



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาฟิล์มบางโปร่งใสนำไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอินเดียมและแกเลียม
เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจลเพื่อประยุกต์ในงานอิเล็กทรอนิกส์โปร่งใส

Development of ZnO transparent conductive thin film doped with
Indium and Gallium fabricated by Sol-gel process for transparent
electronics

รศ. ดร. วิษณุ เพชรภา

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2559

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



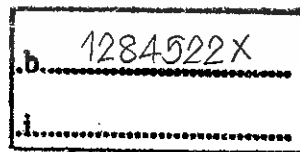
รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาฟิล์มบางโปร่งใสนำไฟฟ้าซึ่งคือออกไซด์เจือด้วยอินเดียมและแกเลเลียม
เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจลเพื่อประยุกต์ในงานอิเล็กทรอนิกส์โปร่งใส

Development of ZnO transparent conductive thin film doped with
Indium and Gallium fabricated by Sol-gel process for transparent
electronics

รศ. ดร. วิษณุ เพชรภา

RCH
๖๕๖๘ ก
๒๕๕๙



สทพญ
เลขทะเบียน 147248
รับเดือนปี 13 ก.ค. 2560

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2559

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การพัฒนาฟิล์มบางโปร่งใสนำไฟฟ้าเชิงค็อกซ์ไฮโดรเจลด้วยอินเดียมและแกลเลียมเตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจลเพื่อประยุกต์ในงานอิเล็กทรอนิกส์โปร่งใส

แหล่งเงิน สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประจำปีงบประมาณ 2559 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 488,480.00 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2558 ถึง 30 กันยายน 2559

หัวหน้าโครงการ รศ. ดร. วิษณุ เพชรภา คณะ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

มหาวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ฟิล์มบางอินเดียมและแกลเลียมเชิงค็อกซ์ไฮโดรเจลที่เจืออินเดียมและแกลเลียมด้วยวิธีการจุ่มเคลือบด้วยสารละลายโซล-เจล ลงบนฐานรองกระจก โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตเป็นสารตั้งต้นสำหรับซิงค์ออกไซด์ และปรับปรุงประสิทธิภาพและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์โดยการเจือด้วยธาตุอินเดียมและแกลเลียม โดยใช้อินเดียมอะซิเตตและแกลเลียมไนเตรตเป็นสารตั้งต้นสำหรับธาตุอินเดียมและแกลเลียม โดยทำการศึกษาผลกระทบของการเจือ การอบ และการเผาต่อสมบัติทางโครงสร้างและทางแสงของฟิล์มบางที่เตรียมได้ โดยการวัดสมบัติทางโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การวัดสมบัติทางพื้นผิวและการประมาณความหนาของฟิล์มจากภาพตัดขวางโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM) และวัดสมบัติทางแสงโดยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer จากการศึกษา ฟิล์มบางที่สังเคราะห์ขึ้นมีความโปร่งใสเฉลี่ยสูงกว่า 90% ผลการวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และรูปถ่าย SEM บ่งชี้ถึงผลกระทบที่เกิดต่อโครงสร้างผลึกและโครงสร้างพื้นผิว และทำให้ทราบเงื่อนไขตัวแปรสำคัญต่างๆจากการเตรียมต่อสมบัติของฟิล์มที่เตรียมได้ ซึ่งบ่งชี้ว่ามีแนวโน้มที่จะสามารถเตรียมฟิล์มบางบนฐานรองกระจกหรือฐานรองรับที่โค้งงอ

คำสำคัญ : ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ กระบวนการจุ่มเคลือบ การเจือด้วยอินเดียมและแกลเลียม

Research Title: Development of ZnO transparent conductive thin film doped with Indium and Gallium fabricated by Sol-gel process for transparent electronics

Researcher: Assoc. Prof. Dr. Wisanu Pecharapa

Faculty: College of Nanotechnology

Abstract

In and Ga doped ZnO transparent thin films were prepared by sol-gel dip coating technique onto glass substrate. Zinc Acetate dihydrate were used as starting precursor. The enhancement of optical properties was obtained by In and Ga dopant with various doping contents. Indium acetate and gallium nitrate were chosen as doping precursors of In and Ga, respectively. The effects of In and Ga dopant on the structure, and important optical properties were studied. Transmission spectra show that the prepared thin films have high optical transparency over 90%. XRD results and SEM images exhibited the significant change in the film's morphologies and crystallinity. From these experimental results, it is acknowledged the influence of important parameters on crucial properties of the prepared films that could be proposed for film deposition on both glass and flexible substrates.

Keywords: ZnO thin film, dip coating, In and Ga doping

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (Grant No. 2559A11802097) ขอขอบคุณวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สำหรับการอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ และสถานที่ในการทำงานวิจัยตลอดมา



รศ.ดร.วิษณุ เพชรภา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญรูป.....	ช
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหาที่ทำการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย.....	2
บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม.....	3
2.1 แนวคิด ทฤษฎีหลักตามประเด็นให้ครอบคลุมเรื่องที่วิจัย.....	3
2.1.1 สมบัติพื้นฐานซิงค์ออกไซด์.....	3
2.1.2 สมบัติของแคลเซียม.....	4
2.1.3 สมบัติของอินเดียม.....	4
2.1.4 วิธีการโซลเจล (Sol-gel method).....	5
2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง.....	6
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	13
3.1 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีต่างๆ	13
3.1.1 วิธีการโซลเจล.....	13
3.2 ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ตรวจสอบสมบัติต่างๆ.....	13
3.3 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	13
3.3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	13
3.3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	14
3.4 การเตรียมฐานรองกระจกโบโรซิลิเกตสำหรับใช้ในการปลูกฟิล์ม.....	14
3.5 การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์(ZnO)โดยวิธีการจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบ.....	17
3.6 การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์(ZnO)โดยวิธีการจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการฉายด้วย UV-Ozone.....	17
3.7 การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียม(GZO) โดยวิธีการจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ.....	18
3.8 การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียม(IZO) โดยวิธีการจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ.....	18

เอกสารบทที่ 4 ผลการดำเนินงานวิจัย มีการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.1 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ ด้วยวิธีจุ่มเคลือบ.....	19
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคเลี้ยวเบน ของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction : XRD).....	19
4.1.2 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค UV-Vis Spectroscopy.....	20
4.1.3 การวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	21
4.2 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มซิงค์บางออกไซด์ที่เตรียมได้ ด้วยวิธีจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงเวลาในการอบ ด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตและโอโซน	23
4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคเลี้ยวเบน ของรังสีเอกซ์.....	23
4.2.2 การวิเคราะห์พื้นผิวของสารที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	23
4.2.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy.....	26
4.2.4 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของสารที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared.....	26
4.3 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยเกลือ และเตรียมได้ด้วยวิธีจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ และอุณหภูมิในการเผา.....	29
4.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	29
4.3.2 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	29
4.3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy.....	30
4.3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีด้วยเทคนิคการวิเคราะห์พลังงาน ของโฟโตอิเล็กตรอน (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS).....	37
4.4 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียม และเตรียมได้ด้วยวิธีจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลง ความเข้มข้นในการเจือ.....	37

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิควัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	37
4.4.2 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	37
4.4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy.....	40
4.5 การปลูกวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียมบนฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยวิธีจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นในการเจือ.....	41
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	46
เอกสารอ้างอิงของโครงการวิจัย.....	47
ภาคผนวก.....	50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์	3
รูปที่ 2.2 ธาตุแกเลียม.....	4
รูปที่ 2.3 (a) โครงสร้างของอินเดียมออกไซด์ (b) รูปของธาตุอินเดียม.....	4
รูปที่ 2.4 วิธีการเตรียมสารละลายด้วยวิธีสารละลายโซลเจล.....	5
รูปที่ 2.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมที่ปริมาณการเจือต่างกัน.....	6
รูปที่ 2.6 ค่าความต้านทานเชิงแผ่นของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมที่ปริมาณการเจือต่างกัน.....	7
รูปที่ 2.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มซิงค์ออกไซด์/คอปเปอร์/ซิงค์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิต่างกัน.....	7
รูปที่ 2.8 ค่าความต้านทานเชิงแผ่นของฟิล์มซิงค์ออกไซด์/คอปเปอร์/ซิงค์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิต่างกัน.....	9
รูปที่ 2.9 ค่าความต้านทานเชิงแผ่นของฟิล์ม IGZO ที่ใช้พลังงานในการปลูกต่างกัน.....	9
รูปที่ 2.10 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์ม IGZO ที่ใช้กำลังไฟฟ้าในการปลูกต่างกัน.....	10
รูปที่ 2.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{ZnO})_{0.15}$ ที่แอนนีสที่อุณหภูมิต่างกัน.....	11
รูปที่ 2.12 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{ZnO})_{0.15}$ ที่แอนนีสที่อุณหภูมิต่างกัน.....	12
รูปที่ 2.13 ผลการวิเคราะห์ค่าความต้านทานและค่า carrier concentration ของฟิล์มบาง $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{ZnO})_{0.15}$ ที่แอนนีสที่อุณหภูมิต่างกัน.....	12
รูปที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	15
รูปที่ 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	16
รูปที่ 4.1 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	20
รูปที่ 4.2 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	21
รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิต่างๆ.....	22
รูปที่ 4.4 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโปร่งใสซิงค์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนเวลาในการอบ UV-Ozone.....	24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
รูปที่ 4.5 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO ที่เวลาในการอบยูวี-โอโซน 20 นาทีเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่แอนนัลในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....	24
รูปที่ 4.6 การวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO ที่เวลาในการอบยูวี-โอโซนต่างๆ.....	25
รูปที่ 4.7 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO ที่เวลาในการอบยูวี-โอโซนต่างๆและเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่แอนนัลในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....	27
รูปที่ 4.8 การวิเคราะห์ฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรสโคปีของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO ที่เวลาในการอบยูวี-โอโซนต่างๆและเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่แอนนัลในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....	28
รูปที่ 4.9 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางโปร่งใสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียมภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ.....	30
รูปที่ 4.10 ภาพการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค SEM ของฟิล์มบาง Ga-ZnO ที่เตรียมได้ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ.....	31
รูปที่ 4.11 ภาพการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค SEM ของฟิล์มบาง Ga-ZnO ที่เจือ 1% ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแอนนัล.....	32
รูปที่ 4.12 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียมความเข้มข้นต่างๆ.....	34
รูปที่ 4.13 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียมความเข้มข้น 1 at% ซึ่งผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	34
รูปที่ 4.14 แถบพลังงานทางแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียมภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือต่างๆ.....	35
รูปที่ 4.15 แถบพลังงานยึดเหนี่ยวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียม.....	36
รูปที่ 4.16 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางโปร่งใสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียมภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ.....	38
รูปที่ 4.17 ภาพการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค SEM ของฟิล์มบางอินเดียมซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ.....	39
รูปที่ 4.18 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียม ณ ความเข้มข้นต่างๆ.....	40

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
รูปที่ 4.19 แถบพลังงานทางแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ที่เจือด้วยอินเดียมที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	41
รูปที่ 4.20 แสดงผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์(ZnO) และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกเลเลียม 1% (1GZO) 3% (3GZO)และ 5% (5GZO) ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลปลูกบนชั้นฟิล์มบางโปร่งใส ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล.....	43
รูปที่ 4.21 ผลการวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาของวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์(ZnO) และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกเลเลียม 1% (1GZO) 3% (3GZO)และ 5% (5GZO) ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลปลูกบนชั้นฟิล์มบางโปร่งใส ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล.....	44
รูปที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์โฟโตลูมิเนสเซนซ์ของวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์(ZnO) และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกเลเลียม 1% (1GZO) 3% (3GZO)และ 5% (5GZO) ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลปลูกบนชั้นฟิล์มบางโปร่งใส ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล.....	45

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ชั้นนำไฟฟ้าโปร่งใส (Transparent conductive oxides: TCO) ได้รับความนิยมและเป็นที่น่าสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลาย ทั้งนี้เนื่องจากสามารถนำมาใช้ทำเป็นขั้วไฟฟ้าแทนโลหะนำไฟฟ้าได้ นอกจากนั้นยังมีความโปร่งใสอีกประการหนึ่ง สามารถนำไปประยุกต์ทำเป็นชั้นนำไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ อุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ชั้นนำไฟฟ้าโปร่งใสที่ได้รับความนิยมคือ Indium-tin-oxide (ITO) และ Fluorine-doped tin-oxide (FTO) แต่เนื่องจาก ITO และ FTO มีราคาค่อนข้างสูง จึงได้มีการพัฒนาชั้นนำไฟฟ้าโปร่งใสจากสารประกอบซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ที่มีขบวนการผลิตที่ง่าย มีคุณภาพที่ใกล้เคียง และมีราคาถูกกว่า

หลายปีที่ผ่านมาได้มีการนำซิงค์ออกไซด์ (ZnO) มาประยุกต์ใช้ในงานด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างแพร่หลาย เช่น ไดโอดเปล่งแสง (light emitting diodes , LED), ไดโอดเลเซอร์ (laser diodes) ตัวตรวจวัดแสงย่านอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet photodetector) และชั้นนำไฟฟ้าโปร่งใส (Transparent conductive electrode) เป็นต้น เนื่องจากซิงค์ออกไซด์มีแถบพลังงานประมาณ 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ พลังงานยึดเหนี่ยว 60 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ ที่อุณหภูมิห้อง[1] จากสมบัติของซิงค์ออกไซด์อย่างเดียวนั้นไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ดีเท่าที่ควร เนื่องจากมีความต้านทานไฟฟ้าสูง จึงมีงานวิจัยหลายงานที่จะเพิ่มประสิทธิภาพการนำทางไฟฟ้าให้ดีขึ้น เช่น การเจือสาร (doping) [2] การทำแอลลอยด์ (alloying) [3] และการทำเป็นโครงสร้างแบบแตกต่าง (heterostructures) [4] เป็นต้น ธาตุที่นิยมมาเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าให้ดีขึ้นของซิงค์ออกไซด์ ได้แก่ โบรอน (B) [4] อะลูมิเนียม (Al) [5] แกลเลียม (Ga) และอินเดียม (In) [6] เป็นต้น ธาตุที่กล่าวมานี้เป็นธาตุในหมู่ 3 ซึ่งสามารถเพิ่มอิเล็กตรอนอิสระให้กับซิงค์ออกไซด์ได้ จึงทำให้ประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุที่กล่าวมานั้นดีขึ้น ซึ่งกระบวนการเตรียมฟิล์มบางมีการศึกษาและวิจัยกันอย่างแพร่หลาย เช่น วิธีการเคลือบแบบไอระเหย (Evaporation) [7] วิธีการสปัตเตอร์ริง (Sputtering) [8] และวิธีการเคลือบโดยสารละลายโซลเจล (Sol-gel) [9] เป็นต้น ซึ่งวิธีการเคลือบแบบไอระเหยและวิธีการสปัตเตอร์ริงมีขั้นตอนการทำยุ่งยาก ต้องทำในระบบสุญญากาศหรือเรียกอีกอย่างว่าระบบปิดและมีต้นทุนสูง ซึ่งจะแตกต่างกับวิธีการเคลือบโดยสารละลายโซลเจล กล่าวคือ มีขั้นตอนในการเตรียมสารที่ไม่ยุ่งยาก สามารถทำในระบบที่ไม่ใช้ระบบสุญญากาศได้หรือเรียกว่าระบบเปิด สามารถควบคุมปริมาณการเจือสารได้และใช้ต้นทุนต่ำ นอกจากนั้นยังเป็นกระบวนการสังเคราะห์สารที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และช่วยลดปัญหาด้านมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมได้เป็นอย่างดี ซึ่งนับว่าเป็นอีกแนวทางเลือกหนึ่งในการสังเคราะห์สารที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในปัจจุบัน

ดังนั้นในโครงการวิจัยนี้ได้เลือกวิธีการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอินเดียมและแกลเลียมด้วยกระบวนการโซลเจล เพื่อศึกษาการเตรียมและหาเงื่อนไขในการเตรียมซิงค์ออกไซด์ที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เจือด้วยธาตุตั้งกล่าวที่เคลือบลงบนฐานรองรับกระจกหรือฐานรองรับที่โค้งงอได้ เช่นพลาสติก ด้วยเงื่อนไขในการเตรียมต่างๆ เช่น ควบคุมอุณหภูมิแอนนیل การอบด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต ปริมาณธาตุโลหะที่เจือเข้าไปในซิงค์ออกไซด์ การศึกษาสมบัติทางพื้นผิว ทางโครงสร้างและทางแสง และสมบัติทางไฟฟ้า เป็นต้น

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อศึกษาวิธีการเตรียมฟิล์มบาง สมบัติทางกายภาพและทางเคมี รวมถึงศึกษาสมบัติทางแสง และสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอินเดียมและแกลเลียม
2. เพื่อศึกษาผลกระทบของธาตุอินเดียมและแกลเลียมที่ใช้เจือในซิงค์ออกไซด์ ปัจจัยในการเตรียมและเวลาในการเตรียมฟิล์มบาง ที่มีผลต่อฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้
3. เพื่อศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิ วิธีการอบและเวลาที่ใช้ในการอบที่มีต่อฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้
4. เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้า ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้
5. เพื่อนำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ และนานาชาติ รวมทั้งการเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ศึกษาวิธีการเตรียมและการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างกายภาพและเคมีของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุโลหะต่างๆ เช่น In, Ga เป็นต้น
2. เตรียมระบบและทำการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอินเดียมและแกลเลียม
3. ศึกษาผลของอัตราส่วนของสารเจือที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้
4. ศึกษาผลของอุณหภูมิการอบ กระบวนการอบ และเวลาที่ใช้ในการอบ ที่ส่งผลต่อสมบัติที่สำคัญของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอินเดียมและแกลเลียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

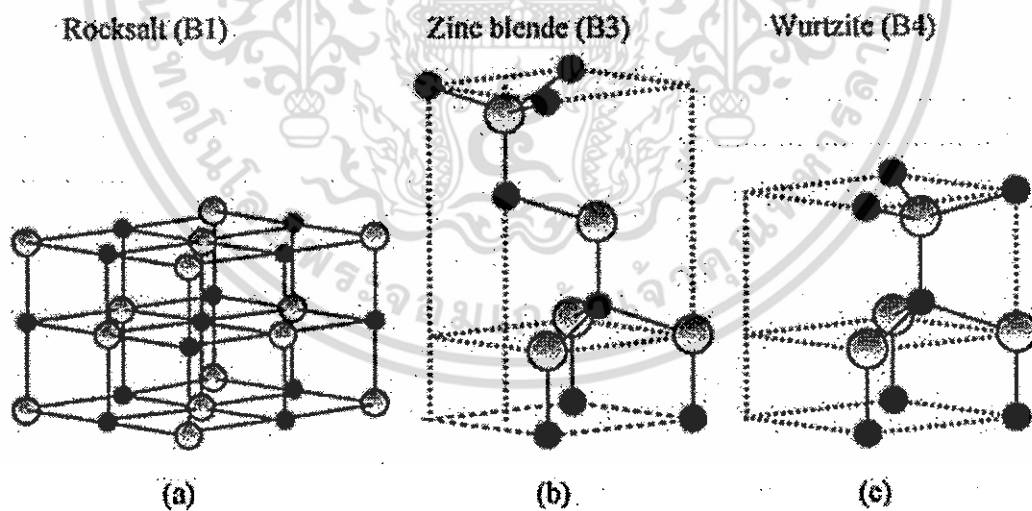
บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

2.1 แนวคิด ทฤษฎีหลักตามประเด็นให้ครอบคลุมเรื่องที่วิจัย

2.1.1 สมบัติพื้นฐานซิงค์ออกไซด์ [10]

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide: ZnO) เป็นสารกึ่งตัวนำช่องแถบตรง (direct band gap) มีแถบพลังงานประมาณ 3.30 อิเล็กตรอนโวลต์ที่อุณหภูมิห้องและ 3.44 อิเล็กตรอนโวลต์ที่อุณหภูมิ 4 เคลวิน ซิงค์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอริไซต์ (Hexagonal wurtzite) คิวบิกซิงค์เบลนด์ (Cubic zinc blende) หรือ คิวบิกโรคซอลท์ (Cubic Rocksalt) แสดงดังรูปที่ 2.1 โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอริไซต์ มีค่าคงที่ผลึก $a=b=3.24 \text{ \AA}$ และ $c=5.20 \text{ \AA}$ มีค่ามวลยังผลพาหะ (carrier effective mass) ของอิเล็กตรอนกับโฮล คือ $0.24 m_0$ และ $0.59 m_0$ ตามลำดับ มีค่าความเร็วของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron mobility) ที่ผลึกเดี่ยวซิงค์ออกไซด์ (ZnO single crystal) ระหว่าง 100 ถึง $200 \text{ cm}^2/\text{V}$ และ มีค่าความเร็วของการเคลื่อนที่ของโฮล (hole mobility) ประมาณ $180 \text{ cm}^2/\text{V}$



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ (a) Cubic Rocksalt (b) Cubic zinc blende และ (c) Hexagonal wurtzite อนุภาคสี่เหลี่ยมเป็นซิงค์ออกไซด์และอนุภาคสี่ด้านเป็นออกซิเจน

2.1.2 สมบัติของแกลเลียม [11]

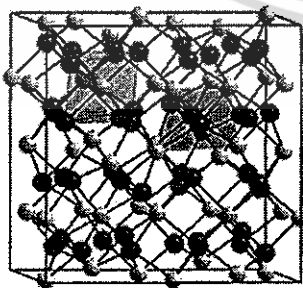
แกลเลียม (Gallium) คือ เป็นธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 31 และสัญลักษณ์คือ Ga แกลเลียมอยู่ในตารางธาตุหมู่ 3A เป็นโลหะที่ไม่ดี เป็นของแข็งเปราะที่อุณหภูมิต่ำ ๆ มีสีเงินอ่อนนุ่ม เป็นของเหลวได้เมื่ออยู่บนฝ่ามือ เพราะจุดหลอมเหลวอยู่สูงกว่าอุณหภูมิห้องเล็กน้อย ตามธรรมชาติพบในแร่บอไซด์ (bauxite) และสังกะสีเป็นต้น

2.1.3 สมบัติของอินเดียม [12]

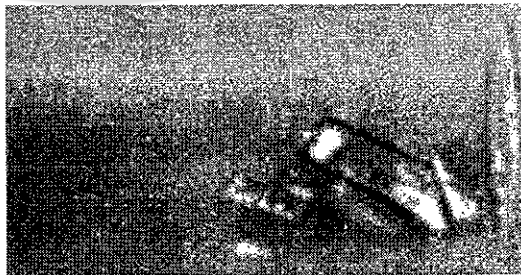
อินเดียม (Indium) เป็นธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 49 และสัญลักษณ์คือ In อินเดียมเป็นโลหะที่ไม่ดีหลอมเหลวได้ง่ายมีสมบัติทางเคมีที่คล้ายอะลูมิเนียมและแกลเลียมแต่มีลักษณะเหมือนสังกะสีมากกว่า นอกจากนั้นอินเดียมออกไซด์ Indium(III) oxide (In_2O_3) มีโครงสร้าง cubic และ rhombohedral มีแถบพลังงานต้องห้ามประมาณ 3 อิเล็กตรอนโวลต์



รูปที่ 2.2 ธาตุแกลเลียม



(a)



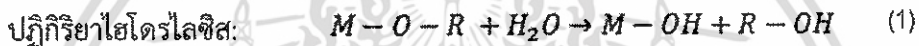
(b)

รูปที่ 2.3 (a) โครงสร้างของอินเดียมออกไซด์ (b) รูปของธาตุอินเดียม

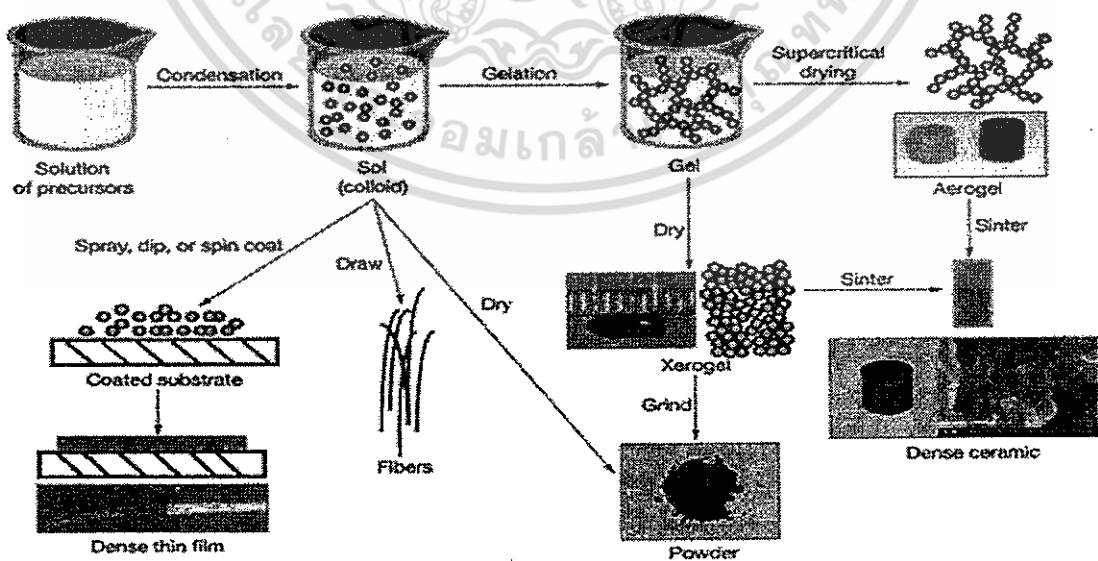
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.4 วิธีการโซลเจล (Sol-gel method)

การเตรียมสารละลายโซลเจลจะเป็นการเตรียมสารที่ต้องการกวนสารให้เข้ากันโดยใช้เครื่องกวนสารพร้อมทั้งให้ความร้อน ความร้อนจะเป็นตัวกระตุ้นที่ทำให้สารแตกตัวและเกิดการรวมตัวเป็นพันธะได้เป็นสารตัวใหม่ตามที่ต้องการ ซึ่งวิธีสารละลายโซลเจลนี้มีขั้นตอนในการเตรียมสารที่ไม่ยุ่งยาก ต้นทุนต่ำ สามารถทำในระบบที่ไม่ใช้ระบบสุญญากาศได้และสามารถควบคุมปริมาณการเจือสาร เมื่อเตรียมสารให้เป็นโซลเจล เรียบร้อยจะมีเทคนิคที่สามารถนำสารที่เตรียมได้ นำไปเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมฟิล์มบางอาทิเช่น การหมุนเคลือบ การจุ่มเคลือบ และการพ่นเคลือบ เป็นต้น หรือเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ให้อยู่ในรูปของผงหรืออนุภาคในระดับเล็กที่มีความสม่ำเสมอทางโครงสร้างได้อีกด้วย โดยปฏิกิริยากระบวนการโซลเจลในขั้นตอนต่าง ๆ และผลิตภัณฑ์จากกระบวนการโซลเจลแสดงในรูปที่ 4 ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการโซลเจลประกอบไปด้วย 3 ปฏิกิริยาที่สำคัญ คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ปฏิกิริยาการควบแน่นของน้ำ (Water condensation) และปฏิกิริยาการควบแน่นของแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation) ดังสมการที่ 1-3



จากสมการจะเห็นได้ว่ามีปัจจัยที่สำคัญที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา นั่นคือ ค่าความเป็นกรด-เบส ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนระหว่างน้ำและสารตั้งต้น และอุณหภูมิ ดังนั้นในสถานะและเงื่อนไขที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อโครงสร้างและสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน[13]



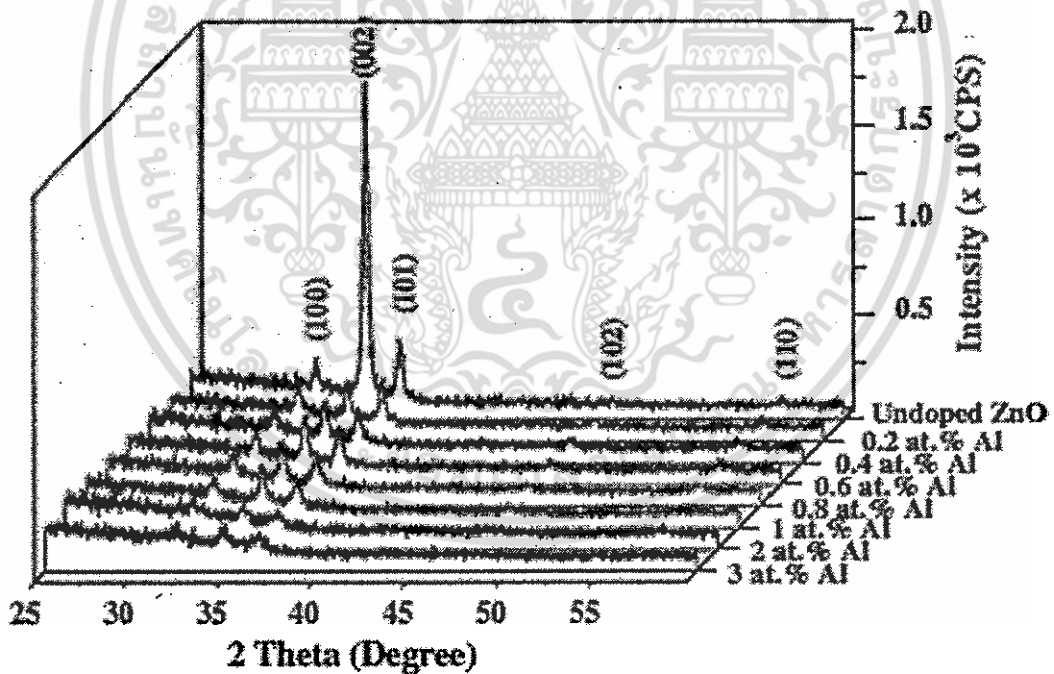
รูปที่ 2.4 วิธีการเตรียมสารละลายด้วยวิธีสารละลายโซลเจล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

