

Polyelectrolyte-assisted Preparation and Characterization of Nanostructured ZnO Thin Films

Dissertation

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Shijun Jia

Aus Shanxi, China

Hauptberichter : Prof. Dr. rer. nat. Fritz Aldinger

Mitberichter : Prof. Dr. rer. nat. Dr. hc. mult. Günter Petzow

Tag der mündlichen Prüfung : 17.05.05

Institut für Nichtmetallische Anorganische Materialien der Universität Stuttgart

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

Pulvermetallurgisches Laboratorium

2005

Table of Contents

Acknowledgement	1
Abstract	1
1. Introduction	
1.1. Basic properties and potential application	4
1.2. Status study of ZnO	6
1.3. Soft solution deposition	7
1.3.1. SAM formation	7
1.3.2. Deposition techniques	8
1.4. Mechanism of oxide film formation onto SAM	12
1.5. Scope of the present work	13
2. Experimental	
2.1. Characterization methods	15
2.1.1. Scanning electron microscopy	15
2.1.2. Atomic force Microscopy	15
2.1.3. X-ray photoelectron spectroscopy	15
2.1.4. X-ray diffraction	16
2.1.5. Ellipsometry	16
2.1.6. Optical measurement	16
2.1.7. Transmission electron microscopy	17
2.1.8. TEM specimen preparation	17
2.1.8.1. Cross-sectional preparation	17
2.1.8.2. Plan-view preparation	19
2.1.9. Zeta potential	20
2.2. SAM preparation	21
2.3. Film deposition	24
2.3.1. Copolymer system	24
2.3.2. Polyvinylpyrrolidone system	24
3. Influence of anionic graft-copolymers on the formation of ZnO thin films in chemical bath deposition	
3.1. Scope of the studies	27
3.2. Depositions on silicon wafers modified with mercapto-terminated SAMs	28

3.2.1. Influence of the composition of the reaction solution on the film morphology -----	28
3.2.2. Possible quantification of the surface coverage by AFM -----	32
3.2.3. TEM investigations -----	33
3.2.4. XPS investigations -----	37
3.2.5. Film thickness -----	38
3.3. Deposition of ZnO films on silicon modified with SH-C ₃ -SAM -----	39
3.4. ZnO film deposition on glass modified with SH-C ₁₆ -SAM -----	41
3.5. Deposition of ZnO films using modified procedure on silicon treated with SH-C ₁₆ -SAM -----	42
3.6. Deposition of ZnO films on silicon substrates modified with different SAMs -----	44

4. Influence of annealing on the structure and photoluminescence of ZnO films prepared by a chemical bath deposition process

4.1. Introduction-----	46
4.2. Results and discussion -----	46
4.2.1. SEM investigations of annealed films-----	46
4.2.2. XRD investigations of annealed films-----	48
4.2.3. Film grain growth and film texture -----	50
4.2.4. Transmission electron microscopy investigations -----	53
4.2.5. Photoluminescence investigations -----	61

5. Polyvinylpyrrolidone-controlled synthesis and structural property of nanocrystalline ZnO thin films

5.1. Introduction-----	63
5.2. Results and discussion -----	64
5.2.1. Synthesis of ZnO nanostructured films -----	64
5.2.1.1. Effect of [PVP]/[Zn] concentration ratio-----	64
5.2.1.2. Effect of deposition temperature -----	67
5.2.1.3. Influence of water -----	69
5.2.2. Detailed investigation of a ZnO Film from an optimized concentrated solution -----	69
5.2.2.1. SEM invesitgations -----	69
5.2.2.2. XRD and XPS investigations -----	70
5.2.2.3. Transmission electron microscopy investigations -----	72

5.2.2.4. Optical transmission spectra of the ZnO film -----	80
5.2.2.5. Photoluminescence investigations -----	80

6. Mechanisms of the formation of nanostructured ZnO thin films on SAM-modified substrates via CBD

6.1. Status study of the ZnO film growth on silicon wafers modified with various SAMs---	83
6.2. Results and discussion -----	85
6.2.1. ZnO film formation on silicon wafers modified with sulfonate-terminated SAMs--	85
6.2.1.1. ZnO film growth from aqueous solution with the presence of a copolymer-----	85
6.2.1.2. ZnO film growth from non-aqueous solution with the presence of PVP-----	87
6.2.2. ZnO film formation on bare silicon wafers -----	89
6.2.3. ZnO film formation on silicon wafers modified by other SAMs -----	89
6.2.4. ZnO film growth on predeposited ZnO films on SAM-----	93

