Бердянський державний педагогічний університет
Факультет фізико-математичної, комп'ютерної та технологічної освіти
Кафедра фізики та методики навчання фізики

Випускна кваліфікаційна робота

на здобуття освітнього ступеня магістр на тему:

Оптимізація режимів синтезу $CdTeO_3$ методом SILAR

Виконав здобувач вищої освіти
2 курсу, групи М2ПФН
Спеціальності:
105 Прикладна фізика та наноматеріали
Віталій РАДЧЕНКО
(прізвище та ініціали)
Керівник: д.т.н., проф. Яна СИЧІКОВА
(прізвище та ініціали)
Рецензент: д.т.н., с.н.с._Ярослав ЖИДАЧЕВСЬКИЙ_
(прізвище та ініціали)

Бердянськ – 2023 рік

ЗМІСТ

ВСТУП

Розвиток сучасної електроніки вимагає від дослідників пошуку нових матеріалів. Значного успіху вдалося досягти завдяки технологіям наноструктурування поверхні напівпровідників. Зокрема, широке застосування знайшли квантові цятки [1, 2], наноголки [3, 4], поруваті поверхні [5, 6], тонкі плівки [7, 8] тощо. Останніми роками виявилася тенденція дизайну багатошарових конструкцій завдяки перспективам їхнього застосування у лазерній техніці [9, 10], у якості оптичних фільтрів [11, 12], фото-каталізаторів [13], сенсорів [14], матеріалів для сонячних батарей [15, 16].

Основними технологічними завданнями, які стоять перед дослідниками, є пошук недорогих вихідних матеріалів та простих методів синтезу. Це дозволить вивести нанотехнологічну продукцію з наукових лабораторій до промислового сектору.

У цьому сенсі достатньої популярності набули такі напівпровідники як кремній Si [17], оксид цинку ZnO [18], сульфід кадмію CdS [19], телурид кадмію CdTe [20] тощо. Зокрема ZnO багато років був об’єктом багатьох досліджень завдяки добре відпрацьованій технології синтезу та перспективам широкого застосування [21, 22]. Інтерес до ZnO останнім часом знизився через низьку здатність цього напівпровідника до наноструктурування поверхні. Однак, зараз цей матеріал широко використовується у якості підкладки для синтезу багатошарових гетероструктур [23, 24].

Також недорогим та перспективним матеріалом є широкозонний напівпровідник CdS, який знайшов широке застосування в оптоелектроніці та у якості люмінофора [25, 26]. Він краще піддається наноструктуруванню, завдяки чому най його основі синтезовано квантові цятки [27], нанопроволоки [28] та нанотрубки [29]. Також цікавим цей матеріал є для створення гетероструктури як керованого видимим світлом фото-каталізатора для ефективного генерування водню [30]. Також для фото-каталізаторів сьогодні активно розглядаються нанокомпозити перовскіт–COF, які не містять свинцю галогеніди [31].

Плівки з CdTe стали основою для створення наземних сонячних елементів завдяки доступності матеріалу та його високій стабільності [30]. Основною проблемою залишається пошук омічних контактів до телуриду кадмію та підвищення КПД кадмій-телурових сонячних елементів [31].

Все більшої популярності набувають зараз оксидні напівпровідники, такі як Ga_2O_3 [32, 33], MgO [34], NiO [35], In_2O_5 [36] тощо. Вони проявлять гарні оптоелектронні властивості та хорошу стабільність завдяки автопасивуванню поверхні [37]. Технології оксидування телуриду кадмію дозволяють отримати матеріали з контрольованою шириною забороненої зони від 1,5 eV (для CdTe) 3,8 Ev в залежності від концентрації кисню [38]. Так, сьогодні вже добре описані $CdTe_xO_y$ матеріали, зокрема: CdO (x=0) [39], CdTe (y=0) та різноманітні телурати: CdTeO, Cd_2TeO_4, Cd_3TeO_6, Cd_3TeO_6, $CdTe_3O_8$, $CdTe2O_5$, $CdTeO_3$ [41 - 43].

