

Cheminės technologijos fakultetas

ZnO/CdSe sluoksnių FTO paviršiuje formavimas ir jų savybių tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Gediminas Jakubauskas

Projekto autorius

Doc. Dr. Neringa Petrašauskienė

Vadovė

Kaunas 2022



Cheminės technologijos fakultetas

ZnO/CdSe sluoksnių FTO paviršiuje formavimas ir jų savybių tyrimas

Baigiamasis magistro projektas Chemijos inžinerija (6211EX020)

> Gediminas Jakubauskas Projekto autorius

Doc. Dr. Neringa Petrašauskienė Vadovė

Lekt. Dr. Dovilė Sinkevičiūtė Recenzentė

Kaunas 2022



Cheminės technologijos fakultetas

Gediminas Jakubauskas

ZnO/CdSe sluoksnių FTO paviršiuje formavimas ir jų savybių tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdamas kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasis Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;

2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąraše;

3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs;

4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalintas iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Gediminas Jakubauskas

Patvirtinta elektroniniu būdu



Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:	Suderinta:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas	Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros
prof. dr. K. Baltakys	vedėja prof. dr. I. Ancutienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-10, 2022 gegužės 16 d. 2022 m. 05 mėn. 13 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema	ZnO/CdSe sluoksnių FTO paviršiuje formavimas ir jų savybių tyrimas		
Darbo tikslas ir uždaviniai	Darbo tikslas – sudaryti kadmio selenido dangą ant elektrai laidaus FTO stiklo, padengto cinko oksido sluoksniu.		
	 Darbo uzdaviniai: atlikti mokslinės literatūros apžvalgą; suformuoti ZnO nanodalelių sluoksnį FTO sukamojo padėklo metodu; susintetinti CdSe dangą ant FTO/ZnO p cheminiais metodais; atlikti gautų dangų elektrinių ir optinių sav struktūros tyrimus; sudaryti rekomendacinę technologinę schemą 	stiklo paviršiuje pagrindo įvairiais ybių, sudėties bei	
Reikalavimai ir sąlygos	Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto suo nurodyta dekano 2021 m. vasario 24 d. potvarki patvirtintuose "Pirmosios pakopos Cheminė technolo antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų prog projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavim	dėtinės dalys kaip u Nr. V25-02-03 gija ir inžinerija ir gramų baigiamųjų uose".	
Vadovė	Doc. dr. Neringa Petrašauskienė	2022-03-03	
	(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)	(data)	
Užduotį gavau: <u>Gediminas J</u>	akubauskas2022-03	-03	

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Jakubauskas Gediminas. ZnO/CdSe sluoksnių FTO paviršiuje formavimas ir jų savybių tyrimas. Magistro baigiamasis projektas, vadovė doc. dr. Neringa Petrašauskienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis: Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: cinko oksidas, kadmio selenidas, FTO, plonasluoksnės dangos, SILAR, CBD, RSDA, SEM, AJM, EDS.

Kaunas, 2022. 57 p.

Santrauka

Plonasluoksnės pereinamųjų metalų chalkogenidų dangos yra perspektyvi puslaidininkių technologija, taikoma įvairiose srityse, pavyzdžiui, fotovoltinių įrenginių gamyboje. Cinko oksidas ir kadmio selenidas yra puslaidininkinės medžiagos pasižyminčios fotovoltiniams įrenginiams tinkamomis savybėmis. Šiame darbe aprašyti cinko oksido ir kadmio selenido dangų formavimo ant fluoru legiruotu alavo oksidu padengto stiklo metodai, tyrimų rezultatai ir produktų įvertinimas pagal tyrimų rezultatus.

Cinko oksido sluoksnis suformuotas iš cinko oksido nanodalelių suspensijos sukamojo padėklo metodu, o cinko oksidu padengtas paviršius naudotas kaip pagrindas kadmio selenido dangai sintetinti. Kadmio selenido danga sintetinta cheminiais metodais: nuoseklios joninio sluoksnio adsorbcijos ir reakcijos, cheminio nusodinimo bei šių metodų kombinacijomis.

Atlikus dangų savybių, sudėties ir struktūros tyrimus, buvo įvertinti gauti produktai pagal kadmio selenido sintezės metodus. Nuoseklios joninio sluoksnio adsorbcijos ir reakcijos metodu susintetinta danga išsiskyrė savo fazine ir elementine sudėtimi bei žemiausia paviršine varža. Kombinuotais metodais susintetintos dangos išsiskyrė geromis optinėmis savybėmis, didžiausiais kadmio selenido kristalitais bei labiausiai ir mažiausiai šiurkščiais iš tirtų paviršių. Cheminio nusodinimo metodu susintetinta danga išsiskiria didžiausiu pralaidumu elektronų pluoštui.

Bandinių, kurių kadmio selenido sluoksnis buvo sintetintas nuoseklios joninio sluoksnio adsorbcijos ir reakcijos metodu, tyrimų rezultatai geriausiai atitiko darbo tikslą, todėl šiam metodui pasiūlyta technologinė schema. Atsižvelgus į darbo aplinkoje esančius ir galimus rizikos veiksnius, pasiūlytos kolektyvinės ir asmeninės saugos priemonės rizikai sumažinti.

Jakubauskas Gediminas. Formation and Characterization of ZnO/CdSe Layers on FTO Surface. Master's Final Degree Project. Supervisor doc. Neringa Petrašauskienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area: Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: zinc oxide, cadmium selenide, FTO, thin film, SILAR, CBD, XRD, SEM, AFM, EDS.

Kaunas, 2022. Number of pages: 57.

Summary

Semiconductive thin films of transition metal chalcogenides are a promising technology for various applications, such as photovoltaics. Zinc oxide and cadmium selenide are semiconductive materials with applicable properties for photovoltaic devices. In this work, methods of zinc oxide and cadmium selenide thin film formation on fluorine doped tin oxide coated glass, product analysis and evaluation are presented.

Zinc oxide thin film is formed from a suspension of zinc oxide nanoparticles, using the spin-coating method. The zinc oxide coated surface is used as the substrate for the synthesis of cadmium selenide thin films. The cadmium selenide thin films are synthesized using chemical methods: successive ionic layer adsorption and reaction, chemical bath deposition, as well as combinations of the two.

The products' properties, composition and structure were analyzed. Based on the results, the products were evaluated according to the method of cadmium selenide synthesis. The thin film synthesized using the successive ionic layer adsorption and reaction method had a unique composition and lowest sheet resistance. Thin films formed using method combinations showed good optical properties, largest cadmium selenide crystallites and provided the smoothest and the roughest of the analyzed surfaces. The chemical bath deposition method formed a thin film with the greatest electron beam permeability.

The analysis results of thin films formed using the successive ionic layer adsorption and reaction method were determined to be the closest to the objective of this work. Therefore, a process flow diagram for this method's application in thin film formation was suggested. Collective and personal protective gear was suggested according to the risk factors associated with the equipment and processes used in this work.

Turinys

Lente	lių sąrašas	8
Paveil	kslų sąrašas	9
Įvadas	S	. 12
1. Lit	teratūros apžvalga	. 13
1.1. F	Fluoru legiruotu alavo oksidu padengtas stiklas	. 13
1.2. 0	Cinko oksidas	. 14
1.3. H	Kadmio selenidas	. 15
1.4. F	Plonasluoksnių metalų chalkogenidinių dangų sudarymo metodai	. 17
1.4.1.	Cheminis nusodinimas	. 17
1.4.2.	Nuosekli joninio sluoksnio adsorbcija ir reakcija	. 18
1.4.3.	Elektrocheminė sintezė	. 19
1.4.4.	Kiti metodai	. 20
1.5. F	Plonasluoksnių dangų paviršiaus struktūros ir sudėties tyrimų metodai	. 21
1.5.1.	Skenuojančioji elektroninė mikroskopija	. 21
1.5.2.	Atominių jėgų mikroskopija	. 21
1.5.3.	Rentgeno spinduliuotės difrakcijos analizė	. 22
1.5.4.	Rentgeno spinduliuotės energijos dispersijos spektroskopija	. 22
2. Ti	riamoji dalis	. 23
2.1. N	Naudotos medžiagos	. 23
2.2. 7	Гуrimų metodika	. 23
2.2.1.	FTO paviršiaus paruošimas	. 23
2.2.2.	ZnO nanodalelių sluoksnio sudarymas	. 23
2.2.3.	CdSe sluoksnio sintezė	. 23
2.2.4.	Paviršinės varžos tyrimas	. 24
2.2.5.	Optinių savybių tyrimas	. 24
2.2.6.	Rentgeno spinduliuotės difrakcijos analizė	. 25
2.2.7.	Skenuojanti elektroninė mikroskopija ir Rentgeno spinduliuotės energijos dispersijos	
spektro	oskopija	. 25
2.2.8.	Atominių jėgų mikroskopija	. 25
2.3. 1	Гуrimų rezultatai ir jų aptarimas	. 26
2.3.1.	Elektrinės savybės	. 27
2.3.2.	Optinės savybės	. 27
2.3.3.	ZnO/CdSe dangų fazinė sudėtis	. 30
2.3.4.	Paviršiaus morfologija	. 34
2.3.5.	Elementinė sudėtis	. 38
2.3.6.	Paviršiaus topografija	. 42
3. Re	komendacijos	. 47
4. Da	arbuotojų sauga ir sveikata	. 49
Litera	ıtūros sąrašas	. 54
Prieda	ai	. 58
1 Mo	okslinių publikacijų sąrašas	. 58

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Tyrime naudotos medžiagos	23
2 lentelė. CdSe dangų paviršinės varžos	27
3 lentelė. Skirtingais metodais sudarytų CdSe dangų tiesioginio šuolio draustinių juostų ple	očiai ir
atitinkamos sugeriamos šviesos bangos ilgiai	30
4 lentelė. RSDA rezultatų palyginimas su ICDD duomenimis	33
5 lentelė. FTO stiklo elementinė sudėtis	38
6 lentelė. FTO stiklo, padengto ZnO sluoksniu, elementinė sudėtis	39
7 lentelė. Įvairiais metodais sudarytų CdSe dangų ant FTO/ZnO elementinės sudėties rezultat	ai 42
8 lentelė. Įvairiais metodais susintetintų CdSe dangų ant FTO/ZnO šiurkštumo duomenys	45
9 lentelė. Naudotų pavojingų cheminių medžiagų ženklinimas, pavojingumo ir atsargumo fr	azės ir
priešgaisrinės priemonės	50

Paveikslų sąrašas

1 pav. Kasiterito kristalai [3]
2 pav. 1 – Natūralaus cinkito kristalas [14], 2 – gryno sintetinio ZnO kristalas [15] 14
3 pav. Žemę pasiekiančios saulės energijos spektrinis pasiskirstymas [28]16
4 pav. 1 – kadmoselitas [32], 2 – sintetinis CdSe [33]
5 pav. CBD metodo schema: 1 – Reakcijos vonioje, kurioje yra dengiamasis paviršius, sumaišomos
žaliavos, 2 – reakcijos vonioje susidaro netirpus kadmio selenidas, 3 – pagrindas padengiamas kadmio
selenido sluoksniu
6 pav. SILAR metodo schema: 1 – paviršiuje adsorbuojami Se ²⁻ jonai, 2 – tirpiklyje nuplaunami
neadsorbuoti anijonai, 3 – adsorbuoti anijonai reaguoja su Cd^{2+} jonais, susidaro netirpi danga, 4 –
tirpiklyje nuplaunamas jonų perteklius ir paviršiuje lieka CdSe danga; $\circ -$ Se ²⁻ jonai, $\bullet -$ Cd ²⁺ jonai
[42]
7 pav. FTO stiklo plokštelės: a) apdorotos plovikliais, b) padengtos 5 ZnO sluoksniais, c) padengtos
10 ZnO sluoksnių
8 pav. FTO stiklo plokštelių nuotraukos su ant jų sudarytais ZnO/CdSe sluoksniais, kai CdSe danga
gauta skirtingais metodais: a) SILAR, b) SILAR-CBD, c) CBD-SILAR, d) CBD
9 pav. SILAR metodu sudarytos CdSe dangos $(\alpha hv)^2$ priklausomybė nuo fotono energijos
10 pav. SILAR-CBD metodu sudarytos CdSe dangos $(\alpha hv)^2$ priklausomybė nuo fotono energijos 28
11 pav. CBD-SILAR metodu sudarytos CdSe dangos $(\alpha hv)^2$ priklausomybė nuo fotono energijos 29
12 pav. CBD metodu sudarytos CdSe dangos $(\alpha hv)^2$ priklausomybė nuo fotono energijos
13 pav. SILAR metodu sudarytos CdSe dangos difraktogramos: 1) FTO, 2) FTO/ZnO, 3)
FTO/ZnO/CdSe
14 pav. SILAR-CBD metodu sudarytos CdSe dangos difraktogramos: 1) FTO, 2) FTO/ZnO, 3)
FTO/ZnO/CdSe
15 pav. CBD-SILAR metodu sudarytos CdSe dangos difraktogramos: 1) FTO, 2) FTO/ZnO, 3)
FTO/ZnO/CdSe
16 pav. CBD metodu sudarytos CdSe dangos difraktogramos: 1) FTO, 2) FTO/ZnO, 3)
FTO/ZnO/CdSe
17 pav. Įvairiais metodais sudarytų CdSe dangų difraktogramos
18 pav. FTO stiklo plokštelių SEM nuotraukos, esant skirtingiems didinimams: a) \times 5000, b) \times 20000
19 pav. FTO stiklo plokštelių su ZnO danga SEM nuotraukos, esant skirtingiems didinimams: a) \times
5000, b) × 20000
20 pav. SILAR metodu sudarytos CdSe dangos ant FTO/ZnO SEM nuotraukos, esant skirtingiems
didinimams: a) \times 5000, b) \times 20000
21 pav. SILAR-CBD metodu sudarytos CdSe dangos ant FTO/ZnO SEM nuotraukos, esant
skirtingiems didinimams: a) \times 5000, b) \times 20000
22 pav. CBD-SILAR metodu sudarytos CdSe dangos ant FTO/ZnO SEM nuotraukos, esant
skirtingiems didinimams: a) \times 5000, b) \times 20000
23 pav. CBD metodu sudarytos CdSe dangos ant FTO/ZnO SEM nuotraukos, esant skirtingiems
didinimams: a) \times 5000, b) \times 20000
24 pav. FTO stiklo EDS spektras
25 pav. FTO stiklo, padengto ZnO sluoksniu, EDS spektras
26 pav. SILAR metodu sudarytos CdSe dangos ant FTO/ZnO EDS spektras
27 pav. SILAR-CBD metodu sudarytos CdSe dangos ant FTO/ZnO EDS spektras

