

# Upotreba dihalogenida prijelaznih metala za fotoelektrokemijsko cijepanje vode

---

Vujasinović, Vera

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:844660>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-02**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Vera Vujasinović

UPOTREBA DIHALKOGENIDA PRIJELAZNIH  
METALA ZA FOTOELEKTROKEMIJSKO  
CIJEPANJE VODE

Diplomski rad

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER NASTAVNIČKI

**Vera Vujasinović**

Diplomski rad

**Upotreba dihalogenida prijelaznih  
metala za fotoelektrokemijsko  
cijepanje vode**

Voditelj diplomskog rada: doc. dr. sc. Mario Novak

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2020.

Zahvaljujem svom mentoru, doc.dr.sc. Mariju Novaku na svom pruženom znanju i uvidu u svijet istraživačke fizike.

Zahvaljujem doc.dr.sc. Maji Planinić na pomoći oko izrade metodičkog dijela diplomskog rada, strpljenju i razumijevanju.

Zahvaljujem dr.sc. Nikoli Biliškovu, dipl.ing.fiz. Davoru Čapeti i Teodoru Klaseru za pomoć oko obavljanja mjerenja.

Hvala Kristini Ostojić na brizi i motivaciji.

Zahvaljujem Mladenu na neiscrpoj podršci, pomoći i motivaciji tijekom godina.

Hvala Davidu, Heli, Hrvoju, Mariji, Moniki i Vanji što su bili uz mene kad je bilo potrebno.

Hvala Nikoli i Sophie na strpljenju, razumijevanju, toplini i tome što su sve trenutke učinili ljepšima.

Posebno hvala mojim roditeljima, Željki i Lazi, što su vjerovali u mene.

## Sažetak

U radu su proučavana dva dihalkogenida prijelaznih metala, MoS<sub>2</sub> i WS<sub>2</sub>, kao potencijalni materijali za proizvodnju vodika fotoelektrokemijskim cijepanjem vode. Sintetizirani su nanostrukturirani materijali navedena dva spoja metodom kemijske depozicije pare, što je potvrđeno rentgenskom difrakcijom i Ramanovom spektroskopijom. Zatim je morfologija materijala ispitana skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Provedena istraživanja predstavljaju prvi korak u istraživanju materijala iskoristivih za održivi gospodarski razvoj, koji je preduvjet za očuvanje Zemljinog ekosustava. S obzirom na to da MoS<sub>2</sub> i WS<sub>2</sub> spadaju u poluvodiče, u metodičkom dijelu rada objašnjena su načela fizike poluvodiča.

Ključne riječi: dihalkogenidi prijelaznih metala, vodik, proizvodnja vodika, kemijska depozicija pare, rentgenska difrakcija, skenirajući elektronski mikroskop, fizika poluvodiča

# Application of transition metal dichalcogenides in photoelectrochemical water splitting

## Abstract

Two transition metals dichalcogenides, MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>, were studied as potential materials for hydrogen production by photoelectrochemical water splitting. These two compounds were synthesized as nanostructured materials via chemical vapour deposition method, which was confirmed by X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy. The morphology of the materials was then examined by scanning electron microscopy. The conducted research represents the first step in the research of materials suitable for sustainable economic development, which is a prerequisite for the preservation of the Earth's ecosystem. Since MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> belong to the group of semiconductors, the principles of semiconductor physics are explained in the methodological part of the paper.

Keywords: transition metal dichalcogenides, hydrogen, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, chemical vapour deposition, X-ray powder diffraction, scanning tunneling microscope, semiconductors

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
1.1	Proizvodnja vodika . . . . .	2
1.1.1	Elektroliza . . . . .	3
1.1.2	Fotoelektroliza . . . . .	4
1.1.3	Termokemijsko cijepanje vode . . . . .	6
1.2	2D materijali . . . . .	7
1.3	2D dihalogenidi prijelaznih metala . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Eksperimentalne tehnike</b>	<b>10</b>
2.1	Sinteza kristala . . . . .	10
2.1.1	Sinteza MoS <sub>2</sub> . . . . .	10
2.1.2	Sinteza WS <sub>2</sub> . . . . .	11
2.2	Skenirajući elektronski mikroskop . . . . .	11
2.3	Rentgenska difrakcija . . . . .	13
2.4	Ramanova spektroskopija . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Rezultati i diskusija</b>	<b>17</b>
3.1	Rentgenska difrakcija . . . . .	17
3.2	Skenirajući elektronski mikroskop . . . . .	19
3.3	Ramanova spektroskopija . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Metodički dio</b>	<b>26</b>
4.1	Uvod . . . . .	26
4.2	Priprema za nastavni sat: Poluvodiči . . . . .	28
4.2.1	Uvodni dio . . . . .	28
4.2.2	Središnji dio . . . . .	31
4.2.3	Završni dio . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Zaključak</b>	<b>41</b>
	<b>Literatura</b>	<b>42</b>



# 1 Uvod

Jedan od najvećih izazova današnjice je snabdijevanje rastuće svjetske populacije čistom i dostupnom energijom. Stoga obnovljivi izvori energije poput vjetera i solarne energije postaju sve atraktivnije alternative trenutno sveprisutnim fosilnim gorivima. Međutim, kod takvih obnovljivih izvora energije postoji problem njihove pohrane i integracije u već postojeću električnu mrežu. Jedno od mogućih rješenja za pohranu obnovljive energije je fotoelektroliza vode, prilikom koje se koriste poluvodički materijali za apsorpciju svjetlosti i pretvorbu energije te se energija pohranjuje u obliku kovalentne veze između dva atoma vodika. Efikasnom fotoelektrolizom vode za proizvodnju vodika dobiva se čisto gorivo čiji je jedini otpadni proizvod prilikom upotrebe kisik. Ipak, kako bi fotoelektroliza vode postala i ekonomski prihvatljiva opcija za široku upotrebu, potrebno je taj proces tehnološki unaprijediti. Jedna od stvari koje zahtjevaju razvoj su stabilni, visoko aktivni elektrokatalizatori sastavljeni od elemenata koji su u velikoj količini dostupni na Zemlji. [1, 2]

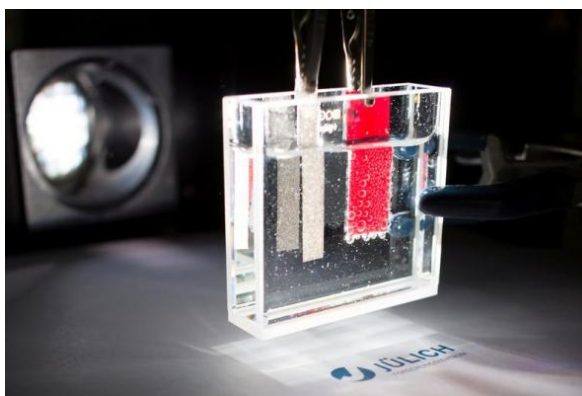
Svaki kubični centimetar međuzvjezdane prostora sadržava nekoliko atoma ovog elementa, svaki kubični centimetar unutrašnjosti Jupitera sadržava  $10^{25}$  atoma ovog elementa, i svaka zvijezda tijekom svog vijeka trajanja obasijava svoje svemirsko susjedstvo svjetlošću nastalom sagorijevanjem najzastupljenijeg atoma u svom sastavu - vodika. Jednostavnost vodikovog atoma omogućila je znanstvenicima da odgonetnu neke od misterija prirode te steknu dublje razumijevanje njenih zakona.

U svom najrasprostranjenijem obliku, atom vodika sastoji se od jednog elektrona i jednog protona. Od ljudi se skrivao sve do 16. stoljeća, kada je Paracelsus uočio da prilikom reakcije kiselina s metalima kao nusprodukt nastaje zapaljivi plin. Zasluge za izoliranje vodika pripadaju Henryju Cavendishu koji je 1776. godine prepoznao vodik kao zasebni element i odredio mu gustoću, a ime mu je nadijenuo Antoine-Laurent Lavoisier - vodik, element koji stvara vodu (hydrogen, iz grčkog hydro - voda, genes - stvarati). Nekoliko stoljeća kasnije, vodik je obećavajući izvor "čistog" goriva na Zemlji. Iako je vodik najzastupljeniji element na Zemlji, u elementarnom obliku ga ima vrlo malo. Zbog svoje jednostavnosti ima jako malu masu,  $1,67 \cdot 10^{-27}$  kg, te čim dospije u atmosferu, pobjegne Zemljinom gravitacijskom polju. Vrlo je reaktivan te se u najvećoj mjeri nalazi u vodi, ugljikovodicima i alkoholima te u organskim spojevima, odnosno u biomasi. Zbog toga se smatra prijenosnikom energije,

a ne izvorom energije. [3]

U ovom radu bavit ćemo se jednim od pitanja vezanim za iskorištavanje ogromnog potencijala vodika za proizvodnju energije. Točnije, bavit ćemo se dihalogenidima prijelaznih metala koji predstavljaju novi put za iskorištavanje vodika kao izvora energije.

## 1.1 Proizvodnja vodika



Slika 1.1: Prikaz postava za eksperimentalnu proizvodnju vodika pomoću solarne energije, konkretnije pomoću fotoelektrolize. [4]

Premda je najzastupljeniji element u svemiru, vodik na Zemlji u elementarnom stanju postoji samo u tragovima. Volumni udio vodika u Zemljinoj atmosferi je manji od 0,00005% [5], stoga ga je potrebno proizvesti. Postoji cijeli spektar načina za dobivanje vodika, pomoću nuklearnih izvora energije, fosilnih goriva (ugljena i zemnog plina), biomase i drugih obnovljivih izvora poput solarne energije (Slika 1.1), energije vjetra, hidroenergije i geotermalne energije. Glavni tehnološki procesi za dobivanje vodika su termalni, elektrolitički i fotolitički. Termalni način dobivanja vodika uključuje obradu fosilnih goriva. Elektrolitički način dobivanja vodika uključuje cijepanje vode pomoću raznih izvora energije. Fotoelektrolitički ili fotolitički način dobivanja vodika uključuje cijepanje vode pomoću sunčeve svjetlosti i bioloških ili elektrokemijskih materijala.

Materijali koji sadržavaju vodik, poput ugljikovodika, metanola, etanola ili benzina termalnom se obradom pretvaraju u mlaz plina bogatog vodikom. Termalna obrada metana danas je najraširenija metoda dobivanja vodika. Postoje tri osnovne tehnike za proizvodnju vodika iz ugljikovodika, a to su reformiranje plina, parcijalna oksidacija i autotermalno reformiranje, međutim svi ovi načini proizvodnje vodika

također proizvode i veliku količinu ugljičnog monoksida, CO te je potrebna daljnja obrada prilikom koje se CO pretvara u ugljični dioksid, CO<sub>2</sub>.

Osim iz fosilnih goriva, vodik se može proizvesti i iz obnovljivih izvora energije poput biomase te iz vode. Proizvodnja vodika iz biomase uključuje rasplinjavanje, pirolizu te reformiranje vodene faze dvofaznih sustava, a proizvodnja vodika iz vode uključuje elektrolizu, fotoelektrolizu i termokemijsko cijepanje vode. Samo oko 4% ukupno proizvedenog vodika dobiva se elektrolitičkim ili fotolitičkim putem. Od ključne je važnosti razviti efikasnu metodu proizvodnje vodika alternativnu danas većinski zastupljenim metodama koje koriste fosilna goriva. Ekološki najprihvatljivija metoda dobivanja vodika, fotolitičko cijepanje vode, trenutno ima najmanju industrijsku efikasnost. Metode dobivanja vodika iz vode će biti detaljnije objašnjene u nastavku.

### 1.1.1 Elektroliza

Pod pojmom elektroliza podrazumijevaju se kemijske promijene na elektrodama koje su u kontaktu s elektrolitima uslijed redoks reakcija. Elektroliza vode je elektrokemijski proces prilikom kojeg istosmjerna električna struja prolazi kroz dvije elektrode, negativno nabijenu katodu i pozitivno nabijenu anodu, koje su spojene na vanjski izvor napona i uronjene u vodenu otopinu neke soli, kiseline ili lužine na sobnoj temperaturi, što rezultira cijepanjem kemijskih veza u molekuli vode te sintezom vodika i kisika:



Budući da je voda slabo vodljivi elektrolit, u nju se najčešće dodaje sumporna kiselina (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) kako bi se povećala vodljivost. Elektrode se obično izrađuju od inertnih materijala poput platine (Pt) ili nehrđajućeg čelika.

Ovo je metoda proizvodnje vodika od koje se najviše očekuje u budućnosti. Oko 4% svjetske proizvodnje vodika otpada na ovu metodu. U komercijalnoj je upotrebi još od 1890. godine. Budući da se prilikom elektrolize ne stvaraju staklenički plinovi, a proizvedeni kisik također ima daljnju industrijsku primjenu, proces je veoma ekološki prihvatljiv. Međutim, u usporedbi s metodama dobivanja vodika iz fosilnih goriva, elektroliza je energetske puno neučinkovitija. [6]

Energetska učinkovitost  $\eta$  elektrolize vode je definirana kao omjer dobivene kemijske

energije u obliku vodika  $E_{\text{vodik}}$  i uložene električne energije  $E_{\text{el}}$ :

$$\eta = \frac{E_{\text{vodik}}}{E_{\text{el}}} = \frac{V_{H_2} \cdot H_0}{W}, \quad (1.2)$$

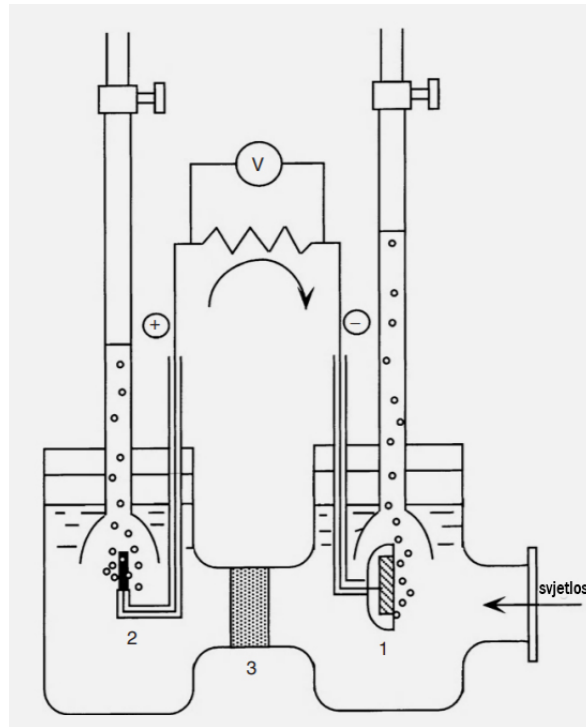
gdje je  $V_{H_2}$  volumen vodika,  $W$  uloženi rad, a  $H_0$  kalorijska konstanta vodika, odnosno energija koja se može dobiti prilikom reakcije vodika s nekom tvari, te za slučaj reakcije s kisikom iznosi  $H_0 = 12,745 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ . [7] Efikasnost  $\eta$  iznosi 50-70%, u usporedbi s energetsom učinkovitošću metoda dobivanja vodika iz fosilnih goriva, koja iznosi 60-85%. [6]

### 1.1.2 Fotoelektroliza

Premda je još u fazi eksperimentalnog razvoja, metoda proizvodnje vodika fotoelektrolizom pokazuje obećavajuću efikasnost. Potencijalno je najjeftinija i najefikasnija metoda proizvodnje vodika iz obnovljivih izvora. Usavršavanje ove metode može biti ključno za budućnost čovječanstva koje se trenutno oslanja gotovo isključivo na neobnovljive izvore energije.

