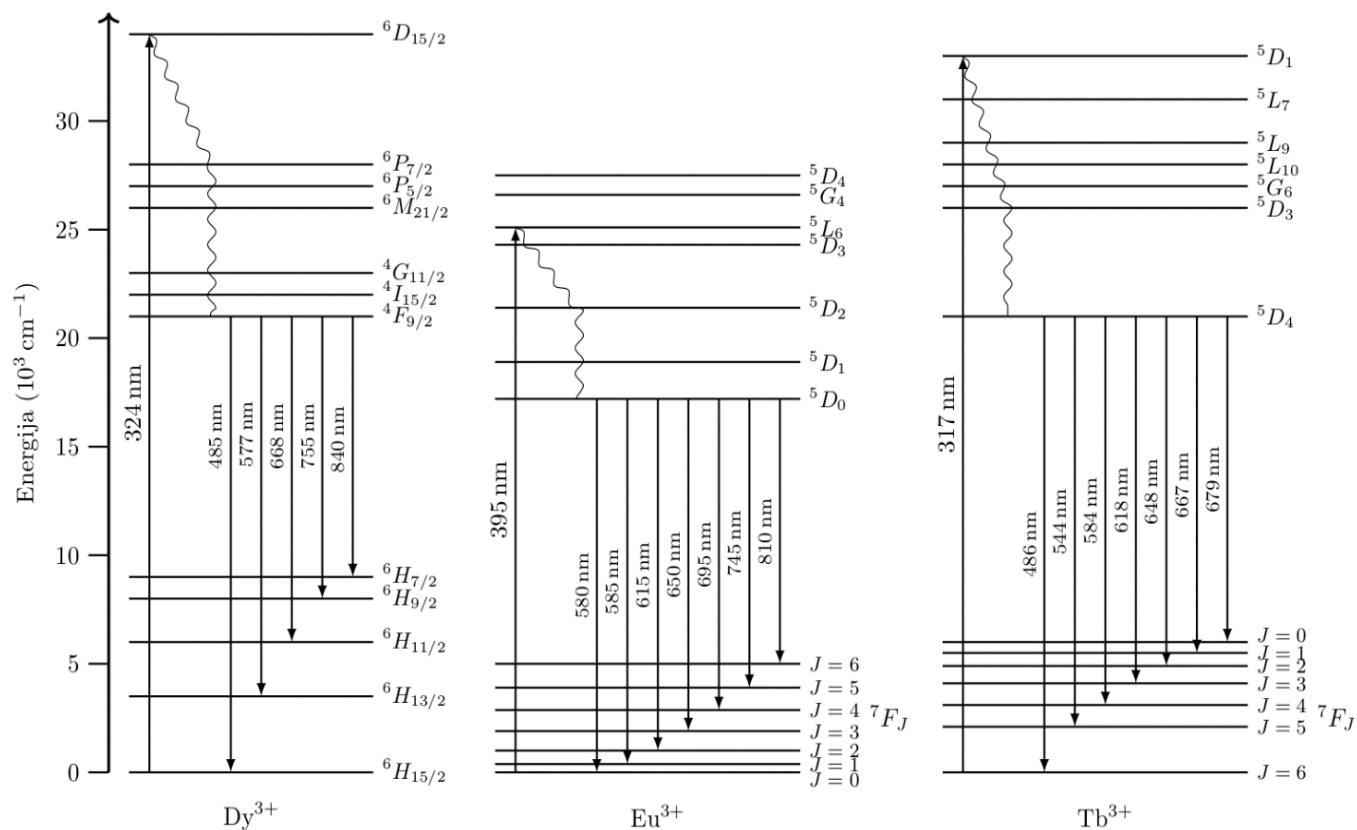
Šiuo metodu gautoje medžiagoje vyrauja *mer* izomeras, kuris yra stabilesnis tiek tirpale, tiek kietoje būsenoje. Jam yra būdinga žalios spalvos fluorescencijos emisija. *Fac*- $[Al^{III}q_3]$ junginiui būdinga melsvai žalios spalvos fluorescencija, lyginant su *mer* izomeru, emisijos maksimumas spektre šiek tiek pasislinkęs į trumpesnių bangų pusę.

Lantanoidų kompleksai

Pereinamųjų metalų jonams ar tam tikriems lantanoidų jonams (pvz. Ce^{3+} , Eu^{2+}) būdinga liuminescencija atsiranda dėl $d \rightarrow d$ ar $f \rightarrow d$ elektronų šuolių. Jų emisijos spektrų smailių padėtys priklauso nuo kompleksodario aplinkos (dėl galimos d orbitalių energijų skaidos kristaliniame lauke), todėl skirtinguose junginiuose stebima skirtinga emisija. Tuo tarpu, daugumai lantanoidų būdinga liuminescencija, atsirandanti dėl $f \rightarrow f$ elektronų šuolių. f orbitalės yra gerai ekranuotos nuo aplinkos, taigi išorinis poveikis (pvz. kristalinis laukas) jų energijų beveik nekeičia. Dėl šios priežasties emisijos spektruose stebimos siauros smailės, kurių padėtis labiau lemia lantanoido prigimtis nei kompleksodario aplinka. Kiekvienam lantanoidui $f \rightarrow f$ elektronų šuoliai vyksta tarp skirtingų energetinių lygmenų. Šių

lygmenų energijos yra nustatytos ir beveik nekintančios. Šio darbo metu naudojamų lantanoidų galimų energetinių šuolių diagramos yra pateiktos 3 ir 6 paveiksluose.

Šiame darbe sintetinami lantanoidų kompleksai, naudojant 2,6-piridindikarboksilinę rūgštį (H_2DPA), yra panašūs į kompleksus naudojamus Euro banknotuose (7 pav.). Žalią spalvą emituoja Tb^{3+} jonai, o oranžinę – Eu^{3+} , nes kiekvienas lantanoidas emituoja jam charakteringą spalvą.

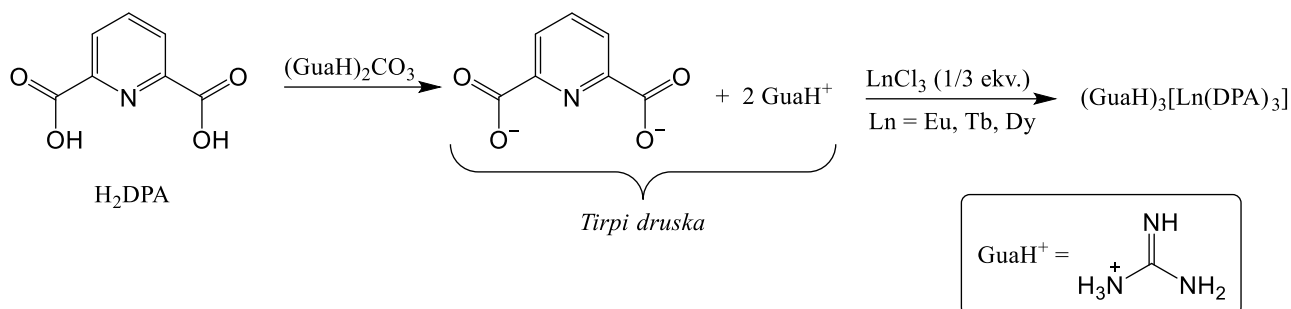


6 pav. Dy^{3+} , Eu^{3+} ir Tb^{3+} energetinių lygmenų ir galimų šuolių diagramos



7 pav. 50 eurų banknotas apšvietus UV spinduliuote

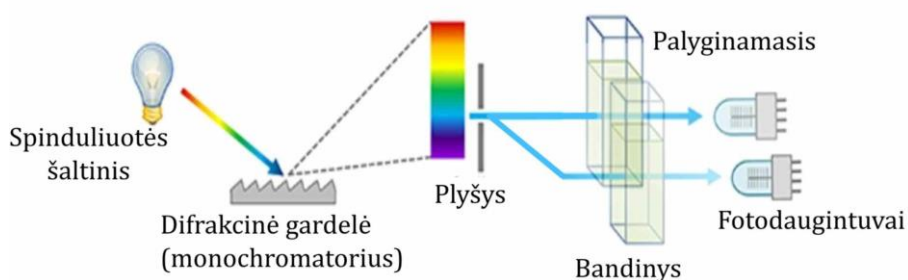
Tokių lantanoidų kompleksų su DPA sintezė susideda iš dviejų etapų (8 pav.). Pirmiausia vykdoma rūgščių-bazių reakcija tarp 2,6-piridindikarboksilinės rūgšties ir guanidino karbonato – gaunama tirpi druska. Tada pridedama tirpios lantanoido druskos (pvz., LnCl_3) moliniu santykiu $\text{Ln}:\text{H}_2\text{DPA}=1:3$ ir gaunamas $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ kompleksinis junginys.



8 pav. Lantanoido komplekso sintezės schema

Sugerties ir liuminescencijos spektrų matavimas

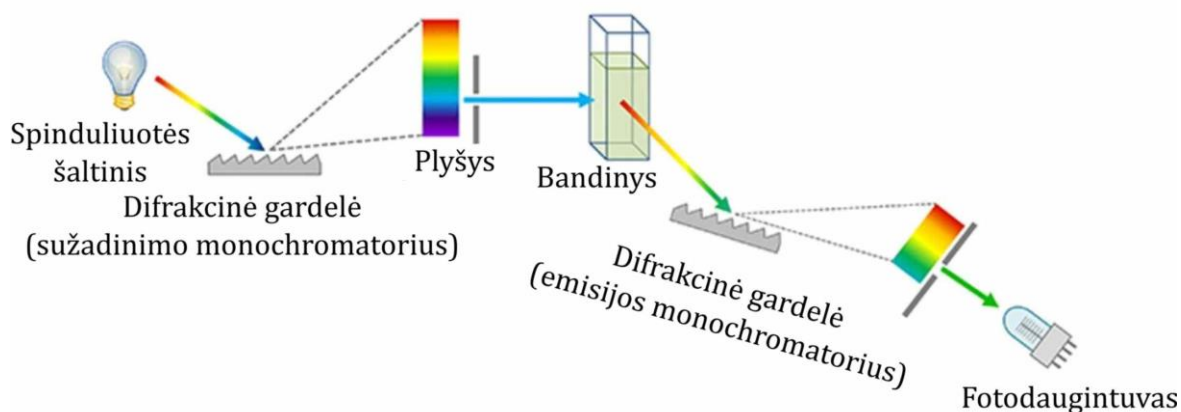
Liūminescencinio spektrometro matavimo principas skiriasi nuo UV-Vis spektrometro (9 pav.). UV-Vis spektrometro šaltiniais dažniausiai naudojamos baltos šviesos (pvz. ksenono išlydžio lempa) ir deuterio lempos, kurios skleidžia viso matuojamo spektro (190-1100 nm) elektromagnetinę spinduliuotę. Tokia šviesa prieš pasiekdama mėginį turi būti monochromatizuota – praleidžiamas tik tam tikras bangos ilgis. Tai pasiekama naudojant monochromatorius (dažniausiai difrakcines gardeles arba prizmes). Monochromatinė šviesa sklinda per mėginį. Praėjusi šviesa patenka į detektorius – tokiu būdu detektorius fiksuoja šviesos intensyvumą. Sugerties atveju, yra matuojamas skirtumas tarp palyginamojo ir tiriamojo mėginių ir taip gaunamas sugerties spektras.



9 pav. UV-Vis spektrometro schema

Liūminescencinio spektrometro atveju (10 pav.) yra dar vienas monochromatorius, tarp bandinio ir detektoriaus. Tokiu būdu tiriamąją medžiagą sužadiname vienu bangos ilgiu, o dėl liuminescencijos atsirandantį spinduliavimą matuojame ties kitais bangos ilgiais. Liūminescencijos matavimo metu naudojami du režimai – sužadinimo arba emisijos. Matuojant medžiagos emisiją, mėginys yra apšviečiamas vieno bangos ilgio spinduliuote (fiksuojuant monochromatorių, esantį tarp šviesos šaltinio ir bandinio), o šviesos intensyvumas yra matuojamas keičiant tarp mėginio ir detektoriaus esantį monochromatoriaus kampą ir tokiu būdu užrašomas emisijos spektras. Tuo tarpu, sužadinimo spektras

užrašomas atvirkščiai – detektoriaus monochromatorius fiksuojamas ties vienu bangos ilgiu, o bandinys sužadinamas skleidžiant skirtingais bangos ilgiais.



10 pav. Liuminescencinio spektrometro schema

Šio darbo tikslas yra susintetinti $[Alq_3]$ ir $[Ln(DPA)_3]^{3-}$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}$) kompleksinius junginius ir ištirti jų liuminescencines savybes.

Darbo aprašymas

Kuriuos junginius reikia susintetinti, klauskite dėstytojo.

Rekomenduojama planuoti šį darbą dviem etapais: vieno laboratorinio darbo metu atlikti medžiagų sintezę, o kito - pasiruošti tirpalus ir atlikti jų absorbcijos bei liuminescencijos matavimus.

