



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Lanksčios PES / PVC tekstilės paviršiaus modifikavimas
puslaidininkiniais sluoksniais ir jos apibūdinimas**

Baigiamasis magistro projektas

Lina Jatautė

Projekto autorius / autorė

Doc. dr. Valentina Krylova

Vadovas / Vadovė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Lanksčios PES / PVC tekstilės paviršiaus modifikavimas puslaidininkiniais sluoksniais ir jos apibūdinimas

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija (6211CX014)

Lina Jatautė

Projekto autorius / autorė

Doc. dr. Valentina Krylova

Vadovas / Vadovė

Doc. dr. Nijolė Dukštienė

Recenzentas / Recenzentė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Lina Jatautė

Lanksčios PES / PVC tekstilės paviršiaus modifikavimas puslaidininkiniais sluoksniais ir jos apibūdinimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Linos Jatautės, baigiamasis projektas tema „Lanksčios PES / PVC tekstilės paviršiaus modifikavimas puslaidininkiniais sluoksniais ir jos apibūdinimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Jatautė, Lina. Lanksčios PES/PVC tekstilės paviršiaus modifikavimas puslaidininkiniais sluoksniais ir jos apibūdinimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Valentina Krylova; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): chemija, fiziniai mokslai.

Reikšminiai žodžiai: PES / PVC, puslaidininkiniai, sluoksniai, tekstilė, architektūra.

Kaunas, 2020. 67 p.

Santrauka

Šiame darbe tirtas sidabro indžio selenido nusodinimas ant architektūrinės tekstilės, kurią sudaro austas ypač tvirtas poliesterio (PES) pagrindo audinys, iš abiejų pusių padengtas elastinga plastifikuota polivinilchlorido (PVC) danga su CaCO_3 ir TiO_2 užpildais. Puslaidininkinio sluoksnio nusodinimui buvo pasirinktas kombinuotas cheminio nusodinimo (*angl.* Chemical bath deposition) CBD ir nuosekliosios jonų sluoksnio adsorbcijos ir reakcijos (*angl.* Successive ionic layer adsorption and reaction) SILAR metodas, pasižymintis paprastumu, nesudėtingomis atlikimo sąlygomis, galimybe Ag-In-Se nusodinimui naudoti tuos pačius tirpalus daug kartų.

PES / PVC paviršiuje nusodinti Ag-In-Se sluoksniai buvo apibūdinti optinės mikroskopijos, skenuojančios elektroninės mikroskopijos / elektroninės dispersinės spektroskopijos (SEM / EDS), rentgeno spindulių difrakcinės analizės (RSDA), rentgeno spindulių fotoelektroninės spektroskopijos (RSFES), ultravioletinės – regimosios (UV-RG) ir infraraudonųjų (IR) spindulių molekulinės spektrinės analizės metodais. Išmatuotas distiliuoto vandens lašo kontakto su nusodintais sluoksniais kampas.

IR spektruose identifikuotos ne tik PES / PVC tekstilės bei užpildų absorbcijos smailės, bet ir nusodinto sluoksnio ryšių valentiniai virpesiai. RSDA ir RSFES analizės rezultatai parodė, kad susidarė indžiu legiruoti Ag_2Se / Ag kietieji mišiniai. Indis daugiausia kaupiasi viršutiniame sluoksnyje, jo kiekis svyruoja nuo 3,28 iki 15,26 at. %. Didžiaja dalimi indžiu legiruota kristalinė metalinio Ag fazė, likusia indžio dalimi buvo legiruota kristalinė Ag_2Se fazė arba susiformavo nedidelis kiekis rentgenoamorfinių (arba ypač plonų) In-Se arba Ag-In-Se fazių. Ag-In-Se junginių susidarymą patvirtina nustatytos nusodintų sluoksnių draustinių energijos juostų E_g vertės, kurios gerai sutampa su atitinkamomis draustinių energijos juostų vertėmis, nustatytomis kitais metodais gautiems Ag-In-Se junginiams. Apskaičiuotos draustinės juostos energijos E_g reikšmės priklausomai nuo sluoksnių nusodinimo ciklų skaičiaus kinta nuo 1.45 iki 1.75 eV ir rodo, kad PES / PVC paviršiuje nusodinti Ag-In-Se sluoksniai gali būti naudojami optoelektroniniuose prietaisuose.

Jatautė, Lina. Modification of the Flexible PES / PVC Textiles Surface by Semiconductor Layers and Characterization. Master's Final Degree Project / supervisor doc. dr. Valentina Krylova; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Chemistry, Physical Sciences.

Keywords: PES / PVC, semiconductors, Layers, textile, architecture.

Kaunas, 2020. 67 pages.

Summary

The main goal of this study was the deposition of silver indium selenide on the commercial architectural textile, which consists of polyester (PES) fabric with elastic polyvinylchloride (PVC) layers deposited on both sides. It contains CaCO_3 and TiO_2 fillers as well. The deposition has been successfully carried out by the newly proposed combination of chemical bath deposition method and successive ionic layer absorption and reaction (SILAR). SILAR method is characterized as a simple technique, which does not require any specific conditions and reuse the same solutions prepared for Ag-In-Se deposition.

The formed Ag-In-Se films were characterized by scanning electron microscopy / energy-dispersive spectroscopy (SEM / EDS), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), infrared spectroscopy (IR) and UV-Vis analysis methods. The angle of distilled water drop contact with deposited layers was measured.

In the FT-IR spectra of the samples, not only absorption peaks of PES / PVC textile with fillings were identified, but also hydrogen bond vibrations of deposited layers. Results of the XRD and XPS analysis of the deposited films proved the presence of indium alloyed Ag_2Se and Ag solid compounds. The highest indium concentration was determined at the top layers of the films where it varied from 3.28 up to 15.26 at. %. A detailed study by XRD and XPS allowed concluding that a larger portion of indium was doped in the crystalline Ag phase. The rest of the indium was doped in the crystalline Ag_2Se phase or formed small amounts of X-ray amorphous (or ultra-thin) In-Se or Ag-In-Se phases. The probability of formation of Ag-In-Se compounds was backed up by the determined band gap values of the films, which were in good agreement with the corresponding band gap values measured for Ag-In-Se compounds formed by other methods. Calculated band gap values vary from 1.45 up to 1.75 eV depending on the number of the deposition cycles. The obtained results indicate that the PES / PVC textile with the deposited Ag-In-Se layers find application in optoelectronic devices.

Turinys

Santrumpų ir terminų sąrašas.....	8
Įvadas.....	9
1. Literatūros apžvalga	11
1.1. Saulės elementų kūrimas	11
1.2. Naudojamų medžiagų teoriniai pagrindai	13
1.2.1. Architektūrinė tekstilė	13
1.2.2. Architektūrinės tekstilės užpildai	14
1.2.3. Architektūrinės membranos.....	15
1.3. Architektūrinės tekstilės paruošimo teoriniai pagrindai.....	15
1.3.1. Mechaninis paviršiaus apdorojimas	16
1.3.2. Polimerų paviršiaus ėsdinimas	16
1.3.3. Sidabro selenido ir sidabro indžio selenidų struktūra, gavimas, savybės ir naudojimas.....	17
1.4. Puslaidininkių sluoksnių polimerų paviršiuje sudarymo būdai.....	21
1.4.1. Cheminio nusodinimo iš tirpalų metodai	22
1.5. Literatūros duomenų apibendrinimas ir darbo tikslo pagrindimas.....	23
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	25
2.1. Medžiagos ir reagentai	25
2.1.1. Tirpalų paruošimas ir jų pH matavimas	26
2.2. Eksperimento aparatūra	26
2.3. Sidabro indžio selenido sluoksnių nusodinimas.....	27
2.4. Tyrimų metodai	30
2.4.1. Gravimetrinė analizė	30
2.4.2. Optinė mikroskopija	30
2.4.3. Kontakto (vilgymo) kampo matavimas	30
2.4.4. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) ir rentgeno mikroanalizė.....	33
2.4.5. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA).....	33
2.4.6. Rentgeno spinduliuotės fotoelektroninė spektroskopija (RSFES)	34
2.4.7. Ultravioletinio ir regimojo (UV-RG) spektro molekulinė spektrinė analizė.....	34
2.4.8. Infraraudonųjų spindulių (IR) molekulinė absorbcinė spektrinė analizė	34
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	35
3.1. PES / PVC architektūrinės tekstilės NaOH tirpale ėsdinimo sąlygų parinkimas.....	35
3.2. Masės pokyčio nustatymas	35
3.3. Bandinių paviršiaus regimasis vertinimas	36
3.4. Morfologijos tyrimai optine mikroskopija	37
3.5. Kontakto (vilgymo) kampo nustatymo rezultatai.....	38
3.6. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė	41
3.7. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) ir energijos dispersijos spektroskopija (EDS) .	44
3.8. Rentgeno spinduliuotės fotoelektroninė spektroskopija (RSFES) analizė	48
3.9. Optinių konstantų nustatymas	50
3.10. Infraraudonoji spektrinė analizė	54
Išvados	57
Literatūros sąrašas	58

Priedai.....	66
1 priedas. Publikacijų sąrašas	66
2 priedas. Padėka	67

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

AT – architektūros tekstilė;

CBD – kombinuotas cheminis nusodinimas (*angl.* Chemical bath deposition);

EDS – elektroninė dispersinė spektroskopija;

ETFE – metileno tetrafluoretilenas;

IR – infraraudonųjų spindulių molekulinė absorbcinė spektrinė analizė;

PES – poliesteris;

PTFE – politetrafluoretilenas;

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė;

PVC – polivinilchloridas;

PVP – polivinilpirolidonas;

RSFEA – rentgeno spinduliuotės fotoelektronų spektroskopija;

SEM – skenuojančioji elektroninė mikroskopija;

SILAR – nuosekliosios jonų sluoksnio adsorbcijos ir reakcijos (*angl.* Successive ionic layer adsorption and reaction);

UV-RG – ultravioletinio ir regimojo spektro molekulinė spektrinė analizė.

Ivadas

Saulės energija yra pripažįstama kaip vienas efektyviausių atsinaujinančios energijos šaltinių, kuris ateityje galėtų pakeisti iškastinį kurą. Manoma, kad iki 2040 metų Saulės energija sudarys daugiau nei 30 % visos suvartojamos elektros energijos. Iki šiol Lietuvoje pasiūlytų Saulės elementų efektyvumas labai mažas, todėl darbe pasirinktų naujų hibridinių kompozitų kūrimas ir yra vienas tikslų integruoti juos į Saulės elementų modulius yra unikali alternatyva.

Sparčiai populiarėja lengvų, lanksčios struktūros statybų srities techninės tekstilės medžiagų (toliau – architektūrinė tekstilė) panaudojimas naujų statinių statyboje. Architektūrinė tekstilė – inovatyvi polimerinė medžiaga, savo patvarumu bei patikimumu nenusileidžianti metalui, akmeniui, betonui ir stiklui, kuri pastaruoju metu sparčiai populiarėja tiek Lietuvos, tiek ir pasaulio statybos rinkoje. Tai naujos kartos architektūrinė medžiaga, kuri suteikia galimybę papildyti tradicinius architektūrinius sprendimus naujos kartos polimeriniais gaminiais.

Šių medžiagų savybės leidžia projektuoti mažesnių energijos sąnaudų pastatus, kuriuos, pasibaigus eksploatacijos laikui, lengva išardyti, o po nugriovimo medžiagas pakartotinai naudoti arba perdirbti. Architektūrinė tekstilė PES / PVC pagrindu su kalcio karbonatu (CaCO_3) ir titano dioksido (TiO_2) užpildais pasižymi dideliu atsparumu UV spinduliuotei, optimaliu mechaniniu stabilumu, stiprumu, atsparumu tempimui ir glamžymuisi, hidrofobiškumu [1, 2, 3], tenkina pastatams keliamus funkcinius, ekonominius, techninius, estetinius reikalavimus. AT dažniausiai yra dengiamos didelės išorinės pastatų dalys, tokios kaip fasadai, stogai, todėl fotoelementų įterpimas į AT matricą arba jos padengimas puslaidininkiniais sluoksniais leistų sukurti saulės elementus, kurių dydį būtų galima matuoti metrais. Tai atvertų galimybes saulės elementus gaminti kaip lanksčią, norimą formą galinčią įgyti tekstilę.

Pastaruosius dešimtmečius plėtėsi naujų medžiagų, tinkančių fotoelementų gamybai, paieška bei kūrimas. Dangų formavimui dažniausiai pasirenkamos neorganinėmis puslaidininkinės medžiagos. Sudėtiniai I – III – VI₂ tipo puslaidininkiai lyginant su paprastaisiais puslaidininkiais turi privalumų tarp fotovoltinių medžiagų dėl platesnio fizinių, optinių ir elektrinių savybių diapazono. Trinariai I – III – VI₂ chalkopirito tipo junginiai turi platų praktinį pritaikymą, nes turi didelį absorbcijos koeficientą, yra termostabilūs [3], jų draudžiamosios energijos juostos plotis kinta nuo 0,8 iki 2,0 eV, kadangi, priklausomai nuo sintezės sąlygų, jie gali būti tiek n, tiek ir p tipo puslaidininkiais [4]. Palyginti su CuInSe_2 , darbų, skirtų fotovoltiniuose ir optoelektroniniuose prietaisuose naudojamam AgInSe_2 [5] nusodinimui ir savybių tyrimui, yra nedaug. Būtent architektūrinės tekstilės kombinacija su neorganinėmis puslaidininkėmis medžiagomis yra sprendžiamų uždavinių originalumas. Šių medžiagų funkcinių savybių plėtra integruojant Saulės energijos konversijos į elektros energiją elementų modulius yra perspektyvi, leidžianti statyti energetiškai efektyvius statinius, mažinti jų gamybos / eksploatacijos kaštus bei statybinių medžiagų poreikį.

Projekto tikslas – nusodinti lanksčios PES / PVC architektūrinės tekstilės paviršiuje puslaidininkinius sidabro indžio selenido sluoksnius ir juos iširti.

Šio projekto uždaviniai yra:

1. parinkti optimalias sidabro indžio selenido sluoksnių nusodinimo sąlygas;
2. nustatyti PES/PVC vandens kontakto kampą ir jo pokytį po pirminio tekstilės apdorojimo ir didėjant sluoksnių nusodinimo ciklą skaičiui;

3. optinės mikroskopijos ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodu (SEM) atlikti nusodintų sluoksnių paviršiaus kokybinį vertinimą ir palyginimą;
4. atlikti cheminės sudėties analizę energijos dispersijos spektroskopijos (EDS) ir rentgeno spindulių fotoelektroninės spektroskopijos (RSFES) metodu;
5. rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu nustatyti nusodinto sluoksniu fazinę sudėtį;
6. atlikti UV-RG difuzinę spektrinę analizę ir nustatyti optines konstantas;
7. atlikti IR molekulinę spektrinę analizę ir nustatyti nusodinto sluoksniu junginių funkcines grupes ir cheminius ryšius.

1. Literatūros apžvalga

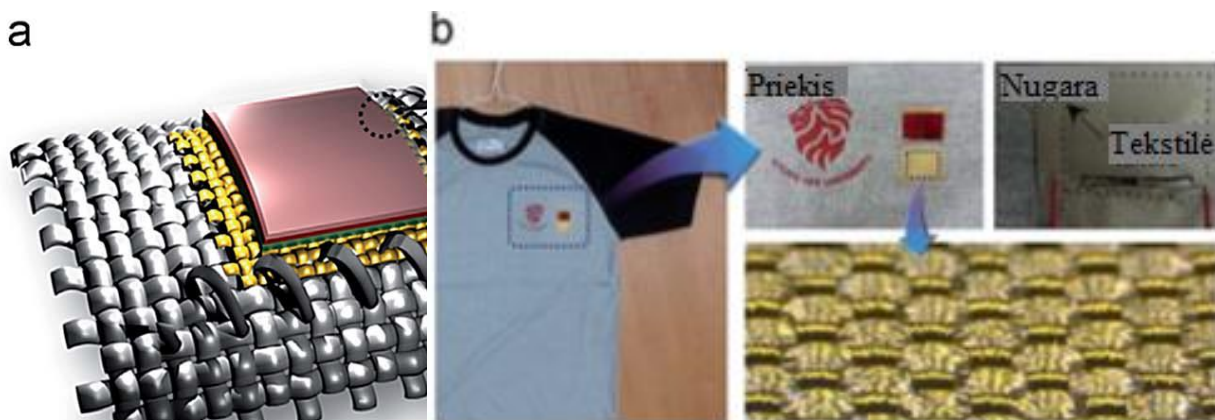
1.1. Saulės elementų kūrimas

Dvi svarbiausios šiuolaikinės visuomenės problemos yra energetika ir aplinkosauga. Tvaram vystymuisi reikalingas ekologiškas energijos konvertavimas per saulės elementų kūrimą patraukė tiek akademinės visuomenės, tiek pramonės atstovų dėmesį į fotoelektrinį efektą.

Pastaruosius 40 metų plėtėsi fotoelektrinių elementų Si, CdTe ir CIGS (Cu(In,Ga)(S,Se)_2) pagrindu bei naujų medžiagų, tinkančių fotoelementų gamybai, paieška bei kūrimas. Lankstūs saulės fotoelektriniai elementai, pluošto ar pluošto / vielos pagrindu su įterptomis neorganinėmis, organinėmis ir perovskitinėmis medžiagomis arba sensibilizuoti dažikliais, pastaraisiais metais padarė didelę pažangą. Šių elementų saulės energijos konversijos į elektros energiją efektyvumas padidėjo nuo 0,5 % iki 24 % [1, 4, 6].

Šiuo metu dauguma saulės elementų yra plokščios formos, besiskiriantys savo dydžiu. Plėtojant vienos ar trijų dimensijų (1D ar 3D) fotoelementus, bus pakeistas įprastas mąstymas ir sugeneruota nauja saulės energijos konversijos koncepcija. Ši vizija sudaro prielaidas medžiagų mokslui kurti naujas medžiagas ir projektuoti naujas struktūras, kurios būtų įdomios kaip techninės naujovės ir naudingos specialioms energijos reikmėms.

Nors naujausi tyrimai pateikė tik pirmines idėjas, lankstūs pluošto / vielos pagrindo saulės elementai yra proveržis naujai ateities saulės architektūrai, portatyvinei / nešiojamai elektronikai arba elektroninei tekstilei (žr. 1.1 pav).

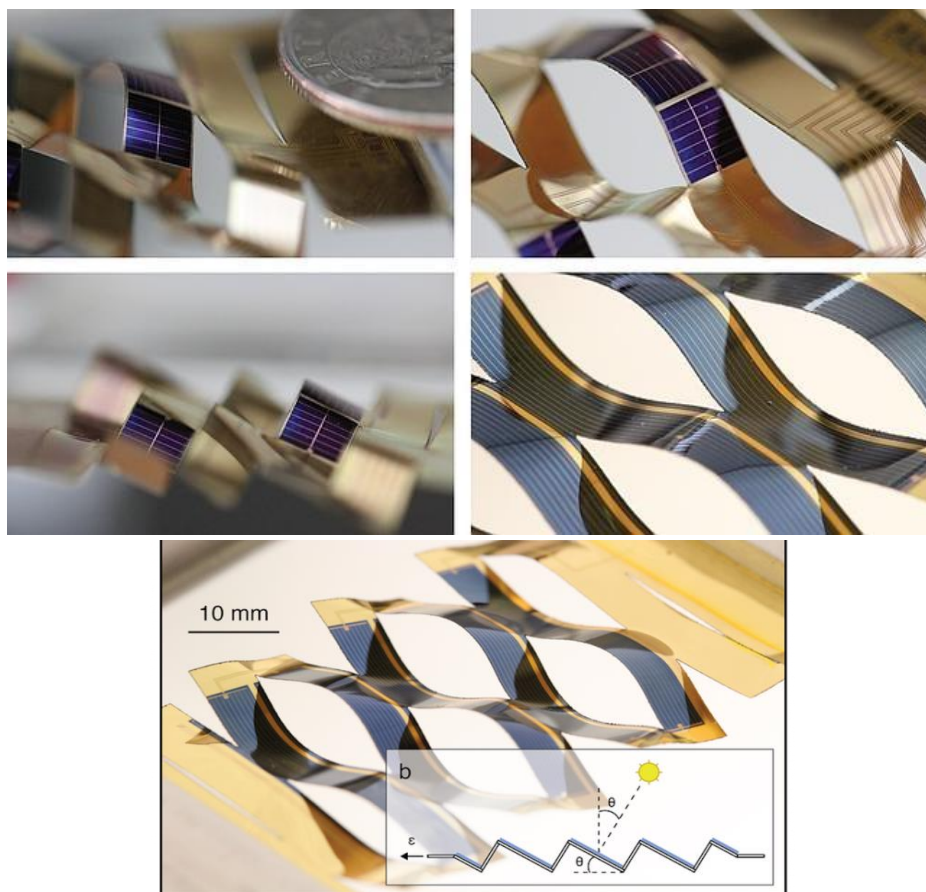


1.1 pav. a) „Susiuvamos“ organinės fotoelektrinės tekstilės koncepcija; b) tekstilės pagrindu pagamintų ir į drabužius integruotų organinių fotovoltinių elementų nuotraukos (priekis - išorinė, nugara - vidinė drabužio pusė) [6]

Naudodami senovinį popieriaus pjovimo meną, mokslininkai sukūrė ploną plėvelę, naudojamą kaip saulės elementą ir galinčią „sekti saulę“. Šie saulės elementai yra pigūs, o dėl gebėjimo „sekti saulę“ yra didelio našumo.

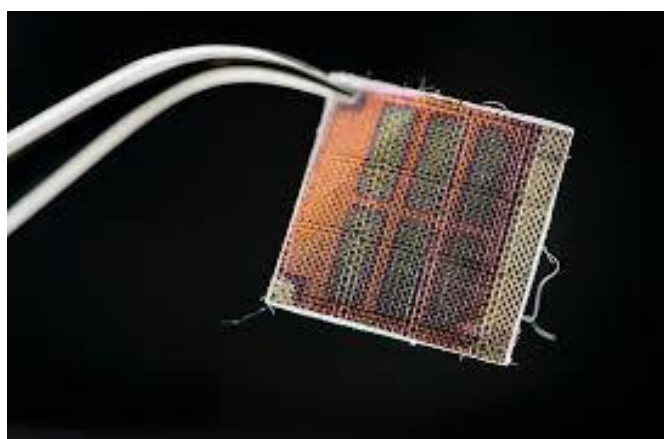
Šis metodas vadinamas optiniu stebėjimu ir leidžia šiam elementui sugerti kuo daugiau saulės energijos. Palyginti su tradicinių saulės elementų naudojimu, tai lengvas ir patrauklus būdas „sekti saulę“. Naudodami nedidelį motorizuotą mechanizmą, mokslininkai lėtai ištempia tekstilę, lenkiant keičia jos formą ir tuo pat metu keičia jos paviršiaus kampą.

Kuriamų naujos kartos saulės elementų projektavimas kainuoja mažiau nei tradicinių saulės elementų, kurie yra daug sunkesni, plokšti, o norint keisti jų paviršiaus kampą, turi būti prijungti prie galingų variklių. Taip pat lankstūs saulės elementai gamina 20–40 % daugiau elektros energijos nei tradiciniai saulės elementai (žr. 1.2 pav.).



1.2 pav. Saulės elementai padengti laidžia polimerine medžiaga [2]

Pusės colio kvadrato formos polimero audinys, padengtas laidžia puslaidininkine medžiaga, yra šešių stačiakampių saulės elementų masyvas (žr. 1.3 pav.), kuris gali būti naudojamas šildomoms automobilių sėdynėms ar įsiūtus į didesnę drabužį [3].



1.3 pav. Saulės kolektorius [7]

Ši moderni, nauja struktūra galėtų pakeisti esamus plokščius fotoelektrinius saulės elementus ir pagerinti inovatyvių „saulės sekimo“ elementų efektyvumą.

1.2. Naudojamų medžiagų teoriniai pagrindai

1.2.1. Architektūrinė tekstilė

Architektūrinė tekstilė – tai inovatyvi, nauja, išskirtinio tvarumo savybėmis pasižyminti medžiagų grupė, susijusi su nanotechnologija, elektronika, 3-D audimu [4, 5, 6]. Manoma, kad tekstilinė architektūra gali praplėsti tradicinį projektavimą, sukurti iš esmės naują, lanksčių erdvių architektūrą. Tekstilė ir polimerinės plėvelės – tvarumas ir nauja architektūros kryptis.

Architektūrinės tekstilės privalumai:

1. gali įgauti bet kokią reikiamą formą – yra lanksti ir atspari lenkimams [5];
2. didelis mechaninis stipris – pasižymi dideliu atsparumu spaudimui, tempimui, plyšimui [5, 6];
3. turi reikalingą apsaugą nuo atmosferos poveikio, priešgaisrinę apsaugą, šviesos pralaidumą [5, 6];
4. hidrofobiškumas – pasižymi itin dideliu atsparumu drėgmei [6];
5. atsparumas plyšimui, dilimui, grybelio / pelėsio susidarymui [6];
6. apsauga nuo aplinkos (vėjo, lietaus, sniego) veiksnių [6, 7];
7. lengva konstrukcija – itin lengvos ir plonos tekstūros [5, 6];
8. platus panaudojimo spektras – tinka tiek stogams, tiek fasadams ar kitoms konstrukcijos dalims, kurioms norima suteikti įvairias geometrines formas [5, 6].

Didelė architektūrinės tekstilės medžiagų įvairovė sudaro sąlygas patenkinti pastatams ir jų elementams keliamus funkcinius, estetinius, techninius, ekonominius reikalavimus, įvertinant reikalingą apsaugą ar norimą pasiekti efektą. Plėvelių mechaninės charakteristikos didina statinių estetinių architektūrinių sprendimų galimybes. Ji ne tik atspari nepalankioms klimato sąlygoms, bet ir chemiam poveikiui, yra labai lanksti. Ši savybė panaudojama projektuojant transformuojamus statinius. Nepaisant intensyvių lenkimo deformacijų, kurias patiria stogo medžiaga, ji lieka nesugadinta.

Statybų sektoriuje naudojamos dengtinės medžiagos dažniausiai būna sudarytos iš poliesterinio (PES) audinio, padengto polivinilchloridu (PVC), arba – stiklo pluošto audinio, padengto politetrafluoretilenu (PTFE). Dengtinių medžiagų tekstilės armuojanti komponentė turi įtakos mechaninėms medžiagos savybėms (stiprumui, tamprumui) [11], o polimerinė danga lemia hidrofizines, termofizines, akustines savybes, t. y., medžiagos atsparumą drėgmei, ugniai, atmosferos poveikiui, triukšmui ir kt [8, 9].

Poliesteris imituoja daugybę medvilnės ir vilnos savybių, pasižymi stabilumu natūralių pluoštų atžvilgiu, hidrofobiškumu, atsparumu glamžymuisi [10], stiprumu, geromis elektrinėmis, mechaninėmis savybėmis, cheminiu atsparumu [11, 12]. Dėl to jis plačiai naudojamas tekstilės pramonėje. Unikaliuos šių pluoštų savybės yra susijusios su alifatinėmis ir aromatinėmis funkcinėmis grupėmis makromolekulinėse grandinėse [10].

Polivinilchloridas taip pat labai svarbus komponentas architektūros tekstilėje. Pirmą kartą šį polimerą 1872 metais atsitiktinai atrado vokiečių mokslininkas Eugenius Baumanas. Šiuo metu

polivinilchloridas dėl savo savitų savybių, tokių kaip mažas degumas, geras dielektrikas [13, 14, 15, 16], atsparumas naftos produktams, šarmams ir rūgštims [17], yra plačiausiai naudojamas termoplastikas. Pagrindiniai jo trūkumai yra terminis ir foto-nestabilumas [18]. Gamybos metu į polivinilchlorido masę pridodant įvairių priedų gali būti keičiamos jo savybės. Pagal poreikį jis gali būti tiek standus, tiek trapus [19, 20].