Інтерес до цих матеріалів зумовлений, перш за все, пошуком дешевих технології масового виробництва сонячних батарей, які не вимагають високоякісних монокристалів [44]. Той факт, що основна щілина поглинання CdTe знаходиться в області максимальної інтенсивності сонячного випромінювання робить його важливим матеріалом для перетворення сонячної енергії [45]. Сонячні батареї на основі гетеропереходів CdTe/CdS є цінним варіантом [46]. Крім того, показано, що CdTe, збагачений O може утворювати складні структури $Cd_xTe_yO_z$. Цей високопрохідний частково аморфізований матеріал може бути корисним у пристроях, що піддаються впливу потужного випромінювання, наприклад, для extraterrestrial applications, where further lattice disorder caused by radiation damage should not affect significantly the device performance. Тобто наявність у цьому матеріалі декількох фаз не впливає на ефективність сонячних батарей, а, навпаки, може позитивно впливати на його радіаційну стійкість [48-51]. В статті [52] наголошується, що аморфні та полікристалічні плівки $CdTeO_x$ можуть ефективно використовуватися в пристроях, що потребують ізоляційних шарів. Крім того, повідомлялося, що

складні нанокомпозити $Cd_xTe_yO_z$ активно використовуються для виготовлення люмінофорів, дозиметрів та сенсорів [53 – 56].

Об’єктом дослідження синтез $CdTeO_3$ на підкладці CdS/ZnO.

Предмет дослідження: багатошарова гетероструктура $CdTeO_3$ на підкладці CdS/ZnO.

Мета дослідження: удосконалити технологію синтезу $CdTeO_3$ на підкладці CdS/ZnO та дослідити основні морфологічні, фазові та компонентні характеристики

Для досягнення мети було поставлено такі **завдання:**

1. Удосконалити метод синтезу $CdTeO_3$ на підкладці CdS/ZnO
2. Дослідити морфологічні властивості синтезованої гетероструктури.
3. Дослідити компонентні та фазові особливості синтезованої гетероструктури.

Наукова новизна:

1. Удосконалено метод синтезу складної багатошарової гетероструктури $Cd_xTe_yO_z$/CdS/ZnO шляхом використання комбінації простих методів, а саме електрохімічного осадження та методу SILAR.
2. Набули подальшого розвитку теоретичні аспекти механізму формування потрійних сполук $Cd_xTe_yO_z$.
3. Вперше було запропоновано вирощувати шари $Cd_xTe_yO_z$ на підкладках CdS/ZnO.

Практична значимість:

1. Оптимізовані гетероструктури $Cd_xTe_yO_z$/CdS/ZnO можуть забезпечити покращення ефективність у фотовольтаїчних застосуваннях, зокрема в сонячних батареях. Це може бути пов'язане з підвищенням фотопоглинання та зменшенням рекомбінації носіїв заряду.
2. Гетероструктури $Cd_xTe_yO_z$/CdS/ZnO можуть виявитись корисними в сенсорних пристроях, зокрема у газових сенсорах, де чутливість і селективність є ключовими параметрами.

3. Використання цих матеріалів у фотокаталітичному розкладанні органічних забруднювачів у воді може бути ще одним важливим застосуванням.
4. Оптимізовані матеріали можуть знайти своє застосування у виробництві LED, фотодетекторів та інших оптоелектронних компонентів.
5. Розвиток теоретичних аспектів механізмів формування потрійних сполук $Cd_xTe_yO_z$ розширює знання в галузі хімії матеріалів та фізики твердого тіла.
6. Удосконалення методу синтезу через комбінацію електрохімічного осадження та методу SILAR може бути використане для синтезу інших наноструктурованих матеріалів, розширюючи можливості у цій галузі.

.

ВИСНОВКИ

1. Нами продемонстровано можливість формування $CdTeO_3$ на підкладці CdS/ZnO простим і недорогим методом SILAR. Особливістю методу є його простота та економічна ефективність. Застосування 6-етапної процедури, включаючи витримку зразків у іонних електролітах та їх подальше промивання, забезпечило високу якість адгезії плівок, що є критично важливим для стабільності та функціональності гетероструктури.
2. Морфологічний аналіз за допомогою скануючого електронного мікроскопу виявив сфероподібні нанометрові острівці на поверхні гетероструктури. Це свідчить про утворення щільно упакованих нанорозмірних структур, що можуть мати значний вплив на їх оптичні та електронні властивості.
3. Рентгеноструктурний аналіз та раманівське розсіювання світла підтвердили утворення як бінарних, так і потрійних оксидів CdxTeyOz на поверхні гетероструктури. Присутність як кристалічних, так і аморфних фаз вказує на високий рівень структурної гетерогенності, що може сприяти виникненню унікальних електронних та оптичних властивостей.
4. Важливим аспектом є відсутність фаз CdTe на поверхні гетероструктури, що свідчить про домінування оксидних фаз у структурі. Це може бути пов'язано з умовами синтезу та вибором вихідних матеріалів.
5. Отримані результати відкривають нові перспективи для застосування гетероструктур $Cd_xTe_yO_z$/CdS/ZnO в різноманітних технологічних областях, включаючи сонячну енергетику, фотокаталіз та оптоелектроніку. Висока якість адгезії та структурна складність матеріалу забезпечують потенціал для досягнення високих показників ефективності у цих застосуваннях.