28 pav. CBD-SILAR metodu sudarytos CdSe dangos ant FTO/ZnO EDS spektras
29 pav. CBD metodu sudarytos CdSe dangos ant FTO/ZnO EDS spektras
30 pav. FTO stiklo paviršiaus 3D topografinis vaizdas (viršuje) ir profilograma (apačioje)
31 pav. FTO stiklo, padengto ZnO sluoksniu, 3D topografinis vaizdas (viršuje) ir profilograma
(apačioje)
32 pav. FTO/ZnO/CdSe bandinių 3D topografiniai vaizdai, kai CdSe danga gauta įvairiais metodais:
a) SILAR, b) SILAR-CBD, c) CBD-SILAR, d) CBD
33 pav. FTO/ZnO/CdSe sluoksnių profilogramos, kai CdSe sudarytas a) SILAR-CBD, b) CBD-
SILAR metodu
34 pav. ZnO/CdSe sluoksnių FTO paviršiuje sudarymo schema: 1 – ultragarso vonia, 2 – krosnis, 3
- plėvelių formavimo sukamojo padėklo metodu įrenginys, 4 - šildomas sumaišymo reaktorius, 5 -
filtras, 6 – maišyklė tirpalų gamybai, 7 – tirpalų talpos, 8 – dangų sudarymo SILAR metodu reaktorius

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

- AJM atominių jėgų mikroskopija;
- CBD cheminis nusodinimas;
- EDS Rentgeno spinduliuotės energijos dispersijos spektroskopija;
- Eg Tiesioginio šuolio draustinės juostos plotis;
- FTO Fluoru legiruotas alavo oksidas;
- ICDD tarptautinis difrakcijos duomenų centras;
- ITO indžio alavo oksidas;
- RSDA Rentgeno spinduliuotės difrakcijos analizė;
- SEM skenuojančioji elektroninė mikroskopija;
- SILAR nuoseklioji joninio sluoksnio adsorbcija ir reakcija;
- UV ultravioletinė (spinduliuotė)

Įvadas

Plonasluoksnės metalų chalkogenidų dangos yra perspektyvi puslaidininkinių medžiagų technologija. Šios technologijos taikymas tiriamas įvairiuose elektronikos įrenginiuose, tokiuose kaip tranzistoriai, akumuliatorių elektrodai, šviesos diodai, įvairūs detektoriai, fotovoltiniai įrenginiai, elektrokatalizatoriai. Metalų chalkogenidų plonasluoksnių dangų savybės dažnai yra naudingesnės už birios formos metalų chalkogenidų savybes.

Kadmio selenidas (CdSe) ir cinko oksidas (ZnO) yra patrauklių savybių puslaidininkinės medžiagos, kurios tiek kartu, tiek atskirai gali būti pritaikomos saulės elementų, kitų fotovoltinių ar optoelektroninių įrenginių gamybai. Kartu naudojamos CdSe ir ZnO dangos leidžia apjungti abiejų medžiagų savybes, sumažinti mažos energijos fotono sudarytos elektrono ir skylės poros CdSe sluoksnyje rekombinacijos tikimybę. Kuo mažesnė elektrono ir skylės rekombinacijos galimybė – tuo geresnė šviesos konversija į elektros energiją.

Plonasluoksnių CdSe ir ZnO dangų pritaikymo saulės elementų gamyboje galimybių tyrimai yra aktualūs sprendžiant šių laikų iššūkius. Tiek dėl aplinkosaugos, tiek dėl geopolitinių priežasčių, pasaulyje siekiama transformuoti elektros energijos infrastruktūrą atsinaujinančių energijos šaltinių link, kad būtų mažinama jos priklausomybė nuo iškastinio kuro bei stiprinama kiekvienos valstybės energetinė nepriklausomybė nuo nepatikimų energijos išteklių tiekėjų. Kai saulės šviesą į elektrą konvertuojančių medžiagų įvairovė yra plečiama, šioje rinkoje skatinama konkurencija, technologija pinga, o jos pritaikymas spartėja.

Šiame darbe siekiama įvairiais cheminiais metodais sudaryti CdSe dangą ant fluoru legiruoto alavo oksido (FTO) stiklo, padengto ZnO nanodalelių sluoksniu. Palyginus gautas dangas tarpusavyje, įvertinti naudotus metodus dangų sudarymui.

Darbo tikslas – sudaryti kadmio selenido dangą, elektrai laidžiu fluoru legiruotu alavo oksidu padengto stiklo su cinko oksido sluoksniu paviršiuje.

Uždaviniai:

- 1. suformuoti ZnO nanodalelių sluoksnį FTO stiklo paviršiuje sukamojo padėklo metodu;
- 2. susintetinti CdSe dangą ant FTO/ZnO pagrindo įvairiais cheminiais metodais;
- 3. atlikti gautų dangų elektrinių ir optinių savybių, sudėties bei struktūros tyrimus;
- 4. sudaryti rekomendacinę technologinę schemą.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Fluoru legiruotu alavo oksidu padengtas stiklas

Fluoru legiruotas alavo oksidas, kartu su panašiose srityse pritaikomu indžio alavo oksidu (ITO), yra peršviečiamas elektrai laidus oksidas. Šiais junginiais padengtos stiklo plokštelės kelia susidomėjimą dėl pritaikomumo saulės elementų gamyboje, nes jos pasižymi geru elektriniu laidumu, skaidrumu regimos šviesos srityje ir mažomis gamybos išlaidomis [1].

Alavo(IV) oksidas kristalizuojasi tetragonine forma, gamtoje randamas mineralo kasiterito pavidalu. Tai yra pagrindinė alavo metalo rūda. Grynas alavo(IV) oksidas yra baltas arba skaidrus, o kasiteritas, dėl įvairių galimų priemaišų, gali būti juodos, geltonos, rudos arba raudonos spalvos [2].



1 pav. Kasiterito kristalai [3]

FTO naudojamas kaip pagrindas kuriant perovskitinius saulės elementus [4], dažais jautrintus saulės elementus [5], plonasluoksnius fotovoltinius įrenginius, taip pat ši medžiaga naudojama liečiamų ekranų, skaidrių elektrodų, šviesos diodų gamyboje. Patrauklios FTO savybės yra maža paviršinė varža, skaidrumas regimos šviesos srityje, mechaninis atsparumas įbrėžimams, cheminis inertiškumas ir terminis stabilumas [6]. Geras elektros laidumas šioje medžiagoje atsiranda dėl legiravimo fluoru [7]. Dalies deguonies atomų pakeitimas fluoro atomais padidina laisvų krūvininkų kiekį okside, todėl FTO pasižymi geresnėmis elektrinio laidumo savybėmis nei grynas alavo oksidas [8].

Elektrinės, cheminės ir optinės FTO savybės yra panašios į ITO savybes [9]. Produktai pagaminti su šiais peršviečiamais elektrai laidžiais oksidais kaip pagrindo medžiagomis gali būti perdirbti, atgaunant nepakitusių savybių FTO ar ITO paviršius. Perdirbimas galimas dėl gero medžiagų cheminio atsparumo ir yra ypač aktualus ITO paviršiams, nes dėl indžio išgavimo procesų savikainos ir nuolat augančios paklausos, ITO dangų kaina didėja [10]. Nors FTO gaminamas iš plačiau žemėje paplitusių medžiagų, siekiant neteršti aplinkos, bei sumažinti nuostolius dėl produktų broko, tiriami būdai perdirbti produktus, atgaunant nepakitusių charakteristikų FTO [11]. Indžio junginių nenaudojimas FTO gamyboje taip pat padidina šios medžiagos pranašumą, nes jokiame gamybos etape nesusiduriama su rizikomis susijusiomis su indžio junginių poveikiu sveikatai [12].

FTO stiklo plokštelės daugumoje pritaikymo sričių yra naudojamos kaip pagrindo medžiaga, ant kurios sudaromi kitų funkcinių medžiagų sluoksniai. Siekiant užtikrinti gerą funkcinių sluoksnių adheziją prie pagrindo, stiklo plokščių paviršiuje turi būti pašalinti visi galimi nešvarumai, ypač hidrofobinės, organinės kilmės apnašos. Šiam tikslui FTO stiklo plokštelės yra nuriebalinamos jas sonifikuojant ultragarso voniose, įvairiuose valymo skysčiuose: ploviklio tirpaluose, organiniuose tirpikliuose, rūgštyse, distiliuotame vandenyje. Nuriebalintos plokštelės būna išdžiovinamos, o kartais net ir termiškai apdorojamos krosnyje, nes tai padidina paviršiaus hidrofiliškumą [5].

1.2. Cinko oksidas

Cinko oksidas yra puslaidininkinė medžiaga, jo tiesioginio šuolio draustinės linijos plotis yra ~3,4 eV, o tai reiškia, kad šios medžiagos valentiniai elektronai yra sužadinami ultravioletinės (UV) šviesos [13]. Dėl šių optinių savybių ZnO yra pralaidus regimosios šviesos fotonams. ZnO optinės ir puslaidininkinės savybės lemia ZnO pritaikymą apsaugos nuo UV spindulių produktams, bei UV spindulių konversijos į elektros energiją ar signalus įrenginiuose.

ZnO kristalizuojasi heksagonine viurcito ir, specialiomis sąlygomis, kubine formomis. ZnO gamtoje randamas mineralo cinkito forma, dėl geležies ar mangano priemaišų būna raudonas arba gelsvas, o chemiškai grynas ZnO yra skaidrus ir bespalvis [14].



2 pav. 1 – Natūralaus cinkito kristalas [14], 2 – gryno sintetinio ZnO kristalas [15]

Didelė dalis pramoniniais metodais pagaminto ZnO yra sunaudojama gumos pramonėje. ZnO veikia kaip aktyvatorius vulkanizacijos procesuose, sumažindamas laiko ir energijos sąnaudas šiam procesui atlikti. Taip pat, dėl ZnO, gaunami tankiau sutinklinti polimerai, su trupesniais polisulfidiniais tilteliais tarp monomerų [16].

Dėl palyginti aukštos ZnO šiluminės talpos (40 J/(K·mol)), didelio šiluminio laidumo (50 W/(K·mol)), mažos šiluminio plėtimosi koeficiento vertės (iki $8 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹) ir gero terminio

stabilumo, ši medžiaga yra plačiai naudojama keramikos pramonėje, glazūrų ir emalių sudėtyje. Maži kiekiai ZnO padeda susidaryti blizgiems paviršiams, o didesni kiekiai – matiniams paviršiams [17].

ZnO sugeria ultravioletinius spindulius, todėl yra naudojamas kosmetikoje. Kartu su titano dioksidu, ZnO mikro- ir nanodalelės yra naudojamos odos apsaugos nuo saulės priemonėse. Mikrometrų dydžio dalelės naudojamuose preparatuose palieka balkšvą atspalvį odos paviršiuje, todėl vartotojams patrauklesni produktai su nanodalelėmis, kurios mažiau sklaido šviesą ir nesuteikia odai atspalvio [18].

Daug dėmesio skiriama ZnO pritaikymo galimybėms optoelektronikos srityse. Dėl puslaidininkinių medžiagos savybių, plonasluoksnės gryno, arba kitomis medžiagomis legiruoto ZnO dangų pritaikymas tiriamas šviesos diodų, saulės elementų, UV jutiklių, lazerių technologijose [19]. Kai saulės elementų technologijose yra naudojamos žemos energijos elektromagnetinės spinduliuotės sužadinamos medžiagos, šių medžiagų naudojimas kartu su ZnO duoda geresnius rezultatus, nei jas naudojant vienas. Dėl ZnO savybių, medžiagoje sumažėja elektrono ir skylės rekombinacijos tikimybė ir didesnis kiekis krūvininkų per ZnO sluoksnį patenka į išorinę elektros grandinę [20].

Plonasluoksnės ZnO dangos sudaromos iš nanodalelių. Lyginant su mikrodalelėmis, nanodalelės pasižymi tam tikrais pranašumais. Kosmetikai svarbi savybė – mažesnis šviesos sklaidymas, yra svarbus ir plonasluoksnėms dangoms, ypač saulės elementų pritaikymams. Dėl savo matmenų, nanodalelės pasižymi didesniu specifiniu paviršiaus plotu, todėl naudojant mažesnį kiekį medžiagos gaunamas didesnis aktyvus plotas, galintis sąveikauti su reaguojančiomis medžiagomis, o tai yra aktualu naudojant ZnO kaip katalizatorių [21]. ZnO nanodalelės gaunamos įvairių formų: lazdelės, rutuliukai, dėžutės, šešiakampiai, trišakiai, keturšakiai, vielos, vamzdeliai, žiedai, narveliai [22].

1.3. Kadmio selenidas

Pastaruoju metu daug dėmesio skiriama pereinamųjų metalų selenidų sudarymui ir pritaikymui įvairiose elektronikos srityse. Plačiai tiriami ir tobulinami vario indžio galio selenidų plonasluoksnių dangų sudarymo metodai saulės elementų gamybai [23]. Plonasluoksnės vario selenidų dangos taip pat gali būti pritaikytos saulės elementų, šviesos filtrų, fotodetektorių gamyboje [24]. Gryni ir kobaltu legiruoti geležies selenidai pasižymi elektrokatalizinėmis savybėmis vandeniliui išgauti vandens elektrolizės procesuose [25]. Pereinamųjų metalų selenidai taip pat tiriami, kaip potencialios medžiagos superkondensatorių elektrodams gaminti [26].

Kadmio selenidas yra puslaidininkinė medžiaga su mažu tiesioginio šuolio draustinės juostos pločiu, ~1,75 eV. Dėl šios savybės, CdSe kelia didelį susidomėjimą tiriant pritaikymo galimybes saulės elementų ir kitų optoelektronikos sričių technologijose [27]. Mažas medžiagos tiesioginio šuolio draustinės linijos plotis reiškia, kad junginio valentinių elektronų sužadinimas prasideda mažos energijos, didelio bangos ilgio (~710 nm) elektromagnetine spinduliuote, šiuo atveju – raudonos spalvos šviesa, regimojoje spektro dalyje. Gebėjimas sugerti ir į elektrą konvertuoti visą regimos šviesos diapazoną leistų įrenginiams įsisavinti didesnius kiekius saulės energijos, nes didžiausias žemę pasiekiančios saulės energijos tankis yra regimos ir artimosios infraraudonosios spinduliuotės srityse [28].