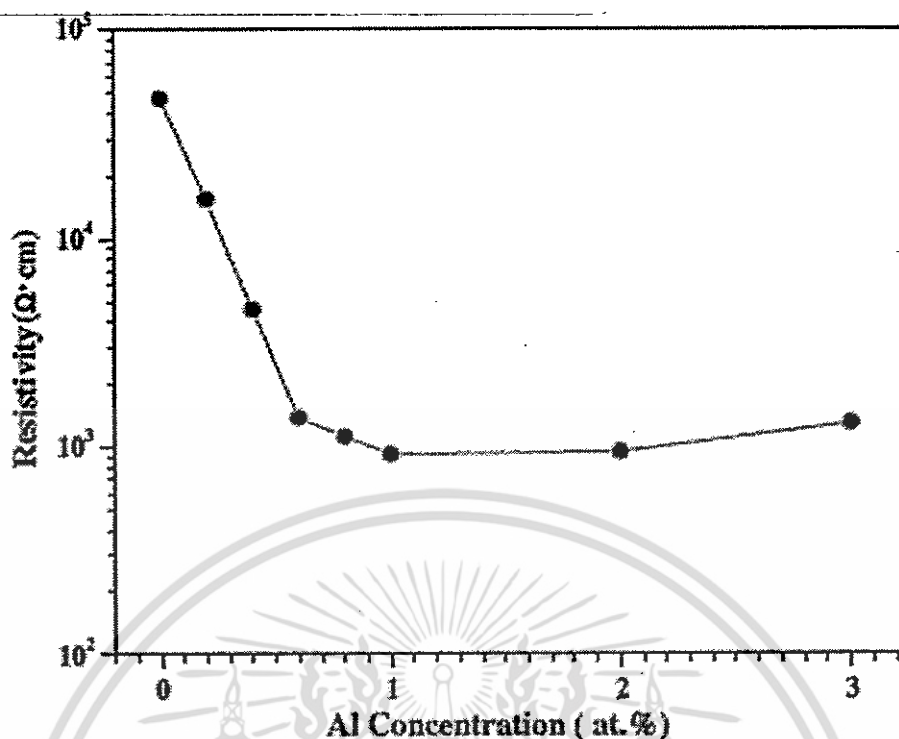
2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยในปัจจุบันได้มีการศึกษาและเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีที่หลากหลาย จึงได้รวบรวมงานวิจัยอื่นๆ ที่ได้มีการศึกษาวิธีการเตรียม รวมไปถึงการเพิ่มประสิทธิภาพซิงค์ออกไซด์ เพื่อเป็นการศึกษาขั้นต้นประกอบในการทำงานวิจัยนี้ รวมถึงความเป็นไปได้และประโยชน์ในการใช้งานจากโครงสร้างที่ต้องการศึกษา ซึ่งจากการทบทวนบทความวิจัยพบว่า เตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุโลหะ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของซิงค์ออกไซด์ได้โดยเฉพาะสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งสังเกตได้จากค่าความต้านทานเชิงแผ่นลดลงแสดงว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้นำไฟฟ้าได้ดีขึ้น อาทิเช่น

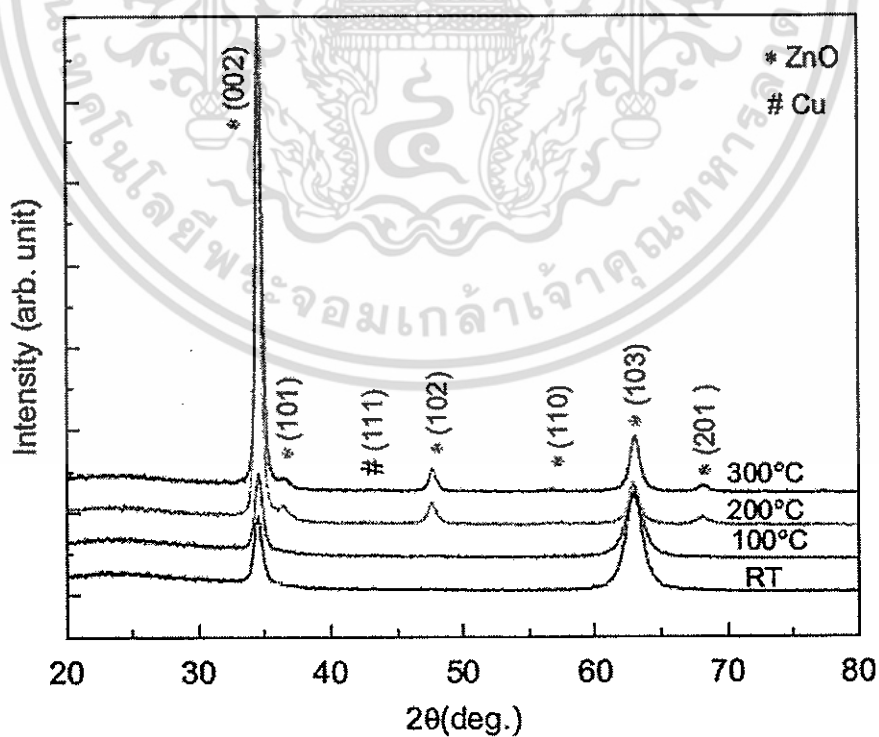
Mamat และผู้ร่วมวิจัย [14] ได้ทำการวิจัยและเผยแพร่การเพิ่มประสิทธิภาพ ซิงค์ออกไซด์ ด้วยการเจืออะลูมิเนียมที่ปริมาณการเจือที่แตกต่างกันออกไป คือ 0-3.0 at.% ด้วยกระบวนการหมุนเคลือบ พบว่า เมื่อทำการเจืออะลูมิเนียมเข้าไปในซิงค์ออกไซด์จะทำให้ความเป็นผลึกลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.5 และทำให้ความต้านทานในแผ่นฟิล์มบางลดลงด้วยดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมที่ปริมาณการเจือต่างกัน [14]



รูปที่ 2.6 ค่าความต้านทานเชิงแผ่นของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมที่ปริมาณการเจือต่างกัน [14]

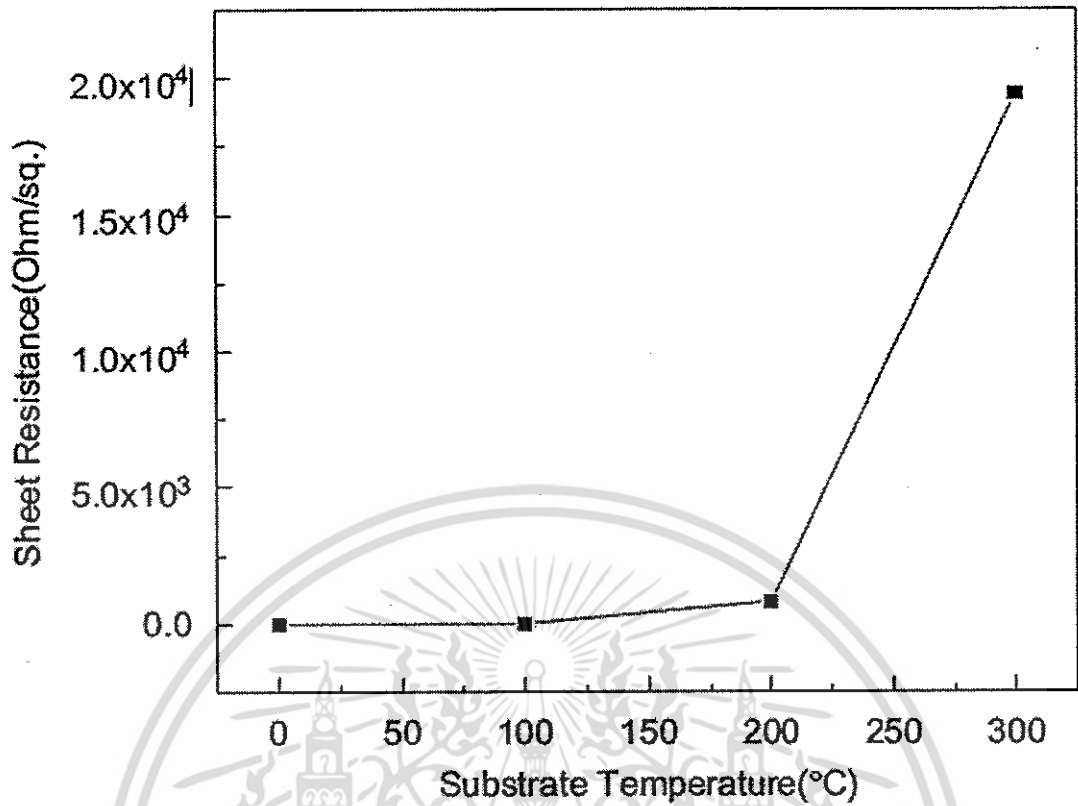


รูปที่ 2.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มซิงค์ออกไซด์/คอปเปอร์/ซิงค์ออกไซด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน [15] รที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

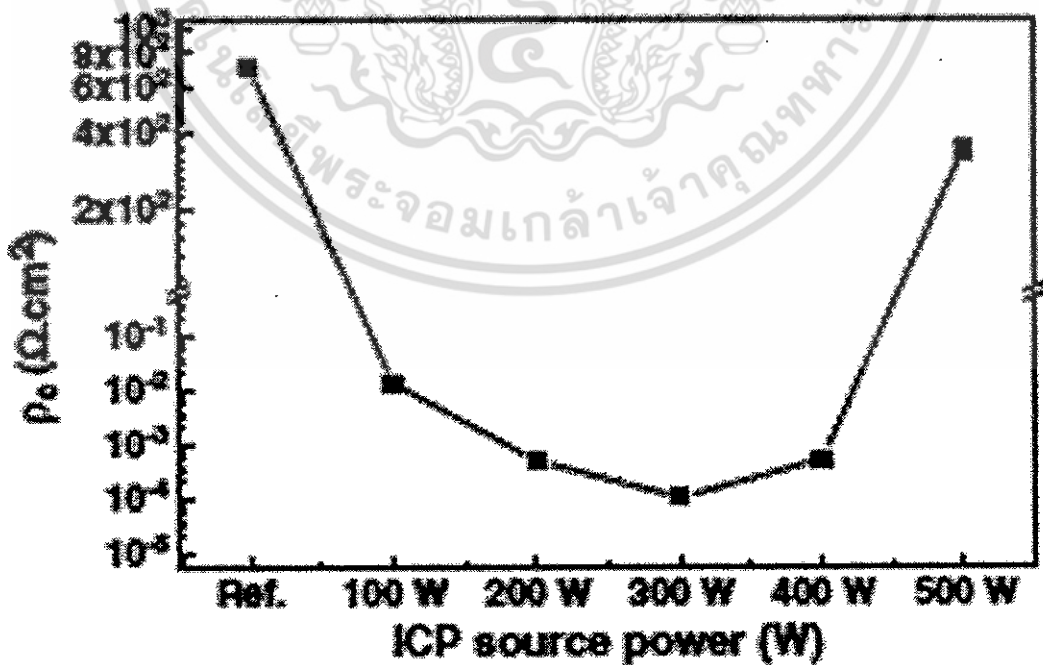
Sahu และผู้ร่วมวิจัย [15] ทำการศึกษาสมบัติของฟิล์มซิงค์ออกไซด์/คอปเปอร์/ซิงค์ออกไซด์ (ZnO/Cu/ZnO) ที่ปลูกด้วยเทคนิค RF และ DC-Sputtering ที่อุณหภูมิของฐานรองรับต่างกัน พบว่า ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีความผลึกมากที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.7 และเมื่ออุณหภูมิการแอนนัลเพิ่มขึ้นทำให้ความต้านทานเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.8

Yang และผู้ร่วมวิจัย [16] ได้ทำการศึกษาฟิล์ม IGZO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO}=1:1:1$ mol%) ที่ปลูกด้วยเทคนิค RF-Sputtering ที่ใช้กำลังไฟฟ้าในการปลูกต่างกัน พบว่าค่าความต้านทานเชิงแผ่นของฟิล์ม IGZO ที่ใช้กำลังไฟฟ้าในการปลูกต่างกัน ก็จะต่างกันด้วยที่ 100-300 วัตต์ มีค่าความต้านทานเชิงแผ่นลดลงและจะมากขึ้นเมื่อพลังงานในการปลูก 400-500 วัตต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 จากผลการวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์ม IGZO ที่ใช้พลังงานในการปลูกต่างกัน พบว่าเมื่อใช้กำลังไฟฟ้าในการปลูกเพิ่มขึ้นขนาดของผลึกก็จะใหญ่ขึ้นด้วย แสดงในรูปที่ 2.10

Su และผู้ร่วมวิจัย [17] ได้ทำศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิในการเผาฟิล์มบาง (In_2O_3)_{0.75}(Ga_2O_3)_{0.1}(ZnO)_{0.15} จากการวิเคราะห์ทางโครงสร้างรูปที่ 2.11 พบว่า ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ฟิล์มที่ได้มีความเป็นผลึกที่ดีที่สุด ส่วนสมบัติทางแสง รูปที่ 2.12 พบว่า ฟิล์มมีความโปร่งใสสูงและแถบพลังงานเพิ่มขึ้น รูปที่ 2.13 แสดงให้เห็นถึงค่าความต้านทานที่ลดลงและค่า carrier concentration เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแอนนัลเพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลที่สอดคล้องกัน

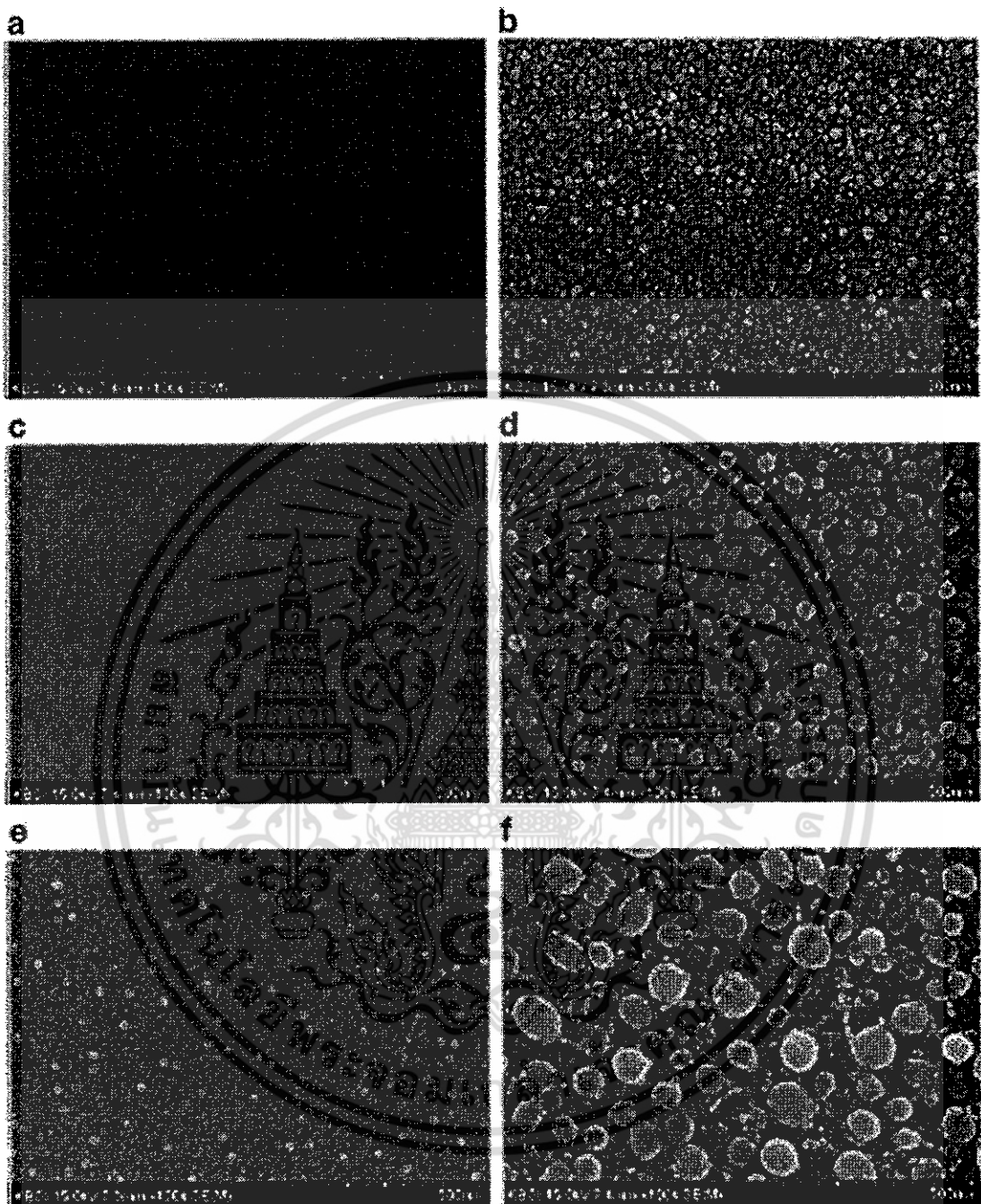


รูปที่ 2.8 ค่าความต้านทานเชิงแผ่นของฟิล์มซิงค์ออกไซด์/คอบเปอร์/ซิงค์ออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างกัน [15]



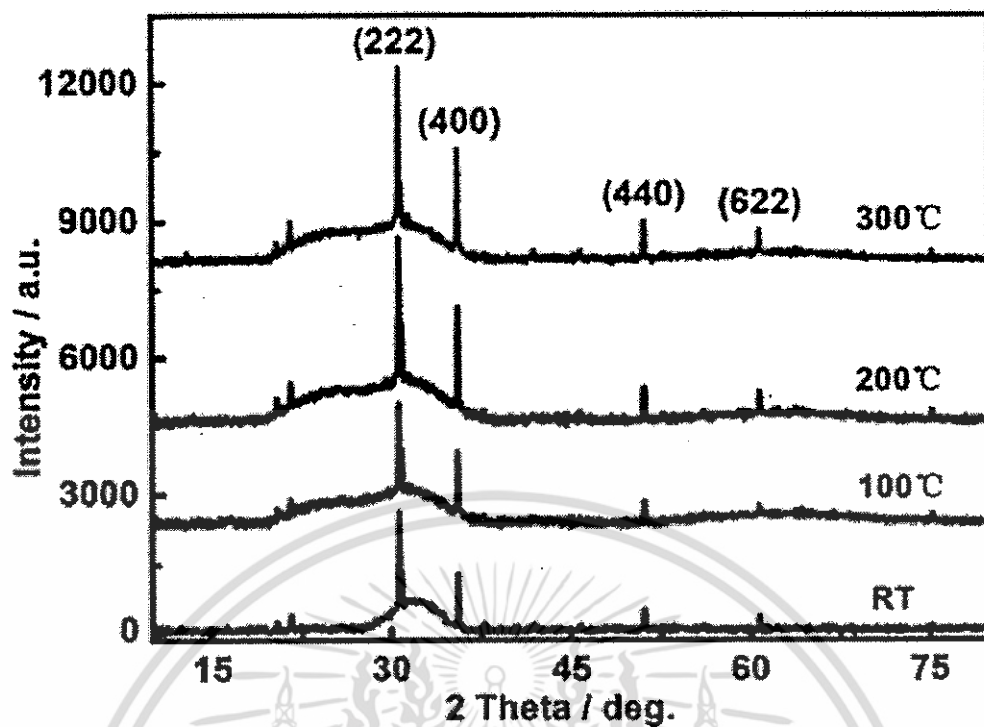
รูปที่ 2.9 ค่าความต้านทานเชิงแผ่นของฟิล์ม IGZO ที่ใช้พลังงานในการปลูกต่างกัน [16]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

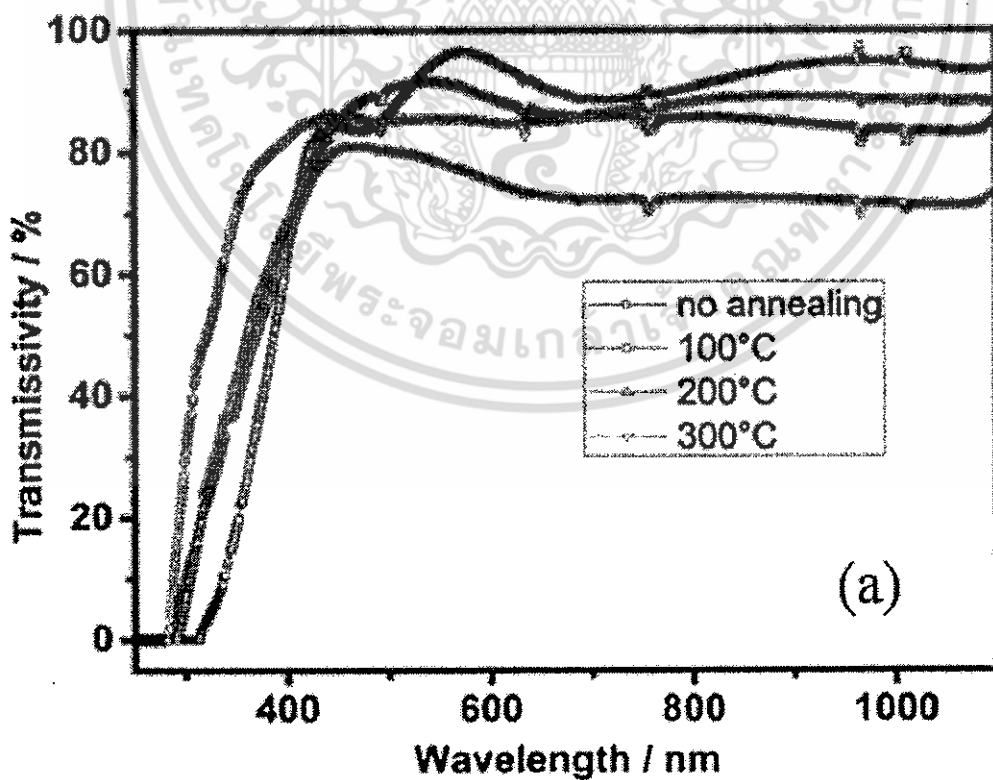


รูปที่ 2.10 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์ม IGZO ที่ใช้กำลังไฟฟ้าในการปลูกต่างกัน [16]

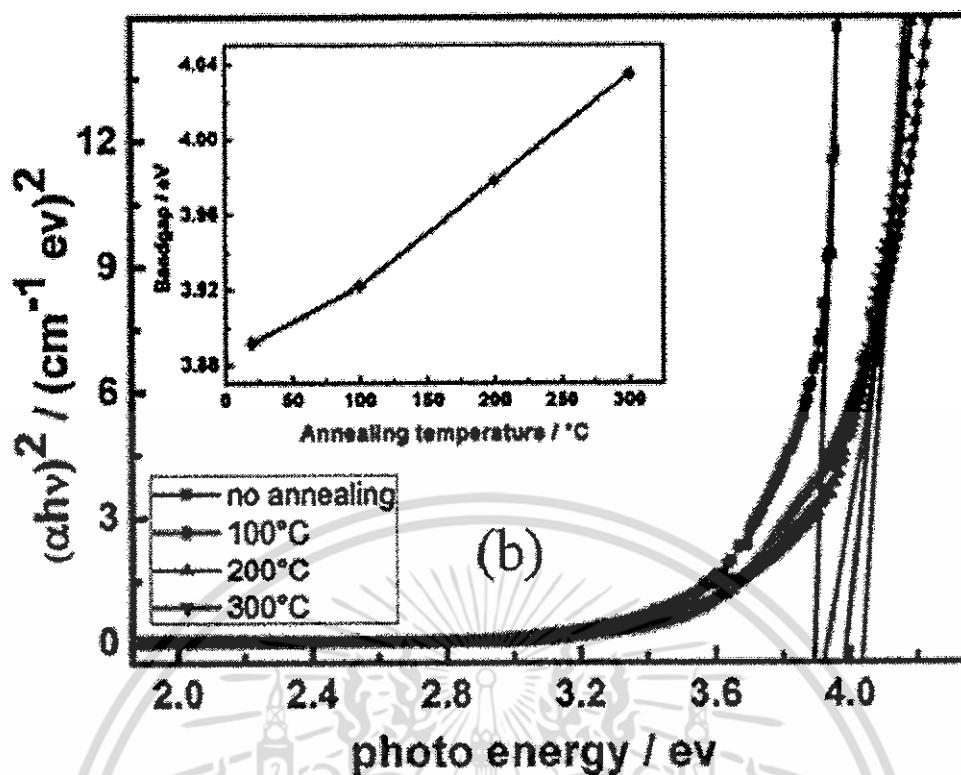
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



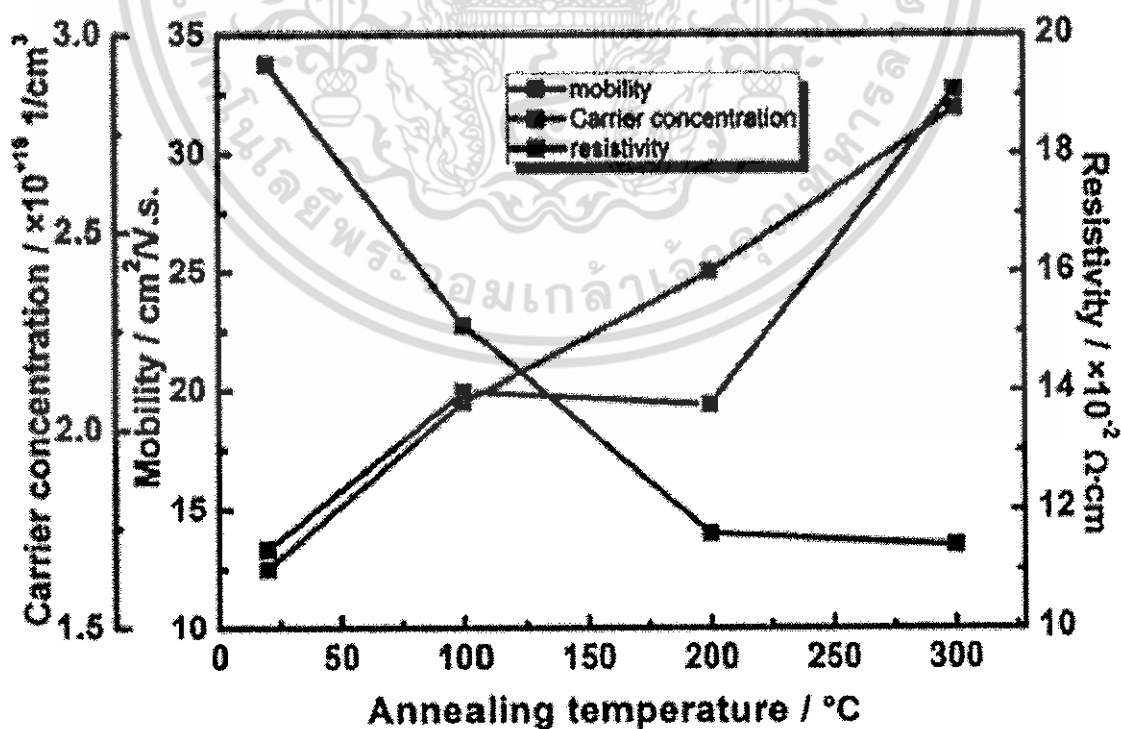
รูปที่ 2.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{ZnO})_{0.15}$ ที่แอนนีสที่อุณหภูมิต่างกัน [17]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.12 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{ZnO})_{0.15}$ ที่แอนนีสที่อุณหภูมิต่างกัน [17]



รูปที่ 2.13 ผลการวิเคราะห์ค่าความต้านทานและค่า carrier concentration ของฟิล์มบาง

$(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{ZnO})_{0.15}$ ที่แอนนีสที่อุณหภูมิต่างกัน [17] ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีต่าง ๆ

3.1.1 วิธีการโซลเจล

วิธีการโซลเจล (sol-gel method) เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมเนื่องจากได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง สามารถเตรียมที่อุณหภูมิต่ำและสามารถนำไปประยุกต์ในการผลิตแผ่นฟิล์มบางได้ การศึกษาพัฒนาเทคนิคนี้มีจุดประสงค์หลายอย่างเช่นให้ได้ฟิล์มบางที่มีคุณภาพ ได้ขนาดของอนุภาคและพื้นผิวที่ต้องการและพัฒนาสภาวะการเตรียมให้มีต้นทุนต่ำ สารตั้งต้นที่ใช้ทั่วไปอาจเป็นซิงค์อะซิเตตซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่มีต้นทุนต่ำ ส่วนอินเดียมอะซิเตตและแกลเลียมไนเตรตจะใช้สำหรับเป็นสารตั้งต้นในการเจือ

3.2 การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์

ได้แก่ การวัดสมบัติทางโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การวัดสมบัติทางพื้นผิวและการอนุมานความหนาของฟิล์มจากภาพตัดขวางโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบฟิลด์อิมิชัน การวัดสมบัติทางเคมีโดยเครื่อง Fourier transform infrared spectroscopy และการวัดสมบัติทางแสงโดยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer รวมทั้งศึกษาผลกระทบต่างๆของตัวแปรที่ใช้ในการเตรียม

สถานที่ทำการทดลอง: การเตรียมฟิล์มบางทุกขั้นตอนทดลองที่ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

3.3 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- Zinc acetate dehydrate(CH_3COO) $_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Absolute ethanol($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)
- Diethanolamine ($\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$)
- Gallium(III) nitrate hydrate($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$)

- Indium(III) acetate ($\text{In}(\text{OOCCH}_3)_3$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

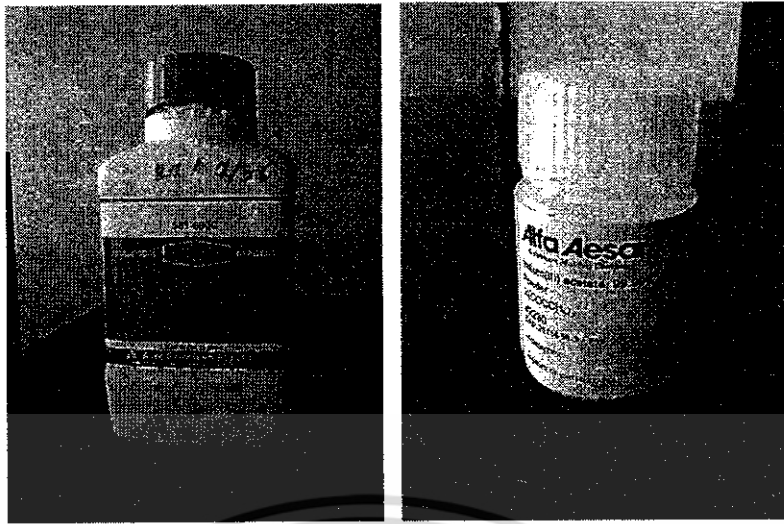
- กระจกโบโรซิลิเกต

3.3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องชั่ง
- เครื่องฮอทเพลทและแมกเนติกสโตเรอ
- เครื่องแก้วสำหรับห้องทดลอง
- เครื่องอัลตราโซนิก
- เตาเผาความร้อนสูง
- เครื่องมือวัดสมบัติทางโครงสร้างผลึก(X-ray diffraction measurement)
- เครื่องมือวัดสมบัติทางพื้นผิวและอนุมาณความหนาของฟิล์ม(Field emission scanning electron microscope)
- เครื่องมือวัดสมบัติทางเคมี(Fourier transform infrared spectroscopy)
- เครื่องมือวัดสมบัติทางแสง(UV-Vis spectrophotometer)

