

CHEMICZNE I ELEKTROCHEMICZNE WYTWARZANIE WARSTW TLENKU CYNKU

Zbigniew Wiliński¹⁾, Ludwika Lipińska¹⁾, Roman Batijewski¹⁾, Andrzej Marcjaniuk¹⁾

¹⁾ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133;
e-mail: zbigniew.wilinski@itme.edu.pl

W artykule przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych w celu wytworzenia warstw tlenku cynku o różnych strukturach, z wodnych roztworów metodą chemicznego osadzania i elektrosyntezy. Do osadzania ZnO wykorzystano następujące podłoża: szkiełka mikroskopowe i płytki szklane pokryte warstwą ITO. Wykonane warstwy poddano badaniom: mikroskopii skaningowej SEM, dyfrakcji rentgenowskiej XRD oraz fotoluminescencji.

Słowa kluczowe: tlenek cynku, elektrokryształizacja, półprzewodnik

1. WSTĘP

Tlenek cynku (ZnO) jest półprzewodnikiem charakteryzującym się szeroką przerwą energetyczną (3,3 – 3,6 eV) oraz wysoką energią wiązania ekscytonowego (60 meV). Po domieszkowaniu wykazuje unikalne właściwości: przewodnictwo elektryczne w pełnym zakresie od metali do izolatorów, dużą transparentność, własności piezoelektryczne, ferromagnetyczne, magnetoptyczne oraz wysoką stabilność chemiczną i termiczną [1]. Właściwości te czynią go atrakcyjnym materiałem używanym w optoelektronice do produkcji np. laserów pracujących w zakresie nadfioletu, detektorów promieniowania UV czy diod emitujących w zakresie UV. Warstwy ZnO znajdują również zastosowanie jako materiały przewodzące, okna transparentne, elektrody nanostrukturalne do baterii, czujniki gazu, elementy urządzeń z akustyczną falą powierzchniową [2 – 6].

Początkowo warstwy ZnO nakładano metodami fizycznymi: MOCVD (*metal-organic chemical vapor deposition*), PLD (*pulsed laser deposition*), MBE (*molecular beam epitaxy*), CVD (*chemical vapor deposition*), sputteringiem i PLA (*pulsed laser ablation*) [2, 7 – 8]. Takie metody osadzania ZnO są dość złożone. Wymagają zastosowania kosztownej aparatury a powierzchnia osadzania ograniczona jest do niewielkich rozmiarów.

Niedogodności tych można uniknąć stosując metody chemiczne wytwarzania warstw ZnO z roz-

tworów wodnych: CBD (*chemical bath deposition*) głównie do produkcji proszków, SILAR (*successive ion layer adsorption and reaction*) do nakładania uporządkowanych warstw [4, 7 – 9]. Znane są również metody elektrochemiczne [2, 10 – 14]. Wspomniane rozwiązania technologiczne przydatne są szczególnie wtedy, gdy wytwarza się elementy o dużych powierzchniach np. panelowe ogniwa słoneczne, panelowe wyświetlacze. Należy zaznaczyć, że chemiczne i elektrochemiczne osadzanie ZnO z roztworów wodnych nie wymaga skomplikowanego oprzyrządowania i jest mniej energochłonne niż osadzanie metodami fizycznymi.

Metoda SILAR zasługuje na szczególne zainteresowanie. Zastosowanie jej umożliwia osadzanie ZnO w zakresie temperatur 20-95°C, w wodnych roztworach soli cynku. Metoda ta polega na prowadzeniu na przemian nakładania ZnO i usuwania ubocznych produktów reakcji. Istotą mechanizmu reakcji jest adsorpcja jonów ZnO_2^{2-} na powierzchni podłoża. W kolejnym etapie następuje przemiana ich w ZnO w wyniku hydrolizy i dehydratacji termicznej. Stosując właściwe warunki prowadzenia procesu (odpowiednie sole cynku i ich stężenie, skład roztworu, podłoże, wysokość temperatur roztworów, czasy obróbki) można uzyskać produkt wyróżniający się strukturą krystaliczną, uporządkowaniem i stopniem zabudowania powierzchni podłoża.

W przypadku osadzania ZnO metodą elektrochemiczną należy dobrać skład kąpieli (sól cynku, prekursor jonów OH^- , składnik poprawiający przewodnictwo elektryczne w kąpieli) i określić optymalne warunki napięciowo-prądowe.

Celem pracy było wytworzenie warstw tlenku cynku ZnO metodą chemicznego osadzania i elektrosyntezy. Podłożami służącymi do osadzania warstw były szkiełka mikroskopowe i płytki szklane z naniesioną jednostronnie warstwą ITO (tlenek indowo-cynowy).