Zusammenfassung -----	94
------------------------------	----

References -----	98
-------------------------	----

Curriculum Vitae -----	105
-------------------------------	-----

Abstract

Zinc oxide (ZnO) is a unique material that exhibits semiconducting and piezoelectric properties. ZnO thin films have been produced by a wide variety of techniques, among which wet chemical synthetic routes are advantageous over others due to their experimental simplicity, economy and suitability for forming large area thin films. However, the deposition of ZnO by these kinds of techniques encounters many difficulties. Such ZnO films often consist of micrometer-sized crystals, thus the careful control of the reaction conditions is indispensable to ensure acceptable adherence, grain morphology and surface roughness. Further problems would arise especially when lateral nanostructured films need to be achieved.

The present work focuses on the synthesis and characterization of nanostructured ZnO thin films onto silicon wafers modified by self-assembled-monolayers (SAMs) via chemical bath deposition (CBD). Two precursor solutions were designed and used for the film deposition, in which two different polymers were introduced respectively to control the growth of the ZnO colloidal particles in solution.

ZnO films were deposited from an aqueous solution containing zinc salt and hexamethylenetetramine (HMTA) in the presence of a graft-copolymer (P (MAA_{0.50}-co(MAA-EO₂₀)_{0.50})₇₀). No deposition was observed on the unmodified silicon wafers and the substrates modified by sulfonate-terminated SAMs. Whereas homogeneous ZnO films were formed on the silicon wafers modified by mercapto-terminated-SAMs. The typical film thickness is in the range of 50-200 nm. A film-formation-diagram was established based on the results obtained by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM), which describes the influence of the concentration of HMTA and copolymer on the ZnO film formation. According to the film morphology, film formation can be classified into three categories: (a) island-like films, (b) uniform films and (c) canyon-like films. Modification of the deposition process allows the canyon-like featured ZnO films to be tuned into a dense structure. The chemical composition of the films was examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). After annealing the Zn 2p_{3/2} peak locates at 1022.5 eV, which is the expected value for ZnO, whereas this peak is present at 1023.2 eV in the as-deposited sample, indicating the incorporation of the copolymer in the film. TEM investigations reveal that the as-deposited films are amorphous.

The ZnO films annealed at temperatures of 450°C, 500°C, 600°C and 700°C were examined by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). After annealing,

the films are polycrystalline ZnO with wurtzite structure. XRD measurements indicate that with increasing annealing temperature, the average grain size increases accordingly and the crystallinity of the films is improved. Upon heating to 600°C, the ZnO films exhibit preferred orientation with c-axis normal to substrate, whereas the films annealed at 700°C even show a more explicit texture. By annealing at temperatures above 600°C the ZnO film reacts with the substrate to form an interfacial layer of Zn₂SiO₄, which grows thicker at elevated annealing temperatures. The ZnO films annealed at 600°C and 700°C show strong UV emission, which is ascribed to exciton emission. The red shift of the emission peak of the film annealed at 700°C compared to that annealed at 600°C is consistent with the grain growth during heating as indicated by TEM and XRD measurements.

Another non-aqueous solution system for ZnO thin film deposition was established, in which 2-propanol was used as a solvent and Zn (CH₃COO)₂·2H₂O as well as NaOH as reactants. Polyvinylpyrrolidone (PVP) was used as an additive. The film growth rate depends strongly on the deposition temperature whereby 55°C was typically selected as deposition temperature. No film deposition was observed on the bare silicon wafers, whereas, homogenous ZnO films were obtained on the silicon wafers modified by sulfonate-terminated SAMs. The addition of PVP is one of the key factors to ensure the successful ZnO film deposition. The influence of PVP on film formation was investigated by varying the [PVP]/[Zn] ratio. XRD investigations reveal that the films are of ZnO wurtzite structure and consist of nanometer-sized crystals. TEM results indicate that the as-deposited films consist of domains of 130 nm in size. Furthermore it was observed that such domain is made up of ZnO nanocrystallites of 5 nm by HRTEM study. The crystallites attach either via a basal (001) or the prismatic (100) facets, so that the polar c-axis of the zincite structure is oriented to the surface in a normal or parallel manner respectively. The film growth proceeds then by oriented attachment of further nanocrystallites from the reaction solution. As a result, domain-structured films form whereby domain of the films has its preferred orientation, which is mainly determined by the arrangement of the ZnO particles on the substrate in the initial stage. The room temperature photoluminescence spectra for the as-deposited ZnO thin films were measured with an excitation wavelength of 325 nm. A strong UV emission peak at ~388 nm and a broad green emission peak centred at ~535 nm were observed.

