



Kauno technologijos universitetas
Cheminės technologijos fakultetas

FTO/ZnO/CdS sluoksnių formavimas ir jų savybių tyrimas
Baigiamasis magistro projektas

Eglė Ūsovienė
Projekto autorė

Doc. dr. Edita Paluckienė
Vadovė

Kaunas, 2022



Kauno technologijos universitetas
Cheminės technologijos fakultetas

FTO/ZnO/CdS sluoksnių formavimas ir jų savybių tyrimas

Baigiamasis magistro projektas
Chemijos inžinerija (6211EX020)

Eglė Ūsovienė
Projekto autorė

Doc. dr. Edita Paluckienė
Vadovė

Lekt. Dr. Nerita Žmuidzinavičienė
Recenzentas / Recenzentė

Kaunas, 2022



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Eglė Ūsovienė

FTO/ZnO/CdS sluoksnių formavimas ir jų savybių tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Eglės Ūsovienės, baigiamasis projektas tema „FTO/ZnO/CdS sluoksnių formavimas ir jų savybių tyrimas“ 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)



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. dr. K. Baltakys

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros
vedėja prof. dr. I. Ancutienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-10, 2022 gegužės 16 d. 2022 m. gegužės 13 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema	<u>FTO/ZnO/CdS sluoksnių formavimas ir jų savybių tyrimas</u>
Darbo tikslas ir uždaviniai	Darbo tikslas – Suformuoti ZnO nanodalelių ciklus ant FTO stiklo besisukančio padėklo metodu ir sudaryti CdS ciklus ant FTO/ZnO cheminio nusodinimo iš tirpalų metodu ir atlikti gautų dangų paviršiaus savybių tyrimus, naudojant šiuos metodus: RSDA, UV/Vis, SEM, EDS, AJM, TSV.
Reikalavimai ir sąlygos	Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V-25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.
Vadovas / Vadovė	<u>Doc. dr. Edita Paluckienė</u> 2022-03-03 (vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas) (data)
Užduotį gavau:	<u>Eglė Ūsovienė</u> 2022-03-03 (studento vardas, pavardė) (parašas, data)

Ūsovienė, Eglė. FTO/ZnO/CdS sluoksnių formavimas ir jų savybių tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė Doc. dr. Edita Paluckienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: FTO, cinko oksido nanodalelės, kadmio sulfidas.

Kaunas, 2022. 57 p.

Santrauka

Medžiagų padengimas naujomis funkcinėmis medžiagomis jau vykdomas eilę metų. Tokios paviršiaus modifikavimo operacijos leidžia atrasti naujas medžiagas, kurios gali būti pritaikytos įvairiose srityse. Dažnai modifikavimas atliekamas siekiant pagerinti medžiagų paviršiaus elektrines savybes. Šiame magistro baigiamajame projekte buvo vykdomas fluoru legiruoto alavo oksido (FTO) stiklo substratų paviršiaus elektrinių savybių gerinimas. Tikslas buvo pasiektas besisukančio padėklo metodu sudarius cinko oksido ZnO nanodalelių dangas ir cheminio nusodinimo iš tirpalų metodu sudarant kadmio sulfidinius CdS ciklus ant FTO/ZnO. Projekte 40 °C, 60 °C ir 80 °C temperatūrose suformuoti 1, 3 ir 5 kadmio sulfido CdS ciklai. FTO/ZnO/CdS bandiniai tirti rentgeno spinduliuotės difrakcine analize (RSDA), ultravioletinės spinduliuotės su matomais šviesos ir gretimų šviesos bangų ilgiais analize UV/Vis, atominių jėgų mikroskopijos matavimais AJM, skenuojančios elektroninės mikroskopijos ir elementinės sudėties matavimais SEM/EDS, tiesinio skleidimo voltamperometrija (TSV).

Ūsovienė, Eglė. Formation of FTO/ZnO/CdS Layers and Analysis of Their Properties / Master's Final Degree Project/ supervisor doc. dr. Edita Paluckienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: FTO, zinc oxide nanoparticles, cadmium sulfide.

Kaunas, 2022. 57.

Summary

Surface modification with new functional materials has been studied for the past years. This kind of surface modification enables scientists to find new materials that can be used in various fields. Most commonly surface modification is carried out for better material surface electrical properties. In this master's degree project fluorine-doped tin oxide (FTO) glass substrate surfaces electrical properties were improved. This was achieved with spin-coated zinc oxide ZnO nanoparticles and deposited cadmium sulfide CdS layers by the chemical bath deposition method. In the project, cadmium sulfide 1, 3, and 5 layers were formed at 40 °C, 60 °C, and 80 °C temperatures. Analysis of FTO/ZnO/CdS was carried out using x-ray diffraction analysis XRD, UV–visible spectrophotometry UV/Vis, atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy SEM/EDS, Linear sweep voltammetry (LSV).

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	11
Įvadas.....	12
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Skaidrus ir elektrai laidus fluoru legiruotas alavo oksidas (FTO).....	13
1.2. Nanodalelės	14
1.2.1. Cinko oksido nanodalelės.....	16
1.3. Cinko oksido ZnO nanodalelių sintezės metodai	17
1.4. Kadmis ir kadmio sulfidai	19
1.5. Dangų sudarymo metodai.....	20
2. Tiriamoji dalis.....	23
2.1. Naudotos medžiagos.....	23
2.2. FTO/ZnO/CdS dangų sudarymas	23
2.2.1. Tirpalų paruošimas	23
2.3. Eksperimento metu naudota aparatūra	24
2.4. Tyrimų ir analizės metodika	26
2.4.1. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė	26
2.4.2. Ultravioletinė regimosios šviesos spinduliuotės analizė	26
2.4.3. Skenuojančio elektrinio mikroskopo ir elementinės sudėties nustatymo analizė	26
2.4.4. Atominių jėgų mikroskopijos analizė.....	26
2.4.5. Tiesinio skleidimo voltamperometrija.....	27
2.5. CdS ciklų sudarymas ant FTO/ZnO ir jų analizė	27
2.5.1. FTO stiklo valymas	27
2.5.2. FTO substratų padengimas cinko oksido ZnO nanodalelėmis	27
2.5.3. Kadmio sulfido CdS ciklų formavimas ant FTO/ZnO	28
2.5.4. RSDA analizė	29
2.5.5. UV/Vis analizė	32
2.5.6. SEM/EDS analizė.....	35
2.5.7. AJM analizė.....	39
2.5.8. TSV analizė	42
3. Rekomendacijos (Inžinerinė dalis).....	45
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	47
Išvados	52
Literatūros sąrašas	53
1 Moksliniai pasiekimai magistro studijų metu.....	57

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Operacijos reikalingos CdS dangų sudarymui ir reagentų koncentracijos.....	23
2 lentelė. FTO/ZnO/CdS dangos, suformuotos skirtingose temperatūrose, esant skirtingam CdS ciklų skaičiui.....	29
3 lentelė. Analizės metu nustatytų bandinių RSDA verčių lyginimas su ICDD duomenimis.....	32
4 lentelė. FTO/ZnO/CdS dangų draustinės juostos pločio vertės ir šviesos sugerties pradžia, esant skirtingai CdS ciklų formavimo temperatūrai ir ciklų skaičiui	35
5 lentelė. FTO/ZnO/CdS bandinių EDS analizės rezultatai.....	38
6 lentelė. Bandinių paviršiaus morfologiniai parametrai	41
7 lentelė. Bandinių su 40 °C, 60 °C ir 80 °C temperatūrose sudarytais 1, 3 ir 5 CdS ciklais gautų elektrocheminių verčių palyginimas esant 1,0 V potencialo vertei.....	44
8 lentelė. Darbuotojams nemokamai išduodamų asmeninių apsaugos priemonių sąrašas	48
9 lentelė. Naudojamų pavojingų cheminių medžiagų ženklavimas, pavojingumo ir atsargumo frazės, priešgaisrinės priemonės.....	49

Paveikslų sąrašas

1 pav. Kasiterito mineralo kristalinės gardelės struktūra [3]	13
2 pav. FTO stiklo SEM nuotraukos, kuriose naudojamas skirtingas F/Sn santykis: a – 0; b – 0,20; c – 0,35; d – 0,50; e – 0,65; f – 0,85 [4]	14
3 pav. Sfalerito (a) ir viurcitas (b) mineralai [18, 19]	16
4 pav. Cinko oksido nanodalelės.....	17
5 pav. Cinko oksido nanodalelių sintezės metodai	18
6 pav. Polimorfinių CdS būsenų kristalinės gardelės: a – kubinė β -CdS; b – heksagoninė α -CdS [38]	20
7 pav. Paviršiaus modifikavimo metodų skirstymas.....	21
8 pav. Struktūrinė įskiepyto kopolimero struktūra.....	21
9 pav. Principinė ZnO nanodalelių ciklų sudarymo ant FTO stiklo schema	24
10 pav. Reakcijos indo schema: 1 – bandinys; 2 – termometras; 3 – dangtelis; 4 – įtaisas laikantis termometrą; 5 – reakcijos indas; 6 – CdS dangų formavimui naudojamas tirpalas	25
11 pav. Besisukančio padėklo metodu sudarytų ZnO nanodalelių ciklų ant FTO nuotraukos: a – FTO stiklas; b – FTO su 5 formuotais ZnO ciklais; c – FTO su 10 formuotų ZnO ciklų	28
12 pav. FTO ir FTO/ZnO difraktogramos: 1 –FTO stiklas; 2 – FTO su 5 ZnO nanodalelių ciklais; 3 – FTO su 10 ZnO nanodalelių ciklų	30
13 pav. FTO/ZnO/CdS bandinių difraktogramos, skirtingose temperatūrose formuotais CdS ciklais: a) 40 °C; b) 60 °C ir c) 80 °C. Čia: 1 – su vienu CdS ciklu; 2 – su 3 CdS ciklais; 3 – su 5 CdS ciklais	31
14 pav. UV/Vis sugerties spektras: 1 –FTO stiklas; 2 – FTO su 5 ZnO nanodalelių ciklais; 3 – FTO su 10 ZnO nanodalelių ciklų.....	33
15 pav. FTO/ZnO/CdS bandinių UV/Vis spektrai, skirtingose temperatūrose formuotais CdS ciklais: a) 40 °C; b) 60 °C ir c) 80 °C. Čia: 1 – 5 CdS ciklai; 2 – 3 CdS ciklai; 3 – 1 CdS ciklas.....	33
16 pav. FTO/ZnO/CdS bandinių su 5 ciklais CdS UV/Vis spektrai. CdS ciklų sudarymo temperatūra: 1 – 40 °C; 2 – 60 °C; 3 – 80 °C	34
17 pav. FTO/ZnO/CdS su 60 °C temperatūroje sudarytais 5 CdS ciklais apskaičiuota $(\alpha h\nu)^2$ priklausomybė nuo draustinės juostos pločio.....	34
18 pav. FTO ir FTO/ZnO SEM bandinių nuotraukos: a – FTO stiklas; b – FTO su 10 ZnO nanodalelių ciklų	36
19 pav. FTO/ZnO/CdS bandinių SEM nuotraukos, kai CdS ciklai buvo sudaromi 40 °C temperatūroje: a – 1 CdS ciklas; b – 3 CdS ciklai; c – 5 CdS ciklai	36
20 pav. FTO/ZnO/CdS bandinių SEM nuotraukos, kai CdS ciklai buvo sudaromi 60 °C temperatūroje: a – 1 CdS ciklas; b – 3 CdS ciklai; c – 5 CdS ciklai	37
21 pav. FTO/ZnO/CdS bandinių SEM nuotraukos, kai CdS ciklai buvo sudaromi 80 °C temperatūroje: a – 1 CdS ciklas; b – 3 CdS ciklai; c – 5 CdS ciklai	38
22 pav. Topografinės paviršiaus 10 μ m x 10 μ m 2D ir 3D nuotraukos: a –FTO stiklas; b – FTO su 10 padengtų ZnO nanodalelių ciklų.....	39
23 pav. Topografinės paviršiaus 10 μ m x 10 μ m 2D ir 3D nuotraukos esant 5 formuotiems CdS ciklams skirtingose temperatūrose: a – 40 °C; b – 60 °C; c – 80 °C	40
24 pav. Bandinių profilogramos: a –FTO stiklas; b – FTO su 10 padengtų ZnO nanodalelių ciklų 40	40
25 pav. Bandinių su 5 CdS ciklais formuotais skirtingose temperatūrose profilogramos: a – 40 °C; b – 60 °C; c – 80 °C.....	41

26 pav. Bandinio su 40 °C temperatūroje formuotu 1 CdS ciklu: a – voltamperograma gauta veikiant UV spinduliutei ir tamsoje; b – fotosrovės kitimo priklausomybė nuo potencialo	42
27 pav. Bandinio su 40 °C temperatūroje formuotais 3 CdS ciklais: a – voltamperograma gauta veikiant UV spinduliutei ir tamsoje; b – fotosrovės kitimo priklausomybė nuo potencialo	42
28 pav. Bandinio su 40 °C temperatūroje formuotais 5 CdS ciklais: a – voltamperograma gauta veikiant UV spinduliutei ir tamsoje; b – fotosrovės kitimo priklausomybė nuo potencialo	43
29 pav. Fotosrovės kitimo priklausomybė nuo potencialo esant 5 CdS ciklams formuotiems 40 °C, 60 °C ir 80 °C temperatūrose.....	43
30 pav. Principinė technologinė schema	46

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

FTO – skaidrus ir elektrai laidus fluoru legiruotas alavo oksidas;

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė;

UV/Vis – ultravioletinė regimosios šviesos spinduliuotė;

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija;

EDS – rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija;

AJM – atominių jėgų mikroskopija ;

TSV – tiesinio skleidimo voltamperometrija.

Terminai:

Paviršiaus aktyvacija – metodas naudojamas paviršiaus cheminei sudėčiai pakeisti, kada paviršiuje įvedamos naujos cheminės grupės, krūviai, sukuriama fiziniai pokyčiai. Tai vykdoma pašalinant priemaišas, formuojant naują cheminę sandarą, esdinant ir *t.t.*

Alotropinė atmaina – medžiagos savybė pakeisti savo būseną ar formą slėgio ar temperatūros poveikyje.

Polimorfinė atmaina – medžiagos savybė pakeisti savo kristalinės gardelės struktūrą slėgio ar temperatūros poveikyje.

Fluorenai – organinės medžiagos, kurių formulė atitinkamai $(C_6H_4)_2CH_2$.

Anglies nanovamzdeliai – ploni ir lengvi iš anglies atomų suformuoti vamzdeliai, kurie matuojami nanometrais.

Įvadas

Problema ir temos aktualumas. Dažnai tiriant naujus procesus susiduriama su iššūkiu, kad procesams projektuoti naudojamos medžiagos netinkamos arba nėra pakankamai geros. Šios problemos galima išvengti modifikuojant jas – padengiant funkcinėmis medžiagomis. Atliekant tokią operaciją modifikacijos suteikia įvairioms medžiagoms naujų panaudojimo galimybių įvairiose srityse. Keičiant paviršiaus morfologines ir chemines savybes gali būti atliekamas pageidaujamas paviršiaus paruošimas. Dažnai ši operacija yra paviršiaus elektrinių savybių gerinimas. Nors ši mokslo šaka nėra nauja, egzistuoja nuo XX a., net ir šiais laikais apstu naujų technologijų, kurios įgalina pasiekti vis didesnę paviršiaus elektrinį laidumą [1].

Skaidrūs ir elektrai laidūs fluoru legiruoti alavo oksido (*sutr.* FTO) stiklo substratai patrauklūs savo elektrinėmis savybėmis. Ant šio puslaidininkio dažniausiai sudaromi cinko oksido (*sutr.* ZnO) ar jo nanodalelių ciklai. Pats ZnO pradėtas plačiai tyrinėti kai buvo atrastas jo pritaikomumas elektronikos srityje. Naudojant šią medžiagą galima pagaminti permatomus elektrodus, kurie naudojami saulės modulių gamyboje. Medžiagų moksle ši medžiaga yra klasifikuojama kaip puslaidininkis. Dėl savo didelio paviršiaus ir tūrio santykio dydžio ZnO nanodalelės padidina fotogeneruojamų krūvininkų kiekį, tad dažnai yra pritaikomos dangų sudarymui.

Kadmio sulfidas (*sutr.* CdS) yra medžiaga, kuri pasižymi puslaidininkio savybėmis ir yra klasifikuojama, kaip n-tipo puslaidininkis. Ši medžiaga, priklausomai nuo dalelių dydžio ir temperatūros, gali pasižymėti skirtingomis elektrinėmis savybėmis. Todėl šiame darbe nuspręsta suformuoti CdS ciklus ant FTO stiklo skirtingose temperatūrose esant skirtingam CdS ciklų skaičiui cheminio nusodinimo iš tirpalų metodu ir atlikti gautų dangų savybių tyrimus.

Darbo tikslas. Suformuoti ZnO nanodalelių ciklus ant FTO stiklo besisukančio padėklo metodu ir sudaryti CdS ciklus ant FTO/ZnO cheminio nusodinimo iš tirpalų metodu ir atlikti gautų dangų paviršiaus savybių tyrimus, naudojant šiuos metodus: RSDA, UV/Vis, SEM, EDS, AJM, TSV.

Darbo uždaviniai:

1. ant FTO stiklo besisukančio padėklo metodu suformuoti ZnO nanodalelių ciklus ir parinkti tinkamą jų skaičių;
2. nustatyti optimalias sąlygas CdS dangų sudarymo ant FTO/ZnO cheminio nusodinimo iš tirpalų metodu;
3. ištirti dangų savybes naudojant šiuos tyrimų metodus: rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę (RSDA), ultravioletinės spinduliuotės su matomais šviesos ir gretimų šviesos bangų ilgiais analizę (UV/Vis), atominių jėgų mikroskopiją (AJM), skenuojančiąją elektroninę mikroskopiją (SEM), elementinę sudėtį (EDS) ir fotoelektrinį laidumą (TSV).

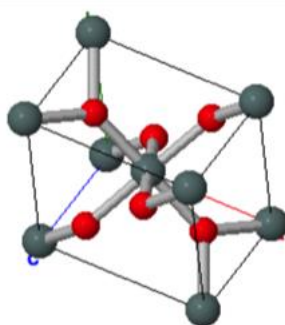
Temos naujumas. Besisukančio padėklo metodu sudaroma dešimt ZnO nanodalelių ciklų ant FTO stiklo. CdS ciklai formuojami ant FTO/ZnO. Ši operacija kartojama trijose skirtingose temperatūrose (40 °C, 60 °C ir 80 °C) esant skirtingam ciklų skaičiui (1, 3 ir 5). Darbe ištirta temperatūros įtaka formuojamų CdS ciklų homogeniškumui esant skirtingam sudaromų ciklų skaičiui naudojant cheminio nusodinimo iš tirpalų metodą.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Skaidrus ir elektrai laidus fluoru legiruotas alavo oksidas (FTO)

Alavo oksidas (TO) yra pirmasis permatomas puslaidininkis, kurio gamybos tendencijos sparčiai augo. Susidomėjimas alavo oksidu atsirado, kai buvo pradėta plačiai jį naudoti dujų jutiklių ir matavimo prietaisų gamybose. Ši medžiaga yra kieta ir stabili, todėl gali būti naudojama laidininkų, kaitinimo prietaisų, adsorbentų gamybose [2].

Alavo oksido (SnO_2) grynas mineralas vadinamas kasiteritu. Kristalinė šio kristalo forma yra tetragoninė (žr. 1 paveikslą) [3].