Загалом, результати дослідження підкреслюють значення методу SILAR та його потенціал у створенні нових наноструктурних матеріалів із високою функціональністю і перспективність для різноманітних технологічних застосувань.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. García de Arquer FP, Talapin DV, Klimov VI, Arakawa Y, Bayer M, & Sargent EH. Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. Science 2021; 373(6555): 8541.

2. Li M, Chen T, Gooding JJ, Liu J. Review of carbon and graphene quantum dots for sensing. ACS sensors 2019; 4(7): 1732-1748.

3. Karbovnyk I, Savchyn P, Huczko A, Mirr C, Popov AI. FTIR studies of silicon carbide 1D- nanostructures. Materials Science Forum 2015; 821-823: 261–264.

4. Suohikova Y, Vambol S, Vambol V, Mozaffari N, Mozaffari N. Justification of the most rational method for the nanostructures synthesis on the semiconductors surface. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 2019; 92(1-2); 19–28.

5. Suchikova YA, Kidalov VV, Sukach GA. Influence of the carrier concentration of indium phosphide on the porous layer formation. Journal of Nano- and Electronic Physics 2010; 2(4): 75–81.

6. Yana S. Porous indium phosphide: Preparation and properties. Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties, and Characterization Techniques 2016; 283–306.

7. Abadias G, Chason E, Keckes J, Sebastiani M, Thompson GB. Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 2018; 36(2): 020801.

8. Chen S, Yuan S, Hou Z, Tang Y, Zhang J, Chen Z. Recent progress on topological structures in ferroic thin films and heterostructures. Advanced Materials 2021; 33(6): 2000857.

9. Suchikova JA, Kidalov VV, Sukach GA. Blue shift of photoluminescence spectrum of porous InP. ECS Transactions 2009; 25(24): 59–64.

10. Huczko A, Dabrowska A, Savchyn V, Popov AI, Karbovnyk I. Silicon carbide nanowires: Synthesis and cathodoluminescence. Physica Status Solidi (B) Basic Research 2009; 246(11-12): 2806–2808.
11. Pan HY, Chen X, Xia XL. A review on the evolvement of optical-frequency filtering in photonic devices in 2016–2021. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2022; 161: 112361.
12. Kawanishi T. Precise optical modulation and its application to optoelectronic device measurement. Photonics 2021; 8 (5): 160.
13. Yang Q, Dong L, Su R, Hu B, Wang Z, Dong M. Nanostructured heterogeneous photo-catalysts for hydrogen production and water splitting: A comprehensive insight. Applied Materials Today 2019; 17: 159-182.
14. Suchikova YA, Kidalov VV, Sukach GA. Influence of the carrier concentration of indium phosphide on the porous layer formation. Journal of Nano- and Electronic Physics 2010; 2(4): 75–81.
15. Vambol S, Vambol V, Suchikova Y, Deyneko N. Analysis of the ways to provide ecological safety for the products of nanotechnologies throughout their life cycle. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies 2017; 1(10-85): 27–36.
16. Suchikova Y, Bohdanov I, Kovachov S, Popov AI. Texturing of indium phosphide for improving the characteristics of space solar cells. 2021 IEEE 12th International Conference on Electronics and Information Technologies, ELIT 2021 - Proceedings 2021: 194–197.
17. Vambol S, Bogdanov I, Vambol V, Hurenko O, Onishchenko S. Research into regularities of pore formation on the surface of semiconductors. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies 2017; 3(5-87): 37–44.
18. Goktas S, Goktas A. A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review. Journal of Alloys and Compounds 2021; 863: 158734.
19. Cheng L, Xiang Q, Liao Y, Zhang H. CdS-based photocatalysts. Energy & Environmental Science 2018; 11(6): 1362-1391.