3.4 การเตรียมฐานรองกระจกโบโรซิลิเกตสำหรับใช้ในการปลูกฟิล์ม

1. เตรียมกระจกให้มีขนาดเหมาะสม
2. ล้างด้วยน้ำยาล้างคราบไขมัน และล้างด้วยน้ำสะอาด ควระระมัดระวังคราบไขมันจากมือ
3. ล้างด้วยน้ำDI 10 นาทีด้วยเครื่องอัลตราโซนิก
4. ล้างด้วยอะซิโตน 10 นาทีด้วยเครื่องอัลตราโซนิก
5. ล้างด้วย ไอโซโพรพานอล 10 นาทีด้วยเครื่องอัลตราโซนิก
6. อบให้แห้งด้วยเตาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส 20 นาที



(ก)

(ข)



(ค)

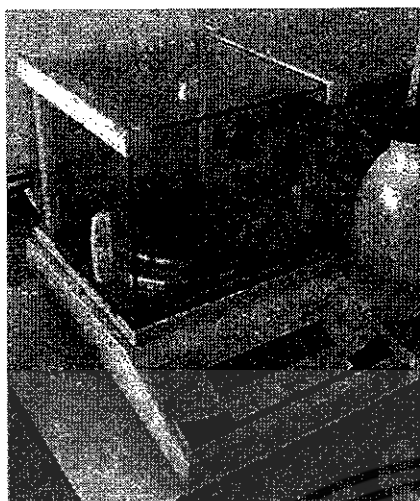
(ง)



(จ)

รูปที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย (ก) Zinc acetate dehydrate (ข) Indium(III) acetate (ค) Gallium (III) nitrate hydrate (ง) Absolute ethanol และ (จ) Diethanolamine

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



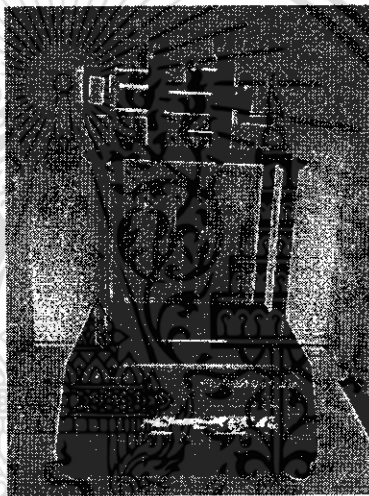
(ก)



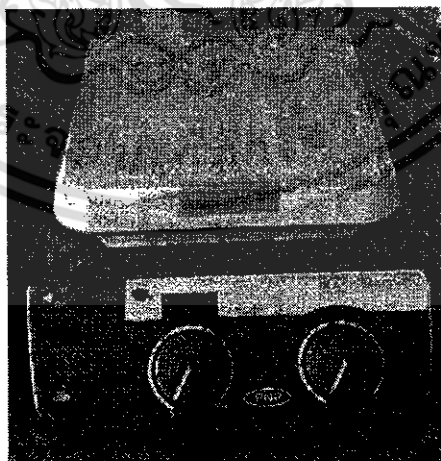
(ข)



(ค)



(ง)



(จ)

รูปที่ 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย (ก) เครื่องซัง (ข) เครื่องอัลตราโซนิก (ค) เตาเผาความร้อนสูง (ง) เครื่องจุ่มเคลือบ และ (จ) เครื่องปั่นกวน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5 การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์(ZnO)โดยวิธีการจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบ

1. ละลาย Zinc acetate dehydrate ความเข้มข้น 0.2M ลงใน Absolute ethanol 80 ml และ Diethanolamine 5 ml
2. ปั่นกวนที่อุณหภูมิ 75°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. ทิ้งไว้ ณ อุณหภูมิห้อง 24 ชั่วโมง จะได้สารละลายโซลเจลสำหรับการเตรียมฟิล์มบาง
4. นำสารละลายโซลเจลที่ได้ไปใช้ในกระบวนการปลูกฟิล์มโดยวิธีการจุ่มเคลือบที่ความเร็ว 60 มิลลิเมตร ต่อนาที
5. อบให้แห้งที่เงื่อนไขอุณหภูมิต่างๆ 80, 100, 150, 200 และ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วทำตามข้อ 4. อีก 10 รอบ
6. อบให้แห้งที่เงื่อนไขอุณหภูมินั้นๆ เป็นเวลา 10 นาที
7. นำไปแอนนัลด้วยเตาเผาความร้อนสูงที่อุณหภูมิ 500°C ในบรรยากาศปกติ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์

3.6 การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์(ZnO)โดยวิธีการจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการอบด้วย UV-Ozone

1. ละลาย Zinc acetate dehydrate ความเข้มข้น 0.4M ลงใน Absolute ethanol 80 ml และ Diethanolamine 5 ml
2. ปั่นกวนที่อุณหภูมิ 75°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. ทิ้งไว้ ณ อุณหภูมิห้อง 24 ชั่วโมง จะได้สารละลายโซลเจลสำหรับการเตรียมฟิล์มบาง
4. นำสารละลายโซลเจลที่ได้ไปใช้ในกระบวนการปลูกฟิล์มโดยวิธีการจุ่มเคลือบที่ความเร็ว 60 มิลลิเมตร ต่อนาที
5. อบให้แห้งที่เงื่อนไขอุณหภูมิต่างๆ 260 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วทำตามข้อ 4. อีก 10 รอบ
6. อบให้แห้งที่เงื่อนไขอุณหภูมินั้นๆ เป็นเวลา 10 นาที
7. นำไปอบด้วยยูวีโอโซนในบรรยากาศปกติ เป็นเวลา 0 – 20 นาที จะได้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์

3.7 การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียม(GZO)โดยวิธีการจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ

1. ละลาย Zinc acetate dehydrate ความเข้มข้น 0.2M ลงใน Absolute ethanol 80 ml และ Diethanolamine 5 ml
2. ผสม Gallium(III) nitrate hydrate ความเข้มข้น 0.2M แบ่งเป็นความเข้มข้นจาก 0 -5%at ลงตามลำดับ และปั่นกวนที่อุณหภูมิ 75°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. ทิ้งไว้ ณ อุณหภูมิห้อง 24 ชั่วโมง จะได้สารละลายโซลเจลสำหรับการเตรียมฟิล์มบาง
4. นำสารละลายโซลเจลที่ได้ไปใช้ในกระบวนการปลูกฟิล์มโดยวิธีการจุ่มเคลือบที่ความเร็ว 60 มิลลิเมตรต่อนาที
5. อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วทำตามข้อ 4. อีก 10 รอบ
6. อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที
7. นำไปแอนนัลด้วยเตาเผาความร้อนสูงที่อุณหภูมิ 500°C ในบรรยากาศปกติ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียม

3.8 การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียม(IZO)โดยวิธีการจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ

1. ละลาย Zinc acetate dehydrate ความเข้มข้น 0.2M ลงใน Absolute ethanol 80 ml และ Diethanolamine 5 ml
2. ผสม Indium(III) acetate ความเข้มข้น 0.2M แบ่งเป็นความเข้มข้นจาก 0 -5%at ลงตามลำดับ และปั่นกวนที่อุณหภูมิ 75°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. ทิ้งไว้ ณ อุณหภูมิห้อง 24 ชั่วโมง จะได้สารละลายโซลเจลสำหรับการเตรียมฟิล์มบาง
4. นำสารละลายโซลเจลที่ได้ไปใช้ในกระบวนการปลูกฟิล์มโดยวิธีการจุ่มเคลือบที่ความเร็ว 60 มิลลิเมตรต่อนาที
5. อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วทำตามข้อ 4. อีก 10 รอบ
6. อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที
7. นำไปแอนนัลด้วยเตาเผาความร้อนสูงที่อุณหภูมิ 500°C ในบรรยากาศปกติ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียม

บทที่ 4

ผลการดำเนินงานวิจัย

4.1 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยวิธีจุ่มเคลือบ

4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction : XRD)

รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO เตรียมโดยวิธีการโซล-เจลแบบจุ่มเคลือบ บนฐานรองกระจก ที่อุณหภูมิอบต่างๆ ได้แก่ 80°C 100°C 150°C 200°C และ 250°C แอนนีลในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 500°C เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางปรากฏจุดยอดเด่น 6 จุด ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (100), (002), (101), (102), (110), (103) ในโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ตไซต์ อันเป็นลักษณะเด่นของโครงสร้างผลึก ZnO พบว่าการเตรียมด้วยอุณหภูมิต่างกันนั้นให้ผลลัพธ์ที่แตกต่างกัน โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า 250°C นั้นให้ลักษณะสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ค่อนข้างคล้ายกันและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจาก 80°C เป็น 100°C และอุณหภูมิที่สูงขึ้นไป ก็ยังส่งผลกระทบต่อฟิล์มบางไม่มากนัก โดยสังเกตได้จากลักษณะสัญญาณที่เปลี่ยนแปลงไม่ชัดเจน แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 250°C พบว่าสัญญาณของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีการเปลี่ยนแปลงที่สังเกตได้อย่างชัดเจน กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิอบเพิ่มขึ้น อาจทำให้เกิดการสลายตัวของสารละลายและสารประกอบตั้งต้นบางส่วนซึ่งเป็นผลทำให้เมื่อนำเข้าสู่กระบวนการแอนนีลจะทำให้สารละลายและสารประกอบเหล่านี้จะถูกกำจัดออกไปได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้กลไกดังกล่าวอาจทำให้เกิดชั้นก่อกผลึกขึ้นสำหรับการเคลือบชั้นต่อไป ในกรณีที่ในการเตรียมมีการเคลือบฟิล์มบางหลายชั้นในกระบวนการ อันจะส่งผลกระทบต่อความเข้มของสัญญาณ โดยจะเพิ่มขึ้นเมื่ออบในอุณหภูมิที่เหมาะสม[18] อุณหภูมิอบในการสังเคราะห์ฟิล์มบางที่เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นถึงความเป็นผลึกของ ZnO ที่ดีขึ้น จึงพอสรุปได้ว่าอุณหภูมิอบระหว่างการสังเคราะห์ฟิล์มบางจะส่งผลกระทบต่อความเป็นผลึกและขนาดโครงสร้างผลึกของ ZnO ที่เตรียมได้โดยกระบวนการดังกล่าว เมื่อคำนวณหาค่าเฉลี่ยของขนาดผลึกตามสมการของเชอเรอร์ (Scherrer's equation) ดังแสดงด้านล่าง [19]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

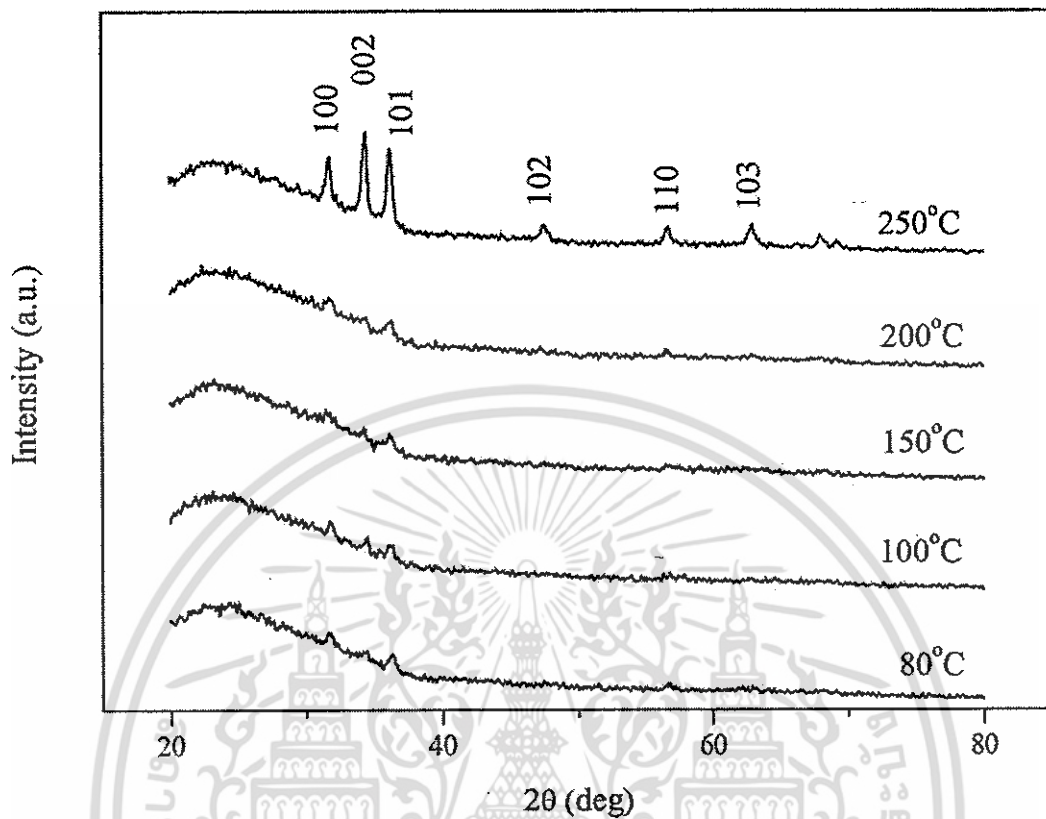
เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ซึ่งมีแหล่งกำเนิดจาก Cu K α ($\lambda=0.15405$ nm)

β คือ FWHM ในหน่วย radian และ

θ คือ มุมในการเลี้ยวเบนของจุดยอด

ขนาดของผลึกเฉลี่ยมีการเพิ่มขึ้นจาก 4 นาโนเมตร ถึง 17 นาโนซึ่งสามารถอธิบายได้จากกลไก

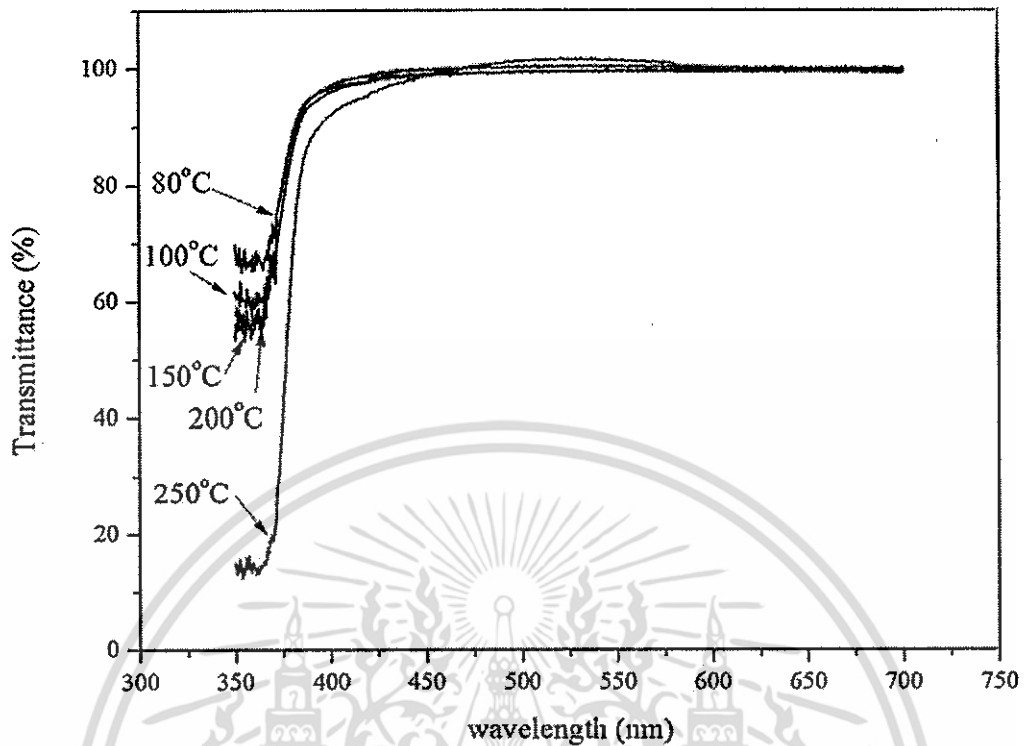
เอกสารดังกล่าวไว้ข้างต้นอันไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO ที่อุณหภูมิอบต่างๆ

4.1.2 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค UV-Vis Spectroscopy

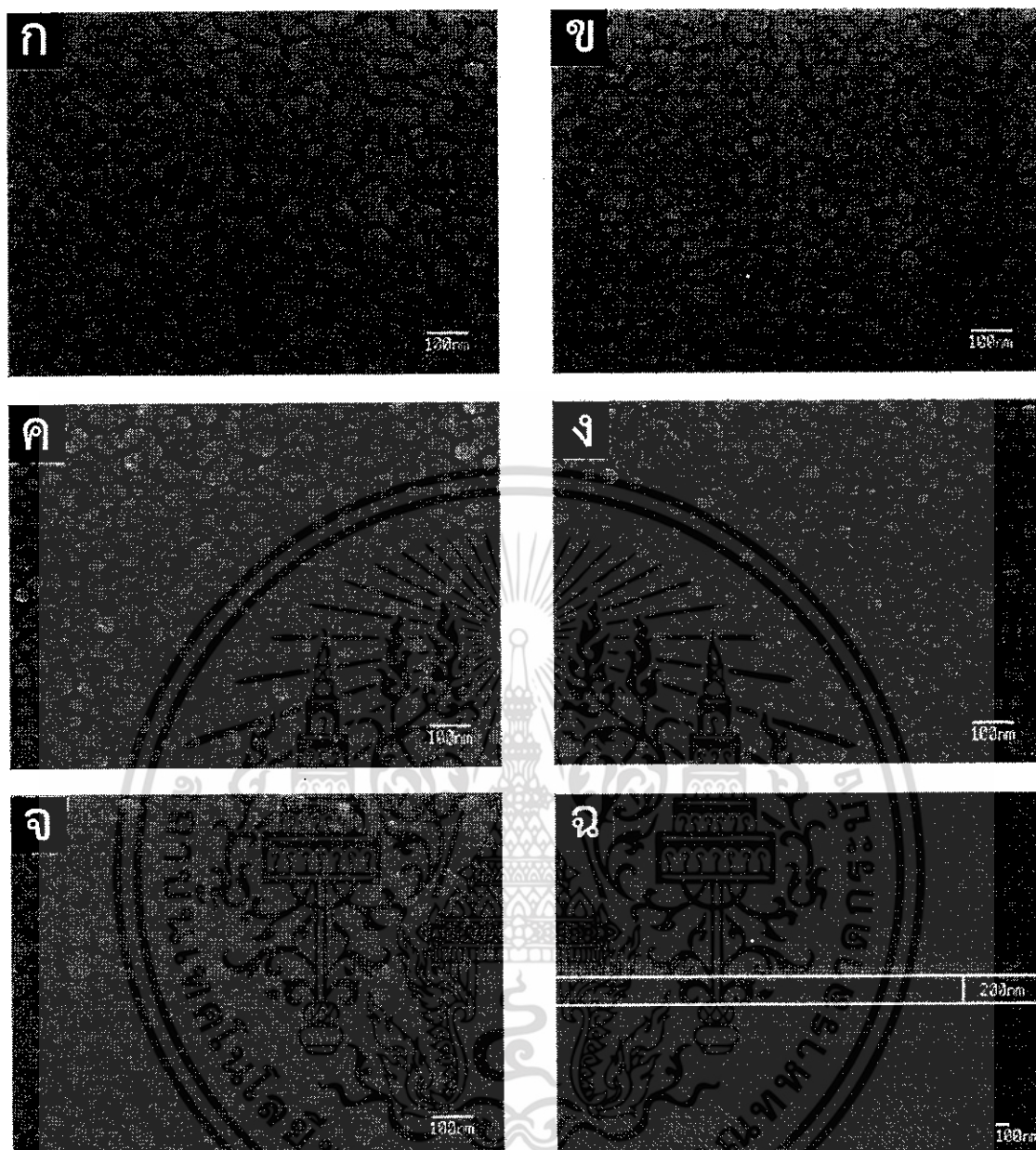
รูปแบบการทะลุผ่านของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO เตรียมโดยวิธีการโซล-เจลแบบจุ่มเคลือบ บนฐานรองกระจก ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แก่ 80°C 100°C 150°C 200°C และ 250°C แอนนีสในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ในช่วงความยาวคลื่น 350-700 นาโนเมตร แสดงในรูปที่ 4.2 ผลของความสัมพันธ์ของการทะลุผ่านของแสง พบว่าอุณหภูมิต่างๆ มีผลต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง ZnO โดยฟิล์มบาง ZnO ที่ได้มีความโปร่งใสสูงแต่จะแตกต่างกันในบริเวณขอบเขตการดูดกลืน ซึ่งพบว่าที่ อุณหภูมิอบ 250°C มีความโปร่งใสสูง และมีขอบเขตการดูดกลืนที่ชัดเจนอีกด้วย ขอบเขตการดูดกลืนดังกล่าวอาจบ่งชี้ถึงความสมบูรณ์ของการก่อตัวของผลึก ZnO เนื่องจากโดยธรรมชาตินั้น ZnO จะมีการดูดกลืนแสงในช่วงประมาณ 375 นาโนเมตรลงไป ดังนั้น ยิ่งหากขอบเขตการดูดกลืนชัดเจนก็จะบ่งชี้ถึงความสมบูรณ์ของผลึกของ ZnO ที่ดี นอกจากนี้ลักษณะการส่งผ่านทางแสงที่เกิดขึ้นอาจเกิดจากอิทธิพลของการก่อตัวเป็นผลึกของ ZnO โดยเมื่อเม็ดผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น ความขรุขระของพื้นผิว (surface roughness) ก็จะมากขึ้น ส่งผลให้การส่งผ่านของแสงลดลงอันเนื่องมาจากพื้นผิวที่ขรุขระสะท้อนและกระเจิงแสงที่ตกกระทบบนผิวหน้าของฟิล์มซึ่งสอดคล้องกันกับผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [19,20]



รูปที่ 4.2 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของฟิล์มบางโปรงใส ZnO ที่อุณหภูมิอบต่างๆ

4.1.3 ผลการวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM: Field emission scanning electron microscope)

จากภาพถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์มบางซึ่งคือออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิการอบต่างๆ ได้แก่ 80°C 100°C 150°C 200°C และ 250°C ตามที่ปรากฏในรูปที่ 4.3 สามารถสังเกตเห็นผลึกเรียงตัวอย่างหนาแน่นและมีลักษณะเป็นพหุผลึกตามธรรมชาติ ความหนาของฟิล์มบางสามารถประมาณค่าได้ 200 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 250°C จะพบว่าขนาดของผลึกเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดจนซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิควัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่บ่งบอกว่าขนาดของผลึกมีแนวโน้มที่จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอบที่เหมาะสม



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิการอบต่างๆ ได้แก่ (ก) 80°C (ข) 100°C (ค) 150°C (ง) 200°C (จ) 250°C และ (ฉ) ภาคตัดขวางของฟิล์ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

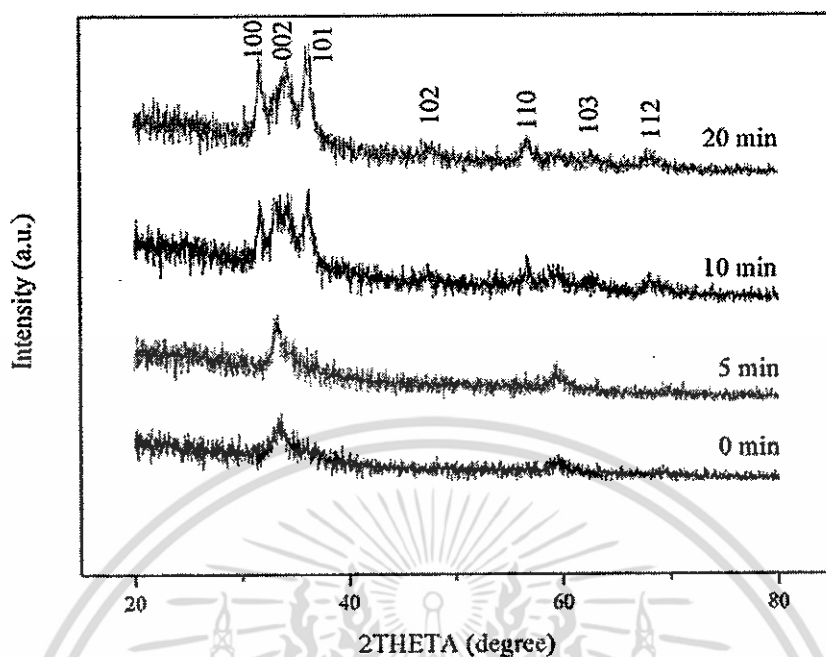
4.2 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มซิงค์บางออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยวิธีจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนเวลาในการอบด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตและโอโซน (อบยูวี-โอโซน)

4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)

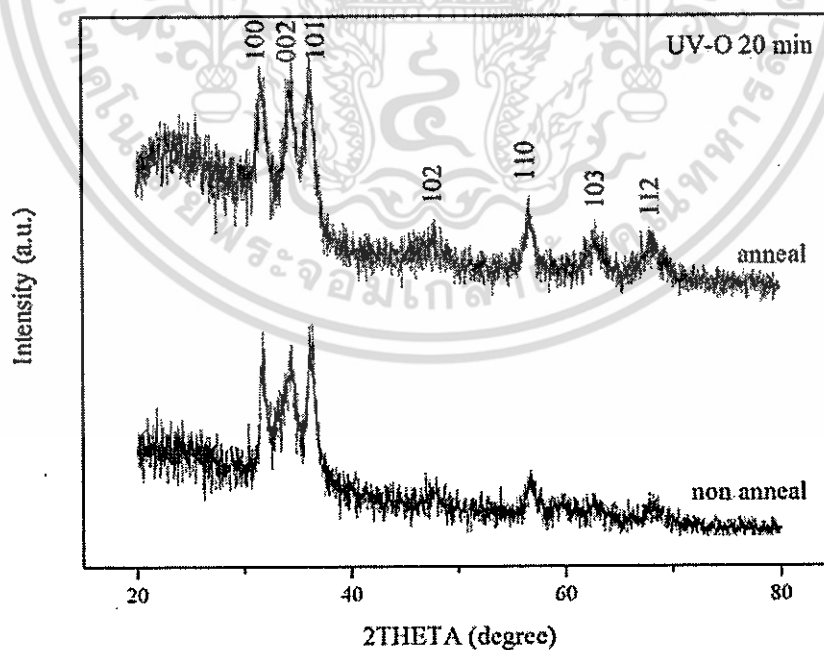
รูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO เตรียมโดยวิธีการโซล-เจลแบบจุ่มเคลือบ บนฐานรองกระจก ที่อุณหภูมิอบ 250°C และเตรียมฟิล์มบางด้วยการอบยูวี-โอโซน ที่เวลา 0, 5, 10 และ 20 นาที โดยไม่มีการแอนนัล เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางปรากฏจุดยอดเด่น 6 จุด ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (100), (002), (101), (102), (110), (103) ในโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล เวอร์ตไซต์ อันเป็นลักษณะเด่นของโครงสร้างผลึก ZnO (JCPDS 36-1451) พบว่าการเตรียมฟิล์มบางด้วยการอบยูวี-โอโซน ที่เวลาแตกต่างกันนั้นให้ผลลัพธ์ที่แตกต่างกัน โดยการเตรียมที่ใช้เวลาในการอบยูวี-โอโซนน้อยจะมีผลทำให้จุดยอดเด่นหลักทั้ง 3 ค่าได้แก่ที่ระนาบ (100), (002), และ (101) ไม่ปรากฏชัดเจนนัก แต่เมื่อเพิ่มเวลามากขึ้นจุดยอดเด่นหลักดังกล่าวกลับปรากฏชัดและสูงขึ้นมากอย่างสังเกตได้ ซึ่งอาจจะกล่าวได้ว่าเมื่อเพิ่มเวลามากขึ้นความเป็นผลึกของฟิล์มบางก็จะได้รับการปรับปรุงให้ดีขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ได้รับการแอนนัลดังแสดงในรูปที่ 4.5 พบว่ามีความใกล้เคียงกันมาก จึงพอสรุปได้ว่าการอบยูวี-โอโซนระหว่างการสังเคราะห์ฟิล์มบางจะส่งผลกระทบต่อความเป็นผลึกและขนาดโครงสร้างผลึกของ ZnO ที่เตรียมได้โดยกระบวนการดังกล่าว การเพิ่มขึ้นของการก่อตัวเป็นผลึกอาจมีสาเหตุมาจากผลของการเสื่อมสภาพของสารประกอบออกแกนิคส์บริเวณผิวหน้าของฟิล์มบางซึ่งช่วยให้การก่อตัวเป็นผลึกซิงค์ออกไซด์มีประสิทธิภาพดีขึ้น [21,22] นอกจากนี้อาจเกิดจากกลไกอื่นๆเช่น ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการสลายตัวทางความร้อน (the hydrolysis and thermal decomposition) ของสารตั้งต้นซิงค์อะซิเตตระหว่างกระบวนการอบ [23]

4.2.2 การวิเคราะห์พื้นผิวของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscopy

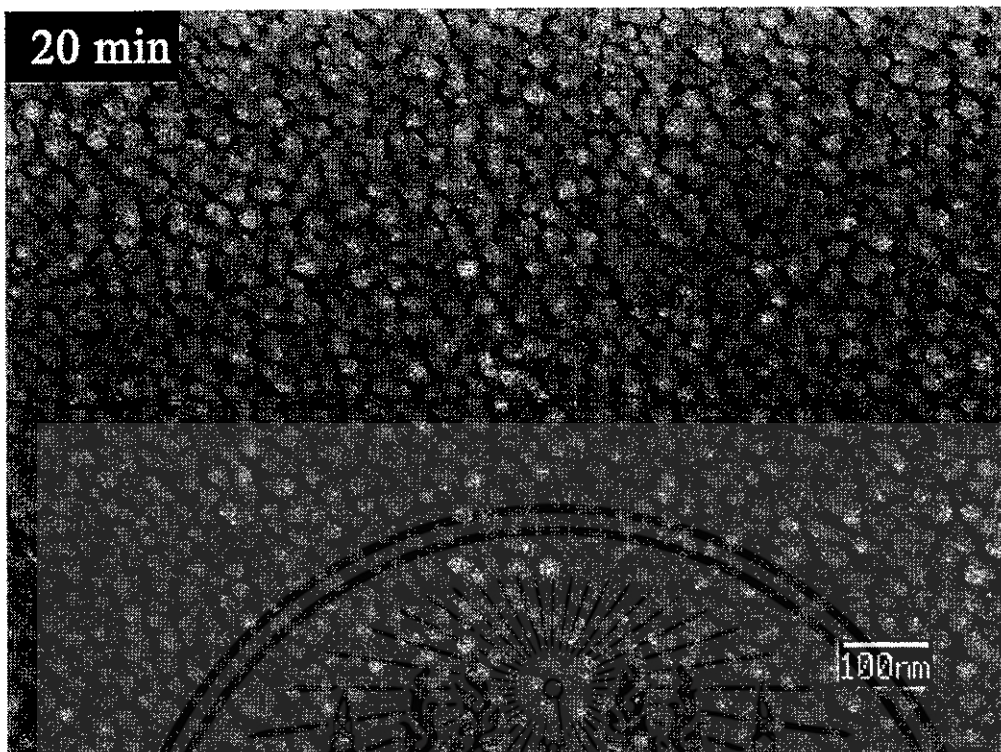
รูปที่ 4.6 (ก) แสดงลักษณะทางพื้นผิวของของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO เตรียมโดยวิธีการโซล-เจลแบบจุ่มเคลือบ บนฐานรองกระจก ที่อุณหภูมิอบ 250°C และอบด้วยยูวี-โอโซน 20 นาทีโดยไม่มีการแอนนัล พบว่ามีเม็ดผลึกกระจายอยู่ทั่วทั้งพื้นผิวสม่ำเสมอซึ่งเป็นผลมาจากการเตรียมฟิล์มบางด้วยกระบวนการดังกล่าว ภาคตัดขวางของฟิล์มบางในรูปที่ 4.6 (ข) แสดงความหนาของฟิล์มบางซึ่งประมาณได้ 150 นาโนเมตร



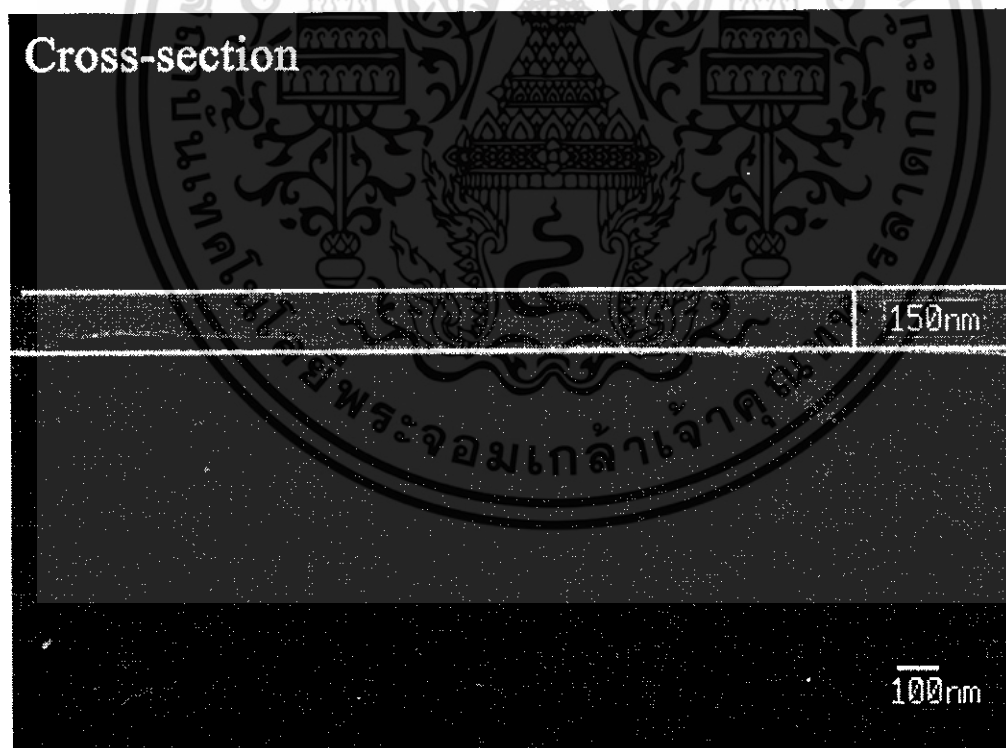
รูปที่ 4.4 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโปร่งใสซิงค์ออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนเวลาในการอบ UV-Ozone



รูปที่ 4.5 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO ที่เวลาในการอบอยู่-ไอโชน 20 นาทีเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่แอนนัลในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.6 การวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO ที่เวลาในการอบยูวี-โอโซนต่างๆ(ก) และภาคตัดขวางของฟิล์มบาง(ข)

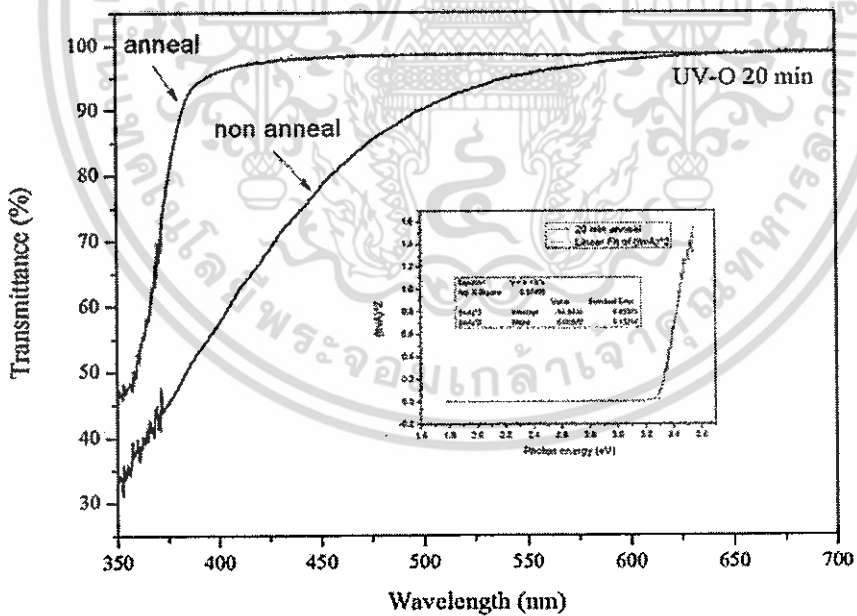
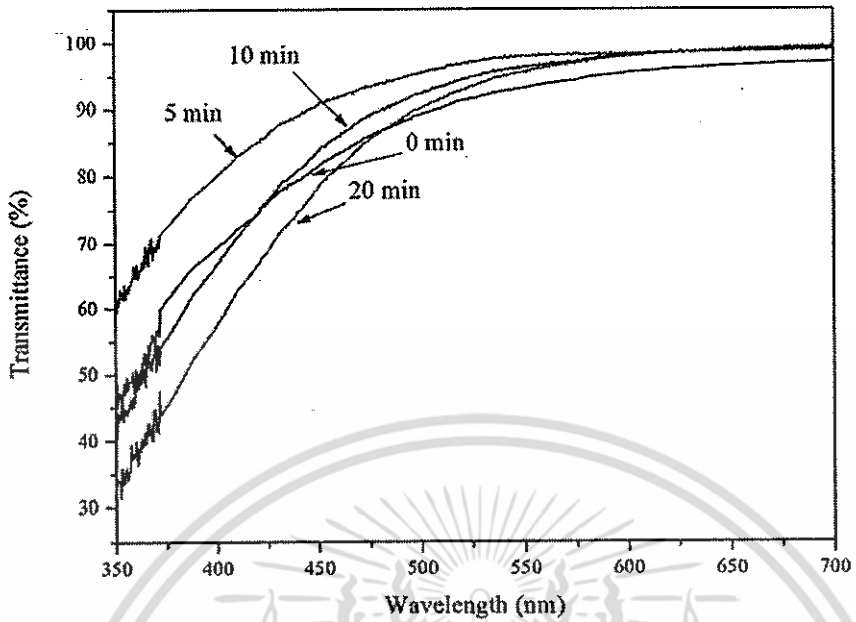
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค UV-Vis Spectroscopy

รูปที่ 4.7 (ก) แสดงรูปแบบการทะลุผ่านของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO เตรียมโดยวิธีการโซล-เจลแบบจุ่มเคลือบ บนฐานรองกระจก ที่อุณหภูมิอบ 250°C และอบด้วยยูวี-โอโซน 20 นาทีโดยไม่มีแก๊สแอนนีส ที่ช่วงความยาวคลื่น 350 - 700 นาโนเมตร ผลของความสัมพันธ์ของการทะลุผ่านของแสง พบว่าการอบด้วยยูวี-โอโซนมีผลต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง ZnO โดยฟิล์มบาง ZnO ที่ได้มีความโปร่งใสเฉลี่ยสูง แต่จะแตกต่างกันในบริเวณขอบเขตการดูดกลืน ซึ่งพบว่าที่เวลาในการอบนาน 20 นาที นอกจากจะมีความโปร่งใสสูงแล้ว ยังมีขอบเขตการดูดกลืนที่สูงอีกด้วยถึงแม้จะไม่เทียบเท่ากับในกรณีที่มีการแอนนีสก็ตามดังแสดงในรูปที่ 4.7 (ข) อิทธิพลของการอบด้วยยูวี-โอโซนต่อการทะลุผ่านของแสงอาจเกิดจากผลของการเสื่อมสภาพของสารประกอบอินทรีย์บริเวณผิวหน้าของฟิล์มบาง ซึ่งนำไปสู่กลไกการก่อตัวเป็นผลึกซิงค์ออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพดีขึ้นตามเวลาที่อบแสงยูวี-โอโซน [21,22]

4.2.4 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared

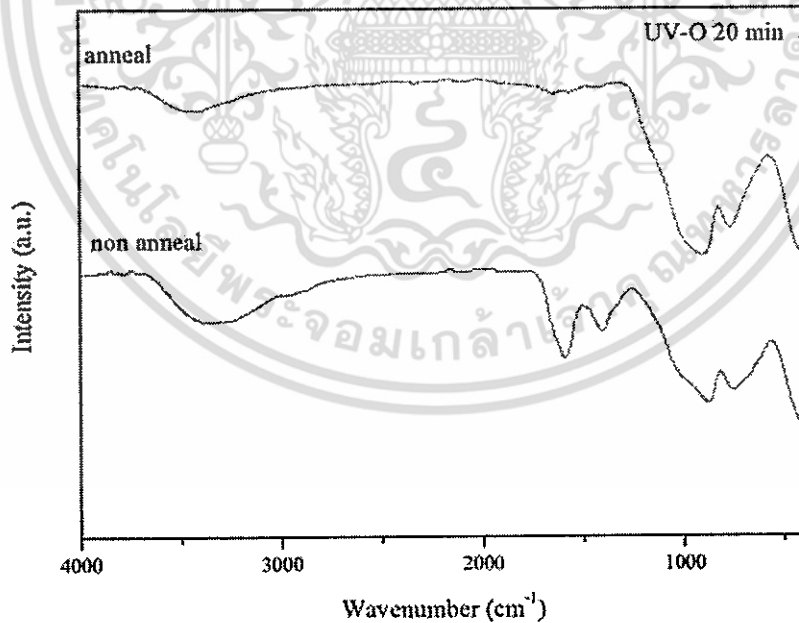
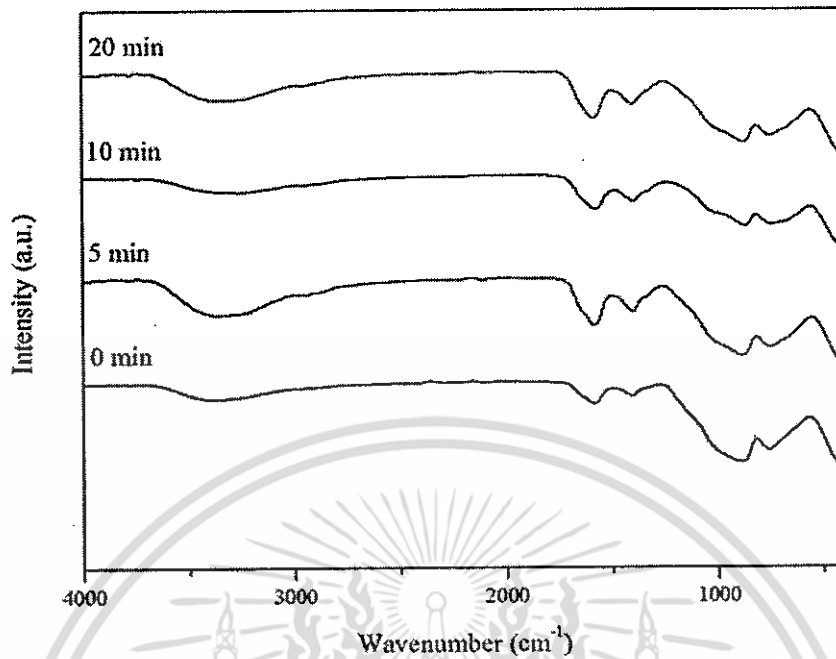
รูปที่ 4.8 (ก) แสดงรูปแบบฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO เตรียมโดยวิธีการโซล-เจลแบบจุ่มเคลือบ บนฐานรองกระจก ที่อุณหภูมิอบ 250°C และอบด้วยยูวี-โอโซน 20 นาทีโดยไม่มีแก๊สแอนนีส ที่ช่วงเลขคลื่น 400 - 4000 ต่อเซนติเมตร ผลของความสัมพันธ์ของรูปแบบฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดพบว่ามีพันธะของ Zn-O ซึ่งแสดงการมีอยู่ของ ZnO [24,25] นอกจากนี้การอบด้วยยูวี-โอโซนมีผลต่อพันธะของหมู่ OH ซึ่งแสดงการมีอยู่ของน้ำและความชื้นโดยจุดยอดเด่นในการดูดกลืนจะลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการอบ อันหมายความว่าน้ำหรือความชื้นซึ่งเป็นสารปนเปื้อนได้ถูกกำจัดออกไปแม้จะด้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการแอนนีสก็ตาม [25] ดังแสดงการเปรียบเทียบในรูปที่ 4.8 (ข)



(ก)

รูปที่ 4.7 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของฟิล์มบางโปรงใส ZnO ที่เวลาในการอบยูวี-โอโซนต่างๆ (ก) และเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่แอนนีสในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (ข)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ข)

รูปที่ 4.8 การวิเคราะห์ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีของฟิล์มบางโปร่งใส ZnO ที่เวลาในการอบยูวี-โอโซนต่างๆ(ก) และเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่แอนนีสในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิเอกศา 500 องศาเซลเซียส(ข) สำหรับการใช้นำไปใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

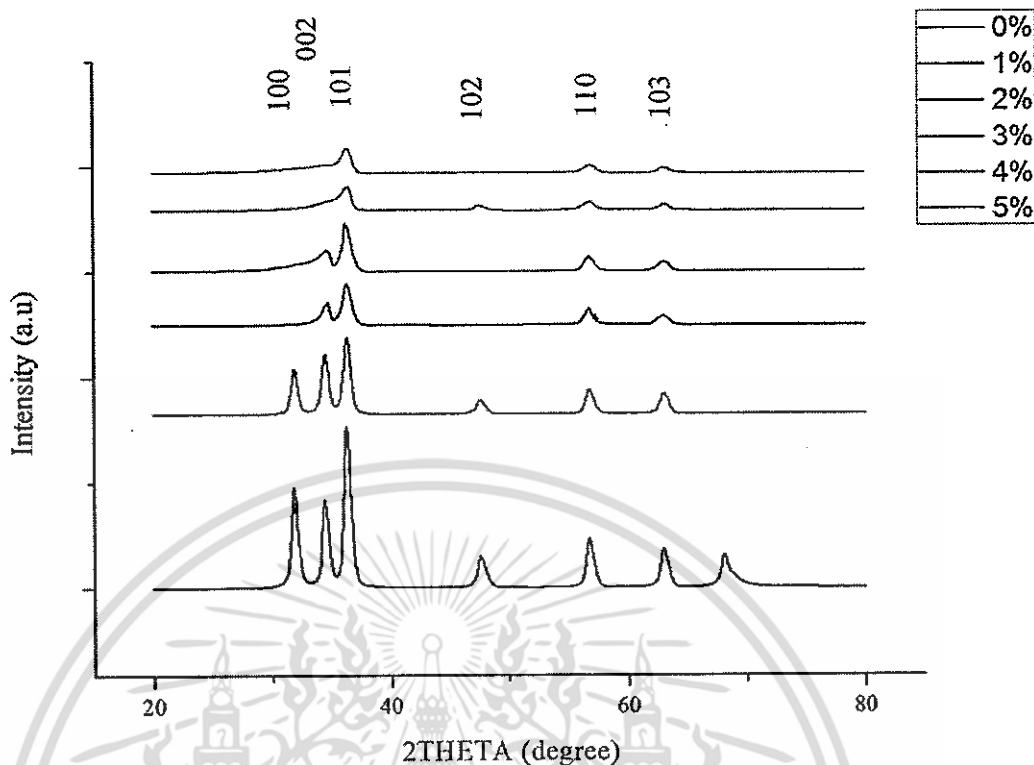
4.3 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียมและเตรียมได้ด้วยวิธีจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือและอุณหภูมิในการเผา

4.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

จากการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบางแกลเลียมซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นในการเจือที่ 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, และ 5% ดังแสดงในรูปที่ 4.9 ปรากฏจุดยอด 6 จุดในบางเงื่อนไข เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง พบว่าสอดคล้องกับระนาบเลี้ยวเบน (100), (002), (101), (102), (110), และ (103) แสดงว่าฟิล์มบางมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล เวอร์ตไซต์ อันเป็นลักษณะเด่นของโครงสร้างผลึกซิงค์ออกไซด์ [CPDS: 36-1451] โดยมีจุดยอดหลักคือระนาบเลี้ยวเบน (100), (002), และ (101) ที่สังเกตเห็นได้อย่างชัดเจน เมื่อเพิ่มความเข้มข้นในการเจือแกลเลียม พบว่าระนาบเลี้ยวเบนหลักลดลงอย่างเห็นได้ชัดโดยสังเกตจากช่วงความยาวบริเวณกึ่งกลางจากยอด (FWHM) ที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของสารเจือ อันแสดงว่ามีผลทำให้ความเป็นผลึกของฟิล์มบางลดลง กล่าวคือ ขนาดของผลึกมีแนวโน้มที่จะมีขนาดเล็กลงนั่นเอง การลดลงของขนาดผลึกในฟิล์มบางนั้นอาจอธิบายได้ว่ามีสาเหตุมาจากความเครียด (Stress) ที่ปรากฏในโครงผลึกอันเกิดจากขนาดที่แตกต่างกันของไอออนระหว่างซิงค์และสารเจือ เมื่อเจือสาร อะตอมของสารเจือจะเข้าไปรวมภายในโครงผลึกของ ZnO โดยแทรกเข้าไปแทนที่ไอออนของ Zn ซึ่งเป็นไอออนเจ้าบ้าน ขนาดรัศมีไอออนของ Zn^{2+} , Ga^{3+} คือ 0.74 และ 0.62 อังสตรอมตามลำดับ ขนาดรัศมีไอออนที่น้อยกว่านั้นทำให้ง่ายต่อการแทรกเข้าไปแทนที่ไอออนเจ้าบ้านซึ่งมีรัศมีมากกว่า แต่ขณะเดียวกันก็จะไปเหนี่ยวนำให้บิดเบือนโครงผลึกของ ZnO และทำให้เกิดความเครียดในโครงผลึก [26]

4.3.2 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscopy

จากภาพถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์มบางแกลเลียมซิงค์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ ตามที่ปรากฏในรูปที่ 4.10 และ 4.11 สามารถสังเกตเห็นผลึกเรียงตัวอย่างหนาแน่นและมีลักษณะโครงผลึกแบบโพสิทีฟตามธรรมชาติ ความหนาของฟิล์มบางสามารถประมาณค่าได้ 200 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือจะพบว่าขนาดของผลึกลดลงอย่างเห็นได้ชัดซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิควัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่บ่งบอกว่าขนาดของผลึกมีแนวโน้มที่จะมีขนาดเล็กลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

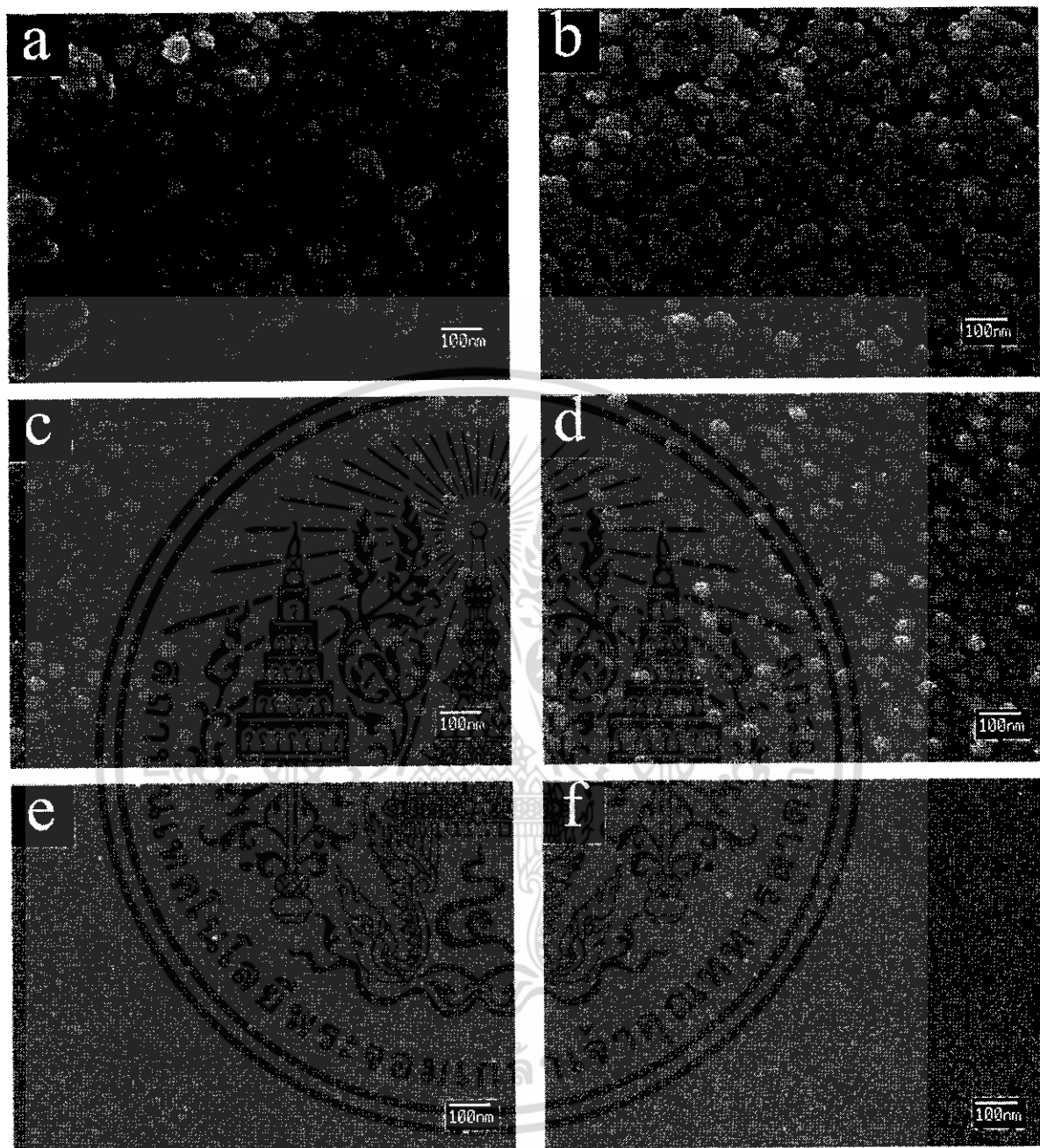


รูปที่ 4.9 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโปร่งใสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย แกลเลียมภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ

4.3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-Vis Spectroscopy

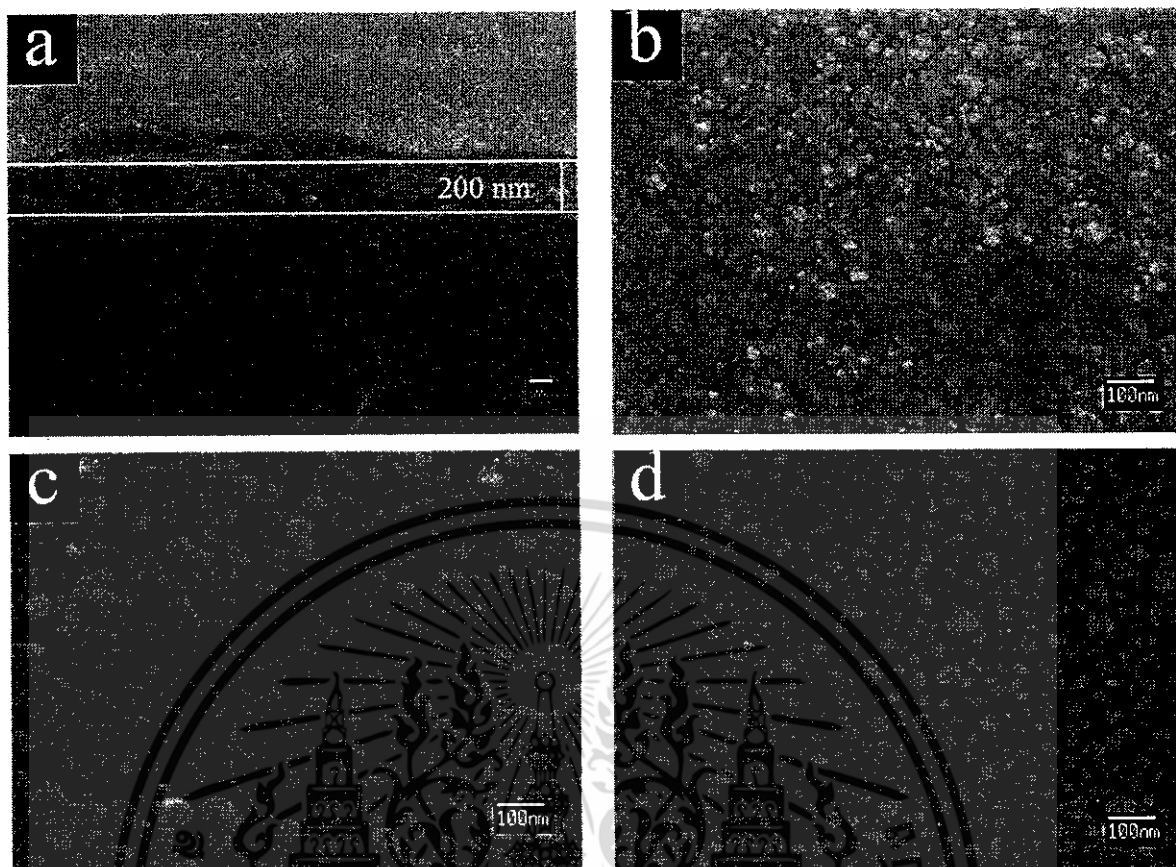
ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียมความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 0.5 at% 1 at% 1.5 at% 2 at% 2.5 at% 3 at% 4 at% และ 5 at% ที่เคลือบบนกระจกสไลด์ ซึ่งผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 300°C , 400°C และ 500°C ไปทำการวิเคราะห์ในโหมด Transmittance (%T) ที่ช่วงความยาวคลื่น 350 - 700 นาโนเมตร ผลของความสัมพันธ์ของการทะลุผ่านของแสงพบว่าฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียมมีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 350-380 นาโนเมตร และเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียมความเข้มข้นต่างๆ จะพบว่าฟิล์มบาง ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียมความเข้มข้น 1 at% มีการทะลุผ่านของแสงน้อยที่สุดในช่วงขอบเขตการดูดกลืน หมายความว่าฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียมความเข้มข้น 1 at% มีการก่อดัวเป็นฟิล์มได้ดี ทำให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงนี้ได้มากและแสดงขอบเขตการดูดกลืนที่ชัดเจน ดังที่แสดงในรูปดังต่อไปนี้ จากรูปที่ 4.12 พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียมเพิ่มมากขึ้น จะส่งผลให้ความโปร่งใสของฟิล์มบางเพิ่มมากขึ้นเช่นเดียวกัน เมื่ออนุมานหาแถบพลังงานโดยใช้โดยใช้วิธีการแบบ ทาว(Tauc's plot)[19] พบว่าฟิล์มบางโปร่งใสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียมมีแถบพลังงานทางแสง 3.21-3.28 eV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