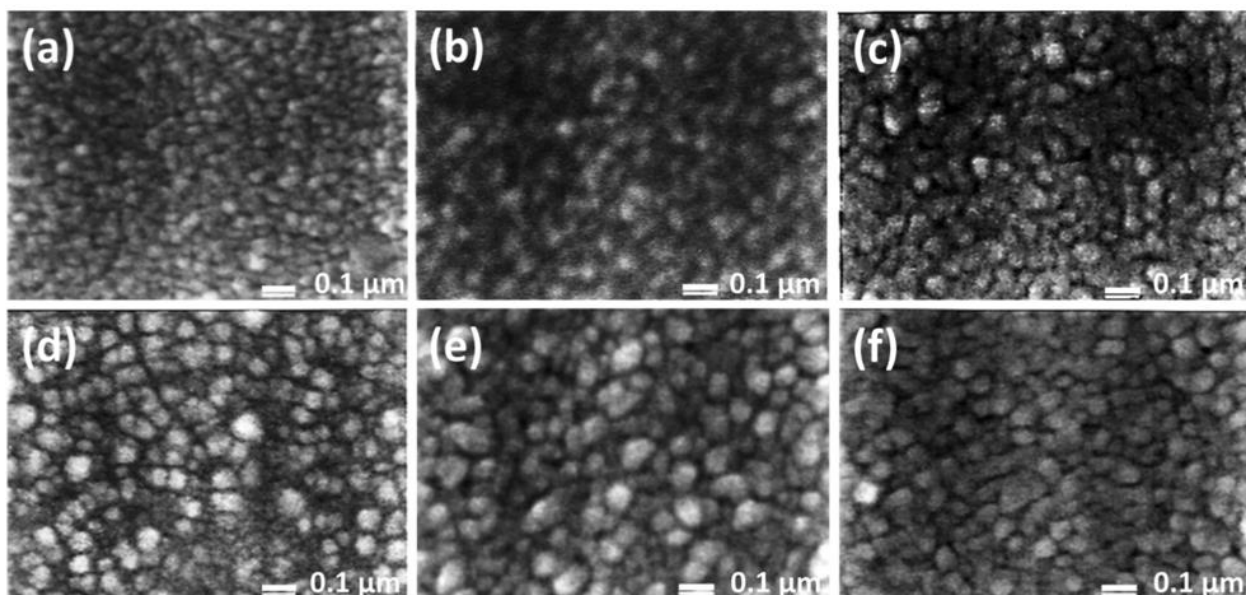
1 pav. Kasiterito mineralo kristalinės gardelės struktūra [3]

Šio mineralo spalva gali būti įvairi: juoda, geltona, ruda, raudona arba balta, priklausomai nuo minerale esančių priemaišų. Mineralo kristalai turi metalinį atspindį. Kietumas pagal Moso skalę lygus 6–7. Atsparumas mechaniniam poveikiui nėra didelis dėl didelio šio mineralo trapumo [3].

Skaidrus ir elektrai laidus fluoru legiruotas alavo oksidas (*sutr.* FTO) formuojamas ant įkaitintų stiklo substratų purškiamosios pirolizės, zolių-gelių, reaktyvaus garavimo ir kt. metodais. Purškiamosios pirolizės metodas yra paprastas ir efektyvus, todėl dažniausiai jis ir yra naudojamas norint gauti kokybiškas FTO dangas [2].

Šių substratų tiesioginio šuolio draustinės vertės yra įvairios: gali kisti nuo 3,2 eV iki 4,6 eV. Optinio pralaidumo vertė siekia 90 %, elektrinė varžos vertė ne didesnė nei $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [4].

Polikristalinio alavo oksido veikimas paremtas deguonies sugėrimu sulaikant elektronus ant paviršiaus ir sukuriant barjerą aplink šią dangą. Tačiau, kada egzistuoja deguonies trūkumas atsirandantis ant paviršiaus, danga tampa n-tipo puslaidininkiu. Šis reiškinys paaiškinamas jonizacinio lygmens sumažėjimu. Kiti faktoriai, lemiantys FTO stiklo laidumą yra priemaišos, alavo oksido dalelių dydis (esant mažesnėms dalelėms – pasiekiamas geresnis jautrumas dujų jutikliuose), fluoro ir alavo santykinis kiekis (*sutr.* F/Sn) esantis ant substratų paviršiaus ir kt. (skirtumas matomas 2 paveiksle pateiktose SEM topografinėse nuotraukose) [2, 4].



2 pav. FTO stiklo SEM nuotraukos, kuriose naudojamas skirtingas F/Sn santykis: a – 0; b – 0,20; c – 0,35; d – 0,50; e – 0,65; f – 0,85 [4]

2 paveiksle matomose nuotraukose pateikti FTO stiklo substratai su skirtingu F/Sn santykiu. Visose gautose dangose dalelių dydis yra mažesnis negu 100 nm, kas reiškia jog ant dangos sudarytos struktūros yra nanodalelių dydžio. Didžiausias nanodalelių dydis gaunamas, kai F/Sn santykis lygus 0,65. Tankiausia, turinti mažiausių struktūrinių elementų ir be daug mikroskopinių įtrūkimų gaunama danga, kai F/Sn santykis 0,5. Esant šiam santykiui taip pat pasiekama geresnė elektronų pernaša esanti ant dangos paviršiaus dėl krūvininkų išsibarstymo.

Legiravimas fluoru taikomas skaidrių puslaidininkių ciklą gamyboje (pvz., ZnO, SnO₂, CdS, CdO). Šis procesas pagerina paviršiaus optines ir elektrines savybes [5]. Legiruojant Fluoru yra padidinama laisvų krūvio nešėjų koncentracija, nes sudaromi laisvieji nešikliai. Taip pat yra pagerinamas puslaidininkio stabilumas, nes dėl sudaromo paviršiaus pasyvavimo atsiranda deguonies trūkumas ir laisvasis deguonis esantis ant dangos paviršiaus yra surišamas [6].

1.2. Nanodalelės

Nanodalelių chemijos mokslo sritis yra pakankamai nauja, atsiradusi prieš apytiksliai 30 metų. Pačios nanodalelės gamtoje dulkių ir dūmų pavidalu egzistavo anksčiau. Senais laikais jos buvo naudojamos pigmentų, konstrukcinių medžiagų, spalvinto stiklo gamyboje. Nanodalelių chemija buvo pradėta plačiai plėtoti XX a. pabaigoje, kai buvo atrasti elektroniniai mikroskopai. Juos naudodami mokslininkai galėjo išanalizuoti ir charakterizuoti įvairius mikroskopu matomus objektus [7].

Nanodalelės pasižymi savo mažu dalelių dydžiu, kuris apibūdinamas sisteminio ilgio vieneto, metro, dešimtaine trupmena – nanometru (*sutr.* nm). Nanodalelių apibūdinimui naudojamos sąvokos įvairiose mokslo ir tyrimų srityse gali skirtis, tačiau dažniausiai jos apibūdinamos, kaip dalelės, kurių dydis ne didesnis kaip 1–100 nm ir kurių fizikinės savybės pakistų, jei medžiaga būtų didesnė negu nanometrų dydžio [8].

Visos kieto pavidalo cheminės medžiagos pasižymi atomais ir molekulėmis. Kai jos yra sumažinamos, atomai ir molekulės pasižymi skirtingomis savybėmis negu medžiagos, iš kurios

suformuotos mažesnės dalelės, kietoji būseną. Šį reiškinį galima paaiškinti atomų arba molekulių ryšio būsenos pakitimu – dalelių paviršiaus aktyvavimu. Aktyvios dalelės greičiau ir geriau susijungia su reaguojančia medžiaga [8].

Iš metalų sudarytų nanodalelių savybės dažniausiai apibūdinamos nanodalelių dydžiu, sudėtimi, kristališkumu ir morfologija. Sumažinus daleles iki nanometrų dydžio, pagerinamos medžiagos cheminės, mechaninės, struktūrinės, morfologinės ir optinės savybės [9].

Pagal kilmę gali būti natūralios arba sintetinės. Natūralios nanodalelės aptinkamos atmosferoje, dirvožemyje, vandenynuose ir organizmuose. Sintetinės nanodalelės naudojamos kosmetikoje, optikoje, medicinoje, aplinkosaugoje, tranzistoriuose. Paprastai nanodalelės gaminamos iš metalo oksidų, keramikos, metalo, polimerų, silicio. Nanodalelės organizmuose nesukelia imuninės reakcijos, atsparios fermentų poveikiui, pasižymi dideliu paviršiaus plotu, palyginti su jų esamu mažu dydžiu, todėl esant mažai jų koncentracijai pasižymi antibakteriniu aktyvumu.

Atsižvelgiant į medžiagų chemines ir fizikines savybes, nanodalelės skirstomos į šias kategorijas:

1. *Anglies pagrindo nanodalelės* – skirstomos į dvi plačias grupes: fluorenus ir anglies nanovamzdelius. Fluorenuose egzistuoja globuliniai tuštumos narveliai sudaryti iš įvairių alotropinės anglies atmainų. Jos turi savitas penkiakampes ir šešiakampes anglies molekulių išsidėstymo formas. Anglies nanovamzdeliai vamzdinės formos, kurio išorės skersmuo ne didesnis, kaip 1–2 nm. Šie vamzdeliai gali būti vieno arba kelių sluoksnių, patrauklios savo fizikinėmis, cheminėmis, mechaninėmis, terminėmis savybėmis. Naudojant anglies pagrindo nanodaleles polimerų gamyboje kaip užpildus, yra pagerinamos jų elektrinės savybės. Pramonėje naudojami toksiškų dujų adsorbicijai, užpildų gamyboje [10, 11].
2. *Metalinės nanodalelės* – gaminamos iš metalų pirmtakių, sintetinės laboratorijose. Jos sudarytos iš metalinio branduolio kurio išorė padengta metalo oksidu arba neorganinės kilmės metalu. Šios nanodalelės pasižymi lokalizuotu paviršiaus plazminiu rezonansu, tad turi unikalias optoelektrines savybes. Svarbu paminėti, kad šios nanodalelės yra labai kenksmingos žmogaus organizmui, tad dirbti su jomis galima tik esant užtikrintoms darbuotojų saugos ir sveikatos sąlygoms. Dėl šių savybių plačiai naudojamos įvairiose tyrimų srityse – dažniausiai sudarant dangas ant įvairių medžiagų paviršiaus (pvz., esant aukso nanodalelių sluoksniui ant įvairių paviršių pagerinamos gaunamų SEM nuotraukų kokybės) [10, 12].
3. *Keraminės nanodalelės* – nemetalinės kietos medžiagos, kurios sintetinės jas apdorojant aukštoje ir žemose temperatūrose. Jos sudarytos daugiausiai iš oksidų, karbidų, metalų karbonatų (pvz., Ca, Ti, Si ir kt.), randamos amorfinėse, polikristališkose, tankiose, poringose ar tuščiavidurėse plėvelėse. Šios nanodalelės naudojamos dažų katalizėje, fotokatalizėje, fotodegeneracijoje ir vaizdavimo programose. Šiais laikais daug tyrimų vykdoma keramikines nanodaleles pritaikant biomedicinoje [10, 13].
4. *Puslaidininkių nanodalelės* – pasižymi savybėmis, kurios būdingos metalams ir nemetalams, pasižymi plačiomis tiesioginio šuolio draustinės juostos vertėmis. Priklausomai nuo puslaidininkių nanodalelių formos ir dydžio fiksuojamos skirtingos savybės. Gamyboje plačiai naudojamos fotokatalizei, elektroninių prietaisų gamyboje [10, 14].
5. *Polimerų nanodalelės* – jos dažniausiai yra organinės kilmės, pasižymintios nanosferų ir nanokapsulių forma. Kai kurios nanodalelės gaminamos iš π -konjugotų polimerinių grandinių gaminant puslaidininkių savybėmis pasižymintias polimerines nanodaleles. Dažniausiai šios

nanodalelės pritaikomos nanomedicinos srityje dėl savo biologinio pritaikomumo gyvuose organizmuose [10, 15].

6. *Lipidų nanodalelės* – šios nanodalelės dažniausiai naudojamos biomedicinoje. Kaip ir polimerinės nanodalelės, lipidų nanodalelės sudarytos iš kieto branduolio ir matricoje turi tirpiai lipofilines molekules. Lipidų nanotechnologija yra specifinė mokslo sritis, kurioje tiriami vaisto-nešėjo pristatymo metodai ir RNR išskyrimai gydant vėžio sukeltas ligas [10, 16].

1.2.1. Cinko oksido nanodalelės

Cinkas nuo senovės laikų naudojamas žalvario gamyboje. Žalvaris, tai vario lydinys, kurio svarbiausias legiruojantysis elementas yra cinkas. Šiais laikais cinkas yra ketvirtoje vietoje tarp dažniausiai naudojamų metalų žemėje (po geležies, aliuminio ir vario). Jo per metus išgaunama apytiksliai 10 milijonų tonų. Mineralai, iš kurių yra išgaunamas cinkas, yra sfaleritas ir viurcitas. Abiejų šių mineralų cheminė formulė yra ZnS, kuris pasižymi geltona spalva, tačiau viurcitas egzistuoja geležies priemaišų, kurios nuspalvina jį rausvai [17]. Šių mineralų nuotraukos pateiktos 3 paveiksle.



a



b

3 pav. Sfalerito (a) ir viurcitas (b) mineralai [18, 19]

Pastaruosiu metu pradėtas intensyvus cinko oksido (*sutr.* ZnO) tyrinėjimas, dėl šios medžiagos pritaikomumo ultravioletinę šviesą skleidžiančių puslaidininkinių diodų ir jutiklių gamybose. Dėl deguonies atomo mažo joninio spindulio ir dėl trumpo energetinio lygmenio esančio tarp cinko ir deguonies atomų medžiagoje, jo lydymosi temperatūra yra labai aukšta – 1900 °C. Taip pat dėl didelio elektrinio neigiamumo tarp cinko ir deguonies aukštoje temperatūroje cheminės reakcijos su kitomis medžiagomis vyksta lengvai [20].

Cinko oksidas priklauso II^b–VI puslaidininkinių klasei. Šios medžiagos tiesioginio šuolio draustinės juostos pločio vertė E_g lygi 3,37 eV. Kaip ir kiti šiai klasei priklausantys puslaidininkiniai (*pvz.*, Cd, Hg, O, S, Se) ir jų sudarytos cheminės medžiagos pasižymi keturkampe kristalų struktūra [21].

Norint plėtoti cinko oksido pritaikymo technologijas reikia pigios ir lengvai išgaunamos žaliavos. Paprasčiausias cinko oksido išgavimas vykdomas iš garų fazės gaunamos cinko distiliacijos metu. Toks procesas vadinamas „sausuoju“. Naudojant šiuos suskirstytus distiliavimo garus, gaunami ypač

gryni cinko oksido milteliai. Kiti cinko oksido gamybos metodai yra solvoterminis, epitaksinis ir kt. [21]. Nors ir gamtoje cinko oksidas yra pakankamai paplitęs, jis dažniausiai gaminamas laboratorijose sintezės metu [22].

Cinko oksidas pritaikomas panaudojant jį kaip vulkanizatorių keramikos srityje, chemijos pramonėje, gyvūnų maiste, dažuose ir elektroninių prietaisų gamyboje. Labai dažnai sutinkamas kosmetikos produktuose. Kada cinko paviršius yra oksiduojamas, jis taip pat sudaro antibakterinį sluoksnį. Šis antibakterinis sluoksnis namų stogų dangos gamyboje, kuri stabdo augalijos veisimąsi [20].

ZnO nanodalelės yra netirpūs vandenyje, bet tirpūs rūgštyse ir šarmuose baltos spalvos milteliai (žr. 4 paveikslą).



4 pav. Cinko oksido nanodalelės

Cinko oksido ZnO nanodalelės pasižymi plačia tiesioginio šuolio draustinės juostos verte, net 3,37 eV, todėl yra plačiai naudojamos elektronikos srityje, gaminant permatomus elektronikos prietaisus ir pigmentus [23].

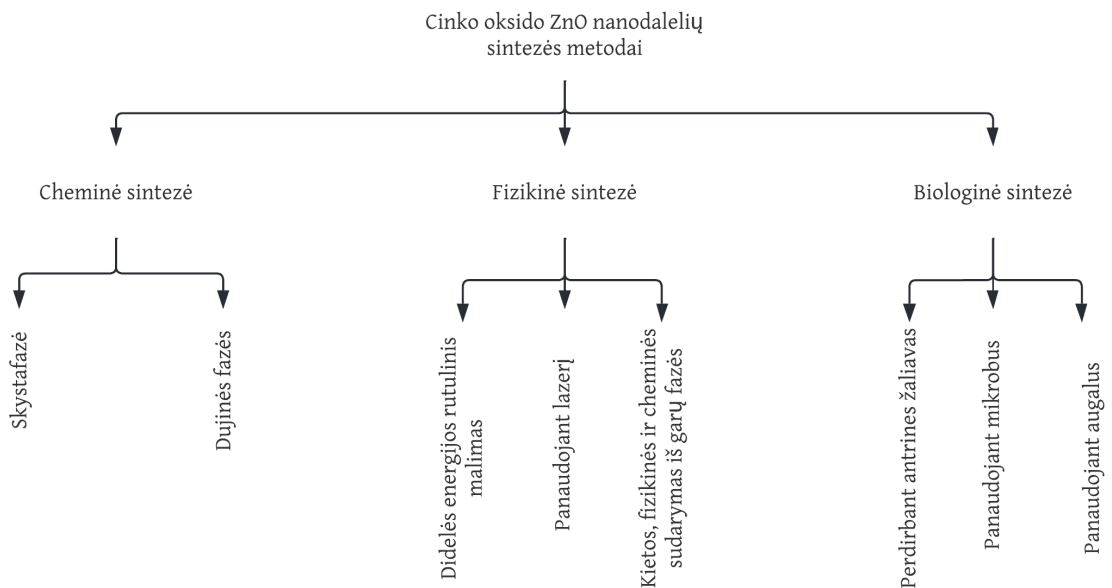
ZnO nanodalelės turi sau būdingas optines savybes, kurias plačiai tyrinėjamos dėl jų pritaikomumo prietaisų naudojančių fotonus gamybai. Dažniausiai šioms dalelėms atliekami fotoluminescencijos matavimų tyrimai. ZnO nanodalelės taip pat pasižymi antibakterinėmis savybėmis prieš patogeninius mikroorganizmus. Ši antibakterinė savybė gali būti paaiškinta aktyvaus deguonies generavimu, kuris susidaro iš mažų šio metalo oksidų dalelių. Šis mechanizmas apima tiesioginę sąveiką tarp ZnO nanodalelių ir ląstelių paviršiaus, kurios lemia membranos pralaidumą – nanodalelės patenka į baterijų ląsteles ir generuojant aktyvų deguonį sukelia oksidacinį išorinio sluoksnio stresą, dėl kurio sustoja ląstelių augimo procesas ir joms galiausiai sunykstant [24].

Kada medžiagos paviršius padengiamas ZnO nanodalelių sluoksniu, pagerėja elektronų pernaša, kuri yra palanki geresniam elektronų transportavimui. Šis reiškinys paaiškinamas cinko oksido nanostruktūrų esančių ant puslaidininkių paviršiaus poveikiu, nes jos turi didelį paviršiaus ploto ir tūrio santykį ir tokiu būdu yra padidinamas fotogeneruojamų krūvininkų kiekis [25].

ZnO nanodalelių gamybos metodai pateikti ir aprašyti 1.3 skyriuje.

1.3. Cinko oksido ZnO nanodalelių sintezės metodai

Cinko oksido ZnO nanodalelių sintezės metodai skirstomi į cheminį, fizikinį ir biologinį. Kiekvieno metodo sintezės būdai pateikti 5 paveiksle.



5 pav. Cinko oksido nanodalelių sintezės metodai

Skystafazė sintezė – naudojant šį metodą cinko oksido nanodalelės gaunamos esant reduktoriui (dažniausiai neorganinės kilmės šarmui) ir cinko druskai. Priklausomai nuo reikalingų sintezės metu gaminamų nanodalelių morfologinių savybių gautos nuosėdos plaunamos ir kalkinamos. Reikiamas nanodalelių dydis gaunamas keičiant reakcijos sąlygas [26, 27]. Skystafazės sintezės metodai skirstomi į: zolių-gelių, solvolerminių ir hidroterminių:

1. Zolių-gelių – naudojant šį metodą ir remiantis koloidinės chemijos dėsniais sudaromas koloidinis tirpalas su skystoje fazėje disperguotomis kietosiomis dalelėmis. Tokiu būdu gaunamos cinko oksido nanodalelės yra kelių šimtų nanometrų dydžio. Iš koloidinio tirpalo geliai formuojami polimerizacijos arba poliesterizacijos metodais kuriuos seka faziniai virsmai ir Ostvaldo brendimas. Cinko oksido nanodalelės gaunamos kaitinant 8000 °C temperatūroje. Šiuo metodu gaunamos nanodalelės yra vienodo dydžio [26].
2. Solvolerminis ir hidroterminis – šių metodų metu pradinės medžiagos ištirpinamos karštuose tirpikliuose arba vandenyje sudarant didelį slėgį. Šių metodų metu sintetinės įvairios cinko oksido nanostruktūros: nanovamzdeliai, nanodalelės, sferos ir kt. Šio metodo privalumas yra gaunamų cinko oksido nanodalelių termodinaminis stabilumas [26].

Dujų fazės sintezė – šio metodo metu cinko oksido nanodalelės gaunamos iš dujinės fazės. Naudojant šį metodą kontroliuojant reakcijos sąlygas gaunamos skirtingo dydžio nanodalelės. Dujų fazės cinko oksido nanodalelių gamybos metodai skirstomi į purškiamosios pirolizės ir inertinių dujų kondensavimą:

1. Purškiamoji pirolizė – naudojant šį metodą kaitinant cinko druskas yra gaunami aerozolio lašai. Gauti lašeliai išsklaidomi dujose juos dehidratuojant. Galutinės cinko oksido nanodalelės gaunamos dehidratuotus ir kietus aerozolio lašelius skaidant ir kaitinant [26].
2. Inertinių dujų kondensavimas – šis metodas aprašo fizikinį ir cheminį garų nusodinimo būdus. Nanodalelių išgavimo metodai pagrįsti cinko garinimu naudojant varžą turinčius kaitinimo

šaltinius, lazerio spindulius, radijo dažnius. Vienas pagrindinių šių metodų trūkumų yra gaunamų cinko oksido nanodalelių aglomeracija ir koalescencija [26].