Poliesteris ir polivinilchloridas yra architektūrinės tekstilės gamyboje plačiausiai naudojami sintetiniai polimerai, kurie, kad būtų pasiektas pageidaujamas stiprumo laipsnis, yra tarpusavyje sujungiami juos suspaudžiant dviem vienas kito atžvilgiu statmenomis kryptimis (0° ir 90°). Lankstieji pluoštai ir elastingos polimerinės medžiagos yra susuktos arba sujungtos, pintos, todėl struktūriškai tai gali sukurti didelį įtempimą ir glaudimą [9]. Anglies, stiklo bei kitų patvarių medžiagų pluoštai taip pat gali būti supinti į lanksčias struktūras.

PES audinys, padengtas PVC, yra optimalus tiek kainos, tiek medžiagos savybių suderinamumo pavyzdys. Ši nebrangi medžiaga yra stipri, lanksti, elastinga, atspari tempimui, o dėl naudojamų užpildų pasižymi didele spalvų įvairove bei galimybe ant jos spausdinti tekstinę ir vaizdinę informaciją.

Visa tai itin praplečia AT pritaikymo diapazoną. Pagrindiniai PES / PVC dengtinės medžiagos naudojimo apribojimai yra susiję su nedideliu šviesos pralaidumu, neatsparumu nešvarumams, senėjimu [20].

1.2.2. Architektūrinės tekstilės užpildai

Užpildų būna įvairių rūšių, formų ir dydžių. PVC receptūros sudarytojas turi pasirinkti užpildą, kuris užtikrins reikiamą efektyvumą su mažiausiais kompozito gamybos kaštais. Tik gerai išanalizavus užpildų savybes, galima sumažinti medžiagų gamybos sąnaudas ir išplėsti mišinio eksploatacinių savybių spektrą, leidžiant jam konkuruoti naujose srityse. Labai svarbu pasirenkant architektūrinę tekstilę (AT) saulės elementų gamybai įvertinti naudotų užpildų savybes ir jų daromą įtaką [9].

AT gamyboje dažniausiai naudojami šie užpildai: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ir CaCO_3 [9, 10]. Pasirinkus vienus ar kitus užpildus galima gauti reikiamų savybių tekstilę.

Savybės, kurias turi tenkinti pasirinkti užpildai yra:

1. kietumas – dilimas, yra kietumo ir dalelių dydžio funkcija. Šiurkštesnės dalelės yra daug švitresnės [2, 9];
2. spalva – užpildas gali prisidėti prie pluošto teigiamų savybių [10];
3. paviršiaus apdorojimas – danga gali pagerinti užpildo dalelių pasklidimą tirpinant mišinį, sumažinti kitų kompozito ingredientų adsorbciją užpildo paviršiuje, pagerinti kitas savybes [10].

Atsižvelgiant į iškeltus darbo tikslus buvo pasirinkta PES / PVC tekstilė su TiO_2 ir CaCO_3 užpildais. Šie užpildai ypatingi tuo, kad TiO_2 apsaugo architektūrinę tekstilę nuo ultravioletinių (UV) spindulių, tai yra labai aktualu bet kokiam pastatui ar jo fasadai [5, 10]. CaCO_3 architektūrinei tekstilei suteikia geresnes mechanines ir termines savybes, kietumą ir atsparumą karščiui [2, 10].

AT yra naudojama ne tik fasadams ar stogams gaminti, kaip buvo minėta, bet ir daugelyje kitų statybos sričių, kuriose reikalingas didelis paviršiaus plotas ir lengvos konstrukcijos: stadionams,

lauko prekybos paviljonams, pavėsinėms, avarinėms prieglaudoms, karo lauko ligoninėms [2] gaminti (žr. 1.4 pav.).



1.4 pav. Architektūrinės tekstilės pritaikymas tiek atviroms, tiek uždaroms pastatų konstrukcijoms statyti [4]

1.2.3. Architektūrinės membranos

Tekstilės gaminių taikymas architektūroje labiausiai paveikė visuomenės nuomonę – privertė atsisakyti stereotipų, nes iš tiesų ši medžiaga yra ekologiška, atspari klimato pokyčiams, be to, yra patvari, ilgaamžiška, užkerta kelią ugnies plitimui.

Yra įvairių fasadų membranų rūšių, skiriamų atsižvelgiant į chemines medžiagas naudojamas joms gaminti. Pavyzdžiui, iš ETFE (etileno tetrafluoretilenas) pagaminta danga gali priminti sticlą, tačiau yra minkšta ir pagalvė. ETFE membrana yra peršviečiama, stabdo ugnies plitimą, praleidžia saulės spindulius ir yra ekologiška – perdirbama. Tokio tekstilės gaminio tarnavimo laikas siekia 25–35 metus. Iš PTFE (politetrafluoretileno derva) gaminama itin aukštos kokybės tekstilės danga yra nedegi, be pakitimų eksploatuojama 30–40 metų, jos atsparumas tempimui siekia 40–150 kN/m².

Fasadų membranoms gaminti naudojamas ir PVC / PET (polivinilo chloridas ir polietileno tereftalatas). Toks tekstilės gaminytis gali būti skaidrus ar pusiau skaidrus. Pastaroji medžiaga labai tinka įvairios formos tūriams formuoti, stabdo ugnies plitimą, tačiau dangos naudojimo laikas palyginti trumpas – apie penkiolika metų [21].

Kita analizuojama membranų rūšis – PVP membranos. Jos lengvos, praktiškos, jomis nebrangu dengti didelius plotus, todėl pastaruosiu metu jų naudojimas labai išaugo [21].

1.3. Architektūrinės tekstilės paruošimo teoriniai pagrindai

Polimerinių plėvelių kontakto (vilgymo) kampo matavimas dažniausiai naudojamas siekiant nustatyti jų tinkamumą puslaidininkinių sluoksnių nusodinimui. Dažnai polimerų paviršius papildomai apdorojamas, kad pagerėtų jų hidrofiliškos savybės. Išmatuotos vandens kontakto kampų vertės gali būti naudojamos kaip skalė nustatant polimerų paviršiaus apdirbimo lygį. [22]

Kontakto kampo matavimams yra naudojamas distiliuotas vanduo, nes jis yra polinė medžiaga, kuri suformuoja vandenilinius ryšius su polimerų polinėmis grupėmis (hidrofilinis reiškinytis). Hidrofobinės molekulės dėl jų nepolinės prigimties ant kietojo paviršiaus suformuoja atskirus lašelius, o ne išsiskyrusią skysčio plėvelę. Nepolinių skysčių paviršiaus įtempimas siekia 20 mN/m.

Siekiant pagerinti hidrofiliškumą, plastikų paviršius yra papildomai apdorojamas.

1.3.1. Mechaninis paviršiaus apdorojimas

Kaip anksčiau minėta architektūrinė tekstilė yra sudaryta iš polimerų bei į ją įterptų pasirinktų užpildų. Profesorius A. Šulčius savo knygoje [23] aprašo mechaninio paviršiaus apdorojimo metodus, kurių vienas dažniausių bei populiariausių – mechaninis paviršiaus šiurkštinimo metodas.

Naudojant skirtingo grūdėtumo švitro popierių, bandinių paviršius gali būti puikiai mechaniškai apdorojamas. Siekiant gauti geriausią rezultatą ir medžiagą iš hidrofobinės paversti hidrofile, pirmiausia yra šiurkštinama stambesnio grūdėtumo, paskui smulkesnio grūdėtumo abrazyvinėmis medžiagomis. Plastikų paviršiaus mechaninio apdorojimo trukmė priklauso nuo naudojamų bandinių matmenų, formos, lako sluoksnio storio, padengimo technologijos, senumo bei norimo pasiekti paviršiaus šiurkštumo.

Po mechaninio apdorojimo abrazyvinėmis medžiagomis plastikų paviršius būtinai turi būti apipučiamas suslėgto oro srautu, kad pašalinti prie paviršiaus prikibusias priemaišas, nešvarumus, dulkeles, abrazyvo bei suardyto plastiko daleles [23].

Tačiau šis metodas turi ir trūkumų – mechaniškai apdoroti plastikai dažnai turi prastesnę estetinę išvaizdą. Per stipriai paveikti abrazyvinėmis medžiagomis bandiniai gali įgauti nepageidaujamą formą, struktūrą ar kitus defektus. Taip pat reikia paminėti, kad ne kiekvienu atveju paruoštas paviršius pasižymės geromis adhezinėmis savybėmis.

1.3.2. Polimerų paviršiaus ėsdinimas

Kitas labai svarbus paviršių paruošimo procesas yra ėsdinimas [24]. Ėsdinimas jau nuo seno yra žinomas kaip vienas labiausiai paplitusių būdų, norint cheminiu metodu modifikuoti plastikų paviršių. Taip pat ėsdinimas tinka, jei ruošiamas paviršius yra užterštas. Tuomet geriausias būdas jį nuvalyti – ėsdinti. Paviršiaus ėsdinimas pasirinktu tirpalu efektyviausiai pagerina pagrindo sukibimą su nusodinamomis medžiagomis [24]. Architektūrinės tekstilės ėsdinimas labai priklauso nuo sudėties, sluoksnio kokybės ir patvarumo [24].

Ėsdinimas yra skirstomas į tris rūšis: mechaninis, sausasis ir šlapiasis [24]. Mechaninio ėsdinimo metu yra naudojami deimantiniai gražtai, ultragarsas, miltelių srautas. Nors toks metodas dažnai naudojamas, tačiau juo negalima gauti geros kokybės tolygaus paviršiaus. Sausasis ėsdinimas atliekamas veikiant lazerio plazma. Pagrindinis tokio metodo privalumas yra tai, jog galima sukurti detalias struktūras ant paviršiaus ar išėsdinti mikrokanalus su statmenomis sienomis. Šlapiasis ėsdinimas, kuris paremtas ėsdinimu šarme arba rūgščių mišinyje, yra vienas pigiausių ir paprasčiausių ėsdinimo metodų [24].

Pirmiausia, nepriklausomai nuo ėsdinimui pasirinkto tirpalo, daugiau ar mažiau yra keičiama plastikų paviršiaus struktūra, fizikinės ir cheminės savybės. Dėl to plastikų paviršius tampa hidrofilinis, t. y. jis puikiai drėkinamas vandeniu, nes ėsdintų plastikų paviršiuje polinių grupių koncentracija padidėja. Po ėsdinimo paviršius tampa nelygus, paviršiuje susiformuoja sudėtingos sandaros mikrodubų, mikroplyšių, mikroporų [22].

Labai svarbu yra nustatyti tiek ėsdinimo laiką, tiek greitį, nes tai yra pagrindinė ėsdinimo ypatybė. Nuo jo greičio, kuris įvertinamas pagal polimero masės sumažėjimą, dujų išsiskyrimą, paviršiaus

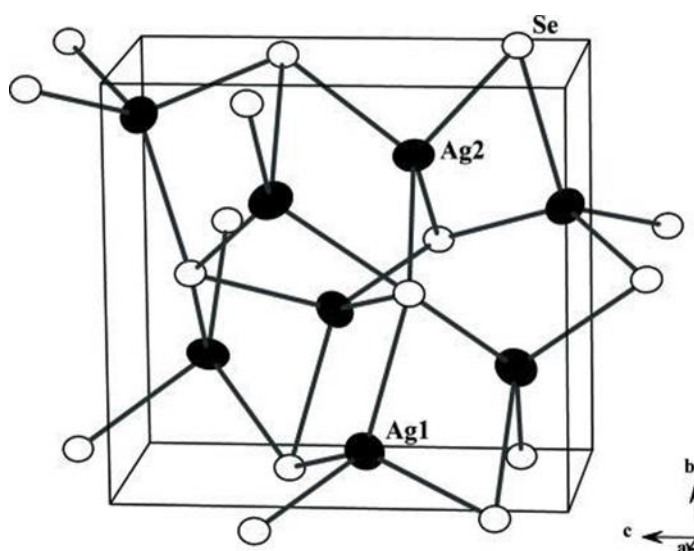
šiuurkštumo padidėjimą, išėsdinto paviršiaus gylį, paviršiaus išvaizdos pasikeitimą, priklauso tolimesnės architektūrinės tekstilės savybės, reagavimas su kitais tirpalais kitų apdirbimo stadijų metu [24].

1.3.3. Sidabro selenido ir sidabro indžio selenidų struktūra, gavimas, savybės ir naudojimas

1.3.3.1. Sidabro selenido gavimo ir savybių literatūrinė apžvalga


Yra žinomos dvi sidabro selenido kristalinės atmainos. Žemoje temperatūroje jam būdinga ortorombinė kristalinė gardelė (β -Ag₂Se), o esant 135 °C temperatūrai – kubinė kristalinė gardelė (α -Ag₂Se). Sidabro selenido (Ag₂Se) charakteristikos surašytos 1.1 lentelėje [25, 26].

β -Ag₂Se, dar kitaip vadinamas naumanitu (žr. 1.5 pav.), retai aptinkamas gamtoje. Šio mineralo ortorombinės kristalinės gardelės elementariajame narvelyje briaunų ilgiai: $a = 4,3359 \text{ \AA}$, $b = 7,070 \text{ \AA}$, $c = 7,774 \text{ \AA}$ [27]. Jis yra n tipo puslaidininkis [27].



1.5 pav. Naumanito struktūra kambario temperatūroje [27]

1.1 lentelė. Sidabro selenido savybės

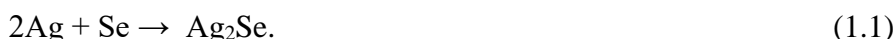
Cheminė formulė	H°298° kcal/mol	G°298° kcal/mol	Tankis, g/cm ³	Lydomosi temperatūra, °C	Tirpumas vandenyje, g/dm ³	Kristalo išvaizda
Ag ₂ Se	-5,0	-7,56	8,216	897	1,98·10 ⁻²²	

Šiuolaikinėje technologijoje sidabro selenidas yra labai svarbus kaip puslaidininkis. Šis puslaidininkis pasižymi elektroninėmis, optinėmis savybėmis. Sidabro selenidą galime pritaikyti daugelyje sričių, tokių kaip: optiniuose prietaisuose, saulės elementuose [27], infraraudonuosiuose jutikliuose [28], fotolitografiniuose sluoksniuose [28], atrankiuosiuose elektroduose [29], magnetinio lauko jutikliuose [28], elektrocheminiuose įrenginiuose [28].

α -Ag₂Se naudojamas kaip kietasis elektrolitas pakartotinai įkraunamuosiuose elementuose [30]. β -Ag₂Se naudojamas kaip fotosensibilizatorius fotografijoje ir termochrominėse medžiagose [31].

Ypač svarbią vietą užima polimerai, padengti puslaidininkiniu sidabro selenido sluoksniu. Tokių sluoksnių sudarymui naudojami įvairūs metodai. Cheminiu būdu sidabro selenidas gali būti gaunamas:

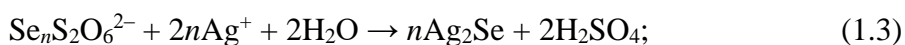
1. Tiesiogine elementų sąveika sulydant juos aukštoje 180 °C temperatūroje [29].



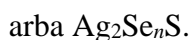
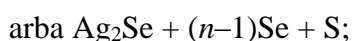
2. Selenopolitionatus $\text{Se}_n\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ($n \geq 2$) veikiant amoniakiniu AgNO_3 tirpalu susidaro Ag_2Se nuosėdos bei elementinis selenas. Tačiau veikiant neutraliuoju AgNO_3 tirpalu susidaro tik Ag_2Se nuosėdos [32]. Taigi, manoma, kad gautos nuosėdos yra sidabro poliselenidas:



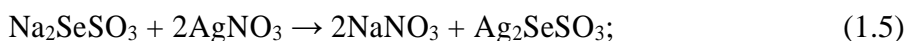
literatūros šaltinio duomenimis [33] selenopolitionatų sąveikos su Ag^+ jonais schema gali būti ir tokia:



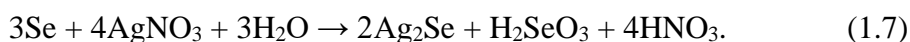
$\text{Se}_n\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ tipo selenopolitionatai, reaguodami su Ag^+ jonais sudaro arba Ag_2Se mišinį su elementine siera, arba mišrų sidabro sulfidą-selenidą, arba Ag_2Se mišinį su elementiniu selenu [32]:



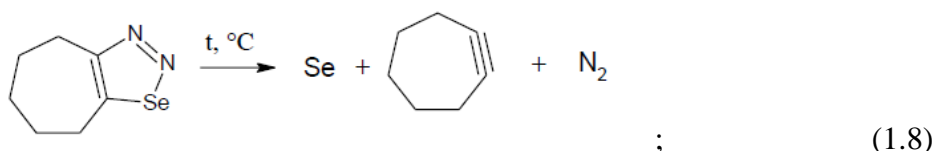
3. Vandeninį natrio selenosulfatą veikiant sidabro nitrato tirpalu [30]:



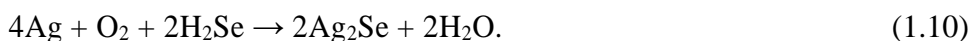
4. Vandeninio sidabro nitrato tirpalo sąveika su selenu [31]:



5. Aukštoje temperatūroje iš hepten-1,2,3-selenadiazolo [34]:



6. Sidabruvi oksiduojantis oro deguonimi drėgnoje aplinkoje, esant H_2Se [29]:



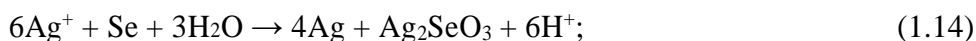
7. Sidabro selenitą redukuojant anglimi [34]:



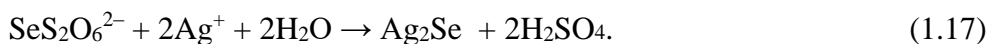
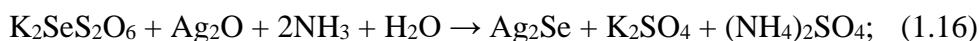
8. Se ir AgNO_3 mišinį etilenglikolyje 7 dienas laikant autoklave 200°C temperatūroje [34]:



9. Selenitinę rūgštį aukštoje temperatūroje redukuojant hidrazinu iki trigonalinio Se [35]:



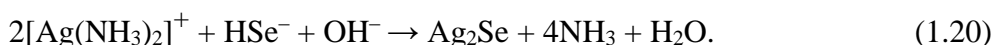
10. Selenopolitionatus veikiant sidabro (I) tirpalais [32]:



11. Sidabro selenido nusodinimui naudojant AgNO_3 , kai šis reaguoja su natrio selenosulfatu 0°C temperatūroje, šarminėje ($\text{pH} \approx 11$) terpėje [35]:



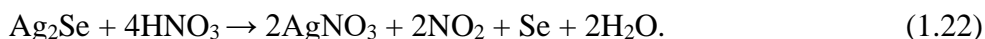
12. Vandenyje netirpų AgCl ištirpinus amoniako tirpale ir jį paveikus vandenilio selenidu [36]:



13. Tiesiogine jonų sąveika [36]:



sulfato rūgštis bei druskos rūgštis neveikia sidabro selenido. Jis tirpsta tik koncentruotoje nitrato rūgštyje:



1.3.3.2. Sidabro indžio selenido gavimo ir savybių literatūrinė apžvalga

Sidabro indžio selenidas (AgInSe_2) priklauso I–III–VI₂ grupių elementų puslaidininkiniams junginiams. Tai – trinariai chalkopirito tipo puslaidininkiai, kurie gali tapti labai efektyvių saulės elementų pagrindine sudėtine dalimi [37]. Chalkopiritams būdinga tetragoninė kristalinė gardelė. Priklausomai nuo sintezės sąlygų, jie gali būti tiek n, tiek ir p tipo puslaidininkiais [38.]. Palyginti su CuInSe_2 , darbų, skirtų fotovoltiniuose ir optoelektroniniuose prietaisuose naudojamo AgInSe_2 nusodinimui ir savybių tyrimui, yra nedaug.

Chalkopiritas gamtoje retai aptinkamas mineralas (žr. 1.6 pav.). Natūralus chalkopiritas nesudaro kietų tirpalų su jokiais kitais selenidų mineralais. Kristalinės gardelės elementariajame narvelyje briaunų ilgiai: $a = 6.090$, $b = 6.090$ and $c = 11.670$ [39].



1.6 pav. Chalkopirito mineralas

Šiuolaikinėje technologijoje ypatingai svarbus ir aktualus sidabro indžio selenidas dėl savo puslaidininkinių savybių, o dėl elektroninių, optinių ir cheminių savybių jis yra pritaikomas daugelyje sričių, tokių kaip: atrankiuosiuose elektroduose, optiniuose prietaisuose, saulės elementuose, magnetinio lauko jutikliuose, fotolitografiniuose sluoksniuose, elektrocheminiuose įrenginiuose bei infraraudonuosiuose jutikliuose.

Pagal literatūros duomenis, sidabro selenidui (Ag_2Se), kuris priklauso I-VI grupių elementų puslaidininkiniams junginiams, reaguojant su amorfiniu indžiu susidaro AgInSe_2 . Iki šiol nėra atrasta Ag-In-Se kristalinės atmainos.

Cheminio nusodinimo būdu yra gaunamas Ag_2Se ir į jį įsiterpęs amorfinis indis. Literatūroje aprašyti ir kiti Ag-In-Se yra formavimo metodai. Mokslininkai T. C. Olakoglu'as ir M. Parlak'as savo darbe [39] aprašė, kad norėdami gauti plonas Ag-In-Se plėveles, jie elementų miltelius giliame vakuume

užgarino ant norimo paviršiaus. Šis metodas išskirtinis tuo, kad pasižymi greitu dangos suformavimu paviršiuje.

Y. Ema'as ir N. Harakawa'as [40] aprašė plonos Ag-In-Se plėvelės nusodinimą ant stiklo pagrindo. Nusodinimo procese pirmiausia išgarinamas Se ir In, o po to ir Ag. Komponentai reaguoja tarpusavyje, sudarydami Ag-In-Se lydinius aukštesnėje temperatūroje. Kristalų struktūra kinta priklausomai nuo substrato temperatūros. Nustatyta, kad virš 400 °C plėvelėje dominuoja AgInSe₂ chalkopirito kristalaitai [40].

H. T. Shaban'as ir kt., savo darbe aprašė AgInSe₂ kristalų auginimą pagal „*Bridgman*“ techniką. Pagal šią metodiką pirmiausia tiesiogiai sualydytos pradinės medžiagos (Ag, In ir Se) kvarco ampulėje, kuri buvo užlydoma esant maždaug 10⁻⁴ torų vakuumui. Kvarco ampulė ir jos įkrova buvo sumontuota trijų zonų vamzdinės krosnies pirmojoje zonoje. Temperatūra šioje zonoje buvo aukštesnė už elementų lydymosi temperatūrą. Tokia temperatūra buvo palaikoma maždaug 24 valandas, kad pradinės medžiagos visiškai išsilydytų ir susimaišytų tarpusavyje. Temperatūra krosnies vidurinėje zonoje buvo 1073 K, tai atitinka AgInSe₂ kristalizacijos temperatūrą. Kai lydalis pamažu pratekėjo ir pateko į trečiąją ampulės zoną, jis sukietėjo, nes temperatūra toje zonoje buvo žemesnė už lydymosi temperatūrą [41].

Mokslininkai F. A. Al-Agel'as ir W. E. Mahmoud'as Ag-In-Se dangą suformavo zolio gelio metodu [42]. Pirmiausia indžio nitratas ir sidabro nitratas buvo ištirpinti 2-propanolyje, moliniu santykiu 1:1. Vėliau į tirpalą buvo pridėta 1,5 M dietanolamino. Seleno lakumui sumažinti, į tirpalo mišinį buvo sulašinta natrio selenosulfato ir papildomai įmaišyta merkaptopropanolio. Šis tirpalas vėliau buvo įpiltas į indžio ir sidabro nitratų tirpalą. Mišinys buvo maišomas 2 valandas esant 343 K temperatūrai. Po kiekvieno dangos sluoksnio suformavimo, plėvelė 5 minutes buvo džiovinama 373 K temperatūroje. Ši sodinimo-džiovinimo procedūra buvo kartojama, kol buvo pasiektas norimas plėvelės storis [43].

1.4. Puslaidininkių sluoksnių polimerų paviršiuje sudarymo būdai

Dielektrinėmis savybėmis pasižymintys polimerai, turintys paviršiuje pusiau laidžių metalų chalkogenidų sluoksnį, yra labai svarbūs šiuolaikinėje technologijoje. Iš jų galima formuoti įvairias kompozicines medžiagas. Tokių sluoksnių sudarymui gali būti naudojami mechaniniai, fizikiniai ir cheminiai metodai [44]:

- ✓ mechaniniu būdu paviršius paprastai yra dengiamas, dangą presuojant arba valcuojant prie pagrindo;
- ✓ fizikiniams būdams priskiriamas atominis arba joninis cheminių junginių garų nusodinimas ant pagrindo plazmos, vakuumo ar elektrolitų aplinkoje;
- ✓ cheminių nusodinimo metodų pagrindą sudaro reakcijos dujinėje, skystoje arba kietoje būsenoje [44].

Atsižvelgiant į polimerinę medžiagą, jos struktūrą, savybes, sluoksniui keliamus reikalavimus, chemines medžiagas, metodo privalumus ir trūkumus yra pasirenkamas atitinkamas sluoksnių sudarymo metodas.

1.4.1. Cheminio nusodinimo iš tirpalų metodai

Vienas iš dažniausiai taikomų metodų puslaidininkių sluoksnių sudarymui yra cheminis nusodinimas iš tirpalų. Prieš atliekant sluoksniu nusodinimą iš tirpalų, polimerinė medžiaga turi būti tinkamai paruošta: pirmiausia jos paviršius turi būti atitinkamai pašlifuotas, vėliau paviršius šlifuojamas, aktyvuojamas ir tik paskui nusodinamas sluoksniu [45]. Vis dažniau šis metodas yra naudojamas saulės elementų gamyboje [46].

Cheminio nusodinimo metodas yra paprastas, pigus dangų gavimo būdas, kuris naudojamas metalų chalkogenidinių sluoksnių sudarymui. Jis pagrįstas tirpalų, turinčių visus reikiamus komponentus sluoksnių sudarymui, termodinaminiu nestabilumu. Puslaidininkinės dangos yra nusodinamos ne tik ant įvairių polimerinių matricių, bet taip pat ir ant stiklo [47].

Sudarant puslaidininkinius chalkogenidinius sluoksnius reaguojantys komponentai yra metalų jonai ir reduktoriai. Reakcija vyksta vandeniniuose pradinių junginių tirpaluose kambario temperatūroje arba ne aukštesnėje temperatūroje nei 3080 °C esant tam tikrai koncentracijai ir pH. Tai reikalinga, norint padengti daugiasluoksnius kompozitus.