1. Kompleksų sintezė

1.1. Tris(8-chinolinoliato)aliuminio(III) komplekso ($[Alq_3]$) sintezė

Į 50 mL stiklinėlę įpilama 15 ml acetono ir jame ištirpinama 0,5 g 8-hidroksichinolino. 100 ml Erlenmejerio kolboje 35 ml distiliuoto vandens ištirpinama 0,25 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ druskos. Į gautąjį aliuminio nitrato tirpalą supilamas pagamintas 8-hidroksichinolino tirpalas. Mišinys maišomas kambario temperatūroje ant magnetinės maišyklės 5 min. Kol tirpalas maišosi, kitoje 50 ml stiklinėje pasigaminamas Na_2CO_3 tirpalas, 1 g Na_2CO_3 ištirpinamas 15 ml distiliuoto vandens. Baigus maišyti aliuminio nitrato ir 8-hidroksichinolino tirpalą, jo pH turėtų būti silpnai rūgštinis (pH ~ 5-6). Patikriname tirpalo pH naudodami universalų indikatorių. Į šį tirpalą, intensyviai maišant, su plastikine Pastero pipete, porcijomis lašinamas natrio karbonato tirpalas (iš viso ~3-5 ml). Po kiekvienos Na_2CO_3 tirpalo sulašintos porcijos yra tikrinamas tirpalo pH. Vykstant reakcijai, turi pasirodyti geltonos nuosėdos. *Pastaba: tirpalo pH pradžioje kinta lėtai, vėliau jo kitimo greitis didėja. Tirpalo pH pasiekus 8, nustojamas lašinti natrio karbonato tirpalas.* Reakcijos mišinys paliekamas maišytis 30 min. Susidariusios geltonos komplekso nuosėdos nufiltruojamos vakuumine filtravimo sistema, naudojant Büchnerio piltuvą ir Bünzeno kolbą. Gautasis produktas praplaunamas nedideliu kiekiu (3-5 ml)

acetono. Medžiaga kartu su filtriniu popieriumi perkeliama į didesnį svėrimo indelį ir džiovinama krosnyje 80 °C temperatūroje džiovinama 15 min. Išdžiūvus kompleksui, medžiaga atskiriama nuo filtrinio popieriaus, pasverama ir apskaičiuojama reakcijos išeiga.

1.2. $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ sintezė ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$)

Į 50 ml Erlenmejerio kolbą įdedama 0,35 g 2,6-piridindikarboksilinės rūgšties ir įpilama 10 ml distiliuoto vandens. Tuomet atsverama 0,37 g guanidino karbonato, suberiama į reakcijos mišinį, o svėrimo indelis atsargiai praplaunamas Pastero pipete 5 ml distiliuoto vandens. Gautasis mišinys patalpinamas į ultragarso vonelę. Spaudžiant “SET” mygtuką nustatomas 600* režimas. Ultragarso vonelė įjungžiama veikti paspaudus “ON” mygtuką. Jeigu matoma, kad nuosėdos kolboje nusėdo ant dugno, tirpalą reikia sukratyti. Per ~100÷300 sekundžių turėtų susidaryti skaidrus tirpalas. Tuomet ultragarso programa sustabdoma paspaudžiant “STOP” mygtuką. Į kolbą įdedamas magnetinis maišiklis ir mišinys maišomas ant magnetinės maišyklės. Į mišinį suberiama 0,26 g nurodyto lantanoido druskos (molinis santykis 1:3), druskos likučiai iš svėrimo indelio suplaunami į reakcijos mišinį 5 ml distiliuoto vandens. Mišinys maišomas ant magnetinės maišyklės kambario temperatūroje. Po 1 valandos tirpalas atvėsintas ledo vonioje ir joje laikomas ~20 min. Šaltas tirpalas nufiltruojamas naudojant Biuchnerio piltuvą ir Biunzeno kolbą. Gautasis produktas 1-2 kartus praplaunamas minimaliu kiekiu (~2-3 ml) ledinio vandens. **Atsargiai, gautasis produktas tirpus vandenyje.** *Pastaba: iš anksto pasiruošiamas ledinis vanduo - į 50 ml stiklinėlę įpilama apie 20 ml distiliuoto vandens ir įdedami 1-2 ledukai.* Medžiaga paliekama siurbtis piltuve apie 5 min. Gautas produktas kartu su filtriniu popieriumi perkeliamas į didesnį svėrimo indelį ir džiovinama krosnyje 80 °C temperatūroje džiovinama 15 min. Išdžiūvus kompleksui, medžiaga atskiriama nuo filtrinio popieriaus, pasverama ir apskaičiuojama reakcijos išeiga.

2. Kompleksinių junginių tyrimai

2.1. Kompleksinių junginių UV ir regimosios šviesos (UV-Vis) absorbcijos tyrimas

2.1.1. $\text{Tris}(8\text{-chinolinoliato})\text{aliuminio(III)}$ komplekso ($[\text{Alq}_3]$) UV-Vis absorbcijos tyrimas

Tyrimo trukmė: tirpalo paruošimas - 15-20 min; matavimas – 30-40 min.

Pasiruošimas matavimui:

Užrašomas susintetinto aliuminio chinolinoliato komplekso UV-Vis spektras (200-750 nm srityje). Tam pirmiausiai pasiruošiamas 50 ml matavimo kolboje $5 \cdot 10^{-4}$ M koncentracijos $[\text{Alq}_3]$ tirpalas **2- propanolyje** (šį tirpalą vadinsime **pirminiu tirpalu**). Medžiaga sverama mažame svėrimo piltuvėlyje analizinėmis svarstyklėmis ir supilama į matavimo kolbą. Tuomet įpilama ~45 ml 2-propanolio ir mišinys patalpinamas į ultragarso vonelę. Nustatomas 600* režimas ir tirpalas veikiamas ultragarsu ne ilgiau nei 1000 sekundžių. Jeigu matoma, kad nuosėdos kolboje nusėdo ant dugno, tirpalą reikia supurtyti. Susidarius skaidriam tirpalui, matavimo kolba išimama iš ultragarso vonelės ir lašintuvu

praskiedžiama iki atžymos. Jeigu, po 1000 sekundžių tirpalas yra neskaidrus, matavimo kolba išimama iš ultragarso vonelės, lašintuvu praskiedžiama iki atžymos ir tirpalas filtruojamas.

Matavimo eiga:

UV-Vis matavimui yra naudojamos fluorescencinio spektrometro kiuvetės (visos keturios sienelės skaidrios). Viso tyrimo metu privaloma dėvėti vienkartinės pirštines. Kiuvetės imamos už kiuvetės viršutinių kampų (briaunų). **Sienelių**, per kurias vyksta optinis matavimas, **liesti negalima**. Palietus sieneles, **matavimų atlikti korektiškai nebepavyks** ir būtina informuoti laborantus bei jas nuvalyti. Taip pat, spektrofotometro optinė celė (kurioje talpinami mėginiai) visą laiką turi būti laikoma uždaryta. Ji atidaroma tik įdedant/išimant mėginį.

Išsamus matavimo spektrometru eigos aprašymas yra prie prietaiso.

Pagrindiniai matavimo eigos žingsniai:

1. Jei spektrometras neįjungtas, jis įjungiamas ir jam leidžiama pašilti ~20 min.
2. Paleidžiama matavimo programa.
3. Matavimui yra pasirenkamas “Spektro užrašymas Liuminescencijos tyrimas” metodas.
4. Būtina atlikti “Autozero” procedūra: iš spektrometro išimamos visos kiuvetės, uždaromas spektrometro optinės celės dangtis ir programos lange paspaudžiama “Autozero”.
5. Būtina įsitikinti, kad kiuvetės yra tinkamos naudoti tyrimui: spektrometru užrašomas **2-propanolis–2-propanolis** absorbcijos spektras (tiek tiriamoji, tiek palyginamoji kiuvetė užpildoma **2-propanoliu**) 200-750 nm srityje. Jeigu gautajame spektre yra matoma netiesinė priklausomybė, kiuvetės yra netinkamos naudojimui. Tuomet jas pakeiskite arba išplaukite kiuvetes ir pakartokite procedūrą (esant reikalui, kreipkitės į laborantą).
6. Praplaunama tiriamoji kiuvetė: į kiuvetę įpilama apie ~0,5-1 ml tiriamojo tirpalo, ji praplaunama ir tirpalas išpilamas į atliekų stiklinę.
7. Tiriamoji kiuvetė užpildoma tiriamuoju tirpalu matavimui (~3-4 ml).
8. Užrašomas sugerties spektras. Gautojų spektro sugerties maksimumas turėtų būti $0,7 \pm 1$.
 - 8.1. Jeigu gautojo spektro sugerties maksimumas viršija 1, tuomet dalį pirminio tirpalo reikia praskiesti (nesunaudokite viso pirminio tirpalo, nes jo dar reikės 2.2. tyrimų dalyje). Pavyzdžiui, skiedžiant santykiu 1:1, į 25 ml stiklinėlę įpilame 3 ml pirminio tirpalo ir 3 ml 2-propanolio. Pagaminus praskiestą tirpalą, jo tyrimą kartojame nuo matavimo eigos 6 žingsnio. Jeigu sugertis vis dar viršija 1, didiname skiedimo santykį. **Pastaba:** bendras pagaminto praskiesto tirpalo tūris turėtų būti ne mažesnis nei 6 ml.
 - 8.2. Jeigu gautojo spektro sugerties maksimumas nesiekia 0,7, tuomet reikia ruošti didesnės koncentracijos tirpalą. Tyrimą kartojame nuo matavimo eigos 6 žingsnio.
9. Nustatomas absorbcijos maksimumo bangos ilgis (λ_{Amax}). Šis parametras bus naudojamas liuminescencijos tyrime (2.2.2 skyrelis).

10. Duomenys išsaugomi C:/Work/Duomenys/3 kurso chemikai/metai/Liuminescencija kataloge, failo vardas – studento vardas, pavardė ir grupė. Pasitikriname, ar tikrai failas išsaugotas nurodytoje direktorijoje, kitu atveju reikės matavimą atlikti iš naujo!!!
11. Atspausdinamas atitinkantis reikalavimus (sugerties maksimumas intervale $0,7 \div 1$) sugerties spektras ir duodamas pasirašyti laborantui. Tai bus “originalus” grafikas, kurį būtinai reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu. Išsaugoti matavimo duomenys išsisiunčiami sau į elektroninį paštą, kad namuose būtų galima palyginti absorbcijos, emisijos ir sužadinimo spektrus tarpusavyje.
12. Baigus matavimą, sutvarkoma darbo vieta: išjungiamo programa, kiuvetės kruopščiai išplaunamos 2-propanoliu. **Pastaba:** jeigu toliau bus tęsiamas $[Ln(DPA)_3]^{3-}$ UV-Vis tyrimas, kiuvetės papildomai praplaunamos distiliuotu vandeniu, o jeigu bus matuojamas liuminescencijos tyrimas distiliuotu vandeniu praplauti nereikia.

2.1.2. $[Ln(DPA)_3]^{3-}$ UV-Vis absorbcijos tyrimas

Tyrimo trukmė: tirpalo paruošimas - 15-20 min; matavimas – 30-40 min.

Pasiruošimas matavimui:

Užrašomas susintetinto komplekso UV-Vis spektras (200-750 nm srityje). Tam pirmiausiai pasiruošiamas 20 ml matavimo kolboje $[Ln(DPA)_3]^{3-}$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}$) $1,5 \cdot 10^{-2}$ M koncentracijos **vandeninis** tirpalas (šį tirpalą vadinsime **pirminiu tirpalu**). Medžiaga sverama mažame svėrimo piltuvėlyje analizinėmis svarstyklėmis ir supilama į matavimo kolbą. Tuomet įpilama ~17 ml distiliuoto vandens ir mišinys patalpinamas į ultragarso vonelę. Nustatomas 600* režimas ir tirpalas veikiamas ultragarsu ne ilgiau nei 1000 sekundžių. Jeigu matoma, kad nuosėdos kolboje nusėdo ant dugno, tirpalą reikia supurtyti. Susidarius skaidriam tirpalui, matavimo kolba išimama iš ultragarso vonelės ir lašintuvu praskiedžiama iki atžymos. Jeigu, po 1000 sekundžių tirpalas yra neskaidrus, matavimo kolba išimama iš ultragarso vonelės, lašintuvu praskiedžiama iki atžymos ir tirpalas filtruojamas.

Matavimo eiga:

UV-Vis matavimui yra naudojamos fluorescencinio spektrometro kiuvetės (visos keturios sienelės skaidrios). Viso tyrimo metu privaloma dėvėti vienkartinės pirštines. Kiuvetės imamos už kiuvetės viršutinių kampų (briaunų). **Sienelių**, per kurias vyksta optinis matavimas, **liesti negalima**. Palietus sieneles, **matavimų atlikti korektiškai nebepavyks** ir būtina informuoti laborantus bei jas nuvalyti. Taip pat, spektrofotometro optinė celė (kurioje talpinami mėginiai) visą laiką turi būti laikoma uždaryta. Ji atidaroma tik įdedant/išimant mėginį.

Išsamus matavimo spektrometru eigos aprašymas yra prie prietaiso.