Didelės energijos rutulinis malūnas – šiame metode naudojami rutuliniai malūnai su magnetais, kurie panaudodami magnetinę traukos ir mechaninę energijas smulkina kietąsias chemines medžiagas. Gaunamų nanodalelių dydis gali būti kontroliuojamas keičiant rutulinio malūno malimo greitį ir magneto poziciją. Naudojant šį metodą galima išgauti ir kitų įvairių oksidų, nitridų, hidridų ir karbidų nanodaleles [28]. Šio gamybos metodo metu gaunamos 2–20 nm dydžio nanodalelės [29].

Panaudojant lazerį – šis fizikinis metodas išsiskiria sudaromų nanodalelių sudėtinga stechiometrija, panašiu sudaromų nanodalelių dydžiu ir galimybe kontroliuoti gamybos metu susidarantį priemaišų kiekį, defektus. Metode nanodalelės gali būti išgaunamos iš kietų ir skystų medžiagų [30].

Kietas, fizikinis ir cheminis sudarymas iš garų fazės – dažniausiai naudojami metodai cinko oksido ZnO nanodalelių gamybai. Naudojant šiuos metodus dažniausiai naudojamas Zn arba ZnO šaltinis reakcijai su deguonimi O₂. Vienas iš svarbiausių šių metodų privalumų yra tai, jog nereikia naudoti jokio katalizatoriaus gamybos metu. Keičiant temperatūras ir Zn arba ZnO kiekį deguonies O₂ poveikyje gaunamos skirtingų morfologinių savybių nanodalelės [31].

Perdirbant antrines žaliavas – šiuo biologiniu gamybos metodu cinko oksido ZnO nanodalelės išgaunamos kaip reduktorių panaudojant įvairias grybelines kultūras, datules ir gyvūnų išmatas. Šiuo būdų gaminamos nanodalelės yra mažesnės kainos, ekologiškos ir pagamintos nenaudojant jokių kenksmingų reagentų [32].

Panaudojant mikrobus – šiuo metodu cinko oksido ZnO nanodalelių gamyba vykdoma naudojant grybelius iš įvairių biologinės kilmės šaltinių: grybelių, mielių, bakterijų. Biologinė cinko oksido ZnO nanodalelių sintezė yra patraukli dėl galimybės atkurti mikrobus ir juos panaudoti daug kartų iš eilės. Vienintelis šios gamybos minusas yra tai, jog šių nanodalelių sintezė yra brangi ir užtrunka ilgą laiką tarpą [33].

Panaudojant augalus – šio cinko oksido ZnO nanodalelių gamybos metodo esmė yra jų gaminimas kaip reduktorių panaudojant ant augalų esančias aktyvias medžiagas – metabolitus. Kaip ir kiti biologinės cinko oksidų ZnO nanodalelių gamybos metodai šis yra saugus, ekologiškas ir nereikalauja jokių kenksmingų reagentų nanodalelių sintezėje [34, 35].

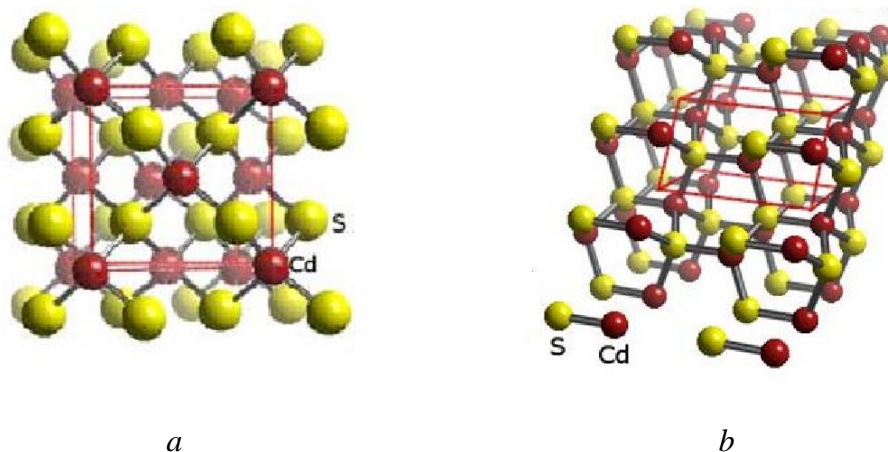
1.4. Kadmio ir kadmio sulfidai

Kadmio yra minkštas, sidabrinio blizgesio mėlynos spalvos metalas. Dažniausiai randamas skalūnuose, magminėse uolienose, smiltainiuose, kalkakmenuose, ežeruose, jūros nuosėdose, sutinkamas lokalizuotas didelės koncentracijos cinko mineralų priemaišose, iš kurių yra išgaunama kol kas reikalinga šios medžiagos paklausa [36]. Šiais laikais daugiausiai kadmio sunaudojama įkraunamų baterijų, dažų gamybose [17].

Kadmio žmogui ir kitiems gyvūnams yra nuodingas, nes suardo organizme esančias ląsteles. Kadmio cheminės savybės panašios į cinko, tačiau vienintelis skirtumas tarp šių elementų yra žymiai didesnis kadmio dalelės dydis [17].

Pagrindinės kadmio sulfidų (*sutr.* CdS) polimorfinės kristalinės gardelės sistemos būsenos yra kubinė žemos temperatūros β -CdS ir heksagoninė aukštos temperatūros α -CdS (žr. 6 pav.). Veikiant dideliu

slėgiui ($>2,7$ GPa) heksagoninė kristalo gardelės struktūra persiformuoja į kubinę. Esant kubinei kristalinės gardelės sistemai kadmio sulfidas pasižymi puslaidininkio savybėmis [37].



6 pav. Polimorfinių CdS būsenų kristalinės gardelės: a – kubinė β -CdS; b – heksagoninė α -CdS [38]

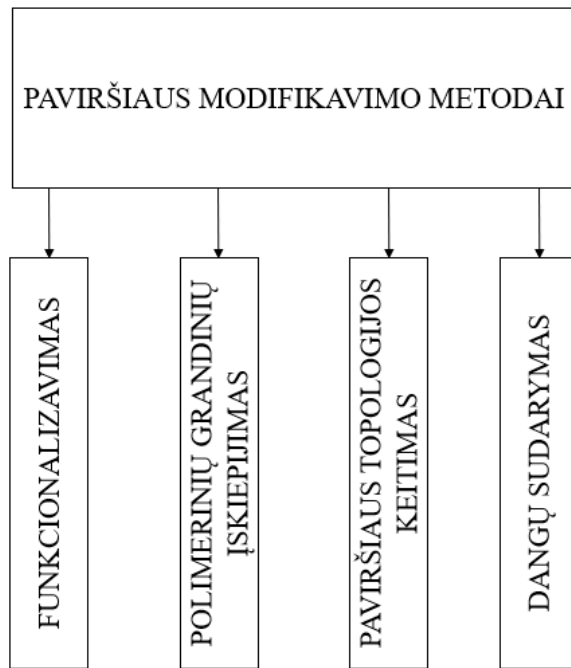
Kubinė ir heksagoninė CdS kristalinės gardelės sistemos būsenos egzistuoja bet kurioje gamtinės kilmės žaliavoje.

Kadmio sulfidas yra n-tipo puslaidininkis, tad kietoje formoje pasižymi puslaidininkinio savybėmis. Šios cheminės medžiagos draustinės juostos šuolio vertė priklauso nuo temperatūros, ši vertė kinta nuo 2,58 eV iki 2,49 eV, pakėlus temperatūrą atitinkamai nuo 0 K iki 300 K [37].

Kadmio sulfidai gali būti išgaunami iš vandeninių Cd (II) tirpalų su polifosfatiniais stabilizatoriais ir sieros šaltiniu. Esant 10,3 pH vertei ir vykstant reakcijai tarp natrio sulfido Na_2S ir Cd (II) gaunamos CdS nanodalelės, kurių dydis atitinkamai 1–10 nm. Verta paminėti, kad jų dydis gali būti kontroliuojamas keičiant reagentų koncentracijas ir reakcijos trukmę [17].

1.5. Dangų sudarymo metodai

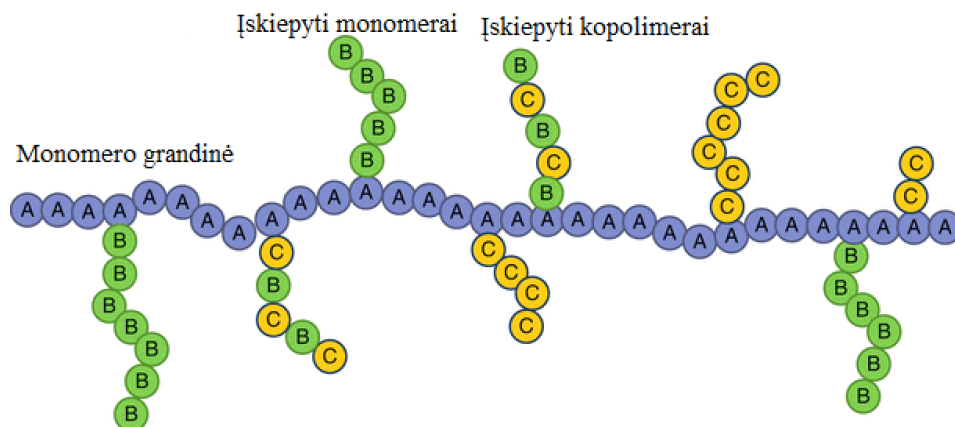
Dangos substratų paviršiuose gali būti sudaromos įvairiais būdais. Dažniausiai šie būdai skiriasi savo fizikinėmis, cheminėmis savybėmis, realizavimo būdais ir naudojama technika. Paviršiaus modifikavimo metodų skirstymas pateiktas 7 paveiksle.



7 pav. Paviršiaus modifikavimo metodų skirstymas

Atliekant substratų paviršiaus funkcionalizavimą naujos funkcinės grupės yra įvedamos į medžiagos paviršių. Šios grupės gali būti skirtis savo prigimtimi: kovalentinės, nekovalentinės, ir biomolekulinės [39].

Polimerinių grupių įskiepijimas vykdomas dvejais skirtingais būdais: cheminiu, naudojant didelės energijos spinduliuotę, oksidatorius, plazmą [40]. Šio metodo metu prie monomerinės grandinės prijungiamos viena ar kelios naujos polimerinės grandinės. Struktūrinė įskiepyto kopolimero struktūra matoma 8 paveiksle.



8 pav. Struktūrinė įskiepyto kopolimero struktūra

Topologinis paviršiaus modifikavimas vykdomas sudarant trimačius mikronų dydžio elementus, kurie geba kontroliuoti paviršiaus sąveiką su jį supančia aplinka ir suteikti jam naujų funkcinių savybių. Šio tipo paviršiaus modifikavimas atliekamas įvairiais metodais: litografijos, elektroninio verpimo, liejimo ir kt. [41].

Dangų sudarymo ant substratų paviršiaus būdas yra universalesnis, nes šio metodo metu substratų paviršiuje formuojamas plonas kitos medžiagos sluoksnis. Dangų sudarymo metodas yra lengvas ir gali būti plačiai pritaikomas įvairiose srityse [42].

Cheminio nusodinimo metodas yra dangų sudarymo technika, kurią pritaikant galima gauti kokybiškas dangas ant įvairių medžiagų paviršių. Šios dangos gali būti neorganinės kilmės ir nemetalinės plėvelės sudarytos ant įvairių substratų panardinant juos į vandeninius reakcijos tirpalus. Dangų sintezė gali būti vykdoma plačiame temperatūrų intervale (nuo kambario iki 100 °C). Keičiant temperatūrą, pH vertę, tirpalų koncentracijas ir trukmę yra išgaunamos kietafazės dangos ant substratų, kurių dažniausiai nereikia papildomai kaitinti [43].

Cheminio nusodinimo veikimo principas panašus į nusodinimo reakcijų ir yra pagrįstas medžiagų tirpimu. Temperatūroje, kurioje vykdomas cheminis nusodinimas iš tirpalų, medžiagos jonai pasiekia tirpumo konstantą K_{tirp} nusėda ant substrato paviršiaus. Jei tirpstant cheminė medžiaga nepasiekia tirpumo konstantos K_{tirp} , susidariusios nuosėdos tirpale ištirpsta ir jokia danga nėra sudaroma ant substrato paviršiaus [44].

Nusodinant metalų chalkogenidų ciklus naudojant cheminį nusodinimą iš tirpalų svarbu turėti metalą ant kurio sudaroma danga M^{n+} , chalkogenido šaltinį X (X gali būti S, Se, Te) ir kompleksadarij. Metalų chalkogenidų ciklai sudaromi 4 etapais:

1. Pusiausvirošios homogeninės sistemos sudarymas tirpale;
2. Kompleksadario sudarymas ir disociacija tirpale $[ML_i]^{n+ik}$ (L – ligandas; n – metalo oksidacijos laipsnis; i – ligandų kiekis; k – ligando krūvis);
3. Chalkogenido hidrolizė;
4. Metalo chalkogenido susiformavimas.

Cheminio nusodinimo metodu sudarant CdS dangas vykdomos reakcijos tarp kadmio ir sieros jonų šarminėje terpėje (pH>7). Šiuo metodu sudarant dangas, jos gaunamos su nedideliu defektų kiekiu ir panašia morfologija. Naudojant šį metodą CdS dangų sudarymui ant įvairių substratų paviršiaus gaunamos medžiagos su puikiomis elektrinėmis ir optinėmis savybėmis. Verta paminėti, kad šį dangų nusodinimo metodą galima lengvai vykdyti, nes jis yra didelių kaštų nereikalaujantis metodas. Nusodinimas kontroliuojamas cheminių reakcijų kinetikos dėsniais iš amonio tirpalų su kadmio druskomis [45].

2. Tiriamoji dalis

2.1. Naudotos medžiagos

1. FTO stiklas – TEC 10, „Ossila“, Didžioji Britanija;
2. Azoto rūgštis HNO_3 , 70 %, a.g., „Sigma-Aldrich“, Vokietija;
3. Acetonas $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, a.g., „Sigma-Aldrich“, Vokietija;
4. Etanolis $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96 %, a.g., „MV GROUP Production“, Lietuva;
5. Cinko oksido ZnO nanodalelės, a.g., „Sigma-Aldrich“, Vokietija;
6. Kadmio chloridas $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, a.g., „Eurochemicals“, Lietuva;
7. Tiokarbamidas $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, a.g., „Sigma-Aldrich“, Vokietija;
8. Amoniakinis vanduo $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a.g., „Sigma-Aldrich“, Vokietija;
9. Amonio chloridas NH_4Cl , a.g., „Sigma-Aldrich“, Vokietija;
10. Natrio tiosulfatas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a.g., „ReaChem“, Rusija.

2.2. FTO/ZnO/CdS dangų sudarymas

FTO/ZnO/CdS dangų sudarymui naudotos medžiagos ir jų tirpalai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Operacijos reikalingos CdS dangų sudarymui ir reagentų koncentracijos

FTO stiklo valymas		
Valymo reagentas	Koncentracija mol/l	
HNO_3	0,1	
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	–	
Distiliuotas H_2O	–	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	16,4	
ZnO nanodalelių suspensija		
Cheminė medžiaga	Masė, g	Tūris, ml
ZnO nanodalelės	0,4	–
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	–	20
CdS ciklą sudarymas		
Reagentas	Koncentracija, mol/l	
$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	0,002	
$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	0,150	
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,400	
NH_4Cl	0,020	

FTO/ZnO/CdS dangų sudarymui naudoti tirpalai buvo gaminami naudojant „analiziškai grynus“ (*sutr.* a.g.) reagentus ir distiliuotą vandenį.

2.2.1. Tirpalų paruošimas

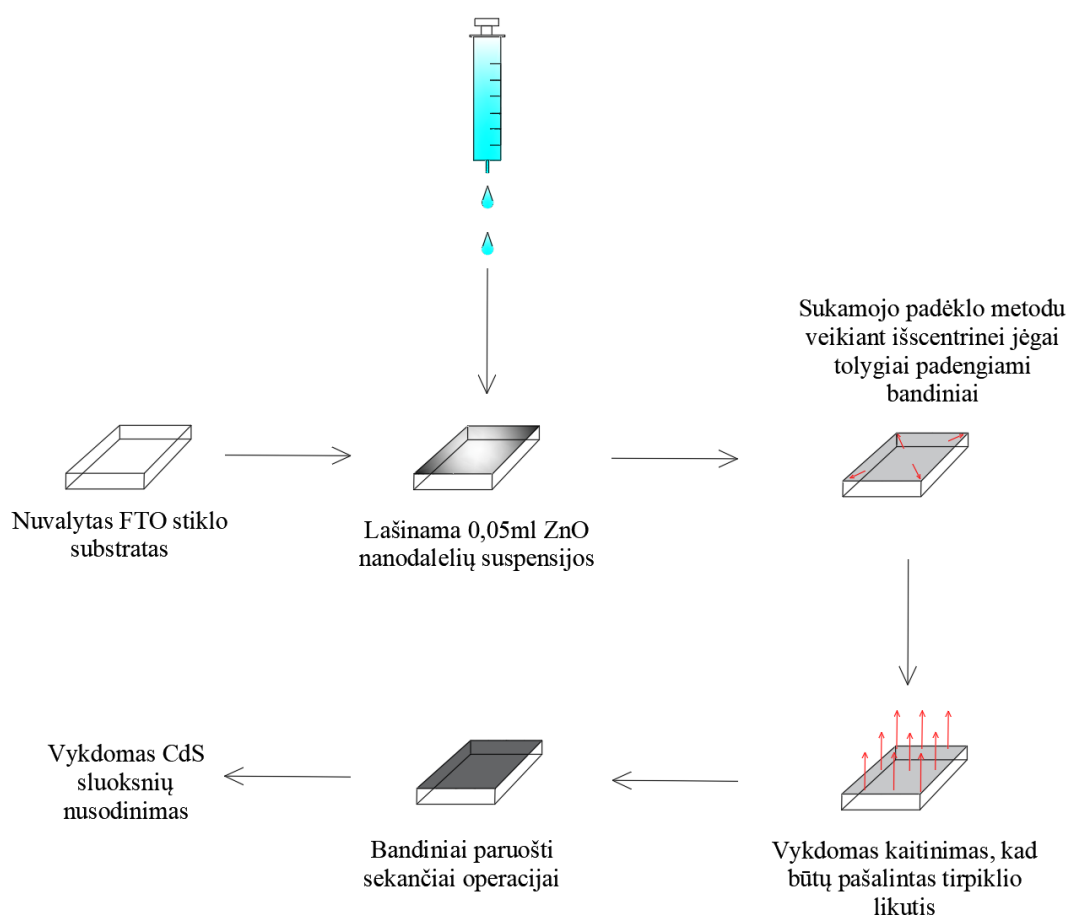
Tirpalai ir suspensija buvo ruošiami matavimo kolbose pagal 1 lentelėje pateiktas tirpalų sudėtis.