Cheminis nusodinimas iš tirpalų metodas pastaruoju metu sulaukia didelio susidomėjimo, nes turi daug privalumų:

- ✓ ekonomiškumas – nereikalinga sudėtinga ir brangi aparatūra, neįkainojamos energijos sąnaudos, reagentai nebrangūs ir lengvai prieinami kiekvienoje cheminėje laboratorijoje;
- ✓ atmosferos slėgio ir žemų temperatūrų (<100 °C) sąlygomis vyksta procesas, o tai leidžia naudoti ne tik įvairias polimerines matricas, tame tarpe ir turinčias neaukštą lydymosi temperatūrą, bet ir daugelį kitų rūšių pagrindų, tokių kaip stiklas, keramika;
- ✓ paprastumas ir patogumas – metodo procesas nėra sudėtingas bei nereikalinga atidi priežiūra;
- ✓ nusodinimo metu gaunama geresnė dangų kristalų orientacija, nes procesas nėra greitas;
- ✓ žema temperatūra (<100 °C) leidžia išvengti substratų oksidacijos ir korozijos formuojant dangas ant polimerinių pagrindų;
- ✓ cheminio nusodinimo metodu gautos dangos yra tolygesnės, vientisesnės ir kompaktiškesnės lyginant su kitomis dangomis, suformuotomis, naudojant kitus nusodinimo metodus, tokius kaip: cheminis nusodinimas garų fazėje, aerozolių pirolizė, elektrocheminis nusodinimas, sorbcinis-difuzinis metodas, vakuuminis išgarinimas ir kt.;
- ✓ šis puslaidininkinių sluoksnių sudarymo metodas leidžia pasiekti ne tik didesnę dangų kristalų orientaciją, bet ir padengti didelio ploto bei labai sudėtingos konfigūracijos bandinius.

Vienu pagrindiniu šio metodo privalumų laikomas naudojamų cheminių medžiagų tirpalų ekologiškumas, todėl, kad tirpalai yra naudojami nuo pat pradžios iki pabaigos tie patys, nuolat papildant kiekį. Tirpalai nėra išpilami į kanalizaciją. Tokiu būdu yra ne tik ekonomiškai naudojamos medžiagos atlikti eksperimentui, bet ir saugoma, neteršiama aplinka.

Sudarant elektra laidžius sluoksnius sorbciniu-difuziniu metodu reikalingi komponentai yra naudojami kaip atskiri tirpalai, o pats procesas susideda iš trijų pagrindinių stadijų.

Pirmiausia polimerinės medžiagos paviršiuje yra sorbuojamas vienas komponentas, gautas bandinys praplaunamas, toliau veikiamas kitu komponentu, vėl praplaunamas, o vėliau, veikiant trečio

komponento, kuris dažniausiai pasižymi redukcinėmis savybėmis, tirpalu gaunamas elektrai laidus sluoksnis. Jei reikia procesas kartojamas keletą kartų, kol yra pasiekiamas norimas rezultatas [46, 47].

Proceso metu komponento sorbcija vyksta dėl specifinių cheminių reakcijų. Paviršiuje atsiranda įvairios jonų ar atomų grupės, pasižyminčios jonų mainų savybėmis. Šis metodas gali būti taikomas įvairiems sluoksniams gauti, tokiems kaip: telūridiniams ar selenidiniams. Metalų jonų sorbcija vykdoma iš paprastų arba kompleksinių vandeninių jų druskų tirpalų. Vėliau sorbuoti jonai yra redukuojami.

Pagal sorbcijos pobūdį sorbciniai metodai yra skirstomi į adsorbcinius ir sorbcinius-difuzinius:

- ✓ sudarant sluoksnius sorbciniu-difuziniu metodu, polimerinės medžiagos sorbuoja įvairius junginius;
- ✓ adsorbciniu metodu galima gauti netirpių druskų bei jų oksidų sluoksnius ant įvairių medžiagų. Dengiamas paviršius pirmiausia adsorbuoja metalo jonus iš tirpalo, o po to praplovus vandeniu vyksta šių jonų hidrolizė. Vykstant jonų hidrolizei susidaro labai mažai tirpūs junginiai, dažniausiai tai būna: hidroksidai, oksidai. Vėliau paveikus atitinkamais anijonų tirpalais, hidrolizės produktai tampa netirpiomis druskomis [45].

Pagrindinis sorbcinio metodo privalumas yra tirpalų stabilumas, kadangi naudojami atskiri reduktoriaus ir redukuojamo metalo druskos tirpalai. Tačiau šis metodas turi ir trūkumų:

- ✓ ribotas kiekis polimerų, kurių paviršiuje galima gauti elektrai laidžius sluoksnius šiuo metodu;
- ✓ didelės laiko sąnaudos.

1.5. Literatūros duomenų apibendrinimas ir darbo tikslo pagrindimas

Skirtingose tarptautinėse direktyvose dėl pastatų energetinio naudingumo nurodoma, kad artimiausiu metu visi nauji pastatai turi turėti beveik nulines energijos sąnaudas. Kadangi architektūrinė tekstilė naudojama didelėms pastatų išorinėms dalims dengti, šių medžiagų funkcinių savybių plėtra, integruojant elementų modulius, paverčiančius saulės energiją į elektros energiją, yra labai perspektyvi, leidžianti pelningai išnaudoti turimą plotą ir pastatyti energetiškai efektyvius pastatus.

Pastaraisiais metais buvo plačiai tiriami įvairių rūšių saulės elementai, įskaitant amorfinio Si, organinius, hibridinius, sensibilizuotus dažikliais ir vario-indžio-galio-selenido fotoelementus. Mokslinės literatūros duomenų analizė parodė, kad šiuo metu pradėti tirti I – III – VI₂ tipo junginiai, pasižymintys puslaidininkinėmis savybėmis. Šių junginių sluoksniai pasižymi adsorbcinėmis savybėmis, todėl yra puikiai pritaikomi saulės elementams, šviesos diodams, optoelektronikai ir netiesiniams optiniams įrenginiams gaminti. Atsižvelgiant į sudėtinių elementų kompozicijas, jie gali būti tiek n, tiek p tipo puslaidininkiais, o jų draustinės energijos juostos tarpas yra tarp 0,8 ir 2,0 eV. AgInSe₂ yra perspektyvus CdSe analogas. Šis junginys kristalizuojasi termodinamiškai stabilioje chalkopirito ir meta stabilioje ortorombinėje struktūrose. Didelis adsorbcijos koeficientas ir draustinės energijos juostos tarpas nuo 1,37 iki 2,73 eV užtikrina, kad šis junginys yra tinkamas kandidatas saulės elementų technologijoms kaip adsorbcinis sluoksnis.

Ag-In-Se dangų nusodinimą ant įvairių substratų įvairiais metodais tyrė nemažai autorių. Yra trys pagrindiniai fotoelektroninių funkcijų perdavimo tekstilės medžiagoms būdai: pirmasis – mikrofotovoltinių įtaisų įmontavimas į tekstilę; antrasis – nano- ar submikrometrinių struktūrų sukūrimas pluoštinių statybinių elementų viduje, o trečiasis – elektrai laidžių ir fotoaktyvių sluoksnių

nusodinimas architektūrinės tekstilės paviršiuje, neprarandant daugumos jos pradinių savybių. Nepaisant to, duomenų apie Ag-In-Se sluoksnių nusodinimą komercinės PES / PVC architektūrinės tekstilės paviršiuje, naudojant kombinuotą cheminio nusodinimo ir nuosekliosios jonų sluoksnio absorbcijos bei reakcijos metodą esant kambario temperatūrai, atmosferos slėgiui, naudojant nesudėtingas chemines medžiagas literatūroje nerasta. Toks dangų formavimo metodas yra aktualus, nes jį naudojant galima suformuoti kokybiškas, ekologiškas puslaidininkines dangas. Šis metodas ekonomišką, nereikalauja sudėtingos įrangos, jį lengva atkartoti.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Medžiagos ir reagentai

Sidabro indžio selenidų sluoksniams nusodinti pasirinktas polivinilchloridu dengtas poliesterio audinys (PES / PVC) (Sattler, Austrija). Pagrindinę medžiagą sudaro austas, ypač tvirtas poliesterio pagrindo audinys, kuris iš abiejų pusių padengtas elastinga plastifikuota PVC danga ir nuo purvo apsaugančiu paviršiniu lako sluoksniu (žr. 2.1. pav.).



2.1. pav. PES / PVC architektūrinė tekstilė [48]

Architektūrinės tekstilės techniniai duomenys pateikti 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Architektūrinės tekstilės techniniai duomenys

Verpalai	PES
Pynimas	Lygus (2×2)
Danga	PVC
Spalva	Balta
Storis, mm	0,53
Lyginamasis svoris, g/cm ²	640
Atsparumas šalčiui, °C	-30
Atsparumas karščiui, °C	+70

Eksperimentams naudoti PES / PVC architektūrinės tekstilės bandiniai, kurių matmenys yra 60 mm×20 mm. Prieš kiekvieną sluoksnių nusodinimo operaciją bandiniai buvo pasveriami analitinėmis svarstyklėmis.

Darbe naudotos medžiagos ir jų charakteristikos pateiktos 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Tyrimams naudotos medžiagos ir jų charakteristikos

Medžiagos pavadinimas, identifikavimo kodas	Cheminė formulė	Grynumas
Natrio šarmas CAS 1310-73-2	NaOH	p.a / G.R. 99,99 %
Selenitinė rūgštis CAS 7783-00-8	H ₂ SeO ₃	p.a / G.R. 99,99 %
Natrio sulfitas CAS 7757-83-7	Na ₂ SO ₃ ×7H ₂ O	p.a / G.R. 98 %
Sidabro nitratas CAS 7761-88-8	AgNO ₃	p.a / G.R. 99,99 %
Indžio nitratas CAS 207398-97-8	In(NO ₃) ₃ ×5H ₂ O	p.a / G.R. 98 %
Nitrato rūgštis CAS 7697-37-2	HNO ₃	p.a / G.R. 67 %

2.1.1. Tirpalų paruošimas ir jų pH matavimas

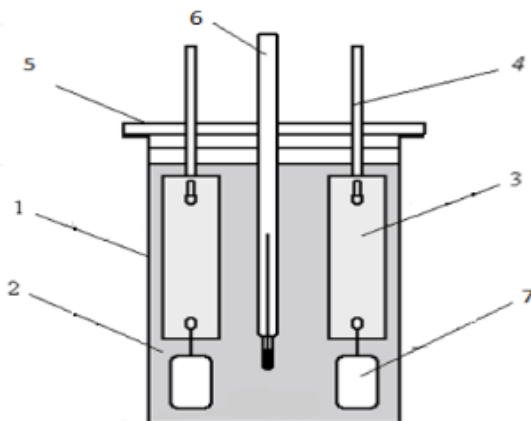
Reikiamos koncentracijos tirpalams paruošti apskaičiuotas medžiagos kiekis buvo pasveriamas analitinėmis svarstyklėmis *KERN ABJ 120-4M*. Pasverta medžiaga suberta į reikiamo tūrio matavimo kolbą, ištirpinta distiliuotame vandenyje, praskiesta distiliuotu vandeniu iki žymės ir sumaišyta vartant matavimo kolbą, kad tirpalo koncentracija visame tūryje būtų vienoda.

Tirpalų pH vertė buvo nustatoma naudojant pH–metrą *Knick* (Knick, Vokietija), elektrodas – kombinuotas stiklo ir Ag/AgCl elektrodas su temperatūros matuokliu.

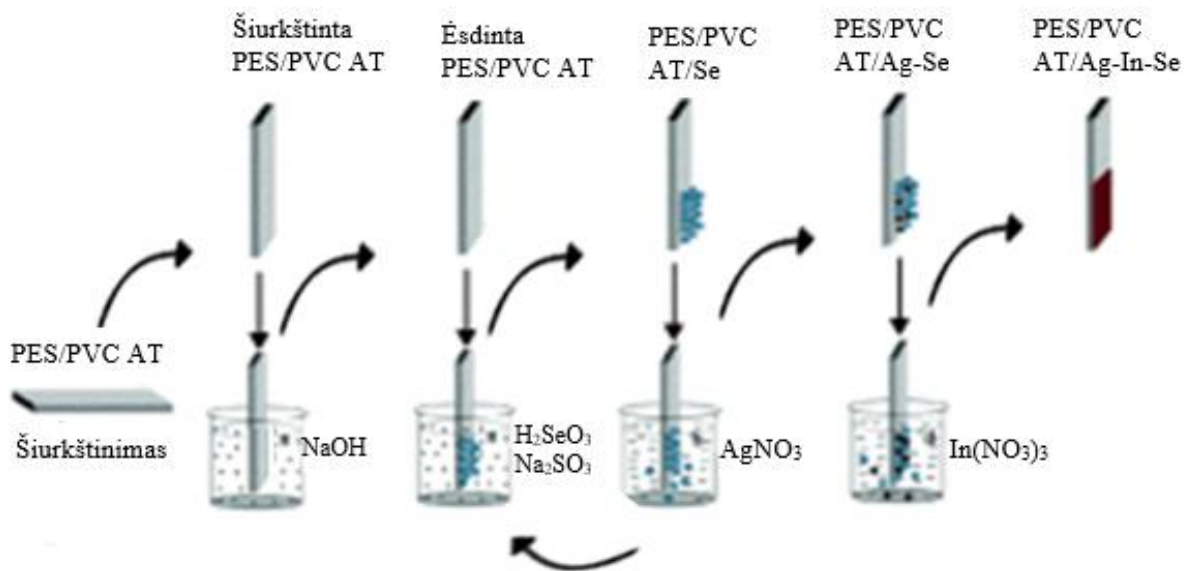
Parinktos tirpalų koncentracijos ir jų maišymo santykiai buvo nustatyti eksperimentiniu būdu, vizualiai įvertinant nusodintų sluoksnių tolygumą ir homogeniškumą.

2.2. Eksperimento aparatūra

Eksperimentui naudotos įrangos schema pateikta 2.2 ir 2.3 paveiksluose.



2.2 pav. Naudotos įrangos schema: 1 – reakcijos indas; 2 – H₂SeO₃ ir Na₂SO₃ arba AgNO₃ arba In(NO₃)₃ tirpalai; 3 – bandinys; 4 – stiklinis kabliukas; 5 – ebonito dangtelis; 6 – termometras; 7 – stiklinis svarelis



2.3 pav. Principinė sidabro indžio selenido įterpimo į architektūrinę tekstilę schema

Pagal poreikį reakcijos indas *I* užpildomas darbiniais tirpalais – H_2SeO_3 ir Na_2SO_3 arba AgNO_3 arba $\text{In}(\text{NO}_3)_3$.

2.3. Sidabro indžio selenido sluoksnių nusodinimas

Prieš dengiant puslaidininkine danga PES / PVC architektūrinės tekstilės bandiniai pirmiausia buvo apdoroti mechanškai. Tam naudotas skirtingo šiurkštumo (Nr. 80 ir Nr. 180) švitrinis popierius, o polimero paviršius apdorotas rankiniu būdu.

Pradžioje AT bandinių paviršiai, kad pašalinti jų paviršiuje esantį laką, buvo šiurkštinti vidutiniškai šiurkščiu (Nr. 80 šiurkštumo) švitrinio popieriumi, o vėliau, kad paviršiai įgautų glotnumo ir padidėtų jų hidrofiliškumo laipsnis, švelniu (Nr. 180 šiurkštumo) švitrinio popieriumi. Po mechaninio apdorojimo abrazyvinėmis medžiagomis, tekstilės paviršius buvo nuplaunamas vandentiekio, o po to distiliuoto vandens srove, kad pašalinti prie paviršiaus prikibusius nešvarumus, dulkeles, abrazyvo bei suardyto polimero daleles.

Siekiant padidinti bandinių paviršiaus hidrofiliškumą ir adheazines savybes, bandiniai buvo ėsdinami karštame natrio šarmo tirpale. Natrio šarmo tirpalo koncentracija, pH vertė, temperatūra ir ėsdinimo trukmė nurodyta 2.4 paveiksle.

Architektūrinės tekstilės bandiniai buvo sukabinami ant dangtelyje įtvirtintų stiklinių kabliukų. Jiems palaikyti vertikaloje padėtyje bandinių apačioje pakabinami stikliniai svareliai. Taip paruošti bandiniai buvo merkami į cheminėje stiklinėje esantį tirpalą.

Po ėsdinimo bandiniai išimti iš cheminės stiklinės, nuplauti tekančiu vandentiekio vandeniu, po to distiliuotu vandeniu, nusausinti filtro popieriumi, išdžiovinti ir pasverti analitinėmis svarstyklėmis.

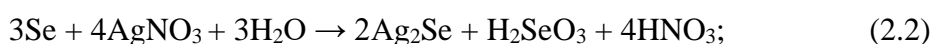
PES / PVC AT / Ag-In-Se kompozitai sudaryti kambario temperatūroje trimis etapais.

1. Pirmajame etape architektūrinės tekstilės paviršiuje buvo nusodintas elementinis selenas pagal 2.1 reakcijos lygtį. Tam ėsdinti bandiniai buvo įmerkti į reakcijos indą, užpildytą H_2SeO_3 ir Na_2SO_3 tirpalais. Tirpalų koncentracijos, jų pH vertė, temperatūra ir nusodinimo trukmė nurodyta 2.3 paveiksle.



2. Antrajame etape buvo formuojamas sidabro selenido sluoksnis. Tam tikslui PES / PVC architektūrinės tekstilės bandiniai su nusodintu selenu sluoksniu įmerkti į reakcijos indą, užpildytą AgNO_3 tirpalu. Tirpalo koncentracija, jo pH vertė, temperatūra ir nusodinimo trukmė nurodyta 2.4 paveikslo schemeje.

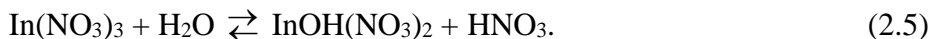
Sidabro selenido nusodinimas PES / PVC architektūrinės tekstilės paviršiuje gali būti aprašytas šiomis reakcijų lygtimis:



Po kiekvieno sluoksnių nusodinimo etapo bandiniai išimti iš cheminės stiklinės, nuplauti tekančiu vandentiekio vandeniu, po to distiliuotu vandeniu, nusausinti filtro popieriumi, išdžiovinti ir pasverti analitinėmis svarstyklėmis.

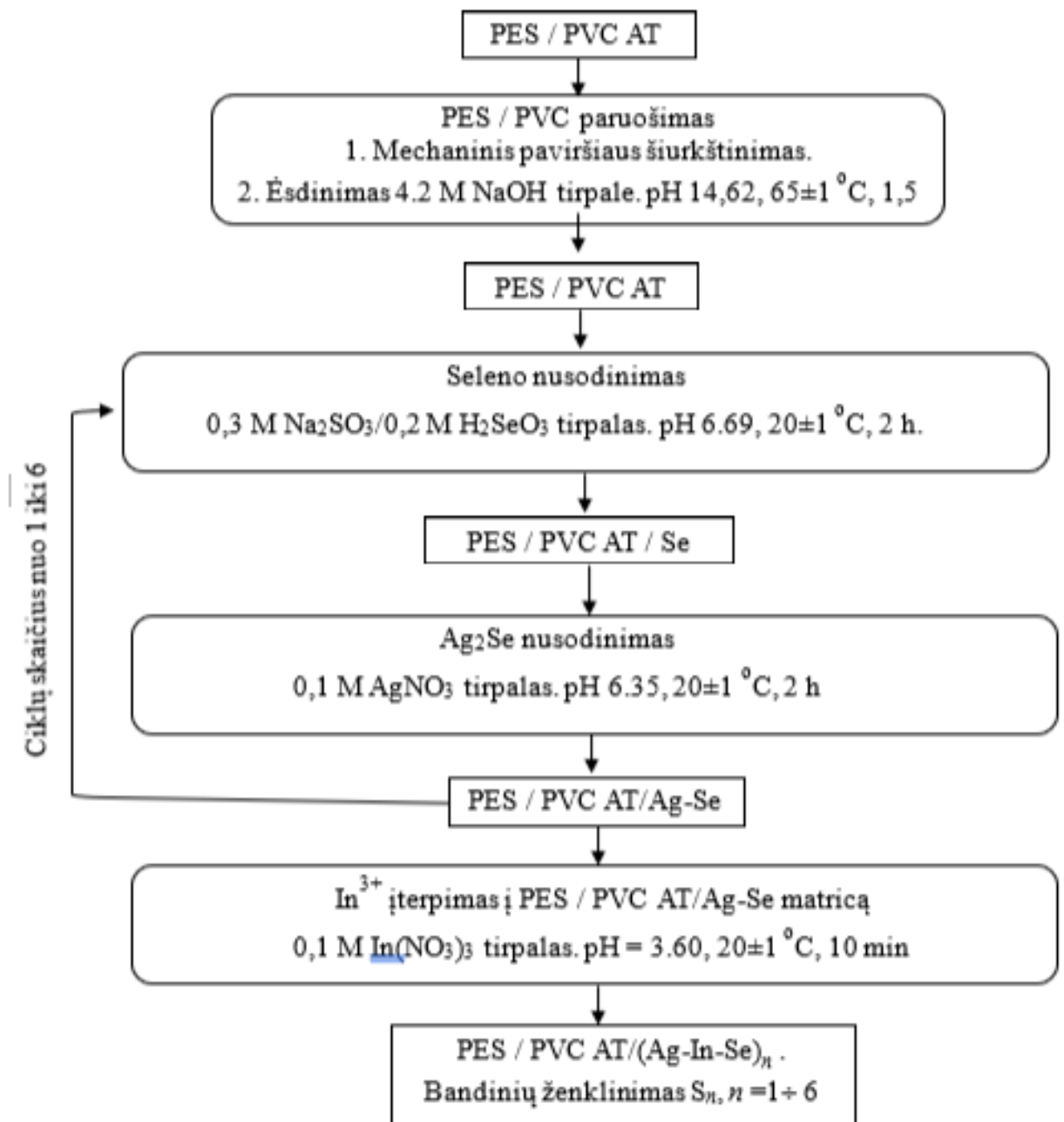
Selenu ir sidabro selenido nusodinimo ant architektūrinės tekstilės etapai sudarė vieną nusodinimo ciklą. Buvo atlikti 6 nusodinimo ciklai. Po kiekvieno nusodinimo ciklo vienas bandinys buvo paliekamas indžio įterpimui. Stebėtas nusėdusių elementų dalies pokytis tarp ciklų.

3. Trečiame etape indžio (III) jonų įterpimui PES / PVC architektūrinės tekstilės bandiniai, su skirtingą ciklų skaičių ($n = 1-6$) nusodintu sidabro selenido sluoksniu, buvo įmerkti į reakcijos indą, užpildytą $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ tirpalu. Vandens terpėje vyksta indžio nitrato hidrolizė:



Hidrolizei sumažinti į $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ tirpalą įpilta nitrato rūgštis. Tirpalo koncentracija, jo pH vertė, temperatūra ir nusodinimo trukmė nurodyta 2.3 paveiksle pateiktoje schemeje.

Po indžio (III) jonų įterpimo bandiniai išimti iš cheminės stiklinės, nuplauti tekančiu vandentiekio vandeniu, po to distiliuotu vandeniu, nusausinti filtro popieriumi, išdžiovinti ir pasverti analitinėmis svarstyklėmis. Principinė sidabro indžio selenido įterpimo į architektūrinę tekstilę schema ir bandinių ženklėjimas pateiktas 2.4 paveikslo schemeje.



2.4 pav. Sidabro indžio selenido nusodinimo PES / PVC architektūrinės tekstilės paviršiuje schema, nusodinimo sąlygos ir bandinių ženklėjimas

2.4. Tyrimų metodai

2.4.1. Gravimetrinė analizė

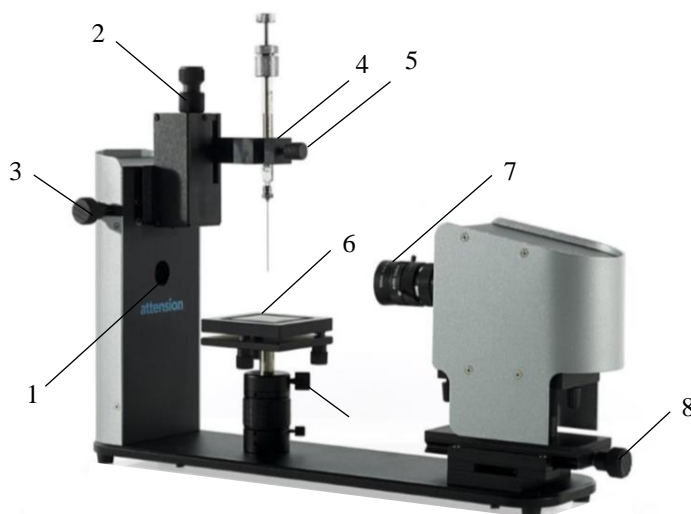
Gravimetrinė analizė atlikta naudojant elektronines analizines svarstyklas *KERN ABJ 120-4M*. Po bandinių išdžiovymo ir kiekvieno sluoksnio nusodinimo PES / PVC tekstilės paviršiuje etapo, bandiniai buvo sveriami. Svėrimo tikslumas $\pm 1 \times 10^{-4}$ g.

2.4.2. Optinė mikroskopija

Bandinių paviršiaus nuotraukos padarytos naudojant mikroskopą *Olympus SZX7* (Olympus, Japonija) su integruota fotokamera ir kompiuteriu. Didinimas 100 \times .

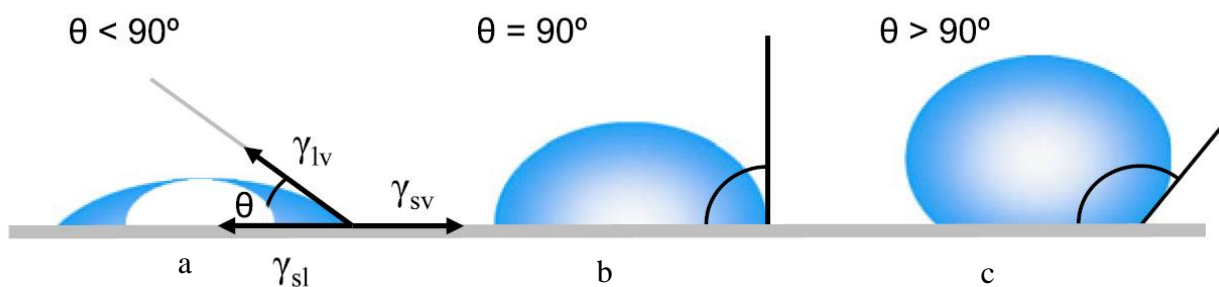
2.4.3. Kontakto (vilgymo) kampo matavimas

Kontakto kampas išmatuotas optiniu tensiometru *Theta Lite TL100* (Attension, Suomija). Jo matavimo ribos 0–180 °, 0,01–1000 mN/m, tikslumas $\pm 0,1$ °. Skaitmeninės kameros skiriamoji geba 640 \times 480 taškų. Vaizdų fiksavimo greitis 60 kadrų per sekundę (žr. 2.5 pav.).



2.5 pav. Optinis tensiometras *Theta Lite TL100*. 1 – LED šviesos šaltinis, 2 – vieno paspaudimo dozatoriaus (VPD) mygtukas, 3 – VPD horizontalaus judėjimo rankenėlė, 4 – VPD vertikalios judėjimo rankenėlė, 5 – švirškšto spaustukas, 6 – matavimo stalielis, 7 – optinė vaizdo sistema su stereomikroskopu ir optiniu iliuminatoriumi, 8 – optinės vaizdo sistemos judėjimo reguliatorius, 9 – matavimo stalielio koregavimo rankenėlė

Vandens kontakto (vilgymo) kampo nustatymas atliekamas siekiant nustatyti, ar kietų medžiagų paviršius yra hidrofilinis, hidrofobinis ar labai hidrofobinis. Paviršius yra hidrofilinis kai vandens kontakto kampas yra mažesnis nei 90 ° (žr. 2.6 pav., a), hidrofobinis – kai vandens kontakto kampas yra didesnis nei 90 ° (žr. 2.6 pav., b) ir labai hidrofobinis – kai vandens kontakto kampas yra didesnis nei 150 ° (žr. 2.6 pav., c) [49].