Fotoelektrokemijsko cijepanje vode ili fotoelektroliza je fotosintetski proces u kojem se energija upadne svjetlosti pretvara u kemijsku energiju. Proces je vrlo sličan uobičajenoj elektrolizi, s razlikom da vanjski napon ne dolazi iz gradske mreže, odnosno drugih elektrana, nego od sunčeve svjetlosti. To je ujedno i velika prednost fotoelektrolize nad ostalim metodama proizvodnje vodika i, tehnološki usavršena, ova metoda pružala bi jeftin sustav bez većih gubitaka energije uslijed spajanja na posebne izvore električne energije. [6]

Prvi eksperimenti s fotoelektrolitičkim cijepanjem vode proveli su 1970-ih godina A. Honda i K. Fujishima u Japanu. Skica njihovog eksperimentalnog postava prikazana je na Slici 2.1. Glavni dio postava je poluvodička elektroda napravljena od titanovog oksida ( $\text{TiO}_2$ ) - fotoanoda. Fotoanoda je poluvodički materijal n-tipa koji, izložen svjetlosti, predaje šupljine iz valentne vrpce u elektrolit, a elektrone iz vodljive vrpce na kontakt (Slika 1.2). Fotoanoda je spojena na kontra-elektrodu izrađenu od platine. Svjetlost ulazi kroz otvor od kvarca kako bi se omogućio prolaz ultraljubičastog (UV) zračenja. Na kritičnoj ozračivosti UV zračenjem voda se pretvara u kisik i vodik na



Slika 1.2: Shematski prikaz eksperimentalnog postava za proizvodnju vodika fotoelektrolizom. Fotoelektroda (1) napravljena je od titanovog oksida ( $\text{TiO}_2$ ), kontra-elektroda (2) je napravljena od platine, a polupropusna membrana (3) omogućava izmjenu iona, ali ne i miješanje nastalih plinova. [8]

jedan od sljedeća dva načina, ovisno o pH vrijednosti otopine:



ili



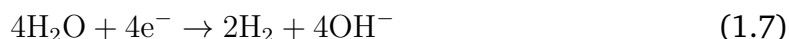
U oba slučaja, reakcija nije spontana, nego inicirana apsorpcijom svjetlosti na fotoanodi. Apsorbirana svjetlost pobuđuje elektrone iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu  $\text{TiO}_2$  te dalje do pozitivno nabijene kontra-elektrode od Pt. Na taj način u sustavu dolazi do razlike potencijala između fotoanode i okolne otopine u koju je uronjena, što rezultira reakcijama (1.3) ili (1.4) u kojima se dobiveni slobodni elektroni vraćaju nazad na fotoanodu. Napisana pomoću šupljina,  $\text{h}^+$ , a ne elektrona,  $\text{e}^-$ , reakcija (1.3) glasi:



Za to vrijeme, elektroni privučeni fotoanodi uzrokuju jednu od sljedeće dvije reakcije, također ovisno o pH vrijednosti otopine:



ili

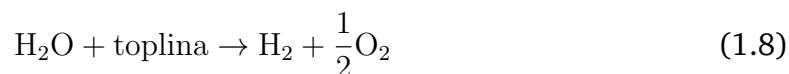


$\text{H}^+$  ioni u kiselim otopinama i  $\text{OH}^-$  ioni u lužnatima su proizvedeni na jednoj elektrodi i difundirani na drugoj, pritom proizvodeći vodik u plinovitom stanju na površini elektrode od platine i kisik na površini fotoanode. Mjehurići plina dižu se prema površini otopine i mogu se zasebno skupljati.

U fotoelektrokemijskom članku niti jedna elektroda nije permanentno pozitivna ili negativna. U Honda-Fujishima članku, napon je generiran apsorpcijom svjetlosti na fotoanodi unutar samog postava, za razliku od uobičajene elektrolize, gdje vanjski izvor napona daje fiksnu polarizaciju elektrodama. Varijacija intenziteta svjetlosti može promijeniti polaritet članka, međutim, fotoanoda ostaje ona elektroda koja je izrađena od n-tipa poluvodiča. Elektroda od p-tipa poluvodiča naziva se fotokataka. [8]

### 1.1.3 Termokemijsko cijepanje vode

Termokemijsko cijepanje vode ili termoliza je proces u kojem se voda zagrijavanjem razlaže na vodik i kisik. Termalna disocijacija vode može se prikazati na način:



Efikasnost ovog procesa je oko 50%. Najveći nedostatak termolize je potreba za efikasnim načinom razdvajanja dobivenog vodika i kisika kako ne bi nastala eksplozivna mješavina ovih dvaju plinova. U tu svrhu su u upotrebi polupropusne membrane na bazi cirkonijeva oksida ( $\text{ZrO}_2$ ), paladija i sličnih materijala otpornih na visoke temperature i na kisele medije, a razdvajanje se može postići i quenčanjem na niže temperature. Temperatura potrebna za razdvajanje vode je  $2500^\circ\text{C}$ , što ne samo da jako ograničava izbor stabilnih materijala, nego je i energetski zahtjevno u smislu izvora topline, stoga je ovaj je proces potrebno dodatno unaprijediti kako bi

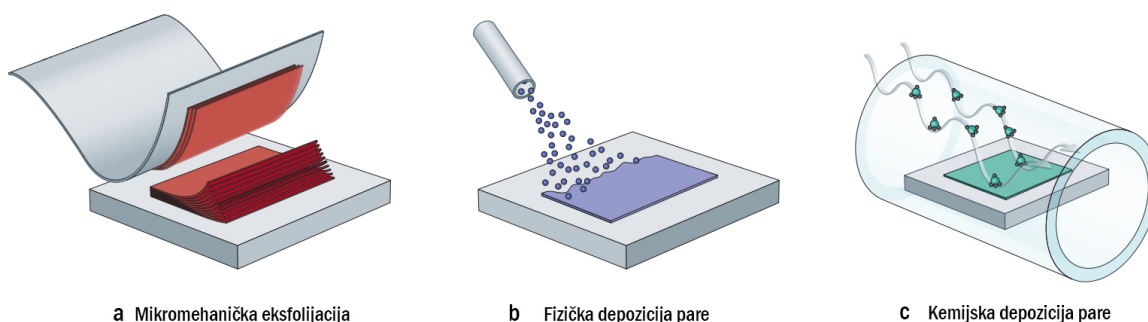
bio efikasniji i ekonomski isplativiji.

Termoliza je razvijena 70-ih i 80-ih godina 20. stoljeća tijekom naftne krize, u svrhu pronalaska alternativnog izvora energije. [6]

## 1.2 2D materijali

2D materijali privlače pažnju već više od desetljeća zbog izvanrednih elektroničkih, optičkih i mehaničkih svojstava koje posjeduju. Sastoje se od tankih slojeva širine atoma koji međusobno interagiraju slabom Van der Waalsovom vezom, a unutar same ravnine kovalentnom međuatomskom vezom. Prema uzoru na grafenu, prototip 2D materijala, većina novonastalih 2D materijala nastaje iz tvari koji posjeduju slojevitom strukturu u volumenu. To je dosta ograničavajuć faktor za otkrivanje novih funkcionalnih materijala. Međutim, moguće je sintetizirati potpuno umjetne 2D materijale, tj. materijale koji nemaju svoj volumni analogon.

Pod 2D materijalima podrazumijevamo one materijale koji su napravljeni od 1 do 10 diskretnih slojeva širine atoma koji međusobno slabo interagiraju, uglavnom Van der Waalsovom silom. Obično se sintetiziraju na jedan od tri načina: mikromehanička eksfolijacija (eng. micromechanical exfoliation ili micromechanical cleavage), fizička depozicija pare (eng. physical vapour deposition) i kemijska depozicija pare (eng. chemical vapour deposition). Mikromehanička eksfolijacija (Slika 1.3.a) je proces



Slika 1.3: Na slici su shematski prikazi tri različite metode dobivanja 2D materijala. Slika a) prikazuje mikromehaničku eksfolijaciju, ili metodu pomoću samoljepljive trake, slika b) prikazuje fizičku depoziciju pare, a slika c) prikazuje kemijsku depoziciju pare. [9]

kojim se skida jedan ili nekoliko slojeva volumena kristala. Ova je metoda korištena prilikom prve sinteze grafena (tzv. metoda pomoću samoljepljive trake). Ovom se metodom dobivaju kristalinični uzorci koji su idealni za mikrometarske optičke i elek-

troničke uređaje. Također, razvojem ove metode omogućeno je precizno manipuliranje 2D slojevima kako bi se postigla željena širina i orijentacija.

Fizička depozicija pare (Slika 1.3.b) je proces u kojem se zagrijani izvor atoma kontrolirano deponira na supstrat. Izvodi se u uvjetima visokog vakuuma i s dobro kalibriranim, visokokvalitetnim izvorima atoma.

Kemijska depozicija pare (Slika 1.3.c) je proces sinteze 2D materijala u kojem se u kontroliranim uvjetima koristi razlaganje ili reakcija plina, tekućine ili krutine. Tlak na kojem se proces odvija varira od atmosferskog do visokog vakuuma. Supstrati korišteni za ovu metodu moraju biti katalitički aktivni. Interakcije sa supstratom su ključne za rast 2D materijala i utječu na svojstva dobivenog materijala. [9]

### 1.3 2D dihalkogenidi prijelaznih metala

Dihalkogenidi prijelaznih metala (DhPM) su poluvodiči tipa  $MX_2$ , pri čemu je M prijelazni metal, poput molibdena (Mo) ili volframa (W), a X elementi halogene skupine, poput sumpora (S), selenija (Se) ili telurija (Te) (Slika 1.4). DhPM posje-

H	$MX_2$ M = prijelazni metal X = halogeni element																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Slika 1.4: DhPM su poluvodiči tipa  $MX_2$ . M označava prijelazni metal, a X halogeni element. U periodnom sustavu elemenata na slici su označeni prijelazni metali IV., V., VI. i VII. skupine koji u kombinaciji s narančastom bojom označenim halogenim elementima formiraju slojevit atomsku strukturu. Samo dio dihalkogenida nastalih s na pola obojenim metalima IX. i X. skupine pokazuje slojevitost kristalne strukture. [10]

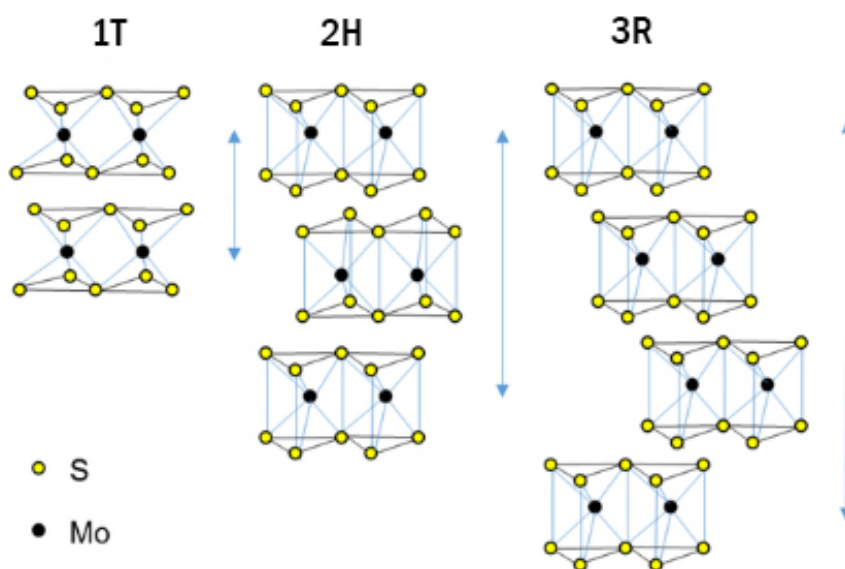
duju jedinstvenu kombinaciju fizikalnih svojstava koja ih čini zanimljivima za proučavanje u područjima elektronike, spintronike, optoelektronike, energetike, biofizike, medicine, itd. Od ovih spojeva, najviše je proučavan  $MoS_2$ .

DhPM imaju dugu povijest. Linus Pauling im je 1923. godine odredio strukturu, a do



kraja 1960-ih godina bilo je poznato 60-ak ovih spojeva, od kojih je barem 40 imalo slojevitou strukturu (pogodnu za proizvodnju 2D materijala). Nekoliko desetljeća kasnije, 1990-ih godina, otkrivene su nanocjevčice i nanočestice  $WS_2$  i  $MoS_2$ . S rastom popularnosti grafena od 2004. godine počeo je rasti i interes za proučavanje DhPM-a i njihovih ultratankih filmova.

DhPM postoje u nekoliko strukturnih faza, od kojih su najčešće romboedarska (3R), dvotrokatno bipiramidalna (2H) i oktaedarska (1T) struktura. 2H odgovara ABA, a 3R ABC načinu nizanja atomskih slojeva (Slika 1.5). Ovisno o kombinaciji prije-



Slika 1.5: Shematski prikaz 1T, 2H i 3R kristalne strukture  $MoS_2$ . 3R struktura nema centar inverzije zbog ABC načina nizanja atomskih slojeva. [11]

laznog metala i halkogenog elementa, ondoso je li prijelazni metal IV., V., VI., VII., IX. ili X. skupine i radi li se o sumporu, seleniju ili teluriju kao halkogenom elementu, termodinamički stabilna faza je ili 3R ili 2H ili 1T. [12]

U zadnje vrijeme se probudilo zanimanje za DhPM i u proizvodnji vodika jer pokazuju obećavajuće rezultate kao elektrokatalizatori u reakcijama elektrolize, a mnogo su dostupniji i jeftiniji od materijala koji se trenutno najčešće koristi u tu svrhu, poput platine i rodija. Međutim, u usporedbi s platinom, ovi materijali još uvijek imaju nisku aktivnost i izdržljivost te je potrebno daljnje tehnološko unaprijeđenje ovog procesa kako bi bio ekonomski i energetski isplativ.

## 2 Eksperimentalne tehnike

### 2.1 *Sinteza kristala*

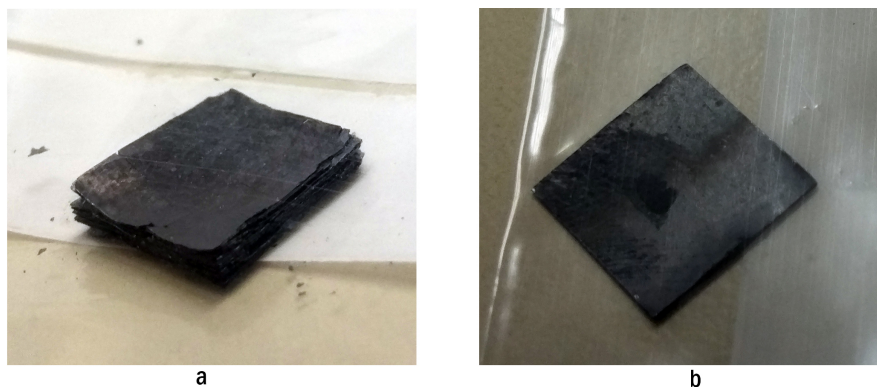
Kristali  $\text{MoS}_2$  i  $\text{WS}_2$  dobiveni su pomoću metode kemijske depozicije pare. Postupak je ponovljen nekoliko puta, prilikom čega su se svaki put formirali kristali. Međutim, u samo nekim uzorcima su kristali bili prisutni u dovoljno velikoj količini i prihvatljivi za potencijalnu daljnju upotrebu u fotoelektrokemijskim eksperimentima. Nakon sinteze, svojstva kristala su promatrana pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa, rentgenske difrakcije i Ramanove spektroskopije. Dio dobivenih kristala je usitnjen u fini prah za rentgensku difrakciju. Sinteza je provedena u laboratoriju Fizičkog odsjeka PMF-a u Zagrebu.

#### 2.1.1 **Sinteza $\text{MoS}_2$**

Sintetizirana su dva seta uzoraka  $\text{MoS}_2$ . U jednom setu uzoraka cilj je bio dobiti kristale na površini metala, a u drugom setu cilj je bio potpuno izreagirati materijale u ampulama te dobivene kristale usitniti u fini prah za potrebe analize rentgenskom difrakcijom. Metoda površinske reakcije je korištena kako bi se dobio materijal koji je istovremeno pogodan za korištenje kao elektroda u fotoelektrolizi jer na površini se nalazi  $\text{MoS}_2$  koji služi kao katalizator, dok se u unutrašnjosti nalazi neizreagirani molibden koji služi kao vodič.