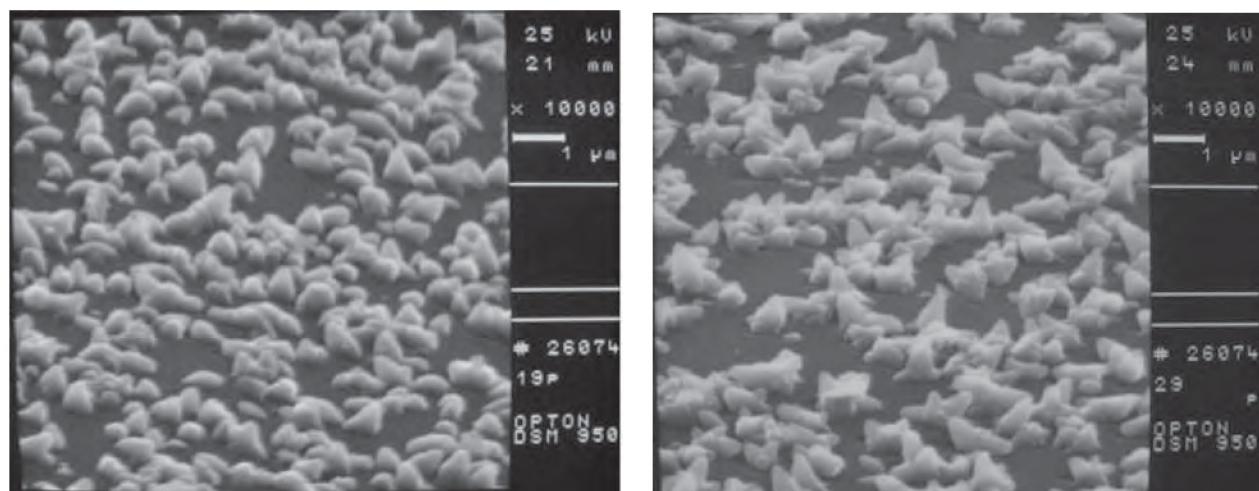
2. EKSPERYMENT

2.1. Chemiczna metoda otrzymywania warstwy ZnO

Metodę SILAR zastosowano początkowo do nakładania warstw ZnO z zasadowych roztworów zawierających NH_4OH . W otwartym naczyniu opary amoniaku łatwo ulatniały się do atmosfery już w temperaturze pokojowej, a jeszcze intensywniej w podwyższonej. Powodowało to trudny do kontrolowania i korygowania spadek zawartości NH_3 w kąpieli i obniżenie wartości pH roztworu zawierającego skompleksowane jony cynku.

Zastosowano rozwiązanie polegające na wprowadzeniu dodatku TEA (trójetanolamina) lub HMT

(heksametylenotetramina). Związki te w podwyższonej temperaturze ulegają powolnemu rozkładowi. Założono więc, że powinno to ułatwiać utrzymanie wartości pH na stałym poziomie. W trakcie prowadzenia prób z ich udziałem po pewnym czasie następowało mętnienie kąpieli spowodowane wytrącaniem się wodorotlenku cynku z całej masy roztworu. Pojawiający się osad $\text{Zn}(\text{OH})_2$ osiadał na powierzchni próbek oraz na ściankach i dnie zlewki. Było to zjawisko niepożądane, które utrudniało uzyskiwanie powłoki ZnO charakteryzującej się zwartą zabudową i silną przyczepnością do podłoża. Z tego powodu po uzyskaniu niezadowalających wyników (Rys. 1) przerwano próby z udziałem amoniaku i skoncentrowano się na osadzaniu ZnO z roztworów alkalizowanych wodorotlenkiem sodu NaOH.

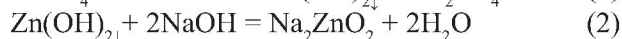
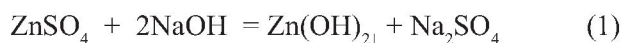


Rys. 1. Obraz SEM lewy: warstwa ZnO nakładana z kąpieli amoniakalnej zawierającej TEA. Obraz SEM prawy: warstwa ZnO nakładana z kąpieli amoniakalnej zawierającej HMT.

Fig. 1. Left SEM image: ZnO coating deposited from ammonia bath containing TBA. Right SEM image: ZnO deposited from ammonia bath containing HMT.

Składnikami wyjściowymi do przygotowania roztworu cynkanu sodu były: siarczan cynku ZnSO_4 cz.d.a. i wodorotlenek sodu NaOH cz.d.a. [15 – 16]. Przeprowadzono dwuetapowe doczyszczanie surowców. W pierwszym etapie porcję siarczanu cynku poddano dodatkowemu oczyszczeniu przez rekrytalizację. Następnie sporządzono wodny roztwór cynkanu sodu Na_2ZnO_2 przez dodawanie porcjami nasyconego roztworu NaOH do roztworu siarczanu cynku. Początkowo tworzyła się biała zawiesina wodorotlenku cynku $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (1), która uległa zanikowi podczas dodawania następnych porcji roztworu NaOH (2). Docelowo uzyskano stosunek molowy Zn:NaOH jak 1:10. Do sporządzenia roztworów używano wody dejonizowanej.

Reakcje zachodzące w roztworze przebiegały następująco:



Stężenie Na_2ZnO_2 w wodzie wynosiło 0,5 mol/l. Później następował drugi etap oczyszczania. Roztwór pozostawiono w temperaturze pokojowej na 24 godziny. Po tym czasie na dnie naczynia osadziła się cienka warstewka wytrąconych zanieczyszczeń. Roztwór zdekantowano i wykorzystywano do sporządzania kąpieli roboczych o mniejszym stężeniu Na_2ZnO_2 .

Cienkie warstwy ZnO o strukturze heksagonalnego wurcytu były wytwarzane na szkiełkach mikroskopowych i na płytkach szklanych z warstwą ITO.

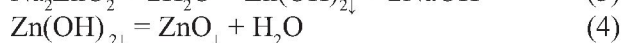
Szkiełka mikroskopowe o wymiarach $75 \times 25 \times 1$ mm gotowano w 10% wodnym roztworze kwasu siarkowego przez 30 min, a następnie myto w płucze ultradź-

więkowej kolejno: w acetonie, alkoholu izopropylowym i wodzie dejonizowanej. Następnie suszono je w suszarce w 110°C. Płytki szklane z warstwą ITO przygotowywano podobnie z pominięciem etapu gotowania w kwasie siarkowym. W przeciwieństwie do podłoża szklanego z warstwą ITO szkiełka mikroskopowe nie zapewniają przewodnictwa elektrycznego. To poważnie ogranicza ich zastosowanie praktyczne w rozwiązaniach technologicznych wymagających przepływu ładunku elektrycznego. Jednak próby nakładania na takim szkłe dostarczają innych cennych informacji. Struktura szkła jest amorficzna. W związku z tym nie występuje problem dopasowania sieciowego pomiędzy strukturami ZnO a powierzchnią szkła. Można prowadzić próby uzyskiwania struktur ZnO koncentrując się wyłącznie na doborze i optymalizacji warunków dla roztworów. Wprowadzane zmiany dotyczą parametrów takich jak: stężenie związku cynku, pH roztworu prekursora, temperatura roztworu, czas prowadzenia operacji.