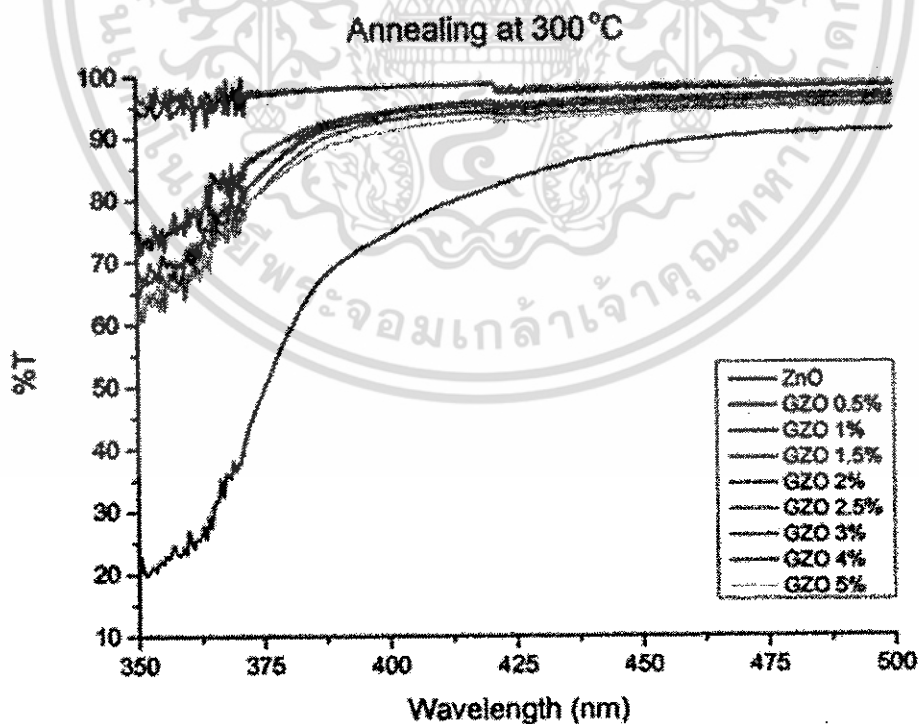
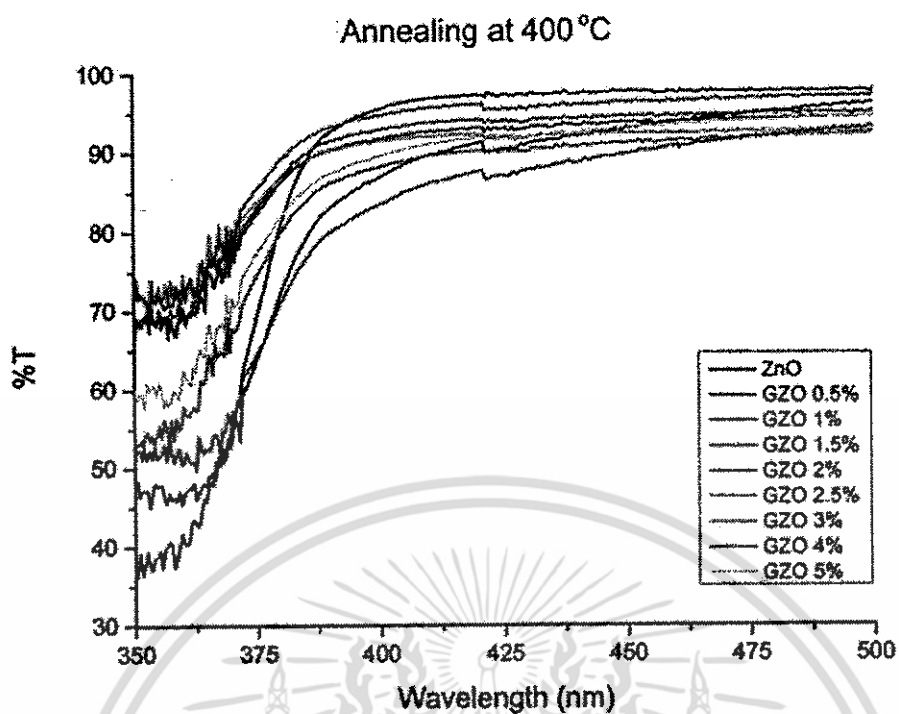


รูปที่ 4.10 ภาพการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค SEM ของฟิล์มบาง Ga-ZnO ที่เตรียมได้ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4% และ (f) 5%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

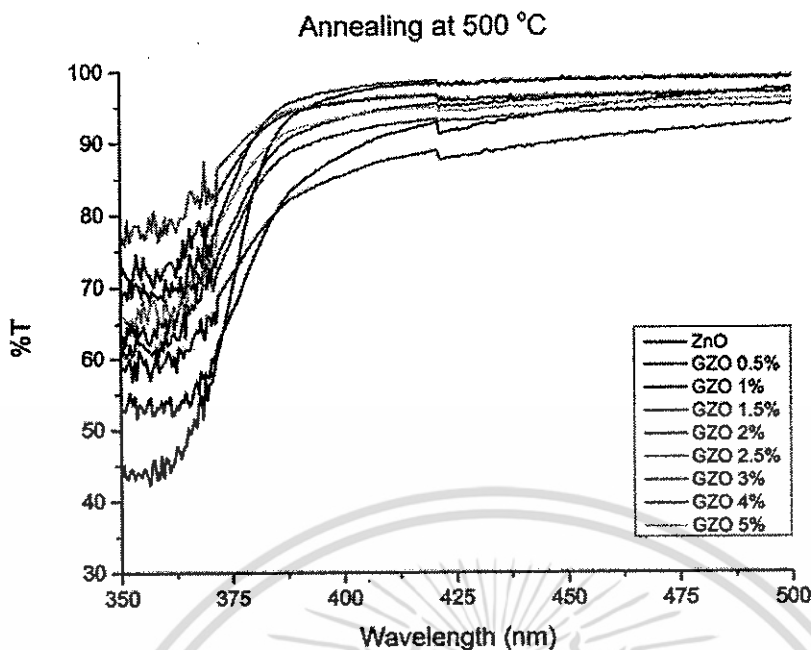


รูปที่ 4.11 ภาพการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค SEM ของฟิล์มบาง Ga-ZnO ที่เจือ 1% ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแอนนีส (a) ภาควัดขวางของฟิล์มบาง, (b) 300°C, (c) 400°C และ (d) 500°C



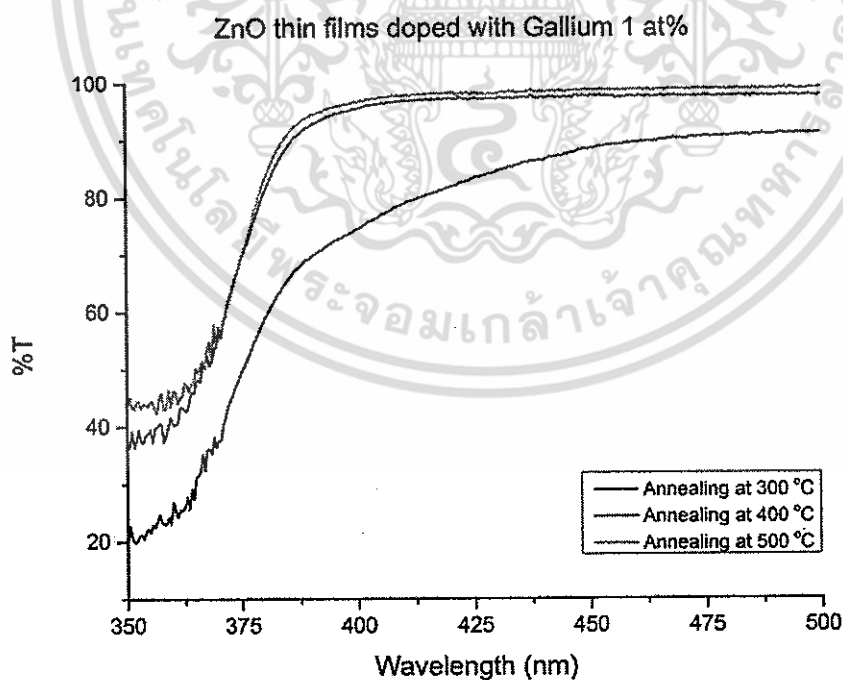
(ข)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



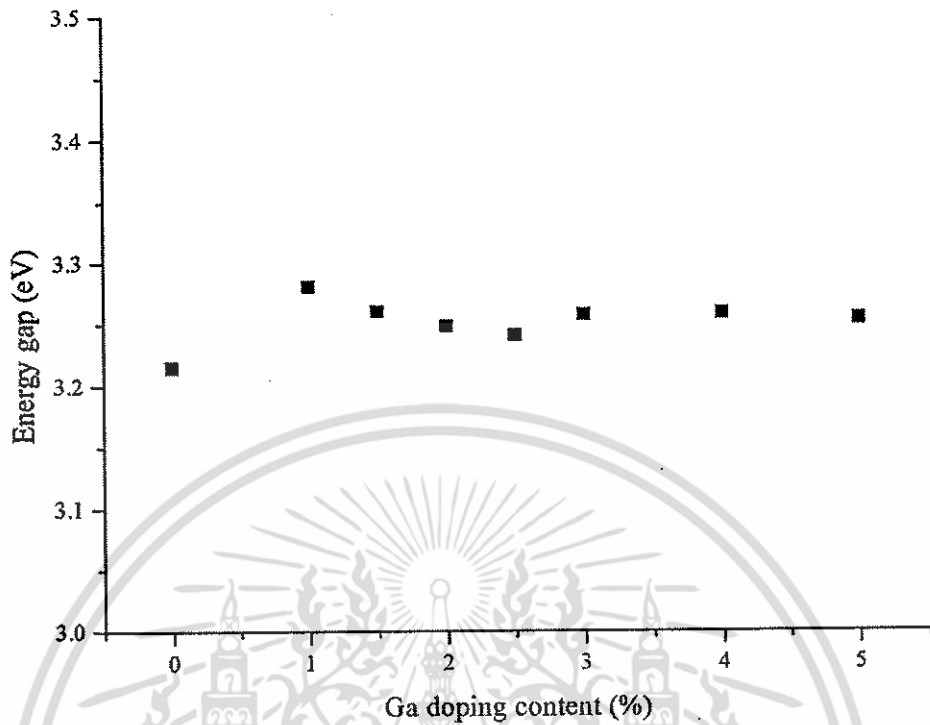
(ค)

รูปที่ 4.12 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกเลียมความเข้มข้นต่างๆ ซึ่งผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ (ก) 300 °C (ข) 400 °C และ (ค) 500 °C



รูปที่ 4.13 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกเลียมความเข้มข้น 1 at% ซึ่งผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

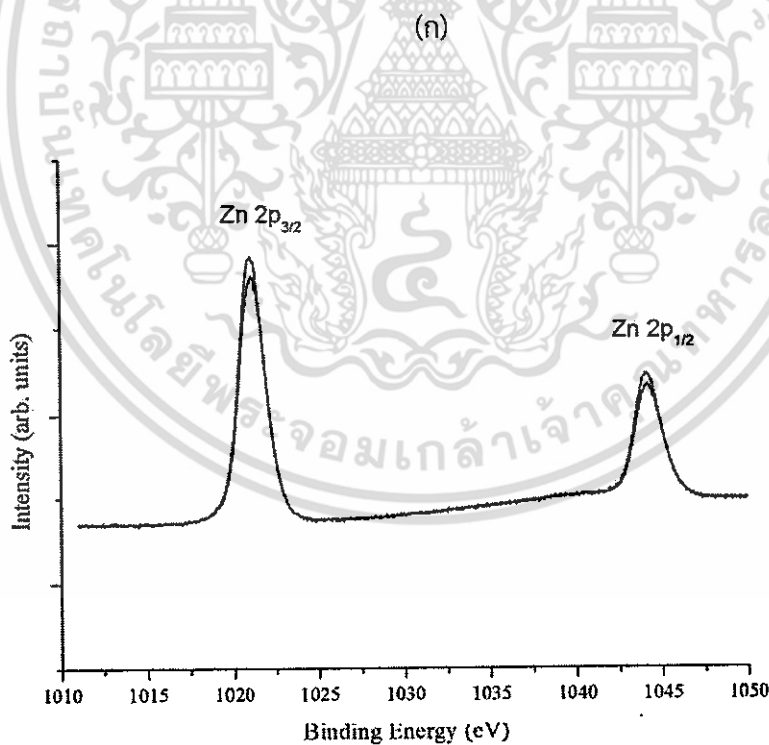
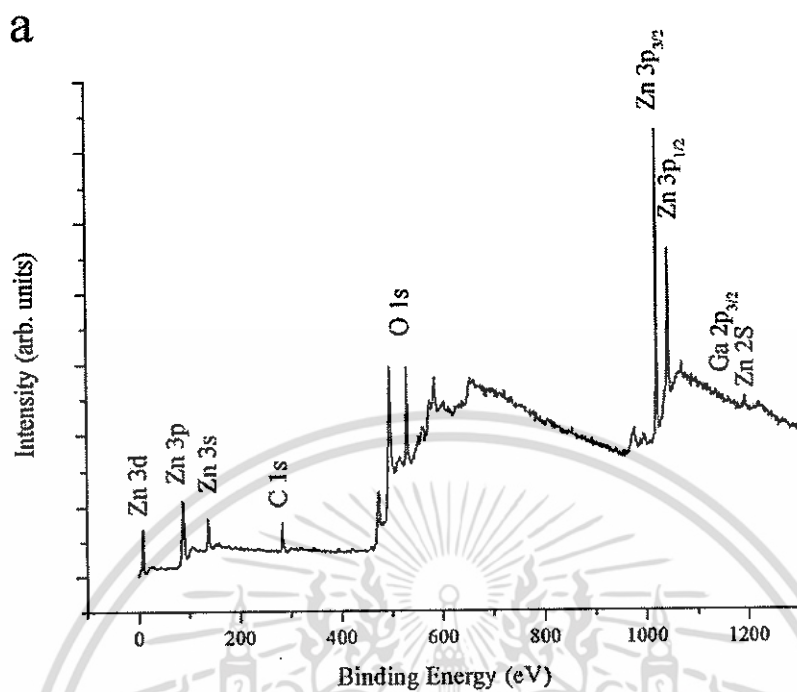
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 แถบพลังงานทางแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียมภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือต่าง

อิทธิพลของสารเจือต่อที่มีผลต่อแถบพลังงานทางแสงอาจมีสาเหตุจากการเสื่อมของการก่อผลึกและการลดลงของขนาดเกรนของฟิล์มบางอันเนื่องมาจากความเครียดในโครงผลึกดังที่ปรากฏในผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ขอบเกรนที่เพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากขนาดเกรนที่ลดลงแต่มีพื้นที่เท่าเดิมจึงเป็นกับดักอิเล็กตรอนและทำให้ความเข้มพาหะลดลง [27] แต่อย่างไรก็ตาม ผลการวิเคราะห์หิมะโน้มที่แถบพลังงานทางแสงของฟิล์มบางที่เจือด้วยอะลูมิเนียมและแกลเลียมเพิ่มมากขึ้น ไอออนของสารเจือซึ่งเป็นผู้ให้เข้าไปแทนที่ไอออนซิงค์ในโครงผลึกและเพิ่มอิเล็กตรอนอิสระทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของความเข้มพาหะ อิเล็กตรอนเหล่านี้จะเข้าไปอยู่ที่ด้านล่างของแถบคอนดักชันซึ่งทำให้แถบพลังงานต้องห้ามกว้างขึ้น ดังนั้น อิทธิพลของความเข้มพาหะซึ่งเกิดจากการเพิ่มปริมาณการเจือจึงมีผลมากกว่า กลไกดังกล่าวทราบกันดีในนามของปรากฏการณ์เบอส์ไตน์-มอส (Burstein-Moss effect)[19] นอกจากนี้แถบพลังงานทางแสงที่กว้างขึ้นยังอาจเกิดจากอิทธิพลของปรากฏการณ์ผลของขนาดควอนตัม (Quantum Size Effect, QZE) โดยโครงสร้างผลึกขนาดนาโนจะประพฤติตนคล้ายกับบ่อศักย์ เมื่อโครงสร้างผลึกมีขนาดเล็กลงอันเนื่องมาจากการเจือสาร บ่อศักย์เสมือนก็จะแคบลงส่งผลให้พลังงานมากขึ้นและทำให้แถบพลังงานทางแสงกว้างขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับขนาดโครงสร้างผลึกที่เล็กลงจากการวิเคราะห์ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์[28]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ข)

รูปที่ 4.15 แถบพลังงานยึดเหนี่ยวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียม(กและข)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีด้วยเทคนิคการวิเคราะห์พลังงานของโฟโตอิเล็กตรอน (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)

จากการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีด้วยเทคนิคการวิเคราะห์พลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนของฟิล์มบาง แกลเลียมซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีจุ่มเคลือบ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ ดังแสดงในรูปที่ 4.15 ปรากฏถึงการมีอยู่ของอิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานต่างๆซึ่งบ่งชี้ว่ามีธาตุนั้นๆเป็นส่วนประกอบของฟิล์มบางที่เตรียมได้ อันได้แก่ Zn, O และ Ga เป็นต้น[29]

4.4 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียมและเตรียมได้ด้วยวิธีจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นในการเจือ

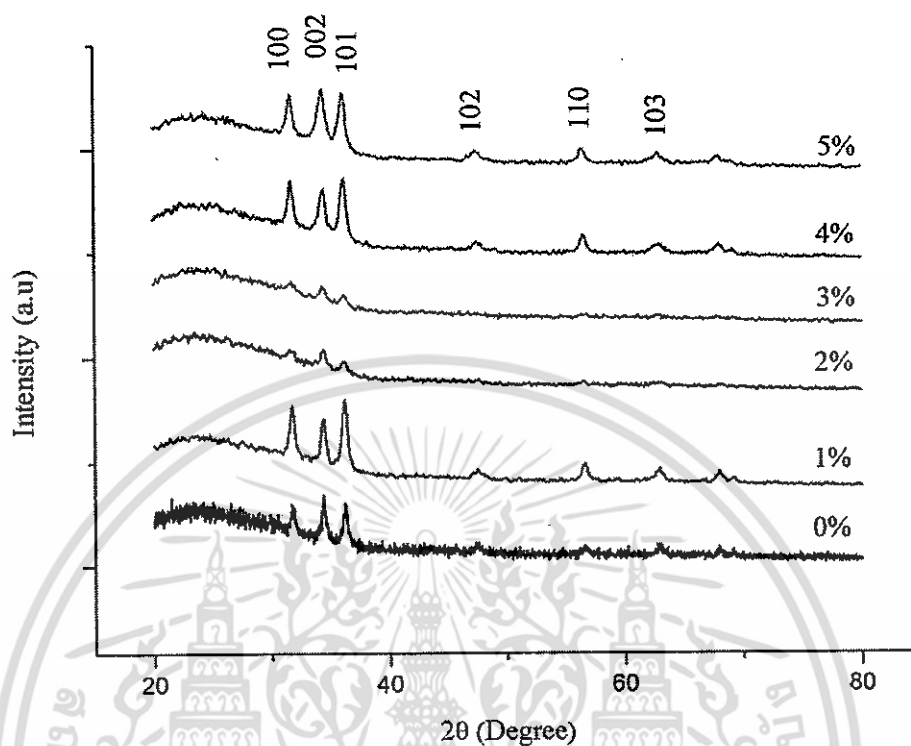
4.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโปร่งใสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียม เตรียมโดยวิธีการโซล-เจลแบบจุ่มเคลือบ บนฐานรองกระจก ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางปรากฏจุดยอด 6 จุด ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (100), (002), (101), (102), (110), (103) ในโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล เวอร์ตไซต์ อันเป็นลักษณะเด่นของโครงสร้างผลึกZnO(JCPDS 36-1451) พบว่าในกรณีที่ไม่มีการเจือรูปแบบของการเลี้ยวเบนจะปรากฏจุดยอดอย่างเด่นชัดซึ่งบ่งชี้ถึงโครงสร้างโพลีคริสตัลไลน์ ขณะที่ปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นถึง 3% ปรากฏการลดลงของจุดยอดการเลี้ยวเบนอย่างเห็นได้ชัดเจน ซึ่งบ่งชี้ถึงการลดลงของขนาดผลึกและการก่อตัวในรูปแบบอสัณฐานของฟิล์มบาง ในกรณีของการเจือด้วยปริมาณน้อย ไอออนของอินเดียมอาจแทรกตัวแทนที่ไอออนซิงค์ในโครงสร้างและขัดขวางการก่อตัวของโครงสร้างผลึกเนื่องจากความเครียดที่มาจากความแตกต่างกันของขนาดไอออนระหว่าง อินเดียม (In^{3+} : 80 pm) และ ซิงค์ (Zn^{2+} : 74 pm) และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือมากขึ้นก็อาจทำให้เกิดการก่อตัวของ In_xO_y ซึ่งมีผลทำให้ฟิล์มบางมีสภาพเป็นคอมโพสิตฟิล์มระหว่าง In_xO_y และ ZnO แต่อย่างไรก็ตามการก่อตัวของผลึกซิงค์ออกไซด์ยังคงก่อตัวตามปกติและไม่สามารถตรวจพบการก่อตัวของ In_xO_y ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้อันเนื่องมาจากอยู่ในรูปแบบอะมอร์ฟัสและมีขนาดเล็ก

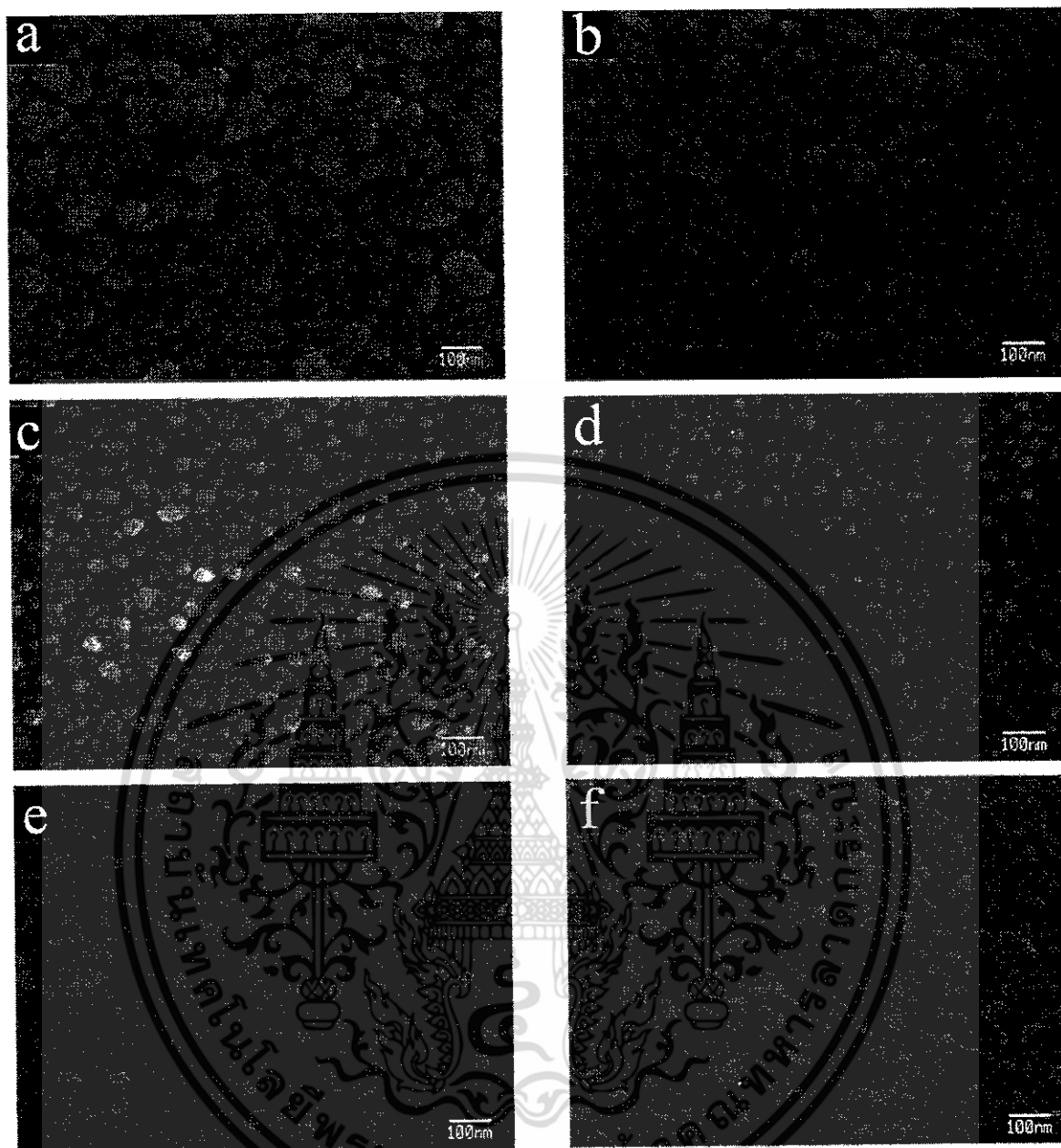
4.4.2 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

ภาพการวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์มบางโปร่งใสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียม เตรียมโดยวิธีการโซล-เจลแบบจุ่มเคลือบ บนฐานรองกระจก ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ แสดงในรูปที่ 4.17 พบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีเม็ดผลึกก่อตัวขึ้นอย่างหนาแน่นเห็นได้ชัดและกระจายตัวในขนาดที่ใกล้เคียงกัน โดยขนาดของเม็ดผลึกมีขนาดเล็กกว่า 100 nm เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ พบว่าเม็ดผลึกมีขนาดลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจนเมื่อเพิ่มปริมาณถึง 3% เม็ดผลึกจึงมีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งมีความสอดคล้องกันกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



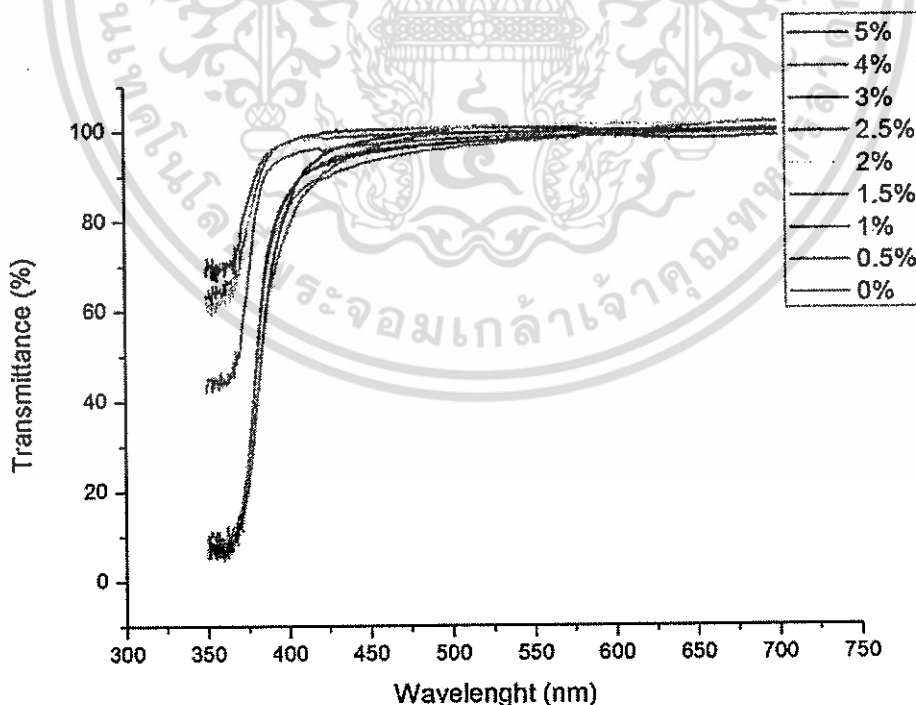
รูปที่ 4.16 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโปร่งใสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียมภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ



รูปที่ 4.17 ภาพการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค SEM ของฟิล์มบางอินเดียมซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4% และ (f) 5%

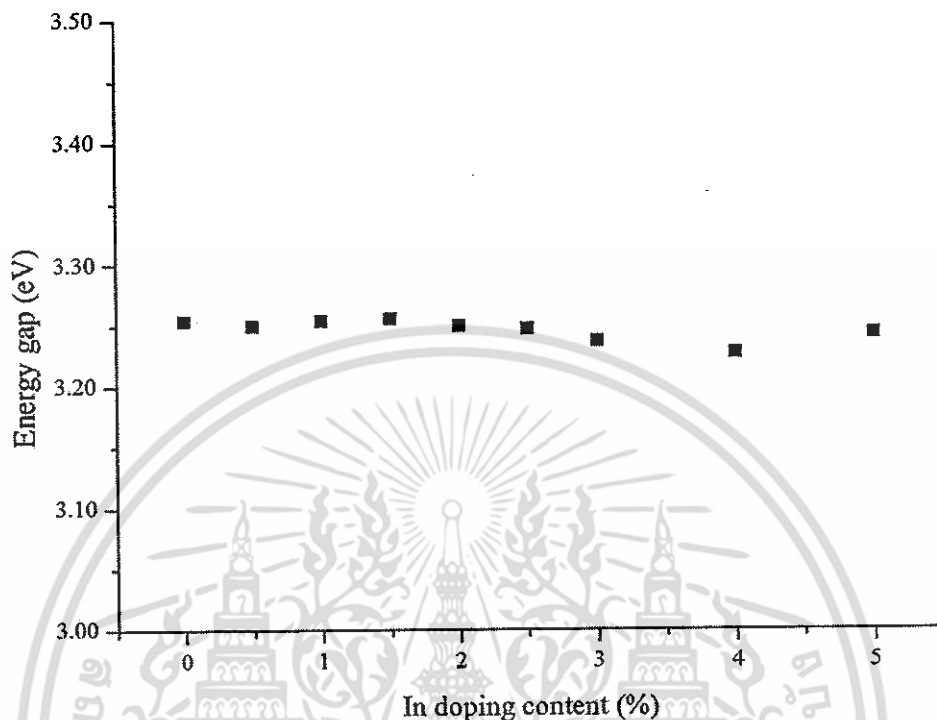
4.4.3 การวิเคราะห์การทะลุผ่านทางแสงของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค UV-Vis Spectroscopy

รูปแบบการทะลุผ่านของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียมความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4 และ 5 at% ที่เคลือบบนกระจกสไลด์ โดยวิธีการโซลเจล แบบจุ่มเคลือบ ซึ่งผ่านกระบวนการแอนนัลที่อุณหภูมิ 500°C ที่ช่วงความยาวคลื่น 350 - 700 นาโนเมตร ผลของความสัมพันธ์ของการทะลุผ่านของแสงพบว่าการเจืออินเดียมที่ความเข้มข้นต่างๆ มีผลต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียมที่ความเข้มข้นต่างๆ มีลักษณะโปร่งใสสูง มีขอบเขตการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 350–380 นาโนเมตร และเมื่อเปรียบเทียบฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียม ณ ความเข้มข้นต่างๆ จะพบว่าฟิล์มบาง ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียมที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 4, และ 5 at% มีขอบเขตการดูดกลืนที่ชัดเจน มีการทะลุผ่านของแสงน้อยในขอบเขตการดูดกลืน ซึ่งอาจหมายความว่าฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียมมีการก่อตัวเป็นฟิล์มได้ดี ทำให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงนี้ได้มากและแสดงขอบเขตการดูดกลืนที่ชัดเจน นอกจากนี้ยังพบว่าที่ความเข้มข้น 5 at% ยังมีการทะลุผ่านเฉลี่ยสูงที่สุดอีกด้วย เมื่ออนุมานหาค่าแถบพลังงานทางแสงด้วยวิธีการของทาวพบว่าฟิล์มบางโปร่งใสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียมมีค่าแถบพลังงานทางแสง 3.23 – 3.27 eV อิทธิพลของสารเจืออินมีผลทำให้การทะลุผ่านของแสงมีค่าลดลงอาจเกิดจากการตกกระทบของแสงที่บริเวณผิวหน้าของฟิล์มบางที่ดีขึ้นโดยลดการเกิดการสูญเสียอันเนื่องมาจากการกระเจิงของแสงบริเวณขอบเกรน การตกค้างที่บริเวณรูพรุน[30]