Za potrebe rentgenske difrakcije korištena je stehiometrijska mješavina molibdena i sumpora. Pritom je korištena pločica molibdena dimenzija  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ , debljine  $\sim 100 \mu\text{m}$  te je s odgovarajućom množinom sumpora stavljena u kvarcnu ampulu unutarnjeg radijusa  $\sim 16 \text{ mm}$ . Ampula je vakumirana i zavarena te preko noći zagrijana na  $800^\circ\text{C}$  kako bi došlo do kemijske reakcije.

Sličnim postupkom sintetizirani su i kristali  $\text{MoS}_2$  koji se nalaze na površini molibdena (Slika 2.1.a), međutim u ovom slučaju je korištena manja množina sumpora. Materijali su također stavljeni u kvarcnu ampulu unutarnjeg radijusa  $\sim 16 \text{ mm}$  te je vakuumirana i zavarena ampula preko noći zagrijana na  $800^\circ\text{C}$  kako bi došlo do kemijske reakcije.



Slika 2.1: Na slici su uzorci sintetizirani za analizu skenirajućim elektronskim mikroskopom. a) Na slici je uzorak s  $\text{MoS}_2$  na površini molibdena, međutim, vidljivo je da je izreagirano previše materijala te je bilo potrebno smanjiti množinu sumpora. b) Na slici je uzorak s kristalima  $\text{WS}_2$  na površini volframa.

### 2.1.2 Sinteza $\text{WS}_2$

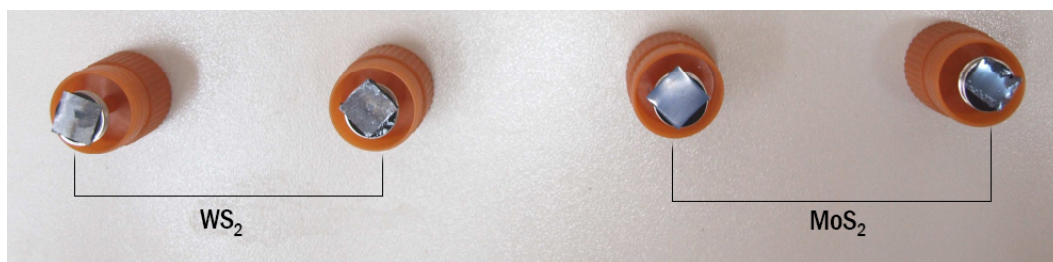
Slično kao i kod sinteze  $\text{MoS}_2$ , sintetizirana su dva seta uzoraka, jedan za potrebe rentgenske difrakcije, a drugi za dobivanje kristala  $\text{WS}_2$  na površini volframske pločice (Slika 2.1.b). Za rentgensku difrakciju uzorci su pripremljeni tako da je stehiometrička mješavina volframa i sumpora stavljena je u kvarcnu ampulu unutarnjeg radijusa  $\sim 16$  mm, pri čemu je korištena volframska žica duljine 1 cm i debljine 0,5 mm te odgovarajuća množina sumpora. Ampula je vakumirana i zavarena te preko noći zagrijana na  $800^\circ\text{C}$ .

Kako bi se formirali samo površinski kristali, volframova pločica dimenzija  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ , debljine  $\sim 100 \mu\text{m}$  sa sumporom stavljena u kvarcnu vakuumiranu i zavarenu kvarcnu ampulu te je preko noći zagrijana na  $800^\circ\text{C}$ .

## 2.2 Skenirajući elektronski mikroskop

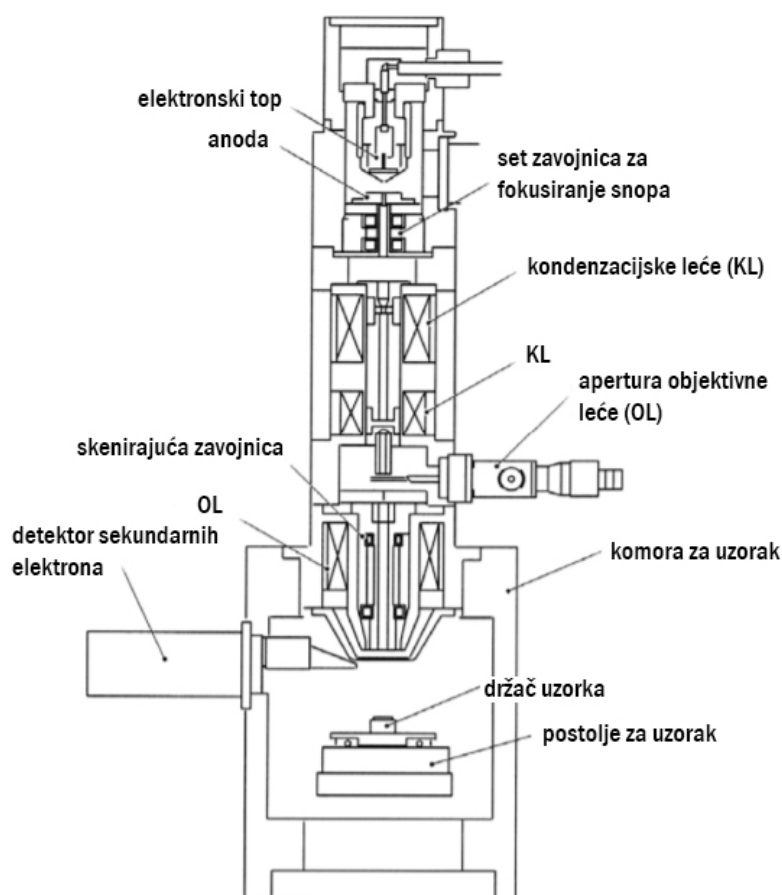
Analizirana je površinska struktura sintetiziranih uzoraka skenirajućim elektronskim mikroskopom (eng. scanning electron microscope, SEM) te je napravljena mikroanaliza kemijskog sastava uz pomoć skenirajućeg elektronskog mikroskopa s efektom polja (eng. field-emission scanning electron microscope, FE-SEM). Analiza uzoraka provedena je u Centru za istraživanje materijala Istarske županije Metris. Slika 2.2 prikazuje uzorke pripremljene za analizu SEM-om.

Skenirajući elektronski mikroskop je vrsta elektronskog mikroskopa u kojem su visokoenergetski elektroni energije 0,1 - 30 keV fokusirani u uski snop pomoću kojeg



Slika 2.2: Uzorci  $WS_2$  i  $MoS_2$  pripremljene za SEM analizu.

se promatra uzorak. [13] Na Slici 2.3. nalazi se shematski prikaz SEM-a. Usmjereni



Slika 2.3: Shematski prikaz skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Snop elektrona iz elektronskog topa akceleriran je prema uzorku te fokusiran nizom zavojnica i kondenzacijskih leća. [13]

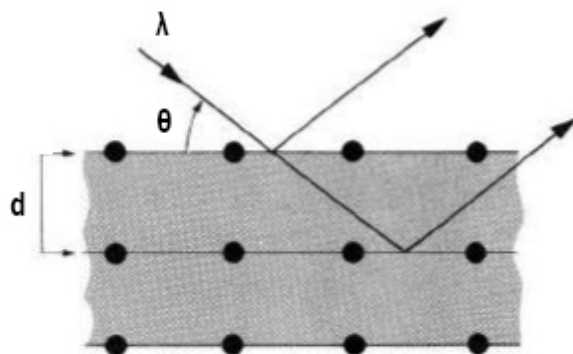
elektronski snop izbija elektrone iz uzorka, a ti sekundarni elektroni su privučeni na anodu. Razlika potencijala između anode i uzorka je nekoliko stotina volti. Kako se snop elektrona miče po uzorku, tako intenzitet struje izbijenih elektrona privučenih na anodu fluktuiraju. Osim sekundarnih elektrona, informacije o uzorku dobivaju se iz povratno raspršenih (eng. backscattered) elektrona iz elektronskog snopa te karakterističnih X-zraka emitiranih iz uzorka. Na taj se način uzorak mapira i može se

dobiti njegova slika velikog povećanja, a može se odrediti i kemijski sastav uzorka, njegova morfologija i kristalna struktura.

Budući da količina izbijenih elektrona ovisi o kutu pod kojim elektronski snop mikroskopa upada na površinu uzorka, dobivena slika ima trodimenzionalni efekt. Rezolucija SEM-a je oko 10 nm, što je u usporedbi s nekim drugim vrstama elektronskih mikroskopa nešto slabije (u usporedbi s npr. transmisijskim elektronskim mikroskopom, TEM-om), ali zato mnogo bolje od svih optičkih mikroskopa. Također, prednost SEM-a je što nije bitna debljina uzorka jer snop ne prolazi kroz njega, nego samo interagira s površinom uzorka. [5, 14]

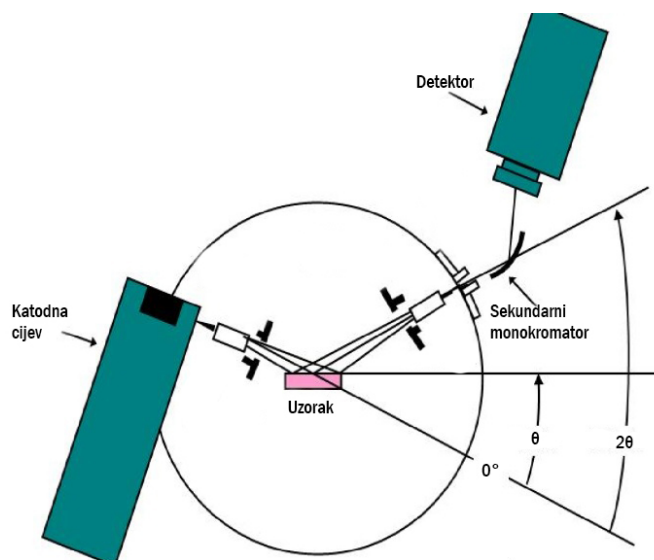
SEM je uređaj s najširokom primjenom za proučavanje materijala u čvrstom stanju u raznim znanstvenim i industrijskim područjima. Priprema uzorka za SEM nije zahtjevna, međutim oni moraju biti u krutom stanju i odgovarati dimenzijama mikroskopske komore, oko 10 cm duljine i 40 mm dimenzije po vertikalnoj osi. Također, uzorci moraju biti stabilni u vakuumu. Uređaj je jednostavan za rukovanje i slika se dobiva u roku od nekoliko minuta.

### 2.3 Rentgenska difrakcija



Slika 2.4: Shematski prikaz difrakcije rentgenskih zraka na kristalu, gdje  $d$  označava udaljenost između atomskih ravnina,  $\theta$  je kut između upadne zrake i površine kristala, a  $\lambda$  valna duljina rentgenske zrake. [15]

Rentgenska difrakcija na kristalu (eng. X-ray powder diffraction, XRD) je metoda istraživanja kristalne strukture koja omogućuje promatranje polikristaliničnih sustava ili uzoraka pripremljenih kao fini prah te daje informacije o dimenzijama jediničnih ćelija i raspodjeli atoma unutar tih ćelija u uzorku. Ima široku primjenu u brojnim znanstvenim područjima, od fizike i kemije do geologije.



Slika 2.5: Shematski prikaz uređaja za difrakciju rentgenskih zraka. Glavni dijelovi uređaja su katodna cijev u kojoj se proizvode rentgenske zrake, držač uzorka i detektor. [19]

Istraživanje XRD metodom je počelo 1912. godine kad je Max von Laue otkrio da su kristali zapravo trodimenzionalna difrakcijska rešetka za valne duljine rentgenskih zraka, čija je dimenzija usporediva s razmakom između kristalnih ravnina. Kako bi nastala slika, potrebno je imati konstruktivnu interferenciju monokromatskih rentgenskih zraka na kristalnoj rešetki uzorka. To se događa kad je ispunjen Braggov uvjet:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.1)$$

gdje je  $n$  prirodni broj, odnosno redni broj difrakcijskog maksimuma,  $\lambda$  valna duljina upadne rentgenske zrake,  $d$  udaljenost između kristalnih ravnina i  $2\theta$  kut između upadne i raspršene zrake. Budući da svaki mineral ima jedinstvenu udaljenost između kristalnih ravnina  $d$ , iz difrakcijske slike ga je moguće identificirati usporedbom sa referentnim uzorcima.

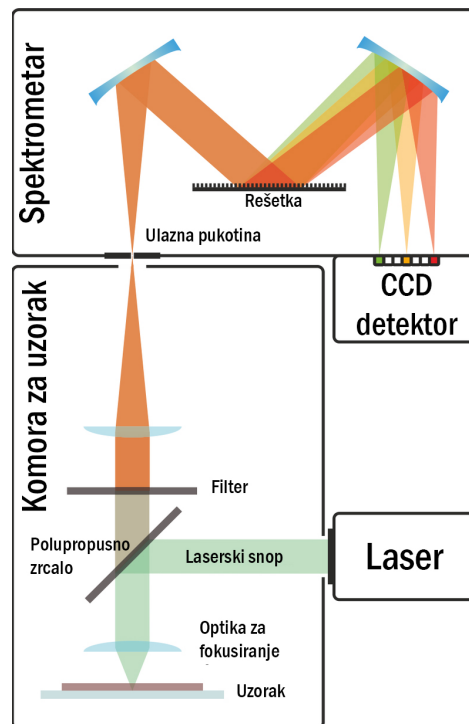
Shematski prikaz uređaja za XRD nalazi se na Slici 2.5. Sastoji se od katodne cijevi, držača uzorka i detektora. U katodnoj cijevi generiraju se rentgenske zrake zagrijavanjem filameta koji emitira elektrone termionskom emisijom. Ti se elektroni akceleriraju na metu razlikom potencijala. Udarajući u metu, elektroni dovoljne energije pobuđuju elektrone iz unutarnjih ljuski mete i proizvode karakteristični spektar rentgenskih koji se sastoji od nekoliko komponenti od kojih su najčešće  $K_\alpha$  i  $K_\beta$ .  $K_\alpha$  se sastoji od  $K_{\alpha 1}$  i  $K_{\alpha 2}$ , pri čemu je  $K_{\alpha 1}$  nešto kraće valne duljine i većeg intenziteta

od  $K_{\alpha 2}$ . Te su specifične valne duljine karakteristične za materijal mete (najčešće se koriste bakar, željezo, molibden i krom). Koristeći folije ili kristalne monokromatore filtrira se spektar rentgenskih zraka te se dobiva monokromatski snop potreban za difrakciju.

Budući da snop rentgenskih zraka upada na velik broj nasumično orijentiranih komadića kristala u prahu, uvijek postoji dovoljna količina kristalića čija orijentacija u odnosu na upadni snop rentgenskih zraka zadovoljava Braggov uvjet te se zrake difraktiraju pod pripadajućim kutem.

Ova metoda analize materijala je brza i određuje o kojem se materijalu radi s gotovo 100%-om točnošću. Međutim, najbolje radi s uzorcima koji su homogeni i imaju samo jednu fazu. [15,16] Mjerenja su obavljena u laboratoriju Fizičkog odsjeka PMF-a u Zagrebu.

## 2.4 Ramanova spektroskopija



Slika 2.6: Shematski prikaz uređaja za Ramanovu spektroskopiju. Laserski snop upada na polupropusno zrcalo te se dio snopa odvodi na uzorak, a drugi dio snopa se bilježi kao referentni signal. Reflektirana svjetlost od površine uzorka odlazi na optičku rešetku, gdje se vrši separacija svjetlosti po valnim duljinama. Iz specifičnog uzorka frekvencija možemo odrediti o kojem se materijalu radi. [17]

Još jedna od eksperimentalnih metoda korištenih za analizu uzoraka je Ramanova

spektroskopija. Ova metoda je neinvazivna i bazira se na neelastičnom raspršenju fotona na fononima, tj. kvantima titranja kristalne rešetke. Omogućava detekciju vibracijskih modova titranja molekula. Vibracijski modovi titranja su specifični za svaku molekulu (odnosno materijal) te u načelu omogućavaju njihovu identifikaciju. Fenomen neelastičnog raspršenja svjetlosti prvi put su eksperimentalno opazili Raman i Krishnan 1928. godine. U originalnom eksperimentu, sunčeva je svjetlost pomoću teleskopa fokusirana na uzorak. Pokraj uzorka stavljena je druga leća kojoj je svrha skupljanje raspršenog zračenja, a niz optičkih filtera korišten je kako bi pokazao raspršenje svjetlosti, tj. promjenu frekvencije u odnosu na izvorni snop svjetlosti.