Do nakładania warstwy ZnO zastosowano metodę SILAR [17]. To rozwiązanie umożliwiło

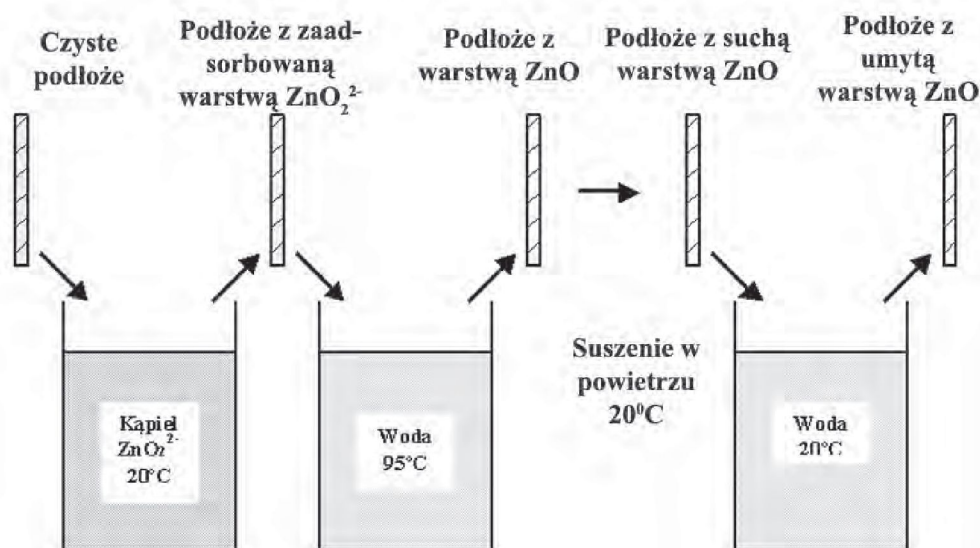
użycie roztworów wodnych, pracę sprzętu w zakresie temperatur 20-95 °C, równomierne nakładanie warstwy i cykliczne wymywanie związków obcych i produktów ubocznych z powstającej powłoki. Sama technika polegała na wielokrotnym powtórzeniu cyklu, w którym zachodziło najpierw zaadsorbowanie warstwy kompleksu cynku na powierzchni podłoża a potem następowała reakcja przemiany (3 – 4). W konsekwencji zaobserwowano powstawanie ściśle zabudowanej, drobnoziarnistej warstwy ZnO (4).

Zapis reakcji przemiany przedstawiono poniżej:



Procedurę osadzania warstwy ZnO przedstawiono schematycznie na Rys.2. Jeden cykl nakładania składał się z czterech kroków. Natomiast w całej procedurze nakładania ilość cykli może się zawierać w granicach od 100 do ~ 200.

Płytką podłożową była pionowo zanurzana w naczyniu z wodnym roztworem Na_2ZnO_2 o temperaturze pokojowej. Wskazane było bardzo łagodne,



Rys. 2. Schemat osadzania warstwy ZnO (jeden cykl).

Fig. 2. Diagramm of ZnO layer deposition (one cycle).

powolne poruszanie płytką w roztworze Na_2ZnO_2 . Pozwalało to składnikom roztworu na łatwiejszą penetrację w kierunku podłoża przez warstwę dyfuzyjną wody przylegającą do powierzchni płytki (krok 1). Po wyjęciu z kąpeli i spłynięciu nadmiaru cieczy płytka pokryta filmem wodnym była niezwłocznie zanurzana w gorącej wodzie dejonizowanej o temperaturze 95°C i przetrzymywana nieruchomo (krok 2). Na tym etapie następowała przemiana w ZnO. Zaobserwowano, że obniżanie temperatury

wody dejonizowanej poniżej 90°C powodowało wyraźne obniżanie szybkości rozbudowy warstwy. Następnie naniesioną na podłoże warstwę suszono i schładzano do temperatury pokojowej w nieruchomym powietrzu (krok 3). Na koniec próbkę zanurzano w naczyniu z wodą dejonizowaną, umieszczonym w płuczce ultradźwiękowej (krok 4). Tu zachodziło usunięcie jonów Na^+ i SO_4^{2-} z warstwy ZnO oraz słabo związanego osadu ZnO z powierzchni podłoża. Temperatura wody w płuczce wynosiła 20–25°C.

Po kilku-kilkunastu cyklach pojawiały się widoczne nie uzbrojonym okiem pierwsze ślady słabego, mlecznego, równomiernie rozłożonego zmatowienia na powierzchni podłoża, co świadczyło o rozroście struktur ZnO.

Na podstawie postępujących zmian w wyglądzie nakładanej warstwy ZnO dobrano czasy trwania poszczególnych kroków w cyklu:

1. krok 1 – 15 s,
2. krok 2 – 7 s,
3. krok 3 – 30 s,
4. krok 4 – 30 s.