รูปที่ 4.18 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียม ณ ความเข้มข้นต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



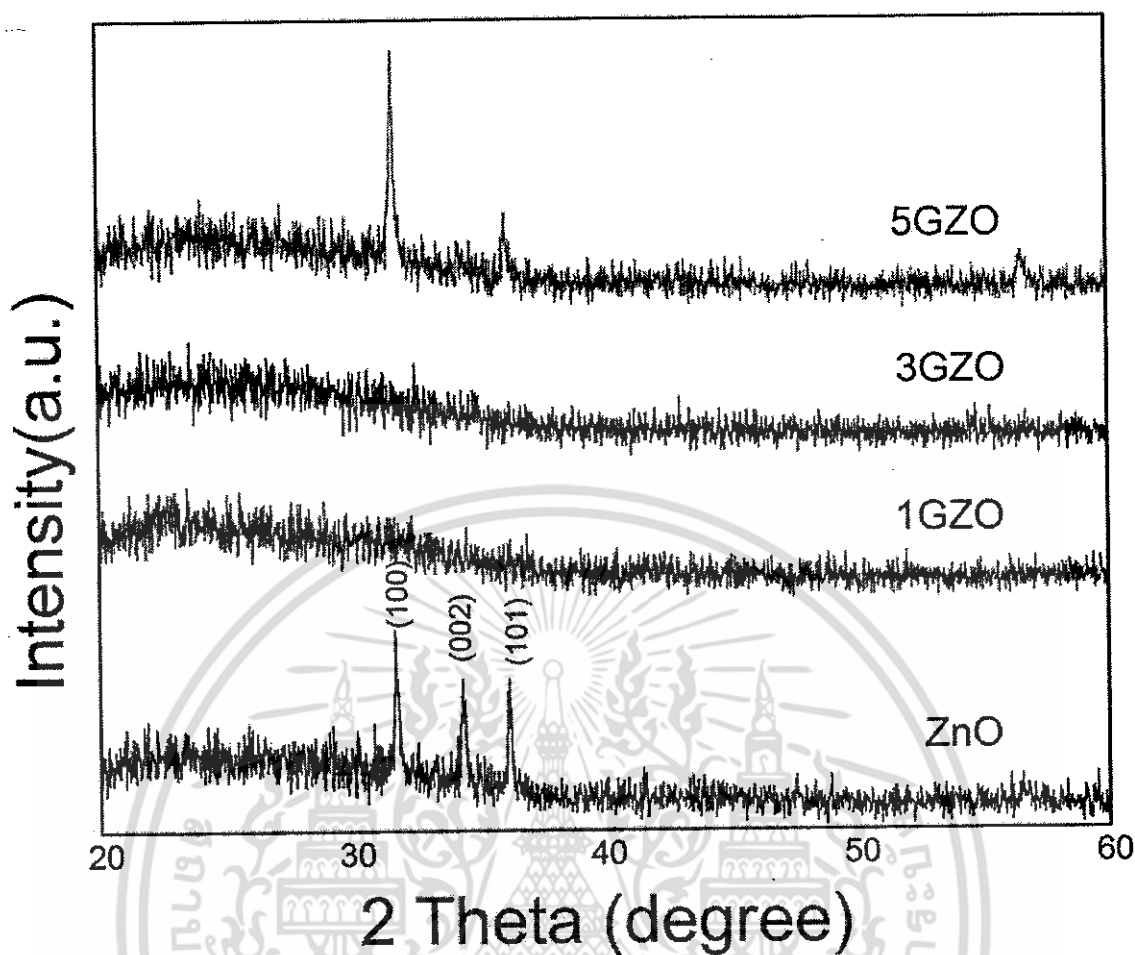
รูปที่ 4.19 แถบพลังงานทางแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียม ณ ความเข้มข้นต่างๆ

4.5 การปลูกวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกเลียมบนฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยวิธีจุ่มเคลือบภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นในการเจือ

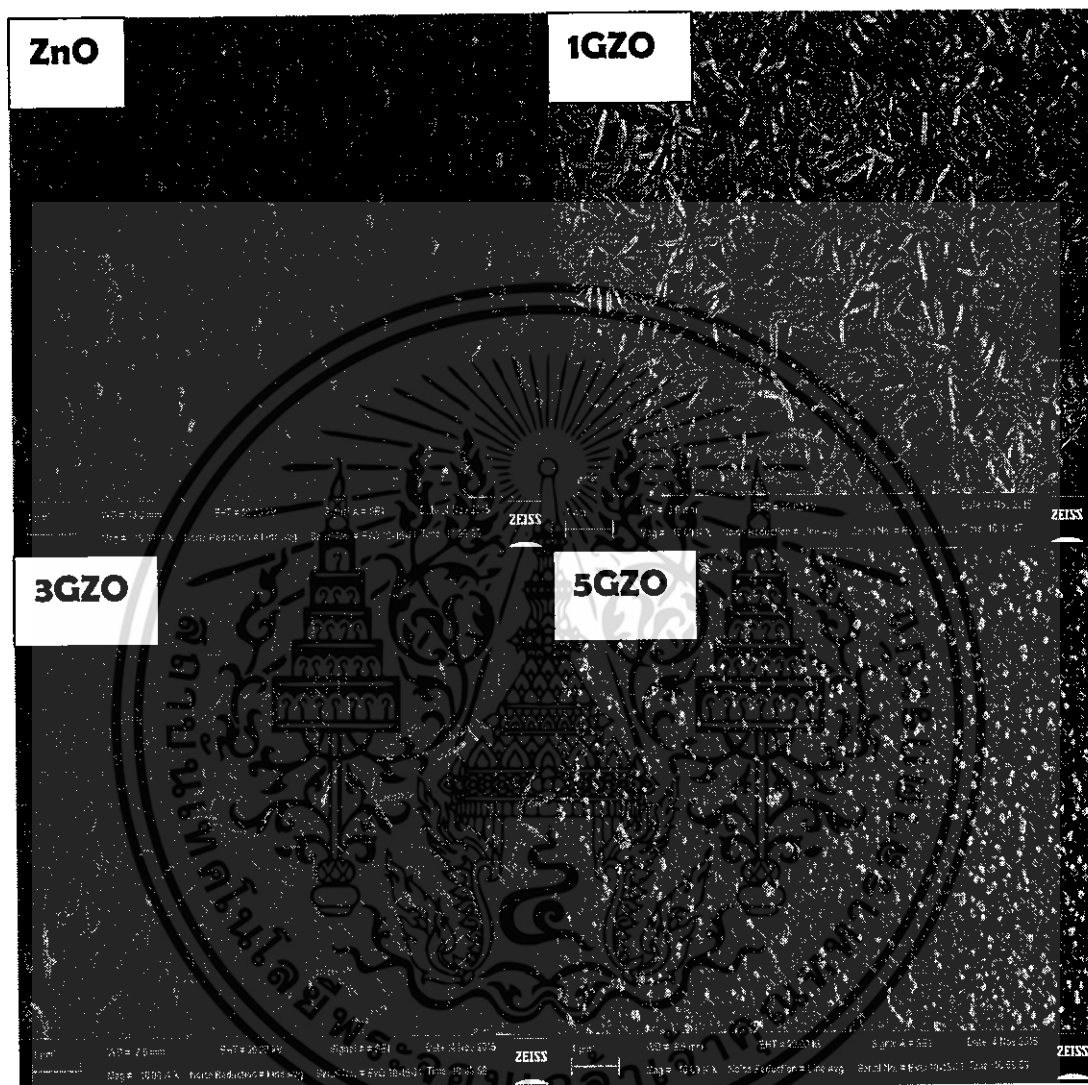
ในส่วนงานวิจัยนี้เป็นการต่อยอดการนำฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้เพื่อเป็นชั้นก่อกผลึกสำหรับการปลูกวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกเลียม 1% (1GZO) 3% (3GZO) และ 5% (5GZO) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ซิงค์ไนเตรทและแกเลียมไนเตรท เป็นสารตั้งต้น ละลายในน้ำปอดประจุ ซึ่งมีการเจือด้วยแกเลียม 1% (1GZO) 3% (3GZO) และ 5% (5GZO) ลงบนชั้นก่อกผลึกโดยมีเงื่อนไขในการไฮโดรเทอร์มอล 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากหัวข้อ 4.1 เป็นชั้นก่อกผลึก นำสารตัวอย่างทั้งหมดมาวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยาและทางแสง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence) ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.20 แสดงผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์(ZnO)และวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียม 1% (1GZO) 3% (3GZO)และ 5% (5GZO) พบว่าสัญญาณการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซิงค์ออกไซด์(ZnO) ปรากฏระนาบ(100) (002) และ(101) ที่ตำแหน่ง $2\theta = 31.8^\circ$ 34.5° และ 36.2° ซึ่งมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ไซด์ (Hexagonal Wurtzite) เมื่อทำการเจือแกลเลียมเข้าไปในซิงค์ออกไซด์ 1% และ 3% ไม่พบสัญญาณการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เมื่อทำการเจือแกลเลียมเข้าไปในซิงค์ออกไซด์ 5% พบสัญญาณการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เด่นชัดที่ระนาบ (100) และมีสัญญาณการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (101) เล็กน้อย จากสัญญาณการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แตกต่างกันแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเจือแกลเลียม นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยา ดังแสดงในรูปที่ 4.21 พบว่า เมื่อทำการเจือแกลเลียมเข้าไปในซิงค์ออกไซด์ 1 % และ 3% มีโครงสร้างแบบแผ่นในระดับนาโน เมื่อทำการเจือแกลเลียมเข้าไปในซิงค์ออกไซด์ 5% มีโครงสร้างเป็นแบบแท่งนาโนที่สั้น ซึ่งจะสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รูปที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของซิงค์ออกไซด์(ZnO)และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียม 1% (1GZO) 3% (3GZO)และ 5% (5GZO) พบว่ามีสัญญาณการตอบสนองทางแสงของซิงค์ออกไซด์(ZnO)และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียมที่แตกต่างกัน เกิดขึ้น 2 ตำแหน่ง คือ 378 นาโนเมตร และ 420 นาโนเมตร โดยสัญญาณที่ความยาวคลื่นประมาณ 378 nm เกิดจากการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงซึ่งเป็นสัญญาณที่บ่งชี้ถึงค่าแถบพลังงานต้องห้ามของวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ ขณะที่สัญญาณที่ความยาวคลื่นประมาณ 420 nm เกิดจากการเปล่งแสงของช่องว่างอะตอมของ Zn ในโครงสร้างผลึก (Zn Vacancy) นอกจากนี้ยังสังเกตเห็นได้ชัดเจนว่าค่าความเข้มของสัญญาณการตอบสนองทางแสงของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียมมีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับสัญญาณการตอบสนองทางแสงของซิงค์ออกไซด์ แสดงให้ทราบว่าแกลเลียมที่เจือเข้าไปมีผลต่อความเข้มของสัญญาณ โดยอะตอมของ Ga อาจไปแทนที่อะตอมของ Zn หรือช่องว่างอะตอมของ Zn ส่งผลให้ความเข้มของการเปล่งแสงลดลง เป็นการยืนยันผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์พบว่าแกลเลียมที่เจือเข้าไปในซิงค์ออกไซด์ส่งผลต่อโครงสร้าง ทางสัณฐานวิทยาและทางแสงที่ทำให้เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมเมื่อเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์ของซิงค์ออกไซด์

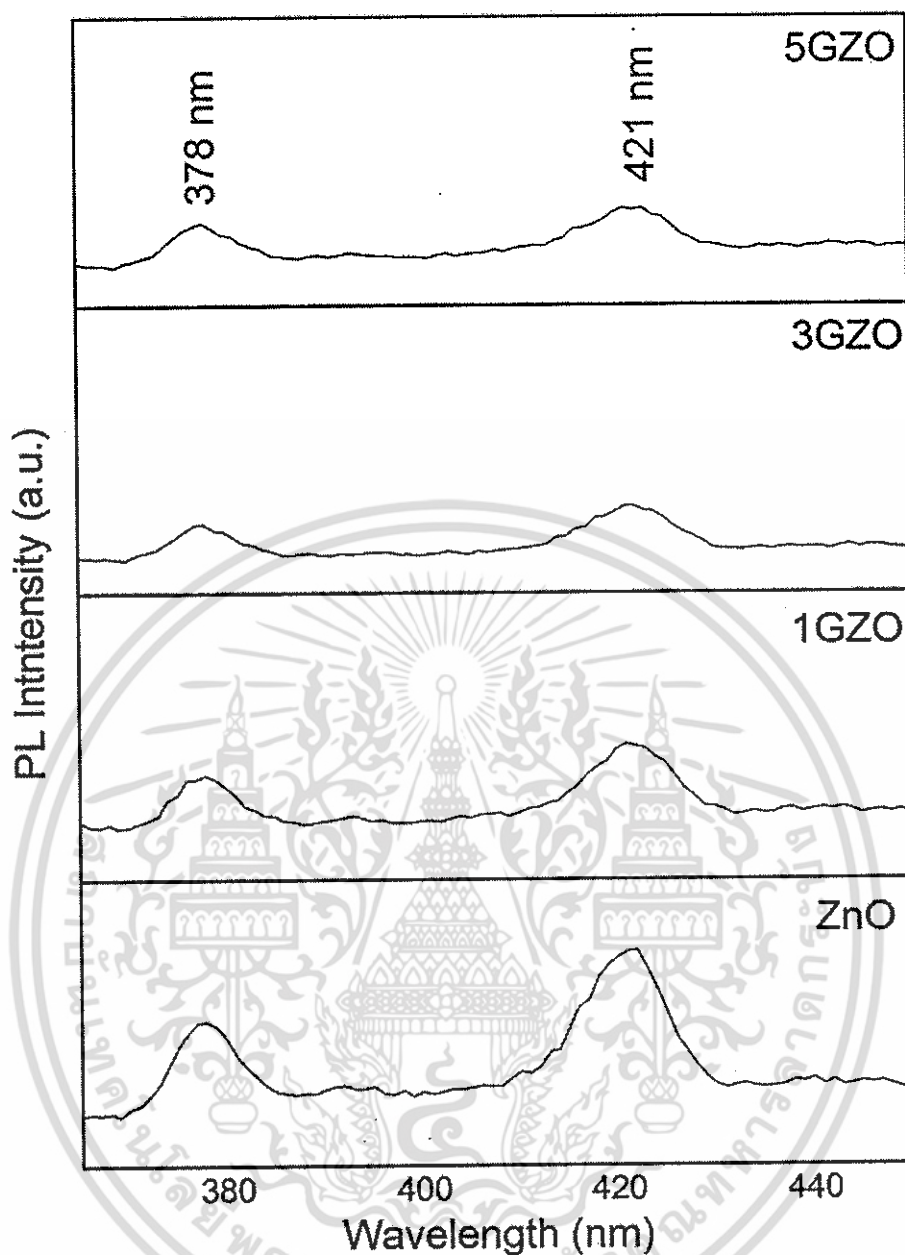


รูปที่ 4.20 แสดงผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์(ZnO) และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกเลเลียม 1% (1GZO) 3% (3GZO) และ 5% (5GZO) ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลปลูกบนชั้นฟิล์มบางโปร่งใสซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล



รูปที่ 4.21 ผลการวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาของวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์(ZnO) และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกรลีสียม 1% (1GZO) 3% (3GZO)และ 5% (5GZO) ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลปลูกบนชั้นฟิล์มบางโปร่งใสซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์โฟโตลูมิเนสเซนซ์ของวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์(ZnO) และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกเลียม 1% (1GZO) 3% (3GZO)และ 5% (5GZO) ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลปลูกบนชั้นฟิล์มบางโปร่งใสซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยที่ได้มีการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ด้วยวิธีการโซลเจลภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบ แล้วทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 250°C และเมื่อเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียมและแกลเลียม ด้วยวิธีการโซลเจลภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ แล้วทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), พบว่า ปริมาณการเจือ 1% และ 4-5% เป็นปริมาณที่เหมาะสมตามลำดับ เนื่องจากสภาพโครงสร้างผลึกยังไม่มี ความเครียดมากนักและมีผลึกยังคงก่อตัวได้ดี นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ศึกษาเวลาในการอบยูวีโอโซนของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ พบว่า เวลาในการอบที่เหมาะสม คือ 20 นาที เนื่องจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีจุดยอดการเลี้ยวเบนที่ใกล้เคียงกันกับในกรณีที่ผ่านการแอนนیل ซึ่งผลการศึกษาวิจัยทั้งหมดนี้ทำให้ทราบถึงเทคนิค กระบวนการ ตัวแปรและเงื่อนไขของการสังเคราะห์ที่เหมาะสม ในการสังเคราะห์ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียมและแกลเลียม ด้วยกระบวนการที่ไม่ยุ่งยาก และได้สารตัวอย่างที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้จริง ซึ่งผลที่ได้จากการวิจัยนี้ สามารถเป็นแนวทางที่จะทำการศึกษาและพัฒนาให้ได้วัสดุที่ดีขึ้นและเหมาะสมสำหรับการใช้งานเฉพาะทางต่อไป นอกจากนี้เทคนิคการอบฟิล์มระหว่างการเคลือบสามารถที่จะนำไปใช้ในการเตรียมฟิล์มบางบนฐานรองที่บิดโค้งงอได้สำหรับประยุกต์ใช้กับอิเล็กทรอนิกส์โค้งงอ (Flexible electronics) ซึ่งต้องการการเตรียมที่อุณหภูมิต่ำอันเนื่องมาจากฐานรองเป็นวัสดุที่มีสมบัติทนความร้อนได้ไม่ดึ้นัก นอกจากนี้สามารถต่อยอดโดยนำฟิล์มบางที่เตรียมได้ประยุกต์ใช้เป็นฐานรองและชั้นก่อบุผิวสำหรับการปลูกวัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล พบว่าวัสดุที่เตรียมได้มีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณการเจือของแกลเลียม โดยเมื่อเจือแกลเลียมในปริมาณที่เหมาะสม 1-3% จะทำให้ได้วัสดุแผ่นบางนาโนของซิงค์ออกไซด์ แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของสารเจือต่อลักษณะทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยา และสมบัติทางแสงของซิงค์ออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิงของโครงการวิจัย

- [1] Z. Jun, W. Sen, T. Peng and X. Jincheng, “Luminescence properties of nanostructure MgZnO prepared by thermal oxidation”, *J. Alloys Comp.*, vol. 476, pp. 60-63, (2009).
- [2] C. Li, F.Y. Meng, S. Zhang, J.Q. Wang, “Effects of Mg content and B doping on structural, electrical and optical properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin films prepared by MOCVD”, *J. Cryst. Growth*, vol. 312, pp. 1929–1934, (2010).
- [3] M. Wang, E. Jung Kim, S. Kim, J.S. Chung, I-K Yoo, E.W. Shin, S.H. Hahn, C. Park, “Optical and structural properties of sol–gel prepared MgZnO alloy thin films”, *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 1124–1129, (2008).
- [4] S. Ymaz, J. Nisar, Y. Atasoy, E. McGlynn, R. Ahuja, M. Parlak, E. Bacaksiz, “Defect-induced room temperature ferromagnetism in B-doped ZnO”, *Ceram. Int.*, vol. 39, pp. 4609–4617, (2013).
- [5] X. Liu, K. Pan, W. Li, D. Hu, S. Liu, Y. Wang, “Optical and gas sensing properties of Al-doped ZnO transparent conducting films prepared by sol–gel method under different heat treatments”, *Ceram. Int.*, vol. 40, pp. 9931–9939, (2014).
- [6] X. Huang, C. Wu, H. Lu, F. Ren, D. Chen, R. Jiang, R. Zhang, Y. Zheng, Q. Xu, “Temperature and gate bias dependence of carrier transport mechanisms in amorphous indium–gallium–zinc oxide thin film transistors”, *Solid-State Electron.*, vol. 86, pp. 41–44, (2013).
- [7] R.N. Gayen, S.N. Das, S. Dalui, R. Bhar and A.K. Pal, “Zinc magnesium oxide nanofibers on glass substrate by solution growth technique”, *J Cryst. Growth*, vol. 310, pp. 4073-4080, (2008).
- [8] T. Minemoto, T. Negami, S. Nishiwaki, H. Takakura, Y. Hamakawa, “Preparation of ZnMgO films by radio frequency magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, vol. 372, pp. 173-176, (2000).
- [9] H. Wang, K.P. Yan, J. Xie and M. Duan, “Fabrication of ZnO colloidal photonic crystal by spin-coating method”, *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, vol. 11, pp. 44, (2008).
- [10] Supab Choopum, “ZnO wide band gap semiconductor for Optoelectronic devices” Dissertation submitted to the Faculty of the Graduate School of the University, (2001).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] สมบัติของแกลเลียม (ออนไลน์) สืบค้นจาก:
([http://en.wikipedia.org/wiki/Gallium\(III\)_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Gallium(III)_oxide))
- [12] สมบัติของอินเดียม (ออนไลน์) สืบค้นจาก:
([http://en.wikipedia.org/wiki/Indium\(III\)_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Indium(III)_oxide))
- [13] กระบวนการโซลเจล (Sol-Gel Technology) (ออนไลน์) สืบค้นจาก:
<http://www.dpim.go.th/articles/article?catid=125&articleid=3251>
- [14] M.H. Mamat, M.Z. Sahdan, Z. Khusaimi, A. Zain Ahmed, S. Abdullah, M. Rusop, "Influence of doping concentrations on the aluminum doped zinc oxide thin films properties for ultraviolet photoconductive sensor applications", *Opt. Mater.*, vol. 32, pp. 696–699, (2010).
- [15] D.R. Sahu, Jow-Lay Huang, "Properties of ZnO/Cu/ZnO multilayer films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering at different substrate temperatures", *Microelectron. J.*, vol. 38, pp. 299-303, (2007).
- [16] S-H Yang, J. Young Kim, M. Joo Park, K-H Choi, J. Seop Kwak, H-K Kim, J-M Lee, "Low resistance ohmic contacts to amorphous IGZO thin films by hydrogen plasma treatment", *Surf. Coat. Tech.*, vol. 206, pp. 5067–5071, (2012).
- [17] X. Su, L. Wang, Y. Lu, Y. Gan, R. Wang, "The effect of thermal annealing on $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{ZnO})_{0.15}$ thin films with high mobility", *Vacuum*, vol. 107, pp. 191-194, (2014).
- [18] W.Khamon, K. Rueangon, W. Pecharapa, "Influence of Baking Temperature on Physical Properties of ZnO Transparent Thin Films by Sol-gel Dip Coating Method", *Thai Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 1 No. 1 (2016), pp. 8-12
- [19] J. Sengupta, R. Sahoo, C. Mukherjee, "Effect of annealing on the structural, topographical and optical properties of sol-gel derived ZnO and AZO thin films", *Material Letter*, Vol. 83 (2012), pp. 84–87
- [20] S.S. Tneh, Z. Hassan, K.G. Saw, F.K. Yama, H. AbuHassan, "The structural and optical characterizations of ZnO synthesized using the "bottom-up" growth method", *Physica B*, Vol. 405 (2010), pp. 2045–2048
- [21] T. Nagata, S. Oha, T. Chikyow, Y. Wakayama., "Effect of UV-ozone treatment on electrical properties of PEDOT:PSS film," *Org. Electron.*, vol. 12, pp. 279-284, 2011.

- [22] Y. Kato, M.-C. Jung, M. V. Lee, Y. Qi., “Electrical and optical properties of transparent flexible electrodes: Effects of UV ozone and oxygen plasma treatments,” *Org. Electron.*, vol. 15, pp. 721-728, 2014.
- [23] W. Khamon, K. Rueangon, W. Pecharapa., “Influence of Baking Temperature on Physical Properties of ZnO Transparent Thin Films by Sol-gel Dip Coating Methods,” *Thai J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 1, pp.8-12, 2016.
- [24] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen., “Study of ZnO sol-gel films: Effect of annealing,” *Mater. Lett.*, vol. 64, pp. 1147–1149, 2010.
- [25] V.D. Mote, Y. Purushothamb, B.N. Dole., “Structural, morphological, physical and dielectric properties of Mn doped ZnO nanocrystals synthesized by sol-gel method,” *Mater. Des.*, vol.96, pp. 99-105, 2016.
- [26] C. Tsaya, K. Fana, C. Lei, “Synthesis and characterization of sol-gel derived gallium-doped zinc oxide thin films”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 512 (2012), pp. 216-222.
- [27] C. Tsay, C. Wu, C. Lei, F. Chen, “Microstructural and optical properties of Ga-doped ZnO semiconductor thin films prepared by sol-gel”, *Thin Solid Films*, Vol. 519 (2010), pp. 1516–1520.
- [28] R.E. Marotti, P. Giorgi, G. Machado, E.A. Dalchiele, “Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 90 (2006), pp. 2356–2361.
- [29] S. Chen a, M.E.A. Warwick, b, R. Binions, “Effects of film thickness and thermal treatment on the structural and opto-electronic properties of Ga-doped ZnO films deposited By sol-gel method”, *Solar Energy Materials & SolarCells*, Vol. 137 (2015), pp. 202–209.
- [30] Dericioglu, A.F., Boccaccini, A.R., Dlouhy, I. Kagawa, Y., 2005. “Effect of chemical composition on the optical properties and fracture toughness”, *Materials Transactions*, Vol. 46 (2005), pp. 996-1003.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเผยแพร่ผลงานวิจัยในโครงการวิจัยนี้

การเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุม

1. เข้าร่วมการประชุมวิชาการ “The 3rd International Conference on Advanced Electromaterials” จัดขึ้นวันที่ 17-20 พฤศจิกายน 2558 ณ. ICC Jeju, Jeju Island, South Korea นำเสนอผลงานแบบโปสเตอร์ในหัวข้อเรื่อง “Growth and characterization of Ga/F codoped ZnO nanorods via hydrothermal process”

2. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ วิชาการสมาคมฟิสิกส์ไทย ครั้งที่ 11 ประจำปี 2559 (*The 11th Annual Conference of the Thai Physics Society Siam Physics Congress 2016*) (SPC2016) จัดขึ้นวันที่ 8 - 10 มิถุนายน 2559 จังหวัดอุบลราชธานี นำเสนอผลงานแบบบรรยายในหัวข้อเรื่อง “Influence of Annealing Temperature and Ga Concentration on Ga-doped ZnO Transparent Thin Films by Sol-gel dip coating Methods”

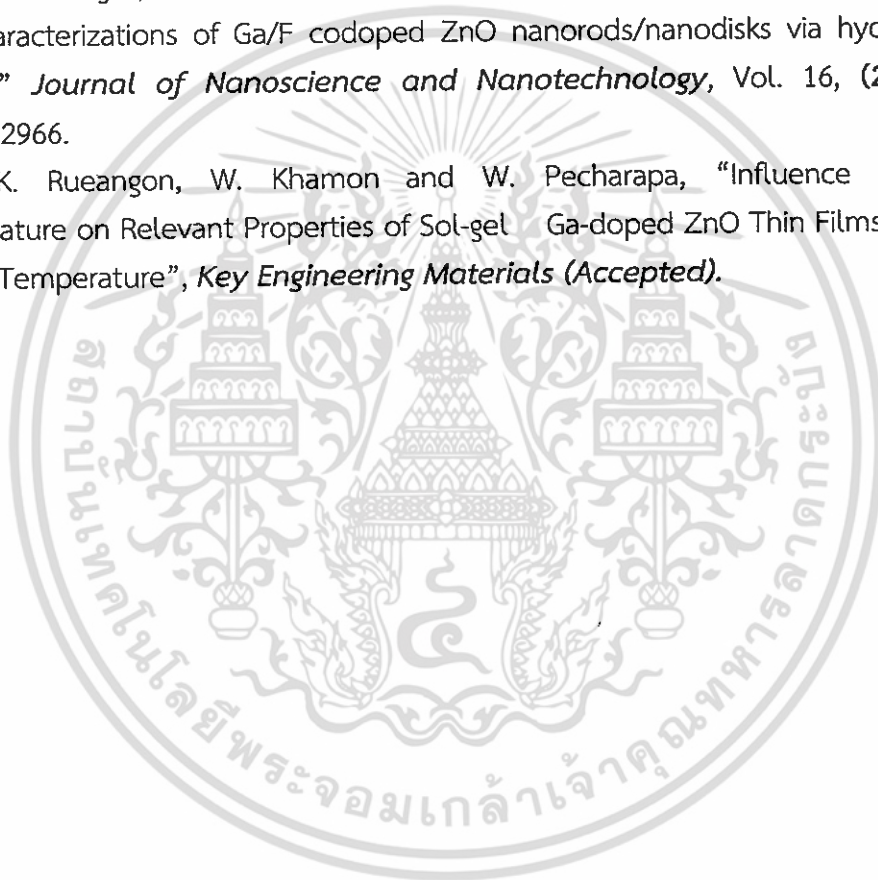
3. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ *International Conference on "Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016)"* จัดขึ้นระหว่าง วันที่ 27 - 29 กรกฎาคม 2559 ณ Holiday Inn เมืองพัทยา จังหวัดชลบุรี นำเสนอผลงานแบบบรรยายในหัวข้อเรื่อง “Influence of Baking Temperature on Crucial Properties of ZnO Transparent Thin Films by Sol-gel Dip Coating Method”

4. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ *13th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES2016)* จัดขึ้นระหว่างวันที่ 1-4 ธันวาคม 2559 ณ Udon Thani, Thailand นำเสนอผลงานแบบบรรยายในหัวข้อเรื่อง “Influence of UV-Ozone Treatment on Physical Properties of ZnO Transparent Thin Films by Sol-gel Dip Coating Method”

5. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ *4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2016* จัดขึ้นระหว่างวันที่ 15-18 ธันวาคม 2559 ณ เมืองดานัง ประเทศเวียดนาม นำเสนอผลงานแบบโปสเตอร์ในหัวข้อเรื่อง “Influence of Baking Temperature on Relevant Properties of Sol-gel Ga-doped ZnO Thin Films Annealed at Low Temperature”

การตีพิมพ์ผลงานวิจัย

1. W. Khamon, K. Rueangon, W. Pecharapa, "Influence of Baking Temperature on Physical Properties of ZnO Transparent Thin Films by Sol-gel Dip Coating Method", *Thai Journal of Nanoscience and Nanotechnology* , Vol. 1 No. 1 (2016), pp. 8-12.
2. W. Khamon, K. Rueangon, W. Pecharapa, J. Kanoksinwuttipong and W. Techitdheera, "Indium-doped ZnO Transparent Thin Films Deposited by Sol-gel Dip Coating Method" *KMITL Science and Technology Journal*, Vol.16, No.1 Jan-Jun. 2016, pp. 27-33.
3. K. Chongsri, W. Sinornate, K. Boonyarattanakalin, and W. Pecharapa, "Growth and characterizations of Ga/F codoped ZnO nanorods/nanodisks via hydrothermal process" *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 16, (2016), pp. 12962-12966.
4. K. Rueangon, W. Khamon and W. Pecharapa, "Influence of Baking Temperature on Relevant Properties of Sol-gel Ga-doped ZnO Thin Films Annealed at Low Temperature", *Key Engineering Materials (Accepted)*.