Kao izvor svjetlosti se u modernoj Ramanovoj spektroskopiji koristi monokromatski izvor dobro definirane frekvencije, što je najčešće laser. Na slici 2.6 je prikazan shematski prikaz Ramanova spektroskopa. Laserska svjetlost ulazi u komoru za uzorak te upada na polupropusno zrcalo. Tu se dio snopa reflektira na uzorak, a dio snopa prolazi dalje i služi kao referentni signal. Svjetlost reflektirana od uzorka dolazi do rešetke na kojoj se difrakcijom ulazni snop svjetlosti razlaže na različite valne duljine. Iz tako dobivenog spektra može se odrediti o kojem je tipu materijala, odnosno molekule, riječ.

Iako se elektromagnetsko zračenje pretežno karakterizira valnom duljinom  $\lambda$ , u spektroskopiji je korisnije promatrati frekvenciju  $\nu$  ili valni broj  $\tilde{\omega}$ , tako da vrijede relacije:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2.2)$$

$$\tilde{\omega} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}. \quad (2.3)$$

Promjena frekvencije u odnosu na izvorni snop svjetlosti izražava se u  $\text{cm}^{-1}$  te se može izračunati iz formule:

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1}, \quad (2.4)$$

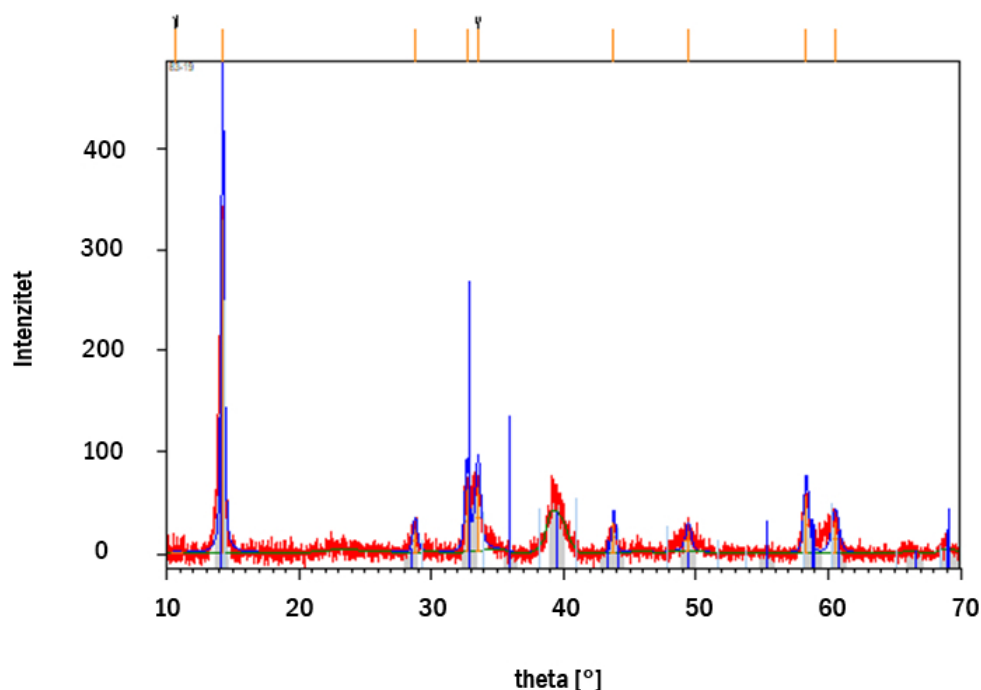
gdje je  $\Delta\tilde{\omega}$  Ramanov pomak,  $\lambda_0$  valna duljina ulaznog snopa svjetlosti, a  $\lambda_1$  valna duljina Ramanovog spektra. [18]

Mjerenja sintetiziranih uzoraka su provedena na Institutu za fiziku u Zagrebu.



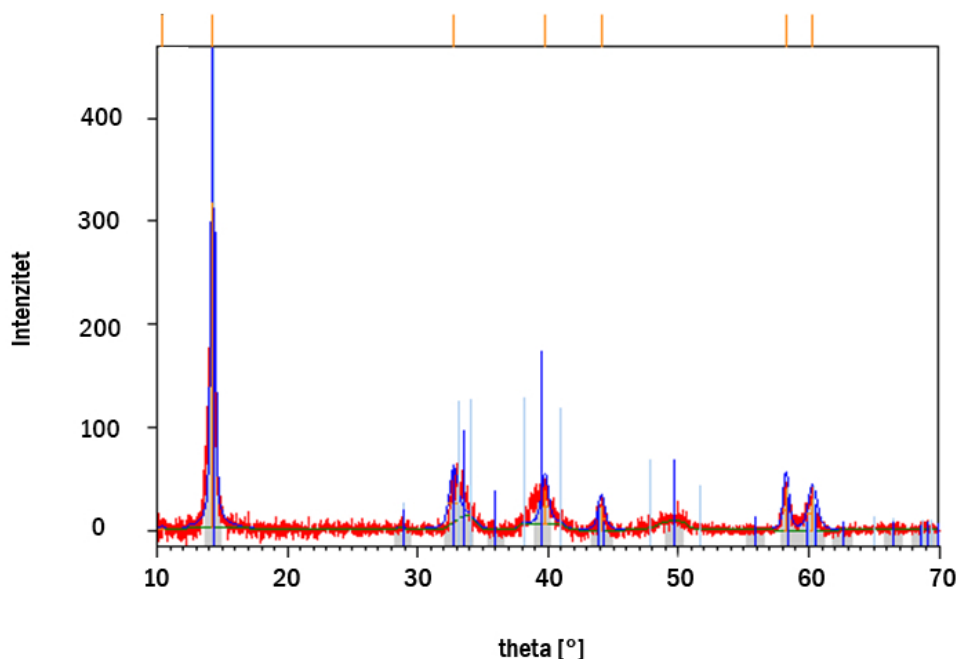
## 3 Rezultati i diskusija

### 3.1 Rentgenska difrakcija



Slika 3.1: Difrakcijska slika za MoS<sub>2</sub>. Slika pokazuje dobro slaganje s referentnim podacima što se vidi iz poklapanja maksimuma i referentnih oznaka preuzetih iz HighScore programskog paketa. Referentni podaci su prikazani narančastim oznakama na vrhu grafa. Na oko 50° postoji dodatni signal niskog intenziteta koji možda dolazi od nepotpune kemijske reakcije prilikom sinteze materijala. Različite boje signala na slici dolaze od obrade u programskom paketu HighScore. Originalni signal je prikazan crvenom bojom, a plava i siva indiciraju poklapanje maksimuma s referentnim podacima.

Dobiveni su spojevi WS<sub>2</sub> i MoS<sub>2</sub>, što je zaključeno iz toga što je sav materijal u reakcijskoj posudi, tj. ampuli izreagirao. Međutim, to je samo odokativna ocjena. Kako bi se saznala kvaliteta dobivenih materijala potrebno je provesti niz eksperimentalnih mjerenja. Mjerenja su provedena neinvazivnim metodama koje ne uništavaju uzorak prilikom mjerenja: rentgenskom difrakcijom, skenirajućim elektronskim mikroskopom i Raman spektroskopijom kako bismo provjerili da smo dobili odgovarajuću kvalitetu materijala. Krenuli smo sa strukturnom karakterizacijom putem difrakcije rentgenskih zraka koja nam omogućava da nedvojbeno utvrdimo strukturu materijala i potvrdimo da je dobiveni materijal jednak željenom materijalu. Rentgenska difrakcija je zapravo interakcija elektromagnetskog vala s elektron-

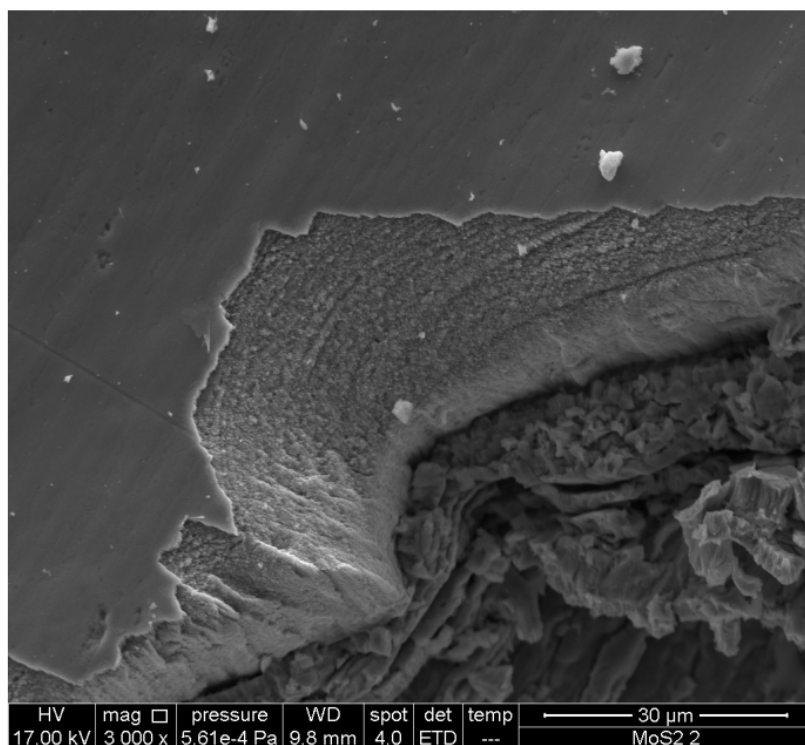


Slika 3.2: Difrakcijska slika za WS<sub>2</sub>. Slika pokazuje dobro slaganje naših mjerenja (crveno) s referentnim podacima (plavo) što se vidi iz poklapanja maksimuma i referentnih oznaka prikazanih narančastom bojom preuzetih iz HighScore programskog paketa. Na oko 35° i 40° postoje dodatni signali koji pokazuje da uspješnost reakcije prilikom sinteze materijala nije stopostotna i da vjerojatno postoji još neizreagirani volfram.

skim oblakom atoma koja daje uzorak zračenja jedinstven za svaki pojedini materijal. Mjerenja su provedena u laboratoriju Fizičkog odsjeka PMF-a u Zagrebu. Mjerenja su provedena u kutnom području od 10° do 70° s karakterističnim zračenjem od 0.15406nm, pri sobnoj temperaturi. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 3.1 i 3.2. Dobiveni su dobro definirani maksimumi koji pokazuju nanokristaliničnu strukturu materijala. Da se radi o nanokristaliničnim materijalima može se zaključiti iz morfologije uzoraka (dobiveni uzorci su praškasti) te iz relativno širokih maksimuma ~2° na polovici maksimuma. Kod velikih kristalnih zrna, maksimumi bi bili veoma uski zbog velikog područja kristaliničnosti, a kod nanokristala dolazi do proširivanja maksimuma zbog malih dimenzija kristala i velikog doprinosa granice zrna. Podaci su obrađivani u Xpert HighScore programskom paketu koji je usporedbom mjerenih podataka i podataka iz baze pokazao da su dobiveni željeni materijali, WS<sub>2</sub> i MoS<sub>2</sub>, iako ne u stopostotnoj čistoći, što se vidi iz rezidualnih maksimuma koji sugeriraju da

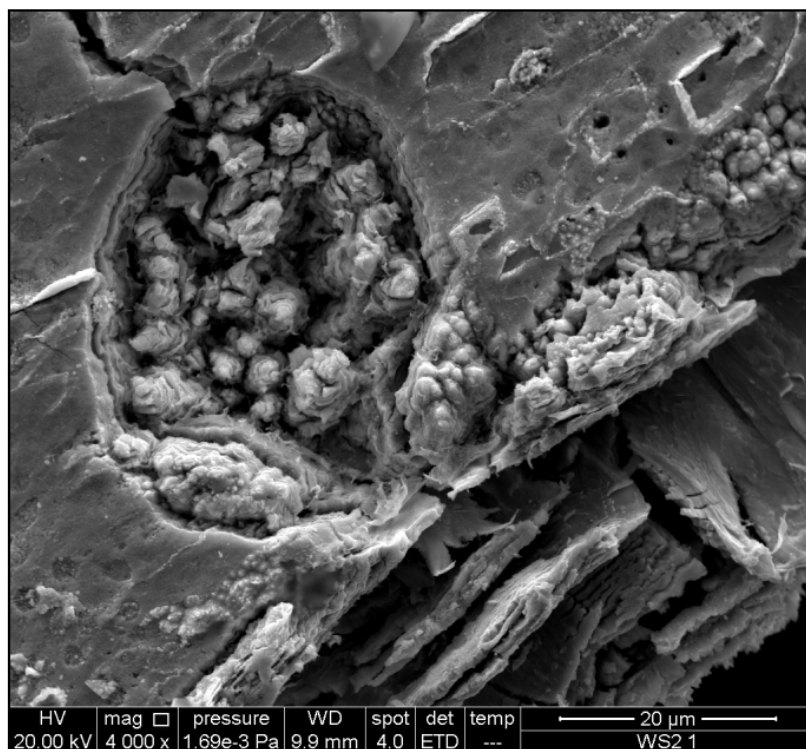
dio početnog materijala nije izreagirao. U budućim sintezama potrebno je izvršiti optimizaciju procesa reakcije, kroz povećanje temperature, duljinu trajanja reakcije. Ukoliko se radi o neizreagiranom metalu, vjerojatno je potrebno povećati početnu koncentraciju sumpora.

### 3.2 Skenirajući elektronski mikroskop



Slika 3.3: Slika MoS<sub>2</sub> dobivena elektronskom mikroskopijom. Iz slike se vidi da je dobiveni materijal slojevit i da se lako kala, što se i očekuje zbog njegove kvazi-2D prirode, odnosno Van der Waalsove interakcije između susjednih MoS<sub>2</sub> molekulskih slojeva.