2.6 pav. Vandens kontakto kampas ant kietų medžiagų paviršiaus [49]

Bandinių paviršiaus laisvoji energija buvo nustatoma taikant „nejudrus lašo“ metodą (*angl.* Sessile drop method). Šis optinis matavimo metodas pagrįstas kontakto (vilgymo) kampo matavimu tarp skysčio ir kietojo paviršiaus ir leidžia įvertinti kietojo paviršiaus vilgumą. Pagal Jungo lygtį, žinant vilgymo kampą tarp skysčio ir kietojo paviršiaus, galima apskaičiuoti paviršiaus laisvąją energiją [50, 51]:

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}, \quad (2.6)$$

čia: θ – kontakto (vilgymo) kampas tarp lašo ir kietojo paviršiaus, °; γ_{lv} – skysčio garų paviršiaus laisvoji energija; γ_{sv} – kietojo paviršiaus laisvoji energija, γ_{sl} – kietojo paviršiaus ir skysčio sandūros energija.

Distiliuotas vanduo turi didelę paviršiaus laisvąją energiją, skirtingas dispersinio ir polinio komponentų laisvasias energijas. Standartinės distiliuoto vandens paviršiaus laisvosios energijos vertės γ_l , γ_l^p ir γ_l^d pateiktos 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Distiliuoto vandens paviršiaus laisvosios energijos vertės esant 25 °C [52]

Distiliuotas vanduo	Paviršiaus laisvoji energija, mJ/m ² (mN/m)		
	γ_l	γ_l^d	γ_l^p
	72,8	21,8	51,0

Ant matavimo staliuko pritvirtintų bandinių paviršiaus, naudojant švirkštą, buvo užlašinami 5 μ L tūrio distiliuoto vandens lašai.

Kontakto kampai buvo matuojami iš abiejų lašo pusių išvedant kampų vidurkį. Apskaičiavus distiliuoto vandens lašo kontakto kampus ant matuojamų bandinių paviršiaus, pagal atitinkamą lygtį buvo skaičiuojama PES / PVC ir įvairių bandinių su nusodintais sluoksniais paviršiaus laisvoji energija. Darbe pateikti paviršiaus laisvosios energijos reikšmių vidurkiai, gauti iš kiekvieno bandinio lašų kampų nuotraukų analizės rezultatų ir skaičiavimų.

Įvertinus kietojo paviršiaus ir skysčio laisvosios energijos dispersinius ir polinius komponentus, jų laisvosios energijos gali būti apskaičiuotos pagal formules:

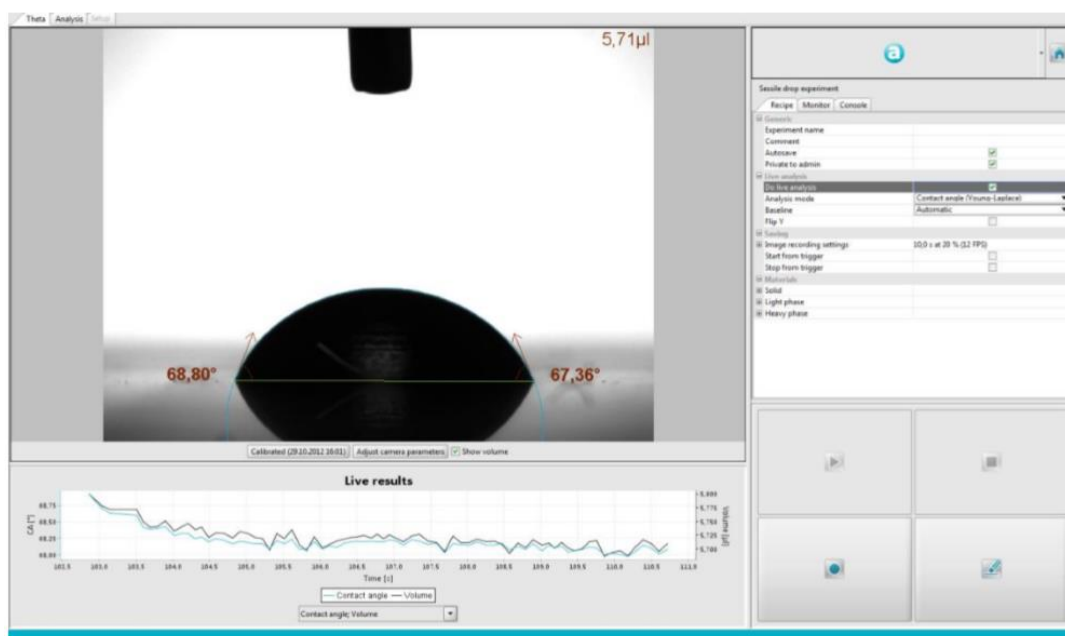
$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p, \quad (2.7)$$

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p, \quad (2.8)$$

čia: γ_s ir γ_l – atitinkamai kietojo paviršiaus ir skysčio paviršiaus laisvosios energijos, γ_s^d ir γ_l^d – atitinkamai kietojo paviršiaus ir skysčio dispersinio komponento paviršiaus laisvoji energija, γ_s^p ir γ_l^p – atitinkamai kietojo paviršiaus ir skysčio polinio komponento paviršiaus laisvoji energija.

Naudojant kompiuterinę vaizdų analizės programą *OneAttension*, buvo išmatuoti distiliuoto vandens lašelio kontakto (vilgymo) kampai ir pagal lygtį [53, 54] apskaičiuota paviršiaus laisvoji energija (žr. 2.7 pav.).

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} . \quad (2.9)$$



2.7 pav. Kontakto kampo matavimas su optinio tensiometro *Theta Lite TL100* programine įranga

Sukibimo arba adhezijos jėga (W_{adh}), susijusi su paviršiaus vilgymu, buvo apskaičiuota pagal formulę [55, 56]:

$$W_{adh} = \gamma_l^d (1 + \cos \theta) , \quad (2.10)$$

čia: θ – distiliuoto vandens kontaktinis kampas (laipsniais), γ_l^p , γ_l^d (mN/m) atitinkamai polinio ir dispersinio komponento paviršiaus laisvoji energija testuojamo distiliuoto vandens.

Paviršiaus energija yra jėga, reikalinga atskirti du paviršius. Ji turi būti didesnė už jėgą, kuri tuos paviršius laiko sukibusius.

Paviršiaus energija išreiškiamas, kaip jėgos dydis tenkantis medžiagos ploto vienetui ir matuojamas mN/m arba dyn/cm. 1 mN/m yra lygus 1 mJ/m². Drėkinimo (vilgymo) kampo reikšmės konvertavimos į paviršiaus energijos mN/m vertes (žr. 2.4 lentelė).

2.4 lentelė. Paviršiaus energija mN/m vertės [57]

Vandens kontakto su paviršiumi kampas, °	Paviršiaus energija, mN/m
51–53	46
54–56	45
57–59	44
60–62	43
63–65	42
66–68	41
69–71	40
72–73	39
74–76	38
77–79	37
80–81	36
82–84	35
85–87	34
88–89	33
90–92	32
93–95	31
96–97	30
98–100	29

2.4.4. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) ir rentgeno mikroanalizė

Bandinių paviršiaus vaizdinimas buvo atliekamas skenuojamosios elektroninės mikroskopijos prietaisu su antrinių elektronų SE detektoriumi *Hitachi S-3400N* su *Bruker Quad 5040 EDS* sistema didinant vaizdą nuo 200× iki 10000×.

Elektroninės mikroskopijos parametrai: 15 kV įtampa, 6,5 mm atstumas iki bandinio paviršiaus, aukšto vakuumo režimas. Cheminė sudėtis buvo nustatoma naudojant rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometrą *Bruker Quad 5040 EDS* nestandartiniu *ZAF* metodu.

Būdingos rentgeno spindulių fotonų energijos yra skirtingos visiems cheminiams elementams, todėl pagal išmatuotą fotonų energiją ir jų intensyvumą galima nustatyti kiek ir kokių elementų yra bandinyje.

2.4.5. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA)

Sluoksnių kokybinė fazinės sudėties analizė buvo atlikta *D8 ADVANCE* rentgeno difraktometru *Bruker AXS* (Vokietija). Rentgeno spinduliuotės $\text{CuK}\alpha$ spektrui išskirti naudotas grafito monochromatorius (difrakcijos plokštuma $\lambda = 0,1541837$ nm). Difraktograma užrašyta 1 °/min. greičiu, 0,02 ° nuskaitymo žingsniu 2θ kampų intervale $3^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$. Anodinė įtampa $U_a = 30$ kV, srovės stipris $I = 30$ μA. Bandytas atliktas 25 °C temperatūroje.

Analizės rezultatai pateikti rentgenogramoje – kreivėje, kuri rodo atsispindėjusių rentgeno spindulių intensyvumo priklausomybę nuo detektoriaus kampo. Fazių identifikavimas atliktas dešifruojant

rentgenogramas *Search Match* kompiuterine programa, naudojantis *ICPDS* (*angl.* International Center for Diffraction Data, Swarthmore) duomenų baze. PES / PVC ir sluoksnių fazių kristalitų dydžiai buvo apskaičiuoti panaudojant Šerero sąryšį:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\Theta}, \quad (2.11)$$

čia: D – kristalitų dydis angstromais (Å); λ – rentgeno spindulių bangos ilgis angstromais (CuK α spinduliutei $\lambda = 1,54051$ Å); β – difrakcijos smailės išplitimas radianais; Θ – difrakcijos kampas, atitinkantis smailės maksimumą, radianais.

2.4.6. Rentgeno spinduliuotės fotoelektroninė spektroskopija (RSFES)

Rentgeno spinduliuotės fotoelektroninė spektroskopija atlikta spektrometru *PHI Versaprobe 5000*. Nemonochromatizuotas rentgeno šaltinis naudojo A₁ K α rentgeno spindulių energiją ($h\nu = 1486.6$ eV) esant 25 W galiai. Analizuojamos kameros slėgis buvo žemiau $5 \cdot 10^{-7}$ Pa. Spektras gautas naudojant elektronų analizatorių, kurio perdavimo energija siauram skenavimui 23,5 eV (rezoliucija 0,05 eV), o bendram apžvalginiam spektrui 187,85 eV.

Spektrai užrašyti esant 45 ° matavimo kampui. Spektrometro energijos skalė buvo sukalibruota naudojant du atskaitos taškus (Au 4f_{7/2} esant 84 eV ir Cu 2p_{3/2} esant 932,7 eV). Bandinių įkrovimas buvo kompensuojamas naudojant dvigubą neutralizavimo sistemą, susidedančią iš mažai energijos gaunančio elektronų ir jonų pluošto bei fiksuojančio atsitiktinę anglies C 1s viršūnę esant 284,8 eV. XPS spektrų apdorojimas ir Ag 3d_{5/2}, In 3d_{5/2} ir Se 3d_{5/2} spektrų analizė buvo atlikta naudojant *Multipak* programinę įrangą, *NIST* standartinę duomenų bazę [58] ir kitus įvairių autorių pateiktus duomenis.

2.4.7. Ultravioletinio ir regimojo (UV-RG) spektro molekulinė spektrinė analizė

PES / PVC architektūrinės tekstilės ir bandinių su nusodintais sidabro indžio selenido sluoksniais difuziniai atspindžio ir pralaidumo UV-RG spektrai užrašyti kompensaciniu metodu, naudojant UV-RG spektrofotometrą *Lambda 35*, suderinamą su FT-IR S (*angl.* Fourier transform infrared spectroscopy), spektro diapazone nuo 380 iki 1100 nm.

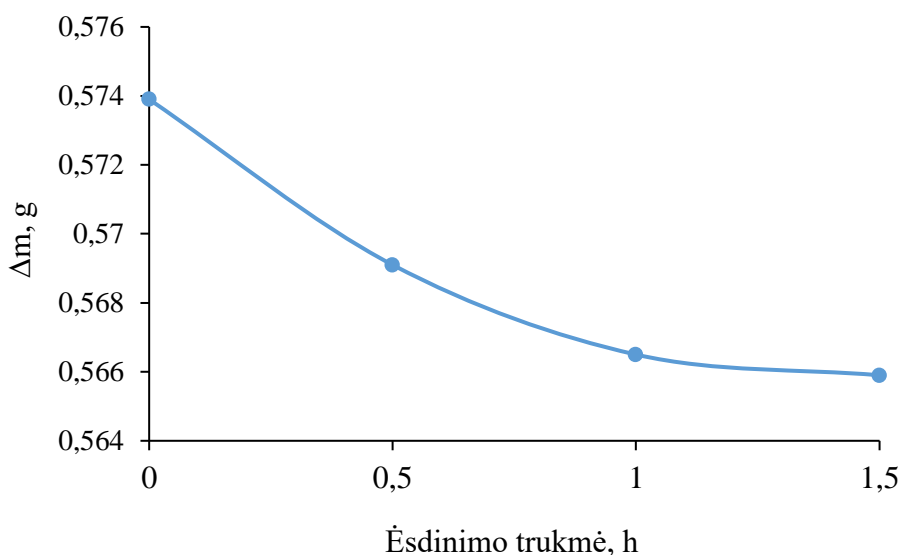
2.4.8. Infraraudonųjų spindulių (IR) molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

Infraraudonųjų spindulių molekulinė absorbcinė spektrinė analizė atlikta spektrofotometru *Perkin Elmer SPECTRUM GX 2000 RAMAN* (Perkin Elmer, Anglija). Absorbcija tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm⁻¹.

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1. PES / PVC architektūrinės tekstilės NaOH tirpale ėsdinimo sąlygų parinkimas

PES / PVC architektūrinė tekstilė, kaip ir dauguma polimerinių plėvelių, pasižymi hidrofobinėmis savybėmis ir jos paviršiuje sunku nusodinti puslaidininkinius sluoksnius be papildomo paviršiaus apdorojimo. Literatūroje [49] nurodoma, kad polimerų hidrofiliškumui padidinti jie gali būti arba veikiami karštais šarmų vandeniniais tirpalais, arba apdorojami karštomis oksiduojančiomis deguoninėmis rūgštimis (H_2SO_4 , HNO_3 arba H_3PO_4 bei įvairiais rūgščių mišiniais), kurių poveikyje polimerų paviršiuje padidėja C–O ir C=O funkcinių grupių koncentracija. Siekiant tik padidinti tyrimams naudotos PES / PVC architektūrinės tekstilės hidrofiliškumą ir išvengti deguonies turinčių funkcinių grupių koncentracijos padidėjimo, pradiniam tyrimų etape pasirinktos tokios paviršiaus paruošimo operacijos: paviršiaus šiuurkstinimas skirtingo šiuurkštumo švetro popieriumi ir veikimas karštu NaOH vandeniniu tirpalu. Buvo pasirinkta 65 ± 1 °C temperatūra dėl riboto PES / PVC tekstilės atsparumo karščiui. NaOH koncentracija pasirinkta remiantis kitų autorių darbais [49], o ėsdinimo trukmė nustatyta eksperimentiniu būdu, vizualiai vertinant nusodintų sluoksnių sukibimą su tekstile ir pagal ėsdintų bandinių svorio sumažėjimą. Bandinių svorio sumažėjimo nuo ėsdinimo NaOH tirpale trukmės grafinė priklausomybė pateikta 3.1 pav.

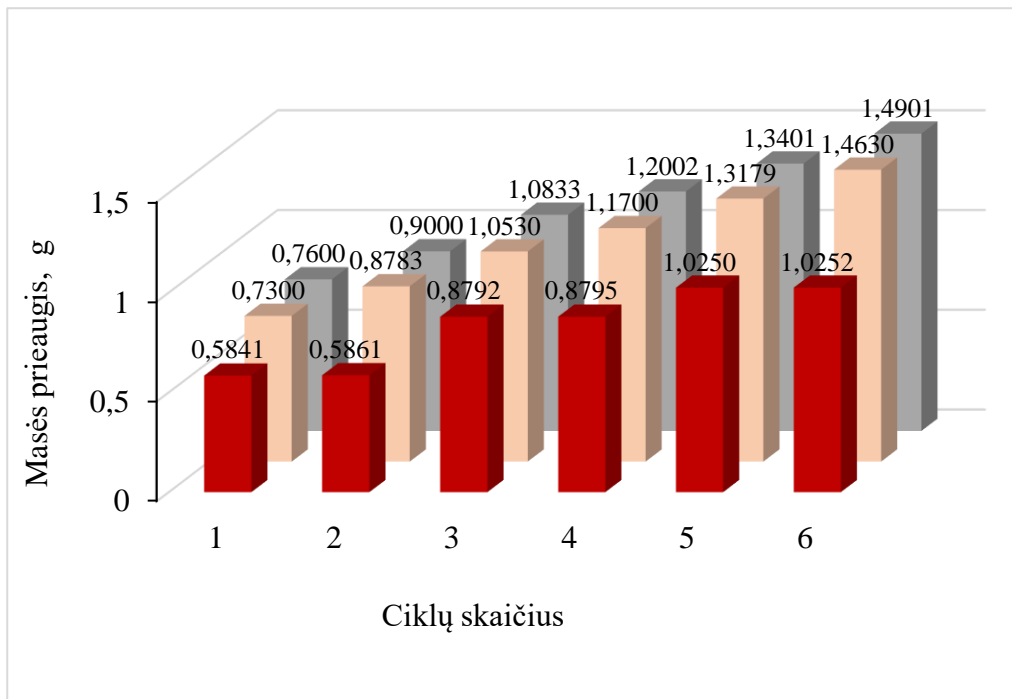


3.1 pav. PES / PVC tekstilės bandinių masės pokyčio priklausomybė nuo bandinių ėsdinimo karštame NaOH tirpale trukmės

Kaip matyti iš 3.1 pav., didžiausias masės sumažėjimas gautas po vienos bandinių ėsdinimo karštame NaOH tirpale valandos, tačiau geriausias sluoksnių sukibimas su tekstile gautas, kai ėsdinimo trukmė siekė 1,5 val. Tai nulėmė bandinių ėsdinimo trukmės pasirinkimą.

3.2. Masės pokyčio nustatymas

Po kiekvieno seleno, sidabro ir indžio nusodinimo PES / PVC architektūrinės tekstilės paviršiuje etapo bandiniai buvo pasveriami analitinėmis svarstyklėmis. Bandinių masės pokyčio grafinė priklausomybė nuo sluoksnių nusodinimo ciklų skaičiaus pateikta 3.2 pav.

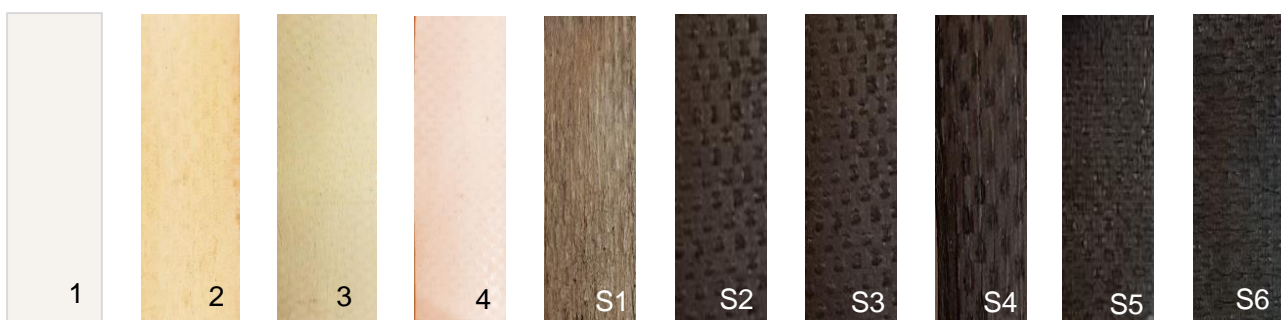


3.2 pav. Masės prieaugio priklausomybė nuo sluoksnių nusodinimo ciklų skaičiaus: rausvos spalvos stulpeliai – po seleno nusodinimo, ružavos spalvos stulpeliai – po sidabravimo etapo, pilkos spalvos stulpeliai – po indžio įterpimo

Nusėdusių elementų masės prieaugis parodė, kad, sluoksnių nusodinimo ciklų skaičiui didėjant, Se, Ag ir In ir kiekis PES / PVC matricioje didėja.

3.3. Bandinių paviršiaus regimasis vertinimas

Regimasis bandinių paviršiaus vertinimas leidžia stebėti ne tik spalvos, bet ir paviršiaus makrotekstūros kitimą. Pradinės PES / PVC architektūrinės tekstilės paviršius yra baltos spalvos (žr. 3.3 pav. 1), lygus ir blizgus. Mechanškai švitro popieriumi apdorotos tekstilės paviršius šiurkštus, vietomis matyti gilesnių griovelėlių (žr. 3.3 pav. 2). Šarme ėsdinto bandinio paviršius yra gelsvai-rusvas, lygesnis už šiurkštintą (žr. 3.3 pav. 3). Po seleno nusodinimo architektūrinės tekstilės paviršius yra rausvos spalvos, kuri būdinga elementiniam selenui (žr. 3.3 pav. 4). Po sidabro selenido nusodinimo ir indžio (III) įterpimo į PES / PVC matricią, priklausomai nuo Ag_2Se nusodinimo ciklų skaičiaus, bandinių spalva ženkliai pakito (žr. 3.3 pav., S1–S6) nuo rudos iki juodos. Po penkių ir šešių sluoksnių nusodinimo ciklų ant PES / PVC tekstilės bandinio paviršius neturi ryškių matomų mikroįdubimų, pakankamai tolygus, juodos spalvos (žr. 3.3 pav., S5 ir S6).

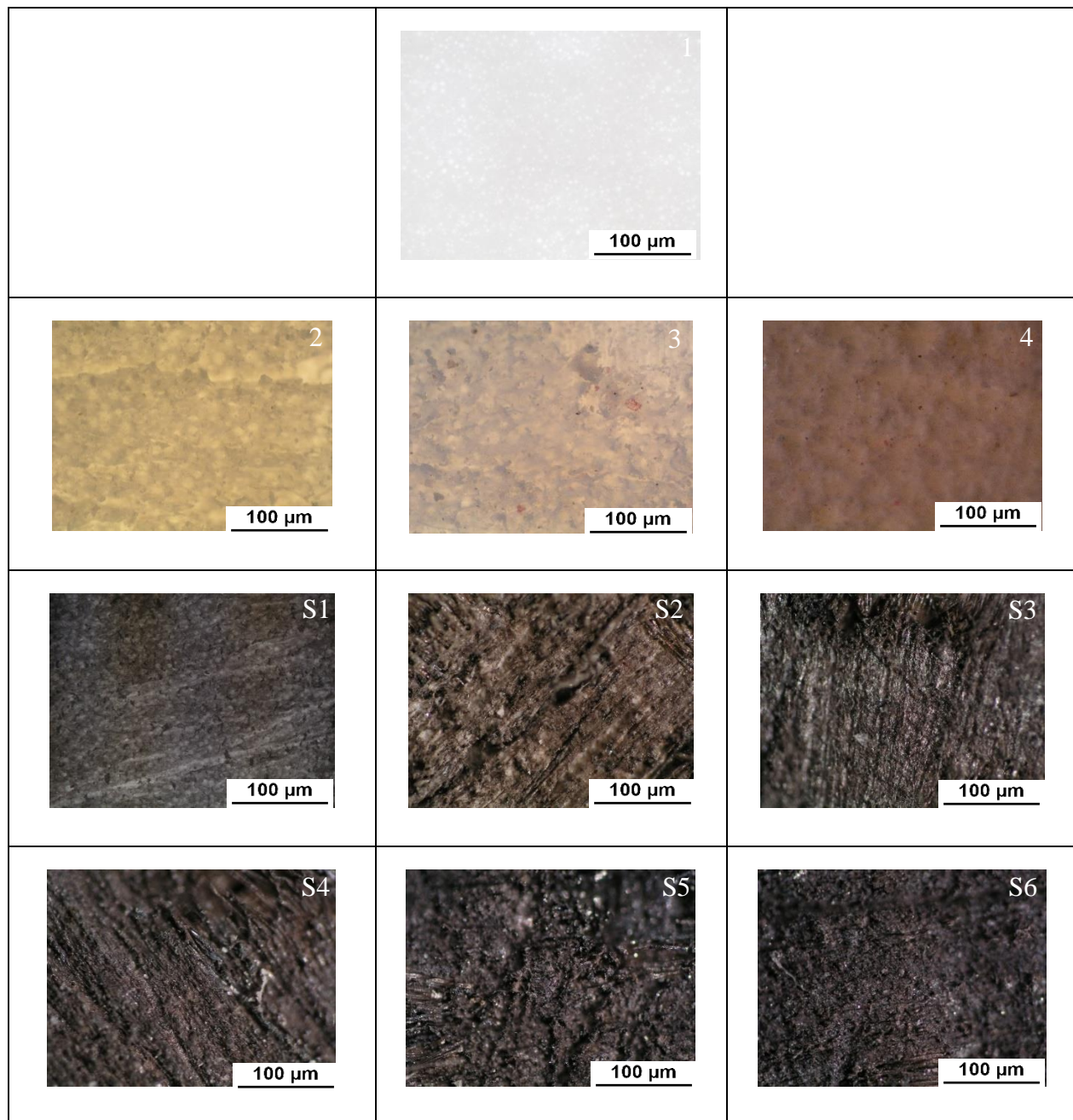


3.3 pav. Bandinių nuotraukos: 1 – pradinė PES / PVC architektūrinė tekstilė; 2 – šiurkštinta; 3 – ėsdinta ; 4 – chalkogeninta; S1 – S6 – PES / PVC / Ag-In-Se bandiniai

Regimasis bandinių paviršiaus vertinimas parodė, kad sluoksnių nusodinimo ciklų skaičiui didėjant, bandinių paviršius tamsėja dėl nusodintų elementų masės dalies didėjimo PES / PVC tekstilės paviršiuje.

3.4. Morfologijos tyrimai optine mikroskopija

PES / PVC architektūrinės tekstilės bandinių paviršiaus nuotraukos (žr. 3.4 pav.), padarytos optiniu mikroskopu (didinimas 100×), leidžia dar geriau įvertinti bandinių paviršiaus mikrostruktūrą bei jos kitimą atliekant paviršiaus paruošimo operacijas bei kintant Ag-In-Se sluoksnių nusodinimo ciklų skaičiui.



3.4 pav. Bandinių paviršiaus mikronuotraukos. Optinis didinimas 100×, 1 – pradinė PES / PVC tekstilė; 2 – šiuurkštinta tekstilė; 3 – ėsdinta tekstilė; 4 – chalkogeninta tekstilė; S1–S6 – PES / PVC tekstilės bandiniai su nusodintais Ag-In-Se sluoksniais

Pradinės PES / PVC architektūrinės tekstilės matricoje išryškėja baltos spalvos mikrogranulės (žr. 3.4 pav. 1), kurias galima priskirti tekstilės užpildams, t. y., CaCO_3 ir TiO_2 . Po tekstilės bandinių paviršiaus šiurkštinimo ir ėsdinimo natrio šarmo tirpale pakito užpildų mikrogranulių ir paviršiaus spalva, paviršius tapo labiau gruoblėtas (žr. 3.4 pav. 2, 3). Po pirmojo seleno sluoksnio nusodinimo etapo (žr. 3.4 pav. 4) PES / PVC tekstilės paviršius įgavo rausvą, elementiniam selenui būdingą spalvą, paviršius nelygus, dangos struktūra – amorfinė.