1. W. Khamon, K. Rueangon, W. Pecharapa, "Influence of Baking Temperature on Physical Properties of ZnO Transparent Thin Films by Sol-gel Dip Coating Method", *Thai Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 1 No. 1 (2016), pp. 8-12.

W. Khamon et. al.

Thai J. Nanosci. Nanotechnol. Volume 1. Issue 1. (2016)

Influence of Baking Temperature on Physical Properties of ZnO Transparent Thin Films by Sol-gel Dip Coating Method

Warut Khamon^{*}, Kamonchanok Rueangon and Wisanu Pecharapa

College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand

Abstract

ZnO thin films were deposited on glass substrates by sol-gel dip coating method under different baking temperatures of 80, 100, 150, 200, and 250 °C. The influence of baking temperature on structural, morphological, and optical properties of ZnO transparent thin films were investigated by X-ray diffraction, Scanning Electron Microscope, and UV-Visible spectroscopy. X-Ray Diffraction results show crystal structure of ZnO wurtzite structure. The optical transmittance spectra of ZnO thin films shows high optical transmittance in visible range. At high baking temperature condition, the XRD peak intensities of the deposited thin films were higher than the low baking temperature condition. The results imply that baking temperature has significant influence on both structural and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films.

Keywords: ZnO thin film, Sol-gel dip coating, baking temperature

1. Introduction

In general, transparent conducting oxide films (TCOs) play important roles in the optoelectronic devices because of its suitable properties such as high transparency and excellent electrical conductivity. ZnO is one of interesting candidate materials due to its exceptional properties such as high transparency in visible region, low cost, resource ability, and nontoxicity. Moreover, the optical and electrical properties of ZnO films can be enhanced to meet desired features by doping Group III and IV element (Group III element such as B or Al, Ga, In, etc. and Group IV element such as Si or Ge, Sn, Ti, Zr, etc.) [1, 2] into ZnO lattice. Based on previous works, it could be advised that proper deposition technique with specific details during coating process is mandatory in order to prepare thin films with high quality and well-defined properties. Among well-known deposition processes, sol-gel based deposition processes possess considerable advantages including ease of processing equipment and deposition, ability of large area coating with homogeneity and readiness of doping. During typical sol-gel based coating process, mild heating during each coating is one of significant processing factor that may affect the quality of the films. Enigochitra et al. reported that the substrate temperature during the sol-gel spray pyrolysis process of ZnO thin films had significant effect on crucial properties of the films [3]. Guo et al. reported that baking temperature during coating was a key processing parameter for depositing good quality ZnO thin films via sol-gel spin coating method [4].

In this work, ZnO thin films were deposited onto glass substrate by sol-gel dip coating method. The investigation of baking temperature during the coating process on structural, and important optical properties of ZnO thin films has been conducted and reported.

2. Experimental Details

Corresponding Author E-mail: tanoz9@gmail.com

8 | Page

To prepare starting precursor, 0.2M zinc acetate dihydrate ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was dissolved in absolute ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) solvent and diethanolamine ($\text{DEA}, \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$) used as stabilizer. The solution was stirred at 75°C for 3 h and aged for 24 h at room temperature. ZnO thin films were deposited on the glass substrates by sol-gel dip coating at drawing speed of 60 mm/min. During each dip-coating the films were baked at different temperatures of 80, 100, 150, 200, and 250°C for 5 min in air to evaporate the solvent. The coating was repeated several times before annealing process in air at 500°C for 2 h.

The crystal structures of ZnO thin films were measured by X-ray diffraction (JEOL: JSM-6340F) while their surface topography and thickness was monitored by a field emission scanning electron microscope (JEOL: JSM-6340F). Optical properties of the films were investigated by a UV-Vis spectrophotometer (Thermo Electron: Helios Alpha).

3. Results and Discussion

Fig.1 shows the XRD patterns of ZnO thin films deposited on glass substrates by sol-gel dip coating method under different baking temperatures with variation of 80, 100, 150, 200, and 250°C , and annealed in air at 500°C . The XRD patterns show characteristic diffracted peaks of ZnO hexagonal wurtzite structure with (100), (002), (101), (102), (110), and (103) [JCPDS: 36-1451]. From XRD peaks, it is clearly noticed that peak intensities were increased with increase of baking temperature, indicating the generation of well-defined crystallinity of the films. The average crystallite size (D) of the films can be calculated by Scherrer's equation [5].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Where λ is the wavelength of incident X-ray source CuK_α ($\lambda = 0.15405$ nm), β is the FWHM measured in radians and θ is the Bragg angle of diffraction peak. The FWHMs of three major peaks (100), (002), and (101) exhibit considerable decrement with increasing baking temperature until 250°C implying the increase in its crystallite size of the prepared films. Their crystallite sizes were evaluated from the major (100), (002), (101) peaks. The average crystallite size seems to be increased from 4 nm to 17 nm as the baking temperature increases. Based on Pecharapa *et al.* report [4], the TGA-DTA result of zinc acetate sol-gel precursor in air was significant change at 258.29°C . The increase in average crystallite size and enhancement in crystallinity of the films may be associated to the hydrolysis and thermal decomposition of zinc acetate during the process [5]. Other mechanism that may play major role on this feature is good interfacial matching between deposited layers of intermediate species of sol-gel precursor after each baking that can act as seeding layer for the next deposited layer. The good formation of this intermediate product at higher baking temperature could initiate the nice interfacial matching leading to the well-developed thin films.

Fig.2 shows surface morphologies of deposited films monitored by SEM. It is indicated that the ZnO thin films were polycrystalline structure in nature. The grain size of thin film obviously increases with increasing baking temperature that is in harmony with XRD result. The average thickness of deposited film is approximately 200 nm as seen from the cross section image in Fig 2(f).

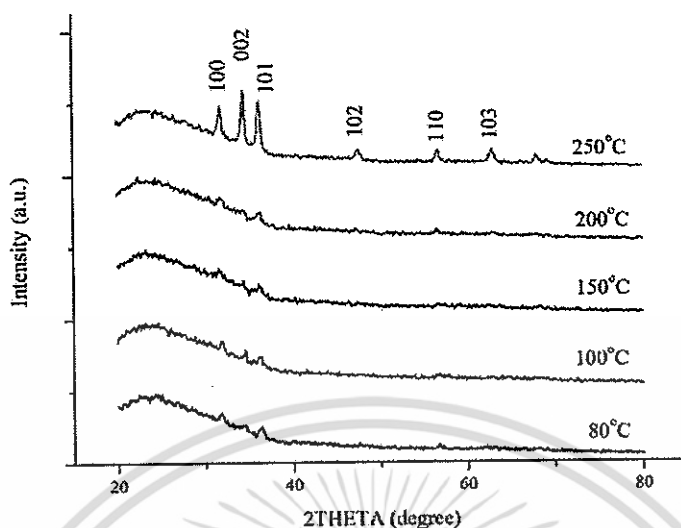


Fig.1. XRD patterns of sol-gel dip-coated ZnO thin films prepared at different baking temperatures.

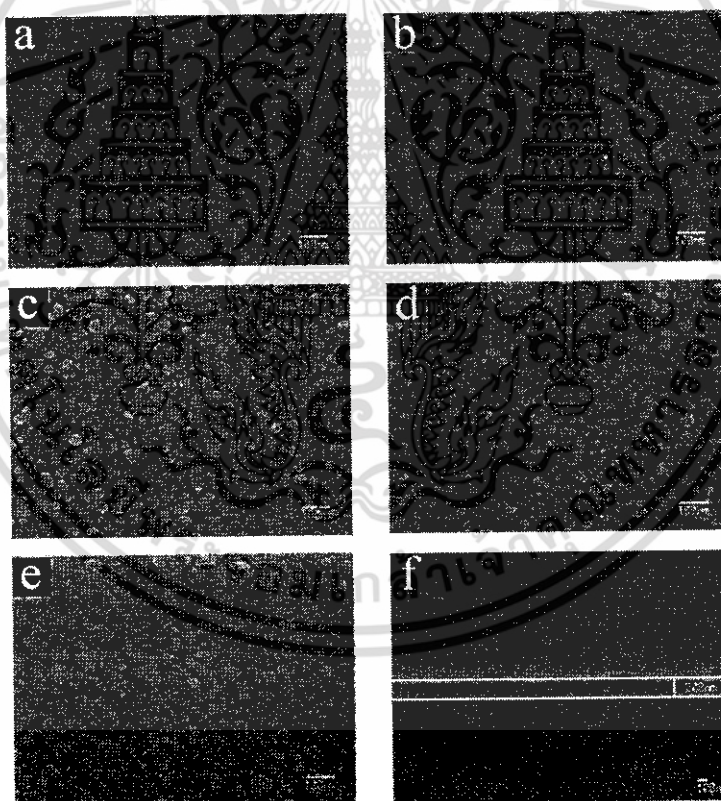


Fig. 2. SEM micrographs of ZnO thin films prepared at different baking temperature; (a) 80°C, (b) 100°C, (c) 150°C, (d) 200°C, (e) 250°C, and (f) cross-section of the film.

Fig.3 shows the optical transmittance spectra of the ZnO thin films prepared at different baking temperatures of 80, 100, 150, 200, and 250°C, and annealed in air at 500°C. In the range of 350 nm to 700 nm, the deposited films have average optical transmittance of 97%, 96%, 96%, 96% and 92%, respectively. In the condition of baking temperature 250°C, the

absorption edge is prominent and well-defined. The optical band gap of deposited films was estimated by The Tauc's method represented as following equation [6]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

Where α is the absorption coefficient, $h\nu$ is the photon energy, A is a constant, E_g is the optical band gap. Inset of Fig. 3 represents the optical band gap of the deposited thin film baked at 250°C from the extrapolation of the straight section to the energy axis of the plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$. The optical band gap of the deposited thin film shows the value of 3.26 to 3.27 eV. The influence of baking temperature on the optical band gap may be due to the degraded crystallinity and reduced grain size of thin films as shows in the low temperature conditions [6].

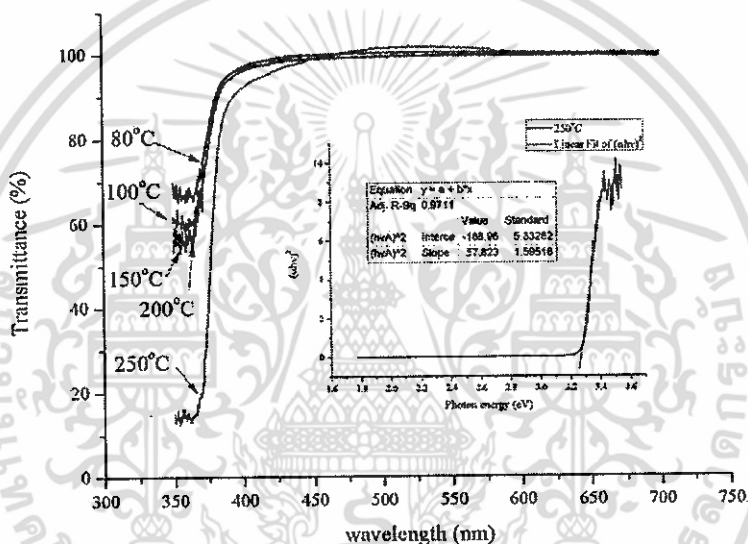


Fig. 3. Optical transmittance spectra of ZnO thin films with different baking temperature and (inset) Tauc's plot.

4. Conclusion

In summary, ZnO thin films were deposited on glass substrates by sol-gel dip coating method under different baking temperatures of 80, 100, 150, 200, and 250°C, and annealed at 500 °C. The ZnO thin films have hexagonal wurtzite structure and show high optical transmittance more than 90%. With baking temperature of 250 °C, the deposited film exhibit superiority in structural, morphological and optical properties. From this present research work, it could be deduced that baking temperature during sol-gel dip coating is one of key parameter affecting the crucial properties of ZnO thin films.

Acknowledgements

This work is financially supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang and Nation Research Council of Thailand (Grant No. 2559A11802097).

References

- [1] C.Y. Tsay, K.S. Fan and C.M. Lei, Synthesis and characterization of sol-gel derived gallium-doped zinc oxide thin films. *Journal Alloys and Compounds* 512 (2012), 216-222.
- [2] M. Gao, X. Wu, J. Liu and W. Liu, The effect of heating rate on the structural and electrical properties of sol-gel derived Al-doped ZnO films. *Applied Surface Science* 257 (2011), 6919-6922.
- [3] A.S. Enigochitra, P. Perumal, C. Sanjeeviraja, D. Deivamani and M. Boomashri, Influence of substrate temperature on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by cost-effective chemical spray pyrolysis technique. *Superlattice Microstructure* 90 (2016), 313-320.
- [4] K. Chongsri, W. Techitdheera and W. Pecharapa, Preparation, characterization and photocurrent study of sol-gel-derived Al, Mg-doped ZnO transparent thin films. (Submitted article).
- [5] D. Guo, K. Satob, S. Hibinob, T. Takeuchi, H. Bessho and K. Kato, Low-temperature preparation of (002)-oriented ZnO thin films by sol-gel method. *Thin Solid Films* 550 (2014), 250-258.
- [6] J. Sengupta, R.K. Sahoo and C.D. Mukherjee, Effect of annealing on the structural, topographical and optical properties of sol-gel derived ZnO and AZO thin films. *Materials Letters* 83 (2012), 84-87.

2. W. Khamon, K. Rueangon, W. Pecharapa, J. Kanoksinwuttipong and W. Techitdheera, "Indium-doped ZnO Transparent Thin Films Deposited by Sol-gel Dip Coating Method" *KMITL Science and Technology Journal*, Vol.16, No.1 Jan-Jun. 2016, pp. 27-33.

KMITL Sci. Tech. J. Vol.16 No.1 Jan-Jun. 2016

Indium-doped ZnO Transparent Thin Films Deposited by Sol-gel Dip Coating Method

Warut Khamon¹, Kamouchanok Rueangon¹, Wisanu Pecharapa¹, Jiruntanin Kanoksinwuttipong² and Wichan Techitdheera^{2*}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand
²School of Applied Physics, Faculty of Science,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520,
Thailand

Abstract

Indium-doped zinc oxide (IZO) thin films were deposited onto glass substrates by sol-gel dip coating method with variation of doping concentration from 0.5 to 5% using Indium (III) acetate and Zinc(II) acetate as starting precursors for In and Zn sources, respectively followed by calcinations. Effect of doping concentration on the structural, morphological, and optical properties of IZO transparent thin films were investigated by relevant characterization including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and optical spectroscopy. XRD spectra show the polycrystalline of hexagonal wurtzite structure of as-prepared films. IZO films with high doping concentration condition exhibit significant deterioration in their crystallinity. The crystalline size of the deposited thin films can be estimated by the calculation of the broadening of characteristic XRD peaks. IZO thin films show high optical transmittance in visible range without significant change in their optical band gaps with variation in In doping composition. Possible mechanisms taking responsibility on these features are mentioned and discussed.

Keywords: In-doped ZnO thin film, Sol-gel dip coating, Indium doping

1. Introduction

In recent years, optoelectronic devices such as touch screens, solar cells and flat panel displays have been widely implemented. Transparent conducting oxide films (TCOs) have been widely used in optoelectronic devices with its high transparency and low resistivity [1, 2]. Meanwhile, ZnO is one of interesting candidate materials due to its resource abundance, nontoxicity, high transparency, ease of doping to improve electrical conductivity and wide band gap of 3.37 eV possessing good optical transparency in visible region. However, bare ZnO generally has rather high resistivity that is not well applicable for specific applications in optoelectronics. Great number of researches have recently reported the pioneered works to enhance both optical and electrical properties of ZnO by doping with both metal and non-metal elements. It has been proven

*Corresponding author: Tel.: +662-329-8400 Fax: +662-329-8412
E-mail: wdtheera@gmail.com

that tri-valent dopants such as Al, Ga, and In have been widely employed as effective donors to improve the electrical properties of ZnO films [2-6]. Among many available thin film deposition processes, sol-gel based process typically benefits considerable advantages such as high homogeneity of starting precursors, readiness of adding dopant, ease of compositional control, and relatively low process temperature [7].

The main propose of this work focuses on the preparation of In-doped ZnO thin films via sol-gel dip coating process on a glass substrates. Structural, and optical properties of as-prepared films were extensively characterized and investigated.

2. Materials and Methods

To prepare the starting precursor, 0.2 M zinc acetate dihydrate ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) chosen as Zn source and 0.2M indium(III) acetate ($\text{In}(\text{OOCCH}_3)_3$) selected as In source were dissolved in absolute ethanol solvent. The In dopant concentration were varied from 0 to 5 at. %. Diethanolamine (DEA, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$) acting as sol-stabilizer was consecutively added into the solution. Each solution was vigorously stirred at 75°C for 3 h and then aged for 24 h at room temperature. In doped ZnO thin films were deposited onto glass substrates by sol-gel dip coating at drawing speed of 60 mm/min. During each dip-coating the film was mildly baked at 250°C for 5 min in air to evaporate the solvent. The coating was repeated several times before annealing process in air at 500°C for 2 h. The crystal structures of ZnO thin films were measured by X-ray diffraction (BRUKER AXS: D8 DISCOVER) while their surface topography and thickness was monitored by a field emission scanning electron microscope (JEOL:JSM-6340F). Optical properties of the films were investigated by a UV-Vis spectrophotometer (Thermo Electron: Helios Alpha).

3. Results and Discussion

X-ray diffraction (XRD) measurement was carried out on all after-annealed IZO thin films and their corresponding results are exhibited in Figure 1. The In-doping content was varied from 0%(undoped) to 5%. All films showed three prominent peaks positioned at $2\theta=31.8^\circ$, 34.5° , 36.2° that are nicely indexed to (100), (002) and (101) of hexagonal wurtzite structure of ZnO, respectively [8]. The other peaks at higher diffracted angles labelled with (102), (110) and (103) are also attributed the orientation planes of ZnO. These strong XRD diffraction peaks suggest that the films deposited by this technique are in single-phase polycrystalline structure without any preferable orientation and without any secondary impurity phases. As the In dopant was introduced into the ZnO films, the position of three signature peaks of (100), (002) and (101) orientation planes still situate at the same position angle, implying that the doped films have such good stability of hexagonal crystalline as deposited on glass substrates. As observed in doped films with increasing In doping content up to 3%, the deterioration in peak intensity of these diffraction patterns was noticed. This feature is generally the indication of the reduction in crystallite size and increment of amorphousity of the films. At light doping level, the incorporated In into the films may preferably substitute at Zn site and obstruct the crystal growth of ZnO matrix due to the microstress generated from the difference in ion radius between In^{3+} (80 pm) and Zn^{2+} (74 pm). Further increasing in In doping content beyond this certain soluble limit value could initiate the formation of secondary phase of In_xO_y and the film becomes composite films of $\text{In}_x\text{O}_y/\text{ZnO}$ mixture phases. At this point, crystal growth of ZnO could still proceed without interruption. However, In_xO_y phase were undetectable by XRD measurement that may due to amorphousity and small amount of this phase.

Surface morphologies of sol-gel dip-coated In-doped ZnO films with 0-5% In doping content are illustrated in Figure 2 (a-f). It is obviously noticed that all films are composed of densely- and well-distributed grains with uniformity in size and shape. The grain size of thin films are less than 100 nm. It is evidently seen that the grain size of the doped film were significantly decreases with increasing Al-doping content up to 3% thereafter increases. These features monitored by SEM measurement are in harmony with the interpretation from the XRD results.

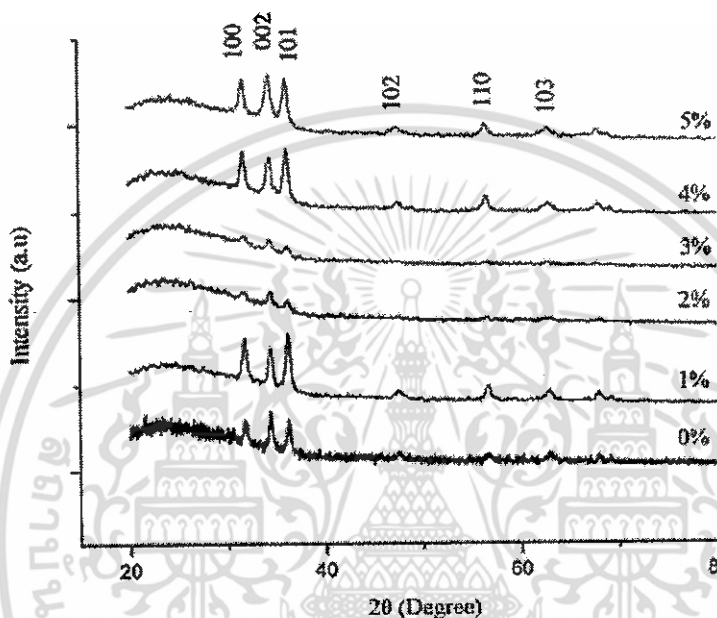


Figure 1. XRD patterns of sol-gel dip-coated In-doped ZnO thin films prepared at different In doping compositions.

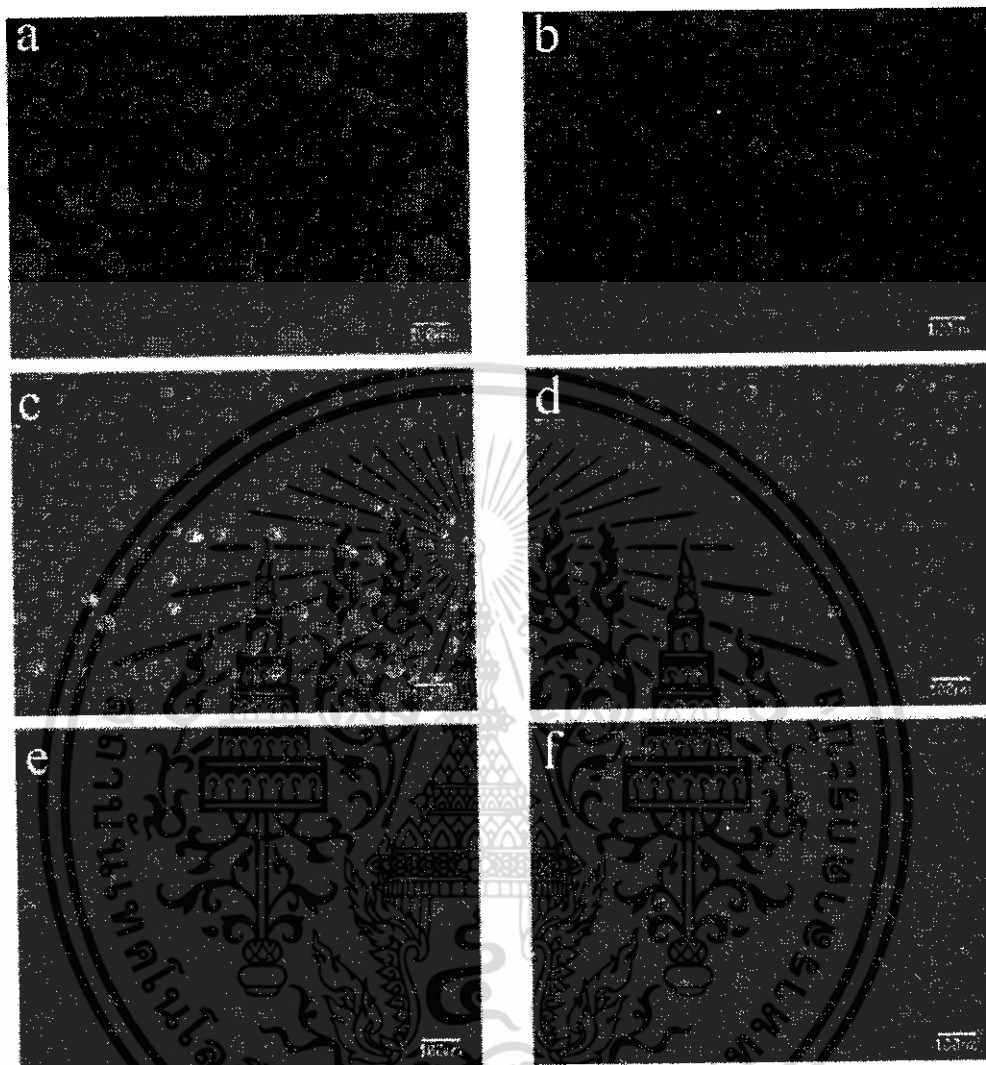


Figure 2. SEM micrographs of In-doped ZnO thin films prepared with different In doping concentration; (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4%, and (f) 5%.

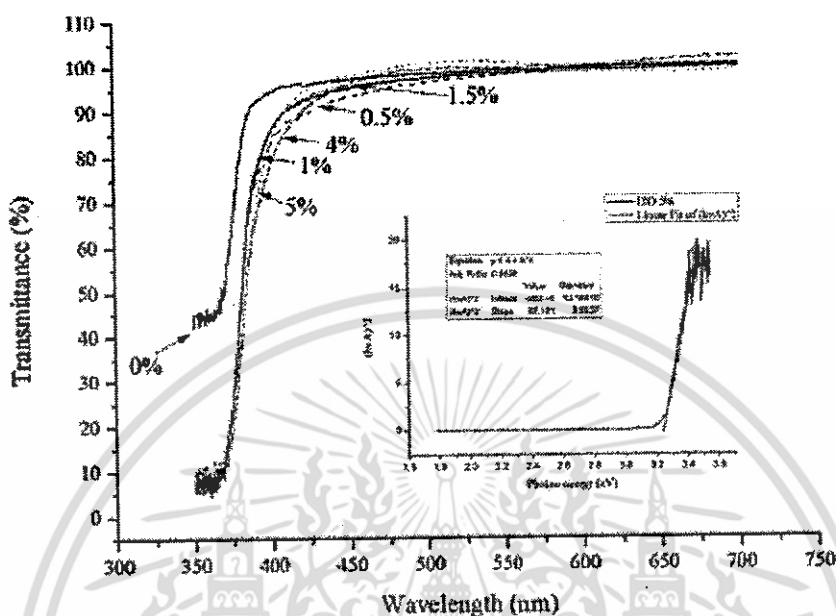


Figure 3. Optical transmittance spectra of In doped ZnO thin films prepared with different In-doping concentrations and (inset) Tauc plot.

Figure 3 shows optical transmittance of after-annealed bare ZnO and In-doped ZnO thin films measuring in the wavelength range of 300-800 nm. The spectra of the films exhibit sharp absorption edge at 375-380 nm, implying good formation of films obtained by dip coating technique. Furthermore undoped film, the spectra of the doped films display noticeably enhancement in the sharpness of absorption edge and transparency in visible wavelength region of 400-800 nm with 85-95% of transmittance. This enhancement could be due to the increase in denseness of the doped films as monitored by SEM images. The increasing denseness of the film results to the better propagation of light through the film without any losses due to light scattering at grain boundary, residue porosity and existence of secondary phases [9]. Corresponding optical band gap of all thin films were estimated by Tauc's using following equation:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

where A is a constant parameter, $h\nu$ is photon energy, α is an absorption coefficient and E_g is the optical band gap energy of the film. The variation of optical band gap of all thin films as a function of In doping content is shown in Fig. 4. From the calculation, the band gap of the IZO thin film is found to be varied ranging from 3.23 to 3.27 eV, indicating insignificant change of the band gap as In doping content varies. This feature implies the stability of ZnO films obtained from sol-gel derived coating method.

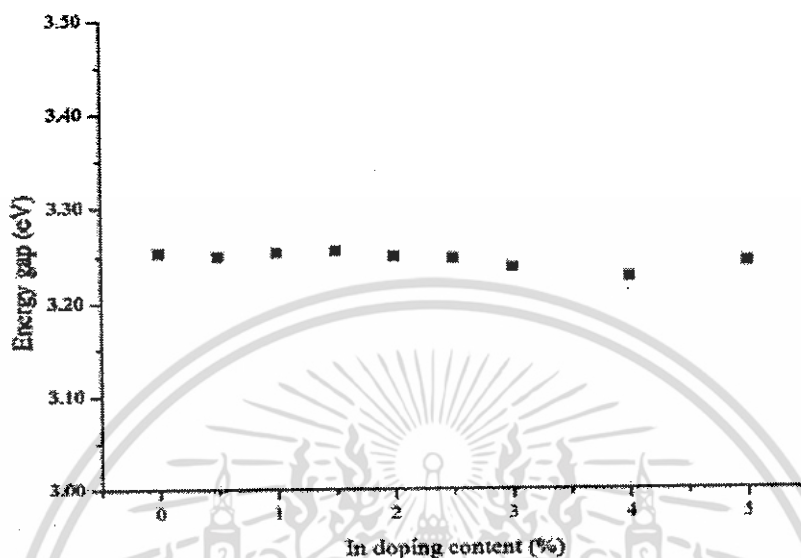


Figure 4. Optical band gap of In-doped ZnO thin films prepared at different doping concentration.

4. Conclusions

Sol-gel derived polycrystalline In-doped ZnO thin films with hexagonal wurtzite structure were prepared onto glass substrates by dip coating method together with annealing process. The XRD and SEM results revealed that the crystallinity and grain size of IZO films were highly affected by In doping with specific content. Moreover, the optical transparency of the films can be enhanced by the incorporation of small amount of In dopant. The In doping insignificantly induced the variation of band gap of the films.

5. Acknowledgement

This work is financially supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang and Nation Research Council of Thailand (Grant No. 2559A11802097).