2.3. Eksperimento metu naudota aparatūra

Eksperimento metu naudota aparatūra:

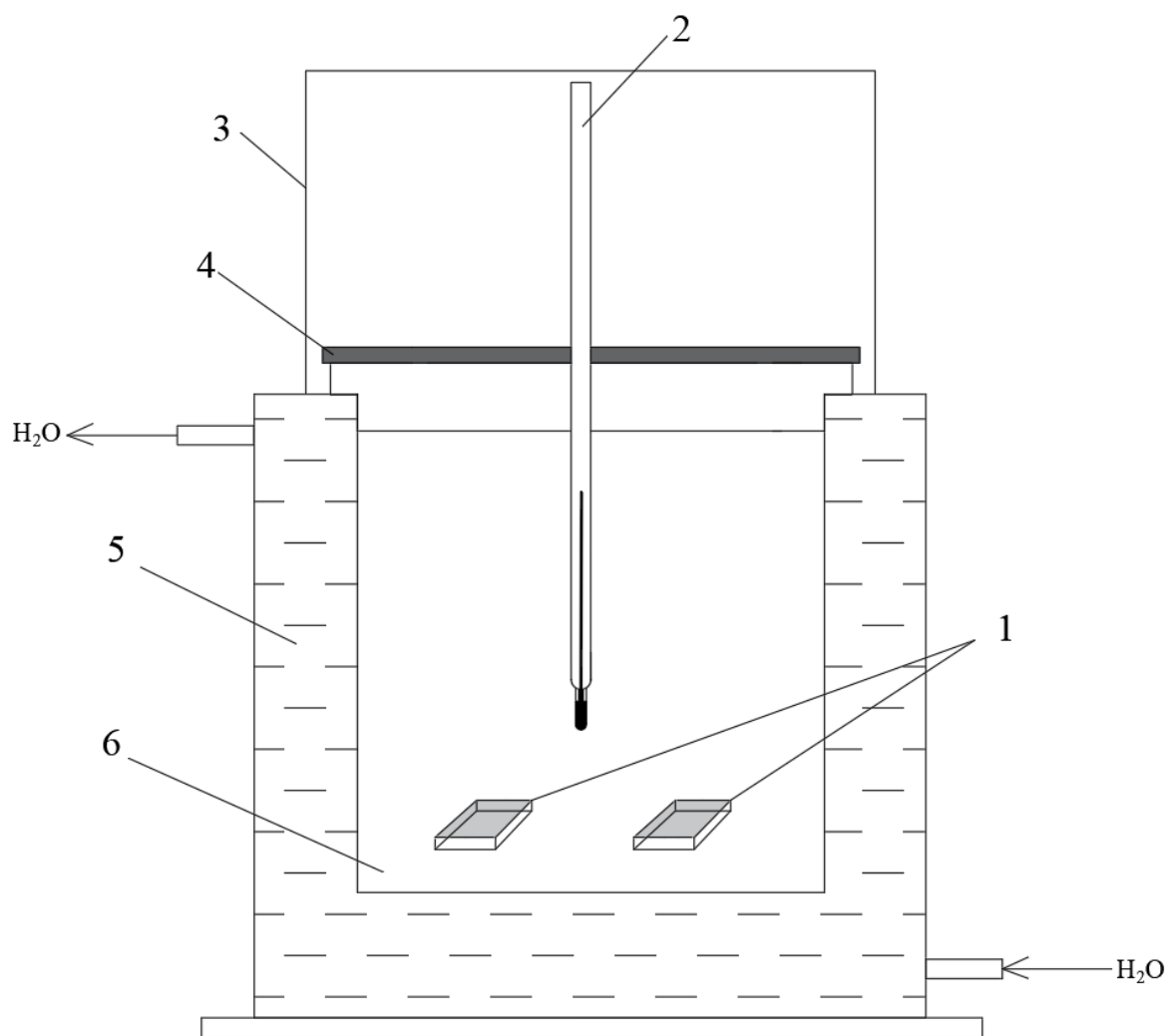
1. Ultragarso vonelė „SONO SWISS SW3H“;
2. Besisukantis padėklas „SPIN 150“;
3. Svarstyklės „KERN PES 420–3M“;
4. Elektrinė krosnis su įmontuotu „E5CN–HT“ valdikliu;
5. Termostatinė vonelė „JULABO 5“.

Cinko oksido ZnO nanodalelės sudaromos ant FTO stiklo besisukančio padėklo metodu naudojant „SPIN 150“ aparatą. Cinko oksido ZnO nanodalelių ciklą sudarymo ant FTO stiklo principinė schema pateikta 9 paveiksle.



9 pav. Principinė ZnO nanodalelių ciklą sudarymo ant FTO stiklo schema

CdS ciklai sudaromi 40 °C, 60 °C arba 80 °C temperatūrų tirpaluose. Operacija kartojama 1, 3 ir 5 kartus, kol gaunama norima danga. Dangų sudarymui naudoto reakcijos indo principinė schema pateikta 10 paveiksle.



10 pav. Reakcijos indo schema: 1 – bandinys; 2 – termometras; 3 – dangtelis; 4 – įtaisas laikantis termometrą; 5 – reakcijos indas; 6 – CdS dangų formavimui naudojamas tirpalas

2.4. Tyrimų ir analizės metodika

2.4.1. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė atlikta naudojantis rentgeno analizės difraktometru „D8 Advanced“ (gaminanti įmonė: „Bruker AXS“, Karlsruhe, Vokietija). Aparatas veikė esant 40kV darbinei vamzdžio įtampai ir 40 mA vamzdžio srovės režimui. 0,02 mm Nikelio filtras naudojamas tam, kad analizės metu būtų fiksuojamas reikalingas $K\alpha$ bangos ilgis. Aparate naudotas jutiklis tai vienadimensis greitaiegis „Brunker LynxEye“, kuriuo buvo fiksuojamos ir užrašomos analizės metu gautos kreivės. Skenavimo intervalas atitinkamai $2\theta = 3\text{--}60$ 6 min^{-1} , skenavimo greičiu naudojant $2\theta/\theta$ skenavimą. Analizės rezultatai apdoroti naudojantis „Search Match“ programa.

2.4.2. Ultravioletinė regimosios šviesos spinduliuotės analizė

Analizei atlikti naudojamas „SPECTRON GENESYS8 UV/RG“ bandinių sugerties spektrams nustatyti. Šioje analizėje tirama bandinių geba sugerti ultravioletinę spinduliuotę esant 190–900 nm spektro pločiui. Tyrimui atlikti nuvalytas FTO stiklas priskiriamas etalonui. Draustinės juostos plotis E_g vertinamas pagal vertes gaunamas naudojant (1) formulę:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

α – sugerties koeficientas;

$h\nu$ – fotono energija;

A – sugerties konstanta;

E_g – draustinės juostos plotis;

n – laipsnis, kuris priklauso nuo elektronų perėjimo rūšies, t.y. tiesioginiam šuoliui $n=1/2$, o netiesioginiam: $n=2$.

2.4.3. Skenuojančio elektrinio mikroskopo ir elementinės sudėties nustatymo analizė

Gauti puslaidininkiai tiriami paviršiaus struktūros ir morfologijos analize naudojantis skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) su įmontuotu elementinės sudėties matavimo EDS detektoriumi. Analizei atlikti naudotas elektroninis mikroskopas „S-3400N“ (Japonija). Aparate įrengtas aukštos kokybės antrinių ir atsispindėjusių elektronų detektorius su IR-CCD bandinių apžvalgos kamera ir „Bruker Quad 5040“ detektoriumi naudojamu EDS analizei. Antrinių elektronų vaizdų skiriamoji geba ne blogesnė kaip 3 nm, o atsispindėjusių elektronų vaizdų skiriamoji geba ne blogesnė kaip 4 nm.

2.4.4. Atominių jėgų mikroskopijos analizė

Atominių jėgų mikroskopijos analizė vykdoma panaudojant skenuojančio zondo mikroskopinę sistemą „JPK NanoWizard 3“ („JPK Instrument“, Vokietija). Tyrimui atlikti naudojamas lateraliųjų jėgų matavimo metodas. Skenuojančio lauko parametrai: 100 x 100 μm esant didžiausiam 15 μm skenavimo aukščiui. Naudojant šį mikroskopą gaunami didelės skiriamosios gebos paviršiaus vaizdai – nuotraukos. Analizės veikimo principas paremtas zondo ir tiriamojo bandinio paviršiaus sąveika. Tyrimo etalonu parinkta naudoti nuvalytą FTO stiklą. Analizės metu gauti rezultatai užrašomi esant 10 x 10 μm skenuojamo paviršiaus plotui.

2.4.5. Tiesinio skleidimo voltamperometrija

Šiai elektrocheminei dangų analizei atlikti naudotas „BioLogic SP-150“ („Bio-Logic Science Instruments“, Prancūzija) potenciostatas/galvanostatas esant nustatytoms $-0,4$ V ir $+1,1$ V potencialo kitimo riboms. Analizė atlikta esant 25 mV/s nustatytam potencialo skleidimo greičiui. Gauti duomenys apdoroti naudojantis „EC-Lab V10.39“ programine įranga. Eksperimentas atliktas fotoelektrocheminėje kvarcinėje celėje, kuri sudaryta iš darbinio ($\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}_{(\text{sot})}$) ir pagalbinio (Pt vielos) elektrodų. Analizei atlikti naudotas $0,1$ mol/l koncentracijos $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ elektrolito tirpalas. Tiesinio skleidimo voltamperometriniams matavimams atlikti naudotas UV spinduliuotės šaltinis – lempa („General Electric F8W/BLB“). Lempos maksimalus bangos ilgis λ_{max} lygus 366 nm, nustatytas vidutinis spinduliuotės stipris P $1,8$ mW/cm². Elektrocheminė analizė atlikta kambario temperatūroje esant atmosferiniam slėgiui.

2.5. CdS ciklų sudarymas ant FTO/ZnO ir jų analizė

2.5.1. FTO stiklo valymas

Prieš pradėdant atlikti dangų formavimą, pirmiausia ultragarso vonelėje atliekamas FTO stiklo valymas. Visos valymo operacijos atliekamos 20 °C temperatūroje po 15 minučių. Operacija atliekama naudojant 4 skirtingus tirpiklius atskirai:

1. $0,1$ mol/l koncentracijos HNO_3 ;
2. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$;
3. Distiliuotą H_2O ;
4. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Po valymo 10 minučių atliekamas FTO stiklo kaitinimas 100 °C temperatūroje, kad būtų pašalintas visas ant paviršiaus adsorbuotas vanduo.

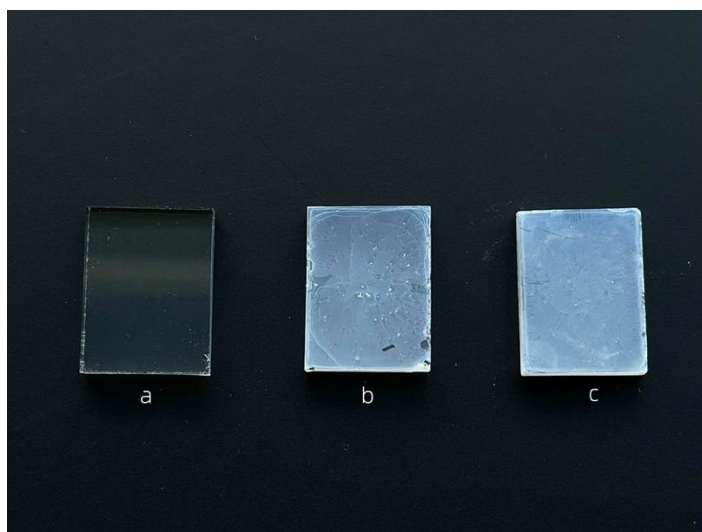
2.5.2. FTO substratų padengimas cinko oksido ZnO nanodalelėmis

Paruošiama cinko oksido ZnO nanodalelių suspensija $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 20 g ZnO nanodalelių sumaišoma su 20 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Suspensija laikoma ultragarso vonelėje 30 minučių, kad būtų pasiektas efektyvus suspensijos dispergavimas.

ZnO nanodalelių ciklai ant FTO stiklo formuojami besisukančio padėklo metodu. Aparato parametrai:

1. apsisukimų skaičius 3000 rpm/s;
2. pagreitis 1000 rpm/s²;
3. operacijos trukmė 30 s.

Po kiekvieno ZnO nanodalelių ciklo formavimo ant FTO stiklo, bandiniai 5 minutes laikomi 400 °C temperatūroje. Operacija atliekama 10 kartų, kad būtų gaunami bandiniai su 10 ZnO nanodalelių ciklų. Gautų bandinių nuotraukos pateiktos 11 paveiksle.

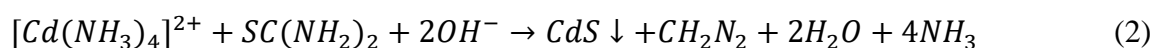
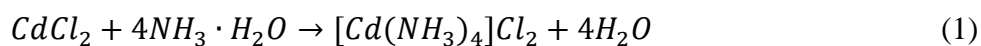


11 pav. Besisukančio padėklo metodu sudarytų ZnO nanodalelių ciklų ant FTO nuotraukos: a – FTO stiklas; b – FTO su 5 formuotais ZnO ciklais; c – FTO su 10 formuotų ZnO ciklų

11 paveiksle pateiktoje nuotraukoje vizualiai pastebima, kad didėjant formuojamų ZnO nanodalelių ciklų skaičiui, paviršius baltėja, didėja formuojamų ZnO nanodalelių kiekis.

2.5.3. Kadmio sulfido CdS ciklų formavimas ant FTO/ZnO










CdS ciklai sudaromi cheminio nusodinimo iš tirpalų metodu. Reakcijos tirpalas sudarytas iš kadmio katijonų šaltinio – 0,002 mol/l CdCl_2 , sieros anijonų šaltinio – 0,15 mol/l $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, o 0,4 mol/l NH_4Cl ir 0,02 mol/l $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ naudojami kaip kompleksadaris ir tirpalo pH kontrolei. CdS ciklų formavimo metu vyksta cheminės reakcijos (1) ir (2):



Ši operacija vykdoma trijose skirtingose temperatūrose (40 °C, 60 °C ir 80 °C), formuojant 1, 3 arba 5 CdS ciklus. Ciklo formavimo trukmė – 30 minučių.

Sudarius CdS ciklus trijose skirtingose temperatūrose (40 °C, 60 °C ir 80 °C) esant skirtingam ciklų skaičiui (1, 3 ir 5) gautos bandinių nuotraukos pateiktos 2 lentelėje.

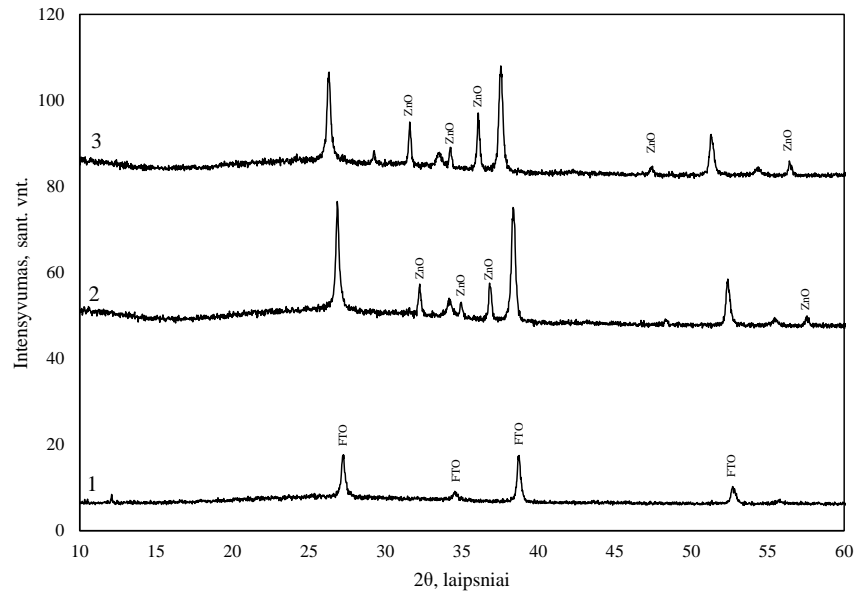
2 lentelė. FTO/ZnO/CdS dangos, suformuotos skirtingose temperatūrose, esant skirtingam CdS ciklų skaičiui

Ciklų skaičius Temperatūra	1	3	5
40 °C			
60 °C			
80 °C			

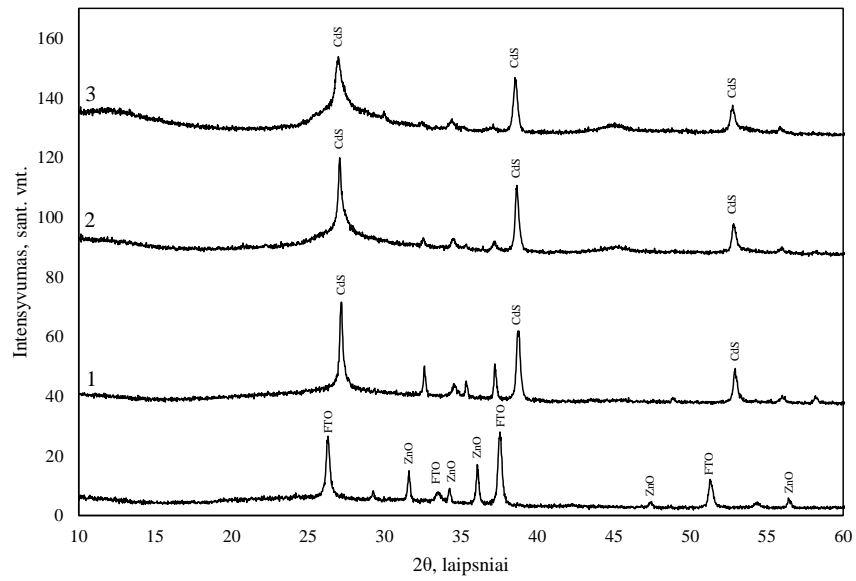
Iš 2 lentelėje pateiktų nuotraukų galima pastebėti, kad didėjant dangų formavimo operacijos temperatūrai, gaunamų dangų tolygumas mažėja. Lygiausios dangos gaunamos kada cheminis dangų sudarymas vykdomas 40 °C temperatūroje, mažiau lygios esant 60 °C temperatūrai ir netolygiausios – 80 °C temperatūroje. Taip pat pateiktose bandinių nuotraukose pastebima, kad didėjant ciklų skaičiui bandinių spalva kinta iš geltonos į oranžinę. Todėl galima teigti, kad didėjant ciklų skaičiui, susiformuoja vientisa ir tolygi CdS danga.

2.5.4. RSDA analizė

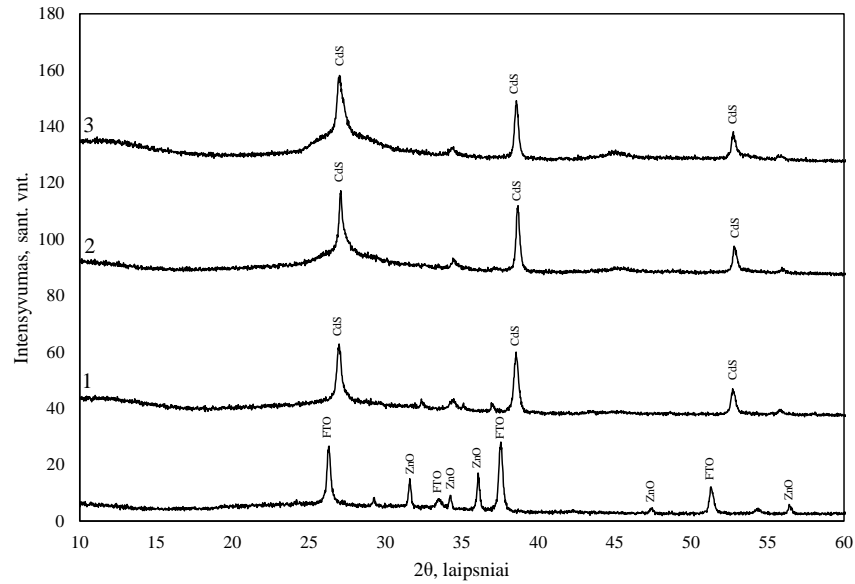
Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) metu tiriama kokybinė bandinių struktūra. Apdorojus RSDA analizės metu gautus rezultatus gaunamos rentgeno spinduliuotės difrakcinės kreivės (žr. 12 ir 13 pav.). 12 paveiksle pateiktose rentgeno spinduliuotės difraktogramose matyti, kad didinant formuojamų ZnO nanodalelių ciklų skaičių, ZnO smailės (2θ reikšmės: 31,7; 34,9; 36,3; 47,3; 56,6) nežymiai didėja, didėjant formuojamų ZnO nanodalelių ciklų skaičiui (žr. 12 pav. 2 ir 3 kreivės)



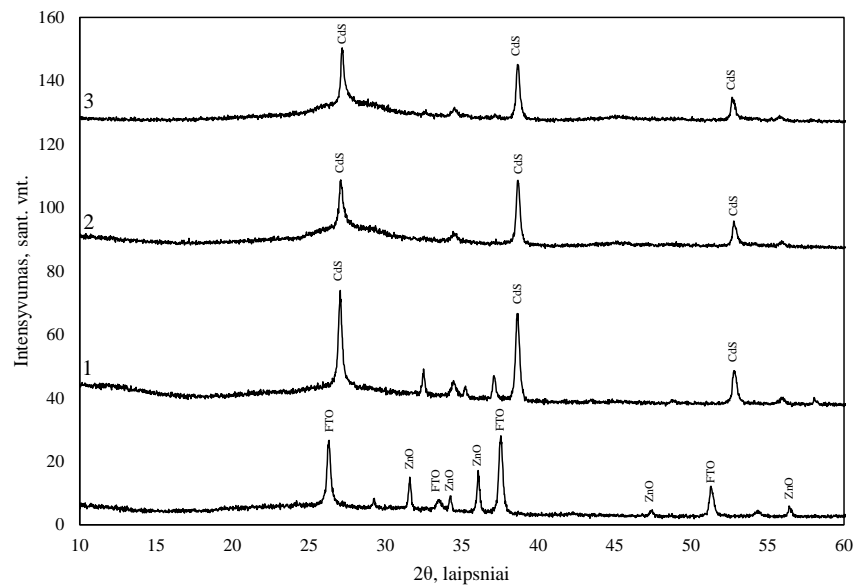
12 pav. FTO ir FTO/ZnO difraktogramos: 1 –FTO stiklas; 2 – FTO su 5 ZnO nanodalelių ciklais; 3 – FTO su 10 ZnO nanodalelių ciklų



a



b



c

13 pav. FTO/ZnO/CdS bandinių difraktogramos, skirtingose temperatūrose formuotais CdS ciklais: a) 40 °C; b) 60 °C ir c) 80 °C. Čia: 1 – su vienu CdS ciklu; 2 – su 3 CdS ciklais; 3 – su 5 CdS ciklais

13 paveiksle matoma, kad didėjant formuojamų CdS ciklų skaičiui, nepriklausomai nuo apdorojimo temperatūros, ZnO smailių mažėja, ryškėja CdS smailės (2θ reikšmės: 26,8; 38,3; 52,3), kurios nežymiai persidengia su FTO smailėmis.