Ryškūs bandinių paviršiaus spalvos ir struktūros pokytis stebimas nusodinus sidabro indžio selenido sluoksnius (žr. 3.4 pav., S1–S6): spalva kito nuo šviesiai pilkos (žr. 3.4 pav., S1) iki tamsiai rudos (žr. 3.4 pav., S2) ir juodos (žr. 3.4 pav., S4–S6), dangos struktūra – kristalinė. Bandinių paviršiaus spalva ir dangos lygumas priklauso nuo sluoksnių nusodinimo ciklų skaičiaus. Pradiniuose sluoksnių nusodinimo etapuose nusėdę kristalitai išryškina paviršiaus mikronelygumus, kurie, nusodinto sluoksnio storiui didėjant, yra užpildomi naujais kristalitais, todėl po šešių sluoksnių nusodinimo ciklų bandinio paviršius neturi gilių mikroįdubimų, pakankamai lygus, juodos spalvos (žr. 3.4 pav., S6).

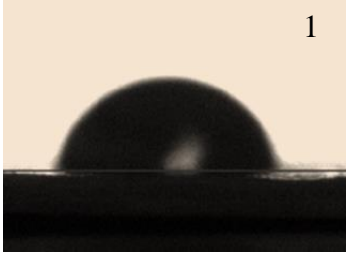
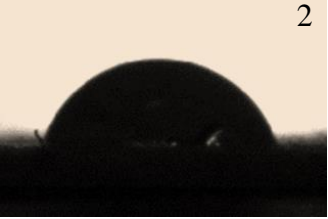



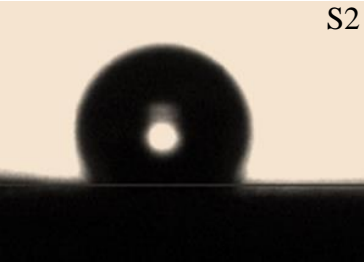
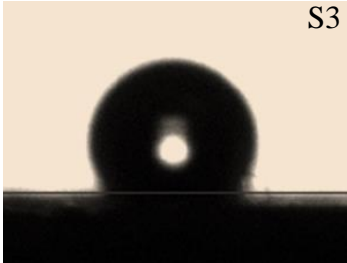
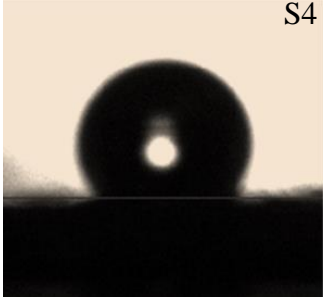
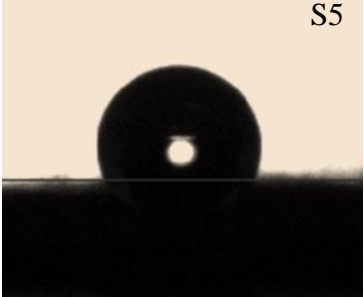
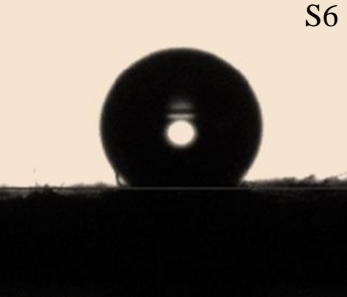
3.5. Kontakto (vilgymo) kampo nustatymo rezultatai

Distiliuoto vandens lašelių ant sausų bandinių paviršiaus nuotraukos pateiktos 3.5 paveiksle.

Kaip matyti nuotraukose (žr. 3.5 pav.), sausas PES / PVC architektūrinės tekstilės paviršius nėra labai hidrofobinis. Kontaktinis kampas tarp nelygaus PES / PVC tekstilės bandinio paviršiaus ir distiliuoto H_2O lašelio yra maždaug 77° , tai susiję su žema paviršine energija. Kontakto kampas tarp nelygaus šiurkštinto bandinio paviršiaus ir distiliuoto vandens lašelio sumažėja iki maždaug 67° . Labai greitas ir geras gebėjimas drėkinti PES / PVC architektūrinės tekstilės paviršių pastebimas karšto šarmo vandeniniame tirpale ėsdinto bandinio: PES / PVC tekstilės paviršiaus ir distiliuoto vandens lašelio kontakto kampas ženkliai sumažėja ir sudaro apie 20° .

Tokį paviršiaus įtempties sumažėjimą lemia paviršiaus sąveikos jėgų tarp skysčio–kietos fazės sumažėjimas, t. y. tirpalo – PES / PVC architektūrinės tekstilės paviršiaus sąveika, ir tai leidžia lengvai užpildyti architektūrinės tekstilės matricą su hidrofilinimo tirpalu. Labiausiai tikėtina, kad vandeninio šarmo tirpalo molekulės, adsorbuotos PES / PVC tekstilės paviršiuje, aiškiai padidina paviršiaus energiją, todėl PES / PVC paviršius tampa hidrofilinis. Galima daryti išvadą, kad greita ir lengva šiurkštinto švaraus PES / PVC paviršiaus hidrofilizacija prieš taikant kitus PES / PVC architektūrinės tekstilės paviršiaus modifikavimo procesus, t. y. cheminį metalų selenidų nusodinimą gali būti atliekama naudojant karšto šarmo vandeninius tirpalus.

Akivaizdu, jog panaudojant karštą tirto natrio šarmo vandeninį tirpalą galima greitai ir efektyviai hidrofilizuoti PES / PVC paviršių ir paruošti bandinius tolimesniems modifikavimo etapams vandeniniuose tirpaluose. Įvertinus šiuos rezultatus ir ėsdinimo tirpalo prieinamumą, bandinių hidrofilinimui prieš tolesnį jų modifikavimą sidabro indžio selenido sluoksniu buvo pasirinktas 4,2 M koncentracijos vandeninis natrio šarmo tirpalas.

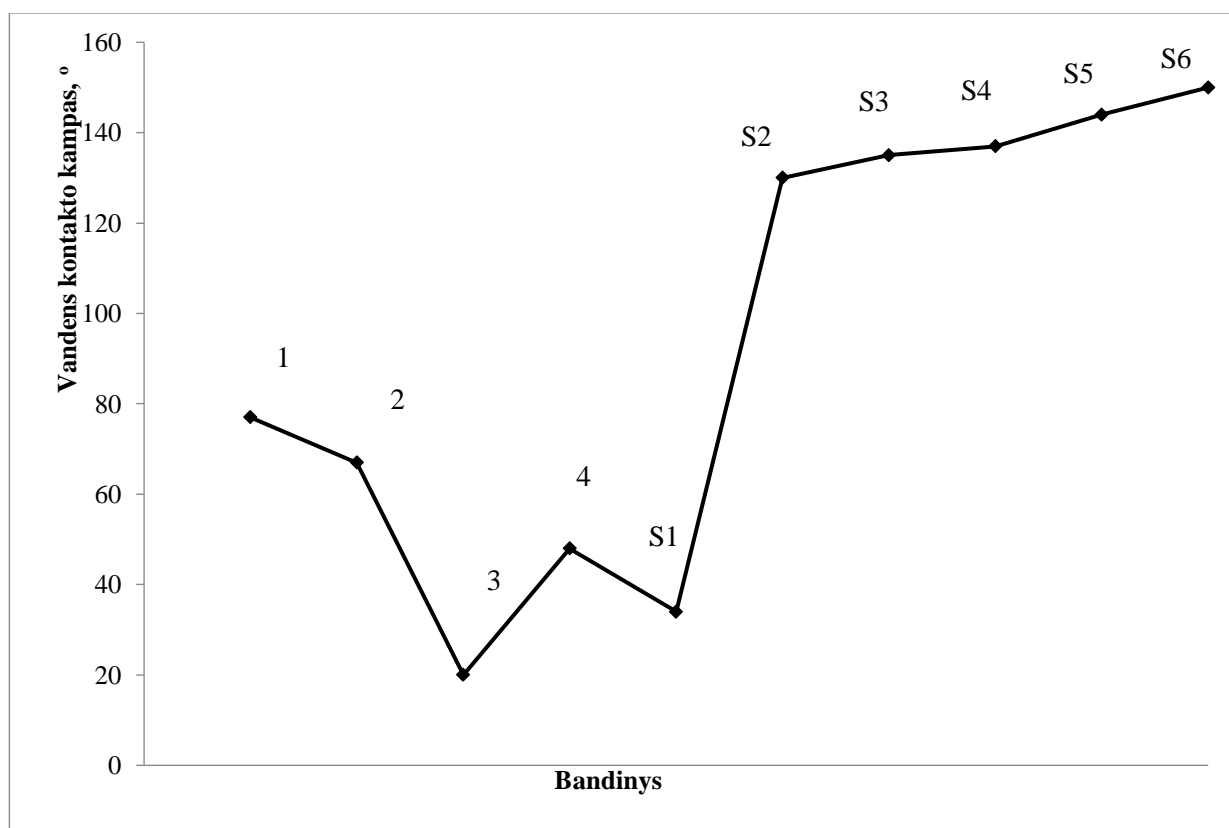
	 1 77 °	
 2 67 °	 3 20 °	 4 48 °
 S1 34 °	 S2 130 °	 S3 135 °
 S4 137 °	 S5 144 °	 S6 150 °

3.5 pav. Distiliuoto vandens lašelių ant sausų PES / PVC tekstilės bandinių paviršiaus tipinis vaizdas, esant kambario temperatūrai (20 ± 1 °C). 1 – pradinė; 2 – šiurkštinta; 3 – ėsdinta; 4 – chalkogeninta; S1–S6 – PES / PVC tekstilės bandiniai su nusodintais Ag-In-Se sluoksniais. Kontakto (vilgymo) kampo vertės atitinkamai pateiktos žemiau nuotraukų

Pastebėta, kad ęsdintos ir distiliuotu vandeniu gerai praplautos PES / PVC tekstilės paviršius tampa ne tik hidrofiliškas, bet ir švaresnis, nes nuo jo paviršiaus pašalinama dauguma mikrometrinių matmenų lako ir polivinilchlorido dulkelių bei atplaišų, kurios buvo susidariusios AT paviršiaus mechaninio šiurkštinimo metu. PES / PVC bandinių paviršiaus pokyčius po minėtų paruošimo operacijų iliustruoja optinio mikroskopu darytos nuotraukos (žr. 3.4 pav.).

Po seleno nusodinimo ant ęsdintos PES / PVC tekstilės paviršiaus kontakto kampas padidėja iki 48 °, bet po pirmojo sidabro indžio selenido nusodinimo ciklo kontakto kampo vertė vėl sumažėja iki 34 °. Tačiau jau po dviejų sidabro indžio selenido sluoksnių nusodinimo ciklų kontakto kampas tarp bandinių paviršiaus ir distiliuoto vandens lašelių staigiai padidėja iki 130 °, t. y. tampa hidrofobinis. Didėjant sidabro indžio selenido sluoksnių nusodinimo ciklų skaičiui, kontakto kampas tarp bandinių paviršiaus ir distiliuoto vandens lašelių toliau didėja, ir S6 bandinio jis sudaro 150 ° (žr. 3.6 pav. ir 3.1 lentelė).

Distiliuoto vandens kontakto (vilgymo) kampo reikšmės rodo, kad pradinės PES / PVC architektūrinės tekstilės paviršiaus drėkinimo kampas silpnai hidrofobinis ir siekia 77 °, todėl be mechaninio šiurkštinimo ir ęsdinimo NaOH tirpalu, neįmanoma nusodinti kokybiškų sidabro indžio selenido sluoksnių jos paviršiuje. Gauti duomenys rodo, kad po PES / PVC architektūrinės tekstilės šiurkštinimo ir ęsdinimo kontakto kampas mažėja – paviršius tampa hidrofiliškas. Po chalkogeninimo kontakto kampas iš karto pradeda vėl didėti, danga hidrofobiškėja.



3.6 pav. Vandens kontakto (vilgymo) kampo pokytis

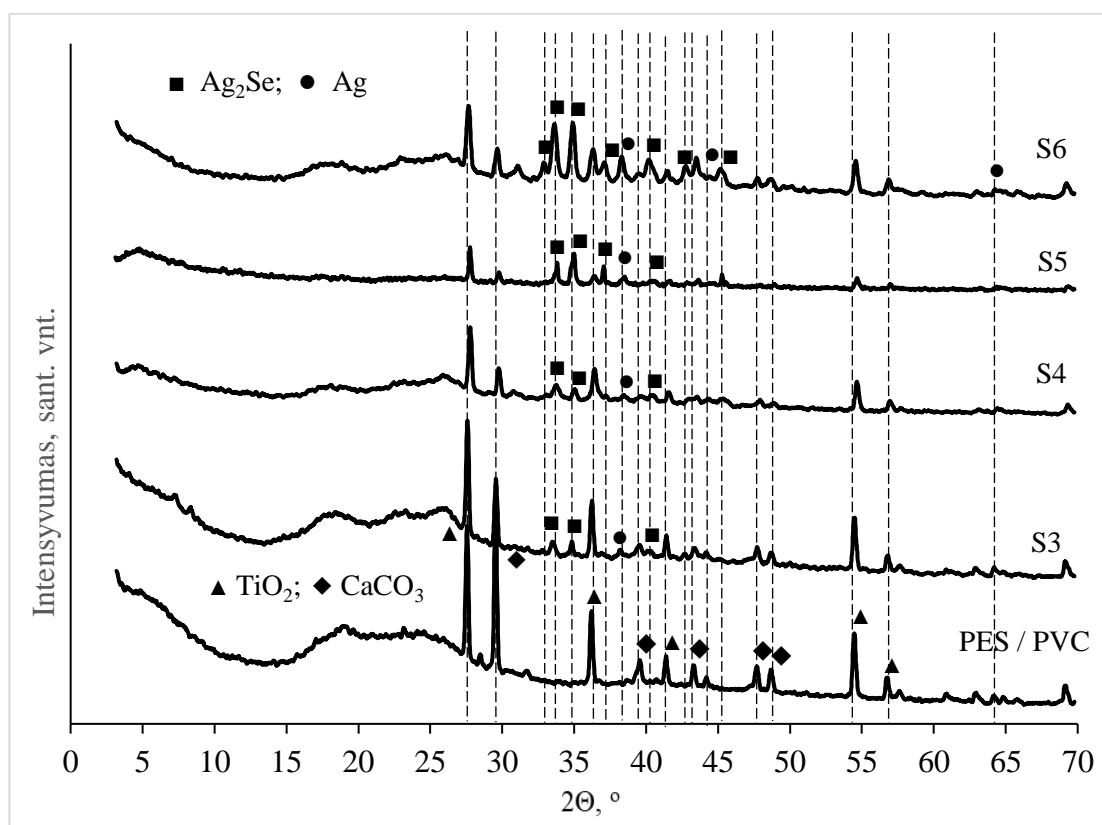
3.1 lentelė. PES / PVC architektūrinės tekstilės paviršiaus ir Ag-In-Se sluoksnių ir distiliuoto vandens lašelio kontakto (vilgymo) kampai, paviršiaus įtempis ir sukibimo jėga

Bandinys	Kontakto kampas, ° (vilgymo)	Paviršiaus įtempis, mN/m	Sukibimo jėga, W_{adh} mJ/m ²
1	77,08	37,307	26,67
2	67,61	45,489	31,40
3	20,02	68,711	42,28
4	48,64	48,646	33,14
S1	34,10	62,460	39,85
S2	130,00	3,501	8,41
S3	135,69	5,962	13,67
S4	136,66	4,375	5,95
S5	144,53	2,175	5,30
S6	149,91	1,188	2,94

Galima daryti išvadą, kad nusodinus sluoksnį, paviršiaus vilgymo kampas išlieka labai hidrofobiškas 149,91 °, o tai rodo, kad dangos sukibimas su tekstile yra labai geras, sluoksnis nelaidus drėgmei ir yra tinkamas naudoti Saulės elementų gamyboje.

3.6. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Nusodintų sluoksnių kristalinei struktūrai ir fazinei sudėčiai tirti buvo taikoma rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė. Ėsdintos PES / PVC architektūrinės tekstilės ir S3-S6 bandinių rentgenogramos pateiktos 3.7 paveiksle.



3.7 pav. Rentgeno spinduliuotės difrakcijos kreivės

Literatūros duomenimis poliesteriui būdingos trys rentgeno difrakcijos smailės ties $2\theta = 21,0^\circ$, $22,0^\circ$ ir $24,5^\circ$ [59], o PVC būdingos dvi rentgeno difrakcijos smailės ties $2\theta = 17,70^\circ$ ir $24,70^\circ$ [60]. Ištirtos išdintintos architektūros tekstilės atveju nurodytame intervale neužregistruotos jokios difrakcijos smailės. Galima daryti išvadą, kad abu polimerai iš esmės yra amorfiniai, todėl rentgeno spinduliuotės difrakcijos kreivėje stebima PES / PVC polimerams priskirtina viena plati smailė ties $2\theta = 18,50^\circ$. Tai gali būti paaiškinama tuo, kad PES / PVC kristališkumo laipsnis palyginti nedidelis, lyginant su neorganiniais architektūrinės tekstilės užpildais.

Visos kitos difrakcijos smailės priskirtos architektūrinės tekstilės užpildams. Smailės ties $2\theta = 27,51^\circ$, $36,14^\circ$, $41,32^\circ$, $54,42^\circ$ ir $56,72^\circ$ priskiriamos tetragoniniam rutilui TiO_2 (JCPDF No. 84-1284), o smailės ties $2\theta = 29,59^\circ$, $39,53^\circ$, $43,29^\circ$, $47,65^\circ$ ir $48,61^\circ$ priskirtos romboedriniam kalcitui CaCO_3 (JCPDF No. 72-1651).

Po 1,5 valandos terminio apdorojimo 65°C temperatūros NaOH tirpalu PES / PVC architektūrinės tekstilės rentgenogramoje (žr. 3.7 pav., atitinkama kreivė), neįvyko jokių fazinės sudėties pokyčių. S1 ir S2 bandinių rentgenogramos nepateiktos, nes jose neatsirado jokių nusodintam sluoksniui būdingų smailių. Tikriausiai tai susiję su labai mažų kristalitų susidarymu, kurie sumažina rentgeno spindulių išsklaidymą, o tai savo ruožtu panaikina difrakcijos smailes.

Įprastai sluoksniuose su AgInSe_2 tetragonine chalkopirito struktūra vyraujanti plokštuma (112), kuriai būdinga smailė ties $2\theta 25,56^\circ$ [61]. Deja, nė vienoje tirtų (S1–S6) bandinių rentgenogramoje nebuvo identifikuota nei ši, nei kitos AgInSe_2 fazei būdingos smailės. 2smailės ties $33,42^\circ$, $34,72^\circ$ kampais ir silpna smailė ties $41,31^\circ$ kampu S3 bandinio rentgenogramoje (žr. 3.7 pav.) priskiriama ortorombinio Ag_2Se fazės atitinkamai (112), (121) ir (200) plokštumoms (JCPDS # 24-1041).

Didėjant sluoksnių nusodinimo ciklų skaičiui S5 ir S6 bandinių rentgenogramose atsiranda naujų ortorombinio Ag_2Se būdingų smailių, kurių plokštumos (013), (102), (120), (013), (113) ir (032). Gautos smailės gerai sutampa su literatūros duomenimis apie nusodintus nano dydžio Ag_2Se dendritus [62] ir nanodaleles [63, 64].

Gautose difrakcinėse kreivėse vyrauja daugybė ortorombinio Ag_2Se smailių, kurios atitinka jam būdingą difrakcinių maksimumų sistemą. Ortorombinė Ag_2Se struktūra leidžia manyti, kad faktinis Ag:Se santykis junginyje yra artimas stechiometriniam, nes nestechiometriniam Ag:Se santykiams turėtų būti rastos kitos Ag-Se kristalų struktūros [65]. Taip pat rentgenogramose identifikuotos trys mažo intensyvumo smailės ties $2\theta 38,12^\circ$, $44,10^\circ$ ir $64,64^\circ$ kampais, identifikuojamos kaip metalinio Ag fazė (JCPDS # 003-1472).

Smailių intensyvumas priklauso nuo junginio kiekio, esančio bandinyje. Kuo didesnė tiriamosios medžiagos koncentracija, tuo intensyvesnės bus smailės. Todėl Ag_2Se ir Ag turinčiais sluoksniais padengtų bandinių rentgenogramose po pirmųjų sluoksnių nusodinimo ciklų (žr. 3.7 pav.) matomos tik pačios intensyviausios difrakcinės smailės, kurių intensyvumas didėja, didėjant sluoksnių nusodinimo ciklų skaičiui. Paveiksle matyti, kad S3–S6 bandiniams, didėjant sluoksnių nusodinimo ciklų skaičiui, visų šių smailių intensyvumas taip pat didėja, dėl didėjančio Ag_2Se ir Ag fazių kiekio sluoksniuose.

Sidabro indžio selenido sluoksniuose identifikuotų Ag_2Se ir Ag fazių rentgenografinių smailių padėtys, Millerio indeksai (hkl) ir tarpkristalinės gardelės plokštumų atstumai (d), apskaičiuoti pagal Braggo dėsnį ($n\lambda = 2d \sin \theta$), buvo palyginti su standartiniais JCPDS duomenimis (žr. 3.2 lentelė.).

3.2 lentelė. Sidabro indžio selenido sluoksniuose identifikuotų Ag₂Se ir Ag fazių rentgenografinių smailių padėtyms, Millerio indeksai (hkl) ir tarpkristalinės gardelės plokštumų atstumai (d)

	Standartinės vertės			Eksperimentinės vertės							
	2θ	d, nm	hkl	S3		S4		S5		S6	
				2θ	d, nm	2θ	d, nm	2θ	d, nm	2θ	d, nm
Ag ₂ Se JCPDS #071- 2410	30.901	0.2891	102	–	–	–	–	–	–	31.02	0.2883
	32.69	0.2737	120	–	–	–	–	–	–	32.78	0.2732
	33.46	0.2675	112	33.42	0.2681	33.66	0.2662	33.71	0.2657	33.53	0.2673
	34.72	0.2581	121	34.72	0.2581	34.96	0.2566	34.98	0.2565	34.81	0.2577
	36.96	0.2430	013	–	–	–	–	36.41	0.2467	37.01	0.2429
	41.65	0.2166	200	41.31	0.2186	41.95	0.2154	41.47	0.2177	41.37	0.2182
	42.62	0.2119	113	–	–	–	–	–	–	42.66	0.2119
	45.00	0.2013	032	–	–	–	–	–	–	45.02	0.2014
Ag JCPDS #003- 1472	38.11	0.2358	111	38.12	0.2362	38.10	0,2362	38.44	0.2342	38.21	0.2355
	44.30	0.2043	200	44.10	0.2053	44.32	0.2044	44.34	0.2043	43.41	0.2084
	64.45	0.1445	220	64.64	0.1442	64.57	0.1443	64.53	0.1444	64.55	0.1444

Norint kokybiškai ištirti Ag₂Se ir Ag kristalinių fazių santykio pokytį, vienas iš dažniausiai naudojamų pusiau empirinių metodų yra dviejų fazių tūrio dalies nustatymas [66, 67]. Tam pasirinktos intensyviausios (121) ir (111) atitinkamai Ag₂Se ir Ag tarpklokštuminius atstumus atitinkančios smailės. Priklausomai nuo sluoksnių nusodinimo ciklų skaičiaus, Ag₂Se fazės ir Ag fazės tūrio dalies santykis (žr. 3.2 lentelė) svyruoja nuo 1,17 iki 1,86, o tai rodo metalinio sidabro perteklių Ag-In-Se sluoksniuose. Panašus laisvojo sidabro perteklius Ag₂Se sluoksniuose, gautuose cheminio nusodinimo būdu, buvo aprašytas [68, 69] literatūros šaltinyje.

Nusodintų sluoksnių rentgenogramose neidentifikuota jokių In₂Se₃ fazei būdingų smailių. Be to, žinoma, kad In³⁺ (0,114 nm) jonų spindulys yra šiek tiek mažesnis nei Ag (0,152 nm) [70], todėl galima daryti prielaidą, kad In³⁺ jonai gali lengvai ir greitai difunduoti per Ag₂Se arba metalinio Ag kristalinį narvelį ir iš dalies pakeisti Ag⁺ jonus arba (ir) Ag atomus ir atsidurti tam tikrose nebūdingose kristalinio narvelio vietose. Dalinis didesnių Ag⁺ katijonų ar (ir) Ag atomų pakeitimas mažesniais In³⁺ jonais sukelia kristalinės gardelės suspaudimą. Bendru atveju, In₂Se₃ ir AgInSe₂ fazių nebuvimas ir nedidelis Ag₂Se ir Ag smailių poslinkis, lydymas atitinkamu tarpklokštuminių atstumų pokyčiu (žr. 3.2 lentelė) rodo, kad susidaro In³⁺ jonais legiruotas Ag₂Se / Ag kietasis mišinys.

Kristalitų dydis buvo apskaičiuotas iš RSDA duomenų pagal Debajaus-Šererio (Debye-Scherer's) formulę:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\Theta}, \quad (3.1)$$

čia: D – vidutinis kristalitų dydis, nm, λ – CuK_α spinduliuotės bangos ilgis, β – būdingosios smailės plotis radianais, esant pusei smailės aukščio, θ – difrakcijos kampas.

Kristalitų dydžio aptarimui pasirinktos tos būdingos smailės, kurios užrašytose difraktogramose matomos jau po pirmųjų ciklų, o didėjant sluoksnių nusodinimo ciklų skaičiui – intensyvėja.

3.3 lentelė. Ag-In-Se sluoksnių, nusodintų PES / PVC architektūrinės tekstilės paviršiuje, struktūriniai parametrai apskaičiuoti iš RSDA duomenų

Bandinys	Ag ₂ Se (121)			Ag (111)		
	Tūrio dalis	2θ, deg	D, nm	Tūrio dalis	2θ, deg	D, nm
S3	0.54	34.72	53.37	0.46	38.12	38.16
S4	0.56	34.96	45.13	0.44	38.10	44.16
S5	0.65	34.98	46.80	0.35	38.44	46.80
S6	0.62	34.81	36.22	0.38	38.21	41.24

Apskaičiuotas vidutinis kristalitų dydis yra pateiktas 3.3 lentelėje ir Ag₂Se kinta jis nuo 36,22 iki 53,37 nm, o Ag – nuo 38,16 iki 46.80 nm.