20. Romeo A, Artegiani E. CdTe-based thin film solar cells: past, present and future. Energies, 2021; 14(6): 1684.

21. Usseinov AB, Akilbekov AT, Kotomin EA, Karipbayev ZhT. The first principles calculations of CO2 adsorption on (10 1 ¯ 0) ZnO surface. AIP Conference Proceedings 2019; 2174: 020181.

22. Uklein AV, Multian VV, Kuz'micheva GM, Gayvoronsky VY. Nonlinear optical response of bulk ZnO crystals with different content of intrinsic defects. Optical Materials 2018; 84: 738–747.

23. Suchikova Y, Lazarenko A, Kovachov S, Bardus I, Bohdanov I. Formation of CdO/CdS/textured-ZnO/ZnO heterostructures by chemical deposition. Physics and Chemistry of Solid State 2022; 23(2): 361–367.

24. Zhilova OV, Pankov S, Sitnikov AV, Makagonov VA. Optical and electrical properties of thin-film hetero-structures of the In2O3–ZnO system. Materials Research Express 2019; 6(8): 086330.

25. Chen Y, Xing W, Liu Y, Zhang X, Xu S. Efficient and stable CdSe/CdS/ZnS quantum rods-in-matrix assembly for white LED application. Nanomaterials 2020); 10(2): 317.

26. Zhang G, Bai Y, Yu C, Xuan T. Highly stable carbon nanodot-based phosphor as a color converter for WLED. Journal of Luminescence 2022; 246: 118836.

27. Wang F, Hou T, Zhao X, Li Y. Ordered macroporous carbonous frameworks implanted with CdS quantum dots for efficient photocatalytic CO2 reduction. Advanced Materials 2021; 33(35): 2102690.

28. Lu KQ, Qi MY, Tang ZR, Xu YJ. Earth-abundant MoS2 and cobalt phosphate dual cocatalysts on 1D CdS nanowires for boosting photocatalytic hydrogen production. Langmuir 2019; 35(34): 11056-11065.

30. Wang R, Chen S, Ng YH, Gao Q, Zhang S. ZnO/CdS/PbS nanotube arrays with multi-heterojunctions for efficient visible-light-driven photoelectrochemical hydrogen evolution. Chemical Engineering Journal 2019; 362: 658-666.

31. Khrypunov G, Vambol S, Deyneko N, Suchikova Y. Increasing the efficiency of film solar cells based on cadmium telluride. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies 2016; 6(5):12–18.

32. Usseinov A, Koishybayeva Z, Platonenko A, Popov AI. Vacancy defects in Ga2O3: First-principles calculations of electronic structure. Materials 2021;14(23): 7384.

33. UsseinovA, Koishybayeva Z, Platonenko A, Popov AI. Ab-Initio Calculations of Oxygen Vacancy in Ga2O3Crystals. Latvian Journal of Physics and Technical Sciences 2021; 58(2): 3–10.

34. Ehrhart P, Averback RS, Popov AI, Sambeek A. Defects in ion implanted and electron irradiated MgO and A1203. Radiation Effects and Defects in Solids 1995; 136(1-4): 169–173.

35. Suchikova Y, Bohdanov I, Kovachov S, Popov AI. The Synthesis of porous indium phosphide with nickel oxide crystallites on the surface. Journal of Electrochemical Science and Engineering. 2022. https://doi.org/10.5599/jese.1301

36. Suchikova YO, Bogdanov, IT, Kovachov SS. Oxide crystals on the surface of porous indium phosphide. Archives of Materials Science and Engineering 2019; 98(2): 49–56.

37. Suchikova Y, Lazarenko A, Kovachov S, Popov AI. Formation of porous Ga2O3/GaAs layers for electronic devices. Proceedings - 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering, TCSET 2022: 410–413

38. Muftah GEA, Hassan M, Dharmadasa IM. Electrodeposited CdTe Thin Film Solar Cells: Chloride Treatment and Improved Efficiency 2018; 7(6): 2277 – 5668.

39. Balakhayeva R, Akilbekov A, Baimukhanov Z, Popov AI, Dauletbekova A. CdTe Nanocrystal Synthesis in SiO2/Si Ion-Track Template: The Study of Electronic and Structural Properties. Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science 2021; 218(1): 2000231.