3 pav. Žemę pasiekiančios saulės energijos spektrinis pasiskirstymas [28]

Kaip ir ZnO, CdSe kristalizuojasi heksagonine viurcito forma [29], bet taip pat gali kristalizuotis ir kubine forma [30]. Gamtoje randamas juodos spalvos mineralo kadmoselito pavidalu. Dažniausios pasitaikančios priemaišos kadmoselite yra geležies, cinko ir sieros junginiai [31].



4 pav. 1 – kadmoselitas [32], 2 – sintetinis CdSe [33]

Kadmio telūrido plonasluoksniai saulės elementai jau yra komerciškai pasiteisinusi ir sėkmingai taikoma technologija [34]. Pagrindinis kadmio telūrido trūkumas yra sudėtyje naudojamas retas elementas – telūras. 2019 metais pasaulyje išgauta apie 520 tonų telūro, o kitų chalkogenų, seleno – 2880 t ir sieros – 80000 t [35]. Dėl didesnio sudėtyje esančių chalkogenų išgavimo galimybių, tikslinga tirti ir CdSe, ir kadmio sulfido taikymo galimybes šioje srityje. Lyginant kadmio sulfidą ir CdSe, pastarasis pasižymi geresnėmis optinėmis savybėmis – siauresne tiesioginio šuolio draustine juosta (kadmio sulfido $E_g = 2,42 \text{ eV}$) [36]. CdSe taip pat yra patrauklesnių optinių savybių už kai kurių kitų tiriamų metalų, pavyzdžiui vario, selenidus. Vario selenidų tiesioginio šuolio draustinės juostos plotis kinta 2–3 eV ribose [24].

Literatūroje aprašomi CdSe gamybos būdai daugiausiai susiję su plonasluoksnių dangų sudarymu ir tinka ne tik šiai medžiagai, bet ir kitiems metalų chalkogenidams nusodinti. Tarp aprašomų dangų

sudarymo metodų yra cheminio nusodinimo (CBD) [36], nuoseklios joninio sluoksnio adsorbcijos ir reakcijos (SILAR) [37], elektrocheminės sintezės [38], rečiau, purškimo pirolizės [39], magnetroninio dulkinimo [40] metodai.

1.4. Plonasluoksnių metalų chalkogenidinių dangų sudarymo metodai

Naudojant plonasluoksnių dangų technologiją naudojami maži aktyvių medžiagų, pvz., metalų chalkogenidų kiekiai, norint gauti norimų savybių funkcinius paviršius šviesos energijai rinkti, katalizei atlikti, generuoti signalus detektoriuose. Plonasluoksnės dangos kietojo kūno paviršiuje gali būti sudaromos įvairiais metodais, kurie skiriasi technika, taikymo sritimis. Dangų nusodinimo metodais sudaromas plonas bet kokios medžiagos sluoksnis, kurio savybės gali iš esmės skirtis nuo pagrindo medžiagos savybių.

1.4.1. Cheminis nusodinimas

CBD metodas yra paprasčiausias cheminis plonasluoksnių dangų sudarymo metodas. Vienintelė šiam metodui reikalinga aparatūra yra reakcijos vonia, kurioje patalpinamas dengiamas paviršius. Joje yra sumaišomi elektrolitų tirpalai, tarp kurių vyksta reakcija susidarant netirpiam metalo chalkogenidui. Dalis susidariusio produkto nusėda ant dengiamojo paviršiaus. Gaunamos dangos kokybei, bei proceso eigai kontroliuoti, galima keisti proceso temperatūrą, reakcijos mišinio pH, reakcijoje dalyvaujančių jonų koncentraciją ir santykį.

CdSe dangoms nusodinti, kaip kadmio jonų šaltinis, naudojama tirpi kadmio druska, dažniausiai kadmio acetatas (Cd(CH₃COO)₂). Į šios druskos tirpalą įpilama kompleksus sudarančios medžiagos, kad reakcijos metu kadmio jonai lėčiau reaguotų ir galimai pagerintų gaunamos dangos kristališkumą. Kaip kompleksadariai dažniausiai naudojami amoniakas [41], trietanolaminas [30] ir kitos, su dvivalenčių metalų jonais kompleksus ar chelatus sudarančios medžiagos. Selenidinėms dangoms sudaryti, patikimas selenido jonų šaltinis yra natrio selenosulfato (Na₂SeSO₃) tirpalas.

 $Na_2SeSO_3 + 2OH^- \rightleftharpoons Na_2SO_4 + Se^{2-} + H_2O;$ (1)



5 pav. CBD metodo schema: 1 – Reakcijos vonioje, kurioje yra dengiamasis paviršius, sumaišomos žaliavos, 2 – reakcijos vonioje susidaro netirpus kadmio selenidas, 3 – pagrindas padengiamas kadmio selenido sluoksniu

CBD metodu susintetintos CdSe dangos dažniausiai kristalizuojasi kubine faze, bet dangos sudėtyje būna ir amorfinės fazės [36]. Kadmio selenidinės dangos paviršinė varža – $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ [30], tiesioginio šuolio draustinės juostos plotis 3,52–1,84 eV [41]. Dėl CBD metodo įrangos ir proceso paprastumo, šis metodas lengvai pritaikomas pramoniniuose plonasluoksnių dangų sudarymo procesuose. Pagrindinis šio metodo trūkumas – didelis kiekis susidariusių atliekų, kurias reikia utilizuoti, nes reakcija vyksta visame tirpalo tūryje.

1.4.2. Nuosekli joninio sluoksnio adsorbcija ir reakcija

SILAR metodas, kuris kartais laikomas patobulintu CBD metodu [42], yra cheminis plonasluoksnių dangų sudarymo metodas, kai netirpių metalų chalkogenidų susidarymo reakcijos vyksta dengiamojo paviršiaus ir tirpalo sąlyčio zonoje. Šie procesai gali vykti skystafazėje terpėje be papildomo energetinio šaltinio, tik dėl cheminės jonų sąveikos. Taikant SILAR metodą, dengiamas paviršius yra pamerkiamas į dangos medžiagos katijonų (arba anijonų) tirpalą, kad šie adsorbuotųsi prie dengiamo paviršiaus, o nesiadsorbavęs jonų perteklius yra pašalinamas, pamerkus paviršių į dejonizuotą vandenį (arba kitą gryną naudojamą tirpiklį). Paviršius su adsorbuotais katijonais (arba anijonais) merkiamas į dangos anijonų (arba katijonų) tirpalą, kad dengiamajame paviršiuje vyktų reakcija, kurios metu susidaro netirpus, plonas dangos sluoksnis. Jonų perteklius pašalinamas įmerkus paviršių į gryną tirpiklį ir dengimo procesas kartojamas. Gaunamos dangos kokybei ir savybėms įtaką daro proceso temperatūra, tirpalų koncentracijos, taip pat, pagrindo medžiaga ir paruošimas. Dangos storis gali būti kontroliuojamas keičiant proceso kartojimų skaičių [37]. Lyginant su CBD metodu, SILAR metodas yra sudėtingesnis, nes procesui reikia keturių reakcijos vonių, o dengiamasis paviršius turi būti transportuojamas tarp reakcijos indų.

Sintetinant CdSe dangas SILAR metodu, katijoninį tirpalą sudaro kadmio druskos, tokios kaip, acetatas [43], nitratas [44], chloridas [37], ištirpintos vandenyje [43] arba etanolyje [20]. Kartais į

katijoninį tirpalą būna įmaišyta kompleksus sudarančios medžiagos [37]. Anijoninis tirpalas, selenido jonų šaltinis, gali būti vandeniniai Na₂SeSO₃ [20], selenokarbamido [43] tirpalai taip pat seleno tetrachlorido tirpalas etanolyje [44].



6 pav. SILAR metodo schema: 1 – paviršiuje adsorbuojami Se²⁻ jonai, 2 – tirpiklyje nuplaunami neadsorbuoti anijonai, 3 – adsorbuoti anijonai reaguoja su Cd²⁺ jonais, susidaro netirpi danga, 4 – tirpiklyje nuplaunamas jonų perteklius ir paviršiuje lieka CdSe danga; ○ – Se²⁻ jonai, • – Cd²⁺ jonai [42]

SILAR metodu gautos CdSe plonosios dangos kristalizuojasi ir heksagonine [43], ir kubine [44] formomis, susidaro daug mažų nanokristalitų [20]. SILAR metodu gautų kadmio selenidinių dangų paviršinė varža – 10^{10} – $10^{12} \Omega$ ·cm, tiesioginio šuolio draustinės juostos plotis kinta nuo 2,91 eV [43] iki 1,79 eV [37].

SILAR, kaip ir CBD, yra paprastas ir potencialiai pramonėje pritaikomas plonasluoksnių metalų chalkogenidų dangų sudarymo metodas. Taikant šį metodą, nereikia didelių pradinių įrangos investicijų ar proceso eksploatacijos išlaidų. Lyginant su CBD metodu, dėl reakcijos dengiamo paviršiaus ir tirpalo sąlyčio zonoje, likusiame tirpalo tūryje susidaro mažiau netirpaus produkto, taip sumažinamas generuojamų atliekų kiekis ir didesnė dalis susidarančio reakcijos produkto prisitvirtina prie dengiamojo paviršiaus. Visi naudoti cheminiai reagentai gali būti naudojami antriniam perdirbimui.

1.4.3. Elektrocheminė sintezė

Plonasluoksnės dangos gali būti sudaromos elektrocheminės sintezės metodu. Dažniausiai šis metodas naudojamas metalinėms dangoms sudaryti, tačiau, teisingai parinkus elektrolitus bei nusodinimo sąlygas, šis metodas yra tinkamas ir metalų chalkogenidinėms, tarp jų ir CdSe, dangoms sudaryti. Sudarant dangas elektrocheminės sintezės metodu, dengiamasis paviršius naudojamas kaip katodas, anodu parenkama inertinė medžiaga. Elektrolito tirpalas susideda iš tirpios kadmio druskos (chlorido [27], acetato [45]), seleno šaltinio, tokio, kaip selenito rūgštis [27], selenosulfato [45] ir terpės pH reguliavimo medžiagų. Naudojant selenito rūgštį, elektrolizės vonioje palaikoma rūgštinė,

 $pH \le 2$, terpė, o naudojant selenosulfatą – silpnai bazinė, $pH \sim 8$. CdSe dangos elektrocheminė sintezė gali būti atlikta ir potenciostatiškai [27], ir galvanostatiškai [38]. Sudaromų dangų parametrams įtaką daro procesų trukmė, naudojama įtampa, srovės tankis, elektrolito koncentracija ir pH, taip pat, atkaitinimo sąlygos [27]. Naudojant žemesnę įtampą ir mažesnius srovės tankius, susidaro mažiau kristalizacijos centrų, todėl vientisa danga gaunama, kai jos storis sąlyginai didelis, o naudojant aukštesnę įtampą ir didesnius srovės tankius, skatinamas kristalizacijos centrų susidarymas – vientisa danga gaunama plonesnė [45].

Elektrocheminės sintezės būdu sudarytos CdSe dangos kristalizuojasi heksagonine kristaline gardele [38]. Gautų kadmio selenidinių dangų paviršinė varža – $10^4 \Omega \cdot cm$, tiesioginio šuolio draustinės juostos plotis kinta nuo 2,13 eV [27] iki 1,76 eV [46] (tiesioginio šuolio draustines juostų pločio vertės mažesnės nei CdSe dangų, sudarytų cheminiais CBD ir SILAR metodais). Elektrocheminė sintezė jau yra taikoma pramonėje įvairiems produktams gaminti ar paviršiams apdoroti. Plonasluoksnių dangų technologijoje, šis metodas suteikia galimybes tiksliai kontroliuoti tam tikrus dangos parametrus ir gauti vienalytes dangas visame dengiamame plote [29]. Šio metodo trūkumas – viso proceso metu reikalinga elektros energija, speciali įranga, didesnės eksploatavimo išlaidos, lyginant su CBD ir SILAR metodais. Elektrocheminiam nusodinimui gali būti naudojamas tik elektrai laidus pagrindas, todėl šis metodas netinka siekiant padengti nelaidų stiklą, ar polimerinius paviršius.

1.4.4. Kiti metodai

Purškimo pirolizė yra cheminis plonasluoksnių dangų sudarymo metodas, kurio metu pradinės, dangą sudarančios medžiagos per purkštuvą yra užpurškiamos ant įkaitintos pagrindo medžiagos. Dėl aukštos temperatūros vyksta reagentų skilimas, pasišalina lakūs komponentai ir paviršiuje lieka kieta, tvirtai prikibusi danga. Dangos parametrams įtaką daro pagrindo medžiagos temperatūra, naudojamų tirpalų koncentracijos, purškimo greitis, purkštukų forma ir išdėstymas. CdSe dangų sudarymui šiuo metodu, pagrindo medžiaga įkaitinama iki 300 °C temperatūros, o reakcija vyksta tarp vandeninių kadmio chlorido ir selenokarbamido tirpalų. Purškimo pirolizės metodu sudarytų CdSe dangų kristalitai gaunami heksagoninės formos, paviršinė varža gaunama 10⁵ Ω ·cm dydžio, tiesioginio šuolio draustinės juostos plotis sutampa su CdSe medžiagai būdingu pločiu – 1,74 eV [39]. Aprašytos CdSe dangos sudarytos šiuo metodu pasižymi gerais parametrais, tačiau pats metodas turi trūkumų, dėl pagrindo medžiagos kaitinimo, negalima naudoti karščiui jautrių medžiagų, žaliavoms būtinas ypatingas grynumas, kad nebūtų pakenkta purkštukams, ar daroma įtaka dangos sudėčiai, taip pat, purkštukai turi būti nuolat prižiūrimi, kad nesusidarytų druskų apnašų, kurios darytų įtaką purškiamų medžiagų pasiskirstymui ir gaunamų dangų kokybei.

Magnetroninis dulkinimas radijo dažnio plazmoje yra fizikinis plonasluoksnių dangų sudarymo metodas. Nusodinimas šiuo metodu atliekamas vakuumo sąlygomis, dėl žemo slėgio ir elektrinio bei magnetino laukų sąveikos, pagrindo paviršiuje sudaroma inertinių dujų (argono arba ksenono) plazma, dėl kurios pagrindo paviršiuje uždulkinama norima danga. Šiuo metodu sudarytos CdSe dangos kristalitai gaunami heksagoninės formos, paviršinė varža – $10^3 \Omega$ ·cm dydžio, o tiesioginio šuolio draustinės juostos plotis – 1,73 eV [40]. Magnetroninio dulkinimo būdu gaunamų CdSe dangų savybės yra geresnės, nei cheminiais metodais gaunamų dangų, tačiau, šis metodas reikalauja brangios, specializuotos įrangos, todėl tai padidina pradinių investicijų dydį.