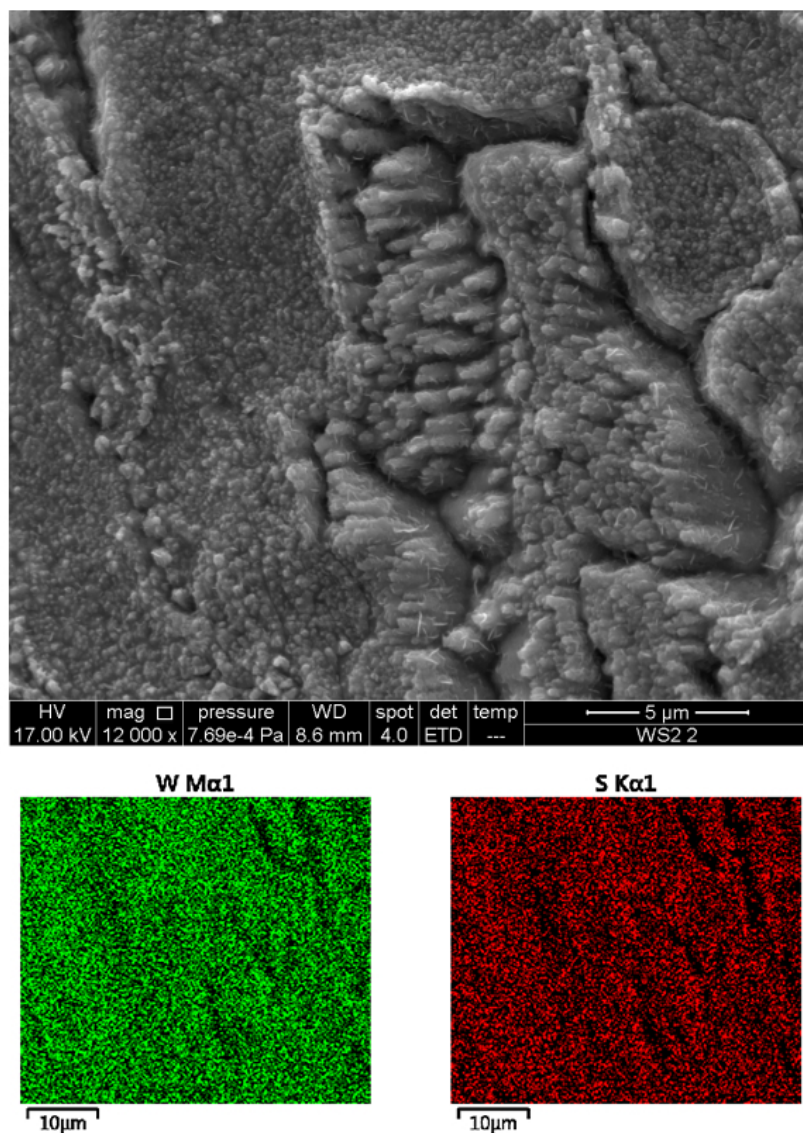
Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je korištena za određivanje morfologije i kemijskog sastava dobivenih materijala. Slike su snimane na nekoliko različitih povećanja, odnosno na povećanjima s karakterističnim skalama od 5 μm, 20 μm, 30 μm i 50 μm. Na slikama 3.3 i 3.4 prikazani su sintetizirani materijali, MoS<sub>2</sub> s karakterističnom skalom od 30 μm i WS<sub>2</sub> s karakterističnom skalom od 20 μm. Snimanja su rađena u ultravisokom vakuumu kako bi se izbjeglo raspršenje atoma i time dobila što oštija slika. Ultravisoki vakuum podrazumijeva tlak < 10<sup>-8</sup> mbar. Budući da nam za proces dobivanja vodika fotoelektrokemijskim cijepanjem vode nisu potrebni makroskopski kristali, nego se proces cijepanja vode najvjerojatnije



Slika 3.4: Slika  $WS_2$  dobivena elektronskom mikroskopijom. Kao i u slučaju  $MoS_2$ , iz slike se vidi da je dobiveni materijal slojevit i da se lako kala, što se i očekuje zbog njegove kvazi-2D prirode.

dogaća na granicama kristala, vjerojatno zbog veće kemijske aktivnosti tih dijelova kristala. Dobivene SEM slike nam govore da smo dobili materijal zadovoljavajuće kvalitete te je dobivena morfologija vjerojatno veoma povoljna za proces dobivanja vodika. [24] Ova metoda omogućava da vidimo strukturu dimenzija manjih od valne duljine svjetlosti što se postiže time da se kao "svjetlost" koriste visokoenergetski elektroni koji imaju valnu duljinu manju od vidljive svjetlosti. Iz analize je vidljivo da je materijal slojevit i da se lako kala. To je posljedica kvazi-2D strukture dobivenih kristala, odnosno Van der Waalsove interakcije između susjednih molekulskih slojeva. Van der Waalsove interakcije su mnogo slabije od uobičajenih kovalentnih, ionskih i metalnih veza zbog svoje prirode koja potječe od interakcije fluktuirajućih dipola. Zbog toga se molekulski slojevi koji su povezani Van der Waalsovom silom mogu lako odvojiti jedna od drugoga i zbog toga su povoljni za primjenu u suvremenoj nanotehnologiji.

Također, na slici 3.5 u zelenom i crvenom prozoru možemo vidjeti da su elementi volframa i sumpora te molibdena i sumpora ravnomjerno, odnosno homogeno raspoređeni unutar materijala, bez vidljivih inkluzija pojedinih elemenata, koje bi se inače očitovale

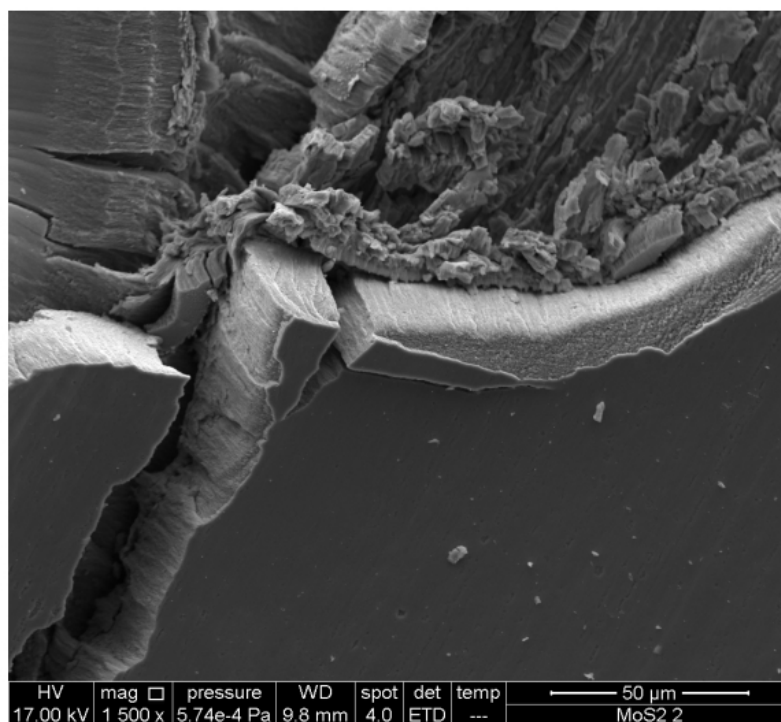


Slika 3.5: Slika morfologije WS<sub>2</sub> s prostornom raspodjelom elemenata volframa i sumpora. Iz slike se vidi da su elementi homogeno raspoređeni, odnosno da nije došlo do precipitacije (izlučivanja) pojedinih elemenata unutar strukture, što bi se inače očitovalo u nakupinama veće gustoće.

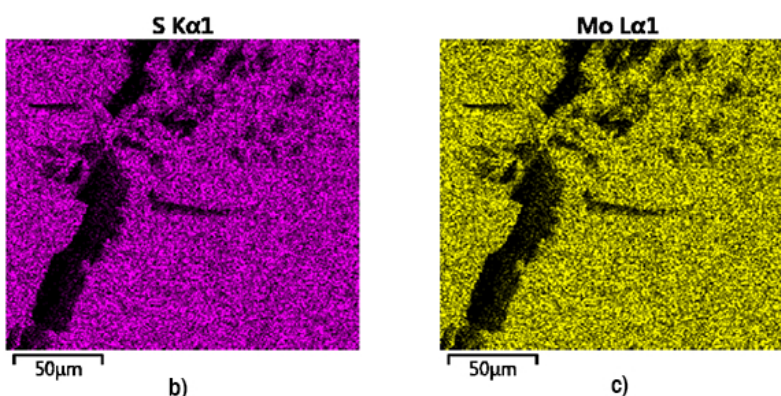
u nakupinama povećane gustoće određene boje.

### 3.3 Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija služi za nedestruktivno istraživanje strukture tvari. Ova se metoda vrlo često primjenjuje u nanotehnologiji jer omogućuje vrlo brzu distinkciju između jednoatomnog (ili jednomolekulskog) sloja, dvoatomnog (dvomolekulskog) sloja, itd. Svaki materijal ima svoj karakterističan Ramanov potpis, iako se male varijacije na pozicijama na kojima se nalaze maksimumi mogu javiti zbog broja slo-



a)



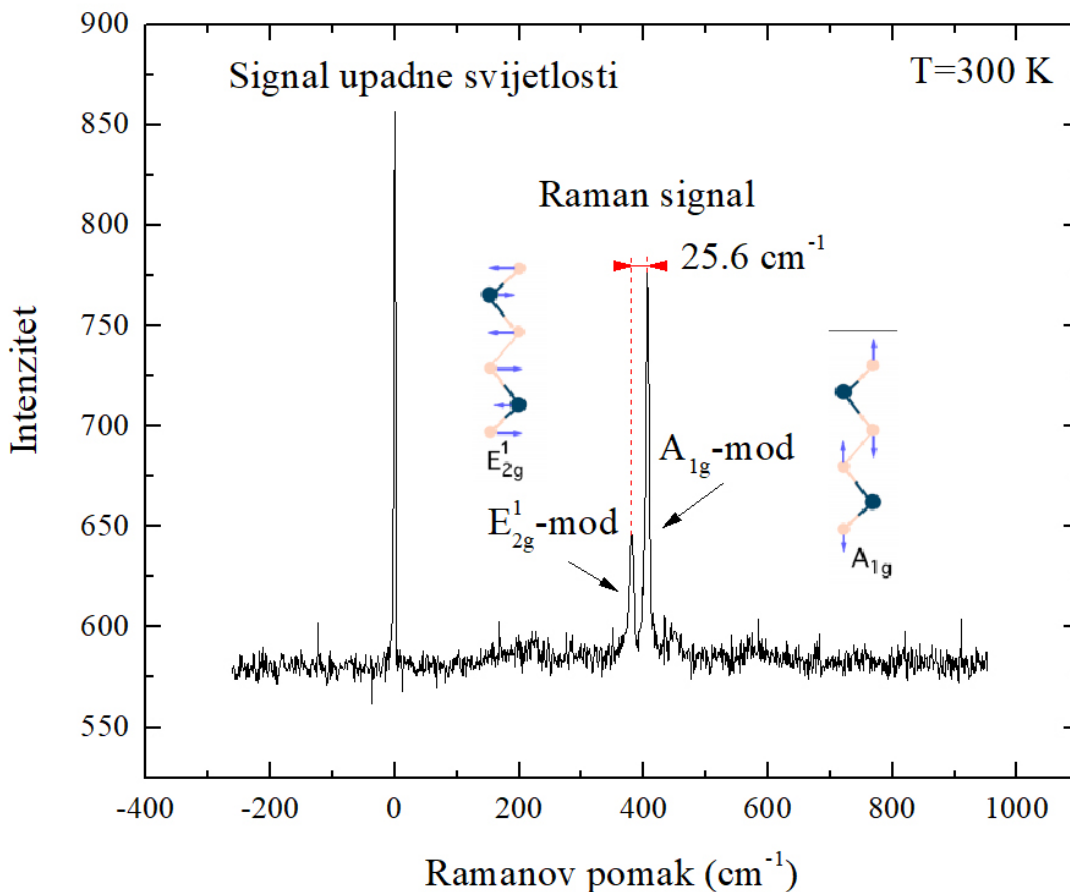
Slika 3.6: Slika morfologije MoS<sub>2</sub> s prostornom raspodjelom elemenata volframa i sumpora. Iz slike se vidi da su elementi homogeno raspoređeni.

jeva promatranih uzoraka. [20] Signal dolazi zbog interakcije svjetlosti s fononima, a predstavlja vibracijske spetkve molekula, odnosno atoma u materijalu.

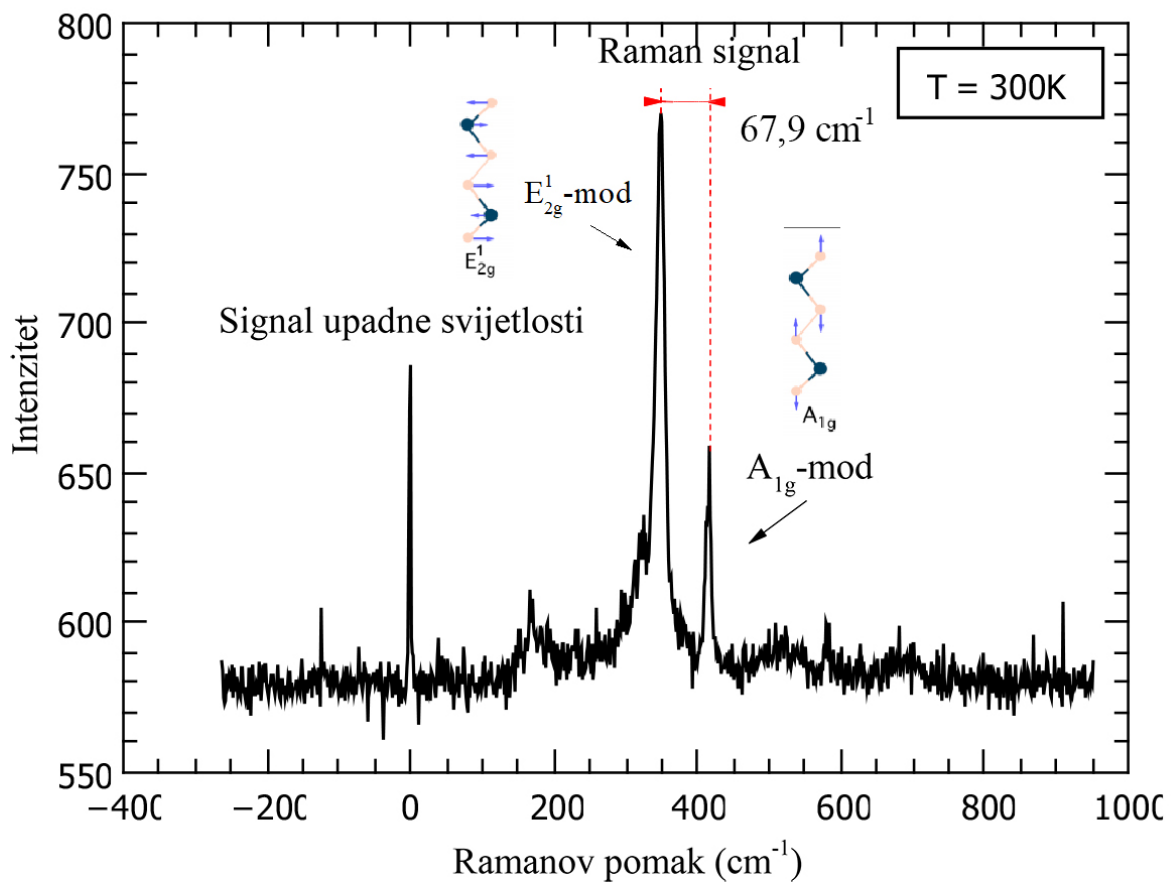
Rezultati mjerenja provedenih Ramanovom spektroskopijom prikazani su na slikama 3.7 i 3.8. Pokazuju jasno definirane maksimume koji reprezentiraju fononske vibracije istraživanih materijala, MoS<sub>2</sub> i WS<sub>2</sub>. To je vidljivo iz usporedbe s Ramanovim spektrima iz reference na slici 3.9 te iz referenci [21, 22]. Na slici 3.7 prikazani su rezultati mjerenja za MoS<sub>2</sub>. Maksimum koji se nalazi na Ramanovom pomaku 380,8 cm<sup>-1</sup> odgovara E<sup>1</sup><sub>2g</sub> modu titranja, a maksimum koji se nalazi na 406,4 cm<sup>-1</sup> odgovara A<sub>1g</sub> modu titranja. Vibracije kristalne rešetke klasificiraju se na temelju simetrije kristala. Jedinična ćelija kristala dihalogenida prijelaznih metala, MX<sub>2</sub>, sastoji se od

dvije jedinice oblika X-M-X, odnosno ukupno sadrži šest atoma te ima  $D_{6h}$  simetriju. To znači da ima 18 mogućih modova titranja fonona, od kojih tri akustična moda i 15 optičkih modova titranja. Raman-aktivni modovi titranja su  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$  i  $E_{2g}$ , pri čemu su modovi  $E_{1g}$  i  $E_{2g}$  dvostruko degenerirani u x-y ravnini. [22]

Na slici 3.8 prikazani su rezultati mjerenja za  $WS_2$ . Maksimum koji se nalazi na Ramanovom pomaku  $348,6 \text{ cm}^{-1}$  odgovara  $E_{2g}^1$  modu titranja, a maksimum koji se nalazi na  $416,5 \text{ cm}^{-1}$  odgovara  $A_{1g}$  modu titranja. Razmak između maksimuma odgovara potpisu  $WS_2$  iz literature [23]. U budućnosti je potrebno napraviti detaljnija mjerenja u većem rasponu valnih duljina, kako bismo Ramanovom spektroskopijom mogli potvrditi kvalitetu dobivenih materijala.