The growth of the nanostructured films in both reaction systems can be interpreted according to the DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) theory. In the initial stage of the film formation electrostatic interactions between the pristine surface and the first particles to deposit are dominant. Thus a significant electrostatic difference of potential exists between

the charged ZnO/polymer particles and the surface. The subsequent attachment of further ZnO/polymer particles must then proceed mainly by Van der Waals interactions as the electrostatic difference of potential between similar particles is small. As can be seen in Zeta potential measurements the polymer molecules which are coordinated to the ceramic particles affect the electrostatic potential of ZnO. Polymer molecules in the solution might also contribute to the film growth by depletion flocculation.

The present study has demonstrated a novel route to prepare nanostructured ZnO thin films via CBD. Two deposition systems with different polymers as additives were investigated. In the first deposition system, which contains a graft-copolymer, the as-deposited film is amorphous. In contrast, the second deposition system, which contains PVP, yields crystalline ZnO films at low deposition temperature, which can offer a wide use for future applications.

Polymerunterstützte Herstellung und Charakterisierung nanostrukturierter dünner Zinkoxid-Schichten

Zusammenfassung

Zinkoxid ist ein einzigartiges Material, das halbleitende und piezoelektrische Eigenschaften aufweist. Eine weite Bandbreite von Techniken wurde zur Herstellung von dünnen Zinkoxidschichten untersucht, unter denen nasschemische Verfahren Vorteile aufgrund ihrer einfachen experimentellen Handhabung und ihrer Eignung zur Beschichtung auch größerer Flächen besitzen. Die Abscheidung von Zinkoxid mit diesen Methoden steht jedoch noch verschiedenen Schwierigkeiten gegenüber. Obwohl bereits Schichten mit interessanten Eigenschaften hergestellt werden konnten, bestehen diese zumeist aus mikrometergroßen Kristallen. Vorsichtige Kontrolle der Reaktionsbedingungen ist dabei notwendig um eine akzeptable Oberflächenhaftung und -rauigkeit zu erzielen. Weitere Probleme stellen sich damit speziell bei der Herstellung lateral nanostrukturierter Schichten.

Inspiziert durch die polymerkontrollierte Kristallisation von ZnO ist eine Strategie die Handhabung des Verfahrens der Chemischen Badabscheidung (CBD) zu verbessern, bei der organische Additive zu Wachstumskontrolle eingesetzt werden. Die hier vorgelegte Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung dünner ZnO Schichten auf mit Selbstorganisierten Monolagen (SAMs) funktionalisiertem Silicium mittels CBD. Weiter wurden Polymere der Reaktionslösung zugesetzt mit dem Ziel das Wachstum der sich bildenden ZnO Partikel zu kontrollieren. In dieser Arbeit wurde dabei die Eignung von zwei verschiedenen Polymeren untersucht.

Abscheidungen in der Gegenwart von PMAA-PEO Kammcopolymeren

Für das erste Reaktionssystem wurden thiolmodifizierte Siliciumsubstrate eingesetzt. Zinkoxid-Schichten wurden aus wässrigen Lösungen von Zinksalzen mit einer Konzentration von 100mM/L und Hexamethylentetramin (HMTA) in einer Konzentration von 1-7 mM/L in der Gegenwart einer partiell mit Polyethylenoxid gepfropften Polymethacrylsäure $P(\text{MAA}_{0.50}\text{-co}(\text{MAA-EO}_{20})_{0.50})_{70}$ abgeschieden. Die Herstellung der Schichten wurde bei 80°C durchgeführt. Ein Herstellungsdiagramm wurde erstellt, welches die Schichtmorphologie mit den Konzentrationen der Ausgangsverbindungen aufgrund von Rasterelektronen- (SEM) und Rasterkraftmikroskopischen (AFM) Aufnahmen beschreibt.