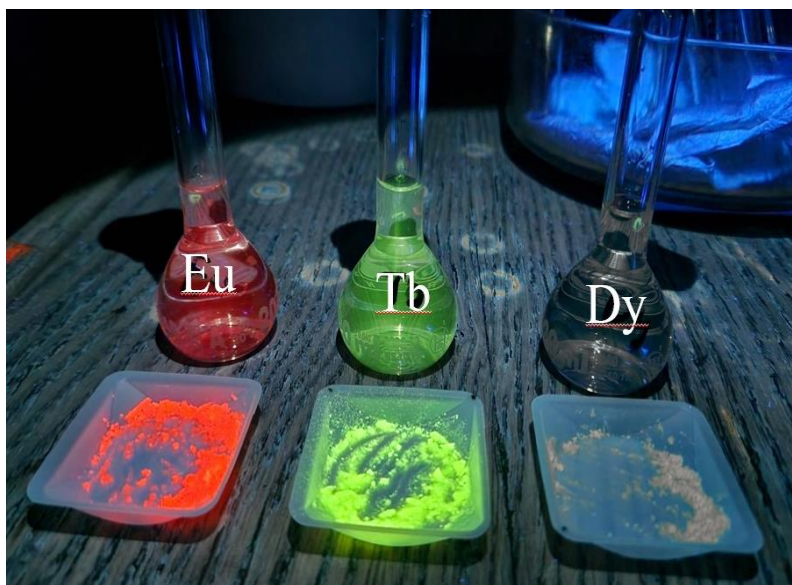
Pagrindiniai matavimo eigos žingsniai:

1. Jei spektrometras neįjungtas, jis įjungiamas ir jam leidžiama pašilti ~20 min.
2. Paleidžiama matavimo programa.
3. Matavimui yra pasirenkamas “Spektro užrašymas Liuminescencijos tyrimas” metodas.
4. Būtina atlikti “Autozero” procedūra: iš spektrometro išimamos visos kiuvetės, uždaromas spektrometro optinės celės dangtis ir programos lange paspaudžiama “Autozero”.
5. Būtina įsitikinti, kad kiuvetės yra tinkamos naudoti tyrimui: spektrometru užrašomas **vanduo–vanduo** absorbcijos spektras (tiek tiriamoji, tiek palyginamoji kiuvetė užpildoma **distiliuotu vandeniu**) 200-750 nm srityje. Jeigu gautajame spektre yra matoma netiesinė priklausomybė, kiuvetės yra netinkamos naudojimui. Tuomet jas pakeiskite arba išplaukite kiuvetes ir pakartokite procedūrą (esant reikalui, kreipkitės į laborantą).
6. Praplaunama tiriamoji kiuvetė: į kiuvetę įpilama apie ~0,5-1 ml tiriamojo tirpalo, ji praplaunama ir tirpalas išpilamas į atliekų stiklinę.
7. Tiriamoji kiuvetė užpildoma tiriamuoju tirpalu matavimui (~3-4 ml).
8. Užrašomas sugerties spektras. Gautojų spektro sugerties maksimumas turėtų būti $0,7 \pm 1$.
 - 8.1. Jeigu gautojo spektro sugerties maksimumas viršija 1, tuomet dalį pirminio tirpalo reikia praskiesti (nesunaudokite viso pirminio tirpalo, nes jo dar reikės 2.2. tyrimų dalyje). Pavyzdžiui, skiedžiant santykiu 1:1, į 25 ml stiklinėlę įpilame 3 ml pirminio tirpalo ir 3 ml distiliuoto vandens. Pagamins praskiestą tirpalą, jo tyrimą kartojame nuo matavimo eigos 6 žingsnio. Jeigu sugertis vis dar viršija 1, didiname skiedimo santykį. **Pastaba:** bendras pagaminto praskiesto tirpalo tūris turėtų būti ne mažesnis nei 6 ml.
 - 8.2. Jeigu gautojo spektro sugerties maksimumas nesiekia 0,7, tuomet reikia ruošti didesnės koncentracijos tirpalą. Tyrimą kartojame nuo matavimo eigos 6 žingsnio.
9. Nustatomas absorbcijos maksimumo bangos ilgis (λ_{Amax}). Šis parametras bus naudojamas liuminescencijos tyrime (2.2.2 skyrelis).
10. Duomenys išsaugomi C:/Work/Duomenys/3 kurso chemikai/metai/Liuminescencija kataloge, failo vardas – studento vardas, pavardė ir grupė. Pasitikriname, ar tikrai failas išsaugotas nurodytoje direktorijoje, kitu atveju reikės matavimą atlikti iš naujo!!!
11. Atspausdinamas atitinkantis reikalavimus (sugerties maksimumas intervale $0,7 \pm 1$) sugerties spektras ir duodamas pasirašyti laborantui. Tai bus “originalus“ grafikas, kurį būtinai reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu. Išsaugoti matavimo duomenys išsisiunčiami sau į elektroninį paštą, kad namuose būtų galima palyginti absorbcijos, emisijos ir sužadavimo spektrus tarpusavyje.
12. Baigus matavimą, sutvarkoma darbo vieta: išjungiama programa, kiuvetės kruopščiai išplaunamos vandeniu ir 2-propanoliu. **Pastaba:** jeigu toliau bus matuojamas $[Ln(DPA)_3]^{3-}$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}$) liuminescencijos tyrimas 2-propanoliu praplauti nereikia.

2.2. Kompleksinių junginių liuminescencijos tyrimai

2.2.1. Preliminarus liuminescencinių savybių tyrimas naudojant UV žibintuvėlį

Tyrimo trukmė: 5 – 10 min. Šio tyrimo metu bus reikalinga laboranto pagalba.



11 pav. $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) kompleksai apšviesti UV spinduliuote

Šiam tyrimui bus reikalingos susintetintos liuminescencinės medžiagos bei pagaminti jų **pirminiai** tirpalai. Tamsioje patalpoje apšvietus skirtingais UV žibintuvėliais ($\lambda \approx 365 \text{ nm}$ ar $\lambda \approx 395 \text{ nm}$) stebima liuminescencija. Palyginkite, kaip skiriasi tiriamųjų medžiagų liuminescencija nuo skirtingo UV žibintuvėlio bangos ilgio. Pasižymėkite, kokios spalvos švytėjimą stebite ir padarykite nuotraukas (jeigu tokios galimybės neturite, paprašykite laboranto). Padarytas nuotraukas pridėkite prie darbo aprašymo.

2.2.2. Kompleksinių junginių tirpalų fluorescencijos spektrų matavimas

Tyrimo trukmė: tirpalo paruošimas - 15-20 min; matavimas – 30-40 min.

Užrašomas susintetintų kompleksų sužadinimo ir emisijos spektrai. Tam pirmiausiai pasiruošiami praskiesti tirpalai iš pirminių tirpalų (žiūrėkite 2.1. skyrių):

- $[\text{Alq}_3]$ - 20 ml matavimo kolboje $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ tirpalas **2-propanolyje** (tiksliam tūrio paėmimui naudokite 1 ml pipetmaną - 1 priedas);
- $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ - 50 ml matavimo kolboje $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ tirpalas **vandenyje** (tiksliam tūrio paėmimui naudokite graduotą pipetę);
- $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$ - 50 ml matavimo kolboje $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ tirpalas **vandenyje** (tiksliam tūrio paėmimui naudokite graduotą pipetę);
- $[\text{Dy}(\text{DPA})_3]^{3-}$ - 50 ml matavimo kolboje $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ tirpalas **vandenyje** (tiksliam tūrio paėmimui naudokite graduotą pipetę).

Liuminescencijos spektrų matavimo principas:

Liuminescencijos emisijos ir sužadavimo spektrai užrašomi esant vienodiems spektrometro matavimo parametrams (*Gain, Ex. Slit, Em. Slit, Speed*).

Matavimo parametrai:

- Detektoriaus jautris (*Gain*) – *Low* – intensyvumas bus mažiausias, nes detektoriaus jautris yra mažas, *Medium* – vidutinis, *High* – didžiausias. Kuo didesnis detektoriaus jautris, tuo tikslesnis smailės bangos ilgio nustatymas, bet jei signalas per daug intensyvus, jis išeis iš skalės ir smailių maksimumų nustatyti nepavyks;
- Plyšiai (*Ex. Slit* ir *Em. Slit*) – kuo mažesnis plyšys, tuo mažesnis intensyvumas, didesnė matavimo skiriamoji geba ir tikslesnis smailės bangos ilgio nustatymas;
- Matavimo greitis (*Speed*) – kuo mažesnis matavimo greitis, tuo triukšmas yra mažesnis ir tikslesnis smailės bangos ilgio nustatymas. Derinant matavimo parametrus rekomenduojamas matavimo greitis yra 500 nm/min, tuo tarpu, užrašant galutinį spektrą, greitis turi būti 100 nm/min;
- Pradžios ir pabaigos spektro bangos ilgis (*Start* ir *End*) – dažniausiai matuojant emisijos spektrą, matavimo bangos ilgių intervalas (nuo *Start* iki *End*) yra pasirenkamas didesnių bangos ilgių ruože nei fiksuotas sužadavimo bangos ilgis, nes sužadavimo energija yra didesnė. Tuo tarpu, matuojant sužadavimo spektrą, matavimo bangos ilgių intervalas (nuo *Start* iki *End*) yra pasirenkamas mažesnių bangos ilgių ruože nei fiksuotas emisijos bangos ilgis, nes sužadinama vis skirtingais bangos ilgiais.

Liuminescencijos pagrindiniai matavimo etapai:

1. Pirmiausiai yra matuojamas pradinis emisijos spektras esant fiksuotam sužadavimo bangos ilgiui (*Ex. WL*). Fiksuotas sužadavimo bangos ilgis pradžioje prilyginamas anksčiau (2.1.1. ir 2.1.2. skyreliai) nustatytam sugerties spektro maksimumui ($\lambda_{Amax} = Ex. WL$). Nustatomas intensyviausios emisijos smailės bangos ilgis (λ_{Emax}).
2. Matuojamas sužadavimo spektras esant 1 etape nustatytam emisijos maksimumo bangos ilgiui (*Em. WL* = λ_{Emax}). Užrašius sužadavimo spektrą, nustatomas intensyviausios sužadavimo smailės bangos ilgis (λ_{Smax}).
3. Matuojamas patikslintas emisijos spektras esant nustatytam sužadavimo maksimumo bangos ilgiui (*Ex. WL* = λ_{Smax}) ir tiems patiems matavimo parametrams.

Matavimo eiga:

1. Liuminescencijos matavimas: 1) įjungiamas kompiuteris ir palaukiama kol jis pasikraus; 2) įjungiamas fluorescencinis spektrometras nuspaudus įjungimo/išjungimo mygtuką esantį

- prietaiso kairiojo šono tolimajame apatiniame kampe (palaukite mažiausiai 10 min prietaisai „iššils“); 3) kompiuteryje atidaroma „BLAquisition“ programa. **Pastaba:** jeigu per 5 min programa neįsijungia (neatsiranda matavimo schema), kreipkitės į laborantą.
- Liuminescencijos matavimams yra naudojama fluorescencinio spektrometro kiuvetė (viena iš absorbcijos tyrimui naudotų kiuvėčių). Viso tyrimo metu privaloma dėvėti vienkartinės pirštines. Kiuvetės imamos už kiuvetės viršutinių kampų (briaunų). **Sienelių**, kaip ir absorbcijos tyrimo metu, per kurias vyksta optinis matavimas, **liesti negalima**.
 - Stikline Pastero pipete komplekso tirpalas supilamas į kiuvetę ir atlenkus žydros spalvos gaubtą įstatoma į prietaisą.
 - Užrašomas pradinis emisijos spektras. Tam, priklausomai nuo tiriamojo tirpalo, programos apačioje esančioje įrankių juostoje tikrinama ar gerai įrašyti matavimo parametrai (12 pav. ir 1 lentelė). **Pastaba:** $Ex. WL = \lambda_{Amax}$.
 - Paspaudžiamas „Start Aquisition“ (Play mygtukas programos viršuje) ir pradedamas matavimas. Pasirodžius lentelei, užrašomas mėginio pavadinimas ir spaudžiama „Start“.
 - Pasibaigus matavimui ir pasirodžius lentelei spaudžiama „Stop“.
 - Jeigu intensyviausios smailės intensyvumas mažesnis nei 400 arba didesnis nei 900, tuomet koreguojami matavimo parametrai (*Gain, Ex. Slit, Em. Slit*) ir pakartotinai užrašomas pradinis emisijos spektras (priešingu atveju, matuojant sužadavimo spektrą, bus viršijama intensyvumo skalė ir nepavyks nustatyti intensyviausios smailės maksimumo bangos ilgio).

a) $[Alq_3]$	Scan type: Emission Ex. WL [nm]: * Ex. Slit [nm]: 3,0	Start [nm]: 400 Speed [nm/min]: 500 Em. Slit [nm]: 3,1	End [nm]: 700 Gain: Medium Auto Lamp: Off	
b) $[Eu(DPA)_3]^{3-}$	Scan type: Emission Ex. WL [nm]: * Ex. Slit [nm]: 3,0	Start [nm]: 400 Speed [nm/min]: 500 Em. Slit [nm]: 2,5	End [nm]: 750 Gain: Medium Auto Lamp: Off	
c) $[Tb(DPA)_3]^{3-}$	Scan type: Emission Ex. WL [nm]: * Ex. Slit [nm]: 5,0	Start [nm]: 400 Speed [nm/min]: 500 Em. Slit [nm]: 3,0	End [nm]: 700 Gain: Medium Auto Lamp: Off	
d) $[Dy(DPA)_3]^{3-}$	Scan type: Emission Ex. WL [nm]: * Ex. Slit [nm]: 3,0	Start [nm]: 400 Speed [nm/min]: 500 Em. Slit [nm]: 2,5	End [nm]: 750 Gain: Medium Auto Lamp: Off	

* Čia įrašomas absorbcijos maksimumo bangos ilgis (λ_{Amax})

12 pav. Pradinio emisijos spektro matavimo parametrai

1 lentelė. Liuminescencijos matavimo nustatymai skirtingiems kompleksams.