1.5. Plonasluoksnių dangų paviršiaus struktūros ir sudėties tyrimų metodai

Siekiant palyginti skirtingais metodais sudarytas plonasluoksnes dangas ir įvertinti jų sudarymo metodus, dangos yra analizuojamos keliais nedestruktyviais medžiagų tyrimo metodais. Šių tyrimų metu dangų paviršiai yra nepažeidžiami ir gaunama informacija apie paviršių struktūrą ir sudėtį.

1.5.1. Skenuojančioji elektroninė mikroskopija

Skenuojančio elektroninio mikroskopo veikimo principas yra panašus į optinio mikroskopo veikimą, tačiau vietoj šviesos, paviršiui tirti pasitelkiamas elektronų pluoštas. Elektronams sąveikaujant su tiriamuoju paviršiumi, generuojamos antrinės krūvį turinčios dalelės bei įvairios energijos fotonai. Antrinės dalelės gali būti surenkamos ir panaudojamos paviršiaus vaizdui sudaryti [47].

Skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM) metu naudojamas aukštos energijos elektronų pluoštas yra pranašesnis už šviesą dėl gebėjimo sudaryti didesnės raiškos vaizdus. Didesnė raiška gaunama, nes elektronų bangos ilgis, priklausomai nuo greitinimui naudoto elektrinio lauko įtampos, yra mažesnis už šviesos ar Rentgeno spinduliuotės fotonų bangų ilgius. Elektronai yra generuojami naudojant termoelektroninę emisiją. Elektronų šaltiniu gali būti naudojamas volframo siūlelis, kuris įkaitinamas iki tokios temperatūros, kurioje paviršiaus elektronai įgauna pakankamai energijos, kad atitrūktų nuo medžiagos. Pirminiai elektronai vakuumo kameroje veikiami elektrinio lauko įgauna pagreitį ir elektromagnetiniais lęšiais yra fokusuojami į siaurą pluoštą, nukreiptą į tiriamąjį paviršių. Vakuumas naudojamas elektronų šaltinio apsaugai nuo užteršimo ir siekiant išvengti elektronų sąveikos su dujų dalelėmis [47].

Elektronams sąveikaujant su paviršiaus medžiagos atomais gali pasireikšti keli skirtingi efektai. Elektronas gali prasiskverbti nepraradęs energijos ir nepakeitęs krypties, tokiu būdu skverbdamasis giliau į medžiagą, kur tokiai sąveikai pasireikšti tikimybė mažėja. Elektronai gali patirti tampriąją sklaidą, dėl sąveikos su atomo branduolio elektriniu lauku, tokiu būdu nepakitus elektronų kinetinei energijai, pakinta jų trajektorija. Elektronai taip pat patiria ir netampriąją sklaidą, kurios metu dalį savo energijos perduoda bandinio atomų elektronams, o šie dėl energijos pertekliaus gali pasklisti kaip antriniai elektronai arba generuoti įvairios energijos fotonus [47].

Paviršiaus morfologijai tirti SEM metodu vaizdai yra generuojami iš antrinių elektronų. Antriniai elektronai yra fiksuojami antrinių elektronų jutikliu, šio jutiklio signalas yra sustiprinamas ir pagal signalus generuojamas vaizdas. SEM vaizde sudaryto pikselio šviesumas priklauso nuo tame taške antrinių elektronų jutiklio generuojamo signalo [47].

1.5.2. Atominių jėgų mikroskopija

Atominių jėgų mikroskopija (AJM) yra vienas iš skenuojančios zondinės mikroskopijos metodų. Šiuo metodu gaunami labai didelės skiriamosios gebos paviršiaus vaizdai. Atominių jėgų mikroskopo veikimo principas pagrįstas pastovios sąveikos jėgos tarp tamprios gembės gale pritvirtinto zondo galo ir tiriamojo bandinio paviršiaus užtikrinimu. Zondo galas braukiamas bandinio paviršiumi šį judinant horizontalioje plokštumoje pjezoelektriniu padėklu. Dėl nelygumų tiriamajame paviršiuje ir sąveikos jėgų tarp paviršiaus ir zondo galo gembė deformuojasi vertikalia kryptimi. Ši deformacija registruojama lazerio spindulio atspindžiu nuo gembės ir užrašoma kaip aukščio pokytis paviršiuje. Grįžtamasis ryšys taip pat naudojamas judinti pjezoelektrinį padėklą vertikalia kryptimi, atkartojant nelygumų formą [48].

1.5.3. Rentgeno spinduliuotės difrakcijos analizė

Rentgeno spinduliuotės difrakcijos analizė (RSDA) yra kristalinių medžiagų tyrimo metodas, kurio metu nepažeidžiamas tiriamasis bandinys. Dėl taisyklingo atomų išsidėstymo kristalinėse medžiagose, jas apšvietus Rentgeno spinduliuote vyksta interferencijos reiškiniai. Tam tikrais kampais krentant Rentgeno spinduliuotei, dėl interferencijos reiškinių detektoriuje registruojami spinduliuotės maksimumai. Kampinė maksimumo padėtis priklauso nuo naudojamos spinduliuotės bangos ilgio ir tiriamos kristalinės medžiagos sudėties ir struktūros [49].

RSDA naudojamas difraktometras susideda iš Rentgeno spinduliuotės šaltinio, spinduliuotės monochromatoriaus, bandinio laikiklio, Rentgeno spinduliuotės detektoriaus ir kolimatorių. Monochromatorius nukreipia tyrimui naudojamo bangos ilgio Rentgeno spindulius iš šaltinio į kolimatorių, kuriame jie yra orientuojami lygiagrečiai vieni kitiems ir nukreipiami į bandinį. Bandinys padėtas ant padėklo, kuriuo reguliuojamas spinduliuotės kritimo kampas. Nuo bandinio sklindantys Rentgeno spinduliai orientuojami antro kolimatoriaus ir nukreipiami į detektorių, kuris registruoja spinduliuotės intensyvumą. Iš spinduliuotės intensyvumo bei kritimo kampo duomenų užrašoma RSDA kreivė. Pagal kreivės duomenis – maksimumų kampinę padėtį, intensyvumą, formą, plotį, galima įvertinti tiriamos medžiagos fazinę sudėtį, kristališkumą, kristalų orientaciją [49].

1.5.4. Rentgeno spinduliuotės energijos dispersijos spektroskopija

1.5.1 skyrelyje paminėta, kad apšvietus bandinio paviršių elektronų pluoštu, dėl netamprios elektronų sąveikos su paviršiaus medžiagos atomais gali būti generuojami Rentgeno spinduliuotės fotonai. Netamprios sklaidos metu generuojami dviejų tipų Rentgeno spinduliuotės fotonai: plačios energijos foniniai spinduliai ir specifinės energijos charakteringieji spinduliai. Foninė Rentgeno spinduliuotė atsiranda dėl pirminių elektronų lėtėjimo, sąveikaujant su medžiagos atomų branduoliais, lėtėjimo metu prarasta kinetinė energija yra išspinduliuojama aukštos energijos fotono pavidalu. Charakteringoji Rentgeno spinduliuotė atsiranda dėl pirminių elektronų sąveikos su medžiagos atomų vidiniuose elektronų sluoksniuose esančiais elektronais. Išmušus elektroną iš vidinio elektronų sluoksnio, aukštesniame energijos lygmenyje esantys atomo elektronai migruoja į tuštumą žemesniame energijos lygmenyje, o energijos skirtumas tarp lygmenų išspinduliuojamas fotono pavidalu. Dėl elektronų migracijos atomuose išspinduliuojami fotonai turi specifines energijas, būdingas tam tikriems elementams. Naudojant elektroniniame mikroskope įrengtą Rentgeno spektrometrą, užrašomas spektras, kuriame gaunamos tam tikrų fotono energijų smailės, atitinkančios tam tikrus elementus tiriamojo paviršiaus sudėtyje [47].

2. Tiriamoji dalis

2.1. Naudotos medžiagos

Tyrime naudotos medžiagos pateiktos 1 lentelėje. ZnO ir CdSe dangos sudaromos ant FTO sluoksniu padengtų stiklo plokštelių (TEC-10, 20 mm × 15 mm × 3,2 mm, "Ossila", JK [6]) paviršiaus.

Cheminė medžiaga	Cheminė medžiagos formulė	Kilmė
Cinko oksidas, <100 nm dydžio	ZnO	Sigma-Aldrich, JAV
Etanolis (žemės ūkio kilmės), 96 %	CH ₃ CH ₂ OH	Stumbras, Lietuva
Kadmio acetato dihidratas 99 %	Cd(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	Reachem, Rusija
Natrio sulfitas 99 %	Na ₂ SO ₃	Reachem, Rusija
Ploviklis	-	Sanitex, Lietuva
Selenas >99,5 %	Se	Sigma-Aldrich, JAV
Trilonas B >99,5 %	(-CH ₂ N(CH ₂ COONa)CH ₂ COOH) ₂	Eurochemicals, Lietuva

1 lentelė. Tyrime naudotos medžiagos

2.2. Tyrimų metodika

2.2.1. FTO paviršiaus paruošimas

Siekiant FTO paviršiuje pašalinti nešvarumus, kurie galėtų trukdyti dangų susidarymui ar adhezijai, FTO stiklo plokštelės plaunamos "Sono Swiss" ultragarso vonelėje "SW 3H" [5]: 15 sekundžių sonifikuojama ploviklio tirpale (0,005–0,015 % anijoninių paviršiaus aktyviųjų medžiagų, <0,005 % nejoninių paviršiaus aktyviųjų medžiagų), skalaujama distiliuotu vandeniu, 15 s sonifikuojama distiliuotame vandenyje, skalaujama ir 15 s sonifikuojama 96 % etanolyje. Atlikus plovimą etanolyje, plokštelės džiovinamos "Binder" džiovinimo spintoje 10 minučių, 100 °C temperatūroje.

2.2.2. ZnO nanodalelių sluoksnio sudarymas

ZnO nanodalelių sluoksniui sudaryti, paruošiama <100 nm dydžio ZnO nanodalelių suspensija etanolyje, 0,2 g nanodalelių disperguojant 10 ml etanolio. 30 minučių prieš naudojimą ir viso eksperimento metu, siekiant išvengti nanodalelių aglomeracijos, suspensija yra sonifikuojama. ZnO danga ant stiklo plokštelių suformuojama besisukančio padėklo metodu, naudojantis "Spin 150" (SPS-Europe, Nyderlandai) aparatu. Švirkštu ant stikliuko paviršiaus užlašinama ZnO nanodalelių suspensijos ir stikliukas 30 sekundžių išsukamas 2000 aps./min greičiu, 1000 aps./min/s pagreičiu. Po kiekvieno nanodalelių nusodinimo, plokštelės 5 minutes atkaitinamos 400 °C temperatūroje. ZnO nanodalelių sluoksnis ant FTO plokštelės sudaromas iš dešimties dengimo bei po jo sekančio atkaitinimo ciklų.

2.2.3. CdSe sluoksnio sintezė

CdSe danga sudaroma FTO/ZnO paviršiuje naudojant SILAR ir CBD metodus, bei šių metodų kombinacijas: SILAR-CBD (kai pirma dengiama SILAR metodu, o baigiama dengti CBD metodu) ir CBD-SILAR (kai pirma dengiama CBD metodu, o baigiama dengti SILAR metodu). Kadmio jonų šaltiniu naudotas 0,2 mol/l Cd(CH₃COO)₂ tirpalas vandenyje, pagamintas tirpinant atitinkamą kiekį

kristalinio $Cd(CH_3COO)_2$ ·2H₂O vandenyje, selenido jonų šaltiniu – 0,1 mol/l Na₂SeSO₃ tirpalas vandenyje.

Na₂SeSO₃ tirpalui pagaminti, 500 ml distiliuoto vandens ištirpinama 100 g bevandenio natrio sulfito, tirpalas pašildomas iki 80 °C temperatūros ir į jį suberiama tiksliai pasvertų 10 g seleno miltelių. Seleno milteliai nuolat maišant tirpinami 8 valandas, 80 °C temperatūroje, vėliau tirpalas atšaldomas iki 4 °C ir, siekiant kad nusėstų nesureagavęs selenas, šioje temperatūroje laikomas 24 valandas. Nesureagavęs selenas nufiltruojamas, Na₂SeSO₃ koncentracija tirpale apskaičiuojama pagal nufiltruoto ir išdžiovinto seleno masę. Norimos koncentracijos Na₂SeSO₃ tirpalas gaunamas skiedžiant pradinį tirpalą atitinkamu kiekiu vandens.

CdSe dangos sudarymas SILAR metodu atliekamas pagal 6 paveiksle pateiktą schemą. Stiklo su FTO/ZnO sluoksniais plokštelė minutei pamerkiama į Na₂SeSO₃ tirpalą, 15 s plaunama distiliuotu vandeniu, 30 s laikoma Cd(CH₃COO)₂ tirpale ir 15 s plaunama distiliuotu vandeniu. Dengimo procesas atliekamas 40 °C temperatūroje. Atlikus 5 ciklus, plokštelės 10 minučių kaitinamos 250 °C temperatūroje. Pilnam dengimui SILAR metodu, atliekama 30 dengimo ciklų ir 6 atkaitinimai. Plokštelėms, kurios yra dalinai dengiamos SILAR metodu, atliekama 15 dengimo ciklų ir 3 atkaitinimai.

CdSe dangos sudarymas CBD metodu atliekamas pagal 5 paveiksle pateiktą schemą. Dengiamos plokštelės su FTO/ZnO sluoksniais patalpinamos į reakcijos vonią su 20 ml 40 °C temperatūros distiliuoto vandens. Į reakcijos vonią įpilama 2 ml 0,2 mol/l Cd(CH₃COO)₂ tirpalo, 2 ml 0,1 mol/l chelatus sudarančios medžiagos (Trilono B) tirpalo ir maišant įpilama 0,6 ml 0,1 mol/l Na₂SeSO₃ tirpalo. Reakcija 30 minučių vykdoma 40 °C temperatūroje. Atlikus reakciją, plokštelės 10 min kaitinamos 250 °C temperatūroje. Pilnam dangos sudarymui CBD metodu atliekami 4 dengimai ir atkaitinimai. Dengiant šiuo metodu dalinai, atliekami 2 dengimai ir atkaitinimai.