Norint plačiau išanalizuoti gautų bandinių paviršių identifikuojamos ant bandinių sudarytų CdS, ZnO ir substrato FTO ant kurio sudaroma danga, kristalinės fazės. Šios fazės gaunamos atliekant palyginimus su ICDD duomenimis. Gauti rezultatai pateikti 3 lentelėje.

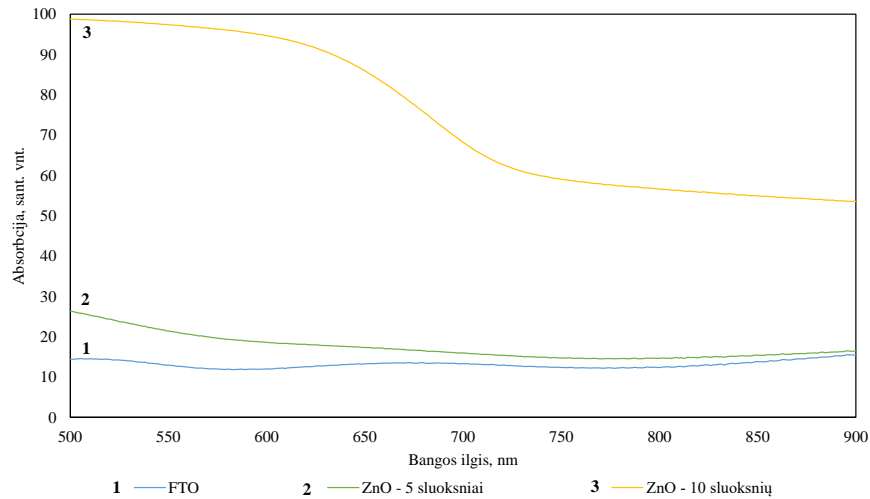
3 lentelė. Analizės metu nustatytų bandinių RSDA verčių lyginimas su ICDD duomenimis

Medžiagos priskiriamos smailėms rentgenogramoje	Nustatytos vertės		ICDD duomenys			
	2θ	$d, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	Milero indeksai (hkl)	PDF nr.	Kristalinė fazė
FTO	26,8	3,42	3,35	(110)	71–652	Kasiteritas SnO ₂ tetragoninis
	34,0	2,76	2,64	(101)		
	38,0	2,50	2,37	(200)		
	51,8	1,96	1,76	(211)		
ZnO	31,7	2,93	2,81	(100)	79–2205	Viurcitas ZnO heksagoninis
	34,9	2,69	2,60	(002)		
	36,3	2,61	2,47	(101)		
	47,3	2,09	1,91	(102)		
	56,6	1,84	1,62	(110)		
CdS	26,8	3,42	3,37	(111)	75–581	CdS kubinis ir heksagoninis
	38,3	2,49	2,52	(102)		
	52,3	1,95	1,98	(311)		

3 lentelėje pateiktuose duomenyse pastebima, kad sudarytas ZnO yra heksagoninės kristalinės fazės, sudarytas CdS yra kubinės ir heksagoninės kristalinės fazės. FTO substrato paviršiuje vyrauja kasiterito SnO₂ tetragoninė kristalinė fazė.

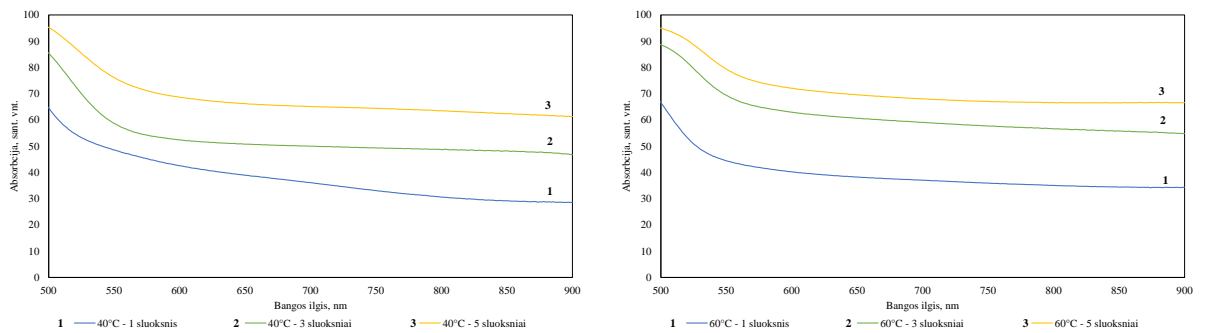
2.5.5. UV/Vis analizė

UV/Vis analizės metu tiriama kaip keičiasi bandinių šviesos sugertis bandiniuose atlikus skirtingas operacijas. Visi analizės metu gauti ir apdoroti rezultatai pateikti 14, 15 ir 16 paveiksluose.



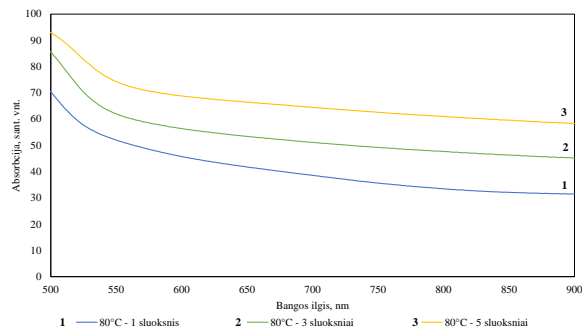
14 pav. UV/Vis sugerties spektras: 1 –FTO stiklas; 2 – FTO su 5 ZnO nanodalelių ciklais; 3 – FTO su 10 ZnO nanodalelių ciklų

14 paveiksle pateiktuose duomenyse matome bandinio ultravioletinės šviesos sugerties priklausomybę nuo ZnO nanodalelių ciklų skaičiaus esančio ant FTO stiklo paviršiaus. FTO stiklo su penkiais ZnO nanodalelių ciklais (14 pav. 2 kreivė), bandinio šviesos sugertis šiek tiek pagerėja ir nedaug skiriasi nuo paprasto FTO stiklo. Sudarius dešimt ZnO nanodalelių ciklų, bandinio šviesos sugertis padidėja žymiai (14 pav. 3 kreivė).



a

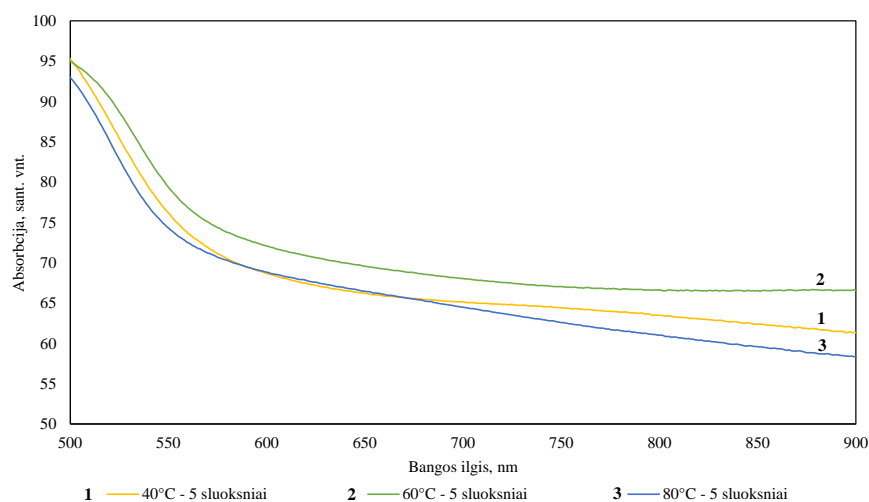
b



c

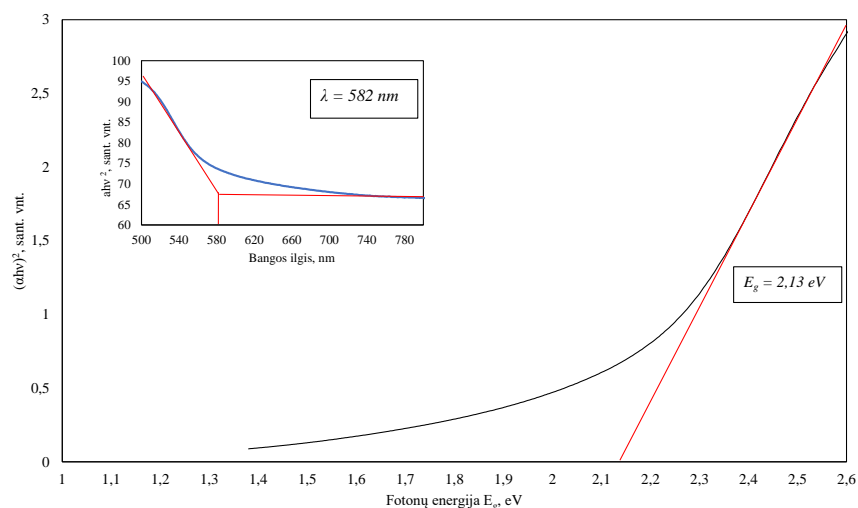
15 pav. FTO/ZnO/CdS bandinių UV/Vis spektrai, skirtingose temperatūrose formuotais CdS ciklais: a) 40 °C; b) 60 °C ir c) 80 °C. Čia: 1 – 5 CdS ciklai; 2 – 3 CdS ciklai; 3 – 1 CdS ciklas

15 paveiksle pateikti skirtingose temperatūrose formuotų CdS dangų bandinių šviesos sugerties spektrai. Šiuose spektruose pastebima, kad didėjant formuojamų ciklų skaičiui bandinių šviesos sugertis didėja. Galima teigti, kad bandinių šviesos sugertis nepriklauso nuo CdS ciklų formavimo temperatūros, o priklauso tik nuo sudaromų CdS ciklų skaičiaus. Tam, kad būtų galima nustatyti bandinį su didžiausia šviesos sugertimi, buvo lyginama 40 °C, 60 °C ir 80 °C temperatūrose sudarytų CdS ciklų šviesos sugertis (žr. 16 pav.).



16 pav. FTO/ZnO/CdS bandinių su 5 ciklais CdS UV/Vis spektrai. CdS ciklų sudarymo temperatūra: 1 – 40 °C; 2 – 60 °C; 3 – 80 °C

16 paveiksle matoma 5 ciklų CdS dangų UV/Vis spektrai, kurie sudaryti skirtingose temperatūrose. Pastebima, kad didžiausia šviesos sugertis yra bandinio, kurio danga sudaryta 60 °C temperatūroje (16 pav. 2 kreivė). Tikėtina, kad šis bandinys turės mažiausią draustinės juostos plotį (žr. 17 pav.).



17 pav. FTO/ZnO/CdS su 60 °C temperatūroje sudarytais 5 CdS ciklais apskaičiuota $(\alpha h\nu)^2$ priklausomybė nuo draustinės juostos pločio

17 paveiksle pateikta bandinio tiesioginio šuolio draustinės juostos pločio vertė E_g , kuri lygi 2,13 eV. Tai rodo, kad šio bandinio sugertis prasideda ties 582 nm. Lyginant su literatūroje esančia CdS

tiesioginio šuolio draustinės juostos pločio verte, kuri kinta nuo 2,58 eV iki 2,49 eV [37], šiame darbe gauta E_g vertė įrodo, kad šios dangos pasižymi geresnėmis puslaidininkų savybėmis.

FTO/ZnO/CdS bandinių su skirtingomis sąlygomis (keičiant CdS sudarymo temperatūrą ir ciklų skaičių) gautomis dangomis tiesioginio šuolio draustinės juostos vertės pateiktos 4 lentelėje.

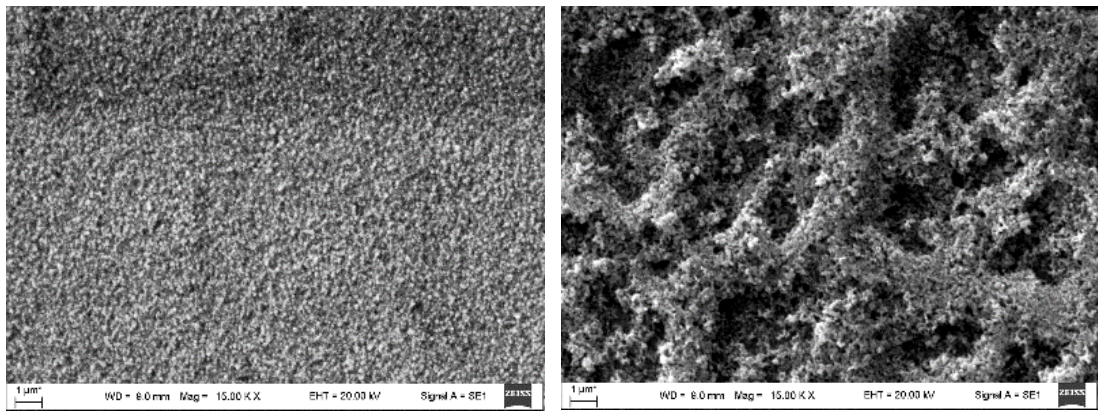
4 lentelė. FTO/ZnO/CdS dangų draustinės juostos pločio vertės ir šviesos sugerties pradžia, esant skirtingai CdS ciklų formavimo temperatūrai ir ciklų skaičiui

CdS ciklų formavimo temperatūra	CdS ciklų skaičius	E_g , eV	Sugerties pradžia, nm
40 °C	1	2,31	536
	3	2,20	563
	5	2,13	581
60 °C	1	2,31	536
	3	2,19	566
	5	2,13	582
80 °C	1	2,30	539
	3	2,21	561
	5	2,13	581

Iš 4 lentelėje pateiktų duomenų matome, kad didinant formuojamų CdS ciklų skaičių mažėja draustinės juostos pločio vertės. Taip pat 40 °C, 60 °C ir 80 °C temperatūrose esant tam pačiam sudarytam CdS ciklų skaičiui tiesioginio šuolio draustinės juostos vertės beveik nesiskiria.

2.5.6. SEM/EDS analizė

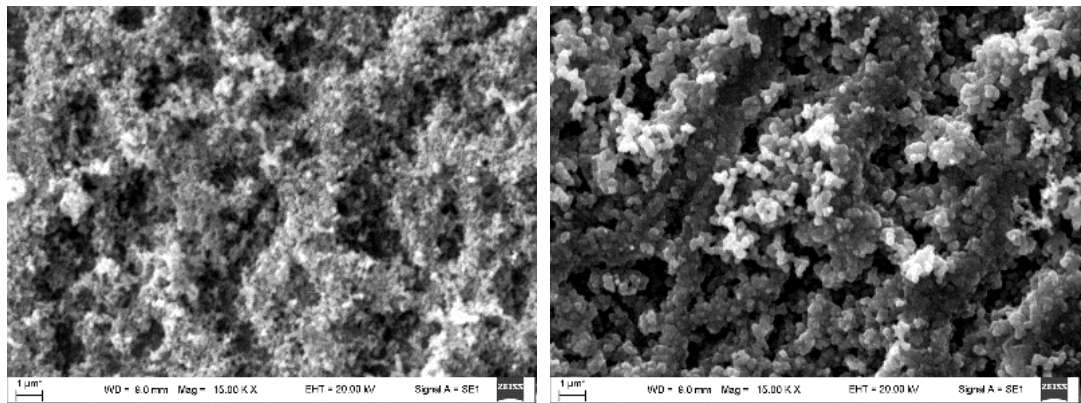
Gautų FTO/ZnO/CdS ciklų mikrostruktūros įvertinimui buvo atlikti skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) tyrimai. SEM analizė buvo atliekama po kiekvieno skirtingo ciklo užnešimo. 18 paveiksle matyti, kaip pakinta paviršiaus morfologija ant FTO substrato paviršiaus (18 pav. a) užnešus ZnO nanodalelių ciklus (18 pav. b). Susidaro ZnO būdinga kristalinė struktūra.



a

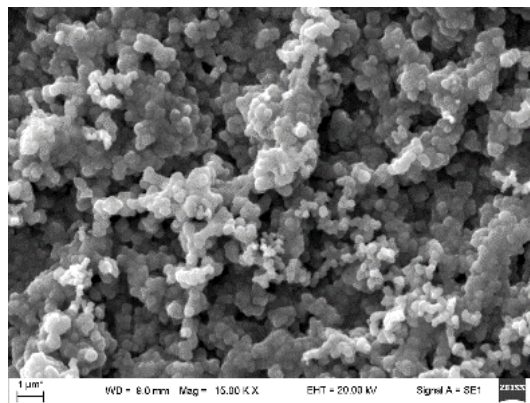
b

18 pav. FTO ir FTO/ZnO SEM bandinių nuotraukos: a – FTO stiklas; b – FTO su 10 ZnO nanodalelių ciklu



a

b

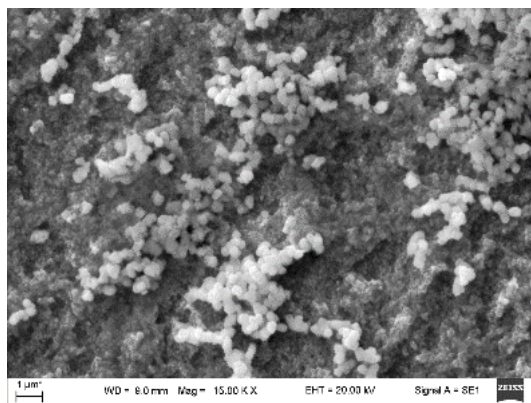


c

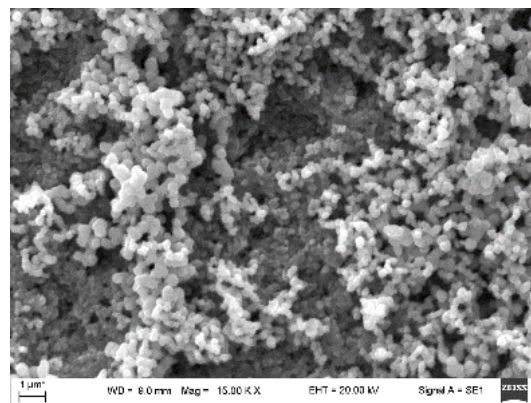
19 pav. FTO/ZnO/CdS bandinių SEM nuotraukos, kai CdS ciklai buvo sudaromi 40 °C temperatūroje:

a – 1 CdS ciklas; b – 3 CdS ciklai; c – 5 CdS ciklai

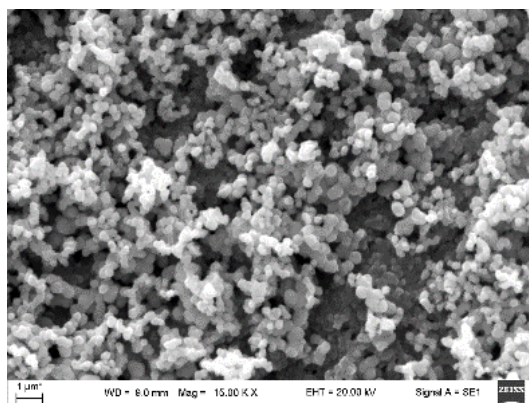
Ant FTO/ZnO pradėjus formuoti CdS ciklus 19 paveiksle matyti atsirandanti dendritinė CdS paviršiaus morfologinė struktūra, kuri didėjant ciklų skaičiui, atitinkamai didėja ir paslepia ZnO morfologinę struktūrą (žr. 19 pav. a – c).



a

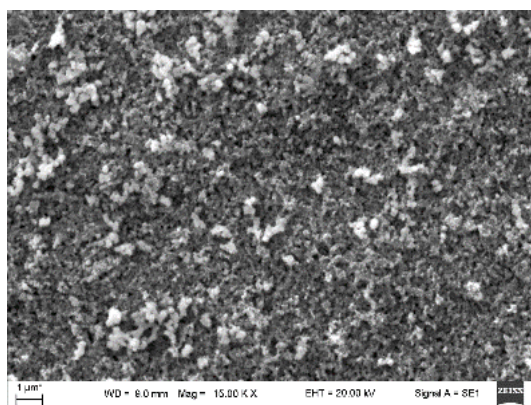


b

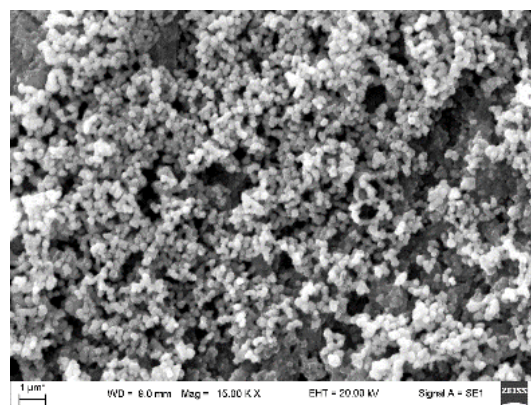


c

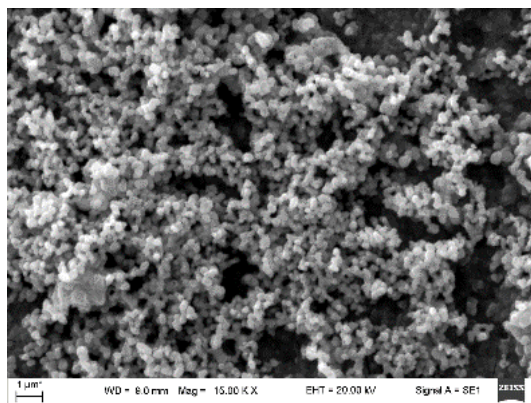
20 pav. FTO/ZnO/CdS bandinių SEM nuotraukos, kai CdS ciklai buvo sudaromi 60 °C temperatūroje:
a – 1 CdS ciklas; b – 3 CdS ciklai; c – 5 CdS ciklai



a



b



c

21 pav. FTO/ZnO/CdS bandinių SEM nuotraukos, kai CdS ciklai buvo sudaromi 80 °C temperatūroje: a – 1 CdS ciklas; b – 3 CdS ciklai; c – 5 CdS ciklai

20, ir 21 paveiksluose pateiktose nuotraukose matoma, kad sudarant CdS ciklus ant FTO/ZnO 60 °C ir 80 °C temperatūrose, ZnO būdinga morfologinė struktūra praktiškai išnyksta. Ši reiškinį būtų galima paaiškinti bandinio paviršiuje atsirandančia kietafaze difuzija arba didesniu CdS kristalitų susidarymų ant paviršiaus, kuris ir uždengia ZnO morfologinę struktūrą – išryškėja CdS būdinga dendritinė struktūra. Aiškiai matyti, kad didėjant CdS ciklų skaičiui, atitinkamai susidaro vientisesnis ir tolygesnis CdS paviršius. Tai galima paaiškinti didesniu kristalinių struktūrų susidarymu kurios yra tankiau susiglaudusios viena šalia kitos, tad ant bandinių paviršiaus dominuoja tik CdS kristalantai.