Kompleksinis junginys	Matavimo režimas (<i>Scan type</i>)	Fiksuotas bangos ilgis (<i>Ex. arba Em. WL</i>)	Pradžia (<i>Start [nm]</i>)	Pabaiga (<i>End [nm]</i>)
[Alq ₃]	Emission	λ_{Amax}	400	700
	Excitation	λ_{Emax}	200	500
[Eu(DPA) ₃] ³⁻	Emission	λ_{Amax}	400	750
	Excitation	λ_{Emax}	200	500
[Tb(DPA) ₃] ³⁻	Emission	λ_{Amax}	400	700
	Excitation	λ_{Emax}	200	500
[Dy(DPA) ₃] ³	Emission	λ_{Amax}	400	750
	Excitation	λ_{Emax}	200	500

8. Paspaudžiamas „*Start Aquisition*“ (*Play* mygtukas programos viršuje) ir pradedamas matavimas. Pasirodžius lentelei, užrašomas mėginio pavadinimas ir spaudžiama „*Start*“.
9. Pasibaigus matavimui ir pasirodžius lentelei spaudžiama „*Stop*“.
10. Jeigu intensyviausios smailės intensyvumas mažesnis nei 400 arba didesnis nei 900, tuomet koreguojami matavimo parametrai (*Gain, Ex. Slit, Em. Slit*) ir pakartotinai užrašomas pradinis emisijos spektras (priešingu atveju, matuojant sužadinimo spektrą, bus viršijama intensyvumo skalė ir nepavyks nustatyti intensyviausios smailės maksimumo bangos ilgio).
11. Sumažinamas matavimo greitis iki 100 nm/min ir užrašomas emisijos spektras.
12. Nustatomas intensyviausios smailės bangos ilgis (λ_{Emax}). Tam tikslui, padidinama reikalinga smailė ir su  nustatomas bangos ilgis. Pastaba: dešiniajame viršutiniame kampe rodoma y vertė, o reikalinga x vertė rodoma centrinėje x-ašies dalyje.
13. Nusistačius intensyviausios emisijos smailės bangos ilgį, esant tiems patiems matavimo parametrams (*Gain, Ex. Slit, Em. Slit*), užrašomas sužadinimo spektras. Apatinėje įrankių juostoje pakeičiamas ***Scan type*** į *Excitation*; ***Em. WL***, įrašoma nustatytas intensyviausios emisijos smailės bangos ilgis (λ_{Emax}); pakeičiamas matavimo ruožas (*Start* bei *End*) pagal 1 lentelėje pateiktus duomenis (*End* λ negali viršyti *Em. WL*) ir nustatomas matavimo greitis (*Speed*) - 500 nm/min. **Pastaba:** *Em. WL* = λ_{Emax} .
Pastaba: Jeigu intensyvumas viršija 1000, pakoreguojami matavimo parametrai (Gain, Ex. Slit, Em. Slit), pavyzdžiui, mažinami plyšiai (Em. Slit ir/ar Ex. Slit), ir kartojama nuo 4 matavimo eigos žingsnio.
14. Sumažinamas matavimo greitis iki 100 nm/min ir dar kartą užrašomas sužadinimo spektras. Nustatomas intensyviausios sužadinimo smailės maksimumo bangos ilgis λ_{Smax} (žiūrėti 9 žingsnį).

15. Jeigu $\lambda_{Amax} \neq \lambda_{Smax}$, užrašomas patikslintas emisijos spektras (detektoriaus jautrumo bei plyšių nustatymai paliekami tokie pat, kaip rašant sužadinimo spektrą). Tam, apatinėje įrankių juostoje pakeičiamas **Scan type** į *Emission*; **Ex. WL**, įrašoma nustatytas intensyviausios sužadinimo smailės maksimumo bangos ilgis; pakeičiamas matavimo ruožas (*Start* bei *End*) pagal 1 lentelėje pateiktus duomenis ir nustatomas matavimo greitis (*Speed*) - 100 nm/min. **Pastaba:** Ex. WL = λ_{Smax} . Nustatomas intensyviausios emisijos smailės maksimumo bangos ilgis λ_{Elmax} (žiūrėti 9 žingsnį).

16. Duomenys išsaugomi dviem etapais:

16.1. Projektas išsaugomas paspaudus viršutiniame dešiniajame programos kampe ant



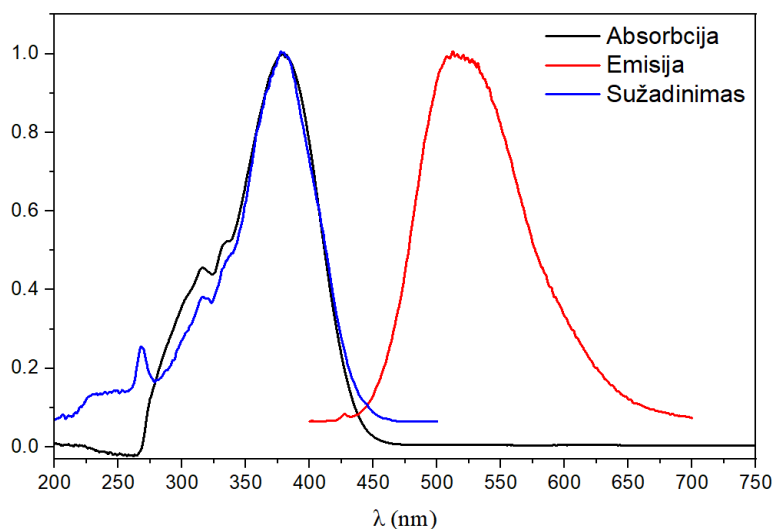
piktogramos. Duomenys saugomi direktorijoje C:\Users\Studentai\Desktop\<Metai> studentu darbai.

16.2. Kiekvienas matuotas spektras išsaugomas atskirai (būtina išsaugoti emisijos, sužadinimo ir patikslintą emisijos spektrus matuotus 100 nm/min greičiu). Tam, programos viršutiniame kairiajame kampe spaudžiama File → *Save Data* → save as type → ascii.txt → save. Duomenys saugomi direktorijoje C:\Users\Studentai\Desktop\<Metai> studentu darbai.

17. Pabaigus matavimus ir išsisaugojus duomenis, išjungiama programa, prietaisas ir kompiuteris.

Išsaugoti matavimo duomenys išsisiunčiami sau į elektroninį pašta ir gretimame kompiuteryje (prie kurio prijungtas spausdintuvas) atsidaromi su Excel arba Origin programa. Atsispausdinami emisijos (patikslintos) ir sužadinimo spektrų paveikslai, ir duodami pasirašyti laborantui. Tai bus “originalūs” grafikai, kuriuos būtinai reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu.

Išsaugoti matavimo duomenys reikalingi ir tam, kad namuose būtų galima lantanoidinių kompleksų atveju sužymėti elektronų energetinius šuolius (termų simbolius) ties atitinkamomis emisijos smailėmis ir padaryti normuotą visų trijų spektrų (absorbcijos, emisijos ir sužadinimo) grafiką (13 pav.) bei juos palyginti tarpusavyje.



13 pav. Absorbcijos, emisijos ir sužadinimo spektrai

3. Reikalavimai, kurie yra keliami šio darbo metu gautiems rezultatams

Susintetinti $[\text{Alq}_3]$ ir $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) medžiagas pasižyminčias liuminescencinėmis savybėmis.

4. Klausimai darbo gynimui

Absorbcija, jos matavimo principai;

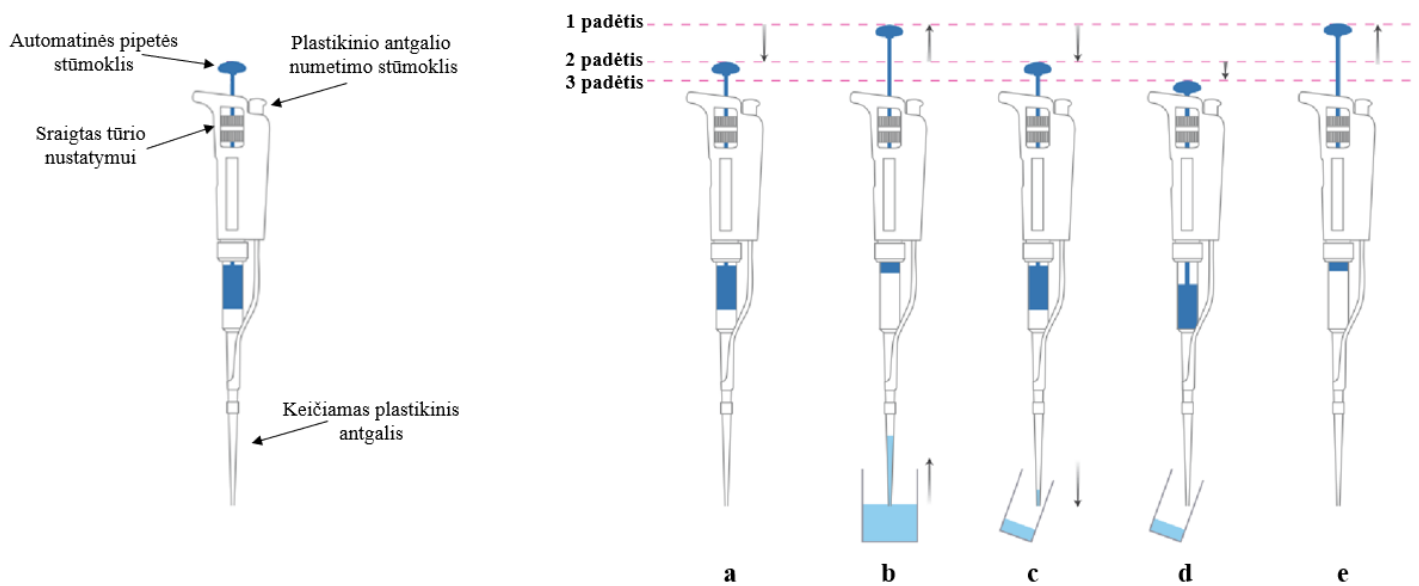
Liuminescencija, jos matavimo principai;

Termai, jų simbolika.

5. Literatūra

1. Liu Q., Wang S., „*Preparation of Two Luminescent Complexes: Al^{III} (8-hydroxyquinolinolato) $_3$ and Eu^{III} (thenoyltrifluoroacetato) $_3$ (1,10-phenanthroline)*“, Journal of Chemical Education (2003) **80**, 1474-1475.
2. Blasse G., Grabmaier B.C., „*Luminescent materials*“ Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1994) ISBN: 978-3-642-79017-1.

1 priedas: Naudojimosi automatine pipete instrukcija

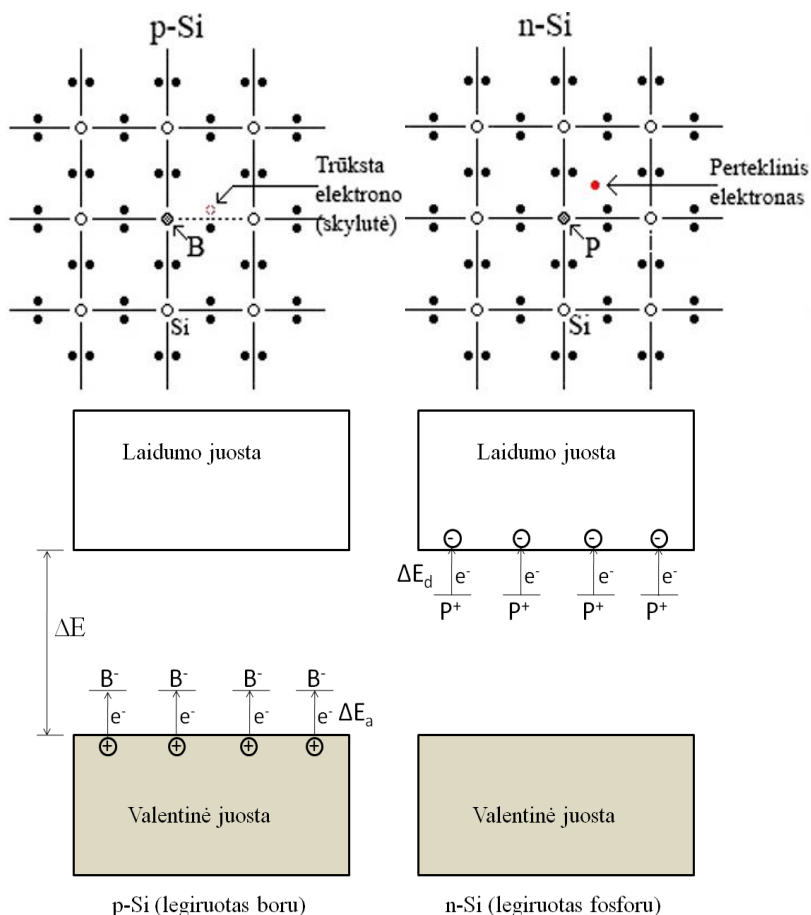


1. Sukant sraigatą tūrio nustatymui, nustatomas norimas paimti tūris.
2. Ant automatinės pipetės galo užmaunamas vienkartinis plastikinis antgalis, kuris yra plastikinėje dėžutėje stalčiuje. **Pastaba:** antgalio galo pirštais liesti negalima.
3. **Tirpalo paėmimas.** Automatinis pipetės stūmoklis turi dvi padėtis (2 ir 3). Laikant automatinę pipetę vertikaliai, stūmoklis nuspaudžiamas iki pirmo pasipriešinimo (2 padėtis, *a paveikslas*). Tuomet, prilaikant nykščiu tokią stūmoklio padėtį, antgalis įmerkiamas į tirpalą. Po truputį atleidžiamas stūmoklis, kad tirpalas lėtai būtų įtraukiamas į plastikinį antgalį (*b paveikslas*). Palaukiama kelias sekundes ir antgalis ištraukiamas antgalį iš tirpalo. **Pastaba:** stūmoklio negalima atleisti per greitai, nes tokiu būdu, bus įtrauktas oras – paimtas tūris bus netikslus ir automatinė pipetė bus užteršta tirpalu.
4. **Tirpalo išpylimas.** 10-15° kampu antgalis prigludžiamas prie indo sienelės (*c paveikslas*), į kurį norima išpilti tirpalą. Stūmoklis nuspaudžiamas iki 2 padėties ir palaukiama kelias sekundes. Tuomet stūmoklis nuspaudžiamas iki antrojo pasipriešinimo (3 padėtis) tam, kad iš antgalio būtų pašalintas visas tirpalas (*d paveikslas*). Laikant nuspaustą stūmoklį iki galo, automatinė pipetė išimama iš indo ir tik tuomet atleidžiamas stūmoklis (*e paveikslas*).
5. **Antgalio nuėmimas.** Automatinę pipetę su panaudotu antgaliu padėti į horizontalią padėtį (pvz. ant stalo) **draudžiama**. Plastikinis antgalis nuimamas paspaudus plastikinio antgalio nuėmimo stūmoklį ir išmetamas. Tuomet, automatinę pipetę jau galima padėti į stalčių.