2.2.4. Paviršinės varžos tyrimas

Bandinių elektrinė varža matuojama elektrinės varžos matuokliu. Varžos matuoklio elektrodais, kurie vienas nuo kito dielektriku atskirti 1 cm atstumu, priliečiamas bandinio paviršius ir užrašoma išmatuota paviršinė varža.

2.2.5. Optinių savybių tyrimas

Bandinių su CdSe sluoksniais absorbcinė spektrinė analizė ultravioletinės ir regimosios šviesos (200–900 nm) spektro srityje atlikta "Perkin Elmer" spektrofotometru "Lambda 35 UV/Vis". Pagal formulę (2) brėžiama grafinė priklausomybė $(\alpha hv)^2 = f(hv)$, o draustinės juostos plotis nustatomas brėžiant liestinę tiesinei kreivės daliai ir yra lygus fotono energijos vertei kur liestinė kerta abscisių ašį.

$$\alpha = \left(\frac{A}{h\nu}\right) \cdot \left(h\nu - E_g\right)^n; \tag{2}$$

Čia: α – sugerties koeficientas;

hv-fotono energija, eV;

A – sugerties konstanta;

n – koeficientas, tiesioginiam šuoliui n = 1/2;

 $E_{\rm g}-draustinės$ juostos plotis, eV.

2.2.6. Rentgeno spinduliuotės difrakcijos analizė

RSDA atlikta Rentgeno difraktometru "D8 Advance" (Bruker AXS, Karlsruhe, Vokietija). Darbinė difraktometro įtampa 40 kV, srovė vamzdyje 40 mA. Naudojamas Rentgeno vamzdis su vario anodu. Gauti duomenys apdoroti programine įranga "Microsoft Excel" ir palyginti su duomenų bazėse esančiais duomenimis naudojant programinę įrangą "Search Match".

2.2.7. Skenuojanti elektroninė mikroskopija ir Rentgeno spinduliuotės energijos dispersijos spektroskopija

Gautų dangų paviršiaus morfologija tirta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu "Cal Zeiss EVO MA10" su energijos sklaidos Rentgeno spektrometru "Bruker Quantax 200", didinimas 5000–20000 kartų.

Kartu su dangų paviršiaus morfologijos tyrimais, atlikta dangų kiekybinė elementinės sudėties analizė. Dangų elementinė sudėtis nustatyta Rentgeno spinduliuotės energijos dispersijos spektroskopijos (EDS) metodu, naudojant energijos sklaidos Rentgeno spektrometrą "Bruker Quantax 200", įrengtą skenuojančiame elektroniniame mikroskope.

2.2.8. Atominių jėgų mikroskopija

Bandinių paviršiaus topografiniai matavimai atlikti naudojant skenuojančio zondo, atominių jėgų mikroskopijos sistemą "JPK NanoWizard 3". Skenuoti $10 \times 10 \ \mu m^2$ bandinių plotai. Naudojant programinę įrangą buvo gauti 3D vaizdai, profilogramos ir informacija apie paviršiaus šiurkštumą.

2.3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Sudarius ZnO nanodalelių sluoksnį ant FTO paviršiaus, skaidrios stiklo plokštelės paviršius pasidengė balta spalva. Didinant dengimo ciklų skaičių, FTO paviršius dengėsi vientisiau, o balta spalva ryškėjo. Nuvalytų bei ZnO sluoksniais padengtų FTO stiklo plokštelių nuotraukos pateiktos 7 paveiksle.



7 pav. FTO stiklo plokštelės: a) apdorotos plovikliais, b) padengtos 5 ZnO sluoksniais,
 c) padengtos 10 ZnO sluoksnių

CdSe danga ant FTO, padengto ZnO nanodalelių sluoksniu, buvo sudaryta 4 metodais: SILAR, SILAR-CBD, CBD-SILAR ir CBD. FTO stiklo plokštelių su ZnO/CdSe sluoksniais, sudarytais įvairiais metodais, nuotraukos pateiktos 8 paveiksle.



8 pav. FTO stiklo plokštelių nuotraukos su ant jų sudarytais ZnO/CdSe sluoksniais, kai CdSe danga gauta skirtingais metodais: a) SILAR, b) SILAR-CBD, c) CBD-SILAR, d) CBD

SILAR metodu sudarytos dangos paviršiuje (8 pav. (a)) matosi šviesių taškų, kurie rodo nevientisą susidariusį CdSe sluoksnį. SILAR-CBD metodu sudaryta CdSe danga (8 pav. (b)) gauta vientisiausia ir tamsiausia iš visų. CBD-SILAR metodu sudaryta CdSe danga (8 pav. (c)) gauta netolygios spalvos, su tamsesniais plotais bandinio viduryje ir šviesesniais plotais arčiau bandinio kraštų, taip pat, paviršiuje pastebima SILAR metodu sudarytai dangai būdingų šviesių taškų. CBD metodu sudaryta danga (8 pav. (d)) pasižymi tokio paties pobūdžio spalvos netolygumu, kaip ir CBD-SILAR metodu sudaryta danga, tačiau spalvos kontrastas tarp šviesesnių ir tamsesnių plotų yra mažesnis.

Vizualiai įvertinus gautas CdSe dangas, nustatyta, kad kai CdSe sluoksnis pradedamas sudaryti SILAR metodu (8 pav. (a) ir (b)), gaunamos tolygesnės spalvos dangos, nei pradedant CBD metodu (8 pav. (c) ir (d)). Kai CdSe sluoksnio sudarymas baigiamas CBD metodu (8 pav. (b) ir (d)), gaunami vientisesni ir tamsesni paviršiai, be šviesių taškų, būdingų SILAR metodu baigtoms dangoms (8 pav. (a) ir (c)).

2.3.1. Elektrinės savybės

Pradinio FTO paviršiaus išmatuota varža yra 30 Ω ·cm. FTO paviršiuje sudarius ZnO ir CdSe sluoksnius, paviršinės varžos matavimo rezultatai pateikti 2 lentelėje.

CdSe dangų sudarymo metodas	Paviršinė varža R, Ω·cm
SILAR	106-107
SILAR-CBD	$\geq 10^{7}$
CBD-SILAR	$\geq 10^{7}$
CBD	$\geq 10^7$

2 lentelė. CdSe dangų paviršinės varžos

Pagal varžos matavimo rezultatus (2 lentelė) matoma, kad FTO paviršiuje sudarius ZnO/CdSe sluoksnius, paviršinė varža nuo pradinio 30 Ω ·cm dydžio pakyla iki 10⁷ Ω ·cm ir didesnių. SILAR metodu gauto paviršiaus varža gauta žemesnė, nei aprašyta literatūroje [43], o CBD metodu – panaši į literatūroje aprašytas vertes [30].

2.3.2. Optinės savybės

Kiekvienu metodu sudarytos CdSe dangos tiesioginio šuolio draustinės juostos pločiui įvertinti nubrėžtos $(\alpha hv)^2$ priklausomybės nuo fotono energijos pateiktos 9–12 paveiksluose, o nustatyti draustinių juostų pločiai su atitinkamu sugeriamų fotonų bangos ilgiu pateikiami 3 lentelėje.



9 pav. SILAR metodu sudarytos CdSe dangos $(\alpha hv)^2$ priklausomybė nuo fotono energijos



10 pav. SILAR-CBD metodu sudarytos CdSe dangos $(\alpha h v)^2$ priklausomybė nuo fotono energijos



11 pav. CBD-SILAR metodu sudarytos CdSe dangos $(\alpha h v)^2$ priklausomybė nuo fotono energijos



12 pav. CBD metodu sudarytos CdSe dangos $(\alpha hv)^2$ priklausomybė nuo fotono energijos

CdSe dangos sudarymo metodas	Tiesioginio šuolio draustinės juostos plotis E _g , eV	Sugeriamos šviesos bangos ilgis λ, nm
SILAR	3,25	381
SILAR-CBD	2,13	582
CBD-SILAR	2,02	614
CBD	2,23	556

3 lentelė. Skirtingais metodais sudarytų CdSe dangų tiesioginio šuolio draustinių juostų pločiai ir atitinkamos sugeriamos šviesos bangos ilgiai

Didžiausias tiesioginio šuolio draustinės juostos plotis nustatytas SILAR metodu sudarytai CdSe dangai. Gautas 3,25 eV draustinės juosto plotis yra artimas literatūroje aprašytam ZnO tiesioginio šuolio draustinės juostos pločiui (~3,4 eV) [13]. Šį rezultatą galima paaiškinti CdSe dangos nevientisumu (8 pav. (a)).

Iš 3 lentelėje pateiktų duomenų matoma, kad naudojant SILAR ir CBD metodų kombinacijas, gautų dangų tiesioginio šuolio draustinės juostos gaunamos siauresnės, nei naudojant bet kurį vieną metodą dangai sudaryti. Siauriausia draustine juosta pasižymi danga sudaryta CBD-SILAR metodu – 2,02 eV. Ši vertė patenka į literatūroje aprašytų CdSe dangų, gautų CBD [41], SILAR [37, 43] ir elektrocheminiais [27, 46] metodais, draustinių juostų pločių intervalus.

2.3.3. ZnO/CdSe dangų fazinė sudėtis

ZnO/CdSe dangų fazinei sudėčiai nustatyti buvo naudota Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė. Pagal RSDA metu gautų difraktogramų smailes, jų intensyvumus ir išsidėstymą, identifikuojamos gautų junginių kristalinės fazės, rezultatus lyginant su tarptautinio difrakcijos duomenų centro (ICDD) duomenų bazės duomenimis. Bandinių, padengtų ZnO/CdSe danga difraktogramos pateiktos 13–16 paveiksluose. Lyginant RSDA kreives tarpusavyje, įvertinamas bandinių paviršiaus fazinės sudėties pokytis kiekvieno sluoksnio sudarymo metu.



13 pav. SILAR metodu sudarytos CdSe dangos difraktogramos: 1) FTO, 2) FTO/ZnO, 3) FTO/ZnO/CdSe



14 pav. SILAR-CBD metodu sudarytos CdSe dangos difraktogramos: 1) FTO, 2) FTO/ZnO, 3) FTO/ZnO/CdSe



15 pav. CBD-SILAR metodu sudarytos CdSe dangos difraktogramos: 1) FTO, 2) FTO/ZnO, 3) FTO/ZnO/CdSe



16 pav. CBD metodu sudarytos CdSe dangos difraktogramos: 1) FTO, 2) FTO/ZnO, 3) FTO/ZnO/CdSe

Analizuojant FTO stiklo RSDA duomenis, nustatytos intensyvios difrakcinės smailės ties $2\theta = 26,9^{\circ}$; 33,6°; 38,3°; 52,5°, atitinkančios plokštumos Milerio indeksus (110), (101), (200), (211). Šie

duomenys rodo kristalinę FTO struktūrą, sudarytą iš tetragoninės alavo(IV) oksido fazės (ICDD PDF 46–1088) (4 lentelė).

FTO paviršiuje sudarius ZnO nanodalelių sluoksnį, difraktogramoje (13–16 pav. 2 kreivė) matomos 5 naujos difrakcinės smailės, kai difrakcijos laipsnio vertės yra $2\theta = 32,1^{\circ}, 34,8^{\circ}, 36,7^{\circ}, 47,6^{\circ}, 56,6^{\circ},$ atitinkančios plokštumos Milerio indeksus (100), (002), (101), (102), (110). Tai rodo kristalinę, heksagoninio cinko oksido fazę (ICDD PDF 80–75) (4 lentelė).

FTO/ZnO paviršiuje sudarius CdSe dangą skirtingais metodais, bandinių difraktogramose (13–16 pav. 3 kreivė) stebimos trys naujos smailės ties $2\theta = 25,6^{\circ}$; $42,2^{\circ}$; $49,7^{\circ}$, atitinkančios plokštumos Milerio indeksus (111), (220), (311). Tai rodo kubinės CdSe fazės(ICDD PDF 19-191) susidarymą (4 lentelė) [36, 44]. CdSe smailės, lyginant su FTO ir ZnO fazių difrakcinėmis smailėmis, yra žemesnės ir platesnės. Platūs signalai reiškia, kad danga sudaryta iš smulkių kristalitų, o dalis dangos galimai yra amorfinės fazės.

Pagal RSDA kreivėse matomų difrakcinių maksimumų difrakcijos laipsnio (2θ) vertes nustatomi jas atitinkantys kristalų tarpplokštuminiai atstumai (d).

Sluoksnis, kuriam	Nustatyte	os vertės		ICDD	duomenys	
priskiriami signalai	kiriami signalai 2θ , ° d, Å d, Å Fazė	Milerio indeksai (hkl)	PDF nr			
	26,9	3,41	3,35		(110)	46–1088
FTO	33,6	2,78	2,65	Alavo(IV) oksidas	(101)	
FIU	38,3	2,48	2,35	SnO ₂ tetragoninis	(200)	
	52,5	1,94	1,76		(211)	
	32,1	2,90	2,82	Cinko oksidas ZnO heksagoninis	(100)	
	34,8	2,70	2,60		(002)	
ZnO nanodalelių	36,7	2,58	2,48		(101)	80–75
	47,6	2,07	1,92		(102)	
	56,6	1,84	1,63		(110)	
	25,6	3,57	3,51	Kadmio selenidas CdSe kubinis	(111)	
CdSe	42,2	2,29	2,15		(220)	19–191
	49,7	2,02	1,83		(311)	

4 lentelė. RSDA rezultatų palyginimas su ICDD duomenimis

Įvairiais metodais ant FTO/ZnO paviršiaus sudarytų CdSe dangų difraktogramos pateiktos 17 paveiksle.



17 pav. Įvairiais metodais sudarytų CdSe dangų difraktogramos

CdSe sluoksnį sudarius SILAR metodu (17 pav.), paviršiaus difraktogramoje matomi ZnO fazei priklausantys difrakciniai maksimumai, kai difrakcijos laipsnis yra $2\theta = 32,1^{\circ}$; $34,8^{\circ}$; $36,7^{\circ}$; $47,6^{\circ}$; $56,6^{\circ}$, tačiau bent dalinai naudojus CBD metodą CdSe sluoksniui sudaryti, ZnO fazės difrakcinių maksimumų kreivėse nebėra.