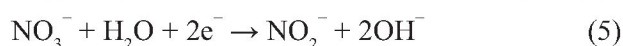
Początkowo struktury ZnO były rozmieszczone losowo na powierzchni podłoża w dużych odległościach od siebie. W miarę zwiększania się liczby cykli zabudowa narastającej warstwy stawała się coraz bardziej zwarta i równomierna na całej powierzchni próbki. Dla zapewnienia pełnego pokrycia powierzchni należało wykonać co najmniej 120 – 150 cykli nakładania. Następnie śladowe ilości $Zn(OH)_2$ poddawano przemianę w ZnO. Proces ten polegał na podgrzewaniu próbki w suszarce komorowej od temperatury pokojowej do temperatury 250 °C, z szybkością 5°C/min i wygrzewaniu przez 30 min.

Ciągle powłoki ZnO powstawały przy stężeniu roboczym roztworu wynoszącym 0,125 M/l Na_2ZnO_2 .

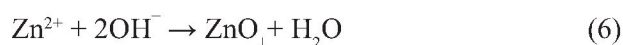
2.2. Elektrochemiczna metoda otrzymywania warstwy ZnO

Mechanizm przemiany azotanu cynku $ZnNO_3$ w tlenek cynku ZnO w procesie elektrochemicznym [18] można przedstawić następująco:

Efektom elektroredukcji jonów azotanowych do azotynowych zachodzącej w przestrzeni przykatodowej jest generowanie jonów wodorotlenowych (5):



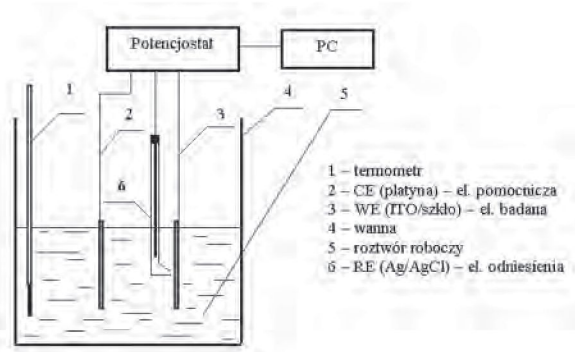
Jony cynku reagują z jonami wodorotlenowymi tworząc na powierzchni katody osad wodorotlenku cynku $Zn(OH)_2$, który ulega dehydratacji i przemienia się w ZnO (6).



Warstwy ZnO nanoszono metodą potencjostatyczną na podłoża szklane pokryte warstwą ITO. Przygotowanie podłoża do elektrochemicznego pokrywania polegało na: umyciu w acetonie przy użyciu płuczki ultradźwiękowej anodowemu odtłuszczeniu w wodnym roztworze NaOH (1M/l) oraz ponownym umyciu wodą dejonizowaną w płuczce ultradźwiękowej.

Przedstawiony na Rys. 3 układ trójelektrodowy składał się z:

- elektrody roboczej WE (płytką szklaną z naniesioną warstwą ITO),
- elektrody pomocniczej CE (blaszka platynowa),
- elektrody odniesienia RE (Ag/AgCl)



Rys. 3. Schemat układu do elektrochemicznego nakładania warstwy ZnO metodą potencjostatyczną.

Fig. 3. Diagramm of set up for electrochemical deposition ZnO layer by potentiostatic method.

Przeprowadzono doczyszczanie surowców. Porcję azotanu cynku $Zn(NO_3)_2$ cz.d.a. poddano rekryształizacji. Stężony roztwór azotanu cynku zawierający $Zn(NO_3)_2$ (0,5 mol/l) i chlorek potasu KCl (1 mol/l) pozostawiono na 24 godziny w celu wytrącenia śladów zanieczyszczeń. Oczyszczony roztwór dekantowano z osadu.

Skład roboczego roztworu do nakładania warstw ZnO był następujący: azotan cynku $Zn(NO_3)_2$ (0,05 mol/l), chlorek potasu KCl (0,1 mol/l). Natomiast pH roztworu wynosiło 4,7.

Jony azotanowe pośredniczyły w reakcji spełniając rolę prekursora grup OH^- , a obecność KCl wpływała na poprawę przewodnictwa elektrycznego roztworu. Zastosowanie potencjostatu zapewniało utrzymywanie zadanej wartości potencjału elektrody badanej WE względem chlorosrebrowej elektrody odniesienia RE, skutkiem czego można było utrzymywać wynikowy przepływ prądu między elektrodami: badaną WE i pomocniczą CE.

Osadzanie warstwy ZnO prowadzono przy kilku wartościach potencjału względem chlorosrebrowej elektrody odniesienia (– 0,7 V, – 0,9 V, – 1,2 V). Nakładanie warstw trwało odpowiednio: 1 godzinę, 30 min. i 15 min. Temperaturę roztworu utrzymywano na poziomie 60–65 °C. Podłoża z osadzoną warstwą ZnO było zanurzane w naczyniu z wodą dejonizowaną i poddawane działaniu ultradźwięków przez 1 min. Następnie próbkę suszono w temperaturze pokojowej w atmosferze powietrza a potem umieszczano w piecu komorowym i podgrzewano (5°C/min) do temperatury 350°C, którą utrzymywano

przez 1 godzinę. Pomimo licznych prób nie uzyskano warstwy ZnO o zwartej zabudowie. Przedłużanie czasu nakładania nie poprawiało efektów, ponieważ z czasem uwidaczniał się coraz wyraźniejszy brak przyczepności warstwy ZnO do podłoża.