15. Saulės elementas dažais jautrinto titano dioksido pagrindu

Įvadas

Saulės elementas (*angl. solar cell, photovoltaic cell*) yra įrenginys, kuris verčia saulės energiją į elektros energiją. Šiuo metu plačiai naudojami saulės elementai yra pagaminti iš didelio paviršiaus p-n jungčių (sandūrų) suformuotų silicio puslaidininkyje. P-tipo puslaidininkis gaunamas, legiruoiant silicį elemento atomais su mažesniu valentinių elektronų skaičiumi (B, Al, ir pan.). Jie sukuria akceptorinius energijos lygmenis silicio energetinių juostų struktūroje (draustinių energijų juostoje). Pakanka nedidelės terminės energijos (ΔE_a), kad elektronai iš valentinės juostos būtų sužadinti į akceptorinius lygmenis (1 pav.). Dėl to, boro atomai virsta B^- jonais, o valentinėje juostoje lieka nesukompensuotas teigiamas krūvis, susidaro skylutė – teigiamo krūvio kvazidalelė (1 pav.). Tokiame silicyje laisvieji krūvininkai, galintys pernešti krūvį, yra skylutės. N-tipo puslaidininkis gaunamas, kai silicis legiruojamas elemento atomais su didesniu valentinių elektronų skaičiumi (P, As, pan.). Jie draustinių energijų juostoje, arti laidumo juostos, sukuria donorinius lygmenis. Pakanka nedidelės terminės energijos (ΔE_d), kad elektronai iš donorinių lygmenų būtų sužadinti į laidumo juostą. Netekę elektrono, fosforo atomai virsta P^+ jonais. Tokiame silicyje laisvieji krūvininkai yra elektronai laidumo juostoje.



1 pav. p-Si (legiruoto B) ir n-Si (legiruoto P) kristalo struktūra ir energetinių juostų diagrama. ΔE – draustinių energijų juostos plotis; ΔE_a – akceptorinių lygmenų sužadavimo energija; ΔE_d – donorinių lygmenų sužadavimo energija

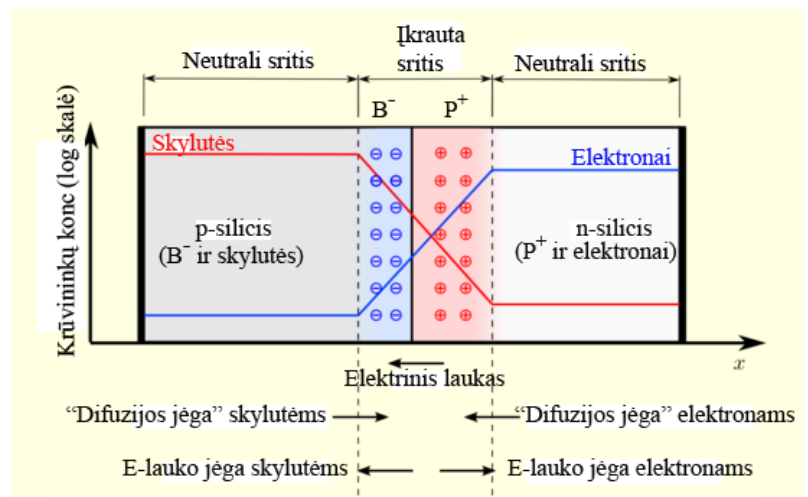
Gryname silicyje, jo valentiniai elektronai, išsidėstę valentinėje energetinėje juostoje (Si-Si jungtyse), sužadunami tiesiai į laidumo juostą.

Tokiu atveju, valentinėje juostoje susidaręs elektrono trūkumas vadinamas skylute. Tokiam perėjimui reikalinga didesnė terminė energija (ΔE), todėl kambario temperatūroje laisvų krūvininkų koncentracija gryname silicyje yra nedidelė, nedidelis ir jo elektros laidumas, lyginant su p- ir n-tipo siliciu.

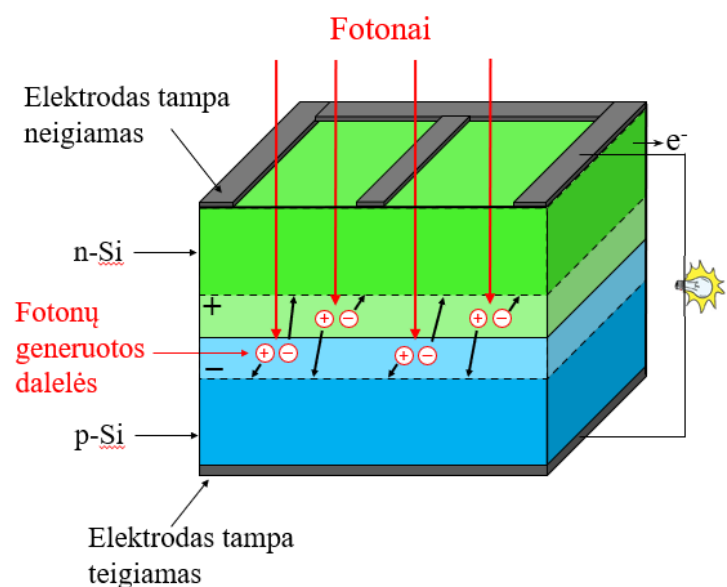
Sudarius kontaktą tarp p ir n-tipo Si, susiformuoja p-n sandūra, kurioje atsiranda įdomūs ir praktinį pritaikymą randantys reiškiniai (2 pav.). Iš n-tipo Si, turinčio didelę laisvų elektronų koncentraciją, dėl koncentracijos skirtumo, elektronai spontaniškai difunduoja per sandūrą į p-tipo Si, turintį didelę skylių koncentraciją. Skylių difuzija iš p-tipo Si vyksta analogiškai priešinga kryptimi. Sandūroje susitikę elektronai ir skylutės rekombinuoja (laisvi krūvininkai išnyksta). Dėl to, n-tipo Si

srityje šalia p-n sandūros lieka nesukompensuoti teigiami krūviai (P^+ jonai), o p-tipo Si šalia sandūros – nesukompensuoti neigiami krūviai (B^- jonai). Susidarius krūviams priešingose sandūros pusėse, atsiranda elektrinis laukas (įtampa), kurio jėga veikia priešinga kryptimi, t. y., stabdo elektronų ir skylių difuziją per sandūrą ir skatina jų judėjimą priešinga difuzijai kryptimi. Nusistovi dinaminė pusiausvyra. Sandūroje atsiradusio elektrinio lauko įtampa pusiausvyros sąlygomis vadinama p-n sandūros įtampa. Ši įtampa priklauso nuo puslaidininkio draustinės juostos pločio. Pavyzdžiui, Si puslaidininkio p-n sandūros slenkstinė įtampa yra 0,6-0,7 V. Susidariusioje siauroje srityje abipus p-n sandūros nebėra laisvųjų krūvininkų, ji yra nelaidi ir vadinama nuskurdinta sritimi (*angl. depletion zone*).

Saulės elemente, p-Si ir n-Si paviršiai padengiami metaliniais kontaktais, kurie prijungiami prie išorinės apkrovos (elektros lemputės, elektros motoro). 3 paveiksle pateikta supaprastinta schema, kurioje pavaizduoti procesai vykstantys p-n sandūroje apšviečiant elementą saulės šviesa. Fotonai, turintys didesnę energiją, negu puslaidininkio draustinių energijų juostos plotis ($\Delta E \sim 1,1$ eV), arba jai lygią, sužadina elektronus iš valentinės į laidumo juostą abiejose sandūros pusėse (ir p-Si, ir n-Si). Tik nuskurdintoje sandūros srityje susidarę elektronai ir skylutės nerekombinuoja, o išsiskaido elektriniame lauke, didindami laisvų krūvininkų - skylių ir elektronų, koncentraciją. Atsirandant papildomiems laisviesiems



2 pav. Si p-n sandūra terminėje pusiausvyroje. Krūvininkais nuskurdinta sritis abipus sandūros pažymėta šviesiai mėlyna (teigiamai įkrauta sritis) ir raudona (neigiamai įkrauta sritis) spalvomis. Rodyklėmis parodytos kryptys, kuriomis elektronus ir skylutes veikia elektrosstatinė ir difuzijos jėgos sandūroje.



3 pav. Elektros srovės generavimo saulės elemente schema.

krūvininkams (elektronams laidumo juostoje ir skylutėms valentinėje juostoje) suardoma nusistovėjusi terminė laisvųjų krūvininkų pusiausvyra p-n sandūroje. Sandūros srityje susidarę laisvi krūvininkai sandūros elektrinio lauko yra išskiriami, t. y., elektronai pernešami per p-n sandūrą į n-tipo Si, o skylutės į p-tipo Si. Pertekliniai elektronai n-tipo silicyje, veikiami susidariusio elektrinio lauko, metaliniu elektrodu juda išorine grandine per apkrovą iki metalo-p-Si kontakto. Pasiekę p-tipo Si, elektronai susitinka su priešinga kryptimi judančiomis skylutėmis ir rekombinuoja, tokiu būdu susidaro uždara grandinė. Taip saulės elementai gamina pastovią elektros srovę. Srovė generuojama ir teka tol, kol elementas apšviečiamas.

Saulės elementai į elektros energiją konvertuoja tik nedidelę dalį saulės šviesos energijos. Vienas elementas sukuria labai nedidelę įtampą ($0,5 \div 0,6$ V), todėl elementai paprastai jungiami į baterijas. Saulės spinduliuotė yra sudaryta iš įvairios energijos (bangos ilgio) fotonų. Ji gali būti atspindėta, praeiti per saulės elementą arba būti absorbuota. Paprastai prasiskverbti gali tik žemesnės energijos fotonai ($< \Delta E_{Si}$). Dalis fotonų atspindima Si paviršiaus. Atspindžiui sumažinti naudojami antireflekciniai sluoksniai. Absorbuojami fotonai, turintys energiją $\geq \Delta E_{Si}$, sužadina Si elektronus iš valentinės į laidumo juostą ir taip generuoja krūvininkus. Jei absorbuoto fotono energija didesnė už ΔE_{Si} , elektrono sužadinimui panaudojama tik dalis fotono energijos, kita energijos dalis virsta šiluma. Kadangi saulės spektre yra tik nedidelė dalis fotonų, kurių energija lygi ar šiek tiek didesnė už ΔE_{Si} , tik ta dalis šviesos energijos gali būti paverčiama elektra. Silicio saulės elementuose tik apie 6-15 % saulės šviesos energijos konvertuojama į elektrinę, priklausomai nuo p-n jungtims panaudoto Si formos (monokristalinis Si, polikristalinis Si, ploni sluoksniai) ir elemento konstrukcijos. Saulės elementų gamyboje vis dar dominuoja silicis, tačiau tiriamos (ir jau naudojamos) ir kitos medžiagos, siekiant padidinti energijos konversijos laipsnį saulės elemente. Pavyzdžiui, vietoje silicio jau naudojamos ir kitų puslaidininkinių medžiagų (CdTe, CuInSe₂, CuGaSe₂, CuIn_xGa_(1-x)Se₂) p-n sandūros plonų sluoksnių formoje. Šios medžiagos turi kitokias, negu Si, ΔE reikšmes, tad absorbuoja kitokios energijos fotonus. Tokie plonasluoksniai elementai yra pigesni, bet jų konversijos efektyvumas kol kas dar mažesnis už silicio elementų. Padidintu efektyvumu pasižymi daugiasluoksniai saulės elementai. Jie sudaryti iš daug skirtingų puslaidininkinių plonų sluoksnių. Pavyzdžiui, trigubos p-n sandūros elementai pagaminti iš trijų skirtingų puslaidininkinių – GaAs, Ge, GaInP₂, kurių kiekvienas sudaro po du sluoksnius (p ir n tipo). Kiekvieno sluoksnio puslaidininkis turi jam charakteringą ΔE reikšmę, todėl toks sudėtinis saulės elementas gali absorbuoti fotonus platesniame energijų spektro intervale, t. y., konvertuoti į elektrinę energiją didesnę saulės spinduliuotės energijos dalį. Laboratorijos sąlygomis šiuose elementuose pasiektas konversijos rekordas yra virš 40 %. Jų gamyba brangi, tad jie kol kas naudojami tik kosminių tyrimų įrangoje.

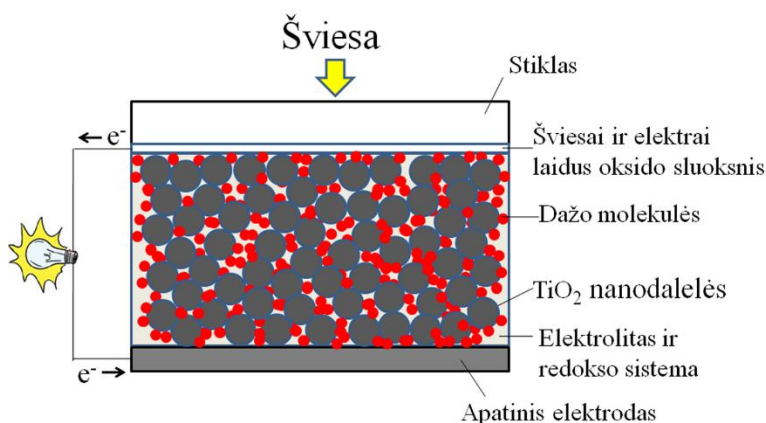
Šiuo metu, saulės elementų tyrimai jau pereina į nanotechnologijų sritį. Intensyviai pradėti tirti elementai nanotaškų (*angl. nanodots*) pagrindu. Tai kvantinės nanostruktūros, pavyzdžiui, anglies nanovamzdeliai, indžio fosfido nanovielos ar kitų medžiagų nanodalelės, įterptos į polimerinę ar porėtą

metalo oksido matricą. Keičiant nanotaškų dydį, galima keisti ΔE ir absorbuojamų fotonų energiją. Nors šie tyrimai yra dar tik pradinėje stadijoje, laboratorijose buvo pasiektas 42 % konversijos efektyvumas.