Atlikus rentgeno spinduliuotės energijos dispersijos mikroskopiją (EDS), buvo galima pastebėti elementų procentinį kitimą priklausomai nuo CdS sudarymo temperatūros ir ciklų skaičiaus. Šio tyrimo rezultatai pateikti 5 lentelėje.

5 lentelė. FTO/ZnO/CdS bandinių EDS analizės rezultatai

CdS ciklų formavimo temperatūra	CdS ciklų skaičius	Elementinė sudėtis atominais procentais at, %			Cd/S
		Zn	Cd	S	
40 °C	1	11,3	4,8	6,2	1:1,3
	3	8,1	18,1	24,1	1:1,3
	5	6,4	22,8	27,8	1:1,2
60 °C	1	7,2	5,6	11,5	1:2,1
	3	8,0	18,1	25,4	1:1,4
	5	7,1	25,9	31,7	1:1,2
80 °C	1	11,6	3,0	5,6	1:1,9
	3	11,5	13,0	22,3	1:1,7
	5	13,8	13,8	28,3	1:2,1

5 lentelėje pateiktuose duomenyse pastebima, kad didėjant formuojamų CdS ciklų skaičiui keičiasi bandinio elementinė sudėtis. Didžiausias ZnO elementinės sudėties sumažėjimas pastebimas bandiniuose, kuriuose CdS ciklai formuojami 40 °C temperatūroje. Ant bandinio paviršiaus esančio

ZnO mažiausias elementinės sudėties kitimas pastebimas bandiniuose, kuriuose CdS ciklai formuojami 80 °C temperatūroje.

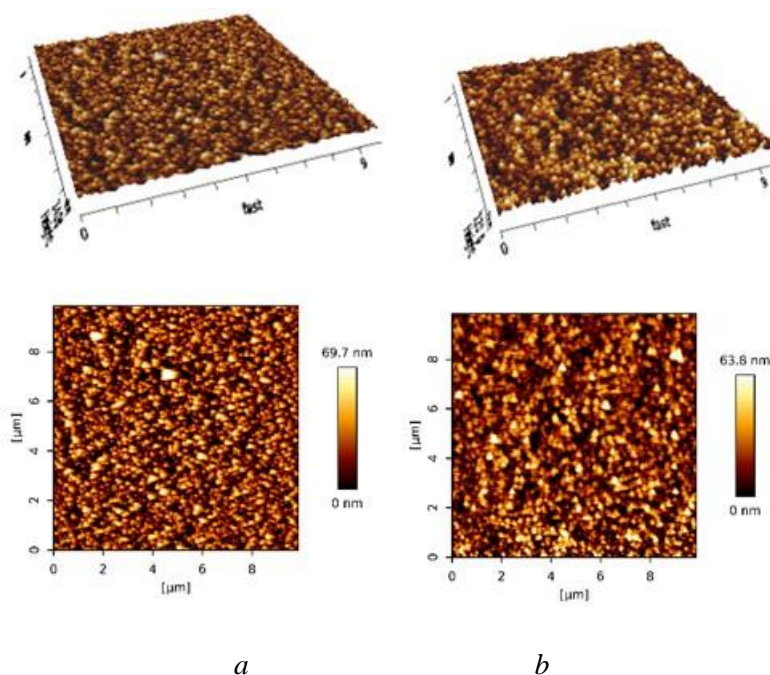
Didžiausias ant bandinių paviršiaus esančio Cd elementinės sudėties padidėjimas pastebimas bandiniuose ant kurių CdS ciklai formuojami 60 °C temperatūroje, mažesnis esant 40 °C ir mažiausias esant 80 °C temperatūrai. Didžiausias ant bandinių paviršiaus esančios S elementinės sudėties padidėjimas pastebimas bandiniuose ant kurių CdS ciklai formuojami 80 °C temperatūroje, mažesnis esant 40 °C ir mažiausias esant 60 °C temperatūrai.

Lyginant Cd ir S masės procentinį kiekį galima teigi, kad vykdant CdS dangų formavimą 40 °C gaunamas didžiausias Cd ir S santykis, mažesnis esant 60 °C temperatūrai ir mažiausias esant 80 °C temperatūrai.

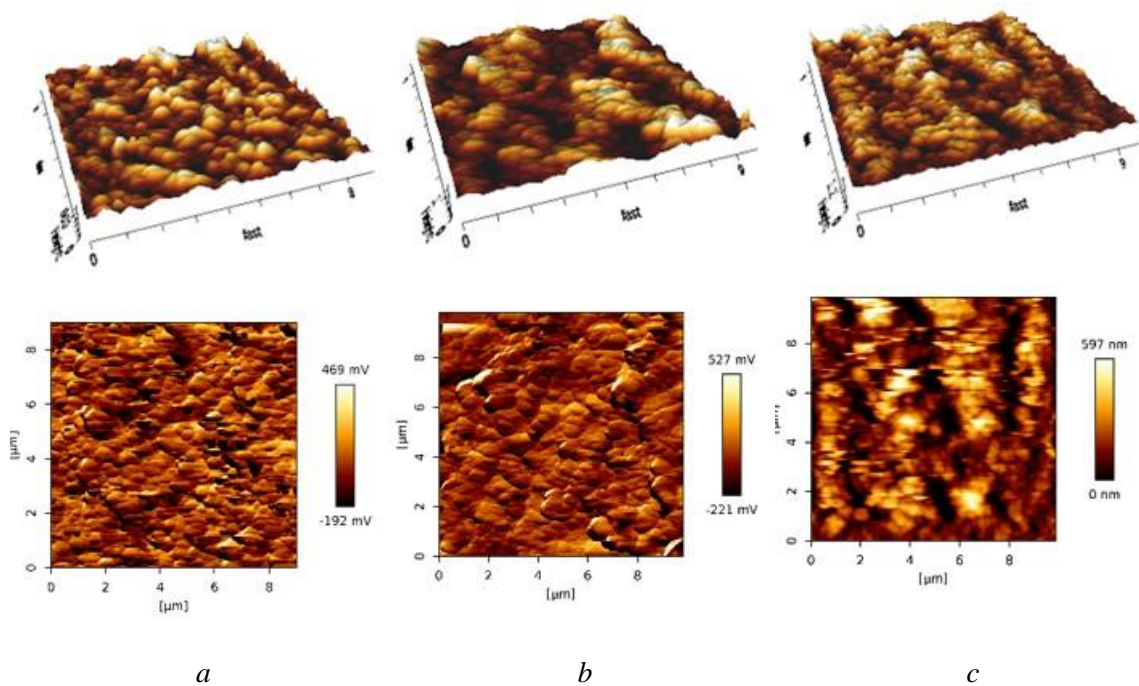
Lyginant gautus rezultatus ir įvertinant Zn, Cd ir S elementinės sudėties pokyčius skirtinguose bandiniuose kurie buvo suformuoti 40 °C, 60 °C ir 80 °C temperatūrose galima teigti, kad optimaliausios sąlygos CdS dangų formavimui yra jo sintezę vykdant 60 °C temperatūroje.

2.5.7. AJM analizė

Atominių jėgų mikroskopijos metu buvo tiriamas paviršiaus topografinis ir profilio 10µm x 10µm vaizdas. Šių dangų matavimai atliekami zondų, kuris juda aukštyn ir žemyn atkurdamas paviršiaus vaizdą kompiuterinėje sistemoje. Tyrimas atliktas naudojantis nekontaktiniu režimu. Topografinės bandinių paviršiaus 10µm x 10µm 2D ir 3D nuotraukos pateiktos 22 ir 23 paveiksluose.



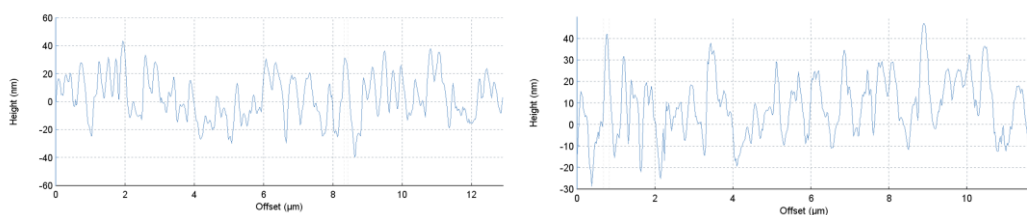
22 pav. Topografinės paviršiaus 10µm x 10µm 2D ir 3D nuotraukos: a –FTO stiklas; b – FTO su 10 padengtų ZnO nanodalelių ciklu



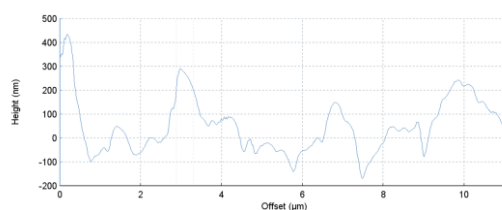
23 pav. Topografinės paviršiaus 10 μm x 10 μm 2D ir 3D nuotraukos esant 5 formuotiems CdS ciklams skirtingose temperatūrose: a – 40 °C; b – 60 °C; c – 80 °C

22 paveiksle matoma, kad net ir po ZnO nanodalelių ciklą sudarymo sukamojo padėklo metodu bandinio danga išlieka pakankamai lygi. 23 paveiksle pateiktose bandinių paviršiaus topografinėse nuotraukose matoma, kad sudarant CdS ciklus aukštesnėse temperatūrose didėja kristalitų aukštumų ir žemumų skirtumas, sudaromų kristalitų dalelių dydis didinant formavimo temperatūra didėja.

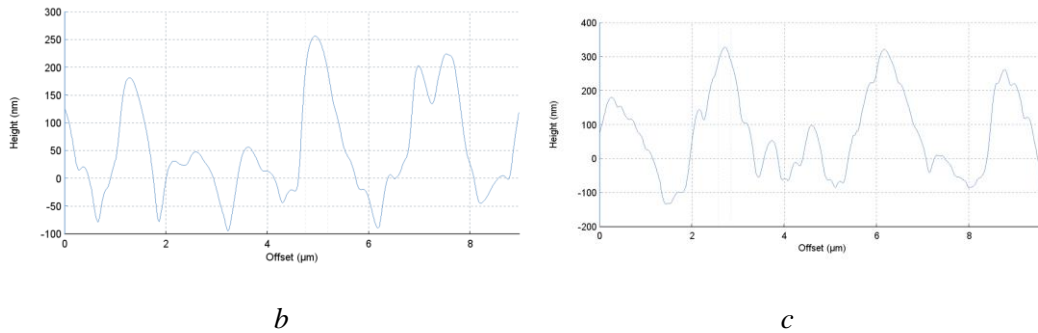
Topografinės 2D paviršiaus nuotraukos nesuteikia pakankamai informacijos apie dangos nelygumą, sudaromų aukštumų ir žemumų skirtumą. Tam, kad būtų galima geriau įvertinti dangos topografinius pokyčius atlikus skirtingas operacijas tenka nagrinėti kiekvieno bandinio profilogramas (žr. 24 ir 25 pav.)



24 pav. Bandinių profilogramos: a – FTO stiklas; b – FTO su 10 padengtų ZnO nanodalelių ciklą



a



25 pav. Bandinių su 5 CdS ciklais formuotais skirtingose temperatūrose profilogramos: a – 40 °C; b – 60 °C; c – 80 °C

24 paveiksle pastebima, kad sudarant ZnO nanodalelių ciklus besisukančio padėklo metodu bandinio danga taip pat fiksuojama lygesnė. 25 paveiksle pateiktose paviršiaus profilio nuotraukose matoma, kad aukštesnėse temperatūrose formuojant CdS ciklus sudaromos dangos aukštis tampa didesnis. Gauti rezultatai toliau tiriami kiekybiškai įvertinant paviršiaus reljefo parametrus. Šie parametrai pateikti 6 lentelėje.

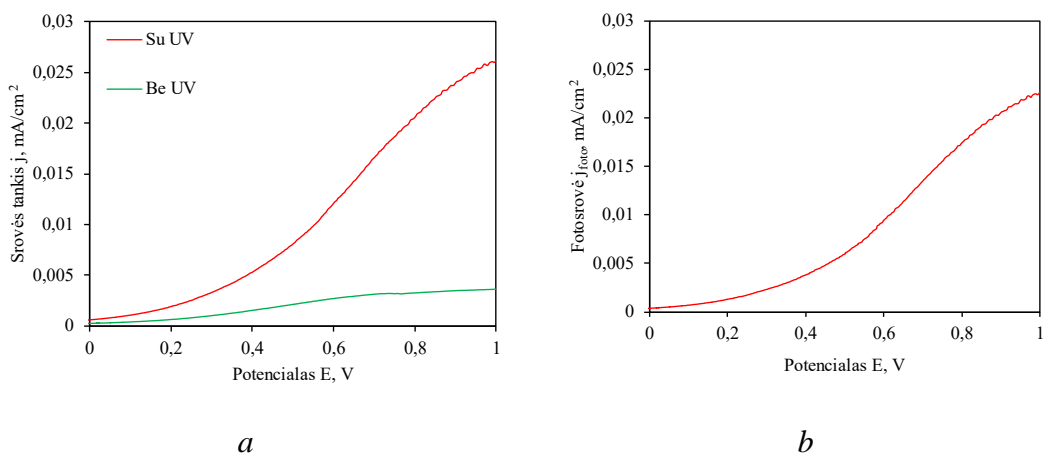
6 lentelė. Bandinių paviršiaus morfologiniai parametrai

Parametras		Lygiausia bandinio vieta 10μm x 10μm		
		A, nm	R _q , nm	R _{sk} , nm
Bandinys				
Nuvalytas FTO		12,6	15,9	143,3
FTO su 10 ZnO nanodalelių ciklų		11,5	14,5	124,5
40 °C	1 ciklas	35,0	47,1	450,5
	3 ciklai	103,6	132,0	1234,0
	5 ciklai	118,9	150,2	1158,0
60 °C	1 ciklas	18,66	25,37	291,8
	3 ciklai	60,69	79,10	656,1
	5 ciklai	84,55	107,7	882,2
80 °C	1 ciklas	60,56	75,74	591,1
	3 ciklai	67,13	85,20	608,4
	5 ciklai	104,1	135,8	1250,0

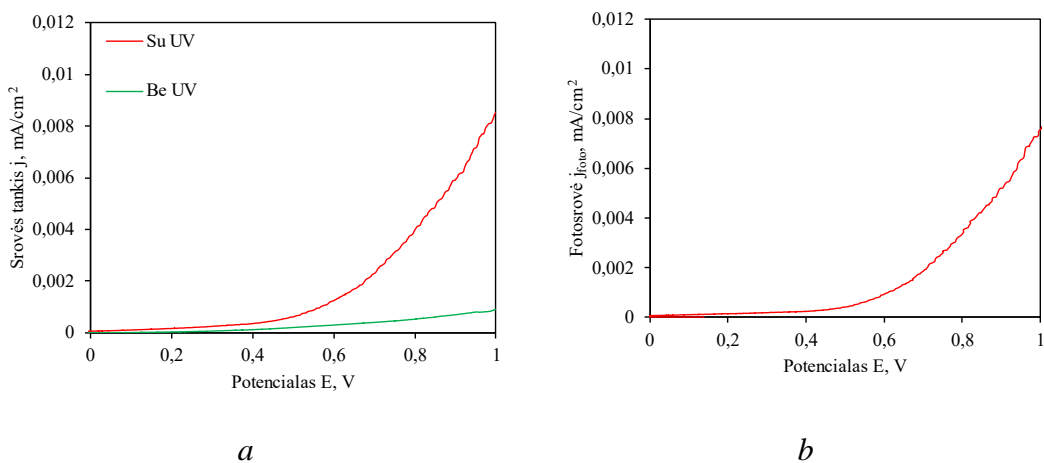
6 lentelėje pateiktuose duomenyse matoma, kad sukamojo padėklo metodu sudarant ZnO nanodalelių ciklus ant FTO stiklo, maksimalus nelygumų aukščio A, paviršiaus šiurkštumo R_q ir asimetriškumo R_{sk} vertės mažėja. Šios vertės nurodo, kad FTO/ZnO bandinio paviršius yra lygesnis. Taip pat pastebima, kad didėjant formuojamų CdS skaičiui ant FTO/ZnO paviršiaus, gaunamos maksimalaus nelygumų aukščio, paviršiaus šiurkštumo ir asimetriškumo vertės didėja. Maksimalus nelygumų aukštis ir didžiausia šiurkštumo vertė gaunamas bandinio, ant kurio penki CdS ciklai sudaryti esant 40 °C temperatūrai. Didžiausia asimetriškumo vertė gauta kada penki CdS ciklai ant FTO/ZnO sudaryti esant 80 °C temperatūrai.

2.5.8. TSV analizė

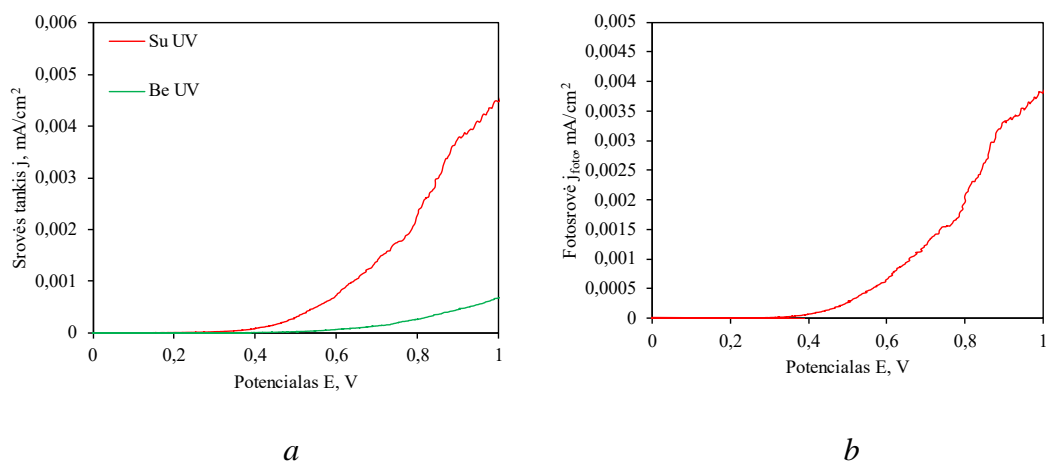
Elektrinio laidumo kitimas veikiant šviesai yra viena svarbiausių puslaidininkio savybių. Tam, kad būtų atliekama gautų dangų puslaidininkių savybių analizė, būtina atlikti fotoelektrocheminio aktyvumo matavimus, jas poliarizuojant tamsoje ir veikiant ultravioletine spinduliuote, 0,1 mol/l koncentracijos $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ elektrolite. Eksperimento metu gauta voltamperograma ir fotosrovės j_{foto} priklausomybės nuo potencialo E rezultatai pateikti 26 paveiksle.