3. BADANIA WŁASNOŚCI

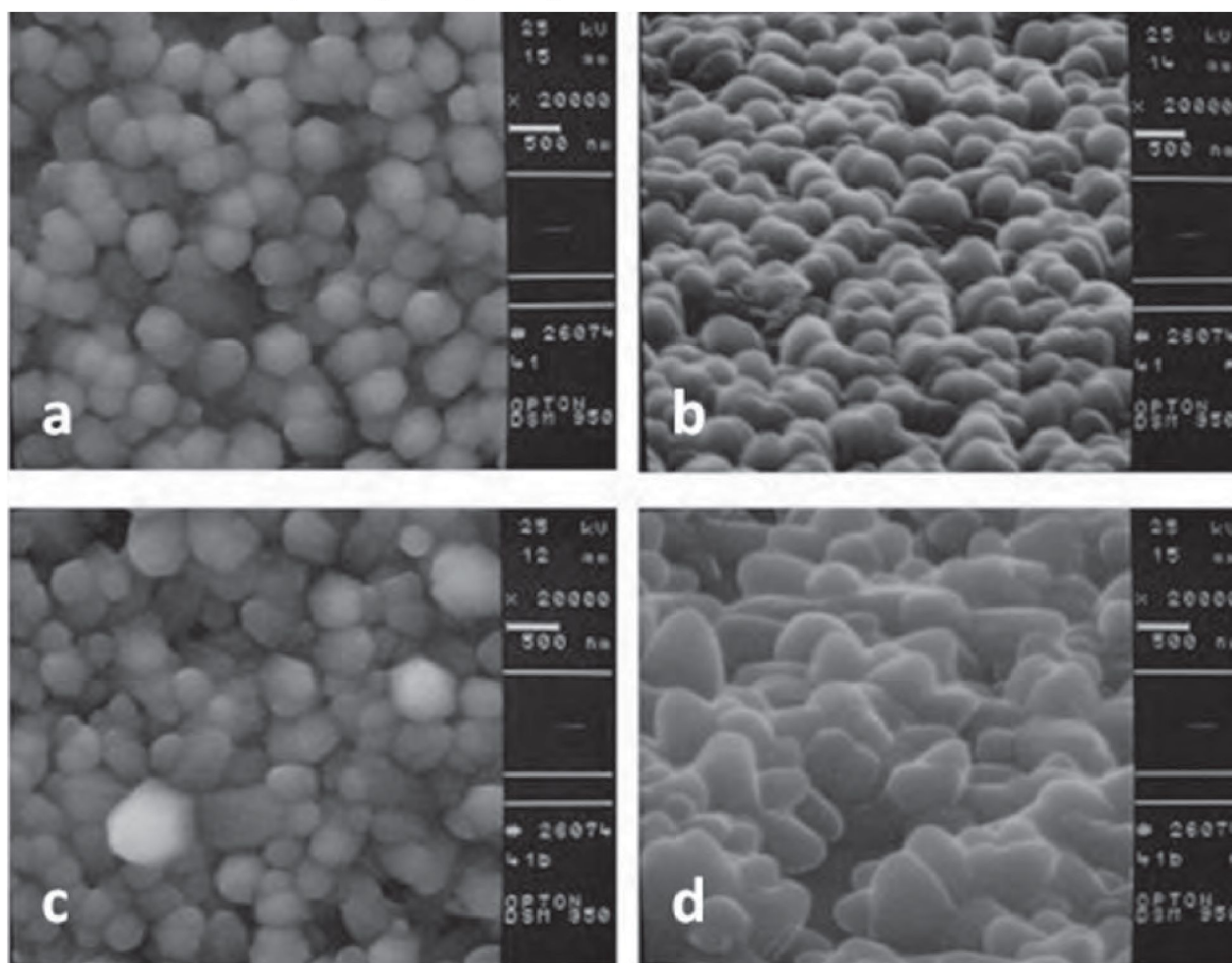
3.1. Badania SEM

Morfologię warstw ZnO nałożonych metodą chemiczną SILAR na podłoża szklane z warstwą ITO oraz szklane badano za pomocą SEM (skaningowa

mikroskopia elektronowa) po uprzednim napyleniu warstw węgla.

Powłoka ZnO nałożona na warstwę ITO (widok z góry – Rys. 4a) składa się z uporządkowanych ziaren, skierowanych głównie prostopadle do podłoża, mających zbliżone wysokości i wielkość przekrojów. Odstęp między skupiskami ziaren są małe i nieliczne. Obraz tej samej powłoki w pochyleniu 60° potwierdza silne uporządkowanie w pionie i małe różnice w wysokości struktur (Rys. 4b).

Powłoka ZnO nałożona bezpośrednio na szkło wykazuje wyraźne nieuporządkowanie. Odstęp między skupiskami ziaren są liczniejsze i więk-