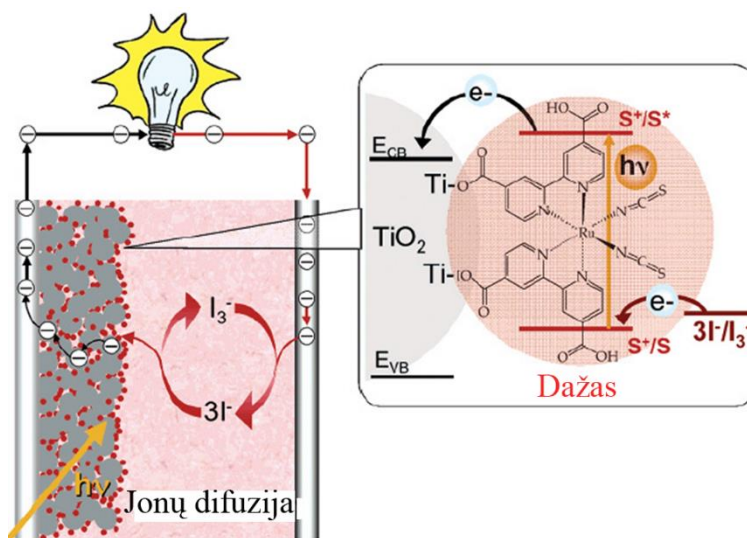
Šiuo metu, yra vystoma daug naujų technologinių saulės elementų tyrimų sričių, siekiant padidinti jų energijos konversijos efektyvumą ir sumažinti kainą. Viena iš krypčių, susijusi su šiuo laboratoriniu darbu, yra dažais jautrinti (*angl. day-sensibilized*) saulės elementai, kuriuose šviesą sugeriančios medžiagos vaidmenį atlieka organiniai dažai. Tai fotoelektrocheminė sistema, priskiriama plonų sluoksnių saulės elementų grupei, kurios veikimas nėra pagrįstas p-n sandūra, kaip silicyje. Silicio saulės elementuose krūvių atskyrimas ir judėjimas vyksta dėka elemente susidariusio elektrostatinio lauko įtampos. Dažais jautrintuose elementuose dominuojantis krūvininkų (elektronų) judėjimo būdas yra jų difuzija dėl skirtingos koncentracijos. Siliciui būdingos dvi funkcijos dažais jautrintuose elementuose yra atskirtos. Juose esantis puslaidininkis panaudojamas tik krūvių transportui, o fotoelektronai sukuriama fotojautriame dažė jį apšvietus. Krūviai atsiskiria sąlyčio paviršiuose tarp dažo, puslaidininkio ir elektrolito.

Dažais jautrinto saulės elemento sandara pavaizduota 4 paveiksle. Norint pasiekti didelę šviesos absorbciją ir elemento efektyvumą, dažo molekulės turi būti paskirstytos kuo didesniame paviršiaus plote

(gana storame absorbuojančiame sluoksnyje), t. y., didelio paviršiaus ploto 3D matricoje. Tam panaudojamos ~10 nm dydžio puslaidininkio TiO_2 nanodalelės. Elemento viršutiniu elektrodu naudojama stiklo plokštelė su jos apačioje padengtu šviesai ir elektrai laidžiu oksido sluoksniu (pvz., SnO_2). Laidaus oksido sluoksnis padengiamas TiO_2 nanodalelių sluoksniu, kuris turi labai porėtą, didelį paviršiaus plotą. Taip paruošta stiklo plokštelė pamerkiama į fotojautraus dažo tirpalą. Tam dažniausiai naudojami rutenio-polipiridininiai dažai. Šiame darbe naudojamos sultys turi antocianino, betalaino ar kitokio natūralaus dažo. TiO_2 nanodalelės absorbuoja dažo molekules iš sulčių, nes paviršiuje esantys Ti atomai sudaro kompleksus su natūraliais dažais. Mirkant TiO_2 sluoksnį, ant nanodalelių



4 pav. Dažais jautrinto saulės elemento sandara.



5 pav. Dažais jautrinti saulės elemento veikimo principas. Dažas (raudonas): $\text{cis-RuL}_2(\text{NCS})_2$, kur $\text{L} = 2,2'$ -bipiridil-4,4'-dikarboksilinė rūgštis.

paviršiaus lieka plonas dažo molekulių sluoksnis, kovalentiniais ryšiais susijungusių su TiO_2 paviršiumi. Tada prie TiO_2 sluoksnio prispaudžiamas kitas elektrodas - platinos plokštelė arba laidžiu sluoksniu padengta kita stiklo plokštelė. Tarpas tarp elektrodų prisotinamas elektrolito tirpalu, kuris turi jodido ir trijodido jonų ($3\text{I}^-/\text{I}_3^-$ redokso pora).

Dažais jautrinto saulės elemento veikimo principas pateiktas 5 paveiksle. Saulės šviesa patenka į elementą per viršutinę stiklo plokštelę ir šviesai laidų elektrodą. Pats titano dioksidas absorbuoja nedaug šviesos ir tik UV srityje. Dažo molekulės absorbuoja matomos šviesos spektro fotonus, o sužadintas dažo elektronas "injektuojamas" į TiO_2 laidumo juostą ir juda per TiO_2 sluoksnį, dėl elektronų koncentracijos skirtumo, iki šviesai laidaus viršutinio elektrodo. Dažo molekulė taip netenka elektrono – oksiduojasi, tad jei jo praradimas nebus kompensuotas, molekulė suirtų. Oksiduota dažo molekulė redukuojama jodido jonais, taip atgaudama prarastą elektroną, kuris vėl galės būti sužadintas šviesa. Jodido jonai, redukuodami dažą, patys oksiduojasi iki trijodido jonų. Šis redokso procesas vyksta taip greitai, kad sužadintas dažo elektronas nespėja rekombinuoti. Dažo atiduoti fotoelektronai, per TiO_2 sluoksnį juda prie viršutinio elektrodo ir toliau keliauja išorine grandine per apkrovą iki apatinio elektrodo. Per jį į sistemą įvesti elektronai atiduodami prie elektrodo difundavusiems I_3^- jonams, kurie, anglies suodžių katalizuojami, redukuojasi iki I^- jonų. Taip susidaro uždaras fotoelektrocheminis ciklas, kuriame, šviesos poveikyje, gaminama elektros srovė.

Dažais jautrintas TiO_2 sluoksnis absorbuoja tik dalį matomos šviesos fotonų, kurių energija priklauso nuo dažo šviesos absorbcijos maksimumo padėties spektre. Lyginant su Si, naudojami dažai absorbuoja mažiau raudonos šviesos, vadinasi, tokiam elemente mažesnė matomos šviesos fotonų dalis panaudojama srovei gaminti. Tradiciniai Si saulės elementai duoda ~ 0,6 V įtampą ir ~35 mA/cm² srovę, o dažais jautrinti saulės elementai duoda 0,6-0,7 V įtampą ir ~ 20 mA/cm² srovę (konversijos laipsnis apie 11 %).

Dažais jautrinti saulės elementai laikomi labai perspektyviais, todėl labai plačiai tiriami. Pagrindinis jų privalumas – jiems gaminti gali būti panaudotos pigios medžiagos ir pigi gamybos technologija. Nepaisant vis dar santykinai mažesnio elektros energijos gaminimo efektyvumo, numatoma, kad dėl kainos/efektyvumo santykio, dažais jautrinti saulės elementai artimiausioje ateityje sudarys konkurenciją tradiciniams silicio elementams.

Šio darbo tikslas – pagaminti dažais jautrinto TiO_2 saulės elementą ir nustatyti jo charakteristikas.

Darbo aprašymas

1. Saulės elemento gaminimas

Saulės elementas gaminamas naudojant du padėklus – dvi stiklo plokšteles (~2,5 cm × 2,5 cm) padengtas elektrai laidaus ir šviesai pralaidaus oksido (TCO-Transparent conducting oxide) sluoksniu. Pavyzdžiui, Sn^{4+} legiruoto indžio oksido (Sn: In_2O_3) arba F^- legiruoto alavo oksido (F: SnO_2) sluoksniais.

Paimami du stiklo padėklai su padengtu laidžiu sluoksniu ir nuriebalinami indu plovikliu. Po to, jie gerai nuplaunami paprastu vandeniu, distiliuotu vandeniu ir etanolu. Nuplauti ir švarūs stikliukai, padedami ant švaraus popierinio rankšluosčio ir leidžiama jiems nudžiūti. Multimetru nustatoma laidži stiklo plokštelės pusė ir išmatuojama jos elektrinė varža. Varža matuojama švelniai priliečiant multimetromatavimo kontaktus priešinguose plokštelės kampuose. Išmatuota varža neturi viršyti 100 Ω .

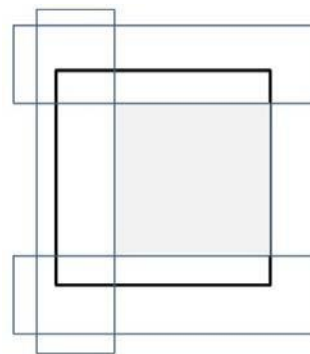
1.1. Dažais jautrinto TiO₂ nanodalelių sluoksnio gaminimas

Aktyvus saulės spinduliuotei TiO₂ nanodalelių sluoksnis formuojamas ant vieno iš nuplautų padėklų. Tokio sluoksnio gaminimas susideda iš dviejų etapų.

1.1.1. TiO₂ sluoksnio suformavimas

TiO₂ sluoksnis suformuojamas ant stiklo padėklo užtepimo būdu.

Plokštelė, laidžia pusė į viršų, padedama ant apverstos stiklinės Petri lėkštelės dugno. Ant plokštelės trijų kraštų, užklijuojamos to paties storio lipnios plėvelės juostelės (6 pav.). Užklijuotų kraštų plotis turi būti apytikriai po 3 mm dviejuose priešinguose kraštuose, o trečias kraštas – apie 5-6 mm (skirtas kontaktams saulės elemento charakteristikų matavimui). Juostelės priklįjuoja plokštelę ir prie Petri lėkštelės.



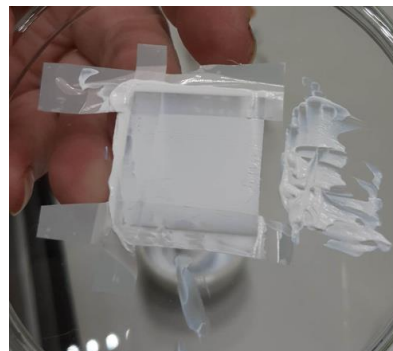
6 pav. Juostelių užklijavimo schema.

Atsveriami 0,50 g nanokristalinio TiO₂ miltelių, suberiama į mažą porcelianinę grūstuvę ir stikline Pastero pipete įlašinama ~25-30 lašų labai praskiestos acto rūgšties (1:1000). Mišinys gerai sutrinamas. Tada plastikine Pastero pipete pridedamas 1 lašas skaidraus indų ploviklio ir vėl gerai išmaišoma trinant ir prie grūstuvėlio prikibusią pastą vis nugramdant mentele ir grąžinant į grūstuvę. Turi būti gaunama klampi vienalytė koloidinė suspensija (7 pav.). Jei gautos suspensijos konsistencija per tiršta tepimui, ją galima praskiesti papildomai įlašinant 2-3 lašus praskiestos acto rūgšties ir vėl gerai išmaišyti.



7 pav. TiO₂ pasta.

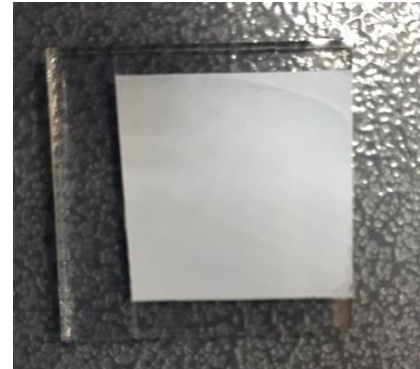
Dalis paruoštos TiO₂ suspensijos metaline mentele perkeliama ant stiklo plokštelės (tarp užklijuotų lipnių juostelių). Braukiant su mentele suspensija (kartu mentelę spaudžiant prie juostelių) tolygiai paskleidžiama po visą neužklijuotą paviršių. Jei nepavyko, braukiama iš naujo. Galima suspensiją braukti daug kartų, kol gaunamas tolygus plonas sluoksnis. Jeigu suspensija pradeda džiuoti ir nebeišgina jos tolygiai paskirstyti, tada sluoksnis nuplaunamas, o suspensija praskiedžiama 1-2 lašais praskiestos acto rūgšties ir tepimas kartojamas iš naujo. Sluoksnio storis turi apytiksliai atitikti užklijuotų lipnių



8 pav. TiO₂ sluoksnis.

juostelių (apie ~40-60 µm) storį. Užteptas sluoksnis turi būti tolygus, be skylių ar tarpelių (8 pav.). Užtepto TiO₂ nanodalelių sluoksnio kokybė lemia saulės elemento kokybę, todėl **būtina parodyti suformuotą sluoksnį dėstytojui ar laborantui, ir tęsti darbą tik gavus jų leidimą.**

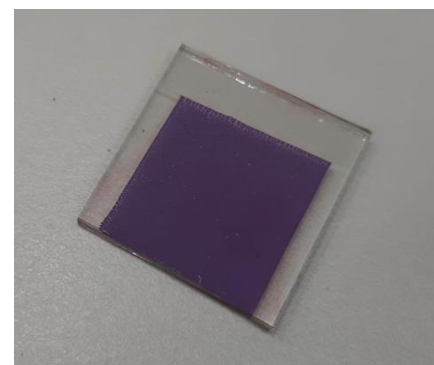
Stengiantis nepažeisti užtepto TiO₂ sluoksnio, atsargiai nuimamos lipnios plėvelės juostelės. Stikliukas su padengtu sluoksniu kaitinamas virš dujinio degiklio padėjus jį TiO₂ sluoksniu į viršų ant keraminės plokštelės krašto. Padėklas kaitinamas palaipsniui, kad nuo staigaus temperatūros kėlimo, nesuskilinėtų TiO₂ sluoksnis. Tam tikslui, jis palaipsniui (~per 2-3 min) stumiamas nuo krašto į karščiausią zoną keraminio padėklo centre ir paliekamas kaisti ~15 min. (temperatūra centre yra ~450-500 °C). Kaitinant pradžioje išdega organiniai priedai ir sluoksnis paruduoja, vėliau išbąla – gaunamas baltas TiO₂ sluoksnis (9 pav.). Išjungiamas dujų degiklis ir padėklas su TiO₂ sluoksniu paliekamas ataušti.