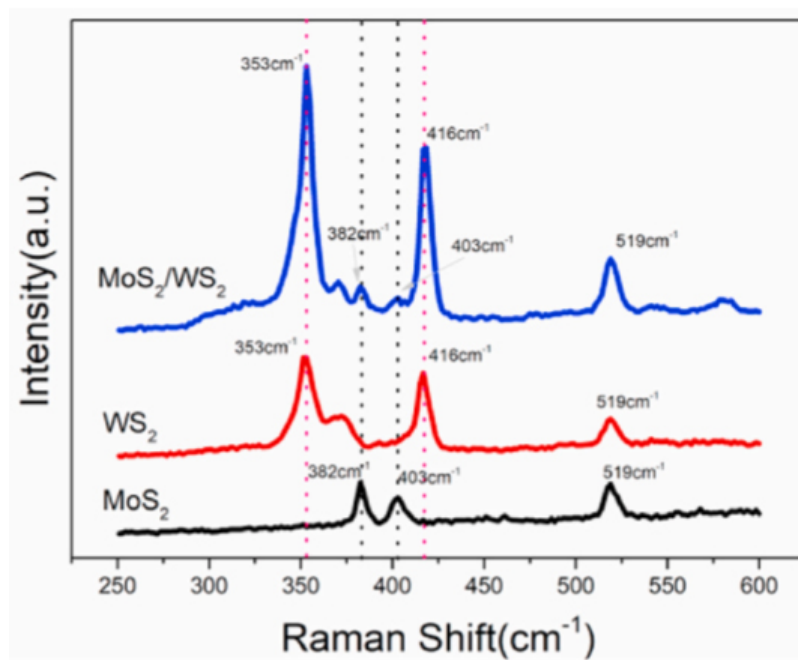


Slika 3.7: Raman spektroskopska slika  $MoS_2$  snimljena na valnoj duljini pobuđenja  $\lambda_e = 544 \text{ nm}$ , što odgovara zelenoj svjetlosti. Spektar pokazuje nekoliko dobro definiranih maksimuma, koji odgovaraju potpisu  $MoS_2$  iz literature (Slika 3.9). Maksimumi se nalaze na Ramanovom pomaku  $380,8 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2g}^1$  mod titranja) i  $406,4 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$  mod titranja).



Slika 3.8: Raman spektroskopska slika  $\text{WS}_2$  snimljena na valnoj duljini pobuđenja  $\lambda_e = 544\text{nm}$ . Spektar pokazuje nekoliko dobro definiranih maksimuma koji odgovaraju potpisu  $\text{WS}_2$  iz literature (Slika 3.9). Maksimumi se nalaze na  $348,6\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2g}^1$  mod titranja) i  $416,5\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$  mod titranja).





Slika 3.9: Na slici su prikazani rezultati Ramanove spektroskopije MoS<sub>2</sub> i WS<sub>2</sub> iz reference [23]. Usporedbom s našim mjerenjima vidljivo je da postoji poklapanje maksimuma.

## 4 Metodički dio

### 4.1 Uvod

Živimo u elektroničkom dobu u kojem svakodnevno koristimo brojne elektroničke uređaje, kako privatno, tako i u edukacijskim, poslovnim i kulturnim okruženjima. Edukacijski sustav je danas nemoguće zamisliti bez raznih oblika elektroničkih i informatičkih tehnologija, što je većina učenika i studenata zbog nedavnih zbivanja u svijetu mogla iskusiti iz prve ruke, a to su odvijanje nastave na daljinu putem televizije, testiranje i odgovaranje putem interneta, itd. Ta su nedavna zbivanja potvrda teza s kojima se susrećemo u literaturi. Brze promjene na tehnološkoj i društvenoj razini očekuju jednako brzi odziv edukacijskog sustava koji ne bi bio moguć bez upotrebe modernih tehnologija i modernijih načina održavanja nastave. [25,26]

U nastavi fizike, takav moderniji način održavanja nastave stavlja naglasak na razumijevanje fizikalnih koncepata, razvijanje kognitivnih sposobnosti, istraživačke vještine te poticanje aktivnosti učenika na satu. Takva vrsta nastave naziva se istraživački orijentirana nastava, a prednost ovakve vrste nastave nad tradicionalnim, predavačkim načinom je u tome što uz usvajanje sadržaja iz nastavnog programa, učenici dobivaju uvid u istraživački karakter fizike kao znanstvene discipline.

Potrebno je da nastavnik pitanjima, vođenom diskusijom i istraživačkim problemima učenike zainteresira i potiče njihovo sudjelovanje u nastavi te im omogući situacije u kojima će moći samostalno zaključivati, dijeliti svoje ideje s drugim učenicima, rješavati probleme, prezentirati svoje rezultate te kritički rasuđivati, ali i povezati nastavni sadržaj sa svakodnevnim životom i svojim dosadašnjim iskustvima. Također, interes učenika može se pobuditi interaktivnim izvođenjem pokusa, bilo frontalno ili u učeničkim skupinama, postavljanjem konceptualnih pitanja s odgovorima na karticama, rješavanjem zadataka u grupama ili upotrebom računalnih programa i simulacija. [27,28] Kroz ovako ustrojenu nastavu nastavniku je olakšana procijena stupnja razumijevanja nastavnog sadržaja među učenicima te lakše i ranije identificiranje i uklanjanje nekih čestih učeničkih pretkonceptija.

Nastavni sat reprezentativan za istraživački usmjerenu interaktivnu nastavu trebao bi se sastojati od tri glavna dijela: uvod, središnji dio i završni dio sata. U uvodnom dijelu nastavnik učenike upoznaje s problemom kroz pokus ili uvodno motivacijsko pitanje. Na taj način učenici dobivaju polaznu točku za razmišljanje o

danom problemu, a nastavnik može prikupiti učeničke ideje te identificirati potencijalne pretkonceptije. U središnjem dijelu sata postavlja se glavno istraživačko pitanje koje omogućuje konstruiranje modela i matematički opis kroz strukturiranu i vođenu raspravu. U završnom dijelu sata provodi se primjena i testiranje novostečenog znanja konceptualnim pitanjima, jednostavnim zadacima ili izvođenjem pokusa. [27] Usvojene učeničke kompetencije ne ovise samo o pojedinom predmetu, nego o širim, integriranim područjima koja služe kao poveznica između poučavanja i cjeloživotnog učenja. Stoga je za učenike vrlo korisno povezati odgojno-obrazovne ciljeve i nastavne teme više nastavnih predmeta, a to se postiže međupredmetnim temama. U Nacionalnom kurikulumu sastavljenom za 2019. godinu postoji sedam međupredmetnih tema, među kojima se nalazi i tema "Održivi razvoj". Ova tema obuhvaća okolišnu, društvenu i ekonomsku dimenziju održivosti te priprema učenike za sukladno djelovanje u društvu. To postiže usvajanjem načela održivog razvoja te usklađivanjem svog djelovanja s mogućnostima prirodnih sustava. U sklopu međupredmetne teme o održivom razvoju učenike se upozna s utjecajem znanstvenih otkrića na razvoj tehnologije i njihov utjecaj na okoliš.

Jedna od predloženih tema za istraživanje unutar međupredmetne teme o održivom razvoju su i poluvodiči. Ova tema nije obuhvaćena nacionalnim kurikulumom za fiziku u gimnazijama, međutim, neki udžbenici fizike za četvrte razrede gimnazije u svom sadržaju opisuju i poluvodiče u sklopu fizike čvrste tvari. Temu je moguće integrirati u izbornu nastavu u slučaju gimnazije, predstaviti kroz projektne dane ili izvannastavne aktivnosti, dok je u nekim strukovnim školama tehničkog usmjerenja ova tema obavezna. [29]

Upoznavanje s konceptom poluvodiča, njihovim načinom rada te širokim spektrom primjena kako u znanosti, tako i u uređajima s kojima su učenici svakodnevno više sati u kontaktu otvorilo bi vrata prema daljnjem istraživačkom radu u sklopu teme o održivom razvoju, poput trenutno aktualne i znanosti zanimljive teme iskorištavanja vodika kao obnovljivog izvora energije te upotrebi poluvodičkih materijala za njegovu proizvodnju. Ova tema omogućila bi učenicima povezivanje nastavnih sadržaja iz područja fizike, kemije te politike i gospodarstva.

U drugom razredu gimnazije učenici se na nastavi fizike upoznaju s konceptima vodiča, izolatora i kristalne strukture tvari u sklopu nastavne cjeline o električnoj struji, stoga bi se tema poluvodiča mogla obraditi već tada. U četvrtom razredu

gimnazije učenici se tijekom nastave fizike upoznaju s konceptima kvantne i moderne fizike, između ostalog s atomskom strukturom tvari, a u sklopu gradiva kemije upoznaju građu elektronskog omotača. Smatram da bi i drugi i četvrti razred bili prikladni za upoznavanje učenika s fizikom poluvodiča, međutim trebalo bi napraviti neke modifikacije u načinu objašnjavanja fizike poluvodiča. Učenici četvrtog razreda bili bi spremni za korištenje kompleksnijih modela poput energijskih vrpca, dok u drugom razredu još nisu upoznati s tim konceptom. [28]

Učenici bi nakon sata trebali moći opisati kako poluvodiči vode struju, navesti i opisati tipove poluvodiča, navesti i opisati bitne primjene poluvodiča (dioda). Što se tiče odgojnih ishoda, učenici će razvijati sposobnost analitičkog razmišljanja i zaključivanja, verbalnog izražavanja, iznošenje vlastitog mišljenja te toleranciju prema tuđem mišljenju.

## **4.2 Priprema za nastavni sat: Poluvodiči**

### **4.2.1 Uvodni dio**

- Koje razlike primjećujete između računala, kalkulatora i ostalih elektroničkih uređaja koje koristite danas i onih koji su koristili koristili vaši roditelji kad su bili vašeg uzrasta, ako ste ih imali priliku vidjeti?

Učenici su vjerojatno vidjeli računala i kalkulatore starije godine proizvodnje, no u slučaju da nisu, na sat možemo donijeti kalkulator starije generacije ili kao ilustrativan primjer pokazati sliku prvog računala (ENIAC – Electronic Numerical Integrator and Computer). Očita je velika razlika, kako u performansama, tako i u dimenzijama ovih uređaja. Možemo učenicima pokazati evoluciju elektroničkih komponenti tih uređaja na primjeru elektronske cijevi, starijeg modela tranzistora i modernog procesora računala.

- Zna li od kojih su materijala napravljeni integrirani krugovi u vašim računalima, mobitelima, igrajućim konzolama, itd.?

Učenici su vjerojatno učili na nastavi informatike da su integrirani krugovi u elektroničkim sklopovima izrađeni od silicija i germanija (na ploči skiciramo atom Si i Ge s njihovim valentnim elektronima), međutim ako se ne sjećaju toga, kroz vođenu diskusiju i potpitanja iz njihovog svakodnevnog života možemo doći do odgovora na

pitanje (npr. Kako se zove poznato mjesto u SAD-u gdje najveće informatičke tvrtke na svijetu, poput Apple-a i Microsofta imaju svoje sjedište? - Silicijska dolina.; itd.)

- Kako dijelimo materijale prema vodljivosti električne struje?

Učenici su u sklopu gradiva kemije u prvom razredu gimnazije učili vrste kemijskih veza, između ostalog i metalnu vezu, podjelu tvari na vodiče i izolatore te osnove teorije elektronskih vrpca u kristalu kao energijskih pojaseva nastalih uslijed preklapanja molekularskih orbitala kristala. [30] Također, na nastavi fizike u drugom razredu gimnazije su učili o slobodnim elektronima unutar kristalne rešetke vodiča, a u četvrtom razredu su na nastavi kemije i fizike učili o strukturi tvari.

Međutim, ne treba se u potpunosti oslanjati na to predznanje, nego ih kroz potpitanja dovesti do zaključaka o tome kako dijelimo materijale prema vodljivosti električne struje na dobre i slabe vodiče, kako postoje materijali koji ne vode el. struju i nazivaju se izolatori te postaviti pitanje u koju bi skupinu materijala pripadali spomenuti silicij i germanij. Reći im da pogledaju gdje se nalaze ti elementi u periodnom sustavu elemenata te pozvati što mogu zaključiti na temelju toga. Pitati učenike za pretpostavku kakvi bi polumetali bili vodiči električne struje?

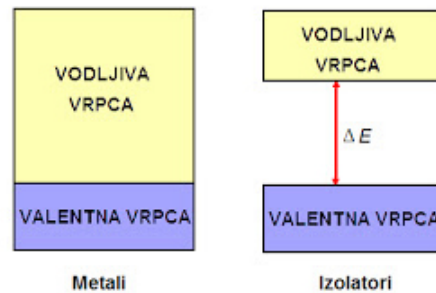
Na ovom mjestu možemo izvesti i kratki demonstracijski pokus s jednostavnim strujnim krugom koji uključuje žarulju, bateriju i nekoliko materijala različite vodljivosti, jedan dobar vodič električne struje, izolator i poluvodički materijal, npr. pločica silicija. Učenike pitamo za pretpostavke hoće li žaruljica svijetliti kad u krug spojimo ove materijale i u kojem slučaju. Kad u krug spojimo pločicu silicija, žaruljica neće svijetliti, međutim, kasnije u tijeku sata se možemo vratiti na ovaj eksperiment i pokazati na koji način bismo ipak mogli postići da žaruljica svijetli ako je u strujni krug spojen silicij.

- Zašto neki materijali bolje vode el. struju od drugih, odnosno u čemu je razlika između vodiča i izolatora?

Učenici znaju da su za vođenje električne struje u metalima odgovorni slobodni elektroni. Također, te slobodne elektrone nemamo u materijalima koje nazivamo izolatorima.

- Sjećate li se kako smo crtali energetske vrpce za vodiče i izolatore?

Učenici su se tijekom obrazovanja barem jednom susreli s osnovama teorije energetskih vrpca. Ako netko želi dobrovoljno nacrtati na ploči strukturu energetskih vrpca za vodič i za izolator, u redu (Slika 4.1). U drugoj krajnosti, ako se ni kroz nekoliko potpitanja ne bi sjećali kako smo to radili bilo na satu kemije ili fizike, možemo pogledati računalnu simulaciju kao podsjetnik, ali pritom pitati učenike za očekivanja i opažanja. Nakon što nacrtamo energetske vrpce za vodič i izolator, prodiskutiramo



Slika 4.1: Shematski prikaz energetskih vrpca za metale i izolatore. [31]

širinu energetske barijere  $\Delta E$  kod metala i kod izolatora. Kod metala se vodljiva vrpca sa slobodnim elektronima i valentna vrpca preklapaju, a kod izolatora su razdvojene energijskim procijepom (barijerom)  $\Delta E$  koji iznosi 5 - 10 eV.

- Mogu li elektroni na sobnoj temperaturi prijeći iz valentne u vodljivu vrpcu u slučaju izolatora?

Srednja energija elektrona  $E_{el}$  ovisi o temperaturi  $T$  na način:

$$E_{el} = \frac{3}{2}k_B T, \quad (4.1)$$

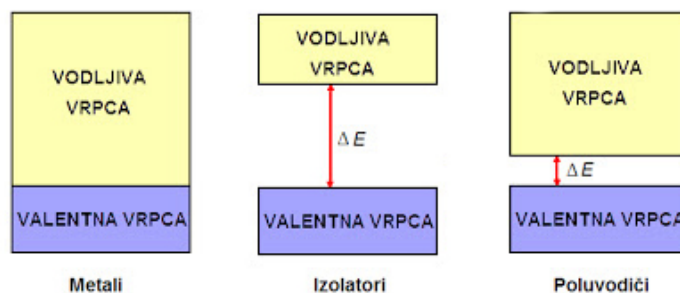
pri čemu je  $k_B = 8,617 \cdot 10^{-5}$  eV/K Boltzmannova konstanta. Nakon provođenja kratkog računa, na sobnoj temperaturi koja odgovara  $T = 300$  K, ispada da je  $E_{el} = 0,4$  eV. To znači da elektroni na sobnoj temperaturi ne mogu prijeći iz valentne u vodljivu vrpcu. Prodiskutirati slaže li se to s njihovim očekivanjima. Učenici su upoznati s ovim izrazom iz molekularno-kinetičke teorije plinova kao izrazom za srednju kinetičku energiju plina, a kasnije su upoznati s tim da se slobodni elektroni u kristalnoj rešetci ponašaju kao fluid koji se naziva slobodni elektronski fluid.