26 pav. Bandinio su 40 °C temperatūroje formuotu 1 CdS ciklu: a – voltamperograma gauta veikiant UV spinduliuotei ir tamsoje; b – fotosrovės kitimo priklausomybė nuo potencialo



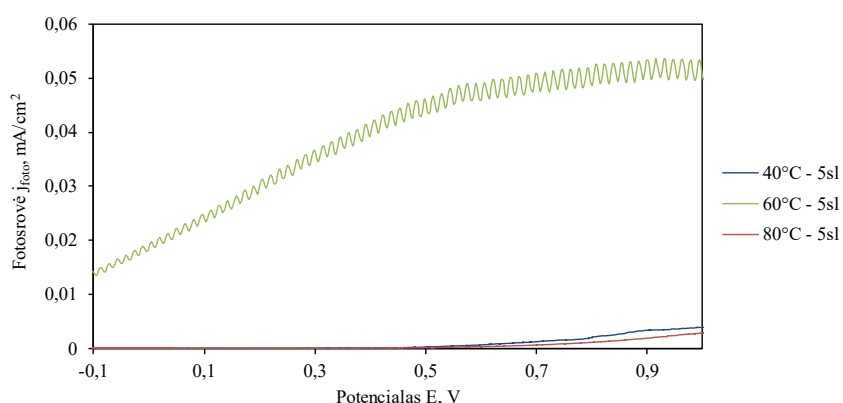
27 pav. Bandinio su 40 °C temperatūroje formuotais 3 CdS ciklais: a – voltamperograma gauta veikiant UV spinduliuotei ir tamsoje; b – fotosrovės kitimo priklausomybė nuo potencialo



28 pav. Bandinio su 40 °C temperatūroje formuotais 5 CdS ciklais: a – voltamperograma gauta veikiant UV spinduliutei ir tamsoje; b – fotosrovės kitimo priklausomybė nuo potencialo

26, 27 ir 28 paveiksluose pateiktuose rezultatuose pastebima, kad bandiniuose su 40 °C temperatūroje formuotais vienu, trimis ir penkiais CdS ciklais esant UV spinduliutei anodinėje srityje atsiranda žymus srovės padidėjimas (žr. 26, 27 ir 28 pav. a). Toks reiškinys būdingas n-tipo puslaidininkio savybėmis pasižyminčioms medžiagoms. Atėmus srovės tankio reikšmes gautas tamsoje iš srovės tankio reikšmių gautų veikiant UV apšvietai gaunama bandinio fotosrovė (žr. 26, 27 ir 28 pav. b). Šios fotosrovės priklausomybė nuo potencialo parodo, kad eksperimento metu gautos dangos pasižymi fotoelektrocheminiu aktyvumu. Šį aktyvumą gali lemti daugelis veiksnių: elektrinis laidumas, dalelių dydis, paviršiaus homogeniškumas ir kt. Tokios pat priklausomybės pastebimos aukštesnėse temperatūrose sudarytoms CdS dangomis. Taip pat pastebima, kad sudarant didesnę CdS ciklų skaičių gaunamos srovės tankio ir fotosrovės vertės mažėja.

Siekiant surasti dangą, kurioje vyrauja didžiausia sudaroma fotosrovė reikia palyginti bandinių su penkiais CdS ciklais formuotais skirtingose temperatūrose (žr. 29 pav.)



29 pav. Fotosrovės kitimo priklausomybė nuo potencialo esant 5 CdS ciklais formuotiems 40 °C, 60 °C ir 80 °C temperatūrose

29 paveiksle pateiktose fotosrovės kitimo priklausomybės nuo potencialo kreivėse pastebima, kad esant 40 °C ir 80 °C suformuotoms penkioms CdS dangos fotosrovė beveik nesikeičia. Didžiausias fotosrovės pokytis matomas bandinyje, ant kurio penki CdS ciklai formuojami 60 °C temperatūroje.

Taigi, galima teigti, kad geriausiomis puslaidininkų savybėmis pasižymi bandinys ant kurio penki CdS ciklai buvo formuojami 60 °C temperatūroje.

Eksperimento metu gauti dangų elektrocheminiai parametrai pateikti 7 lentelėje.

7 lentelė. Bandinių su 40 °C, 60 °C ir 80 °C temperatūrose sudarytais 1, 3 ir 5 CdS ciklais gautų elektrocheminių verčių palyginimas esant 1,0 V potencialo vertei

CdS ciklų formavimo temperatūra	CdS ciklų skaičius	Tirtas bandinio paviršiaus plotas A , cm ²	Srovės tankio vertė j_{uv} gauta veikiant UV apšvietai, mA/cm ²	Srovės tankio j_t vertė gauta tamsoje, mA/cm ²	j_{uv}/j_t	Fotosrovė j_{foto} , mA/cm ²
40 °C	1	1,20	0,026	0,0036	7,22	0,022
	3	1,05	0,009	0,0009	10,00	0,008
	5	1,05	0,004	0,0007	5,71	0,003
60 °C	1	1,05	0,043	0,0047	9,15	0,038
	3	0,75	0,032	0,0018	17,78	0,030
	5	1,05	0,058	0,0065	8,92	0,052
80 °C	1	0,90	0,072	0,0069	10,43	0,069
	3	0,90	0,001	0,0003	3,34	0,001
	5	0,7	0,003	0,0002	15,00	0,003

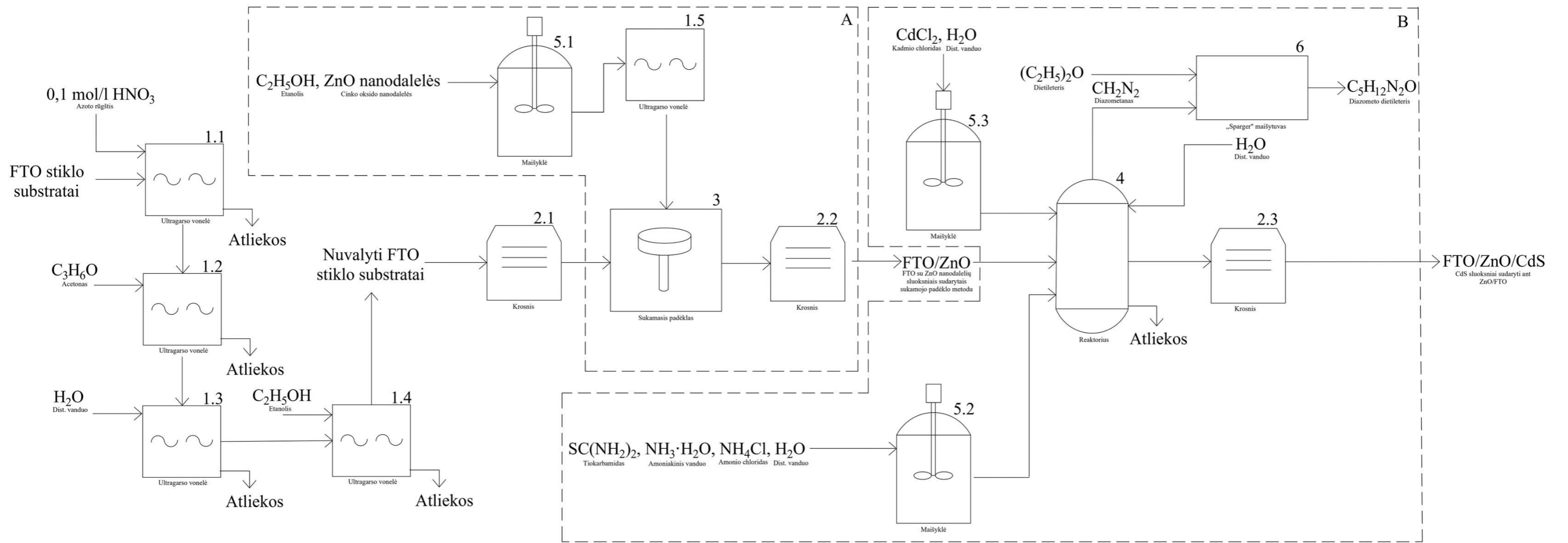
Tiesinio skleidimo voltamperometrijos (TSV) analizės metu gautuose rezultatuose (žr. 7 lentelę) pastebima, kad visi bandiniai su 40 °C, 60 °C ir 80 °C temperatūrose sudarytais 1, 3 ir 5 CdS ciklais pasižymi fotoelektrinėmis savybėmis. Didžiausias laidumo padidėjimas veikiant UV šviesai gautas bandinio, kurio trys CdS dangos sudarytos 60 °C temperatūroje, mažiausias laidumo padidėjimas matomas bandinyje su trimis sudarytais CdS dangos ciklais 80 °C temperatūroje. Didžiausios fotosrovės vertės gaunamos kada CdS ciklai sudaromi 60 °C temperatūroje.

3. Rekomendacijos (Inžinerinė dalis)

Šiame skyriuje pateiktos CdS ciklų formavimo ant FTO/ZnO rekomendacijos reikalingos inžinerinio projekto įgyvendinimui. Priklausomai nuo gamybos metu sudaromų CdS ir ZnO nanodalelių ciklų skaičius darbas gali būti organizuojamas esant nenutrūkstamai (nuolatinei) gamybai (sudarant tik vieną CdS ir ZnO nanodalelių ciklus) ir esant nutrūkstamai (periodinei) gamybai (sudarant daugiau nei vieną CdS ir ZnO nanodalelių ciklus). Priklausomai nuo darbo organizavimo pobūdžio 30 paveiksle pateiktoje principinėje schemoje punktyrine linija pažymėti įrenginiai (žym. A ir B) gali būti naudojami kelis kartus, priklausomai nuo formuojamų CdS ir ZnO nanodalelių ciklų skaičiaus.

Gamybos metu naudojamos žaliavos turi būti sandėliuojamos uždaroje patalpoje. CdS ciklų sudarymui ant FTO/ZnO turi būti naudojami analitiškai grynai reagentai pagaminti su distiliuotu vandeniu. Procesu metu susidaranti $C_2H_2N_2$ dujos yra nuodingos, tad jos yra sumaišomos su dietileteriu „Sparger“ tipo maišyklėje. Visos kitos atliekos susidaranti gamybos metu turi būti surenkamos ir utilizuojamos.

Principinė technologinė schema pavaizduota 30 paveiksle. Gamybos proceso pradžia yra FTO stiklo valymas ultragarso vonelėse (1.1, 1.2, 1.3, ir 1.4). Valymo procesas vykdomas 15 minučių kambario temperatūroje keturiuose skirtinguose tirpikliuose: 0,1 mol/l HNO_3 , C_3H_6O , distiliuotame H_2O ir C_2H_5OH . Po šio proceso vykdomas FTO stiklo kaitinimas 100 °C krosnyje (2.1) 10 minučių. Turint nuvalytą FTO stiklą ant jų sukamojo padėklo (3) įrenginiu sudaromi ZnO nanodalelių ciklai esant 3000 aps/s greičiui, 1000 aps/s² pagreičiui ir 30 sekundžių operacijos trukmei. 50 mg/ml ZnO nanodalelių suspensija C_2H_5OH pagaminta maišyklėje (5.1) ir esanti (1.2) ultragarso vonelėje dozuojama ant nuvalyto FTO stiklo esant 0,05 ml lašui sudarant vieną ZnO nanodalelių ciklą. Po ZnO nanodalelių ciklų sudarymo bandiniai kaitinami 5 minutes krosnyje (2.2) esant 400 °C temperatūrai. ZnO nanodalelių ciklų sudarymo operacija (A blokas) vykdoma 10 kartų, kad būtų gauti FTO/ZnO bandiniai su 10 ZnO nanodalelių ciklų. Po šios operacijos seka CdS ciklų sudarymas. Šie ciklai sudaromi reaktoriuje, kuriame tiekiami du atskiri reagentų tirpalai: (5.2) maišyklėje pagamintas tirpalas su 0,015 mol/l $SC(NH_2)_2$, 0,4 mol/l NH_4Cl ir 0,02 mol/l $NH_3 \cdot H_2O$ ir (5.3) maišyklėje pagamintas tirpalas su 0,002 mol/l $CdCl_2$. Reaktoriaus temperatūra priklausomai nuo norimų sudaryti CdS ciklų gali būti 40 °C, 60 °C ir 80 °C. Šio proceso metu susidaranti $C_2H_2N_2$ dujos yra tiekiamos į „Sparger“ maišyklę (6), kurioje jos sumaišomos su $(C_2H_5)_2O$. Po CdS ciklų sudarymo bandiniai kaitinami 10 minučių 200 °C įkaitintoje krosnyje (2.3). Reaktorius po CdS ciklų sudarymo plaunamas distiliuotu vandeniu. Norint sudaryti didesnę CdS ciklų skaičių ant FTO/ZnO, bandiniai grąžinami į reaktorių ir CdS dangų sudarymo procesas yra kartojamas (B blokas).



30 pav. Principinė technologinė schema

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Darbuotojų sauga ir sveikata yra priemonės, skirtos užtikrinti visose darbo vietose dirbančių darbuotojų darbingumą. Šis tikslas pasiekiamas darbo vietose mažinant profesinę riziką kuri sukeliama dirbant tam tikrose darbo vietose iki kiek įmanoma mažesnių verčių arba išvis ją panaikinant. Darbuotojų saugos prevencinės priemonės yra kolektyvinės ir asmeninės darbuotojų apsaugos priemonės. Darbuotojų saugos ir sveikatos nuostatai pateikti „Darbuotojų saugos ir sveikatos įstatyme“ [46].

Prieš pradėdant bet kokią gamybą svarbiausia yra apsaugoti įmonės darbuotojų sveikatą ir gyvybę. Šis tikslas pasiekiamas įvertinant esamą ar galimą įvykti profesinę riziką. Rizikos vertinimas atliekamas visose darbovietėje esančiose darbo vietose arba vietose, kuriose darbdavio ar darbdavio atstovaujancio asmens buvo įgaliojimas atlikti darbą. Atliekant profesinės rizikos vertinimą vadovaujamas teisės aktu: „Dėl profesinės rizikos vertinimo bendrųjų nuostatų patvirtinimo“ [47].

Profesinė rizika skirstoma į biologinę, cheminę, ergonominę, psichosocialinę, fizikinę ir fizinę. Šiame projekte bus aptariamas darbas su 30 paveiksle pateikta technologine įranga. Darbuotojas dirbantis prie šių įrenginių turi būti aprūpinamas asmeninėmis ir kolektyvinėmis darbuotojų saugos ir sveikatos priemonėmis, kurios yra pirštinės, įrenginių atitvarai, apranga ir kt. Vertinant ergonominius darbo veiksnius svarbu, kad darbuotojo darbo vieta prie valdymo prietaisų būtų patogi, ir kad ji būtų pritaikyta darbuotojui asmeniškai. Norint sumažinti cheminių veiksnių įtaką darbuotojų saugai ir sveikatai svarbu, kad visi cheminiai įrenginiai būtų sandariai uždengti stikline siena. Vietose kur neįmanoma tokios prevencinės priemonės įdiegti turi būti efektyviai ventiliuojamos patalpos, kad nebūtų pasiekiamos ribinės cheminių medžiagų vertės darbo vietose. Šios vertės reglamentuojamos higienos normos dokumente „HN 23:2011“ esančioje pirmoje lentelėje [48]. Įvertinant darbo vietose esančius fizinius veiksnius svarbu, kad darbo vietoje būtų prieinamos įrenginių naudojimosi instrukcijos tam, kad būtų galima sumažinti darbo vietoje atsirandančių pavojų tikimybę įrengiant specialius ženklus. Taip pat vertinant psichosocialinį veiksnių gamykloje svarbu visuomet palaikyti gerus santykius su bendradarbiais darbe. Tai galima užtikrinti periodiškai vykdant apklausas apie darbuotojų savijautą darbo vietoje ir palaikant gerus tarpusavio ryšius. Šioje darbo vietoje biologiniai ir fizikiniai rizikos veiksniai nesukelia pavojaus darbuotojų saugai ir sveikatai.

Dirbant prie 30 paveiksle pateiktų technologinių įrenginių svarbu kad darbuotojai būtų aprūpinami kolektyvinėmis ir asmeninėmis apsaugos priemonėmis. Dėl darbo vietoje naudojamų cheminių medžiagų kolektyvinės darbuotojų saugos ir sveikatos priemonėse turėtų būti įdiegiama sistema, kuri fiksuoja patalpos ore esantį $C_2H_2N_2$ kiekį ir šiam kiekiui pasiekus maksimumą informuoti darbuotojus apie pavojų jų saugai ir sveikatai. Taip pat kolektyvinė apsaugos priemonė galėtų būti technologinės įrangos uždengimas stikline siena, patalpų ventiliavimas. Tais atvejais, kada darbuotojų sauga ir sveikata nėra užtikrinama kolektyvinėmis apsaugos priemonėmis, jie aprūpinami asmeniškai jiems parinktomis asmeninėmis apsaugos priemonėmis.

Darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis nuostatai pateikti „Dėl darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis nuostatų pavirtinimo“ [49]. Ši apsaugos priemonė parinkta asmeniškai kiekvienam darbuotojui. Darbdavys vykdamas darbuotojų aprūpinimą nemokamomis asmeninėmis apsaugos priemonėmis priklausomai nuo priemonės naudojimo termino išduoda naujas priemones pagal nustatytą grafiką. Darbuotojas gavęs asmeninę apsaugos priemonę turi visą darbo laiką šią asmeninę apsaugos priemonę naudoti, prižiūrėti, grąžinti į reikiamą vietą ir













atlyginti nuostolius, jei asmeninė apsaugos priemonė dėl darbuotojo kaltės buvo pamesta ar sugadinta. Asmeninė apsaugos priemonė yra darbdavio nuosavybė, tad darbuotojas pakeitęs darbo vietą turi grąžinti ją savo darbdaviui. Asmeninės apsaugos priemonės parenkamos darbuotojams tik įvertinus profesinę riziką atsirandančią darbo vietoje. Dirbant prie 30 paveiksle pateiktų technologinių įrenginių inžinieriui rekomenduotinai parinktos naudoti asmeninės apsaugos priemonės pateiktos 8 lentelėje ir yra parengtos pagal „Dėl darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis nuostatų patvirtinimo“ [49] pateiktą 4 lentelę.







8 lentelė. Darbuotojams nemokamai išduodamų asmeninių apsaugos priemonių sąrašas

Eil. Nr.	Darbuotojo pareigos, darbo vieta, pareigos	Asmeninės apsaugos priemonės pavadinimas, tipas, markė, paskirtis ir t.t.	Tinkamumo naudoti terminas
1	Inžinierius	Darbo rūbai, kūno apsaugos priemonė	12 mėnesių
2	Inžinierius	Darbo batai, kojų apsaugos priemonė	12 mėnesių
3	Inžinierius	Odinės pirštinės, rankų apsaugos priemonė	3 mėnesiai

Saugant darbuotojų saugą ir sveikatą taip pat svarbu pateikti pavojingų naudojamų cheminių medžiagų sąrašą su pavojingumo ir atsargumo frazėmis, priešgaisrinėmis priemonėmis. Cheminių medžiagų profesinio poveikio ribiniai dydžiai ir poveikio sveikatai ypatumai pateikti higienos normoje „HN 23:2011“ [50] esančioje 1 lentelėje. Cheminių medžiagų piktogramos „Europos cheminių medžiagų agentūros“ puslapyje [51]. Dirbant prie 30 paveiksle pateiktų technologinių įrenginių naudojamų cheminių medžiagų aprašas pateiktas 9 lentelėje.