9 pav. Išdžiovintas TiO₂ sluoksnis.

1.1.2. TiO₂ sluoksnio jautrinimas dažų.

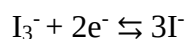
TiO₂ sluoksnio jautrinimui skirtos sultys (**klauskite dėstytojo, kurias sultis naudoti**) perpilamos į mažą Petri lėkštelę. Į jas pamerkiama stiklo plokštelė su iškaitintu ir ataušintu TiO₂ sluoksniu – TiO₂ sluoksniu į viršų – ir laikoma ~30 min. Praėjus laikui TiO₂ sluoksnio spalva pasikeičia (10 pav.). Plokštelė ištraukiama iš sulčių, švelniai apiplaunama nedideliu kiekiu vandens ir etanolio (etanolis išplauna vandenį iš porėto TiO₂ sluoksnio). Sluoksnis atsargiai nusausinamas popieriniu rankšluosčiu, po to, dar trumpai ~2-5 min. džiovinamas šiltu oru srautu, pavyzdžiui, plaukų džiovintuvu.



10 pav. TiO₂ sluoksnis jautrintas dažais.

1.2. Stiklo plokštelės padengimas anglies suodžiais (grafitu).

Ant kito nuplauto padėklo, dengiamas anglies suodžių ar grafito sluoksnis, kuris veikia kaip katalizatorius ir aktyvuoja I₃⁻ redukcijos į I⁻ reakciją:



Šiame darbe laidus paviršius gali būti padengiamas dviem metodais (klauskite dėstytojo):

a) Padengimas suodžiais žvakės liepsnoje. Uždegama žvakė ir plokštelė (laidžiu sluoksniu į apačią) greitai braukoma per liepsnos vidurinę dalį (11 pav.), kol plokštelės paviršius tolygiai padengiamas nestoru suodžių sluoksniu (ne juodas, o pilkas, dar permatomas sluoksnis). Tada, plokštelės kraštai iš trijų



11 pav. Stiklo plokštelės laidaus sluoksnio padengimas suodžiais



12 pav. Stikliukas padengtas suodžiu sluoksniu.

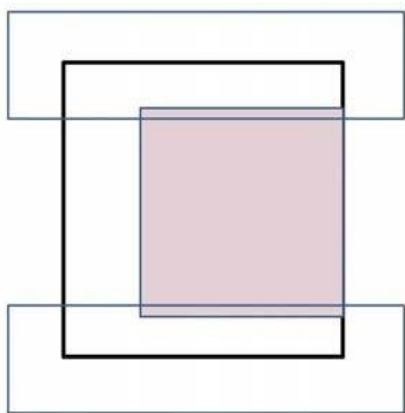
pusių nuvalomi vatos krapštuku nuo suodžių, suformuojant apytiksliai tokio pat pločio tris nepadengtus kraštus, kaip ir pirmojoje plokštelėje (6 ir 12 pav.).

b) Padengimas grafitiniu pieštuku. Ant plokštelės trijų kraštų, užklijuojamos to paties storio lipnios plėvelės juostelės (6 pav.). Užklijuotų kraštų plotis turi būti apytikriai po 3 mm dviejuose priešinguose kraštuose, o trečias kraštas – apie 5-6 mm (skirtas kontaktams saulės elemento charakteristikų matavimui). Tuomet, grafitiniu pieštuku švelniai braukiant padengiamas (užpiešiamas) visas neuždengtas stikliuko plotas. Stengiantis nepažeisti padengto grafito sluoksnio, atsargiai nuplėšiamos lipnios plėvelės juostelės.

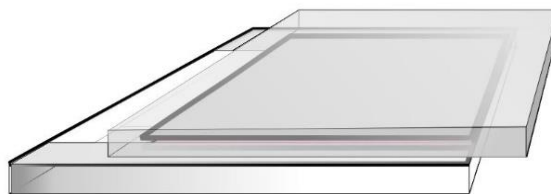
1.3. Saulės elemento surinkimas.

Plokštelės, turinčios dažų jautrintą TiO_2 sluoksnį, du nepadengti priešingi kraštai užklijuojami lipnia juoste taip, kad ji apie 1-2 mm uždengtų ir TiO_2 sluoksnio dalį (13a pav.). Žirkėmis nukerpamos išsikišusios plėvelės dalys.

Paruošta plokštelė suglaudžiama su stiklo plokšte padengta grafitu taip, kad TiO_2 ir suodžiais padengtos dalys susiglausdamos kuo labiau sutaptų (13b pav.), o nepadengti platesni kraštai liktų išsikišę (kontaktams prijungti). Suglaustos plokštelės suspaudžiamos spaustukais (14 pav.).

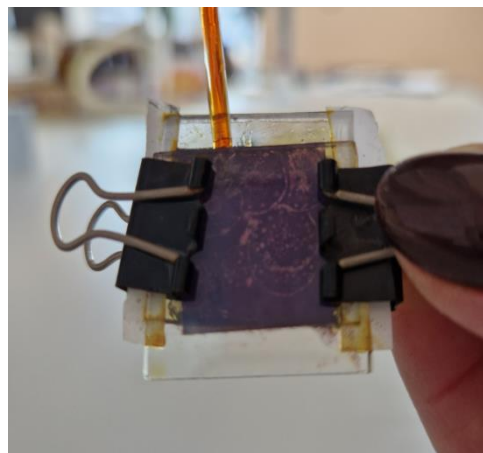


13a pav. Juostelių užklijavimo schema ant stiklo plokštės su dažų jautrintu TiO_2



13b pav. Saulės elemento surinkimas.

Vienas spaustukas šiek tiek atleidžiamas ir į tarpą tarp plokštelių (14 pav.) įlašinami keli lašai KI_3/KI elektrolito. Tai tirpalas, turintis 0,5 M KI ir 0,05 M I_2 bevandeniam etilenglikolyje, kurio buteliukas pažymėtas “ KI_3 ”. Veikiamas kapiliarinių jėgų, elektrolito tirpalas pasiskleidžia ir užpildo tarpą tarp stiklo plokštelių. Įsitikinama, kad visas suglaustas plokštelių plotas yra sudrėkintas elektrolitu, kitu atveju, įlašinami dar keli lašai KI_3 .

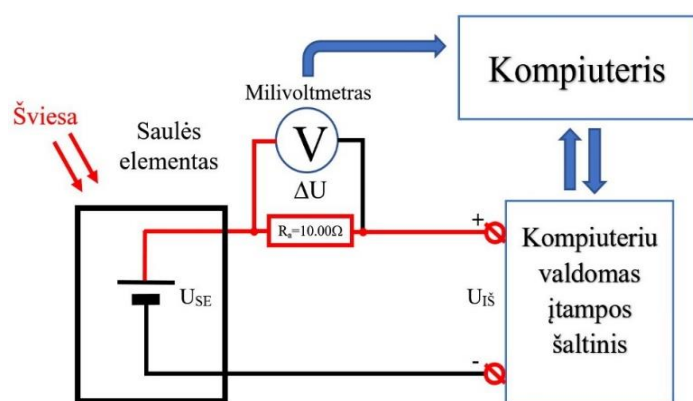


14 pav. Saulės elemento surinkimas ir užpildymas elektrolitu.

2. Saulės elemento tyrimas

Tyrimo trukmė: ~30 min

Svarbiausi saulės elemento (SE) parametrai, apibūdinantys jo efektyvumą, yra jo generuojama srovė (I), įtampa (U) ir galia (P). Uždavus tam tikrą įtampą galima išmatuoti generuojamą saulės elemento srovę ir apskaičiuoti jo galią. Generuojamos srovės priklausomybė nuo įtampos vadinama SE voltamperinė charakteristika, kuri būtina norint įvertinti pagaminto saulės elemento kokybę. Šiame darbe voltamperinė charakteristika nustatoma saulės elemento įtampos kompensavimo metodu. Supaprastinta matavimo schema pateikta 15 paveiksle, o bendras įrangos vaizdas – 16 paveiksle.



15 pav. Saulės elemento voltamperinės charakteristikos matavimo supaprastinta schema.

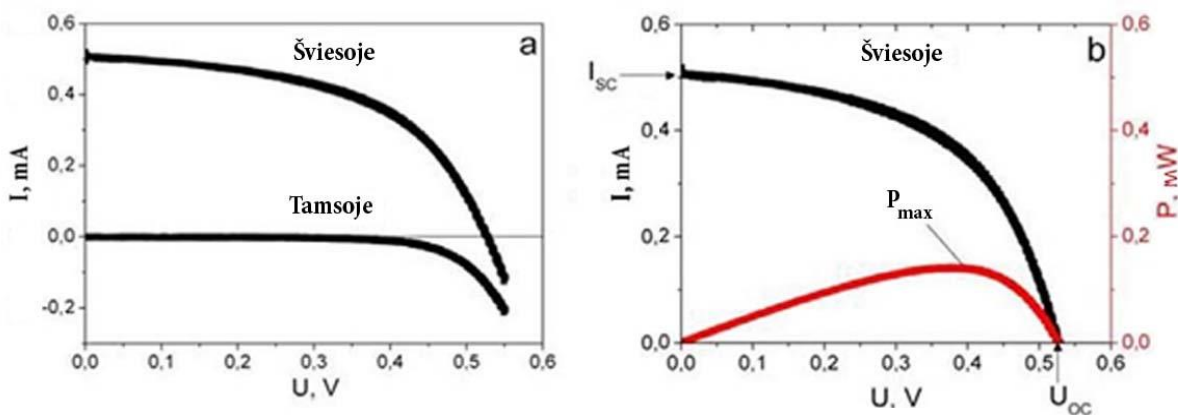


16 pav. Saulės elemento voltamperinės charakteristikos matavimo įranga.

Kompiuterio valdomu įtampos šaltiniu palaipsniui didinama (skleidžiama) išėjimo įtampa $U_{i\text{š}}$, kol ji susilygina (kompensuoja) su apšviesto saulės elemento generuojama elektrovaros jėga (EVJ) ir tampa truputį didesnė. Didėjant šaltinio užduodamai įtampai vis labiau yra kompensuojama saulės elemento EVJ ir grandine tekanti srovė mažėja (17 pav.). Kuo saulės elemento srovė mažiau priklauso nuo

užduodamos įtamos (kreivė bus labiau išgaubta), tuo didesnis saulės elemento efektyvumas ir jo generuojama galia $P_{\max}$ ($P=U \cdot I$). Būtent pastaroji charakteristika rodo, kokia yra optimali saulės elemento apkrova (17b pav.). Susilyginus įtampoms (šaltinio užduodamai ir SE generuojamai), srovė tampa lygi nuliui, o toliau didinant įtampą srovė tampa neigiama. Tokia priklausomybė yra pavaizduota 17a paveiksle, kuriame pateikta SE voltamperinė charakteristika išmatuota šviesoje. Kai eksperimentas atliekamas tamsoje, yra išmatuojama puslaidininkio p-n sandūros charakteristika. Kol užduodama įtampa yra mažesnė nei p-n sandūros barjero įtampa, srovė išliek artima nuliui. Neigiama srovė pradeda eksponentiškai didėti, kai užduodama įtampa priartėja ir viršija p-n sandūros barjero įtampą.

Srovė matuojama netiesiogiai: milivoltmetru matuojamas įtamos kritimas (ΔU), atsirandantis į grandinę įterpatoje apkrovos varžoje ($R_a=10 \Omega$), o grandine tekanti srovė paskaičiuojama pagal Omo dėsnį $I = \Delta U/R_a$. Kompiuteris registruoja šaltinio skleidžiamą įtampą ir įtamos kritimą apkrovos varžoje, pastarąjį perskaičiuodamas į srovę, o matavimo duomenis pateikia grafiniu pavidalu koordinatėse įtampa-srovė. Pradžioje išmatuojama SE voltamperinė charakteristika šviesoje, po to tamsoje. Šviesos šaltiniu naudojama 350 lm baltos šviesos lempa.

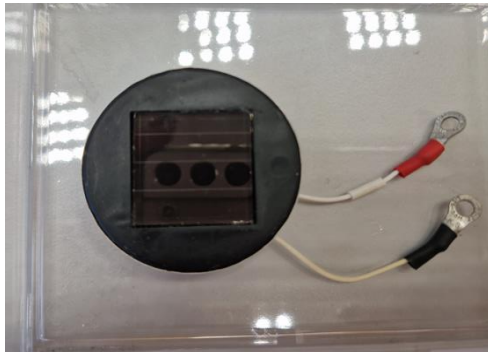


17 pav. Saulės elemento voltamperinė charakteristika.