Nach der Einteilung in Filmmorphologien kann man drei verschiedene Kategorien einteilen: (a) inselartig gewachsene Schichten, (b) gleichförmige Schichten und (c) anschaulich "canyonartig" genannte Schichten. Nach Unterschreiten einer bestimmten Konzentration an HMTA oder oberhalb einer bestimmten Konzentration des Copolymers wurde das Schichtwachstum unterbunden, so dass keine signifikante Schichtbildung beobachtet werden konnte. Bei zu niedrig gewählter Konzentration des Copolymers tritt Fällung in der Reaktionslösung auf, wobei lediglich Sedimentation auf die Substrate erfolgt. Das Herstellungsdiagramm ermöglicht so die optimalen Schichtbildungsbedingungen zu bestimmen.

Der Einfluss der Substratoberfläche auf die Schichtherstellung wurde durch Variation der funktionellen Gruppe der eingesetzten SAMs untersucht. Keine Abscheidung erfolgte auf unmodifiziertem Silicium. Ungleichmäßige Schichtbildung oder nur partielle Substratbedeckung erfolgt auf sulfonat-funktionalisierten SAMs. Die Funktionalisierung von Silicium mit $-\text{SCOCH}_3$, $-\text{NH}_2$, oder $-\text{N}_3$ -terminierten SAMs führt, ähnlich wie der Verwendung von mercapto-terminierten SAMs, zur Abscheidung von Schichten mit canyonartiger Struktur, während beim Einsatz von $-\text{Br}$ -terminierten SAMs nach einer Abscheiddauer von 7.5 h die Bildung gleichförmiger Schichte mit runden Partikeln beobachtet wurde.

Ausgehend von ZnO-Filmen mit canyonartigen Strukturen wurde der Prozess so modifiziert, dass schließlich gleichförmige Bedeckungen erzielt werden konnten. Die Dicke der ZnO-Schichten kann durch Variation der Abscheidezeit kontrolliert werden. Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Die XPS-Spektren einer frisch abgeschiedenen und einer calcinierten Probe zeigten, dass der Zn 2p_{3/2}-Peak nach Calciniierung bei 450°C bei 1022.5 eV liegt, was ein für ZnO zu erwartender Wert ist, wohingegen in der unbehandelten Probe das entsprechende Signal bei 1023.3 eV liegt, was auf das Vorhandensein des Copolymers in der Probe hinweist. Durchstrahlungselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen ergaben, dass die frisch abgeschiedenen Schichten amorph waren. Nachfolgende Calciniierung wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und der Einfluss auf Struktur und Photolumineszenz der Schichten untersucht. Proben, die bei 450°, 500°, 600° und 700°C calciniert worden waren, wurden durch Röntgenbeugung (XRD) an den Schichten untersucht. Calciniierung bei höheren Temperaturen führte zu Kornwachstum und verbesserte die Kristallinität. Die mittlere Korngröße für Schichten, die bei 600° bzw. 700°C calciniert wurden, lag bei 15 bzw. 25 nm aus Bestimmungen der Halbwertsbreite des (002) Peaks.

Polfiguren zeigten, dass die ZnO-Schichten eine bevorzugte Orientierung mit der c-Achse senkrecht zum Substrat nach Calciniierung bei 600°C aufwiesen, wobei die Textur bei den bei 700°C calcinierten Proben noch ausgeprägter war. Die bei 600 und 700°C calcinierten Proben wurden auch mittels TEM untersucht. Dabei war das Substrat nur noch von inselartigen Strukturen bedeckt, die aus nanometergroßen ZnO-Kristalliten bestanden. Nach Calciniierung bei 600° bzw. 700° hatten diese Inseln eine Höhe von 150 bzw. 110 nm. Weiter beobachtet man bei diesen erhöhten Temperaturen auch eine Festkörperreaktion zwischen ZnO und SiO₂ unter Bildung von Zn₂SiO₄. Diese erfolgt vermutlich durch Diffusion des ZnO, da sich das Zn₂SiO₄ als gleichförmige Schicht auf dem Substrat bildet, welche nach 600° eine Dicke von 7 nm und nach 700° von 30 nm aufweist.