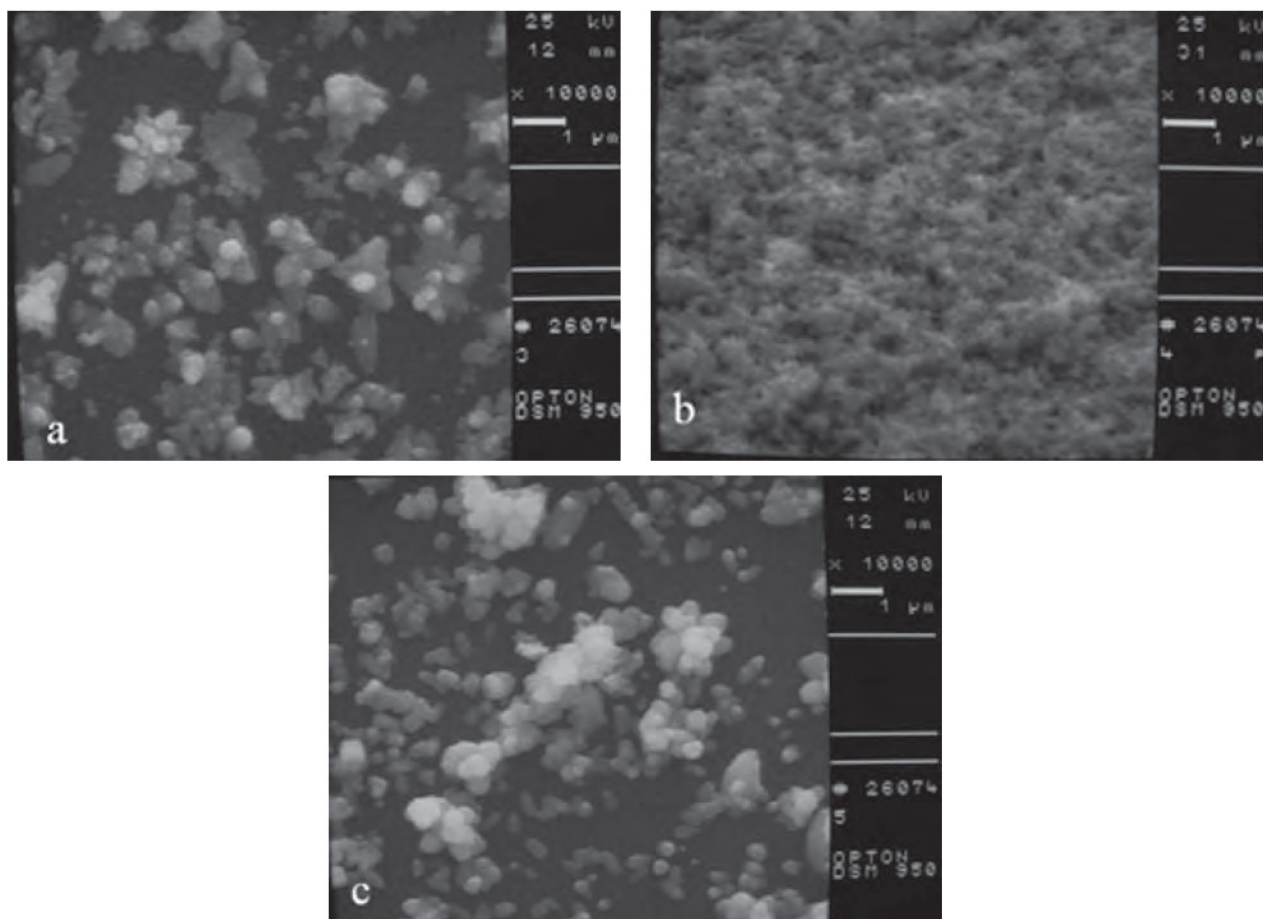
Rys. 4. Obrazy SEM warstw ZnO osadzonych: na podłożu ITO/szkło (a,b), na szkle (c,d).

Fig. 4. SEM images of ZnO layers deposited: on ITO/glass substrate (a,b), on glass (c,d).

sze prowadząc nawet aż do odsłonięcia podłoża. Wysokości struktur są bardziej zróżnicowane jak również wielkości ich przekrojów (widok z góry – Rys. 4c). Obserwacja prowadzona przy pochyleniu 60° potwierdza wyraźne różne ukierunkowanie ziaren (Rys. 4d).

Na Rys. 5 przedstawiono obrazy SEM warstw uzyskanych metodą elektrochemicznego nakładania

ZnO przy wartościach potencjału – 0,7 V (Rys. 5a), – 0,9 V (Rys. 5b), – 1,2 V (Rys. 5c). Warstwę o najbardziej jednorodnym rozłożeniu struktur ZnO na powierzchni podłoża otrzymano przy wartości potencjału – 0,9 V. Przy wszystkich wartościach potencjału uzyskane powłoki charakteryzowały się zbyt małą ilością naniesionego materiału i bardzo słabo rozwiniętą zabudową na powierzchni podłoża.

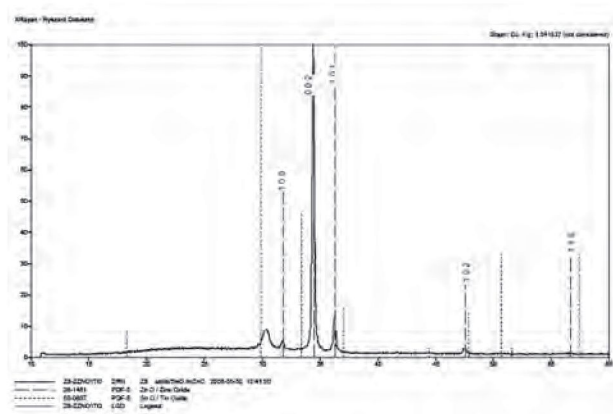


Rys. 5. Obrazy SEM warstw ZnO uzyskanych metodą elektrochemiczną przy wartościach potencjału $-0,7$ V (a), $-0,9$ V (b), $-1,2$ V (c).

Fig. 5. SEM images of ZnO layers produced by electrochemical method. Potential values: $-0,7$ V (a), $-0,9$ V (b), $-1,2$ V (c).

3.2. Badania XRD

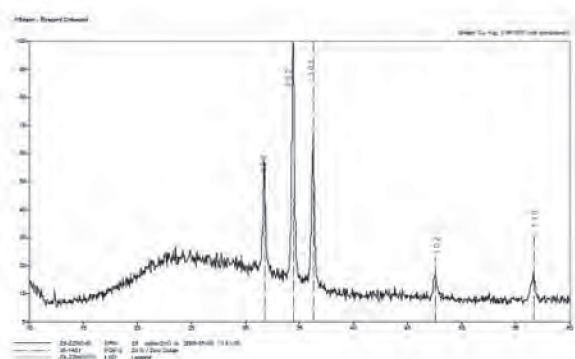
Technikę XRD (dyfrakcję rentgenowską) wykorzystano do identyfikacji fazy ZnO i badań strukturalnych próbek otrzymanych metodą chemiczną.