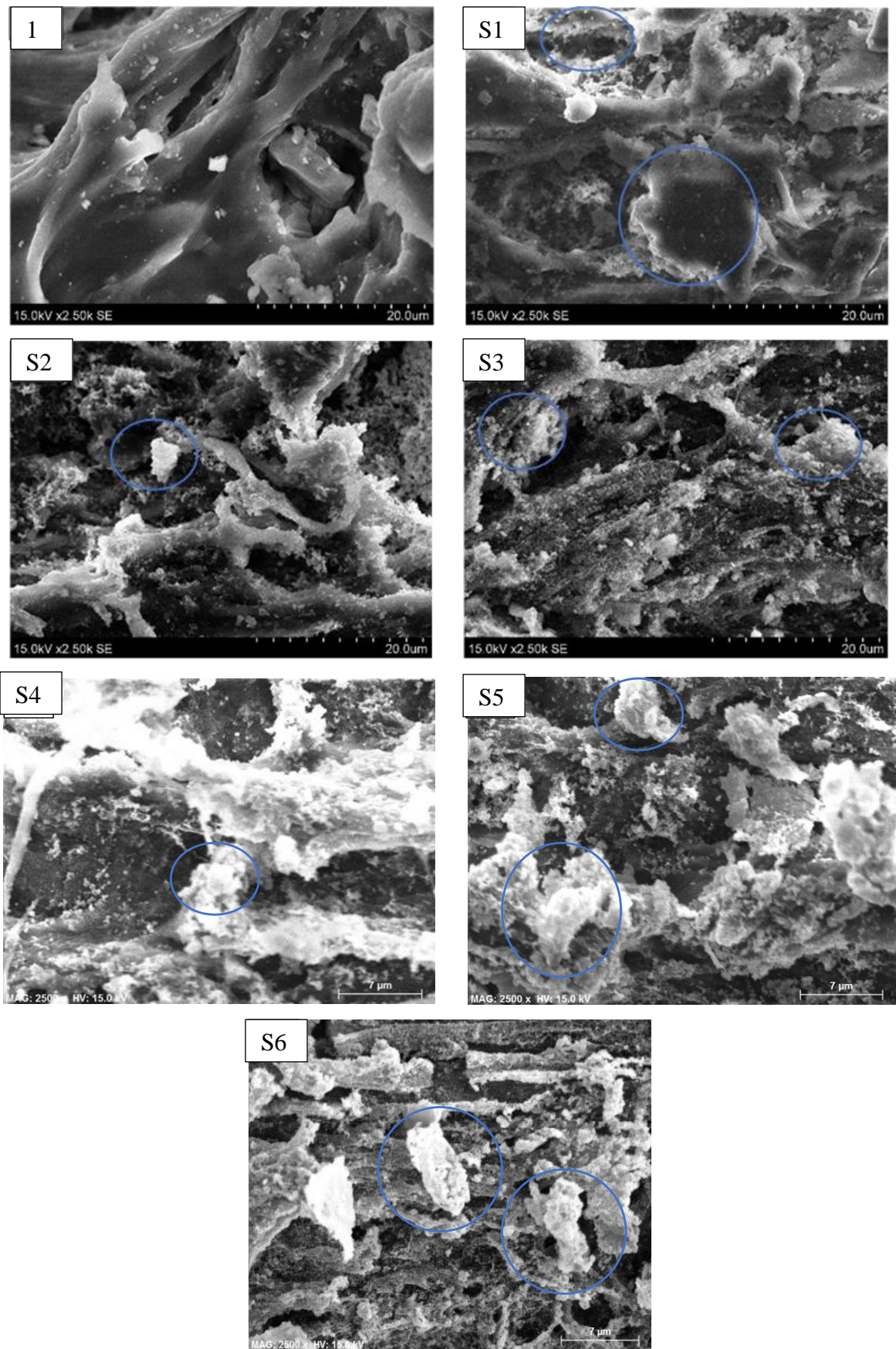
3.7. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) ir energijos dispersijos spektroskopija (EDS)

Tyrimo tikslas buvo išsiaiškinti, koks yra Ag-In-Se dangų formavimosi PES / PVC paviršiuje mechanizmas, dangų homogeniškumas ir jų augimo architektūrinės tekstilės paviršiuje tolydumas. Paveiksluose (žr. 3.8, 3.9 ir 3.10 pav.) pateikti PES / PVC ir S1-S6 bandinių paviršiaus morfologijos SEM vaizdai ir elementų pasiskirstymo žemėlapiai.

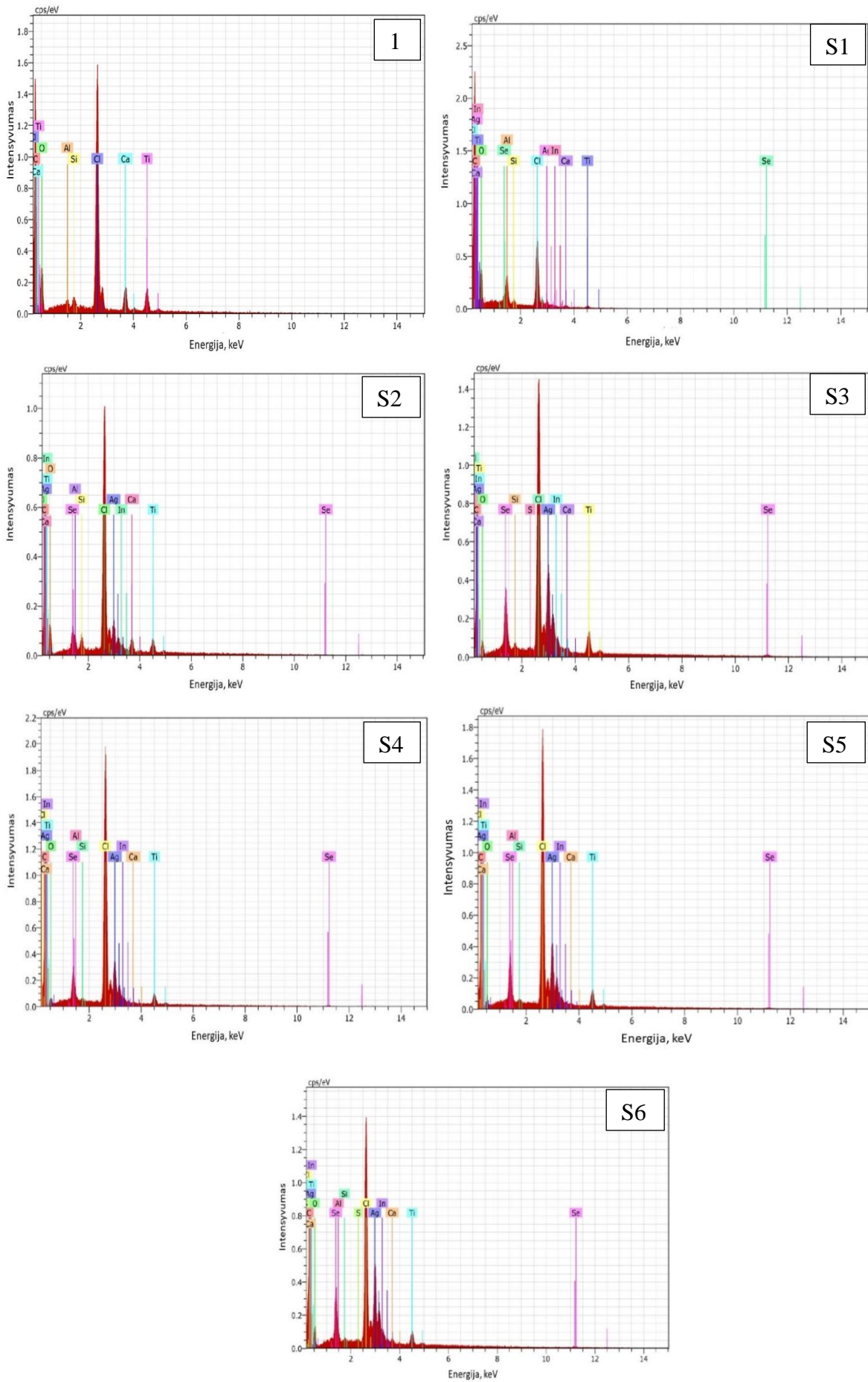
Bandinių SEM paviršiaus vaizdai pateikti 3.8 pav. Dėl sudėtingos struktūros ir atlikto pirminio bandinių paviršiaus apdorojimo (mechaninio šiurkštinimo ir ėsdinimo karštu šarmo tirpalu) nepadengta PES / PVC tekstilė turi būdingą ištemptą paviršių su tam tikrais palyginti plokščiais regionais, grūdėtomis zonomis ir daugybe ertmių su laisvais kraštais. Galima pastebėti, kad po pirmųjų sluoksnių nusodinimo ciklą dauguma kristalinių darinių susidaro šalia laisvų ertmių kraštų, tuo tarpu kiti paviršiaus regionai turi daugiau nepadengtų sričių. Didėjant sluoksnių nusodinimo ciklą skaičiui kristalinė fazė pasklinda po visą bandinio paviršių, o nepadengtų paviršių plotas atitinkamai sumažėja (žr. 3.8 pav.).

Tokia pati tendencija stebima ir EDS elementų pasiskirstymo žemėlapiuose (3.10 pav.), kas rodo, kad nors atskiruose aglomeratuose Ag, Se ir In elementai pasiskirstę tolygiai, patys aglomeratai neuždengia viso paviršiaus. Vietoj to, jie formuojasi konkrečiose vietose ir pamažu iš jų auga. Tai leidžia daryti išvadą, kad cheminiu būdu nusodinant Ag-In-Se sluoksnius, laisvi apdorotos PES / PVC tekstilės kraštai veikia kaip pagrindiniai kristalizacijos centrai, o efektyvus pirminis PES / PVC tekstilės apdorojimas yra būtinas norint nusodinti sidabro indžio selenido sluoksnius.

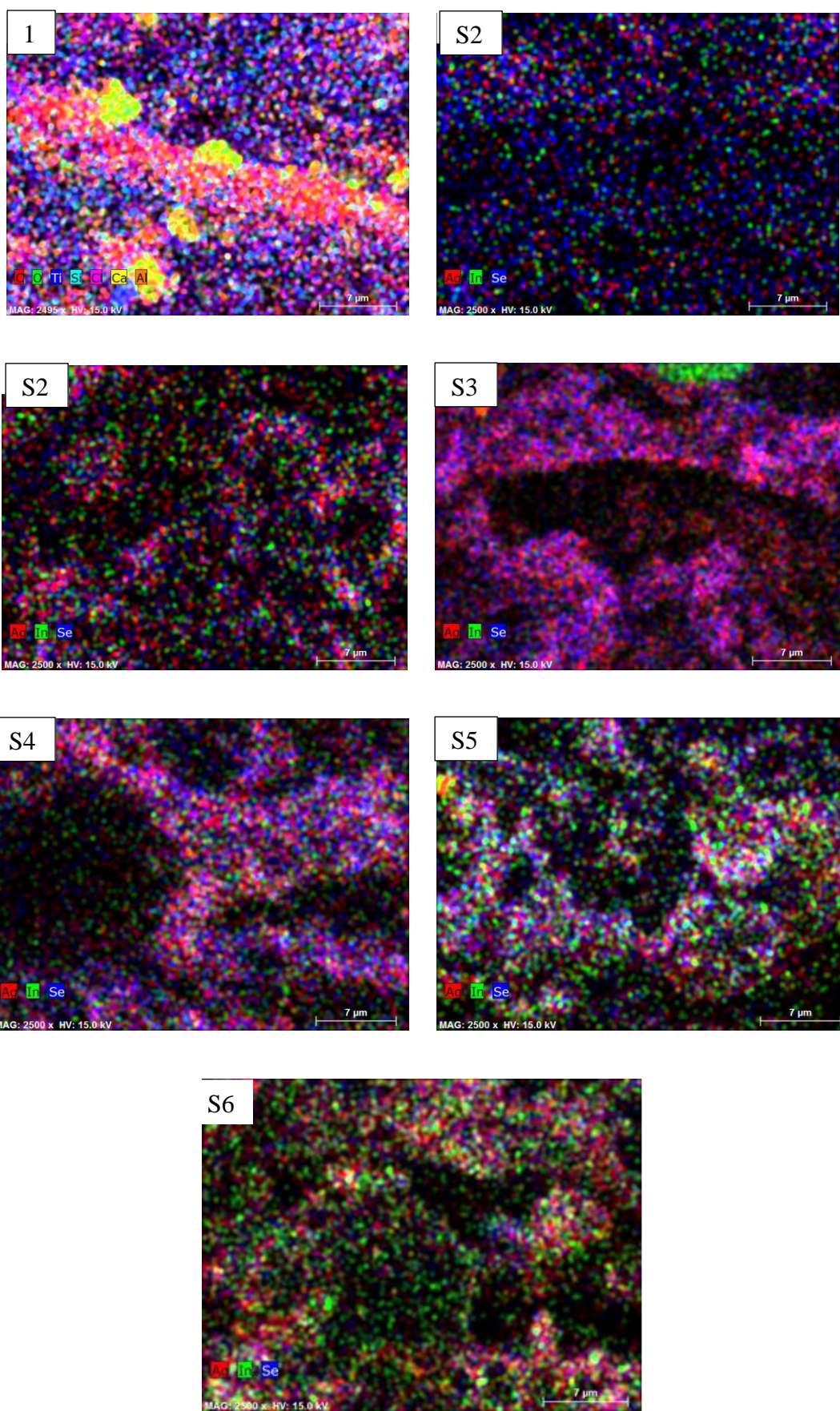
Palyginus submikrometrinius kristalų grūdelius, matomus 3.10 pav., akivaizdu, kad su kiekvienu sluoksnių nusodinimo ciklu, vis didesnė paviršiaus dalis pasidengia Ag-In-Se danga. Ag ir Se kaupimasi taip pat patvirtina EDS duomenys, pateikti 3.9 paveiksle. Kita vertus, kadangi EDS signalas gaunamas iš žymiai gilesnių sluoksnių nei RSFES, palyginus šių dviejų metodų rezultatus, galima daryti išvadą, kad In prasiskverbimas į Ag-Se dangos „tūrį“ yra ribotas ir jis daugiausiai kaupiasi paviršiniame sluoksnyje. Viena iš mažo indžio kiekio nusodintuose sluoksniuose priežasčių gali būti difuzijos procesas su ribotu prasiskverbimu ir mūsų sprendimas naudoti tą pačią bandinių panardinimo į indžio nitrato tirpalą trukmę.



3.8 pav. 1 – PES / PVC ir S1–S6 bandinių paviršiaus vaizdai. Didinimas 2.500×



3.9 pav. 1 – PES / PVC ir S1–S6 bandinių EDS spektrai



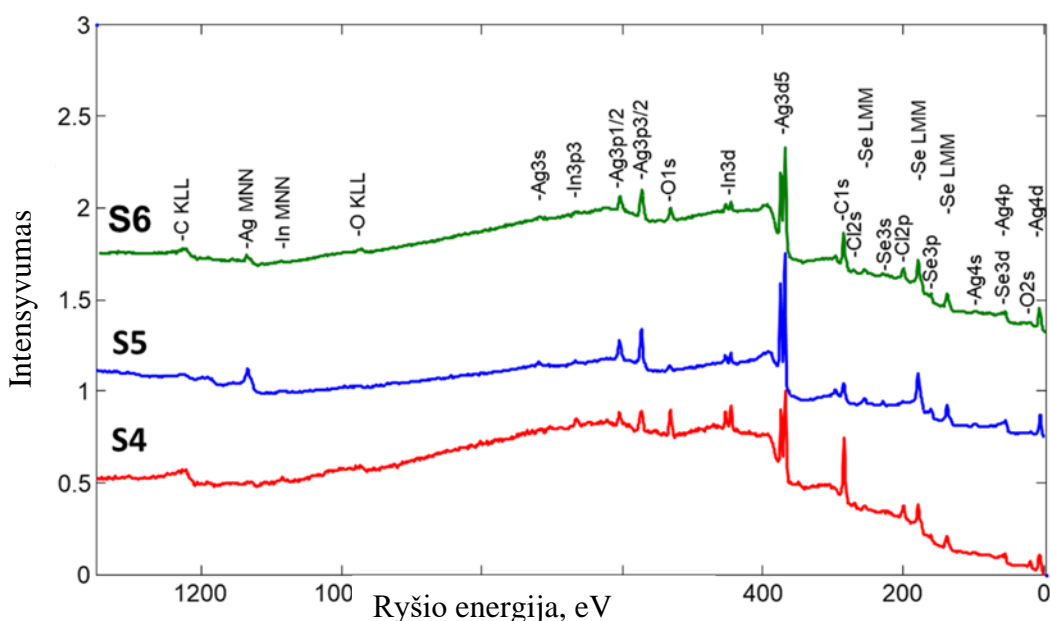
3.10 pav. 1 – PES / PVC ir S1–S6 bandinių cheminių elementų pasiskirstymo žemėlapiai. Didinimas 2500×.

3.8. Rentgeno spinduliuotės fotoelektroninė spektroskopija (RSFES) analizė

RSFES yra jautrus tyrimo metodas, kuris duoda stiprų signalą net esant mažiems elementų kiekiams paviršiniuose sluoksniuose 5–10 nm gylyje. Atitinkamai, buvo patikrintas ir priemaišų, likusių po bandinių plovimo, kiekis. RSFES duomenys (3.11 pav. ir 3.4 lentelė) parodė Ag, Se ir In buvimą. Tačiau buvo aptikti ir pašaliniai C, O ir Cl elementai. Pagrindinis anglies ir deguonies šaltinis yra atsitiktinis užteršimas angliavandeniliais, atliekant bandinio apdorojimą oro aplinkoje. Be to, nedidelis deguonies kiekis gali būti susijęs su adsorbuota drėgme ir dangų oksidacija, nors to nepatvirtina nei RSDA, nei RSFES. Chloras nebuvo naudotų reagentų dalimi, tačiau jis įeina į polivinilchlorido sudėtį, todėl darome prielaidą, kad kai kurie RSFES signalai (būtent Cl, C ir O) gauti iš nepadengtų bandinio paviršiaus vietų (žr. 3.8 pav.). Ca ir Ti taip pat yra sudėtinė architektūrinės tekstilės dalis, nes įeina į užpildų sudėtį, tačiau priešingai nei Cl, jie RSFES spektruose nebuvo nustatyti. Tai galima paaiškinti 10–15 kartų mažesne jų koncentracija architektūrinėje tekstilėje ir daliniu Ca 2p smailiu persidengimu su intensyviomis In 3d smailėmis. Nekompatiškas PES / PVC tekstilės padengimas Ag-In-Se sluoksniu taip pat paaiškintų elementinės sudėties duomenų išsibarstymą.

3.4 lentelė. Elementinė Ag-In-Se sluoksnių ant ęsdintos PES / PVC sudėtis iš RSFES duomenų.

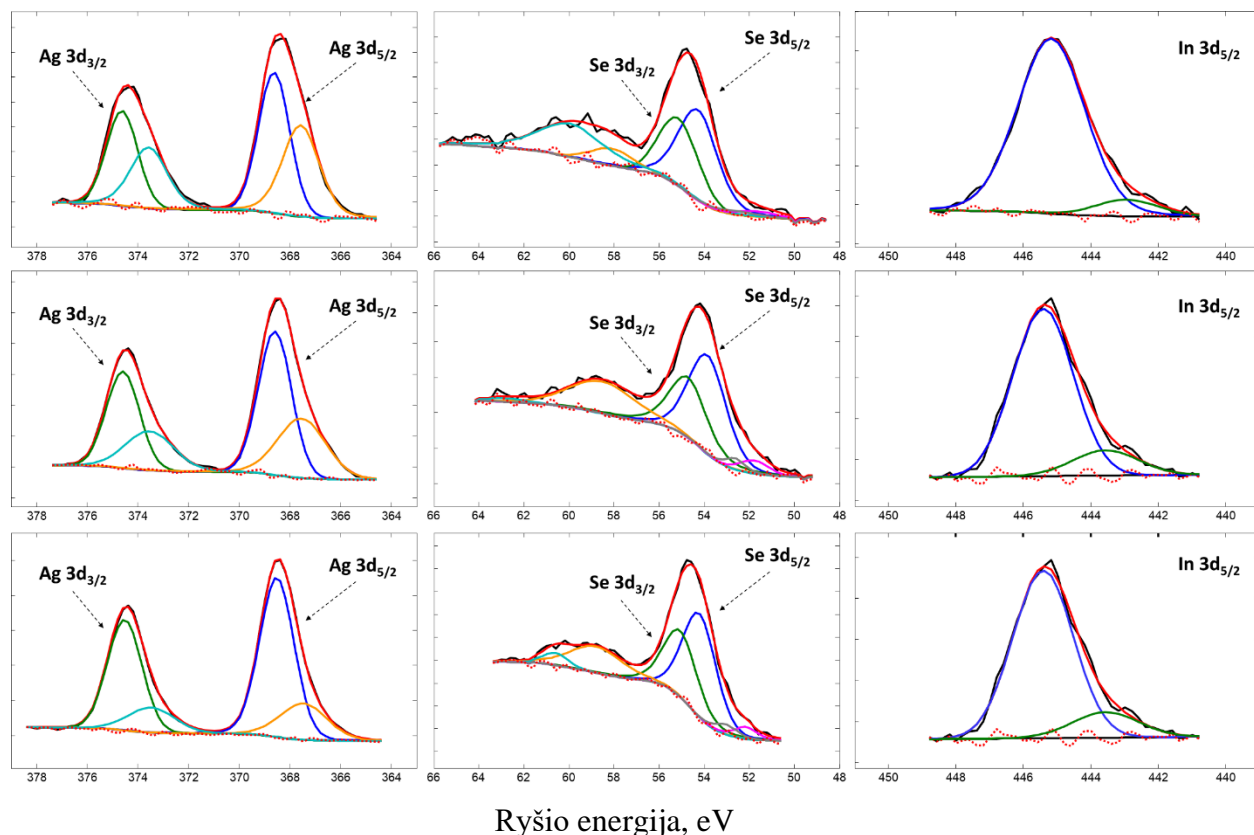
Bandinys	Elementų koncentracija, at. %					
	C	O	Ag	Se	In	Cl
S4	68.7	14.0	5.8	6.1	1.5	3.9
S5	53.8	9.1	26.4	7.8	1.3	1.6
S6	63.5	11.7	13.5	4.5	0.8	6.2



3.11 pav. S4, S5 ir S6 bandinių RSFES apžvalginiai spektrai

Atskiri didelės skiriamosios gebos fotoelektroniniai spektrai pateikti 3.11 paveiksle. Visi bandiniai turi dvi Ag 3d_{5/2} smailės, esant maždaug 367,5 eV ir 368,5 eV. Kaip buvo aprašyta, RSDA analize buvo identifikuotos tik dvi kristalinės fazės, kuriose yra sidabro: būtent Ag₂Se ir Ag⁰. Smailės esant 367,5 eV, gerai sutampa su Ag-Se ryšio energijos verte, nustatyta Ag₂Se junginiui [71, 72, 73] ir

papildo RSDA duomenis. Bet antrosios smailės (368,5 eV) ryšio energija šiek tiek skiriasi nuo standartinės Ag^0 ryšio energijos, kuri lygi 368,3 eV [74]. Tai leidžia daryti prielaidą, kad Ag^0 fazės ryšio energijos poslinkis susijęs su daliniu sidabro pakeitimu In elementu. Santykinis Ag^0 smailės intensyvumas didėja su kiekvienu paskesniu Se nusodinimo ciklu ir bandinio pamerkimu į AgNO_3 tirpalą. Panašūs duomenys publikuoti ir kitų mokslininkų darbuose [75], kurie padarė išvadą, kad Ag^0 fazės susidarymą nusodinant Ag_2Se skatina perteklinė AgNO_3 koncentracija tirpale. Todėl mes darome prielaidą, kad ir mūsų tyrimuose didesnis nei stochiometrinis AgNO_3 kiekis taip pat buvo pagrindinis metalinio Ag fazės susidarymo veiksnys.



3.12 pav. Aukštos skiriamosios gebos RSFES spektrai: S4 (viršuje), S5 (viduryje) ir S6 (apačioje)

Stipriausia Se 3d smailė yra maždaug ties 54,1–54,2 eV ir gerai sutampa su literatūroje nurodytomis Ag_2Se fazės ryšio energijomis [72]. Gerai žinoma, kad skirtinguose junginiuose gali būti maži ar net nereikšmingi 3d elektronų ryšio energijos poslinkiai, todėl absoliučiai tiksliai nustatyti indžio būseną nusodintuose sluoksniuose iš In 3d spektro yra sudėtinga. Be to, RSDA duomenų analizė parodė, kad indis nesudarė kristalinių junginių su sidabru ar selenu. In_2Se_3 buvimas abejotinas, nes jo ryšio energija (444,8–444,9 eV [54]) žymiai skiriasi nuo išmatuotų 445,3 eV ir 443,3 eV ryšio energijų. Tačiau nustatytas nežymus Ag^0 ryšio energijos poslinkis leido manyti, kad indis iš dalies pakeičia sidabro atomus jo kristaliniame narvelyje. Kitos smailės matomos In 3d_{5/2} Se 3d spektruose gali būti priskirtos Ag_2Se fazėje ištirpusiam In. Kita vertus, In 3d_{5/2} komponentas, esant 445,3 eV ryšio energijai, gali būti priskiriamas indžiui, kuris pakeitė sidabrą metalinio Ag fazėje. Kitos mažos smailės, matomos In 3d_{5/2} spektruose, gali būti susijusios su nedideliu kiekiu rentgenoamorfinių Ag-In-Se arba In-Se fazių susidarymu.

3.9. Optinių konstantų nustatymas

Draustinių energijos juostų tarpas buvo nustatytas iš difuzinio atspindžio spektrų. Viena pagrindinių charakteristikų, nulemiančių reikiamas medžiagos savybes, yra tos medžiagos elektronų draustinės energijos juosta, kuri nulemia, kaip elgsis elektronai ir kiek energijos reikia jiems sužadinti. Elektronai – dalelės, kurios turi neigiamą krūvį ir skrieja aplink atomo branduolį. Kai dalis elektronų ima judėti viena kryptimi, jie sukuria elektros srovę. Elektronai gali turėti tam tikras būsenas, apibūdinamas energijos lygmeniu, impulsu ir sukiniu, tačiau du elektronai negali būti toje pačioje būsenoje vienu metu – bent vienas šių kintamųjų privalo skirtis.

Elektronai, esantys juostose arčiausiai atomo branduolio, vadinamose pagrindiniais lygmenimis, yra tvirtai susieti su branduoliu ir negali atitrūkti. Toliausias nuo branduolio stabilus lygmuo vadinamas valentine juosta, o sekantis – laidumo juosta: joje esantys elektronai gali pereiti iš vieno atomo į kitą.

Metalų valentinės ir laidumo juostos persikloja ir dalis elektronų gali judėti medžiaga.

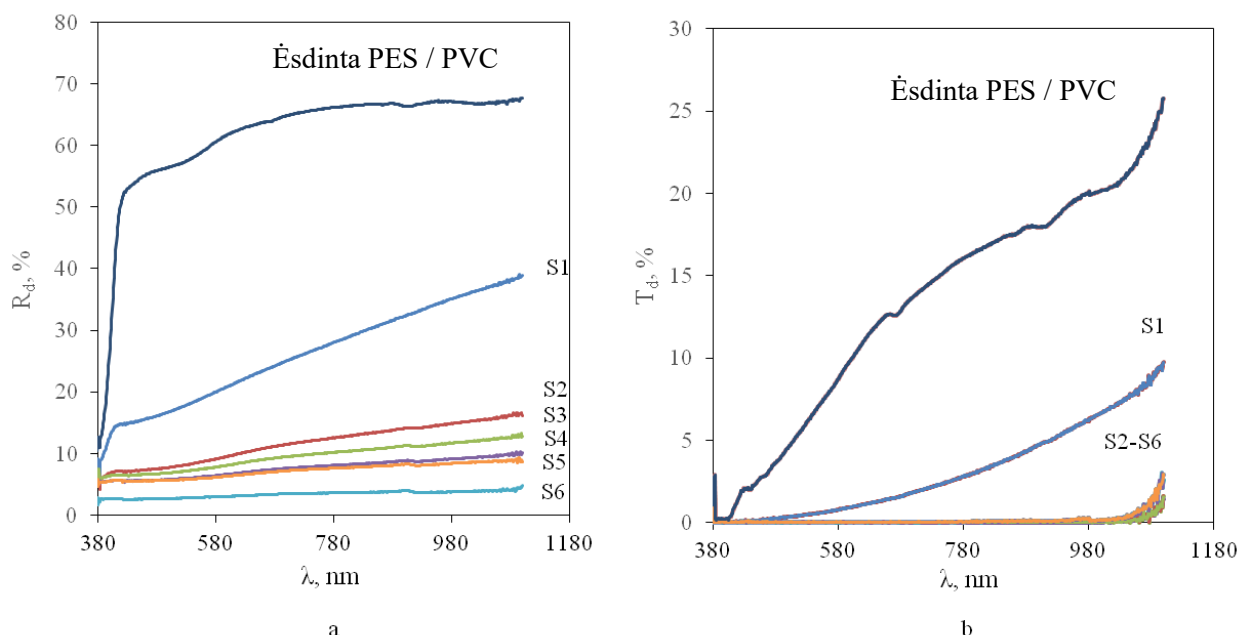
Izoliatoriuose yra didelė draustinės energijos juosta tarp valentinės ir laidumo juostų, todėl beveik neįmanoma sužadinti elektronų taip, kad jie galėtų peršokti į kitus atomus, todėl izoliatoriai nepraleidžia elektros srovės.