Photolumineszenzspektren wurden von frisch abgeschiedenen und nachträglich calcinierten Schichten, die bei Raumtemperatur mit einem He-Cd-Laser (266 nm) als Anregungsquelle aufgenommen wurden. Hier zeigten die bei 600° und 700°C calcinierten Proben ein intensives Emissionssignal im UV-Bereich. Dabei wies die Signal von 700° im Vergleich zu dem von 600°C eine Rotverschiebung auf, die mit dem Kornwachstum während der Calciniierung zu erklären ist.

Abscheidungen in Gegenwart von Polyvinylpyrrolidon (PVP)

Ein System, das auf nicht-wässrigen Lösungen basiert, wurde ebenfalls untersucht. Dabei wurde 2-Propanol als Lösemittel, Zinkacetat und NaOH sowie PVP als Additiv verwendet. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Schichten hängt stark von der Temperatur ab, wobei schließlich 55°C als geeignete Abscheidetemperatur gewählt wurde, so dass gleichförmige ZnO-Schichten erhalten werden konnten. Keine Abscheidung erfolgte auf unmodifiziertem Silicium, während gleichmäßige Schichtbildung beobachtet wurden auf sulfonat-funktionalisierten SAMs. Der Einfluss des Verhältnisses von [Zn] zu PVP auf die Schichtmorphologie wurde untersucht. XRD-Untersuchungen zeigten, dass der Film ZnO in der Wurtzit-Struktur enthält. Transmissionsspektren der Schichten im Bereich von 430-2000 nm wurden aufgenommen, die aufwiesen, dass der Film transparent (über 80%) im sichtbaren und infraroten Bereich war.

TEM-Untersuchungen an Querschnitten und Aufsichten der frisch abgeschiedenen Schichten zeigten, dass diese aus Domänen von 100-150 nm aufgebaut waren, die ihrerseits aus nanometergroßen ZnO-Kristalliten bestanden, die entlang einer bestimmten Richtung orientiert waren. Nachfolgende HRTEM-Untersuchungen bestätigten, dass orientierte

Anlagerung von ZnO-Nanopartikeln zur Ausbildung der Domänen führt. Obwohl die Filme keine Textur zeigten, existieren lokale Domänen mit bevorzugter Orientierung, die durch die Anordnung der zuerst auf dem Substrat abgeschiedenen ZnO-Partikel bestimmt wird.

Bei Raumtemperatur gemessene Photolumineszenzspektren der frisch abgeschiedenen ZnO-Schichten zeigten bei einer Anregungswellenlänge von 325 nm eine starke UV-Emission bei 388 nm und ein breites, grünes Emissionssignal mit einem Maximum bei etwa 535 nm.

Zum Schichtbildungsmechanismus auf SAM-modifizierten Substraten

Basierend auf den oben zusammengefassten Ergebnissen für die beiden untersuchten Reaktionssysteme kann ein Schichtbildungsmechanismus vorgeschlagen werden. Das Wachstum der nanostrukturierten Schichten kann im Hinblick auf die beiden untersuchten Reaktionssystemen mittels der DLVO-Theorie gedeutet werden. Im Anfangsstadium der Schichtbildung dominieren zunächst elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der Substratoberfläche und den ZnO/Polymer-Partikeln in der Lösung. Dabei liegt eine signifikante Potentialdifferenz zwischen den geladenen Partikeln und der Oberfläche vor. Die nachfolgende Anlagerung weiterer ZnO/Polymerpartikel wird durch Van der Waals-Wechselwirkungen gesteuert. Das elektrostatische Potential der keramischen Partikel wird durch die angelagerten Polymermoleküle beeinflusst, wie mittels Zeta-Potential-Messungen gezeigt werden kann. Die Polymermoleküle in der Lösung können außerdem durch Verminderungsflokkulierung zum Schichtwachstum beitragen.

Insgesamt wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein neues Verfahren zur Erzeugung von nanostrukturierten dünnen Schichten über einen CBD-Prozess gefunden. Hierbei kamen zwei Abscheidungssysteme zum Einsatz. Das erste System, bei dem ein Kammcopolymer verwendet wurde, führte zu amorphen Schichten. Mittels des zweiten Systems, das das Polymer PVP enthielt, wurden kristalline Schichten erhalten, woraus sich ein breites Spektrum für zukünftige Anwendungen ergibt.