- Znači li to da niti jedan elektron ne može prijeći iz valentne u vodljivu vrpcu? To ne znači da niti jedan elektron ne može prijeći iz valentne u vodljivu vrpcu jer se

radi o srednjoj energiji elektrona. Ovim pitanjem provjeravamo razumijevanje koncepta srednje energije.

- Što ako širinu energetske barijere smanjimo na  $\Delta E \sim 1$  eV?

Nacrtamo dodatni shematski prikaz energijskih vrpca pokraj već postojeća dva koji odgovaraju vodičima i izolatorima (Slika 4.2). U ovom će slučaju elektroni moći



Slika 4.2: Usporedba energijskih vrpca za metale, izolatore i poluvodiče. [31]

prelaziti iz valentne u vodljivu vrpcu i materijal će provoditi struju.

- Ovakve materijale nazivamo poluvodiči.

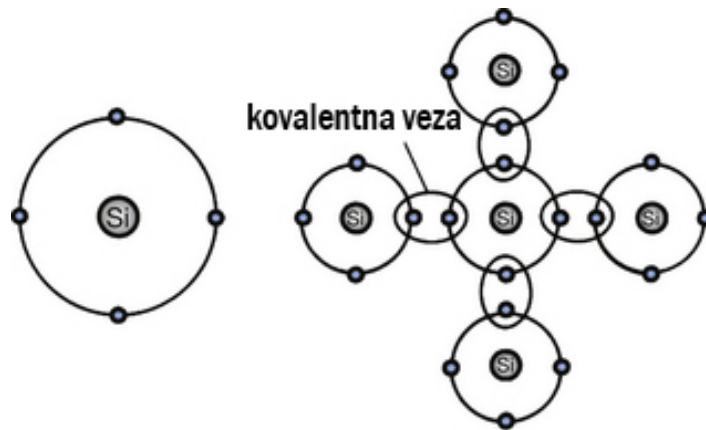
Na ploču pišemo naslov "Poluvodiči". Nakon ovoga prelazimo na središnji dio sata i možemo postaviti glavno istraživačko pitanje.

#### 4.2.2 Središnji dio

- Kako poluvodiči vode struju?

Glavno istraživačko pitanje pišemo na ploču. Vratimo se na silicij koji također imamo napisan na ploči. Prodiskutiramo vrstu kemijske veze kojom su vezani atomi silicija unutar materijala. Riječ je o kovalentnoj vezi, gdje svaki atom daje po jedan elektron koji čini zajednički elektronski par koji pripada objema jezgrama i povezuje atome. Na ploči skiciramo dva atoma silicija povezana kovalentnom vezom (Slika 4.3).

- Može li elektron "pobjeći" iz kovalentne veze? Kako bismo mu mogli pomoći? Nakon što poslušamo učeničke pretpostavke, pogledat ćemo računalnu simulaciju [33]. U računalnoj simulaciji prikazana su dva atoma Si vezana kovalentnom vezom. Na niskim temperaturama elektron je blizu veze.

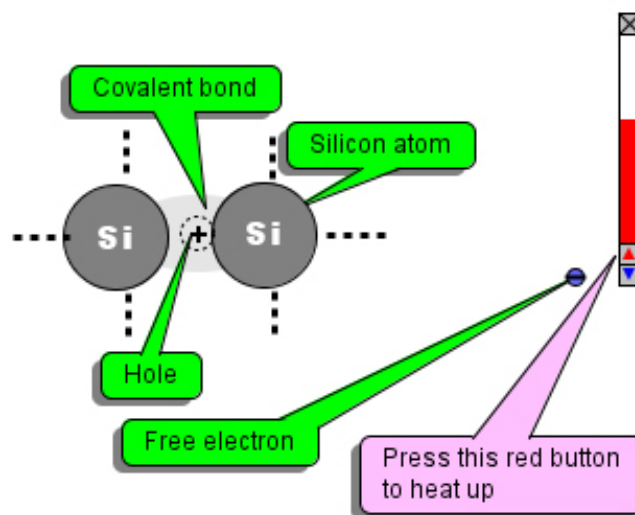


Slika 4.3: Shematski prikaz atoma silicija i kovalentne veze između dva atoma silicija. [32]

- Što će se dogoditi ako povećamo temperaturu?

Povećanjem temperature, raste energija elektrona te on može napustiti kovalentnu vezu. Nakon što pogledamo simulaciju vidimo da je elektron napustio kovalentnu vezu, a na njegovom mjestu se pojavio + (Slika 4.4). Taj + označava prazno mjesto koje elektron ostavi iza sebe, a naziva se šupljina. Do ovih odgovora dolazimo kroz vođenu raspravu. Skiciramo na ploči nastanak šupljine kraj dva atoma silicija.

- Ovaj proces nazivamo termičko pobuđenje.



Slika 4.4: Snimka zaslona prikazuje nastanak šupljine (+) u kovalentnoj vezi dva atoma silicija. Povećanjem temperature elektron je dobio dovoljno energije da "pobjegne" iz kovalentne veze, a na njegovom mjestu ostala je šupljina. [33]

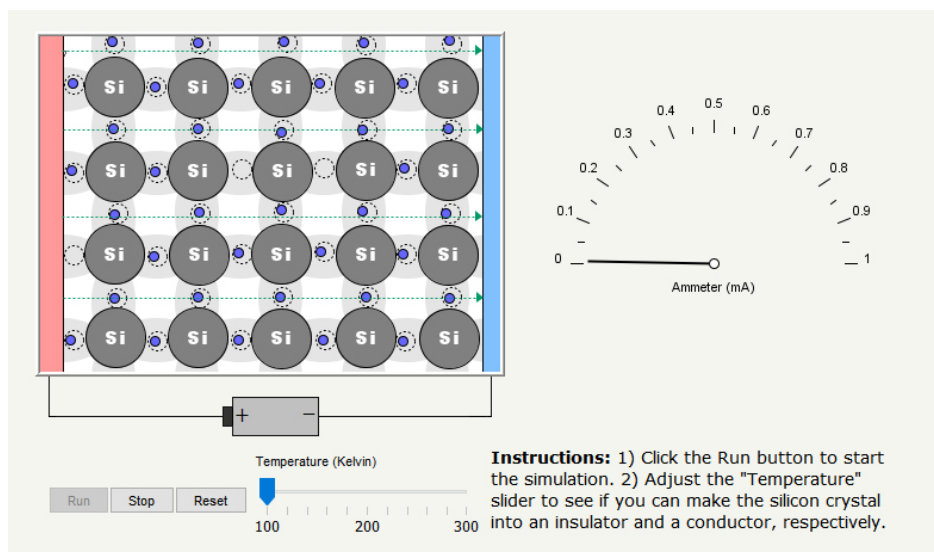
U ovom dijelu sata definirali smo dva nova koncepta, koncept šupljine i koncept termičkog pobuđenja. Potrebno je, ako ne odmah, onda na kraju sata se vratiti na ta dva koncepta i prodiskutirati ih kroz ilustrativne primjere iz svakodnevnog



života, npr. možemo napraviti ilustraciju šupljina s punim i praznim čašama i vodom. Također, možemo se vratiti na eksperiment s pločicom silicija i žaruljicom te probati zagrijati pločicu silicija. Pritom učenike pitamo za predviđanja i opažanja.

- Pogledajmo sad što se događa s elektronima u kristalu silicija kad mijenjamo temperaturu.

U simulaciji vidimo kristal silicija u električnom polju (Slika 4.5). Sa strane imamo



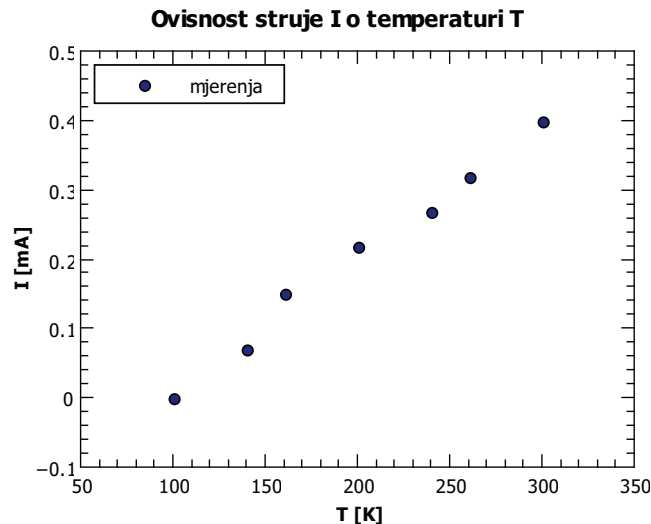
Slika 4.5: Snimka zaslona prikazuje kristal silicija spojen na bateriju i ampermetar. U simulaciji možemo mijenjati temperaturu te tako promatrati kako promjena temperature utječe na jakost struje koja prolazi strujnim krugom. [33]

ampermetar kojim mjerimo struju koja teče kroz silicij. Možemo mijenjati temperaturu. Provedemo mjerenje, jedan učenik zapisuje izmjerene vrijednosti na ploču te ih grafički prikaže (Slika 4.6).

$T$ (K)	$I$ (mA)
100	0
140	0,07
160	0,15
200	0,22
240	0,27
260	0,32
300	0,4

Tablica 4.1: Primjer zapisa mjerenja ovisnosti jakosti struje kroz kristal silicija o temperaturi.

- Što možemo zaključiti iz grafa?

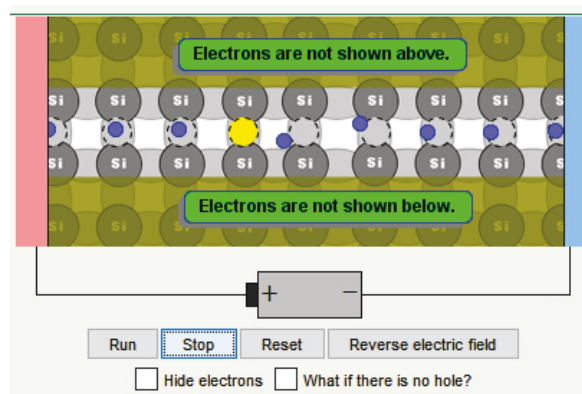


Slika 4.6: Primjer grafa dobivenog iz mjerenja u Tablici 4.1 koji prikazuje ovisnost izmjerene jakosti struje  $I$  koja prolazi kroz strujni krug o temperaturi  $T$ .

Poluvodiči bolje vode struju pri višim temperaturama. Prodiskutirati zašto se to događa. Elektroni imaju dovoljno energije da pobjegnu iz atomske (kovalentne) veze.

- Primjećujete li još nešto na ovoj simulaciji? Što se događa sa šupljinama?

I šupljine "putuju", i to u suprotnom smjeru od gibanja elektrona. To ćemo pokazati na još jednoj simulaciji u kojoj je prikazan poluvodič koji ima šupljinu te u kojem djeluje električno polje. Radi jednostavnosti promatramo samo srednjsnju liniju atoma. Šupljina je označena žutom bojom. Kad pokrenemo simulaciju, možemo promatrati što se događa i s elektronima, i sa šupljinom, ali možemo promatrati i samo šupljinu (Slika 4.7).



Slika 4.7: Snimka zaslona prikazuje računalnu simulaciju na kojoj promatramo gibanje šupljine kroz kristalnu rešetku. [33]

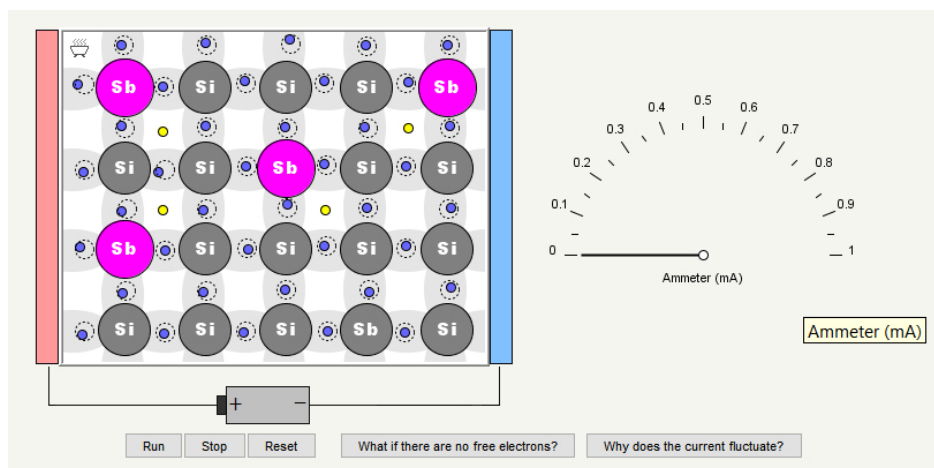
Potvrdimo da se šupljina giba u suprotnom smjeru od elektrona.

- Do sada smo proučavali čisti materijal silicija. Takvu vrstu poluvodiča, u kojoj imamo samo čistu tvar, nazivamo intrinzični poluvodič. Zapisati naziv pored skice silicija.

- Kako poboljšati vodljivost poluvodiča?

Još jedno bitno pitanje koje možemo istražiti pomoću simulacije na satu o poluvodičima. U čisti materijal kakav smo do sada promatrali možemo unijeti neku "nečistoću", odnosno zamijeniti neke od atoma silicija nekim drugim atomom (Slika 4.8). Prodiskutirat ćemo na koji način učenici očekuju da to utječe na vodljivost materijala (i utječe li uopće za početak) i zašto dolazi do promjene u vodljivosti. Atomi silicija i antimona formiraju kovalentnu vezu, međutim, zbog razlike u valentnosti, jedan će elektron iz svakog para Si-Sb ostati slobodan i tako utjecati na vodljivost materijala. U simulaciji promatramo kristalnu rešetku u kojoj su neki atomi silicija zamijenjeni atomima antimona, spojene na vanjski napon i ampermetar. Nakon što skupimo učeničke pretpostavke, možemo vidjeti i što bi se dogodilo s protokom struje da nema slobodnih elektrona.

- S koliko se drugih atoma silicij može spojiti?



Slika 4.8: Neki od atoma silicija zamijenjeni su atomima antimona. Ovakav postupak unošenja "nečistoća" u sustav naziva se dopiranje te služi za poboljšanje transportnih i magnetskih svojstava materijala. [33]

Četiri, zato što ima četiri valentna elektrona. Prodiskutirati što će se dogoditi s ukupnim brojem elektrona u poluvodiču ako zamijenimo neke od atoma silicija atomom

antimona koji je V-valentan, što će se dogoditi s ukupnim brojem elektrona u poluvodiču te kako će to utjecati na vodljivost poluvodiča?

Vodljivost će se povećati jer će postojati veći broj slobodnih nosioca naboja. Skicirati višak elektrona u rešetci.

- Ovakve poluvodiče nazivamo n-tipom (n – negativni, napisati kraj skice).

• Ukoliko zamijenimo neke od atoma silicija atomom antimona koji je III-valentan, što će se dogoditi s ukupnim brojem elektrona/šupljina u poluvodiču?

Smanjit će se broj elektrona, ali budući da imamo dvije vrste nosioca naboja u poluvodičima, možemo reći da se povećao broj šupljina.

- Kako će to utjecati na vodljivost poluvodiča?

Vodljivost će se povećati jer će postojati veći broj slobodnih nosioca naboja. Skicirati višak šupljina u rešetci.

- Ovakve poluvodiče nazivamo p-tipom (p – pozitivni, napisati kraj skice).

• Proces unošenja drugih atoma u intrinzični poluvodič nazivamo dopiranje - napisati naziv pokraj skice.