9 lentelė. Naudojamų pavojingų cheminių medžiagų ženklėjimas, pavojingumo ir atsargumo frazės, priešgaisrinės priemonės

Medžiaga	Piktograma	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Priešgaisrinės priemonės
Kadmio chloridas $CdCl_2$	  	Gali pakenkti vaisingumui, negimusiam kūdikiui. Toksiška prarijus, sukelia akių dirginimą. Labai toksiška vandens organizmams	Po naudojimo kruopščiai nusiplauti odą, saugoti, kad nepateiktų į aplinką, prarijus kreiptis į gydytoją, patekus į akis jas kruopščiai plauti vandeniu	Gaisro atveju naudoti darbo vietoje esančiomis gaisro gesinimo priemonėmis, autonominiiais kvėpavimo aparatais
Azoto rūgštis HNO_3	  	Gali padidinti gaisrą, stiprus oksidatorius. Gali ėsdinti metalus, nudegina odą. Gali pakenkti vaisingumui, negimusiam kūdikiui.	Laikyti nuo karštų paviršių, šilumos šaltinių. Ėsdina metalus bei odą. Gali pakenkti vaisingumui bei negimusiam vaisiui.	Vanduo, putos, anglies dioksidas, gaisro atveju naudoti autonominius kvėpavimo aparatus
Acetonas C_3H_6O	 	Degus, gali sukelti smarkų akių dirginimą, kenksminga prarijus	Laikyti nuo karštų paviršių, šilumos šaltinių, dėvėti veidą ir rankas dengiančias apsaugines priemones	Vanduo, putos, anglies dioksidas, gaisro atveju naudoti autonominius kvėpavimo aparatus
Etanolis C_2H_5OH		Labai degus skystis	Laikyti nuo karštų paviršių, šilumos šaltinių	Vanduo, putos, anglies dioksidas
Cinko oksidas ZnO		Labai toksiška vandens organizmams	Saugoti, kad nepatektų į aplinką	Atliekas utilizuoti pagal nustatytą tvarką
Tiokarbamidas $(NH_2)_2CS$	 	Gali sukelti akių dirginimą, kenksminga prarijus. Gali pakenkti	Dirbant naudoti veidą ir rankas dengiančias priemones, plauti odą po darbo,	Gaisro metu vadovautis darbo vietoje esančiais nurodymais, dėvėti

		vaisingumui, negimusiam kūdikiui. Toksiška vandens organizmams. Ėsdina metalus, dirgina odą	saugoti kad nepatektų į aplinką, prarijus kreiptis į gydytoją	autonominius kvėpavimo aparatus
Amoniakinis vanduo $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Ėsdina metalus bei odą	Dėvėti veidą ir rankas dengiančias apsaugines priemones	Gaisro atveju naudoti darbo vietoje esančiomis gaisro gesinimo priemonėmis, autonominiais kvėpavimo aparatais
Amonio chloridas NH_4Cl		Gali sukelti akių dirginimą, kenksminga prarijus	Po naudojimo kruopščiai nuplauti odą. Dirbant naudoti veido apsaugos priemones. Patekus į akis jas plauti vandeniu, prarijus kreiptis į gydytoją	Gaisro atveju naudoti autonominius kvėpavimo aparatus
Diazometanas CH_2N_2		Gali pakenkti vaisiui, negimusiam kūdikiui	Naudoti veidą bei rankas apsaugančias priemones, prarijus kreiptis į gydytoją	Gaisro atveju naudoti darbo vietoje esančiomis gaisro gesinimo priemonėmis, autonominiais kvėpavimo aparatais
Dietileteris $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	 	Labai degi medžiaga, gali sukelti akių dirginimą, kenksminga prarijus	Saugoti nuo karštų paviršių, šilumos šaltinių. Naudoti veidą ir rankas dengiančias priemones	Gaisro atveju naudoti darbo vietoje esančias gaisro gesinimo priemones, autonominius kvėpavimo aparatus

Darbuotojų privalomasis pirmosios pagalbos mokymas taip pat yra svarbus bet kurioje įmonėje ar organizacijoje. Šių mokymu metu yra supažindinama su nukentėjusiojo gyvybės palaikymo metodais ir laiku suteiktos pirmosios pagalbos svarba. Periodiškai turėtų būti vykdomas įmonėje esančių

darbuotojų mokymas pirmosios pagalbos klausimais ir atliekamas jų žinių tikrinimas. Mokymai įmonėje gali būti vedami užsisakius juos iš kitos tokias paslaugas teikiančios įmonės.

Gaisrinės saugos taisyklės reikalingos kiekvienoje įmonėje ir nustato eksploatuojamų objektų gaisrinės saugos reikalavimus. Bendrosios priešgaisrinės saugos taisyklės pateiktos „Dėl bendrųjų priešgaisrinės saugos taisyklių patvirtinimo [...]“ įsakyme [52]. Kiekviena įmonė, organizacija turi parengti priešgaisrinės saugos taisykles suderinant jas su priešgaisrinės apsaugos ir gelbėjimo departamentu. Turint šias taisykles ar jas pakeitus svarbu jas pristatyti darbovietėje esantiems darbuotojams. Šiuo atveju dirbant su 30 paveiksle pateiktų technologinių įrenginiu svarbu, kad atliekos būtų utilizuojamos, o ne išleidžiamos į bendras kanalizacijos sistemas. Patalpos, kuriose vykdomas gamybos procesas turi būti vėdinamos. Visos cheminės medžiagos esančios įmonėje turi būti aiškiai paženklintos su cheminės medžiagos būdingąja savybe. Taip pat svarbu, kad visose darbo vietose būtų įrengtos gaisro gesinimo ir neutralizuojančių priemonių stotelės.

Išvados

1. Tyrimų metu nustatyta, kad geriausios FTO/ZnO/CdS dangos gaunamos, esant 10 besisukančio padėklo metodu sudarytų ZnO nanodalelių ciklą;
2. Optimaliausios sąlygos CdS dangų sudarymui ant FTO/ZnO gaunamos kada jų formavimas vykdomas 60 °C temperatūroje esant 5 formuojamiems ciklams. Tokiose sąlygose gautos CdS dangos pasižymi geriausiomis optinėmis, morfologinėmis ir elektrinėmis savybėmis.
3. Projekto metu atlikti suformuotų FTO/ZnO/CdS bandinių tyrimai teigia:
 - 3.1. RSDA analizės metu nustatyta, kad bandiniuose dominuoja tetragoninis kasiteritas SnO₂, heksagoninis viurcitas ZnO, kubinis ir heksagoninis CdS;
 - 3.2. UV/Vis analizės metu nustatyta, kad didinant nusodinamų CdS ciklų skaičių šviesos sugertis gerėja. Bandinio su 60 °C temperatūroje formuotais CdS ciklais tiesioginio šuolio draustinės juostos vertė E_g šiam bandiniui lygi 2,13 eV;
 - 3.3. SEM/EDS analizės metu gautose nuotraukose pastebėta, kaip didinant nusodinamų CdS ciklų skaičių gautose nuotraukose fiksuojama CdS būdinga dendritinė struktūra, taip pat didėjant Cd ir S elementinei sudėčiai ant bandinių paviršiaus;
 - 3.4. AJM analizės metu nustatyta, kad sudarant ZnO nanodalelių ciklus ant FTO stiklo reljefo parametrų vertės tampa mažesnėmis nei esant nuvalytam FTO stiklui. Didinant nusodinamų CdS ciklų skaičių reljefo parametruose didėja maksimalaus nelygumo aukščio vertė A, šiurkštumo vertė R_q ir mažėja paviršiaus asimetriškumo vertė R_{sk} ;
 - 3.5. TSV analizės metu nustatyta, kad bandinys pasižymintis geriausiomis puslaidininkių savybėmis yra su 5 CdS ciklais formuotais 60 °C temperatūroje. Šių puslaidininkių fotosrovės dydis j_{foto} esant 1,0 V potencialo vertei lygus 0,056 mA/cm².

Literatūros sąrašas

- [1] M. Mozetič, „Surface Modification to Improve Properties of Materials,“ *Materials*, t. 12, nr. 441, pp. 1-8, 2019.
- [2] A. V. Moholkar, S. M. Pawar, K. Y. Rajpure, P. S. Patil ir C. H. Bhosale, „Properties of highly oriented spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films on glass substrates of different thickness,“ *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, t. 68, pp. 1981-1988, 2007.
- [3] K. Compton, „Mineral data,“ [Tinkle]. Available: <https://www.mindat.org/min-917.html>. [Kreiptasi 09 02 2021].
- [4] R. R. Amador, F. G. Carrasco, S. A. Iniesta, J. R. Gonzalez, O. G. Teniza, E. M. Agular ir A. B. V. Ortiz, „Structural, Morphological, Optical, and Electrical Characterization of Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) Thin Films Synthesized by PSP,“ *Solid State Phenomena*, t. 286, pp. 64-71, 2019.
- [5] T. Kucukomeroglu, E. Bacakisiz, C. Terzioglu ir A. Varilci, „Influence of fluorine doping on structural, electrical and optical properties of spray pyrolysis ZnS films Author links open overlay panel,“ *Thin Solid Films*, t. 516, nr. 10, pp. 2913-2916, 2008.
- [6] M. Miyakawa, M. Nakata, H. Tsuji, H. Iino ir T. Fujisaki, „Impact of fluorine doping on solution-processed In–Ga–Zn–O thin-film transistors using an efficient aqueous route,“ *AIP Advances*, t. 10, nr. 6, 2020.
- [7] D. V. Talapin ir E. V. Shevchenko, „Introduction: Nanoparticle Chemistry,“ *Chemical Reviews*, t. 116, nr. 18, pp. 10343-10345, 2016.
- [8] M. Naito, T. Yokoyama, K. Hosokawa ir K. Nogi, „Size effect and properties of nanoparticles,“ įtraukta *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier, 2018, p. 3.
- [9] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N. H. M. Kaus, L. C. Ann, S. K. M. Bakhori, H. Hasan ir D. Mohamad, „Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism,“ *Nano-Micro Letters*, t. 7, pp. 219-242, 2015.
- [10] I. Khan, K. Saeed ir I. Khan, „Nanoparticles: Properties, applications and toxicities,“ *Arabian Journal of Chemistry*, t. 12, nr. 7, pp. 908-931, 2019.
- [11] S. M. Dizaj, A. Mennati, S. Jafari, K. Khezri ir K. Adibkia, „Antimicrobial Activity of Carbon-Based Nanoparticles,“ *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, nr. 1, pp. 19-23, 2015.
- [12] M. J. Sweet, A. Chessher ir I. Singleton, „Chapter Five - Review: Metal-Based Nanoparticles; Size, Function, and Areas for Advancement in Applied Microbiology,“ *Advances in Applied Microbiology*, t. 80, pp. 113-142, 2012.
- [13] S. C. Thomas, Harshita, P. K. Mishra ir S. Talegaonkar, „Ceramic Nanoparticles: Fabrication Methods and Applications in Drug Delivery,“ *Current Pharmaceutical Design*, t. 21, pp. 6165-6188, 2015.
- [14] A. D. Terna, E. E. Elemike, J. I. Mbonu, O. E. Osafire ir R. O. Ezeani, „The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications,“ *Materials Science and Engineering*, t. 272, 2021.

- [15] Y. Jiang ir K. Pu, „Multimodal Biophotonics of Semiconducting Polymer Nanoparticles,“ *Accounts of Chemical Research*, t. 51, pp. 1840-1849, 2018.
- [16] C. I. C. Chrucho ir M. T. Barros, „Polymeric nanoparticles: A study on the preparation variables and characterisation methods,“ *Materials Science and Engineering*, t. 80, pp. 771-784, 2017.
- [17] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke ir F. Armstrong, „Group 12: zinc, cadmium, and mercury,“ įtraukta *Inorganic Chemistry*, Macmillan Educatio, 2014.
- [18] M. Baum, „mindat.org,“ [Tinkle]. Available: <https://www.mindat.org/photo-273708.html>.
- [19] O. Martinelli, „mindat.org,“ [Tinkle]. Available: <https://www.mindat.org/photo-1011024.html>.
- [20] N. H. Nickel ir E. Terukov, „Introduction,“ įtraukta *Zinc Oxide - A Material for Micro- and Optoelectronic Applications*, Springer, 2004.
- [21] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann ir J. Geurts, *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer Series in Materials Science, 2010.
- [22] E. Y. Shaba, J. O. Jacob, J. O. Tijani ir M. A. T. Suleiman, „A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment,“ *Applied Water Science*, t. 11, nr. 48, 2021.
- [23] M. Willander, „ZnO Nanostructures: Toxicity and Phototoxicity Characteristics in Biological Samples,“ įtraukta *Zinc Oxide Nanostructures: Advances and Applications*, Florida, Taylor and Francis Group, LLC, 2013, pp. 157-158.
- [24] S. Sabir, M. Arshad ir S. K. Chaundhari, „Zinc Oxide Nanoparticles for Revolutionizing Agriculture: Synthesis and Applications,“ *The Scientific World Journal*, t. 2014, p. 8, 2014.
- [25] A. D. Mauro, M. E. Fragala, V. Privitera ir G. Impellizzeri, „ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures,“ *Materials Science in Semiconductor Processing*, t. 69, pp. 44-51, 2016.
- [26] A. N. U. Haq, A. Nadhman, I. Ullah, G. Mustafa, M. Yasinzai ir I. Khan, „Synthesis Approaches of Zinc Oxide Nanoparticles: The Dilemma of Ecotoxicity,“ *Journal of Nanomaterials*, t. 2017, p. 14, 2017.
- [27] F. Zahra, F. A. Utami, G. C. S. Girsang, S. Z. M. S. Mulya, V. D. Fentiana, Y. K. Putri ir A. B. D. Nandiyanto, „Economic evaluation of zinc oxide nanoparticle production through green synthesis method using *Cassia fistula* pla,“ *International Journal of Energetica*, t. 5, nr. 12, pp. 18-24, 2020.
- [28] N. Salah, S. S. Habib, Z. H. Khan, A. Memic, A. Azam, E. Alarfaj, N. Zahed ir S. A. Hamedi, „High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material,“ *International journal of nanomedicine*, nr. 6, pp. 863-869, 2011.
- [29] A. Kareiva, „Nanodalelių sintezės metodai,“ įtraukta *Neorganinės chemijos rinktiniai skyriai*, Vilnius, TEV, 2012, p. 144.

- [30] S. C. Singh ir R. Gopal, „Synthesis of colloidal zinc oxide nanoparticles by pulsed laser,“ *Physica E*, nr. 40, pp. 724-730, 2008.
- [31] J. L. Gomez ir O. Tigli, „Zinc oxide nanostructures: from growth to application,“ *Journal of Materials Science*, nr. 48, pp. 612-624, 2013.
- [32] M. M. Chikkanna, S. E. Neelagund ir K. K. Rajashakarappa, „Green synthesis of Zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) and their biological activity,“ *SN Journal of Applied Sciences*, nr. 1, p. 117, 2019.
- [33] M. H. Yusof, R. Mihamad, U. H. Zaidan ir N. A. Rahman, „Microbial synthesis of zinc oxide nanoparticles and their potential application as an antimicrobial agent and a feed supplement in animal industry: a review,“ *Journal of Animal Science and Biotechnology*, nr. 10, p. 57, 2019.
- [34] S. Akbar, I. Tauseef, F. Subhan, N. Sultana, I. Khan, U. Ahmed ir K. S. Haleem, „An overview of the plant-mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles and their antimicrobial potential,“ *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, t. 50, nr. 4, pp. 257-271, 2020.
- [35] S. Hasan, „A Review on Nanoparticles: Their Synthesis and Types,“ *Research Journal of Recent Sciences*, t. 4, pp. 1-3, 2015.
- [36] M. J. Scoillos, G. H. Vonkeman, I. Thornton ir Z. Makuch, „Cadmium,“ įtraukta *Mercury — Cadmium — Lead Handbook for Sustainable Heavy Metals Policy and Regulation*, Springer Netherlands, 2001, pp. 71-90.
- [37] S. I. Sadovnikov, A. A. Rempel ir A. I. Gusev, „Nanostructured Cadmium Sulfide CdS,“ įtraukta *Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides*, Springer, 2018, pp. 127-179.
- [38] L. A. Silva, S. Y. Ryu, J. W. Choi, W. Choi ir M. R. Hoffman, „Photocatalytic Hydrogen Production with Visible Light over Pt-Interlinked Hybrid Composites of Cubic-Phase and Hexagonal-Phase CdS,“ *Journal of Physical Chemistry*, nr. 112, pp. 12069-12073, 2008.
- [39] S. Mallakpour ir S. Soltanian, „Surface functionalization of carbon nanotubes: fabrication and applications,“ *Royas Society of Chemistry*, t. 6, pp. 109916-109935, 2016.
- [40] C. Oehr, M. Muller, B. Elkin, D. Hegemann ir U. Vohrer, „Plasma grafting — a method to obtain monofunctional surfaces,“ *Surface and Coatings Technology*, %1 t. iš %2116-119, pp. 25-35, 1999.
- [41] T. Chen, J. Dilag ir S. Bateman, „Surface topology modification of organic substrates using material jetting technologies,“ *Materials & Design*, t. 196, p. 109116, 2020.
- [42] J. Dudonis, Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos, Šiaulių universiteto leidykla, 2007.
- [43] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec ir D. Payne, „Schneller, Theodor; Waser, Rainer; Kosec, Marija; Payne, David (2013). Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films(Chapter 14), 319–339,“ įtraukta *Chemical Bath Deposition*, 2013, pp. 319-320.
- [44] F. G. Hone ir T. Abza, „Short Review of Factors Affecting Chemical Bath Deposition Method for Metal Chalcogenide Thin Films,“ *International Journal of Thin Films Science and Technology*, t. 8, pp. 43-53, 2019.

- [45] J. Y. Choi, K. J. Kim, J. B. Yoo ir D. Kim, „Properties of cadmium sulfide thin films deposited by chemical bath deposition with ultrasonication,“ *Solar Energy*, t. 64, nr. 1-3, pp. 41-47, 1998.
- [46] L. R. Vyriausybė, „Lietuos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas,“ [Tinkle]. Available: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.215253/asr>.
- [47] L. R. Vyriausybė, „eseimas,“ [Tinkle]. Available: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.435935/asr>.
- [48] L. R. vyriausybė, „eseimas,“ [Tinkle]. Available: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.405920/asr>.
- [49] L. R. Vyriausybė, „Dėl darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis nuostatų patvirtinimo,“ [Tinkle]. Available: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.309802/asr>.
- [50] L. R. Vyriausybė, „HN 23:2011,“ [Tinkle]. Available: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.405920/asr>.
- [51] E. C. m. agentūra, „ECHA,“ [Tinkle]. Available: <https://echa.europa.eu/regulations/clp/clp-pictograms>.
- [52] L. R. Vyriausybė, „Dėl Bendrųjų priešgaisrinės saugos taisyklių patvirtinimo ir kai kurių Priešgaisrinės saugos ir gelbėjimo departamento taisyklių pripažinimo,“ [Tinkle]. Available: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.250714/asr>.

Priedai

1 Moksliniai pasiekimai magistro studijų metu

Publikuotas *straipsnis*:

1. Egle Balciunaite; Neringa Petrasauskiene; Rasa Alaburdaite; Gediminas Jakubauskas; Edita Paluckiene, „*Formation and properties of mixed copper sulfide (Cu_xS) layers on polypropylene*“, *Surfaces and Interfaces*, vol. 21, 2020, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100801>.

Sudalyvauta *konferencijose*:

1. E. Ūsovienė; E. Paluckienė; N. Petrašauskienė, „*Synthesis of CdS on FTO/ZnO by chemical bath deposition method*“, *Advanced materials and technologies*, 2021.
2. E. Ūsovienė; E. Paluckienė; N. Petrašauskienė; G. Jakubauskas, „*Formation of CdS layers on ZnO/FTO substrates and UV/VIS investigation*“, *Open readings 2022: 65th international conference for students of physics and natural sciences*, 2022.
3. G. Jakubauskas; N. Petrašauskienė; E. Paluckienė; E. Ūsovienė, „*Investigation of different methods of cadmium selenide thin film deposition on FTO/ZnO substrate from aqueous solutions*“, *Open readings 2022: 65th international conference for students of physics and natural sciences*, 2022.
4. E. Ūsovienė; E. Paluckienė, „*ZnO/CdS SLUOKSNIŲ FORMAVIMAS ANT FTO IR JŲ SAVYBIŲ TYRIMAS*“, Lietuvos mokslo taryba, Studentų mokslinė konferencija, 2022.

Tiriamajam darbui atlikti buvo *laimėtas LMT projektas* „Studentų gebėjimų ugdymas vykdant mokslo (meno) tyrimus semestrų metu“, 25 kvietimas :

1. Projektas Nr. 09.3.3-LMT-K-712-25-0003, „*ZnO/CdS SLUOKSNIŲ FORMAVIMAS ANT FTO IR JŲ SAVYBIŲ TYRIMAS*“, nuo 2021-09-01 iki 2022-03-31, projekto vadovė: Doc. dr. Edita Paluckienė.