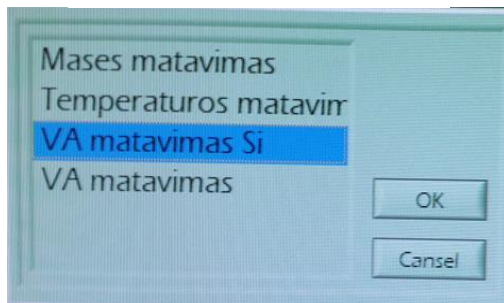
2.1. Komercinio silicio saulės elemento voltamperinės charakteristikos matavimas

Pirmiausiai išmatuojama komercinės kilmės silicio saulės elemento voltamperinė charakteristika. Šį saulės elementą rasite darbo vietoje, dėžutėje (18 pav.) „Si saulės elementas“. Šis saulės elementas šiame darbe naudojamas kaip standartas voltamperinės charakteristikos gavimui. Be to šis matavimas leidžia patikrinti ar matavimo schema teisingai surinkta ir visa matavimo aparatūra veikia tinkamai. Saulės elementas matavimo schemoje prijungiamas krokodilo tipo gnybtai: raudona jungtis jungiama prie raudonos jungties, juoda – prie juodos. Elementas įdedamas į matavimo dėžutę (19 paveikslas) po joje esančiu šviesos šaltiniu (Si sluoksnis turi būti nukreiptas į šviesos šaltinį).

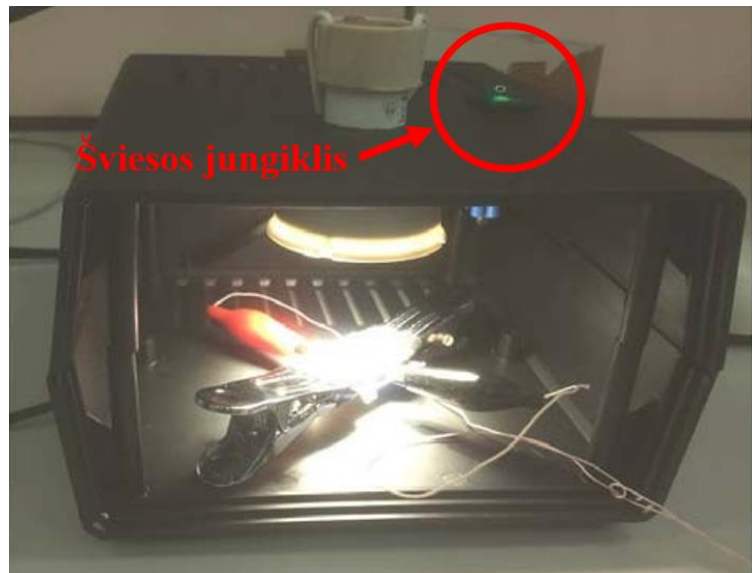
Įjungiamas kompiuteris ir įsitikinama, kad visi prietaisai, reikalingi matavimui, įjungti (multimetras Agilent U1251A, įtamos šaltinis Velleman PS3005D). Paleidžiama saulės elemento voltamperinės charakteristikos matavimo programa (VA_v.2.023.vi, ji yra ekrano darbalaukyje). Atsiradusiame lange pasirenkamas voltamperinės charakteristikos matavimas - „VA matavimas Si“ (20 pav.).



18 pav. Si saulės elementas.

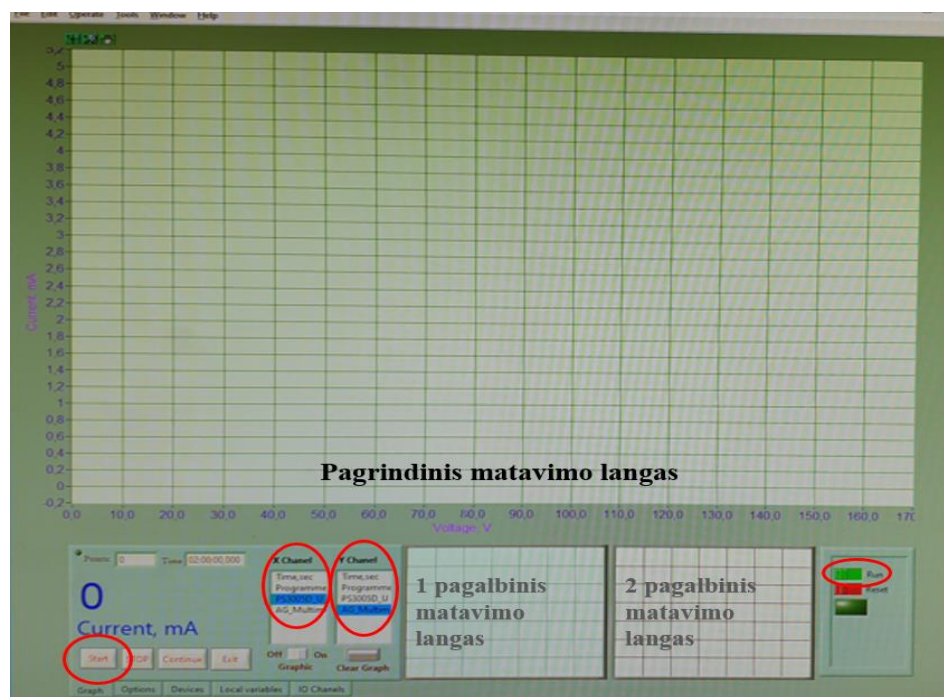


20 pav. Si saulės elemento matavimo pasirinkimo langas.



19 pav. Saulės elemento voltamperinės charakteristikos matavimo dėžutė su šviesos šaltiniu.

Pasirinkus matavimo metodą, jei reikalinga, suderinamas pagrindinis programos matavimo langas (21 pav.). Paspaudus klavišą „Start“ programa paleidžiama veikti. Programos lange matome pagrindinį matavimo langą. Pasirenkame “X Chanel” – įtampa (PS3005D_U), “Y Chanel” – srovė (AG_Miltrimetras U1251A).



21 pav. Matavimo programos vaizdas. Apibraukti lango elementai:

- klavišai „Start“, „Run“
- x ir y atidedamų pagrindiniame grafiko lange pasirinkimas. (PS3005D_U – įtampa, AG_Miltrimetras – srovė)

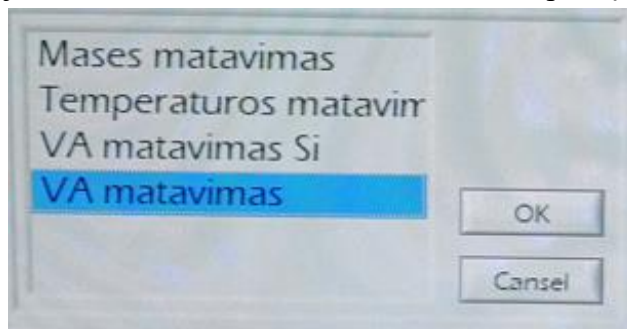
Paleidžiamė įtampos skleidimą paspausdami klavišą „Run“ ir toliau sekame programos nurodymais.

Pasibaigus įtampos skleidimui (pirmyn ir atgal), matavimo programa kompiuteryje sustabdoma klavišu „Stop“ (kuris yra matavimo programos lango apačioje, kairėje pusėje) ir matavimo duomenys išsaugomi (File/Save as..) direktorijoje D/Work/Duomenys/*metai*/SE/*vardas pavarde.xls* kaip Excel failas. Patikriname, ar tikrai failas išsaugotas nurodytoje direktorijoje. Kompiuterio monitoriuje gautos voltamperinės kreivės turėtų būti panašios į pateiktas 17a paveiksle. Jos **parodomos laborantui ar dėstytojui**.

2.2. Pagaminto saulės elemento voltamperinės charakteristikos matavimas

Dažais jautrinto saulės elemento voltamperinė charakteristika matuojama naudojant metodiką labai panašią į aprašytą 2.1 skyrelyje. Saulės elementas prijungiamas krokodilo tipo gnybtais: raudona jungtis jungiama prie elemento „plus“ poliaus (grafitu ar suodžiais padengta plokštelė), juoda – prie „minus“ poliaus (dažais jautrintu TiO_2 sluoksniu padengta plokštelė). Elementas įdedamas į matavimo dėžutę (19 paveikslas) po joje esančiu šviesos šaltiniu (dažu jautrintas TiO_2 sluoksnis turi būti nukreiptas į šviesos šaltinį).

Prieš tai naudota matavimo programa išjungiama ir vėl įjungiama. Atsiradusiame lange pasirenkamas saulės elemento voltamperinės charakteristikos matavimas - „VA matavimas“ (22 pav.) ir matavimas atliekamas pagal 2.1. dalyje pateiktą metodiką.



22 pav. Saulės elemento matavimo pasirinkimo langas.

Pasibaigus įtampos skleidimui (pirmyn ir atgal), matavimo programa kompiuteryje sustabdoma klavišu „Stop“ (kuris yra matavimo programos lango apačioje, kairėje pusėje), o matavimo duomenys išsaugomi (File/Save as..) direktorijoje D/Work/Duomenys/*metai*/SE/*vardas pavarde.xls* kaip Excel failas. Patikriname, ar tikrai failas išsaugotas nurodytoje direktorijoje. Kompiuterio monitoriuje gautos voltamperinės kreivės **parodomos laborantui ar dėstytojui**. Išsaugoti matavimo duomenys išsisiunčiami į savo elektroninį paštą.

Gretimame kompiuteryje (prie kurio prijungtas spausdintuvas) duomenys atidaromi su Excel programa, padaromi Si ir dažais jautrinto saulės elementų voltamperinių charakteristikų grafikai. Visa tai atspausdinama ir duodama pasirašyti laborantui. Tai bus „originalūs“ grafikai, kuriuos būtina pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu.

Pabaigus darbą, pagamintas dažais jautrintas saulės elementas išmontuojamas, o abi stiklo plokštelės nuplaunamos, nusausinamos ir padedamos atgal į dėžutę.

2.3. Matavimo duomenų analizė

Padaromi ir į darbo aprašymą įtraukiami abiejų saulės elementų matavimų grafikai, kuriuose yra tik apšviestų SE voltamperinės charakteristikos kreivės ($U-I$) ir SE galios ($P=U \cdot I$) priklausomybės nuo įtampos kreivės ($P-U$). Įvertinamos apšviestų SE užtrumpinimo srovės (I_{SC} – short circuit current, kai $U = 0$) ir SE atviros grandinės įtampos (U_{OC} – open circuit voltage, kai $I = 0$). Žiūrėkite 17b paveikslą. Iš $P-U$ kreivių nustatomos SE generuojamos maksimalios galios (P_{max}). Paskaičiuojami užpildymo faktoriai, procentais (FF – Fill Factor): $FF = P_{max} / (U_{OC} \cdot I_{SC})$.

Darbo rezultatai išsamiai aprašomi, palyginami tarpusavyje ir padaromos išvados.

3. Klausimų temos darbo gynimui

Saulės elementai, jų tipai, naudojamos medžiagos, veikimo principas, charakteristikos.

Dažais jautrinti saulės elementai.

4. Literatūra

1. Greg P. Smestad and Michael Grätzel, "Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter," *Journal of Chemical Education*, 75/6 (1998) 752.
2. <https://education.mrsec.wisc.edu/titanium-dioxide-raspberry-solar-cell/>
3. https://en.wikipedia.org/wiki/Solar_cell
4. <https://en.wikipedia.org/wiki/P%E2%80%93junction>
5. https://en.wikipedia.org/wiki/Dye-sensitized_solar_cell
6. <https://www.thesolarplan.com/articles/how-do-solar-panels-work.html>

Nuorodos į filmuotą medžiagą

- SEM TM3000 instrukcija: <https://youtu.be/2DKfq1s1FD4>
- Preso naudojimosi instrukcija: <https://youtu.be/0aWuJT15R4A>
- XRD mėginio paruošimas: <https://youtu.be/QObNOIT94h0>
„I dalis. Tyrimo objektas – tabletė“ (nuo 0:12 iki 2:04):
<https://youtu.be/QObNOIT94h0?t=11>
„II dalis. Tyrimo objektas - sluoksnis ant padėklo/padėklas“ (nuo 2:04 iki 3:46):
<https://youtu.be/QObNOIT94h0?t=124>)
„III dalis. Tyrimo objektas - mažas kiekis miltelių“ (nuo 3:46 iki 7:21):
<https://youtu.be/QObNOIT94h0?t=225>
„IV dalis. Tyrimo objektas - didelis kiekis miltelių“ (nuo 7:21 iki 10:58):
<https://youtu.be/QObNOIT94h0?t=438>
- **RENTGENO SPINDULIŲ DIFRAKTOMETRO (XRD) RIGAKU MINIFLEX II NAUDOJIMOSI INSTRUKCIJA:** „XRD Rigaku MiniFlex II naudojimosi instrukcija“:
https://youtu.be/407yiYwVaug?si=3bJ_ZDztL6YAjFhS
- PbS XRD analizė: https://youtu.be/LPL49_pV3u8
- CdS XRD analizė: <https://youtu.be/0tIA7g4hjuo>
- CrCl₃ XRD analizė : <https://youtu.be/-lAFIGRGX30>
- V₂O₅ XRD analizė: <https://youtu.be/zlF1VZ1FevE>
- VO₂ XRD analizė : <https://youtu.be/FSWjNHyo1J8>
- YBCO XRD analizė: https://youtu.be/6dYIbG_VuTk
- V₂O₅ ir VO₂ tablečių varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo metodika:
<https://youtu.be/132nJvwkRsY>
- PbS sluoksnio varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo metodika:
<https://youtu.be/w0rnwOUMi-8>