Medžiagos, kurių draustinės energijos juosta tarp valentinės ir laidumo juostų yra nedidelė, vadinamos puslaidininkiais. Jos gali elgtis ir kaip metalai, ir kaip izoliatoriai. Puslaidininkiuose sužadinus elektronus medžiagą šildant arba apšviečiant šviesa t. y. fotonų srautu, jie gali peršokti šią juostą. Jei elektronas kristale paveikiamas pakankamos energijos fotono, jis gali iš valentinės juostos peršokti į laidumo juostą, ir tuomet laisvai judėti, kurdamas elektros srovę.

Silicio draustinė juosta yra būtent tokio pločio, kad regimosios šviesos fotonų energijos pakanka sužadinti elektronams, todėl silicis – viena iš puslaidininkinių medžiagų, plačiai naudojamų saulės elementų gamyboje. Saulės elementuose toks procesas ir vyksta.

Tas pats procesas gali vykti ir atvirkščia kryptimi – elektros srovei tekant puslaidininkiu, elektronai gali sugrįžti į valentinę juostą ir išspinduliuoti fotoną, kurio spalva bus nulemta draustinės juostos pločio. Būtent šiuo procesu ir yra pagrįstas šviesos diodų, naudojamų kompiuterių ir telefonų ekranuose, apšvietimo sistemose, įvairiausių optoelektriniuose prietaisuose, veikimas.

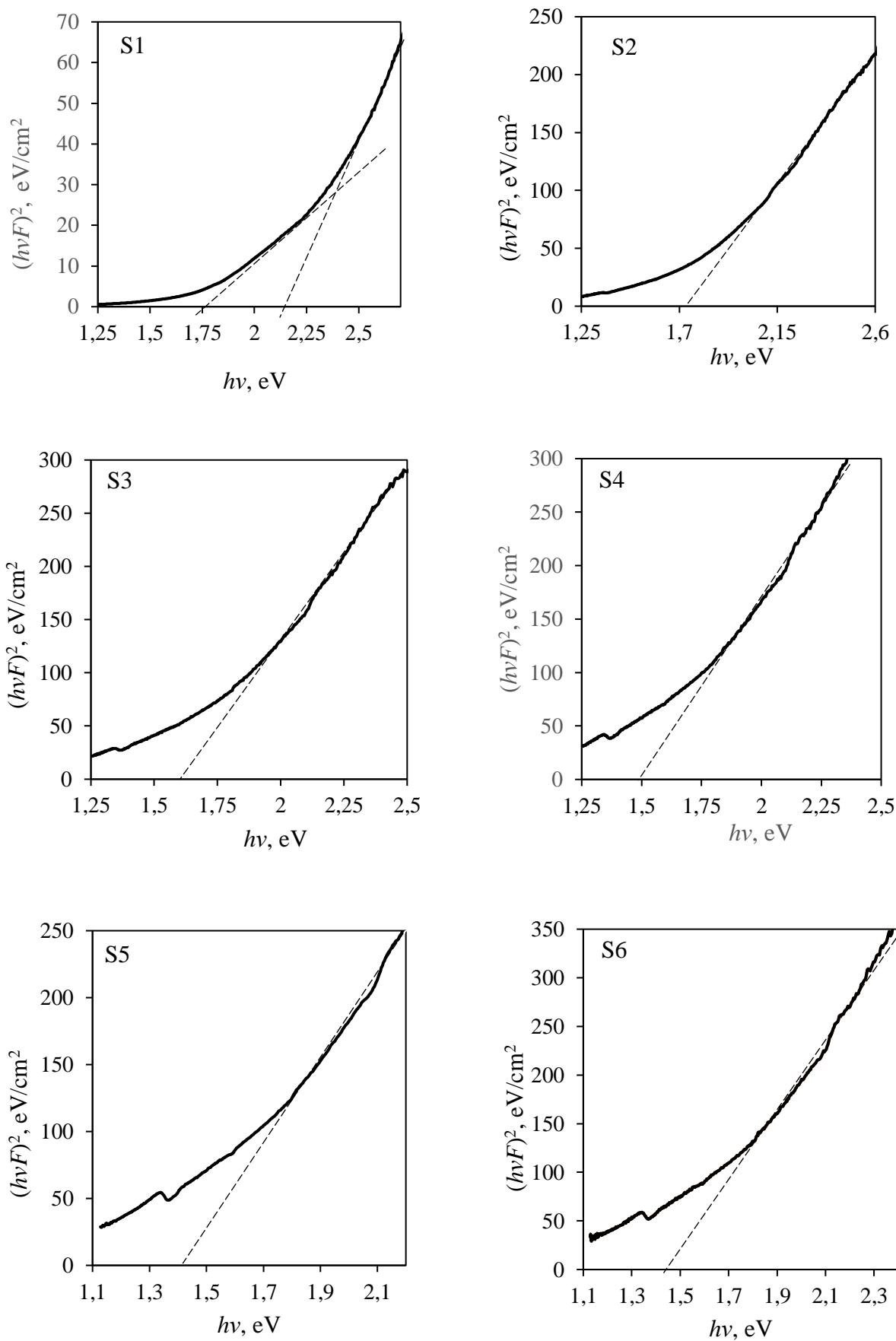
UV-RG difuzinio atspindžio spektroskopijos metodu, naudojantis absorbcijos spektrais, galima netiesiogiai nustatyti medžiagų elektroninę struktūrą. Apdorotos PES / PVC tekstilės ir S1–S6 bandinių difuzinio UV-RG atspindžio ir pralaidumo spektrai parodyti 3.12 paveikle.



3.12 pav. Ēsdintos PES / PVC ir S1–S6 bandinių UV-RG spinduliuotės šviesos sklaidos difuzinio atspindžio (a) ir pralaidumo (b) spektrai

Mechaniškai šiurkštintos ir ėsdintos PES / PVC tekstilės atspindžio geba UV-RG spektro 380-440 nm intervale staigiai padidėja nuo 10 % iki 58 % ir esant maždaug 780 nm ji pasiekia praktiškai pastovią 68 % vertę (žr. 3.12 a) pav.). Toks gana didelis atspindys rodo, kad preliminariai apdorota tekstilė atspindi saulės spinduliuotę tiek regimajame, tiek artimajame infraraudonajame spektre. Šiame spektriniame diapazone bendra atspindžio $R(\lambda)$ ir pralaidumo $T(\lambda)$ suma yra šiek tiek mažesnė už vienetą, todėl galima daryti išvadą, kad tokia tekstilė pasižymi ir absorbcinėmis savybėmis [76, 77]. Atspindžio koeficiento ir pralaidumo intensyvumo sumažėjimas Ag-In-Se sluoksnių spektruose (žr. 3.12 pav., S1–S6 kreivės) gerai iliustruoja puikias absorbcines medžiagos savybes.

Optinės konstantos buvo nustatomos fotonų energijos intervale nuo 1,1 eV iki 2,75 eV. Tam, eksperimentinis difuzinio atspindžio spektras buvo konvertuojamas į Kubelka-Munk funkcijos priklausomybę (žr. 3.13 pav.). Apskaičiuotų galimų tiek leidžiamųjų tiesioginių, tiek netiesioginių perėjimų analizė leido daryti išvadą, kad šiems kompozitams būdingi tiesioginiai perėjimai, aprašomi Tauc ryšiu [78, 79].



3.13 pav. $(hvF)^2$ priklausomybė nuo fotonų energijos $h\nu$

Draustinės juostos energijos E_g plotis buvo apskaičiuotas naudojantis (3.2) ir (3.3) formulėmis ir braižant grafinę priklausomybę $(h\nu F)^2 = f(h\nu)$.

$$F \cdot (R) = \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R}, \quad (3.2)$$

$$h\nu F \sim (h\nu - E_g)^n, \quad (3.3)$$

čia: F – Kubelka-Munk funkcija, R – atspindys, $h\nu$ – fotonų energija, E_g – draustinės juostos plotis, n – konstanta, nurodanti perėjimų tipą. Tiesioginių ir netiesioginių perėjimų n atitinkamai lygi 2 ir 1/2.

Draustinės juostos energijos vertė gauta nubrėžus liestinę tiesinei daliai. E_g vertė gaunama toje vietoje, kur liestinė kerta x ašį. Draustinės juostos energijos E_g reikšmės pateiktos lentelėje. E_g didėjant nusodinimo ciklų skaičiui mažėja nuo 2,12 eV (S1) iki 1,45 eV (S5 ir S6 bandiniai).

3.5 lentelė. Draustinės juostos energijų (E_g) verčių priklausomybė nuo Ag-In-Se sluoksnių ant PES / PVC tekstilės sudėties (iš EDS duomenų)

Bandinys	Sudėtis, at % (EDS)			E_g , eV
	Ag	In	Se	
S1	48,86	15,26	35,88	2,12 1,74
S2	61,74	7,83	30,43	1,70
S3	61,27	3,23	35,50	1,65
S4	68,04	6,06	40,90	1,55
S5	75,45	3,63	27,27	1,45
S6	68,54	3,28	30,98	1,45

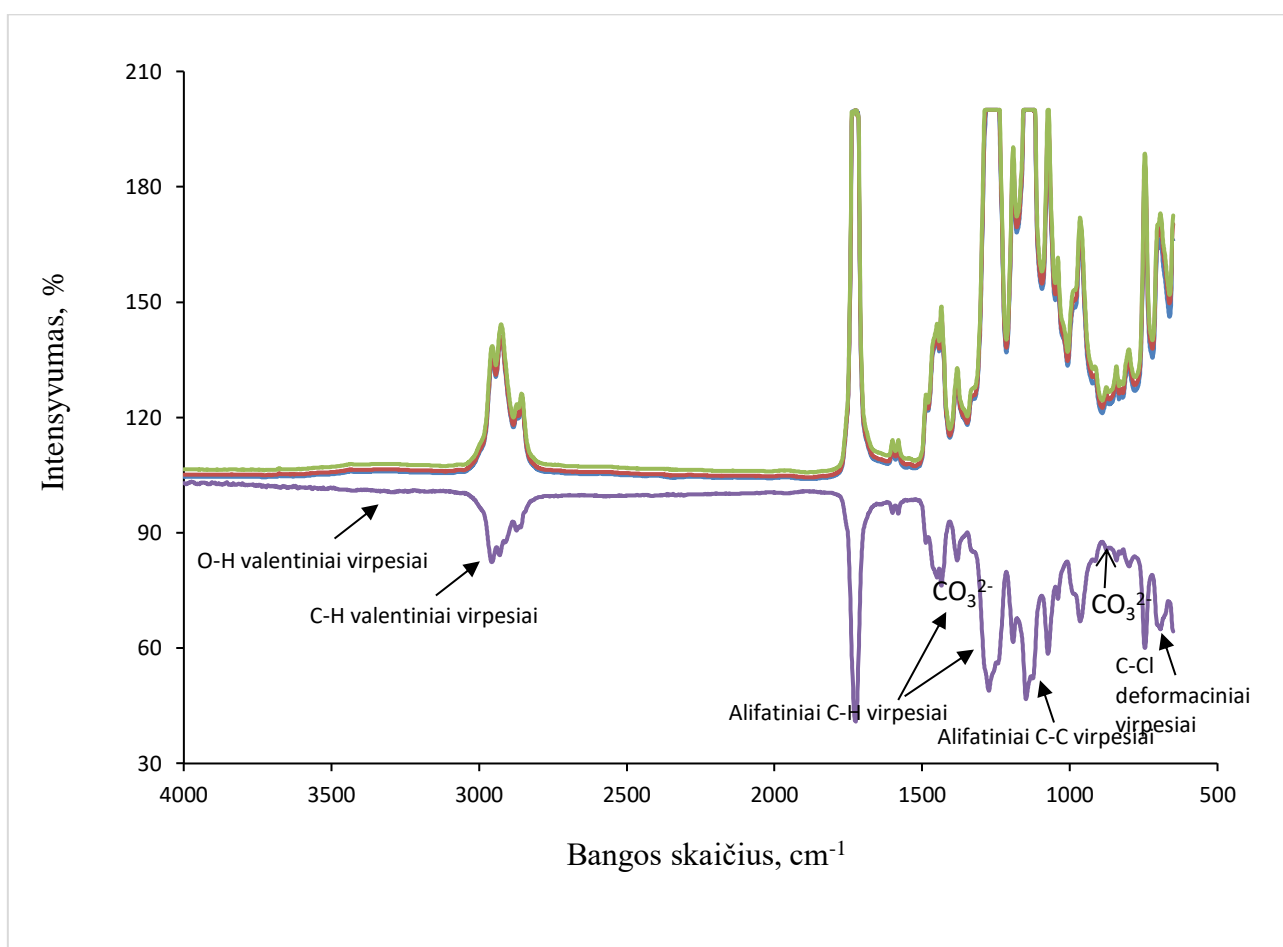
Dvi skirtingos S1 bandinio draustinės juostos energijų vertės (3.13 pav., 3.5 lentelė) patvirtina, kad S1 sluoksnį sudaro dvi puslaidininkinės medžiagos. 2,02 eV vertė labai gerai sutampa su amorfinio seleno E_g verte [80], tuo tarpu 1,74 eV E_g vertė gali būti siejama su indžiu legiruoju Ag_2Se/Ag kietuoju tirpalu. S2–S6 bandinių E_g vertės kinta nuo 1,74 eV iki 1,45 eV su kiekvienu paskesniu sidabro selenido nusodinimo ciklu. Gautos vertės gerai sutampa su literatūros duomenimis Ag-In-Se junginiams [81, 82, 83, 84].

Apskaičiuotos draustinės juostos energijų E_g reikšmės rodo, kad Ag-In-Se sluoksniai nusodinti ant lanksčios PES / PVC tekstilės gali būti naudojami optoelektroniniuose prietaisuose. Keičiant sluoksnių nusodinimo ciklų skaičių galima gauti reikiamas draustinės juostos energijų vertes.

3.10. Infraraudonoji spektrinė analizė

Tyrinėti IR spektrai pateikti 3.14 ir 3.15 paveiksluose, o absorbcijos smailių maksimumų padėtis ir jų priskyrimas tam tikriems virpesiams – 3.6 ir 3.7 lentelėse. Identifikuojant būdingąsias absorbcijos smailes, vadovautasi literatūros duomenimis apie poliesterių [85], polivinilchlorido [88, 89], karbonatų [90, 91, 92], titano dioksido [93, 94], indžio selenidų [95, 96], Ag_2Se [97], H_2SeO_3 [98] IR ir Ramano spektrus.

PES / PVC architektūrinės tekstilės IR pralaidumo spektre (žr. 3.15 pav. 1 kreivė) ir sidabro-indžio selenidu padengtos architektūrinės tekstilės IR atspindžio spektre (žr. 3.15 pav. 2 kreivė) stebima smailė ties 3400 cm^{-1} , kuri atspindi O–H ryšio simetrinius valentinius virpesius. Absorbcijos juosta $2908\text{--}2853\text{ cm}^{-1}$ spektro srityje stebima dėl C–H ryšio valentinių virpesių. Alifatiniai C–H ryšio virpesiai stebimi ir ties $1330\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$. Smailė ties 1643 cm^{-1} stebima dėl absorbuoto vandens. Spektre karbonato CO_3^{2-} funkcinės grupės gali būti dvi: pirmoji absorbcija tarp 1490 cm^{-1} ir 1410 cm^{-1} intensyvi ir plati, antroji absorbcija tarp 880 cm^{-1} ir 860 cm^{-1} , taip pat priskiriama karbonato jonams yra siaura, mažo arba vidutinio intensyvumo. Smailės spektre gali persidengti (priklausyti skirtingiems virpesiams). Smailė $700\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ intervale priskiriama C–Cl ryšio deformaciniams virpesiams. Smailė ties 800 cm^{-1} priskiriama Ti–O ryšiui (iš TiO_2).

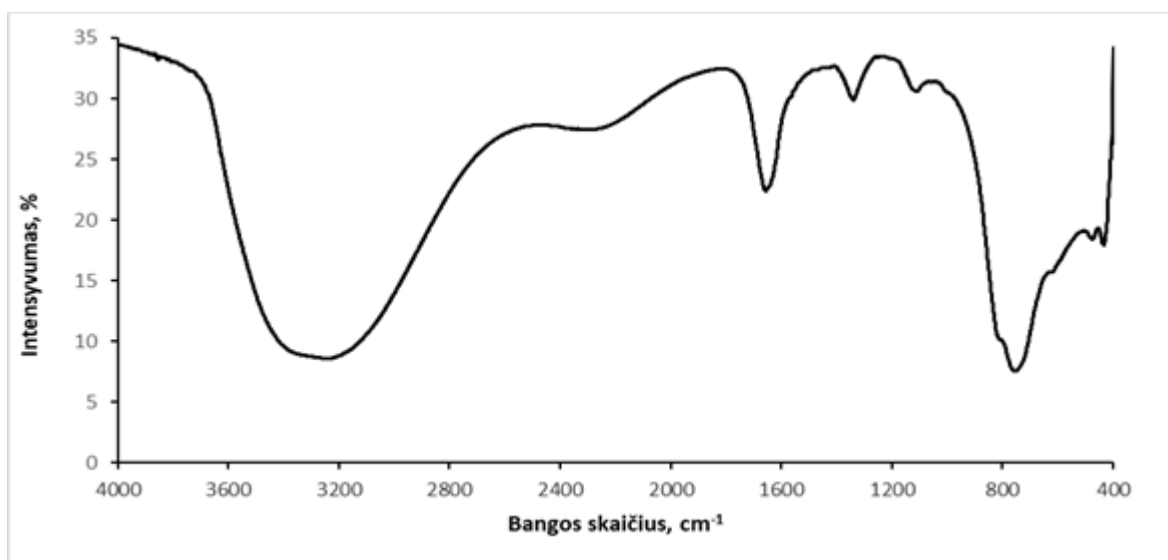


3.14 pav. IR spektrai esant $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ bangos skaičiui: 1 – pradinės AT pralaidumo spektras, 2 – sidabro indžio selenidu padengtos architektūrinės tekstilės atspindžio spektrai

3.6 lentelė. Absorbcijos smailės, cm^{-1} , ir jų priskyrimas virpesiams

Smailė	Bangos skaičius, cm^{-1}	Medžiaga
$-\text{CH}_2$ ir C–H grupių C–H ryšio valentiniai virpesiai	Absorbcijos juosta 2960-2900	Polivinilchloridas
$-\text{C}=\text{O}$ valentiniai virpesiai	1730	Poliesteris
CO_3^{2-} funkcinė grupė	1490 – 1410	CaCO_3
C–H ryšio alifatiniai virpesiai	Intensyvi smailė ties 1430	Polivinilchloridas
CH_2 glikolio fragmento trans konformero virpesiai	1340	Poliesteris
C–H ryšio alifatiniai virpesiai	Intensyvi smailė ties 1330 ir 1250	Polivinilchloridas
C–O–C ryšio valentiniai virpesiai	1169 – 1030	Poliesteris
etilenglikolio ryšių trans konformacija	975	Poliesteris
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ grupių deformaciniai virpesiai	896	Poliesteris
CO_3^{2-} funkcinė grupė	880 – 860	CaCO_3
Ti–O ryšio valentiniai virpesiai	800	TiO_2
C–Cl ryšio deformaciniai virpesiai	Plati juosta 700 – 600 intervale	Polivinilchloridas

Sidabro indžio selenido sluoksnio užrašytame IR spektre fiksuotos smailės esant 3412, 1660, 1345, 1123, 760 ir 432 cm^{-1} . Gryno nanokristalinio Ag_2Se sluoksnyje Ag–Se ryšio valentiniai virpesiai IR sugerties spektre identifikuojami esant bangos skaičiui ties 1385 cm^{-1} ir 1633 cm^{-1} .



3.15 pav. Sidabro-indžio selenido pralaidumo IR spektras esant 4000–400 cm^{-1} bangos skaičiui

In–Se absorbcijos smailės fiksuojamos tolimojo infraraudonojo spektro 400–50 cm^{-1} srityje, todėl užrašyto IR spektro intervale In–Se ryšių nematyti.

3.7 lentelė. Sidabro-indžio selenido IR pralaidumo spektro absorbcijos smailės, cm^{-1} , ir jų priskyrimas virpesiams

Bangos skaičius, cm^{-1}		Priskyrimas	Junginys
Literatūros duomenys	Identifikuota		
Plati juosta 3400-3300 intervale	3412	$\nu(\text{O-H})$	H_2O
1633	1660	$\nu(\text{Ag-Se})$	Ag_2Se
1384	1345	$\nu(\text{Ag-Se})$	Ag_2Se
1134	1123	$\delta(\text{Se-OH})$	H_2SeO_3
760	760	$\nu(\text{Se-O})$	H_2SeO_3
425	432	$\nu(\text{Se-O})$	H_2SeO_3

Mišriame sidabro indžio selenido sluoksnyje Ag–Se ryšio valentiniai virpesiai yra perstumti ir fiksuojami ties 1345 cm^{-1} ir 1660 cm^{-1} , o plati absorbcijos smailė $3400\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ intervale atsiranda dėl laisvos –OH grupės, kas paaiškintina tuo, kad sluoksniai buvo nusodinti iš vandeninių tirpalų.

Išvados

1. Pagrindinis šio tyrimo tikslas buvo pasiektas sidabro indžio selenido puslaidininkinių sluoksnių ant architektūrinės PES / PVC tekstilės nusodinimui naudojant kombinuotą CBD ir SILAR metodą.
2. Distiliuoto vandens kontakto kampo matavimai parodė, kad po mechaninio šiurkštinimo ir ėsdinimo karštu NaOH tirpalu PES / PVC architektūrinės tekstilės paviršius tapo hidrofiliškesnis, sumažėjo paviršiaus energija, pagerėjo jo adhezinės savybės. Tačiau po pirmųjų Ag-In-Se sluoksnių nusodinimo ciklą bandinių paviršiaus hidrofiliškumas pradėjo mažėti, o sluoksnių nusodinimo ciklą skaičiui didėjant, bandinių paviršius hidrofobiškėjo.
3. Optiniu mikroskopu ir SEM gauti paviršiaus vaizdai parodė, kad pradinių bandinių paviršiuje matomos tam tikros mikroįdubos, nelygumai bei didesnės kompaktiškai padengtos sritys. Yra zonų, kuriose matomas branduolių užuomazgų susidarymo ir augimo procesas. Didėjant sluoksnių nusodinimo ciklą skaičiui formuojasi salelės, kurios suauga į didesnes sankaupas. Jos augdamos pasklinda visomis kryptimis, o virš pirmojo suformuoto sluoksnio prasideda naujas branduolių užuomazgų susidarymo ir augimo bei sankaupų formavimosi procesas. Pastarieji augdami padengia vis naujus paviršiaus plotus ir apatinius sluoksnius. Formuojasi kompaktiškas sluoksnis.
4. RSDA analize sluoksniuose identifikuotos Ag_2Se ir Ag kristalinės fazės. AgInSe_2 ar bet kurios kitos kristalinės fazės, kurios sudėtyje būtų indžio RSDA analize nenustatyta, tačiau sluoksnių elementinės sudėties analizė EDS ir RSEFES metodais parodė, kad visuose sluoksniuose yra didelis kiekis indžio. RSEFES analizės metodu nustatyta, kad PES/PVC tekstilės paviršiuje susiformavo sluoksniai, kuriuose gauti elementų kiekio atominiai procentai artimi stechiometrinei Ag_2Se sudėčiai.
5. Didžiausia indžio koncentracija buvo nustatyta paviršiniuose bandinių sluoksniuose, kuriuose ji svyravo nuo 3,28 iki 15,26 at. %. Išsamūs RSDA ir RSEFES duomenų tyrimai leido padaryti išvadą, kad didžiąja dalimi indžiu legiruota buvo kristalinė metalinio Ag fazė. Likusia indžio dalimi buvo legiruota kristalinė Ag_2Se fazė arba susiformavo nedidelis kiekis rentgenoamorfinių (arba ypač plonų) In-Se arba Ag-In-Se fazių.
6. Ag-In-Se junginių susidarymą patvirtina nustatytos nusodintų sluoksnių draustinių energijos juostų E_g vertės, kurios gerai sutampa su atitinkamomis draustinių energijos juostų vertėmis, nustatytomis kitais metodais gautiems Ag-In-Se junginiams.
7. Apskaičiuota draustinės juostos energijos E_g reikšmės rodo, kad PES/PVC paviršiuje nusodinti Ag-In Se-sluoksniai gali būti naudojami optoelektroniniuose prietaisuose.
8. IR spektruose identifikuotos ne tik PES / PVC tekstilės bei užpildų absorbcijos smailės, bet ir nusodinto sluoksnio Ag–Se ryšio valentiniai virpesiai.

Literatūros sąrašas

1. RITTER A., Architectural applications of smart textiles, *Multidisciplinary Know-How for Smart-Textiles Developers* [interaktyvus], 2013, pp. 468-488 [žiūrėta 2020 – 04 – 21]. ISBN: 978-0-85709-342-4. Prieiga per: Science Direct.
2. CHEN, N., CHAOYING W., Yong ZHANG, Yinxi ZHANG, Effect of nano-CaCO₃ on mechanical properties of PVC and PVC / Blendex blend, *Polymer Testing* [interaktyvus], 2004, 23 (2), pp. 169-174 [žiūrėta 2020 – 04 – 22]. ISSN: 0142-9418. Prieiga per: Science Direct.
3. BHATTACHARYYA, K., A Datta Polymorphism controlled singlet fission in tips-anthracene: role of stacking orientation, *Journal of Physical Chemistry C* [interaktyvus], 2017, 121, pp. 1412-1420 [žiūrėta 2020 – 05 – 23]. Prieiga per: DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10075.
4. CIZAUSKAITĖ S., A. KAREIVA. Sol-gel preparation and characterization of non-substituted and Sr-substituted lanthanum cobaltates. *Cent. Eur. J. Chem.* [interaktyvus], 2008, 6, pp. 456–464 [žiūrėta 2020 – 05 – 23]. ISSN: 1644-3624. Prieiga per: <https://doi.org/10.2478/s11532-008-0045-0>.
5. TAO, Jiahua, et al. 7.1% efficient co-electroplated Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells with sputtered CdS buffer layers. *Green Chemistry*, [interaktyvus], 2016, 18 (2), pp. 550-557 [žiūrėta 2020 – 04 – 21]. Prieiga per: Science Direct.
6. CHEN, Jun, et al. Micro-cable structured textile for simultaneously harvesting solar and mechanical energy. *Nature Energy*, [interaktyvus], 2016, 1 (10), pp. 1-8 [žiūrėta 2020 – 04 – 21]. Prieiga per: Science Direct.
7. JOAOA L.S., Raquel CARVALHOB, Raul FANGUEIRO, A study on the durability properties of textile membranes for architectural purposes, *Procedia Engineering* [interaktyvus], 2016, 155, pp. 230-237 [žiūrėta 2020 – 04 – 21]. ISSN: 1877-7058. Prieiga per: Science Direct.
8. QUINN B., Textiles in Architecture, *Architectural Design* [interaktyvus] , 2006, 76 (6), pp. 22-26 [žiūrėta 2020 – 04 – 22]. ISSN: 1554-2769. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ad.348>.
9. HEINZELMANN F., T. BRISTOGIANNIB, P. TEUFFEL, Functional-layered textiles in architecture, *Fabric Structures in Architecture* [interaktyvus], 2015, pp. 159-186 [žiūrėta 2020 – 04 – 20]. ISBN: 978-1-78242-233-4. Prieiga per: Science Direct.
10. Interneto prieiga:
http://www.verseidag.de/sites/www.verseidag.de/files/styles/blow_up/public/standardseite/images/187fassaden-14.jpg?itok=kHvA8foY
11. ABEYWARDENA Sujani B.Y, SrimalaPerera, K.M. NALIN de Silva, S.WALPALAGE M.C.W.SOMARATNE, Mimicking elephant mud bathing to produce wet table polyester, *Materials Letters* [interaktyvus], 2017, 205, pp. 90-93 [žiūrėta 2020 – 04 – 23]. ISSN: 0167-577X. Prieiga per: Science Direct.
12. LAURENCE W McKeen, *The Effect of Temperature and other Factors on Plastics and Elastomers* (Third Edition) [interaktyvus], 2014, pp. 143–197 [žiūrėtas 2020 – 04 – 23]. ISBN: 978-0-323-31016-1. Prieiga per: Science Direct.
13. MILITKY J., Tensile failure of polyester fibers, *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres* [interaktyvus] 2018, 2, pp. 421-514 [žiūrėtas 2020 – 03 – 24]. ISBN: 978-0-08-101272-7. Prieiga per: Science Direct.