CdSe fazei priklausantys difrakciniai maksimumai, kai difrakcijos laipsnis yra $2\theta = 25,6^{\circ}$; $42,2^{\circ}$; $49,7^{\circ}$ matomi visais metodais sudarytų CdSe dangų RSDA kreivėse (17 pav.). Iškiliausi CdSe fazės signalai matomi CBD-SILAR metodu sudarytos CdSe dangos RSDA kreivėje. Šis rezultatas reiškia, kad CBD-SILAR metodu sudaryta CdSe danga yra labiausiai kristalinė iš tirtų CdSe dangų.

2.3.4. Paviršiaus morfologija

Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu buvo tirtas pagrindas, kurio paviršiuje sudaromi funkciniai sluoksniai. Pagrindo medžiagos morfologijos tyrimas leidžia įvertinti paviršiaus morfologijos pokyčius nusodinant dangas. FTO stiklo plokštelių (apdorotų plovikliu) ir FTO stiklo plokštelių, padengtų cinko oksido danga, SEM nuotraukos, esant skirtingiems didinimams, pateiktos atitinkamai 18 ir 19 paveiksluose.



18 pav. FTO stiklo plokštelių SEM nuotraukos, esant skirtingiems didinimams: a) × 5000, b) × 20000

FTO paviršius (18 pav.) yra sudarytas iš smulkių, vienodo dydžio kristalitų. Šie kristalitai skenuotame plote yra išsidėstę tolygiai.



19 pav. FTO stiklo plokštelių su ZnO danga SEM nuotraukos, esant skirtingiems didinimams: a) \times 5000, b) \times 20000

FTO paviršiuje sudarius ZnO nanodalelių sluoksnį, paviršiaus morfologija pasikeitė (19 pav.). Skenuotame plote matoma nauja, porėta, tinklo formos struktūra, sudaryta iš smulkių, vienodo dydžio kristalitų.

Skirtingais metodais ant FTO/ZnO paviršiaus sudarytų CdSe dangų SEM nuotraukos, esant skirtingiems didinimams, pateiktos 20–23 paveiksluose.



20 pav. SILAR metodu sudarytos CdSe dangos ant FTO/ZnO SEM nuotraukos, esant skirtingiems didinimams: a) × 5000, b) × 20000

SILAR metodu nusodintos CdSe dangos SEM nuotraukose (20 pav.) matosi ZnO nanodalelių sluoksniui (19 pav.) būdinga tinklo formos struktūra, tačiau ji yra papildyta naujomis kristalitų struktūromis. Skenuotame plote naujos kristalitų struktūros yra pasiskirstę tolygiai, o jas sudarantys kristalitai yra didesni, nei ZnO ir FTO sluoksnių (18–20 pav. (b)).



21 pav. SILAR-CBD metodu sudarytos CdSe dangos ant FTO/ZnO SEM nuotraukos, esant skirtingiems didinimams: a) × 5000, b) × 20000

SILAR-CBD metodu nusodintos CdSe dangos SEM nuotraukose (21 pav.) ZnO nanodalelių sluoksniui būdingos struktūros nesimato. Ši CdSe danga yra sudaryta iš pavienių, netolygiai susidariusių kristalitų struktūrų.



22 pav. CBD-SILAR metodu sudarytos CdSe dangos ant FTO/ZnO SEM nuotraukos, esant skirtingiems didinimams: a) × 5000, b) × 20000

CBD-SILAR metodu sudarytos CdSe dangos SEM nuotraukose (22 pav.) nėra ZnO nanodalelių sluoksniui būdingos struktūros. Skenuotame plote matomos pavienės kristalitų struktūros ir dangos įtrūkimai. Pavienes struktūras sudarantys kristalitai šiuo metodu nusodintoje dangoje (22 pav. (b)) yra gauti didesni už kitais metodais sudarytų CdSe dangų (20–23 pav. (b)). Kristalitų struktūros šioje dangoje yra retesnės, nei SILAR-CBD metodu nusodintoje dangoje, tarp jų matoma tolygiai susidaręs CdSe sluoksnis, tačiau šiame sluoksnyje taip pat stebimi reti dangos įtrūkimai (22 pav. (a)).



23 pav. CBD metodu sudarytos CdSe dangos ant FTO/ZnO SEM nuotraukos, esant skirtingiems didinimams: a) × 5000, b) × 20000

CBD metodu sudarytos CdSe dangos SEM nuotraukose (23 pav.) nėra ZnO nanodalelių sluoksniui būdingos struktūros. Gauta tolygiai pasiskirsčiusi danga, be išsiskiriančių kristalitų struktūrų ar įtrūkimų. Šį sluoksnį sudarantys kristalitai yra smulkesni už kitais metodais sudarytų CdSe dangų kristalitus.

Apibendrinant, nusodinus ZnO nanodalelių sluoksnį, paviršiuje susidaro tinklo formos struktūra, kuri išlieka sudarius CdSe sluoksnį SILAR metodu. ZnO fazei būdinga struktūra nepastebima, kai CdSe danga bent dalinai nusodinama CBD metodu, o tai sutampa su RSDA rezultatais (17 pav.), rodančiais ZnO fazę tik FTO/ZnO/CdSe bandinyje, kurio CdSe sluoksnis susintetintas SILAR metodu. SEM rezultatuose taip pat matoma, kad naudojant metodų kombinacijas CdSe sluoksniui sudaryti, gaunama danga sudaryta iš stambesnių kristalitų.

2.3.5. Elementinė sudėtis

Bandinių paviršiaus elementinė sudėtis tirta EDS metodu. FTO ir FTO padengto ZnO sluoksniu EDS spektrai pateikti atitinkamai 24 ir 25 paveiksluose, juose matomos smailės, atitinkančios sudėtyje esančius elementus. Kiekybiškai, pagal spektrų duomenis, įvertinta elementinė šių paviršių sudėtis pateikta 5 ir 6 lentelėse.



24 pav. FTO stiklo EDS spektras

Elementas	Masės dalis, %	Atomų dalis, %
Alavas Sn	52,39	12,91
Deguonis O	24,53	44,86
Fluoras F	1,98	3,05
Kiti	21,10	39,18

5 lentelė. FTO stiklo elementinė sudėtis

Svarbiausi FTO stiklo elementai yra fluoru legiruoto alavo oksido dangą sudarantys alavas, deguonis ir fluoras. Kiti spektre (24 pav.) matomi elementai – silicis, magnis, natris, anglis ir azotas yra stiklo, ant kurio sudarytas FTO sluoksnis, sudėtyje.



25 pav. FTO stiklo, padengto ZnO sluoksniu, EDS spektras

Elementas	Masės dalis, %	Atomų dalis, %
Alavas Sn	43,66	14,55
Deguonis O	24,81	61,33
Fluoras F	1,87	3,88
Cinkas Zn	26,82	16,22
Kiti	2,85	4,01

6 lentelė. FTO stiklo, padengto ZnO sluoksniu, elementinė sudėtis

Sudarius ZnO nanodalelių sluoksnį FTO paviršiuje, gautame EDS spektre (25 pav.) gaunama ryški cinką indikuojanti smailė. Taip pat, dėl susidariusio ZnO nanodalelių sluoksnio, EDS spektre nebematoma daugumos stiklo sudėtyje esančių elementų smailių, stebima tik silicio smailė.

Skirtingais metodais ant FTO/ZnO paviršiaus susintetintų CdSe dangų EDS analizės rezultatai pateikti 26–29 paveiksluose ir 7 lentelėje.



26 pav. SILAR metodu sudarytos CdSe dangos ant FTO/ZnO EDS spektras



27 pav. SILAR-CBD metodu sudarytos CdSe dangos ant FTO/ZnO EDS spektras



28 pav. CBD-SILAR metodu sudarytos CdSe dangos ant FTO/ZnO EDS spektras



29 pav. CBD metodu sudarytos CdSe dangos ant FTO/ZnO EDS spektras

CdSe dangos	Nustatytų elementų atomų dalis sudėtyje, %						
sudarymo būdas	Alavas Sn	Deguonis O	Fluoras F	Cinkas Zn	Kadmis Cd	Selenas Se	Kiti
SILAR	10,18	38,69	1,55	13,93	10,44	7,00	18,21
SILAR-CBD	18,42	14,07	1,04	0,03	19,09	18,26	29,09
CBD-SILAR	10,88	29,88	1,17	0,16	22,76	15,57	28,58
CBD	21,57	24,58	0,61	0,05	13,26	12,13	27,80

7 lentelė. Įvairiais metodais sudarytų CdSe dangų ant FTO/ZnO elementinės sudėties rezultatai

Ant FTO stiklo, padengto ZnO sluoksniu, sudarius kadmio selenido dangas (nepriklausomai nuo naudoto metodo), gautuose EDS spektruose stebimos ryškios kadmio ir seleno smailes.

Cinko signalai aptikti visuose bandiniuose, tačiau reikšmingas cinko kiekis nustatytas tik bandinyje, kurio CdSe sluoksnis sudarytas SILAR metodu. Bandiniuose, kurių CdSe sluoksniui sudaryti buvo naudoti kombinuoti, arba CBD metodai, nustatytas cinko kiekis yra virš 100 kartų mažesnis, lyginant su bandiniu, kurio CdSe sudarytas SILAR metodu.

Skirtingas nustatytas alavo kiekis, kiekvienu CdSe dangos sintezės atveju leidžia įvertinti ant FTO sudarytų dangų pralaidumą elektronų pluoštui, naudojamam EDS analizei. Alavas yra žemiausio ant stiklo sudaryto sluoksnio – FTO sudėtyje. CBD metodu susintetintos CdSe dangos EDS tyrimu nustatytas didžiausias kiekis alavo rodo, kad iš visų tirtų dangų, ši danga yra pralaidžiausia elektronų pluoštui. Šis pralaidumas atsiranda dėl mažiausio dangos storio arba didžiausio dangos porėtumo.

2.3.6. Paviršiaus topografija

Skenuojančio zondo atominių jėgų mikroskopu buvo tirta paviršių, ant kurių sudaromi funkciniai sluoksniai, topografija. Atlikus matavimus gauta informacija apie dangų paviršius – šiurkštumas, paviršiaus vaizdas. FTO stiklo plokštelių (apdorotų plovikliu) ir FTO stiklo plokštelių, padengtų cinko oksido danga, paviršiaus AJM vaizdai pateikti atitinkamai 30 ir 31 paveiksluose.

Trimatis paviršiaus topografinis vaizdas leidžia įvertinti paviršiaus tolygumą. Tolygiu laikomas iš panašaus dydžio struktūrų sudarytas paviršius, o šios struktūros išsidėstę visame tirtame plote vienodai. Skerspjūvio profilogramoje matomi individualių paviršiaus struktūros elementų dydžiai, bei iškilimų ir įdubimų atsikartojimas.



30 pav. FTO stiklo paviršiaus 3D topografinis vaizdas (viršuje) ir profilograma (apačioje)

FTO paviršiaus topografiniame vaizde (30 pav. viršuje) matoma, kad šis paviršius yra sudarytas iš tolygiai išsidėsčiusių smulkių iškilimų ir įdubimų. Struktūrinių elementų išsidėstymas paviršiaus topografiniame vaizde toks pat, koks matomas šio paviršiaus SEM vaizde (18 pav.). FTO skerspjūvio profilogramoje (30 pav. apačioje) matoma, kad šis sluoksnis yra sudarytas iš struktūrinių elementų, kurių plotis yra iki 1 μm, o aukštis – iki 100 nm. Skenuoto FTO paviršiaus ploto vidutinis kvadratinis šiurkštumas yra 15,85 nm.



31 pav. FTO stiklo, padengto ZnO sluoksniu, 3D topografinis vaizdas (viršuje) ir profilograma (apačioje)

FTO/ZnO paviršiaus topografiniame vaizde (31 pav. viršuje) matoma, kad šis paviršius, kaip ir FTO, yra sudarytas iš tolygiai išsidėsčiusių smulkių iškilimų ir įdubimų. Lyginant su FTO paviršiumi, FTO/ZnO struktūriniai elementai matomi paviršiaus topografiniame vaizde yra didesni. FTO/ZnO skerspjūvio profilogramoje (31 pav. apačioje) matoma, kad šis sluoksnis yra sudarytas iš struktūrinių elementų, kurių plotis yra iki 1 μm, o aukštis – iki 100 nm. Skenuoto FTO/ZnO paviršiaus ploto vidutinis kvadratinis šiurkštumas yra 14,49 nm. FTO/ZnO paviršius gautas mažiau šiurkštus, nei pradinis FTO paviršius.

Skirtingais metodais sudarytų CdSe sluoksnių ant FTO/ZnO paviršių topografiniai vaizdai pateikti 32 paveiksle. Šių paviršių šiurkštumo duomenys pateikti 8 lentelėje, o šiurkščiausio ir mažiausiai šiurkštaus paviršių skerspjūvio profilogramos pateiktos 33 paveiksle.



32 pav. FTO/ZnO/CdSe bandinių 3D topografiniai vaizdai, kai CdSe danga gauta įvairiais metodais: a) SILAR, b) SILAR-CBD, c) CBD-SILAR, d) CBD

FTO/ZnO/CdSe paviršių topografiniuose vaizduose (32 pav.) matoma, kad šie paviršiai yra sudaryti iš stambesnių struktūrų, nei FTO ar FTO/ZnO paviršiai.

FTO/ZnO/CdSe paviršius, pagal CdSe sintezės būdą	Vidutinis kvadratinis šiurkštumas, nm	Aukščio skirtumas tarp iškilimų ir įdubimų, nm
SILAR	78,67	1012
SILAR-CBD	63,16	603,5
CBD-SILAR	88,49	822,9
CBD	63,95	531,4

8 lentelė. Įvairiais metodais susintetintų CdSe dangų ant FTO/ZnO šiurkštumo duomenys

Pagal FTO/ZnO/CdSe paviršių šiurkštumo duomenis (8 lentelė) matoma, kad didžiausiu šiurkštumu pasižymi paviršius, kurio CdSe sluoksnis sudarytas CBD-SILAR metodu, o mažiausiu – SILAR-CBD metodu. Didesnio šiurkštumo paviršiai yra naudingesni procesuose, kuriuose svarbus aktyvus paviršiaus plotas, pavyzdžiui, katalizei, nes šiurkštesne danga padengtas paviršius pasižymi didesniu aktyviu paviršiaus plotu. Pagal 8 lentelėje pateiktus duomenis taip pat matoma, kad SILAR metodu sudarius CdSe sluoksnį gautas didžiausias aukščio skirtumas tarp iškilimų ir įdubimų, o CBD metodu – mažiausias.