Rys. 6. Widmo XRD warstwy ZnO nałożonej na podłoże ITO/szkło, metodą chemiczną.

Fig. 6. XRD spectrum of ZnO layer deposited on ITO/glass substrate by chemical method.

Dyfraktogram na Rys.6 pokazuje, że linia (002) jest zdecydowanie dominująca, a udziały linii (100) i (101) są niewielkie. Na obrazie SEM ziarna wykazują prawie całkowite prostopadłe uporządkowanie względem powierzchni podłoża (ITO/szkło). Na dyfraktogramie z Rys.7 widać, że linia (002) jest silna,



Rys. 7. Widmo XRD warstwy ZnO nałożonej na szkło mikroskopowe metodą chemiczną.

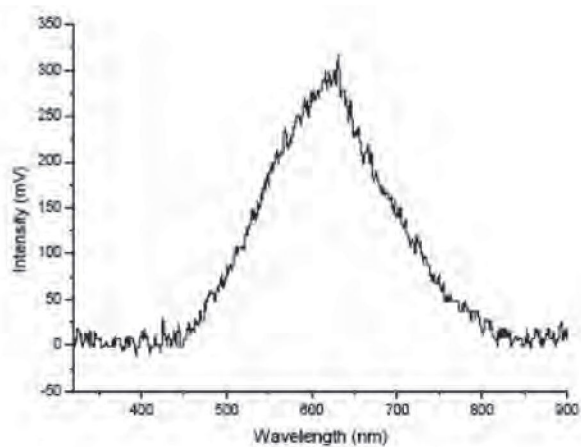
Fig. 7. XRD spectrum of ZnO layer deposited on microscopic glass by chemical method.

co wskazuje na preferowaną prostopadłą orientację krystalitu względem płaszczyzny podłoża (szkło amorficzne). Udziały linii (100) i (101) są znaczne. Na obrazie SEM oprócz struktur prostopadłych widoczne są liczne struktury ZnO w pochyleniu względem podłoża.

Zrezygnowano z badań XRD warstw nałożonych metodą elektrochemiczną ze względu na bardzo małą ilość naniesionego materiału i słabą zabudowę powierzchni podłoża.

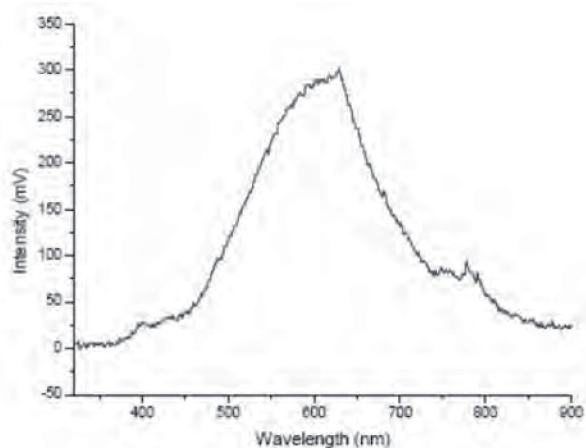
3.3. Badania fotoluminescencji

Uzyskane charakterystyki fotoluminescencji (Rys. 8 – 9) dla próbek warstw ZnO otrzymanych metodą chemiczną wykazują maksimum dla światła żółtego o długości fali ~ 630 nm. Natomiast występuje brak emisji promieniowania dla zakresów krótszych, a szczególnie UV.



Rys. 8. Wykres fotoluminescencji warstwy ZnO nałożonej na podłożu ITO/szkło metodą chemiczną

Fig. 8. Photoluminescence plot of ZnO layer deposited on ITO/glass substrate.



Rys. 9. Wykres fotoluminescencji warstwy ZnO nałożonej na szkło.

Fig. 9. Photoluminescence plot of ZnO layer deposited on glass.

Przypuszczalną przyczyną braku efektu fotoluminescencji w krótszym zakresie promieniowania świetlnego (np. w ultrafiolecie) może być niezadowalająca czystość użytych związków chemicznych i związane z tym defekty strukturalne oraz niekontrolowany poziom domieszkowania.

Przeprowadzono serię pomiarów fotoluminescencji dla próbek otrzymanych metodą elektrochemiczną. Nie udało się uzyskać widm fotoluminescencji dla nałożonych warstw ZnO. Nie odróżniały się one od widm dla czystego szkła z naniesioną warstwą ITO. Prawdopodobnie było to spowodowane zbyt małą grubością i słabą rozbudową warstwy ZnO na powierzchni podłoża.

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzono serie prób nanoszenia warstw ZnO metodą chemiczną i elektrochemiczną.

Prowadzenie procesu nakładania ZnO z kąpeli zawierających NH_4OH było utrudnione z powodu spadku pH w kąpeli spowodowanego ubytkiem amoniaku. Reakcje z udziałem NH_4OH należałoby prowadzić w układzie hermetycznie zamkniętym, a nie dysponowano odpowiednim sprzętem (np. podgrzewany autoklaw z wewnętrzną powłoką teflonową, szczególnie przydatny w metodzie CBD).

Do chemicznego nakładania warstwy ZnO zastosowano metodę SILAR w połączeniu z Na_2ZnO_2 jako prekursorem. Wspomniana metoda charakteryzuje się prostotą i niskimi kosztami. Chociaż szybkość wzrostu ziaren i szybkość zabudowy powłoki są małe, to jednak w efekcie uzyskano równomiernie nałożoną, zwartą warstwę ZnO.