14. YUYI, G., S., Chen, JingLiu, HuapingZhang, Polyester micelles for drug delivery and cancer theranostics: Current achievements, progresses and future perspectives, *Materials Science and Engineering* [interaktyvus], 2018, 83, pp. 218-232 [žiūrėta 2020 – 04 – 24]. ISSN: 0928-4931. Prieiga per: Science Direct.
15. PRERANA D. Tomke, XiaomanZhao, PRANALI P.Chiplunkar, BoXu, Hongbo WANG, CarlaSilva VIRENDRA, K. RATHOD, Artur Cavaco-PAULO, Lipase-ultrasound assisted synthesis of polyesters, *Ultrasonics Sonochemistry* [interaktyvus], 2017, 38, pp. 496-502 [žiūrėta 2020 – 03 – 20]. ISSN: 1350-4177. Prieiga per: Science Direct.
16. СВИРИДОВ Е.Б, В.К ДУБОВЫЙ, *Книга о полимерах. Свойства и применение, история и сегодняшний день материалов на основе высокомолекулярных соединений* [interaktyvus], Архангельск: САФУ, 2016, pp. 392 [žiūrėta 2020 – 02 – 12]. ISBN 978-5-261-01096-8. Prieiga per: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785261010968.html>
17. KIZINIEVIČ, O., ŽURAUSKIENĖ, R., *Inovatyvios polimerinės statybinės medžiagos ir dirbiniai: mokomoji knyga* [interaktyvus], VGTU leidykla „Technika“, 2012, pp. 105 [žiūrėta 2020 – 02 – 14]. ISBN: 978-609-457-164-0. Prieiga per: http://dspace.vgtu.lt/bitstream/1/1402/1/1281_Kiznievic_Inovatyvios_WEB.pdf
18. LAUKAITIENĖ A., V. JANKAUSKAITĖ, K. ŽUKIENĖ, V. NORVYDAS, S. MUNASSIPOV, U. JANAKHMETOV, Investigation of Polyvinyl Chloride and Thermoplastic Polyurethane Waste Blend Miscibility, *Materials science* [interaktyvus], 2013, 19 (4), pp. 397 – 401 [žiūrėta 2020 – 02 – 12]. ISSN 1392–1320. Prieiga per: <http://matsc.ktu.lt/index.php/MatSc/article/view/3145/3146>.
19. CHOUGALE, U.M., S.H. HAN, M.C. RATH, V.J. FULARI, Synthesis characterization and surface deformation study of nanocrystalline Ag₂Se thin films, *Materials Physics and Mechanics* [interaktyvus], 2013, 17, pp. 47-58 [žiūrėta 2020 – 02 – 23]. Prieiga per: http://www.ipme.ru/e-journals/MPM/no_11713/MPM117_09_chougale.pdf.
20. YU J., L. SUN, C. MA., Thermal degradation of PVC: A review, *Waste Management* [interaktyvus], 2016, 48, pp. 300-314 [žiūrėta 2020 – 02 – 19]. ISSN: 0956-053X. Prieiga per: Science Direct.
21. SCOTTA, R., et al. Membranes with embedded photovoltaic flexible cells: Structural and electrical performances under uniaxial and biaxial stresses. *Composite Structures*, 2016, 157, pp. 111-120.
22. DUNCAN, B. C., et al. Techniques for characterising the wetting, coating and spreading of adhesives on surface. 2005.
23. ŠULČIUS, A., *Metalu ir plastikų paviršiaus paruošimas ir dengimas: Mokomoji knyga* [interaktyvus], 2008, pp. 82 [žiūrėta 2020 – 12 – 05]. ISBN 978-609-02-0345-3. Prieiga per: <https://www.ebooks.ktu.lt/eb/481/metalu-ir-plastiku-pavirsiaus-paruosimas-ir-dengimas>.
24. OKEREKE N.A., A.J. EKPUNOBI, Structural and electrical characteristics of silver selenide thin films, *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials* [interaktyvus], 2011, 3 (2), pp. 51-55 [žiūrėtas 2020 – 03 – 21]. Prieiga per: http://chalcogen.ro/51_Okereke.pdf.
25. CHOUGALE U.M., S.H. HAN, M.C. RATH, V.J. FULARI, Synthesis characterization and surface deformation study of nanocrystalline Ag₂Se thin films, *Materials Physics and Mechanics* [interaktyvus], 2013, 17, pp. 47-58 [žiūrėta 2020 – 02 – 23]. Prieiga per: http://www.ipme.ru/e-journals/MPM/no_11713/MPM117_09_chougale.pdf.
26. Interneto prieiga: <https://e-rocks.com/item/csl620214/naumannite>.

27. YU J., Hoseop YUN, Reinvestigation of the low-temperature form of Ag₂Se (naumannite) based on single-crystal data, *Acta Crystallographica Section* [interaktyvus], 2011, 67 (9) [žiūrėtas 2020 – 03 – 01]. ISSN 1600-5368. Prieiga per: doi:10.1107/S1600536811028534.
28. IVANAUSKAS R., I. ANCUTIENĖ, Formation of Silver Selenide Layers on Polyamide 6 Films by the use of Potassium Selenotrithionate, *Materials science* [interaktyvus], 2011, 17 (4), pp. 396 – 397 [žiūrėta 2020 – 03 – 21]. ISSN 1392–1320. Prieiga per: doi.org/10.5755/j01.ms.17.4.775.
29. KHANNA P.K., B.K. DAS, Novel synthesis of silver selenide nano-powder from silver nitrate and organo-selenium compound, *Materials Letters* [interaktyvus], 2014, 58 (6), pp. 1030-1034 [žiūrėta 2020 – 03 – 08]. ISSN: 0167-577X. Prieiga per: Science Direct.
30. PATHAN H. M., SARTALE S. D., BAGDE G. D. and C. D. LOKHANDE, *15th International vacuum congress (IVC-15), AVS 48th International symposium (IVC-48), 11th International conference on solid surfaces (ICS-11)* [interaktyvus], 2001, [žiūrėta 2020 – 03 – 08]. Prieiga per: Science Direct.
31. ЛЕБЕДЬ А. Б., С. С. НАБОЙЧЕНКО, В. А. ШУНИН, Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь» : Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. 112 с. ISBN 978-5-7996-1324-2.
32. JANICKIS V., Seleno- ir telūropolitionatai : mokslo monografija – Kaunas : Technologija, 2007, pp. 187.
33. WANG D, XIE T, PENG Q, LI Y. Ag, Ag₂S, and Ag₂Se nanocrystals: synthesis, assembly, and construction of mesoporous structures. *J Am Chem Soc.* [interaktyvus] 2008, 130(12), pp. 4016-4022 [žiūrėta 2020 – 05 – 22]. Prieiga per: doi: 10.1021/ja710004h.
34. GUOZHEN Shen, Di CHEN, KAIBIN Tang, Synthesis of Silver Selenide Dendritic Crystals via Glycothermal Route., *Chem. Lett.* [interaktyvus], 2003, 32, pp. 210–211 [žiūrėta 2020 – 03 – 10]. Prieiga per: doi.org/10.1246/cl.2003.210
35. GATES B., B. MAYERS, Y. WU, Y. SUN, B. CATTLE, P. YANG, Y. XIA Synthesis and Characterization of Crystalline Ag₂Se Nanowires Through a Template-Engaged Reaction at Room Temperature, *Adv. Funct. Mater.* [interaktyvus] 2002, 12 (10), pp. 679-686 [žiūrėta 2020 – 02-15]. Prieiga per: [https://doi.org/10.1002/1616-3028\(20021016\)12:10<679::AID-ADFM679>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/1616-3028(20021016)12:10<679::AID-ADFM679>3.0.CO;2-#)
36. HELAN, P. PRATHIBA JEYA, MOHANRAJ, K., SIVAKUMAR, G., Synthesis and characterization of β-Ag₂Se and β-AgCuSe nanoparticles via facile precipitation route , *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China* [interaktyvus]; 2015, 25 (7), pp. 2241-2246 [žiūrėta 2020 – 05 – 24]. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63836-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63836-5).
37. MADOGNI, Vianou Irénée, et al. Effects of Residual Oxygen in the Degradation of the Performance of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells: Stability, Role of the Encapsulation. *Advances in Materials Physics and Chemistry* [interaktyvus], 2018, 8 (9), pp. 321 [žiūrėta 2020 – 12-15]. Prieiga per: Science Direct.
38. JOSEPH, C. M.; MENON, C. S. Electrical conductivity, optical absorption and structural studies in thin films. *Semiconductor science and technology* [interaktyvus], 1996, 11 (11), pp. 1668 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
39. COLAKOĞLU, T.; PARLAK, MEHMET. Structural characterization of polycrystalline Ag–In–Se thin films deposited by e-beam technique. *Applied Surface Science* [interaktyvus], 2008, 254 (6), pp. 1569-1577 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.

40. EMA, Yoshinori; HARAKAWA, Nobuyoshi. Formation and properties of AgInSe₂ thin films deposited from alloy chunks. *Japanese journal of applied physics*, [interaktyvus], 1995, 34 (6), pp. 3260 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
41. SHABAN, Hamdy T.; GERGS, Melaad K. Transport properties of AgInSe₂ crystals. *Materials Sciences and Applications*, [interaktyvus], 2014 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
42. AL-AGEL, F. A.; MAHMOUD, Waleed E. Synthesis and characterization of highly stoichiometric AgInSe₂ thin films via a sol–gel spin-coating technique. *Journal of Applied Crystallography*, [interaktyvus], 2012, 45 (5), pp. 921-925 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
43. ESSAIDI, H., et al. Tuning the structural, optical and electrical properties of AgInSe₂ thin films prepared by sequentially deposited silver and indium nano-films under vacuum. *Optik*, [interaktyvus], 2019, 182, pp. 866-875 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
44. GRIŠKONIS E., et al., *Metalu ir plastikų paviršiaus paruošimas ir dengimas: Mokomoji knyga* [interaktyvus], 2008, pp. 82 [žiūrėta 2020 – 02 – 05]. ISBN 978-609-02-0345-3. Prieiga per: <https://www.ebooks.ktu.lt/eb/481/metalu-ir-plastiku-pavirsiaus-paruosimas-ir-dengimas>.
45. JANICKIS V., BRUŽAITĖ I., R. STOKIENĖ, *Polimerų modifikavimas talio sulfidų sluoksniais: mokslo monografija* [interaktyvus], Leidykla „Technologija“, Kaunas, 2017, pp. 32-37 [žiūrėta 2020 – 03 – 08]. ISBN 978-609-02-1370-4. Prieiga per: <https://www.ebooks.ktu.lt/eb/1409/polimeru-modifikavimas-talio-sulfidu-sluoksniais/>
46. Z. ZAINAL, N. SARAVANAN, K. ANUAR, M.Z. HUSSEIN, W.M.M. YUNUS, Chemical bath deposition of tin selenide thin films, *Materials Science and Engineering* [interaktyvus], 2004, 107 (2), pp. 181-185 [žiūrėtas 2020 – 03 – 22]. ISSN: 0921-5107. Prieiga per: Science Direct.
47. POULOMI Roy, R.Ota JYOTI, Suneel Kumar SRIVASTAVA, Crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization, *Thin Solid Films* [interaktyvus], 2006, 515 (4), pp. 1912-1917 [žiūrėta 2020 – 03 – 24]. ISSN: 0040-6090. Prieiga per: Science Direct.
48. Vinyl Coated Polyester or PVC-PES [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2020 – 03 – 24]. Prieiga per <https://www.amaforum.com/material-and-details/pvc-pes/>.
49. LATTHE, Sanjay S., et al. Superhydrophobic surfaces developed by mimicking hierarchical surface morphology of lotus leaf. *Molecules*, [interaktyvus], 2014, 19.4: 4256-428 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
50. JUNG, Y. C., et al., Wetting Behavior of Water and Oil Droplets in Three-Phase Interfaces for Hydrophobicity/philocity and Oleophobicity/philocity, *Langmuir*, [interaktyvus], 2009, 25, pp. 14165–14173 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
51. BROWN, P. S., etl al., Mechanically durable, superomniphobic coatings prepared by layer-by layer technique for self-cleaning and anti-smudge, *Journal of Colloid and Interface Science*, [interaktyvus], 2015, 456, pp. 210–218 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
52. PANDIYARAJ, K. N., et al., Modification of surface properties of polypropylene (PP) film using DC glow discharge air plasma, *Applied Surface Science*, [interaktyvus], 2009, 255, pp. 3965–3971. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.090>.
53. DESHMUKH, R. R., et al., The mechanism of adhesion and printability of plasma processed PET films, *Materials Research Innovations*, [interaktyvus], 2003, 7 (5), pp. 283-290 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.

54. NOVAK, I., et al., Study of surface properties of polyolefins modified by corona discharge plasma, *Plasma Processes and Polymers*, [interaktyvus], 2006, 3 (4-5), pp. 355-364 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
55. OWENS, D. K., et al., *Appl. Polym. Sci.* 13, [interaktyvus], 1969, 1741 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
56. FOWKES, F. M., *Acid–Base Interactions*, VSP, Utrecht, [interaktyvus], 1991 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
57. DUNCAN, B., et al., Techniques for characterising the wetting, coating and spreading of adhesives on surfaces, *National Physical Laboratory*, UK, 2005, pp. 48.
58. STEPHEN, W. G., et al. Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopijos duomenų bazė, NIST standartinė duomenų bazė 20, 4.1 versija, doi: 10.18434 / T4T88K
59. R. SCOTTA, R., et al. Membranes with embedded photovoltaic flexible cells: Structural and electrical performances under uniaxial and biaxial stresses, *Compos. Struct.*, [interaktyvus], 2016, 157, 111–120 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.08.003>.
60. XIANG, X., et al. Wearable double-twisted fibrous perovskite solar cell, *Adv. Mater.*, [interaktyvus], 2015, 27 (25), 3831–5 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/adma.201501333>.
61. GANTASSI, A., et al. Tuning the structural, optical and electrical properties of AgInSe₂ thin films prepared by sequentially deposited silver and indium nano-films under vacuum, *Optik*, [interaktyvus] 2019, 182, pp. 866–875 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.11.170>.
62. TANG, R., et al. Template–based synthesis of nanoscale Ag₂E (E=S, Se) dendrites, *J. Mater. Chem.*, [interaktyvus], 2002, 12 (4), pp.1148–1511 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
63. HUAQIANG, C., et al. Ag₂Se complex nanostructures with photocatalytic activity and superhydrophobicity, *Nano Res.*, [interaktyvus] 2010, 3 (12), pp. 863–873 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s12274-010-0057-x>.
64. AYELE, D. W. A facile one-pot synthesis and characterization of Ag₂Se nanoparticles at low temperature, *Egypt. J. Basic Appl. Sci.*, [interaktyvus], 2016, 3, pp. 149–154 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://dx.doi.org/10.1016/j.ejbas.2016.01.002>.
65. HARPENESS, R., et al. Preparation and characterization of Ag₂E (E = Se, Te) using the sonochemically assisted polyol method, *Chem. Mater.* [interaktyvus], 2002, 14 (5), pp. 2094–2102 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/cm010810p>.
66. Panda, R., et al. Optimization of selenization and sintering conditions of DC magnetron sputtered Ag/In/Ag/In multi-layer metal precursor for preparation of AgInSe₂ thin films, *Adv. Sci. Lett.*, [interaktyvus], 2014, 20, pp. 631–634 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
67. ABBAS, M. M., et al. Investigating the preparation conditions on superconducting properties of Bi_{2-x}Li_xPb_{0.3}Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}, *Mater. Sci. Appl.* 2015, 6, pp. 310–321. Prieiga per: Science Direct.
68. BALLIKAYA, S., et al. Fracture structure and thermoelectric enhancement of Cu₂Se with substitution of nanostructured Ag₂Se, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, [interaktyvus] 2019, 21, pp. 13569–13577 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/c9cp00793h>.

69. OKEREKE, N., A., et al. Structural and electrical characteristics of silver selenide thin films, *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*, [interaktyvus], 2011, 3 (2), pp. 51–55 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
70. CHENG, K. W. The photoelectrochemical performances of Sb-doped AgIn₅S₈ film electrode prepared by chemical bath deposition, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, [interaktyvus], 2009, 202, pp. 107–114 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
71. ZHANG, Z., et al. Highly efficient Ag₂Se quantum dots blocking layer for solid-state dye-sensitized solar cells: Size effects on device performances, *Mater. Today Energy*, [interaktyvus], 2018, 7, pp. 27–36 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.11.005>.
72. CHANGANAQUI, K., et al. ZnO/TiO₂/Ag₂Se nanostructures as photoelectrocatalysts for the degradation of oxytetracycline in water, *Electrochimica Acta.*, [interaktyvus], 2020, 331, 135194 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135194>.
73. XU, S., et al. Synthesis of Ag₂Se nanomaterial by electrodeposition and its application as cataluminescence gas sensor material for carbon tetrachloride, *Sens. Actuators B Chem.*, [interaktyvus], 2011, 155, pp. 311–316 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.12.041>.
74. ANNA, K. V., et al. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1, doi:10.18434/T4T88K. Prieiga per: Science Direct.
75. WANG, W., et al. A novel room temperature method to nanocrystalline Ag₂Se, *Mater. Res. Bull.*, [interaktyvus], 1999, 34 (6), pp. 877–882 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
76. HOWARI, H., et al. Influence of pulsed laser annealing on the optical properties of thermally evaporated ZnSe thin films, *J. Nat. Sci. Math.*, [interaktyvus], 2012, 5 (2), pp. 139–154 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
77. ASHEY, A., et al. Optical absorption and dispersion analysis based model of polypyrrole (PPy) thin film, *Synth. Met.*, [interaktyvus], 2012, 162, pp. 1357–1363 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.05.025>.
78. LOPEZ, R., et al. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, [interaktyvus], 2012, 61, pp. 1–7 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>.
79. NASR, M., et al. Synthesis of novel ZnO/ZnAl₂O₄ multi co-centric nanotubes and their long-term stability in photocatalytic application RSC Adv., [interaktyvus], 2016, 6, pp 103692–103699 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
80. KASAP, S., et al. Amorphous selenium and its alloys from early xeroradiography to high resolution X-ray image detectors and ultrasensitive imaging tubes, *Phys. Status Solidi*, [interaktyvus], 2009, 246 pp. 1794–1805 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
81. PANDA, R., et al. Annealing induced AgInSe₂ formation from Ag/In/Ag/In multilayer film for solar cell absorbing layer, *Opt. Mater.*, [interaktyvus], 2018, 84, pp. 618–624 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.07.049>.
82. ÇOLAKOĞLU, T., et al. Structural characterization of polycrystalline Ag-In-Se thin films deposited by e-beam technique, *Appl. Surf. Sci.*, [interaktyvus], 2008, 254 (6), pp. 1569–1577 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.092>.

83. PANDA, R., et al. Thermal annealing induced evaluation of AgIn_5Se_8 phase from $\text{Ag/In}_2\text{Se}_3$ bilayer thin films, *J. Alloy Compd.*, [interaktyvus], 2019, 75, pp. 819–826 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.142>.
84. SHI, L.J., et al. Near-infrared Ag_2Se quantum dots with distinct absorption features and high fluorescence quantum yields, *RSC Adv.*, [interaktyvus], 2016, 6, pp. 38183 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/c6ra04987g>.
85. JUNG, J.W., et al. Fully solution-processed indium tin oxide-free textile-based flexible solar cells made of an organic–inorganic perovskite absorber: Toward a wearable power source, *J. Power Sources.*, [interaktyvus], 2018, 402, pp. 327–332 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.038>.
86. SHI, J., et al. Smart textile-integrated microelectronic systems for wearable applications, *Adv. Mater.* [interaktyvus], 2019, 1901958. <https://doi.org/10.1002/adma.201901958> [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
87. EHRMANN, A., et al. Recent coating materials for textile-based solar cells, *AIMS Mater. Sci.*, [interaktyvus], 2019, 6 (2), pp. 234–251 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.3934/matasci.2019.2.234>.
88. ZHENG, G., et al. Preparation of copper sulfide deposition on modified poly(ethylene terephthalate) fibres with good conductivity, *Fibres Text. East. Eur.*, [interaktyvus], 2018, 26, 1 (127), pp. 25–29 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.5604/01.3001.0010.7792>.
89. KALELI, M., et al. Production and characterization of layer by layer sputtered single-phase AgInSe_2 thin film by thermal selenization. *Appl. Surf. Sci.*, [interaktyvus], 2013, 286, pp. 171–176 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.043>.
90. PATHAK, D., et al. Growth of AgInSe_2 on Si (100) substrate by thermal evaporation technique, *J. Appl. Phys.*, [interaktyvus], 2009, 95, pp. 843–847 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5083-8>.
91. LOFERSKI, J. J., et al. Stoichiometric effects on the properties of Cu based chalcopyrite I-III-VI₂ semiconductor thin films, *Mater. Si. Eng. B.*, [interaktyvus], 1992, 13 (4), pp. 271–277 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(92\)90127-U](https://doi.org/10.1016/0921-5107(92)90127-U).
92. ESSAIDIA, H., et al. Tuning the structural, optical and electrical properties of AgInSe_2 thin films prepared by sequentially deposited silver and indium nano-films under vacuum, *Optik.*, [interaktyvus], 2019, 182, pp. 866–875 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.11.170>.
93. RAMESH, P. P., et al. Photovoltaic performance of p- AgInSe_2 /n-CdS thin film heterojunctions, *Mater. Lett.*, [interaktyvus], 1998, 34, pp. 217–221 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(97\)00158-4](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(97)00158-4).
94. MURUGANA, S., et al. Structural, optical, and electrical studies on pulse plated AgInSe_2 films, *Acta Phys. Pol. A.*, [interaktyvus], 2014, 126 (3), pp. 727–731. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.126.727> [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: Science Direct.
95. ABDULLAEY, M.A., et al. Fabrication and properties of $\text{CuInSe}_2/\text{AgInSe}_2/\text{CdS}$ double heterojunction cascade solar cells, *Inorg. Mater.* [interaktyvus], 2014, 50, pp. 228–232 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1134/S0020168514030017>.
96. VITTAL, J. J., et al. One-pot synthesis of new-phase AgInSe_2 nanorods, *J. Am. Chem. Soc.* [interaktyvus], 2006, 128, pp. 7118–7119 [žiūrėta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/ja060543u>.

97. AL-AGEL, F. A., et al. Synthesis and characterization of highly stoichiometric AgInSe₂ thin films via a sol-gel spin-coating technique, *J. Appl. Crystallogr.* 2012, 45, pp. 921–925 [žiūrēta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1107/S002188981203511X>.
98. AOUAJ, M. A., et al. AgInSe₂ thin films prepared by electrodeposition process, *IJMSA.*, [interaktyvus], 2015, 4 (1), pp. 35–38 [žiūrēta 2020 – 02- 15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.11648/j.ijmsa.20150401.17>.

Priedai

1 priedas. Publikacijų sąrašas

STRAIPSNIAI RECENZUOJAMUOSE MOKSLO LEIDINIUOSE

MOKSLINIŲ TYRIMŲ REZULTATŲ SKELBIMAS KONFERENCIJOSE

Kitos konferencijų tezės ir straipsniai nerecenzuojamoje konferencijų pranešimų medžiagoje

1. [T2; LT] Jatautė, Lina; Krylova, Valentina; Dukštienė, Nijolė; Lelis, Martynas. Composition of Ag-In-Se layers deposited on PES/PVC surface // Open Readings 2020: 63rd international conference for students of physics and natural sciences, March 17-20, Vilnius, Lithuania: abstract book. Vilnius : Vilnius University, 2020, P1-86. ISBN 9786090703779. p. 190. [M.kr.: T 005]
2. [T2; LT] Jatautė, L.; Krylova, V. Sidabro–indžio selenido sluoksnių sudarymas architektūrinės tekstilės paviršiuje ir tyrimas // Studentų moksliniai tyrimai 2018/2019: konferencijos pranešimų santraukos. Vilnius : Lietuvos mokslo taryba, 2019. ISBN 9786094820274. p. 21-23. [M.kr.: T 008]
3. [P2c; LT] Jatautė, Lina; Krylova, Valentina. Sidabro-indžio selenido sluoksnių sudarymas architektūrinės tekstilės paviršiuje ir tyrimas // Respublikinės studentų mokslinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija 2019“ pranešimų medžiaga = Proceedings of the national scientific students' conference "Chemistry and chemical technology 2019". Vilnius : Vilniaus universiteto leidykla, 2019. ISBN 9786090701768. p. 106- 110. [M.kr.: N 003]
4. [T1e; LT] Jatautė, L.; Krylova, V. Investigation of the structural properties of silver-indium selenide layers // Chemistry and chemical technology: Lithuanian chemists conference, 2019 May 16, Lithuanian Academy of Sciences, Vilnius: conference book. Vilnius : Vilnius University, 2019. eISBN 9786090701676. p. 67. [M.kr.: N 003]
5. [T1e; LT] Krylova, V.; Dukštienė, N.; Jatautė, L. Optical characterization of silver-indium selenide layers on architectural textile // Chemistry and chemical technology: Lithuanian chemists conference, 2019 May 16, Lithuanian Academy of Sciences, Vilnius: conference book. Vilnius : Vilnius University, 2019. eISBN 9786090701676. p. 81. [M.kr.: N 003]
6. [T2; LT] Jatautė, L.; Krylova, V. Formation and investigation of silver-indium selenide layers on architectural textile // Technorama 2019: from vision to innovation! : [2019 m. gegužės 9 d.]: innovation catalogue. [Kaunas] : KTU. 2019, project no. 73, p. 26. [M.kr.: T 008]
7. [T2; LT] Krylova, Valentina; Jatautė, Lina. Formation and investigation of silver-indium selenide layers on architectural textile surface : poster // Open readings 2019: 62nd international conference for students of physics and natural sciences, March 19-22, Vilnius, Lithuania: abstract book. Vilnius : Vilnius University, 2019, P1-95. ISBN 9786090701379. p. 173. [M.kr.: N 003]

2 priedas. Padėka

Nuoširdžiai dėkoju baigiamojo darbo vadovei doc. dr. Valentinai Krylovai už visapusišką pagalbą, naudingas konsultacijas ir kantrybę baigiamojo darbo metu.

Nuoširdžiai dėkoju Lietuvos energetikos instituto Vandenilio energetikos technologijų centro vadovui dr. D. Milčiui ir vyr. mokslo darbuotojui dr. M. Leliui už atliktus tyrimus ir pagalbą interpretuojant duomenis.

KTU Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros darbuotojams už pagalbą atliekant tyrimus baigiamojo darbo metu.

Grupės kolegoms už patarimus ir bendradarbiavimą.