- Što bi se dogodilo da ta dva tipa poluvodiča stavimo jedan kraj drugog?

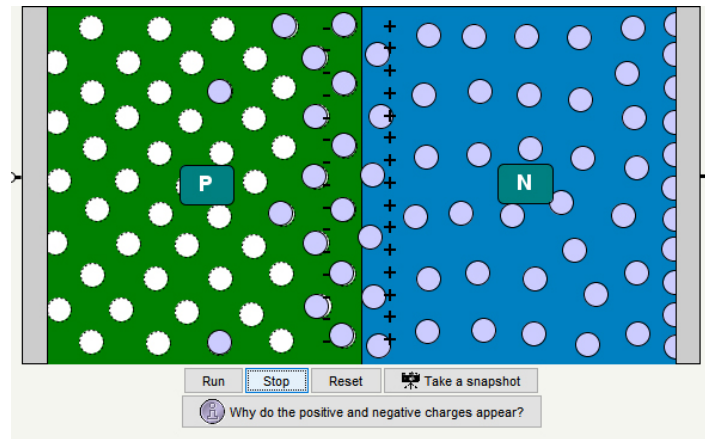
Na jednoj strani imamo višak elektrona, na drugoj višak šupljina (manjak elektrona). Pitamo učenike što očekuju da će se dogoditi? Elektroni će početi prelaziti s jedne strane na drugu.

- Postoji li u početnom trenutku el. polje na spoju?

Postoji, upravo zbog razlike u koncentraciji naboja. Zbog toga će elektroni početi prelaziti na drugu stranu (Slika 4.9).

- Koliko dugo će taj proces trajati?

Elektroni će prestati prelaziti na drugu stranu kad se poništi inicijalno el. polje. Pokrenemo simulaciju. Slaže li se s ono što vidimo s pretpostavkama? Skicirati i zapisati opažanja.



Slika 4.9: Snimka zaslona prikazuje shemu p-n spoja i prelazak elektrona s n-tipa poluvodiča na p-tip poluvodiča. Elektroni prelaze na p-tip poluvodiča zbog inicijalnog električnog polja. [33]

- Na spoju dva poluvodiča nastaje zona osiromašenja.

Na tom području postoji manjak elektrona u n-tipu i manjak šupljina u p-tipu poluvodiča, što zapravo znači da je zona osiromašenja električki neutralna, slično intrinzičnom nedopiranom poluvodiču.

- Što će se dogoditi ako pustimo struju kroz p-n spoj? Struja može teći kroz p-n spoj, ali samo u jednom smjeru. Pogledamo simulaciju. Prodiskutiramo u kojem smjeru teče struja i kako su orijentirani polovi baterije.

- Pozitivni pol baterije mora biti spojen na pozitivni kraj p-n spoja, a negativni pol baterije na negativni kraj poluvodiča.

U tom slučaju kroz p-n spoj teče struja i to nazivamo propusna polarizacija. Ako negativni pol baterije spojimo na pozitivni kraj poluvodiča i obrnuto, struja neće teći.

- Što se dogodilo sa zonom osiromašenja u slučaju negativne polarizacije?

U ovom slučaju se zona osiromašenja proširila.

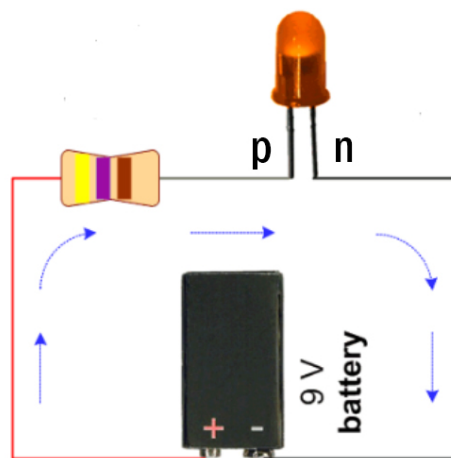
- Na ovom principu funkcionira dioda.

Opisom osnova principa rada diode možemo završiti središnji dio sata. Ukoliko procijenimo da za obradu diode nema dovoljno vremena, možemo taj dio ostaviti za samostalno istraživanje ili obraditi kroz praktikum.

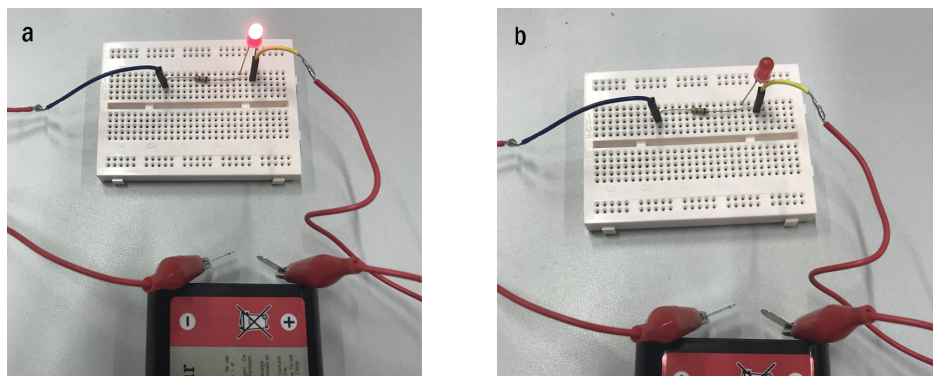
### 4.2.3 Završni dio

Diodu možemo koristiti za logičke operacije (kad kroz diodu teče struja, to odgovara Bool vrijednosti 1, a kad kroz diodu ne teče struja, to odgovara Bool vrijednosti 0) te ima primjenu u elektronici, npr. kao ispravljač izmjenične struje ili zaštita u strujnim krugovima.

U ovisnosti o preostalom vremenu, može se provesti frontalni aplikacijski pokus s diodom kako bi se prikazalo da struja kroz diodu teče samo u jednom smjeru, ovisno o tome kako su polovi baterije spojeni na diodu. Ideja pokusa prikazana je na slikama 4.10 i 4.11. Sat možemo zaključiti provjerom razumijevanja novih kon-



Slika 4.10: Shematski prikaz pokusa u kojem demonstriramo princip rada diode. [34]



Slika 4.11: Eksperimentalni postav za pokus s diodom. Nakon okretanja diode, struja više ne prolazi kroz strujni krug zbog spajanja pozitivnog pola baterije na negativni kraj poluvodiča. [34]

cepata pomoću kartica s konceptualnim pitanjima. Učenicima podijelimo set kartica različitih boja, od kojih svaka boja predstavlja jedan redni broj odgovora na konceptualno pitanje (npr. narančasta kartica znači da se učenik odlučio za odgovor a.) Na

taj način lako možemo procijeniti u kojoj su mjeri učenici stekli konceptualno razumijevanje teme. Nakon što učenici podignu karticu u boji koja predstavlja željeni odgovor, prozovemo nekoliko učenika da obrazlože zašto su se odlučili baš za taj odgovor i tek onda pokažemo koji je odgovor točan.

- 1. Zašto poluvodič bolje vodi struju pri višoj temperaturi?

- a. Jer se atomi gibaju brže.
- b. Jer se elektroni jače sudaraju s atomima.
- c. Jer više elektrona može pobjeći iz kovalentne veze.
- d. Jer se povećava napon baterije.

Točan odgovor je pod c. Povećanjem temperature, povećava se kinetička energija elektrona u poluvodiču te on može postati slobodan napuštanjem kovalentne veze. Na njegovom mjestu u kovalentnoj vezi ostaje šupljina, te na to mjesto mogu doći drugi elektroni. Što više slobodnih elektrona nastane, to će poluvodič bolje voditi struju.

- 2. Zašto šupljinu smatramo nosiocem pozitivnog naboja?

- a. Giba se u suprotnom smjeru od negativno nabijenih elektrona.
- b. Giba se prema negativnom polu baterije.
- c. Njeno mjesto može se smatrati pozitivno nabijenim jer mu nedostaje negativno nabijeni elektron.
- d. Sve od navedenog.

Točan odgovor je d. Kao što smo vidjeli u računalnoj simulaciji (slika 4.7), šupljina se giba u suprotnom smjeru od elektrona i prema negativnom polu baterije kao posljedica toga što se elektroni gibaju prema pozitivnom polu baterije i za sobom ostavljaju šupljinu. Također, možemo smatrati da je šupljina pozitivno nabijena jer na njenom mjestu u atomu nema elektrona.

- 3. Zašto se elektroni prestanu gibati kad se formira zona osiromašenja u p-n spoju?

- a. Nema više elektrona u n-tipu koji bi se kretali prema p-tipu.
- b. Nema više šupljina u p-tipu na čija bi mjesta mogli doći elektroni.
- c. Elektroni izgube kinetičku energiju.
- d. Električno polje inducirano prilikom formiranja p-n spoja je poništeno.

Točan odgovor je d. Formiranjem p-n spoja se inducira električno polje te elektroni

iz n-tipa poluvodiča počnu prelaziti u p-tip poluvodiča. Tako područje uz p-n spoj na p-strani postaje električki negativnije nabijeno nego što je bilo na početku, a zbog manjka elektrona koji su prešli na p-stranu, područje uz p-n spoj na n-strani postaje električki pozitivnije nabijeno. Na taj se način poništi inicijalno inducirano električno polje, uslijed čega se nosioci naboja prestanu gibati (Slika 4.9). [33]



## 5 Zaključak

Ovaj rad predstavlja prvi korak u potencijalnoj proizvodnji vodika pomoću upotrebe dihalogenida prijelaznih metala za fotoelektrokemijsko cijepanje vode. Istraživan je postupak sinteze i pripadne karakterizacije dobivenog materijala. Kao rezultat, dobiven je materijal koji uvelike odgovara traženom, što je potvrđeno strukturnom analizom pomoću difrakcije rentgenskih zraka. Također, napravljena je SEM analiza, čime je dobivena informacija o morfologiji materijala te je zaključeno da je materijal homogen. Osim toga, napravljena je analiza materijala Raman spektroskopijom, koja također pokazuje slaganje potpisa sintetiziranih uzoraka s onima u literaturi. U budućnosti bit će napravljeni i daljnji koraci, kao što je ispitivanje efikasnosti navedenih materijala za fotoelektrolizu te izrada samog gorivog članka. U metodičkom dijelu objašnjen je princip rada poluvodiča u sklopu nastave fizike za četvrti razred gimnazije. Učenicima su približeni koncepti elektrona, šupljina, energetskog procijepa, p-tip i n-tip poluvodiča te p-n spoj koji su ključni za razumijevanje fizike poluvodiča i moderne elektronike.

## Bibliography

- [1] McKone, J. R.; Pieterick A. P.; Gray. H. B. et al. Hydrogen evolution from Pt/Ru-coated p-type WSe<sub>2</sub> photocathodes. // J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 1, 223-231.
- [2] Mannix, A. J.; Kiraly, B.; Hersam, M. C. et al. Synthesis and chemistry of elemental 2D materials. // Nature Reviews Chemistry. Vol. 1, 14(2017), str.
- [3] Rigden, J. S.: Hydrogen. First Harvard University Press paperback edition, 2003.
- [4] Hydrogen production by light comes closer, (30.10.2015.), <https://www.smart2zero.com/news/hydrogen-production-light-comes-closer>, 1.9.2020.
- [5] Young, H. D., Freedman, R. A.: University Physics with modern physics. 13th edition, 2012.
- [6] Kalamaras, C. M., Efstathiou A. M.: Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. // Hindawi Publishing Cooperation, Conference Papers in Energy, Vol. 2013
- [7] preuzeto s: [http://www.phywe-ru.com/index.php/fuseaction/download/lrn\\_file/versuchsanleitungen/P9504260/e/95042\\_02.pdf](http://www.phywe-ru.com/index.php/fuseaction/download/lrn_file/versuchsanleitungen/P9504260/e/95042_02.pdf), 19.9.2020.
- [8] Garce, J., Dyer, C.K. et al. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. 1st edition, Elsevier Science, 2009.
- [9] Mannix, A. J., Kiraly, B., Hersam, M. C., Guisinger, N. P. Synthesis and chemistry of elemental 2D materials. Nature Reviews Chemistry, Vol. 1, 2017
- [10] Pumera, M.; Loo, A. H.: Layered transition-metal dichalcogenides (MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>) for sensing and biosensing. Trends in Analytical Chemistry, 61, 49–53, 2004
- [11] Ye, M.; Winslow, D.; Zhang, D. et al.: Recent Advancement on the Optical Properties of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide (MoS<sub>2</sub>) Thin Films, Photonics 2015, 2(1), 288-307

- [12] Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D. et al. 2D transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials*, Vol. 2, 2017
- [13] Zhou, W., Apkarian, R. P., Wang, Z. L., Joy, D.: *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy*, preuzeto s: <http://home.ufam.edu.br/berti/nanomateriais/>
- [14] Swapp, S: *Scanning Electron Microscopy (SEM)* [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html), 20.9.2020.
- [15] Omar, M. A.: *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1993.
- [16] Dutrow, B. L., Clark, C. M.: *X-ray Powder Diffraction (XRD)* [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html), 20.9.2020.
- [17] Schmid, T.; Dariz, P.: Raman Microspectroscopic Imaging of Binder Remnants in Historical Mortars Reveals Processing Conditions. *Heritage*, 2(2), 1662–1683, 2019.
- [18] Smith, E., Dent, G.: *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. John Wiley & Sons Ltd., 2005.
- [19] preuzeto s: <https://www.wzr.cc/en/roentgenbeugungsanalyse-rba-roentgenphasenanalyse/>
- [20] Lewandowska, R.: Number of layers of MoS<sub>2</sub> determined using Raman Spectroscopy, Horiba Scientific
- [21] Golasa, K.; Grzeszczyk, M.; Korona, K.P. et al.: Optical Properties of Molybdenum Disulfide (MoS<sub>2</sub>). *Acta Physica Polonica A*, Vol. 124 (2013)
- [22] Zhang, X.; Qiao, X. F.; Shi, W. et al.: Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. *Chemical Society Reviews*, Issue 9, 2015
- [23] Lin, Z.; Luo, P.; Zeng, W. et al.: Improvement of photoelectric properties of MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heterostructure photodetector with interlayer of Au nanoparticles. *Optical Materials*, 108(2020), 110191

- [24] M. Novak, D. Čapeta, privatna komunikacija, 2019./2020.
- [25] Carmona, A. G.; Criado, A. M.: Introduction to Semiconductor Physics in Secondary Education: Evaluation of a Teaching Sequence. International Journal of Science Education, 2009, 31 (16), pp.2205-2245
- [26] Krsnik, R. Suvremene ideje u metodici fizike. Školska knjiga, 2008.
- [27] Planinić, M.: Istraživački usmjerena interaktivna nastava fizike, predavanja iz Metodike nastave fizike 1, 2017.
- [28] Aviani, I.; Dukić, I.; Erceg, N. et al.: Nacionalni kurikulum nastavnoga predmeta fizika, 2016.
- [29] Kurikulum međupredmetne teme: Održivi razvoj, 2019.
- [30] <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/e78bfca5-654d-4dcc-b431-7b505feb6fa4/kemija-1/m03/j07/index.html>, 25.9.2020.
- [31] preuzeto s: <http://instrukcije-poduka.blogspot.com/2012/10/>, 23.9.2020.
- [32] preuzeto s: <https://radiologykey.com/semiconductor-materials/>, 24.9.2020.
- [33] Xie, D.: Electron technologies: Semiconductors. Concord Consortium, Inc., 2009-2011, <https://learn.concord.org/resources/161/semiconductors><sup>1</sup>
- [34] Torres, A.; Siotou, E.; Akar, E. et al.: Introducing Semiconductors to high school students, S’Cool LAB 2

---

<sup>1</sup>This module was written by Dr. Charles Xie and is licensed under Creative Commons Attribution - NonCommercial 3.0. This work is supported by the National Science Foundation under grant number DUE-0802532. Any opinions, findings, and conclusions or recommendations expressed in this material are those of the author(s) and do not necessarily reflect the views of the National Science Foundation.