40. Akilbekov A, Balakhayeva R, Zdorovets M, Popov AI, Dauletbekova A. Ion track template technology for fabrication of CdTe and CdO nanocrystals. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 2020; 481: 30–34.

41. Krämer V, Brandt G. Structure of cadmium tellurate (IV), CdTeO3. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications 1985;41(8): 1152-1154.

42. Zhao C, Zou X, He S. CdTeO3 deposited mesoporous NiO photocathode for a solar cell. Journal of Nanomaterials, 2014: 372381

43. Caballero-Briones F, Peña JL, Martel A, Iribarren A, Zapata-Navarro A. Structural analysis of Cd–Te–O films prepared by RF reactive sputtering. *Journal of non-crystalline solids* 2008; *354*(31): 3756-3761.

44. Caballero-Briones F, Zapata-Navarro A, Martel A, Iribarren A, Peña JL, Jiménez-Sandoval S. Compositional mixture in RF sputtered CdTe oxide films. Raman spectroscopy results. *Superficies y Vacio* 2003; *16*(3): 38-42.

45. Carmona-Rodríguez J, Lozada-Morales R, Jiménez-Sandoval O, Rodríguez-Melgarejo F, Meléndez-Lira M, Jiménez-Sandoval SJ. $CdTeO_x$ to $CdTeO_3$ structural phase transition in as-grown polycrystalline films by reactive sputtering. Journal of Applied Physics 2008; 103(12): 123516.

46. Wu L, Li Z, Wang D, Lei X, Cai Y, Wang D. CdTe surface passivation by electric field induced at the metal-oxide/CdTe interface. Solar Energy 2021; 225: 83-90.

47. Lindroos S, Arnold A, Leskelä M. Growth of CuS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction method. Applied Surface Science 2000; 158(1-2): 75-80.

48. Menéndez-Proupin E, Giannozzi P, Peralta J, Gutiérrez G. Ab initio molecular dynamics study of amorphous $CdTeO_x$ alloys: Structural properties. Physical Review B 2009; 79(1): 014205.

49. Weil M. New phases in the systems Ca–Te–O and Cd–Te–O: the calcium tellurite (IV) $Ca_4Te_5O_{14}$, and the cadmium compounds $Cd2Te_3O_9$ and $Cd_2Te_2O_7$ with mixed-valent oxotellurium (IV/VI) anions. Solid state sciences 2004); 6(1): 29-37.

50. Menéndez‐Proupin E, Gutiérrez G, Palmero E, Peña JL. Electronic structure of binary and ternary components of CdTe: O thin films. physica status solidi (c) 2004; 1(S1): S104-S107.

51. Suchikova Y, Kovachov S, Bohdanov I, Popova E, Moskina A, Popov A. Characterization of CdxTeyOz/CdS/ZnO Heterostructures Synthesized by the SILAR Method. Coatings. 2023; 13(3):639. https://doi.org/10.3390/coatings13030639

52. Suchikova, Y., Kovachov, S., Bohdanov, I. *et al.* Study of the structural and morphological characteristics of the $Cd_xTe_yO_z$ nanocomposite obtained on the surface of the CdS/ZnO heterostructure by the SILAR method. *Appl. Phys. A* **129**, 499 (2023). https://doi.org/10.1007/s00339-023-06776-x

53. Optimization of Cdx TeyOz Synthesis Modes by the SILAR Method / Y. Suchikova et al. *2023 IEEE 13th International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT)*, Lviv, Ukraine, 26–28 September 2023. 2023. URL: https://doi.org/10.1109/elit61488.2023.10310877

54. Porous Layers as a Buffer for Synthesizing CdO/por-CdS/CdS Heterostructures / Y. Suchikova et al. *2023 IEEE 13th International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT)*, Lviv, Ukraine, 26–28 September 2023. 2023. URL: https://doi.org/10.1109/elit61488.2023.10310798

55. Layer-by-Layer Synthesis and Analysis of the the Phase Composition of Cdx TeyOz/CdS/por-ZnO/ZnO Heterostructure / S. Kovachov et al. 2022 IEEE 3rd KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek), Kharkiv, Ukraine, 3–7 October 2022. 2022. URL: https://doi.org/10.1109/khpiweek57572.2022.9916492