33 pav. FTO/ZnO/CdSe sluoksnių profilogramos, kai CdSe sudarytas a) SILAR-CBD, b) CBD-SILAR metodu

Glotniausio iš FTO/ZnO/CdSe paviršių, kurio CdSe sluoksnis sudarytas SILAR-CBD metodu, profilogramoje (33 pav. (a)) matoma, kad šis paviršius sudarytas iš struktūrų, kurių plotis yra 0,5–2 μm, o aukštis – iki 300 nm. Šiurkščiausias iš FTO/ZnO/CdSe paviršių, kurio CdSe sluoksnis sudarytas CBD-SILAR metodu pasižymi platesnėmis ir aukštesnėmis struktūromis. Šiame paviršiuje (33 pav. (b)) struktūrų plotis siekia 2–4 μm, o aukštis – 500 nm.

3. Rekomendacijos

Atsižvelgus į dangų tyrimų rezultatus, nustatyta, kad ant FTO/ZnO pagrindo sintetinant CdSe sluoksnį SILAR metodu, nepakinta ZnO nanodalelių sluoksnis, o bent dalinai naudojant CBD metodą – pakinta. Remiantis tyrimų rezultatais, siūlomas technologinis procesas ZnO/CdSe sluoksniams ant FTO sudaryti, kai CdSe sluoksnis sintetinamas SILAR metodu.



34 pav. ZnO/CdSe sluoksnių FTO paviršiuje sudarymo schema: 1 – ultragarso vonia, 2 – krosnis, 3 – plėvelių formavimo sukamojo padėklo metodu įrenginys, 4 – šildomas sumaišymo reaktorius, 5 – filtras, 6 – maišyklė tirpalų gamybai, 7 – tirpalų talpos, 8 – dangų sudarymo SILAR metodu reaktorius

FTO sluoksniu padengtas stiklas yra pagrindas, kurio paviršiuje sudaromi ZnO/CdSe sluoksniai. FTO paviršiaus plovimas atliekamas ultragarso voniose 1.1, 1.2 ir 1.3 po 15 minučių kiekvienoje. 1.1 vonioje FTO paviršius valomas ploviklio tirpale su paviršiaus aktyviosiomis medžiagomis, 1.2 vonioje FTO valomas distiliuotu vandeniu, 1.3 vonioje – etanoliu. FTO sluoksniu padengto stiklo plokštelės džiovinamos 100 °C krosnyje 2.1.

ZnO nanodalelių suspensija etanolyje ruošiama ir laikoma ultragarso vonioje 1.4. Stiklo plokštelės su nuvalytu FTO paviršiumi patalpinamos plėvelių formavimo sukamojo padėklo metodu įrenginyje 3

ir ant FTO paviršiaus užlašinama ZnO nanodalelių suspensija. Stiklo plokštelė įrenginyje 3 yra 30 s išsukama 2000 aps./min greičiu, 1000 aps./min/s pagreičiu. FTO paviršius su ZnO plėvele 5 minutes atkaitinamas 400 °C krosnyje 2.2. Įrenginiai 3 ir 2.2 sudaro bloką (a), šiame bloke kiekvienai stiklo plokštelei su FTO sluoksniu procesai kartojami 10 kartų.

 Na_2SeSO_3 tirpalas ruošiamas kaitinamajame reaktoriuje 4. Į šį reaktorių pakraunamos žaliavos – bevandenis Na_2SO_3 ir Se milteliai, bei 80 °C temperatūros distiliuotas vanduo. Žaliavų santykis reaktoriuje – 1 kg H_2O : 0,2 kg Na_2SO_3 : 0,02 kg Se. Mišinys reaktoriuje palaikomas 80 °C temperatūros ir maišomas 8 valandas. Reaktoriuje 4 gautas tirpalas atšaldomas iki 4 °C temperatūros ir filtruojamas per filtrą 5. Surinktos Se nuosėdos gali būti naudojamos Na_2SeSO_3 koncentracijai gautame tirpale nustatyti ir grąžinamos į 4 reaktorių naujam tirpalui gaminti. 6.1 sumaišymo reaktoriuje nufiltruotas Na_2SeSO_3 tirpalas yra skiedžiamas distiliuotu vandeniu iki 0,1 mol/1 koncentracijos ir iki naudojimo saugomas talpoje 7.1.

0,2 mol/l koncentracijos Cd(CH₃COO)₂ tirpalas ruošiamas 6.2 sumaišymo reaktoriuje. Cd(CH₃COO)₂·2H₂O druska tirpinama distiliuotame vandenyje, o paruoštas tirpalas iki naudojimo saugomas 7.2 talpoje.

Keturių vonių reaktoriuje 8, SILAR metodu, aprašytu 2.1.1 skyrelyje, sudaroma CdSe danga, FTO/ZnO paviršiuje. Procesas atliekamas 40 °C temperatūros tirpaluose 5 kartus ir dengiama plokštelė 10 minučių atkaitinama 2.3 krosnyje, 250 °C temperatūroje. Krosnis 2.3 ir reaktorius 8 sudaro bloką (b), kuriame dengimo ir atkaitinimo procesai kartojami 6 kartus. Baigus FTO/ZnO sluoksniais padengtų stiklo plokščių dengimą CdSe sluoksniu, produktas transportuojamas į sandėlį.

FTO plovikliai naudojami ultragarso voniose 1.1, 1.2, 1.3 gali būti pakartotinai naudojami kelioms plokštelėms plauti. Tai padarytų valymo procesą ekologiškesniu ir ekonomiškesniu, tačiau reikia atlikti tyrimus kiek kartų gali būti pakartotinai naudojami plovikliai pakankamo švarumo FTO paviršiams gauti.

8 reaktoriuje naudojami tirpalai gali būti dalinai arba pilnai pakeičiami po 5 SILAR ciklų. Panaudoti Na₂SeSO₃ ir Cd(CH₃COO)₂ tirpalai, nufiltravus susidariusias nuosėdas, gali būti koncentruojami ir grąžinami atgal į procesą. SILAR procese panaudotas vanduo gali būti išvalytas ir grąžintas į procesą.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Siekiant sumažinti nelaimingų atsitikimų darbe riziką, reikia įvertinti darbo aplinkoje esančius ir galimus rizikos veiksnius (fizinius, fizikinius, cheminius, biologinius, ergonominius, psichosocialinius) ir numatyti kolektyvines bei asmenines apsaugos priemones darbuotojų saugai ir sveikatai užtikrinti. Pagrindiniai su tirtais ir siūlomais procesais susiję rizikos veiksniai yra fiziniai – judančios įrenginių dalys, karšti paviršiai, ir cheminiai – procesuose naudojamos ir susidarančios pavojingos cheminės medžiagos. Šių veiksnių keliamai rizikai sumažinti reikalingos kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės [50].

Prieš pradedant darbus privaloma susipažinti su saugaus darbo taisyklėmis. Darbo vietoje būtina įsidėmėti kolektyvines saugos priemones, tokias kaip įspėjamieji ir įpareigojamieji ženklai, gaisro gesinimo priemonės, pirmos pagalbos rinkinys ir mokėti jomis naudotis. Viso darbo metu privaloma naudotis numatytomis asmeninėmis apsaugos priemonėmis.

Plėvelių formavimo sukamojo padėklo metodu įrenginio ir maišyklių judančios dalys kelia riziką darbuotojų saugai ir sveikatai. Kolektyvinės saugos priemonės, kurios sumažintų šią riziką yra fizinis barjeras tarp darbuotojų ir judančių įrenginių detalių, kai jos yra įjungtos, įspėjamieji ženklai apie judančių detalių pavojų ir matomoje bei pasiekiamoje vietoje patalpintas pirmosios pagalbos rinkinys. Kolektyvinių saugos priemonių turėtų pakakti mažinant judančių detalių keliamą riziką iki priimtinos.

Aukšta temperatūra krosnyse ir tirpalų gamyboje yra fizinis rizikos veiksnys darbo vietoje. Kolektyvinės apsaugos priemonės rizikai dėl karštų paviršių sumažinti yra paviršių ženklinimas įspėjamaisiais ženklais, karštų paviršių izoliacija, įpareigojamieji ženklai asmeninių apsaugos priemonių naudojimui. Asmeninės apsaugos priemonės, mažinančios darbo karštų paviršių aplinkoje riziką yra karščiui atsparios pirštinės, darbo drabužiai, veido skydelis [51].

Darbe naudojamų pavojingų cheminių medžiagų ženklinimas, pavojingumo ir atsargumo frazės bei priešgaisrinės saugos priemonės pateiktos 9 lentelėje. Rizikai dėl cheminių veiksnių sumažinti darbo vietoje turi būti įrengtos šios kolektyvinės apsaugos priemonės: geras patalpų vėdinimas, saugi, rakinama cheminių medžiagų saugojimo vieta, akių dušas, priešgaisrinės priemonės, patalpų ženklinimas įspėjamaisiais ir įpareigojamaisiais ženklais. Dirbant cheminių rizikos veiksnių aplinkoje viso darbo metu reikia dėvėti asmenines apsaugos priemones: darbo drabužius, pirštines, kvėpavimo takų apsaugos priemones, akinius [51].

Medžiaga	Piktogramos	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Priešgaisrinės priemonės
Natrio sulfitas		H302 Kenksminga prarijus H315 Dirgina odą H319 Sukelia smarkų akių dirginimą EUH031 Kontaktuodama su rūgštimis išskiria toksiškas dujas	P264 Po naudojimo kruopščiai nuplauti rankas. P280 Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones P337+P313Jei akių dirginimas nepraeina: kreiptis į gydytoją	Gesinimo priemones pritaikykite prie gaisro aplinkos: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO ₂)
Etanolis		H225 Labai degūs skystis ir garai. H319 Sukelia smarkų akių dirginimą.	P210 Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių/žiežirbų/atviros liepsnos/karštų paviršių – Nerūkyti P233 Talpyklą laikyti sandariai uždarytą P305+P351+P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis	Priešgaisrines priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos: vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, BC- milteliai, anglies dioksidas (CO ₂)
Kadmio acetato dihidratas		H302+H312+H332 Kenksminga prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus H410 Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus	 P261 Stengtis neįkvėpti dulkių P280 Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos/naudoti veido apsaugos priemones P301+P312 PRARIJUS: pasijutus blogai, skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją. P302+P352 PATEKUS ANT ODOS: Nuplauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. P304+P340 ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusįjį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti P312 Pasijutus blogai, skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją. 	Gesinimo priemones pritaikykite prie gaisro aplinkos: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO ₂)

9 lentelė. Naudotų pavojingų cheminių medžiagų ženklinimas, pavojingumo ir atsargumo frazės ir priešgaisrinės priemonės

Medžiaga	Piktogramos	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Priešgaisrinės priemonės
Cinko oksidas		H410 Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	P273 Saugoti, kad nepatektų į aplinką P391 Surinkti ištekėjusią medžiagą P501 Turinį/talpyklą šalinti pagal vietinius reikalavimus	Priešgaisrines priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos: vanduo, putos, sausi gesinimo milteliai, ABC- milteliai
Kadmio selenidas		H301+H331 Toksiška prarijus arba įkvėpus H312 Kenksminga susilietus su oda H350 Gali sukelti vėžį H373 Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai H410 Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus	 P260 Neįkvėpti dulkių P264 Po naudojimo kruopščiai nuplauti rankas. P270 Naudojant šį produktą, nevalgyti, negerti ir nerūkyti. P271 Naudoti tik lauke arba gerai vėdinamoje patalpoje. P281 Naudoti asmenines apsaugos priemones P301+P310 PRARIJUS: nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją P304+P340 ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusįjį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. P403+P233 Laikyti gerai vėdinamoje vietoje. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą. P405 Laikyti užrakintą. P501 Turinį/talpyklą šalinti pagal vietinius reikalavimus 	Priešgaisrinės priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos: vanduo, putos, sausi gesinimo milteliai, ABC- milteliai
Selenas		H301+H331 Toksiška prarijus arba įkvėpus H373 Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai H413 Gali sukelti ilgalaikį kenksmingą poveikį vandens organizmams	 P261 Stengtis neįkvėpti dulkių P304+P340 ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusįjį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti P311 Skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją P330 Išskalauti burną 	Priešgaisrinės priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos: vanduo, putos, sausi gesinimo milteliai, ABC- milteliai

Medžiaga	Piktogramos	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Priešgaisrinės priemonės
Trilonas B		H332 Kenksminga įkvėpus H373 Gali pakenkti organams (kvėpavimo sistema), jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai (įkvėpus)	P260 Neįkvėpti dulkių P314 Pasijutus blogai, kreiptis į gydytoją	Priešgaisrinės priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos: vanduo, putos, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, ABC- milteliai

Išvados

- 1. Besisukančio padėklo nusodinimo metodu, naudojant cinko oksido nanodalelių suspensiją etanolyje, FTO paviršiuje buvo suformuotas cinko oksido nanodalelių sluoksnis.
- 2. Kadmio selenido danga ant FTO, padengto ZnO sluoksniu, buvo susintetinta keturiais cheminiais metodais: SILAR, SILAR-CBD, CBD-SILAR, CBD.
- 3. Atlikus dangų tyrimus nustatyta, kad:
 - 3.1. paviršinė šių dangų varža yra $\geq 10^6 \Omega$ cm, mažiausia elektrine varža pasižymi SILAR metodu sudaryta CdSe danga;
 - 3.2. bandinių tiesioginio šuolio draustinės juostos plotis kinta nuo 2,02 eV iki 3,25 eV, plačiausia draustine juosta pasižymi SILAR metodu sudaryta CdSe danga, o siauriausia CBD-SILAR metodu sudaryta CdSe danga;
 - 3.3. FTO sluoksnį sudaro tetragoninio SnO₂ fazė, ZnO sluoksnį heksagoninių kristalų fazė, o CdSe sluoksnį – kubinė ir amorfinė fazės. CdSe ir ZnO fazės kartu nustatytos bandinyje, kurio CdSe sluoksnis sudarytas SILAR metodu;
 - 3.4. paviršiaus morfologija, tirta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu, priklauso nuo CdSe dangos sudarymo metodo, SILAR metodu, ZnO struktūros paviršiuje susiformuoja CdSe kristalai, CBD metodu paviršius padengiamas smulkiakristaline danga, o SILAR-CBD ir CBD-SILAR metodus, paviršiuje susiformuoja ir išsidėsto pavienės kristalitų struktūros;
 - 3.5. elementinė sluoksnių sudėtis priklauso nuo naudoto CdSe dangos sudarymo metodo, SILAR metodu paruoštas bandinys pasižymi reikšmingu kiekiu Zn savo paviršiaus sudėtyje, kuom nepasižymi bandiniai, bent dalinai paruošti CBD metodu;
 - 3.6. gautų dangų paviršiaus vidutinis kvadratinis šiurkštumas kinta nuo 63,16 nm iki 88,49 nm.
- 4. Remiantis tyrimų rezultatais sudaryta rekomendacinė technologinė schema ZnO/CdSe sluoksniams ant FTO paviršiaus sudaryti, CdSe dangos sintezei naudojant SILAR metodą, taip pat buvo įvertinti galimi rizikos veiksniai darbo aplinkoje ir pasiūlytos apsaugos priemonės jų poveikiui sumažinti.