Wykorzystano dwa rodzaje podłoży takich jak: usieciowana struktura ITO i szkło amorficzne. Stosując badania SEM i XRD wykazano, że rodzaj podłoża ma wpływ na własności fizyczne nałożonej warstwy ZnO (jednorodność krystalitów, zwartość i uporządkowanie zabudowy powierzchni). Na warstwie ITO naniesionej na podłożu szklane uzyskano ściśle uporządkowane struktury krystaliczne ZnO typu wureytu, ukierunkowane prostopadle do powierzchni podłoża. Natomiast w warstwach ZnO nakładanych na powierzchnię szkła amorficznego widoczne były luki w zabudowie warstwy, a struktury charakteryzowały się wyraźnie zróżnicowanym stopniem nachylenia względem podłoża.

W badaniach fotoluminescencji prowadzonych na próbkach uzyskanych metodą chemiczną nie uzyskano efektu emisji promieniowania w zakresie ultrafioletu. Prawdopodobną przyczyną tego mogła

być obecność śladowych ilości obcych substancji w zastosowanych odczynnikach o czystości cz.d.a. Przeprowadzone próby doczyszczania reagentów mogły okazać się niewystarczające. Z powodu braku odpowiednich komór reakcje przeprowadzano w kontakcie z otoczeniem, co również mogło wpłynąć negatywnie na poziom czystości uzyskanych warstw. Przypuszczalnie należy również polepszyć skuteczność odmywania produktów ubocznych reakcji po etapie przemiany w ZnO czyli poprawić skuteczność mycia w płuczce ultradźwiękowej.

W przypadku metody elektrochemicznej nie uzyskano zadowalających wyników w morfologii warstwy ZnO SEM. Efektem prób były powłoki bardzo słabo rozwinięte, nierównomiernie pokrywające powierzchnię podłoża. Przypuszczalnie następowało blokowanie rozrostu warstwy wywoływane wzrostem liczebności słabo przyczepnych struktur ZnO. Prawdopodobną przyczyną była obecność śladowych ilości zanieczyszczeń w doczyszczanych we własnym zakresie reagentach. Substancje te przypuszczalnie adsorbowały się na powierzchni elektrody blokując rozrost struktur ZnO.

W celu uzyskania korzystniejszych wyników badań należałoby poprawić czystość reagentów. Zastosowanie komory zapewniającej wysoką czystość atmosfery na stanowisku pracy zapewne przyczyniłoby się do uzyskania warstw ZnO o bardziej uporządkowanej budowie i wywołania efektu fotoluminescencji w ultrafiolecie.

5. LITERATURA

- [1] Schmidt-Mende L., McManus-Driscoll J.: ZnO-nanostructures, defects, and devices, *Materialstoday*, 10, (2007), 40 - 48
- [2] Yoshida T. et al.: Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths, *Thin Solid Films*, 451 - 452, (2004), 166 - 169
- [3] Wang F. , et al.: The optical properties of ZnO sheets electrodeposited on ITO glass, *Materials Letters*, 61, (2007), 2000 - 2003
- [4] Gao X. D. et al.: Rapid preparation, characterization, and photoluminescence of ZnO films by a novel chemical method, *Materials Research Bulletin*, 40, (2005), 1104 - 1111
- [5] Shinde V. R. et al.: Development of morphological dependent chemically deposited nanocrystalline ZnO films for liquefied petroleum gas (LPG) sensor, *Sensors and Actuators B*, 123, (2007), 882 - 887
- [6] Shinde V. R. et al.: Studies on growth of ZnO thin films by a novel chemical method, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, (2007), 1055 - 1061
- [7] Mitra P., Khan J.: Chemical deposition of ZnO films from ammonium zincate bath, *Materials Chemistry and Physics*, 98, (2006), 279 - 284
- [8] Fathy N., Ichimura M.: Electrochemical deposition of ZnO films from acidic solutions, *Journal Crystal Growth*, 294, (2006), 191 - 196
- [9] Shinde V.R., et al.: Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect, *Applied Surface Science*, 245, (2005), 407 - 413
- [10] Ramirez D., et al.: Electrodeposition of ZnO thin films by using molecular oxygen and hydrogen peroxide as oxygen precursors, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, (2007), 1458 - 1461
- [11] Mahalingam T., et al.: Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 88, (2005), 227 - 235
- [12] Fahoume M. , et al.: Growth and characterization of ZnO thin films prepared by electrodeposition technique, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, (2006), 1437 - 1444
- [13] Gu C., et al.: Electrochemical synthesis and optical properties of ZnO thin film on In₂O₃/Sn (ITO)-coated glass, *Applied Surface Science*, 253, (2007), 7011 - 7015
- [14] Pauporte T., Lincot D.: Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices, *Electrochimica Acta*, 45, (2000), 3345-3353
- [15] Mitra P. et al.: Chemical deposition of ZnO films for gas sensors, *J. Mat. Sc.*, 9, (1998), 441 - 445
- [16] Chatterjee A.P. et al.: Chemically deposited zinc oxide thin film gas sensor, *J. Mat. Sc.*, 14, (1999), 4225 - 4231
- [17] Gao X.D. et al.: Preparation, structure, and ultraviolet photoluminescence of ZnO films by a novel chemical method, *J. Solid St. Chem.*, 177, (2004), 1830-1834
- [18] Yoshida T. et al.: Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths, *Thin Solid Films*, 451 - 45, (2004), 166-169

SUMMARY

CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF ZINC OXIDE COATINGS

Coatings of ZnO with chemical (SILAR) and electrochemical methods were prepared. As substrate microscope glass plates and glass plates ITO layer coated were used. Surface morphology (SEM), photoluminescence (PL) and crystal structure (XRD) were examined.

Key words: zinc oxide, electrocrystalization, semiconductors