Literatūros sąrašas

- 1. CID, C.C.P. et al. Effect of the cathodic polarization on structural and morphological proprieties of FTO and ITO thin films. In *Applied Surface Science* . 2013. Vol. 273, p. 603–606.
- 2. Cassiterite: Mineral information, data and localities. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-04-14]. Prieiga per internetą: https://www.mindat.org/min-917.html.
- 3. File:CassiteriteUSGOV.jpg Wikimedia Commons. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-04-14]. Prieiga per internetą: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CassiteriteUSGOV.jpg.
- 4. MAYIMELE, M.A. et al. Sequential physical vapor deposited methylammonium lead tri-iodide perovskites on FTO and ITO modified zinc oxide nanorods for perovskite solar cells. In *Physica B: Condensed Matter* . 2022. Vol. 625, p. 413462.
- MORE, V. et al. Effect of Cleaning Process of Substrate on the Efficiency of the DSSC. In *Transactions of the Indian Ceramic Society* [interaktyvus]. 2016. Vol. 75, no. 1, p. 59–62.
 [žiūrėta 2021-04-08]. Prieiga per internetą: https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=tcer20.
- 6. FTO Glass Substrates. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-02-10]. Prieiga per internetą: https://www.ossila.com/products/fto-glass-unpatterned.
- KENDALL, O. et al. Fluorine-Doped Tin Oxide Colloidal Nanocrystals. In *Nanomaterials* 2020, Vol. 10, Page 863 [interaktyvus]. 2020. Vol. 10, no. 5, p. 863. [žiūrėta 2022-02-15]. Prieiga per internetą: https://www.mdpi.com/2079-4991/10/5/863/htm.
- HADDAD, N. et al. Influence of fluorine doping on the microstructure, optical and electrical properties of SnO2 nanoparticles. In *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [interaktyvus]. 2017. Vol. 28, no. 20, p. 15457–15465. [žiūrėta 2022-04-14]. Prieiga per internetą: https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-017-7433-1.
- 9. AOUAJ, M.A. et al. Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis. In *Materials Research Bulletin* . 2009. Vol. 44, no. 7, p. 1458–1461.
- DANG, M.T. et al. Recycling Indium Tin Oxide (ITO) Electrodes Used in Thin-Film Devices with Adjacent Hole-Transport Layers of Metal Oxides. In [interaktyvus]. 2015. [žiūrėta 2022-04-14]. . Prieiga per internetą: https://pubs.acs.org/sharingguidelines.
- 11. CHOWDHURY, M.S. et al. Recovery of FTO coated glass substrate via environment-friendly facile recycling perovskite solar cells. In . 2021. .
- HOMMA, T. et al. Interstitial Pneumonia Developed in a Worker Dealing with Particles Containing Indium-tin Oxide. In *Journal of Occupational Health* [interaktyvus]. 2003. Vol. 45, no. 3, p. 137–139. [žiūrėta 2022-04-14]. Prieiga per internetą: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1539/joh.45.137.
- 13. KLINGSHIRN, C.F. et al. *Zinc Oxide* [interaktyvus]. 1. Ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. XIII, 300 p. ISBN 978-3-642-10576-0.
- 14. Zincite: Mineral information, data and localities. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-02-28]. Prieiga per internetą: https://www.mindat.org/min-4410.html.
- 15. Zincite R060027 RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-04-14]. Prieiga per internetą: https://rruff.info/zincite/display=default/R060027.
- 16. QIN, X. et al. Enhancing the performance of rubber with nano ZnO as activators. In ACS Applied Materials and Interfaces [interaktyvus]. 2020. Vol. 12, no. 42, p. 48007–48015. [žiūrėta 2022-03-02]. Prieiga per internetą: https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsami.0c15114.

- 17. MOEZZI, A. et al. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. In *Chemical Engineering Journal* . 2012. Vol. 185–186, p. 1–22. .
- BOCCA, B. et al. ICP-MS based methods to characterize nanoparticles of TiO2 and ZnO in sunscreens with focus on regulatory and safety issues. In *Science of The Total Environment*. 2018. Vol. 630, p. 922–930.
- 19. TERASAKO, T. et al. Structural and photoluminescence properties of zinc oxide nanorods grown on various transparent conducting oxide seed layers by chemical bath deposition. In *Thin Solid Films* . 2021. Vol. 732, p. 138803.
- 20. VINOTH PANDI, D. et al. CdSe quantum dots sensitized ZnO nanorods for solar cell application. In *Materials Letters* . 2018. Vol. 223, p. 227–230.
- 21. Preguntas sobre el óxido de zinc. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-04-14]. Prieiga per internetą: https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/zinc-oxide/en/l-2/3.htm#0.
- 22. 22. SIDDIQI, K.S. et al. Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Activity Against Microbes. In *Nanoscale Research Letters 2018 13:1* [interaktyvus]. 2018. Vol. 13, no. 1, p. 1–13. [žiūrėta 2022-04-14]. . Prieiga per internetą: https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-018-2532-3.
- 23. LIU, W. et al. Highly efficient CIGS solar cells based on a new CIGS bandgap gradient design characterized by numerical simulation. In *Solar Energy* . 2022. Vol. 233, p. 337–344.
- 24. NAGAPPA MOGER, S. MAHESHA, M.G. Characterization of thermally evaporated copper selenide thin films for device applications. In *Materials Today: Proceedings* . 2022. Vol. 55, p. 22–25. .
- 25. BOAKYE, F.O. et al. One-step synthesis of heterostructured cobalt-iron selenide as bifunctional catalyst for overall water splitting. In *Materials Chemistry and Physics* . 2022. Vol. 275, p. 125201.
- MOHAMED, A.M. ALLAM, N.K. Transition Metal Selenide (TMSe) electrodes for electrochemical capacitor devices: A critical review. In *Journal of Energy Storage*. 2022. Vol. 47, p. 103565.
- 27. MAHATO, S. KAR, A.K. The effect of annealing on structural, optical and photosensitive properties of electrodeposited cadmium selenide thin films. In *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* . 2017. Vol. 2, no. 2, p. 165–171.
- 28. Solar Radiation & Photosynthetically Active Radiation Environmental Measurement Systems. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-02-23]. Prieiga per internetą: https://www.fondriest.com/environmentalmeasurements/parameters/weather/photosynthetically-active-radiation/.
- 29. KOWALIK, R. et al. Electrodeposition of cadmium selenide. In *Materials Science in Semiconductor Processing* . 2016. Vol. 50, p. 43–48.
- 30. SAHU, P.K. DAS, R. Influence of trivalent bismuth doping on optoelectronic and microstructural properties of hydrophilic nanocrystalline cadmium selenide thin films. In *Thin Solid Films*. 2020. Vol. 693, p. 137675.
- 31. Cadmoselite: Mineral information, data and localities. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-03-11]. Prieiga per internetą: https://www.mindat.org/min-844.html.
- 32. File:Cadmoselite.jpg Wikimedia Commons. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-04-14]. Prieiga per internetą: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cadmoselite.jpg.
- 33. File:Cadmium selenide.jpg Wikimedia Commons. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-04-14]. Prieiga per internetą: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cadmium_selenide.jpg.

- 34. Cadmium Telluride | Department of Energy. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-04-14]. Prieiga per internetą: https://www.energy.gov/eere/solar/cadmium-telluride.
- 35. Commodity Statistics and Information | U.S. Geological Survey. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-04-14]. Prieiga per internetą: https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/commodity-statistics-and-information.
- VANDERHYDE, C.A. et al. Room temperature chemical bath deposition of cadmium selenide, cadmium sulfide and cadmium sulfoselenide thin films with novel nanostructures. In *Solid State Sciences*. 2015. Vol. 48, p. 186–192.
- 37. CHAUDHARI, K.B. et al. Chemical synthesis and characterization of CdSe thin films deposited by SILAR technique for optoelectronic applications. In *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2016. Vol. 1, no. 4, p. 476–481.
- MIAO, J. LIU, B. Cadmium selenide-sensitized upright-standing mesoporous zinc oxide nanosheets for efficient photoelectrochemical H2 production. In *Journal of Energy Chemistry*. 2016. Vol. 25, no. 3, p. 371–374.
- 39. YADAV, A.A. Synthesis and characterization of Fe doped cadmium selenide thin films by spray pyrolysis. In *Journal of Alloys and Compounds* . 2012. Vol. 543, p. 129–134.
- 40. ROSLY, H.N. et al. Annealing temperature assisted microstructural and optoelectrical properties of CdSe thin film grown by RF magnetron sputtering. In *Superlattices and Microstructures* . 2020. Vol. 148, p. 106716.
- 41. GHOLAMI HATAM, E. GHOBADI, N. Effect of deposition temperature on structural, optical properties and configuration of CdSe nanocrystalline thin films deposited by chemical bath deposition. In *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016. Vol. 43, p. 177–181.
- 42. PATHAN, H.M. LOKHANDE, C.D. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. In *Bulletin of Materials Science* [interaktyvus]. 2004. Vol. 27, no. 2, p. 85–111. [žiūrėta 2021-03-30]. Prieiga per internetą: https://link.springer.com/article/10.1007/BF02708491.
- 43. NIKAM, P.R. et al. SILAR controlled CdSe nanoparticles sensitized ZnO nanorods photoanode for solar cell application: Electrolyte effect. In *Journal of Colloid and Interface Science* . 2018. Vol. 524, p. 148–155.
- 44. SABET, M. SALAVATI-NIASARI, M. Deposition of cadmium selenide semiconductor nanostructures on TiO2 surface via different chemical methods and investigation of their effects on dye sensitized solar cell efficiency. In *Materials Science in Semiconductor Processing* . 2014. Vol. 27, no. 1, p. 619–633.
- 45. MAJIDI, H. BAXTER, J.B. Electrodeposition of CdSe coatings on ZnO nanowire arrays for extremely thin absorber solar cells. In *Electrochimica Acta* . 2011. Vol. 56, no. 6, p. 2703–2711.
- 46. MAHATO, S. KAR, A.K. Structural, optical and electrical properties of electrodeposited cadmium selenide thin films for applications in photodetector and photoelectrochemical cell. In *Journal of Electroanalytical Chemistry* . 2015. Vol. 742, p. 23–29.
- 47. STOKES, D. Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM). . Chichester, U.K: Wiley, 2008. ISBN 9780470065402.
- 48. DZEDZICKIS, A. BUČINSKAS, V. Analysis of a Mechanical Structure of a Microscope Sensor of Atomic Force / Atominių jėgų mikroskopo jutiklio mechaninės struktūros analizė. In *Mokslas – Lietuvos ateitis*. 2015. Vol. 6, no. 6, p. 589–594.
- 49. TAMULEVIČIUS, S. ANDRULEVIČIUS, M. *Medžiagų analizės metodai: mokomoji knyga.* . 1-a laida. Ed. Kaunas: Vitae Litera [i.e. Technologija], 2012. 1 p. ISBN 9786090204313.

- 50. IX-1672 Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-29]. Prieiga per internetą: https://eseimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.215253/asr.
- 51. A1-331 Dėl Darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis nuostatų patvirtinimo. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-29]. Prieiga per internetą: https://eseimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.309802/asr.

Priedai

1 Mokslinių publikacijų sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose mokslo leidiniuose

Web of Science duomenų bazėje indeksuotuose leidiniuose su cituojamumo rodikliu

[S1; NL] Balciunaite, Eglė; Petrasauskiene, Neringa; Alaburdaite, Rasa; Jakubauskas, Gediminas; Paluckiene, Edita. Formation and properties of mixed copper sulfide (CuxS) layers on polypropylene // Surfaces and interfaces. Amsterdam : Elsevier. ISSN 2468-0230. 2020, vol. 21, art. no. 100801, p. 1-18. DOI: 10.1016/j.surfin.2020.100801. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus] [IF: 4,837; AIF: 5,909; IF/AIF: 0,818; Q1 (2020, InCites JCR SCIE)] [M.kr.: N 003] [Indėlis: 0,200].

Mokslinių tyrimų rezultatų skelbimas konferencijose

Konferencijų tezės ir straipsniai nerecenzuojamoje konferencijų pranešimų medžiagoje

- [T2; LT] Ūsovienė, Eglė; Paluckienė, Edita; Petrašauskienė, Neringa; Jakubauskas, Gediminas. 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, March 15-18: abstract book / editors: Š. Mickus, S. Pūkienė, L. Naimovičius. Vilnius : Vilnius university press. 2022, P7-4, p. 399. [M.kr.: N 003].
- [T2; LT] Jakubauskas, Gediminas; Petrašauskienė, Neringa; Paluckienė, Edita; Ūsovienė, Eglė. 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, March 15-18: abstract book / editors: Š. Mickus, S. Pūkienė, L. Naimovičius. Vilnius : Vilnius university press. 2022, P7-3, p. 398. [M.kr.: N 003].
- [T1e; LT] Jakubauskas, Gediminas; Petrašauskienė, Neringa; Paluckienė, Edita. Investigation of SILAR deposition of cadmium selenide thin films on FTO/zno substrate from aqueous solutions // Advanced materials and technologies: book of abstracts of 23rd international conferenceschool, 23-27 August 2021, Palanga, Lithuania. Kaunas : Kaunas university of technology. ISSN 2669-1930. 2021, C-P204, p. 239. [M.kr.: N 003].

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

 Projektas Nr. 09.3.3-LMT-K-712-25-0004, "ZnO/CdSe SLUOKSNIŲANT FTO SUDARYMAS IR JŲ SAVYBIŲ TYRIMAS", nuo 2021-09-01 iki 2022-03-31, projekto vadovė: doc. dr. Neringa Petrašauskienė.