References

- [1] Gao, M., Wu, X., Liu, J. and Liu, W., 2011. The effect of heating rate on the structural and electrical properties of sol-gel derived Al-doped ZnO films. *Applied Surface Science*, 257, 6919-6922.
- [2] Tsay, C.Y., Fan, K.S. and Lei, C.M., 2012. Synthesis and characterization of sol-gel derived gallium-doped zinc oxide thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 512, 216-222.
- [3] Tsay, C.Y., Wu, C.W., Lei, C.M., Chen, F.S. and Lin, C.K., 2010. Microstructural and optical properties of Ga-doped ZnO semiconductor thin films prepared by sol-gel process. *Thin Solid Films*, 519, 1516-1520.
- [4] Sengupta, J., Sahoo, R.K. and Mukherjee, C.D., 2012. Effect of annealing on the structural, topographical and optical properties of sol-gel derived ZnO and AZO thin films, *Materials Letter*, 83, 84-87.
- [5] Nahm, C.W., Shin, S.J., Lee, W.J., Kim, J.I., Jung, D.R., Kim, J.M., Nam, S.H., Byun, S.J. and Park, B.W., 2013. Electronic transport and carrier concentration in conductive ZnO:Ga thin films, *Current Applied Physics*, 13, 415-418.
- [6] Chen, K.J., Hung, F.Y., Chang, S.J. and Hu, Z.S., 2009. Microstructures, optical and electrical properties of In-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Applied Surface Science*, 255, 6308-6312.
- [7] Bangbai, C., Chongsri, K., Pecharapa, W. and Tecludheera, W., 2013. Effect of Al and N doping on structural and optical properties of Sol-gel derived ZnO thin films, *Sains Malaysiana*, 42(2), 239-246.
- [8] Zhang, C., 2010. High-quality oriented ZnO films grown by sol-gel process assisted with ZnO seed layer, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 364-369.
- [9] Dericioglu, A.F., Boccaccini, A.R., Dlouhy, I. and Kagawa, Y., 2005. Effect of chemical composition on the optical properties and fracture toughness, *Materials Transactions*, 46, 996-1003.

3. K. Chongsri, W. Sinornate, K. Boonyarattanakalin, and W. Pecharapa, "Growth and characterizations of Ga/F codoped ZnO nanorods/nanodisks via hydrothermal process" *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 16, (2016), pp. 12962-12966.



Copyright © 2016 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

Article
Journal of
Nanoscience and Nanotechnology
Vol. 16, 12962-12966, 2016
www.aspbs.com/jnn

Growth and Characterization of Ga/F Co-Doped ZnO Nanorods/Nanodisks via Hydrothermal Process

Krisana Chongsri^{1,2}, Wuttichai Sinornate¹, Kanokthip Boonyarattanakalin¹, and Wisanu Pecharapa^{1,*}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²Department of Applied Physics, Faculty of Science and Technology, Rajabhat Rajaburindra University, Chachoengsao 24000, Thailand

Ga/F co-doped ZnO nanorods/nanodisks (GFZO) were synthesized using a hydrothermal process by varying the Ga doping levels (1–5 wt.%) and F doping levels (1–5 wt.%). Zinc nitrate, gallium nitrate hydrate and ammonium fluoride were chosen as starting precursors for Zn, Ga and F sources, respectively. The nanorod growth was initiated by zinc oxide seeding film fabricated by spin coating on glass substrate using zinc acetate precursor and annealed at 500 °C for 2 h. Effect of different dopant concentrations on morphologies, structural, and optical properties of the samples were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and photoluminescence spectroscopy (PL), respectively. The results of Ga/F codoped ZnO (GFZO) were compared to the single doped specimens including Ga:ZnO (GZO) and F:ZnO (FZO) samples, and bare ZnO sample. The results suggest that content of either Ga or F dopant has high influence on relevant properties of as-synthesized nanorods/nanodisks.

Keywords: GFZO, Nanorods, Nanodisks, Hydrothermal Process.

1. INTRODUCTION

Indium tin oxide (ITO) has been extensively employed for transparent conducting oxide (TCO) material in widerange of optoelectronic devices such as laser diodes, solar cells, transparent thin film transistors and optical detectors because of its high electrical conductivity and high optical transparency.¹ However, ITO is rather expensive and In source is not readily available in nature. Recently, zinc oxide (ZnO) has attracted much attention as a promising alternative TCO material owing to its low cost, non-toxicity, relatively low deposition temperature and comparable optical and electrical properties to ITO. ZnO is typically an *n*-type compound semiconductor with a wide band gap ($E_g \sim 3.2$ – 3.4 eV at 300 K) with large exciton binding energy (60 meV). The electrical and optical properties of ZnO can be favorably enhanced by appropriate doping with either metal or non-metal elements. It is well recognized that the metal elements from group III including Al, Ga and In have been considered as suitable dopants to adjust both electrical and optical properties of ZnO.² When metal dopant atoms are incorporated into ZnO, they preferably replace the Zn host atoms, which can generate extra free electrons resulting in high conductivity or

better carrier mobility in ZnO. Among the metal dopants, Ga appears to be a promising element due to its similar ionic radius (0.62 Å) and covalent radius (1.26 Å) to those of Zn (0.74 and 1.34 Å, respectively). In case of non-metal dopant, fluorine is one of the most proper elements widely utilized as a dopant in varieties of host materials including ZnO due to its ionic radius (1.31 Å), which is close to that of oxygen anion (1.38 Å).³ In contrast to many studies on ZnO doped with cation dopants such as Al or Ga, only few investigations carried out with fluorine as an anion dopant have been found in literatures. Ghosh and colleague⁴ reported the self-seeded growth and ultraviolet photo response properties of ZnO nanowire (NW) arrays on glass substrates prepared by solvothermal method using two different sol concentrations. The formation of hexagonal-shaped NWs with diameter of 20–60 nm on the seed layer for 0.1 M sol and mostly of trapezoidal-shaped NWs with base width of 135 nm on the seed layer for 0.03 M sol have been explained considering the longitudinal and transversal growths of ZnO NWs. Hussain and group⁵ developed surfactant dependent growth of twinned ZnO nanodisks using a controlled hydrothermal method with the assistance of double surfactants. The morphologies showed wurtzite structure of ZnO with numerous alternating planes which were composed of O²⁻ and Zn²⁺

*Author to whom correspondence should be addressed.

ions tetrahedrally coordinated along the *c*-axis. Yousefi and colleague⁶ gave the report on the effect of indium concentration on morphologies and optical properties of In-doped ZnO nanostructures with different indium concentrations grown by thermal evaporation method. The In-doped ZnO nanostructures with low concentration of indium exhibited a javelin shape, while the In-doped ZnO nanostructures with a high concentration of indium showed a flake shape. Zhuang et al.⁷ synthesized high (up to 20 mol%) Ga-doped ZnO (GZO) nanopowders by sol-gel combustion method. The results exhibited that Ga³⁺ ions were successfully doped into ZnO, and all GZO samples were of a single phase and had the same wurtzite structure as pure ZnO. Moreover, the crystal growth rate of ZnO was suppressed by the presence of Ga, and the crystallite size of ZnO could be reduced to be around 5.7 nm at the presence of 20 mol% Ga. Hong et al.⁸ represented that the growth of oriented ZnO nanorods can be controlled by hydrothermal method. The concentration of gallium, which was doped into ZnO seed layers prior to ZnO nanorod chemical growth was a key factor for controlling its grain size. Up to now, a number of reports have claimed that ZnO nanostructures could be synthesized by various growth techniques such as co-precipitation process,⁹ sol-gel process¹⁰ and hydrothermal process.¹¹ Among these techniques, hydrothermal process is considered to be one of the versatile methods for synthesizing various kinds of nanostructures. The advantages of hydrothermal method include lower temperature requirement, lower cost, and ease of method and processes.

In this report, the effort was carried out on the synthesis of Ga and F co-doped ZnO nanorods/nanodisks by hydrothermal process. The effects of Ga and F doped on crucial properties of the nanorod and nanodisks were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and photoluminescence spectroscopy (PL).

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Ga/F co-doped ZnO (GFZO) nanorods/nanodisks were synthesized by hydrothermal process. First, glass substrates were consecutively washed by deionized water, ethanol and acetone in an ultrasonic cleaner. The precursor solution used for dip-coating was prepared by dissolution of zinc acetate dihydrate ($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$) and diethanolamine (DEA) in absolute ethanol under stirring until the solution became clear. The seeding layer was deposited onto the cleaned glass substrates by conventional dip-coating. After that, the coated films were annealed in a furnace at 500 °C for 2 h to form ZnO seeding film layer. The precursor for growth of Ga/F codoped ZnO nanorods/nanodisks was prepared by adding 0.05 M zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ammonium fluoride (NH_4F) designated as F doping source, gallium(III) nitrate hydrate ($Ga(NO_3)_3$) determined as Ga doping source

and hexamethylenetetramine (HMTA) into 50 mL deionized water. The examined concentrations of gallium(III) nitrate hydrate were: 1%, 3%, and 5% (designated as 1GZO, 3GZO and 5GZO, respectively). The ZnO-seeded substrates were dipped into the prepared solution loaded in a Teflon autoclave for hydrothermal synthesis operating at 90 °C for 2 h. Finally, the obtained white solid product was separated from the solution by centrifugation, washed with distilled water and dried at 100 °C for 24 h. The same procedure was used to prepare the samples with different dopant amounts (1%, 3% and 5%) of F-doped ZnO (designated as 1FZO, 3FZO and 5FZO, respectively) and another Ga/F co-doped ZnO were Ga: 1%, 3%, and 5%, F: 3% (designated as 1G3FZO, 3G3FZO and 5G3FZO, respectively). The morphologies of as-prepared samples were observed by SEM (ZEISS EVO MA10). EDS (Bruker AXS Quantax 4010) was employed for confirming existence of fluorine and gallium contents in the samples, meanwhile the crystal structures of all samples were characterized by XRD (X'Pert PRO). The photoluminescence (Agilent Technologies) emission spectra of the samples deposited at various Ga and F concentrations were collected at room temperature.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of Ga/F co-doped ZnO nanorods/nanodisks on the ZnO seeding film layer are shown in Figure 1. Three strong diffraction peaks are observed at 2θ ranging from 30° to 40°, which can be nicely indexed as wurtzite ZnO crystal structure (JCPDS card No. 36-1451). The diffraction peaks of crystal plane (002) and (101) in 5FZO, 5GZO and 5G3FZO samples are nearly negligible but only the diffraction peak of crystal plane (100) can be observed. The intensity of (100) peak increases to some extent for the sample incorporated by F:

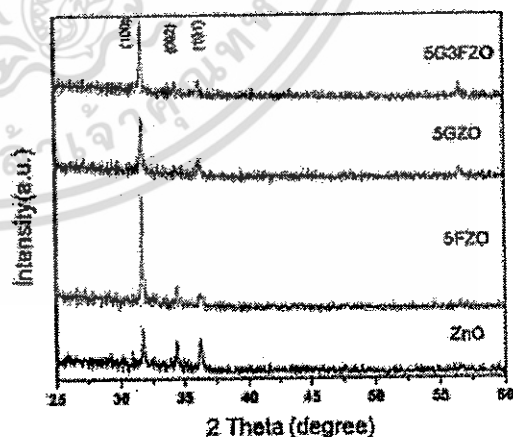
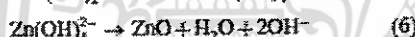
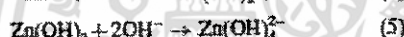
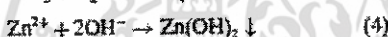
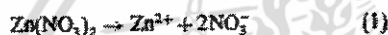


Figure 1. XRD patterns of ZnO, 5GZO, 5FZO and 5G3FZO nanorods/nanodisks with the different Ga and F contents.

5%, but decreases gradually for the samples doped with Ga:5% and co-doped with Ga and F. This variation of ZnO peak intensity might be due to the incorporation of Ga and F in the interstitial sites of ZnO lattice. The growth processes of ZnO crystallites are possibly proceeded via following mechanisms and corresponding Eqs. (1)–(6):¹² Firstly, $Zn(NO_3)_2$ precursor is dissolved and provides zinc ions as noticed in Eq. (1). Ammonia molecules (NH_3) and hydroxide ions (OH^-) provided by HMTA following Eqs. (2)–(3) that is abundant in the mixed aqueous solution can react with zinc ions to form $Zn(OH)_2$ via Eq. (4). This intermediate product can be further dissolved by reacting with superfluous OH^- ions and $Zn(OH)_4^{2-}$ solution is consequently achieved following Eq. (5). In the hydrothermal process, the $Zn(OH)_4^{2-}$ would proceed the dehydration process via Eq. (6) to transform into ZnO nuclei simultaneously. Under extreme hydrothermal conditions, these ZnO nuclei could be self-assembled to form the rod-like nanostructures along a preferred axis orientation:



The full-width at half-maximum (β) of the main diffraction peak (100) was used to calculate the crystallite size of the samples following Scherrer's Eq. (7)

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

where θ is the diffraction angle, and λ is 1.54 Å of the Cu K_α line. The crystallite size of ZnO, 5GZO, 5FZO and 5G3FZO are in the range of 50–140 nm. From Figure 1, it can be seen that all nanorods/nanodisks have the hexagonal shape, suggesting ZnO nanorods/nanodisks in all the samples grow along the (100) direction. This may originate from the fact that ZnO crystal growth are inhibited in other directions, while the (100) direction is preferable and has the fastest growth rate. However, incorporated dopants may also greatly affect the growth rate of ZnO nanorods/nanodisks along this direction by modifying its surface energies.¹³

Figure 2 shows the SEM images of ZnO, GZO, FZO and GFZO nanorods/nanodisks with different Ga and F contents and cross sectional view of 5G3FZO samples. The effects of Ga and F doping concentration on grain size can be clearly seen in Figure 2. Undoped ZnO, 1FZO, 5GZO, 1G3FZO and 3G3FZO exhibit a granular structure. However, the particle size is significantly dependent on the Ga and F doping concentration. The undoped

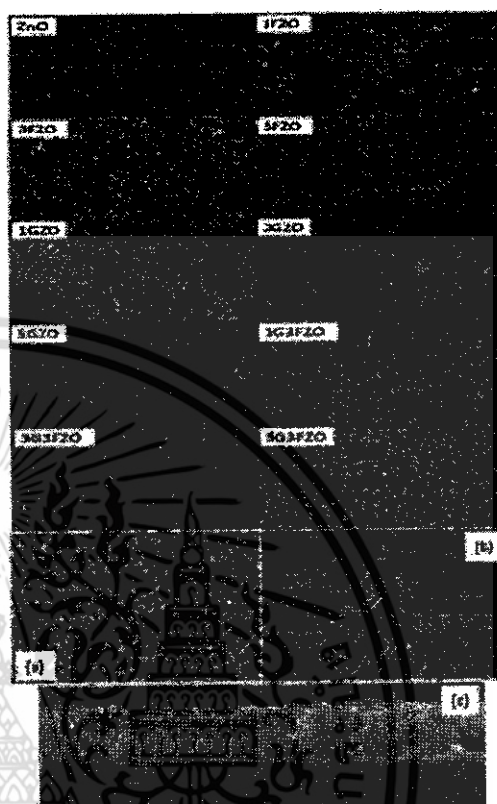


Figure 2. SEM micrograph of ZnO, 5GZO, 5FZO and 5G3FZO nanorods/nanodisks with the different Ga and F contents and cross sectional view of 5G3FZO nanorods.

ZnO has large particle size while increasing Ga doping concentration can induce the reduction in particle size. Based on previous report, the ZnO crystallite size was also strongly dependent on the Ga and F dopant concentration.¹⁴ The 3FZO and 5FZO grown on ZnO seeding layer exhibit slightly poorer vertical alignment. All the nanorods are hexagonal and well-grown on the ZnO seed layers. The F dopant strongly affects the orientation, size, and length of ZnO nanorods. However, the nanorod size shows significant decrease with increasing doping concentration. The smaller size of FZO nanorods grown on ZnO seeding film may result from the decrease in the F concentration. SEM image in Figure 2(a) illustrates that hydrothermally grown ZnO forms uniform rods in large area with an average length of ~250 nm (cross-view not shown) and diameter of ~80 nm. Moreover, nanodisk morphology could be observed in the samples doped with Ga. All nanodisks are hexagonal in shape and well-grown on the ZnO seed layers. The Ga dopant strongly affects the orientation and size of ZnO nanodisk,

especially its size which decreases with increasing doping concentration as observed in Figure 2(b). Meanwhile, the GFZO samples have flat hexagonal crystallographic planes indicating that the ZnO nanorods are hexagonal in crystal structure. In addition, cross-sectional SEM image of the nanorods arrays as noticed in Figure 2(c) reveals that sizes of nanorods are in the range of 190–210 nm and length of about 1 μm . This feature could be attributed to the rapid vertical growth rate of nanorod/nanodisk and its limited growth along the lateral direction. The rate of nanorod/nanodisk growth may greatly depend on the property of seed substrate layer and type of dopants. The grain sites of seed layers typically serve as nucleation sites for nanorod/nanodisk growth, and the roughness of these grain sites has an important function in the initial growth. Smaller nucleation size and smooth seed layer surface are possibly favorable for nanorod/nanodisk formation. In addition, Ga/F codoped into ZnO could induce the growth of smaller grains with an increase in number of grains per unit area. At higher nucleation densities, lateral growth is effectively suppressed, which results in rods with smaller sizes. For rod/disk growth, Zn^{2+} ions may diffuse into the growth site and create bonds with O^{2-} ions. A lower nucleation size requires a smaller number of diffused Zn^{2+} ion and less bonding formation to create rods. These conditions may result in a higher nanorod/nanodisk growth rate and create mixed morphologies of Ga/F codoped ZnO nanorod/nanodisk.⁸ The doped concentration and existence of relevant elements in 5G3FZO was measured by EDS and corresponding result is shown in Figure 3. The table inserted in the figure (inset) shows the contents of existing elements in the Ga/F codoped ZnO nanostructure detected by EDS. The elemental content of the marked area is as follows: Zn = 73.595 wt.%, O = 14.938 wt.%, F = 0.068 wt.% and Ga = 10.810 wt.%. It is deduced that Ga and F were incorporated into the nanostructures via the hydrothermal process. Photoluminescence spectroscopy is a powerful technique for investigating the effect of impurity doping on optical properties of host material. Figure 4 shows the room temperature PL spectra of the undoped ZnO and Ga/F codoped ZnO nanorod/nanodisk. The PL spectra of undoped ZnO and Ga/F codoped ZnO exhibit strong peak in the ultraviolet region (378 nm) and a violet emission peak in the visible

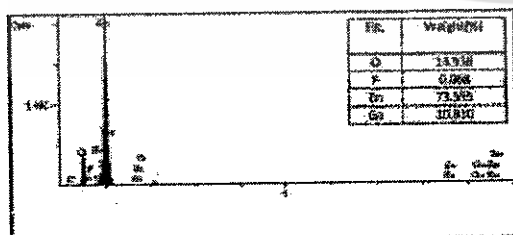


Figure 3. EDS spectra of 5G3FZO nanostructure.

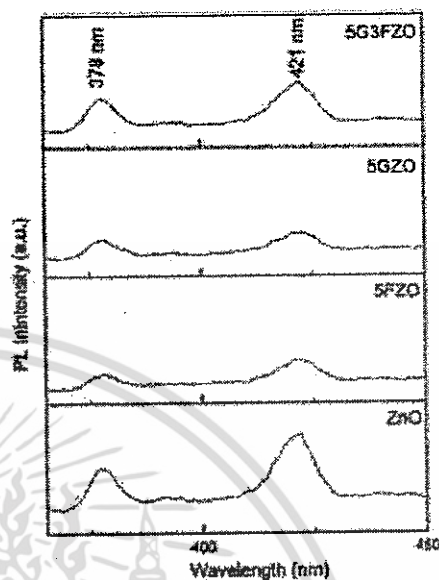


Figure 4. The room temperature photoluminescence spectra of pure ZnO and GFZO nanorods/nanodisks with the different Ga and F contents.

region at around 421 nm. The prominent UV emission, which strongly relates to the crystallite quality of ZnO, is contributed by the conduction–valence band combination (~ 375 nm), shallow donor (~ 395 nm) while the violet emission at 421 nm is due to the interstitial zinc (Zn_i).¹⁴ Furthermore, it is observed that the intensity of these peaks gradually decrease with increasing Ga and F doping concentration. In ZnO lattice, Ga and F atoms may substitute Zn atoms or occupy Zn vacancies resulting in the decrease of Zn vacancies and reduction of UV and violet emission intensity. However, doping with suitable amounts of Ga, F (as seen in 5G3FZO sample), the Ga and F atoms may occupy the Zn vacancies at defect positions and increase the donor-related defect (such as shallow donor and zinc interstitial) quantities in ZnO nanorods/nanodisks, leading to strong UV emissions in the PL spectra.¹⁵

4. CONCLUSION

In summary, Ga/F codoped ZnO nanorods/nanodisks were successfully synthesized by hydrothermal process. The corresponding XRD and SEM results suggest that well-defined GFZO nanorods/nanodisks could be obtained by this synthesis technique. Possible reactions and mechanisms for the formation of these nanostructures during hydrothermal process are suggested. XRD, SEM and PL results illustrated that Ga and F dopant had significant effect on the morphological properties, crystallization and optical properties of Ga/F codoped ZnO nanorods/nanodisks. The nanodisk morphology was obtained in sample with 1 wt.% Ga doping content while nanorod structure was achieved in 5 wt.%

FZO. Moreover, the co-doped samples have flat hexagonal crystallographic planes indicating that the ZnO are hexagonal in crystal structure.

Acknowledgments: This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Authors gratefully acknowledge the support from College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Nation Research Council of Thailand (Grant No. 2559A11802097) and Department of Applied Physics, Nakhon Pathom Rajabhat University (NPRU) for PL measurements. K. Chongsri would like to thank Rajabhat Rajanagarindra University for Doctoral scholarship.

References and Notes

1. S. M. Chung, J. H. Shin, W. S. Cheong, C. S. Hwang, K. I. Cho, and Y. J. Kim, *Ceram. Int.* 38S, S617 (2012).
2. Y. S. Zou, H. Yang, H. P. Wang, D. Lou, C. J. Tu, and Y. C. Zhang, *Physica B* 414, 7 (2013).
3. H. Mahdhi, Z. B. Ayadi, S. Abrya, J. L. Gaufrier, and K. Djumas, *Superlattice Microsc.* 72, 60 (2014).
4. R. Ghosh, M. Dutta, and D. Basak, *Appl. Phys. Lett.* 91, 073108 (2007).
5. S. Hussain, T. Liu, M. Kashif, B. Miao, J. He, W. Zeng, Y. Zhang, U. Hashim, and F. Pan, *Mater. Lett.* 118, 165 (2014).
6. R. Yousefi, F. J. Sbeini, A. K. Zak, and M. R. Mahmoudian, *Ceram. Int.* 38, 6295 (2012).
7. X. Zhang, X. Pu, Y. Chen, X. Gu, D. Xu, and S. Zhang, *Mater. Lett.* 112, 129 (2013).
8. H. S. Hoog, and G. S. Chung, *Sensoe. Actuat. B-Chem.* 195, 446 (2014).
9. D. Racofi, *Renew. Energy* 50, 932 (2013).
10. R. Eshuisifard, M. R. Golobostanfard, and H. Abdizadeh, *Appl. Surf. Sci.* 290, 252 (2014).
11. K. Thirumavkarsu and R. Jothiramingam, *Powder Technol.* 239, 308 (2013).
12. P. Yu, J. Wang, H. Y. Du, P. J. Yao, Y. Hao, and X. G. Li, *J. Nanomater.* 2013, Article ID: 751826 (2013).
13. W. J. Li, E. W. Shi, W. Z. Zhong, and Z. W. Yin, *J. Cryst. Growth* 203, 186 (1999).
14. M. Willander, G. Nuc, J. R. Sadaf, M. I. Qadir, S. Zaman, A. Zainabddin, N. Bano, and I. Husain, *Materials* 3, 2643 (2010).
15. D. T. Phan and G. S. Chung, *Sensoe. Actuat. B-Chem.* 187, 197 (2013).

Received: 21 January 2016. Accepted: 29 June 2016.

4. K. Rueangon, W. Khamon and W. Pecharapa, "Influence of Baking Temperature on Relevant Properties of Sol-gel Ga-doped ZnO Thin Films Annealed at Low Temperature", *Key Engineering Materials (Accepted)*.

Influence of Baking Temperature on Relevant Properties of Sol-gel Ga-doped ZnO Thin Films Annealed at Low Temperature

K. Rueangon^{1,a}, W. Khamon^{1,b} and W. Pecharapa^{1,c}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
Bangkok 10520 Thailand

^aro.kamonchanok@gmail.com, ^btanoz9@gmail.com, ^ckpewisan@gmail.com

Abstract

Ga-doped ZnO(GZO) transparent thin films were grown onto glass substrates by sol-gel based spin coating process. After each coating, the as-deposited film was thermally baked at different moderate temperatures ranging from 100°C to 250°C followed by calcinations at certain temperature lower than 400°C. Characterization were conducted on calcined samples using scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), optical spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The influence of baking temperature on crucial properties including structural, morphological and optical properties of Ga-doped ZnO transparent thin films were extensively investigated. XRD patterns exhibited typical polycrystalline of hexagonal wurtzite structure of as-deposited thin films and baking temperature is considered as one of essential key parameters affecting the crucial properties of the prepared films.

Keywords: Ga-doped ZnO, Spin coating, Baking temperature, Low temperature annealing

Introduction

Over recent decades, transparent metal oxide thin films have been extensively researched and practically applied in optoelectronic devices such as thin-film solar cells, flat panel displays and touch screen module regarding its considerable advantages including its excellent transparency and remarkable electrical properties[1-2]. Meanwhile, zinc oxide (ZnO) has obtained extensive attention as potential material for transparent coating in optoelectronic devices owing to its abundance, low-cost, and nontoxicity. However, the transport property of undoped ZnO thin films is a major drawback due to its high resistivity. Doping of ZnO with group III elements can considerably increase conductivity of ZnO thin films. Among group-III elements, Gallium(Ga) is chosen as one of suitable substitutional dopants in ZnO matrix because of its lower reactivity and greater resistance to oxidation. Recently, ZnO or Ga-doped ZnO(GZO) has been widely investigated as potential materials for practical applications due to cost-effectiveness and gallium metal availability [2-5]. In this study, The investigation is focused on crucial sol-gel derived deposition factors including baking temperature during coating and annealing temperature that could significantly affect to electrical and optical properties of ZnO films deposited by sol-gel derived coating. The baking and annealing temperature are determined as important parameters in the thermal process for completing the chemical reaction and achieving dense structure of solution-deposited thin films [6].

Experimental

The 0.4 M precursor solution was prepared by dissolving the starting precursors including zinc acetate dehydrate ($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$) as Zn source and gallium nitrate hydrate ($Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$) as Ga doping source in absolute ethanol (C_2H_5O) solvent. Diethanolamine (DEA) chosen as sol-stabilizer was subsequently added to the mixed solution. The solution was stirred for 3 h at 75°C followed by aging for 24 h at room temperature before used in spin-coat process. The concentration content of Ga were fixed as 4%.The solution was then deposited onto cleaned glass substrates at spin speed of 2000 rpm for 30 s. The coated films were subsequently dried at various temperatures of 100°C, 150°C, 200°C, and 250°C for 5 min in air. After coating and drying procedures were performed consecutively five times, the deposited films were annealed either at 350°C or 400°C in nitrogen ambient for 2 h. The influence of the baking temperature and the annealing temperature on the relevant chemical bonding and optical properties of the GZO thin films were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (SHIMADZU: IRTracer-100) and UV-Vis spectrophotometer (PG:T90+), respectively. XRD diffractometer (BRUKER AXS : D8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

DISCOVER) using Cu K_{α} radiation was employed to investigate the crystal phase of the grown films. The thickness and morphological features of the prepared films were monitored by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL:JSM-6340F.

Result and Discussions

Fig.1 shows XRD results of spin-coated GZO thin films prepared at various baking temperatures followed by annealing in N_2 ambient. The films show three major peaks including (100), (002) and (101) orientation located at 31.77° , 34.42° and 36.25° , respectively. Meanwhile, there are other peaks of diffraction orientation planes of (102), (110), (103) with hexagonal wurtzite structure of ZnO (JCPDS 36-1451). As baking temperature elevates, the main peak intensities are still outstanding, indicating the insignificant alternation in their crystallinity. The crystallite size (D) can be averagely calculated from well-known Scherrer's equation [3] as expressed in equation (1):

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Where λ is a characteristic wavelength of incident X-ray Cu K_{α} ($\lambda=0.154$ nm), β is the full width at half maximum (FWHM) of diffracted peaks measured in radian and θ is the Bragg's diffracted angle of the major peaks. The average crystallite size is found to be in the range of 8-10 nm. It is also observed that the growth in (002) plane is inhibited as the baking temperature elevates beyond 200°C . This feature may associate to greater solvent removal at higher temperature leading to uniformity of thin film formation and crystal growth in every plane without any specific direction. W. Khamon *et al.* reported the increase in average crystallite size and enhancement in crystallinity of the films with increasing baking temperature during annealing in air [6]. This invariable feature in the crystallinity of the films may be associated to the insufficiency of oxygen source during the annealing process [7]. Fig. 2 shows the covering morphological character of prepared thin films prepared at various baking temperatures. Morphology of the film baked at 100°C displays porous granular structure comprising uniform particles with average size of 50 nm. As the baking temperature increases, the surface of deposited film becomes smooth with well-distributed dense particulate structure with average size less than 100 nm. At low baking temperature, the residue or organic solvent of starting precursor could be incompletely removed and still remained in the deposited films. Consequently, the decomposition of this residue was carried out during annealing process that may result in the porosity of the film surface. Moreover, all SEM images exhibit that the grain sizes of all films are in the same range that is in harmony with the XRD results. The cross section view in Fig. 2(e) indicates uniform film thickness of approximately 250 nm.

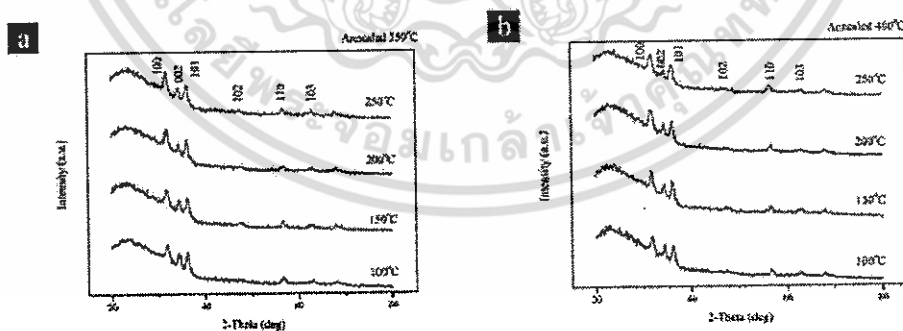


Fig.1 XRD results of GZO thin films prepared by sol-gel spin coating and baked at various temperatures followed by annealing in N_2 ambient at (a) 350°C and (b) 400°C

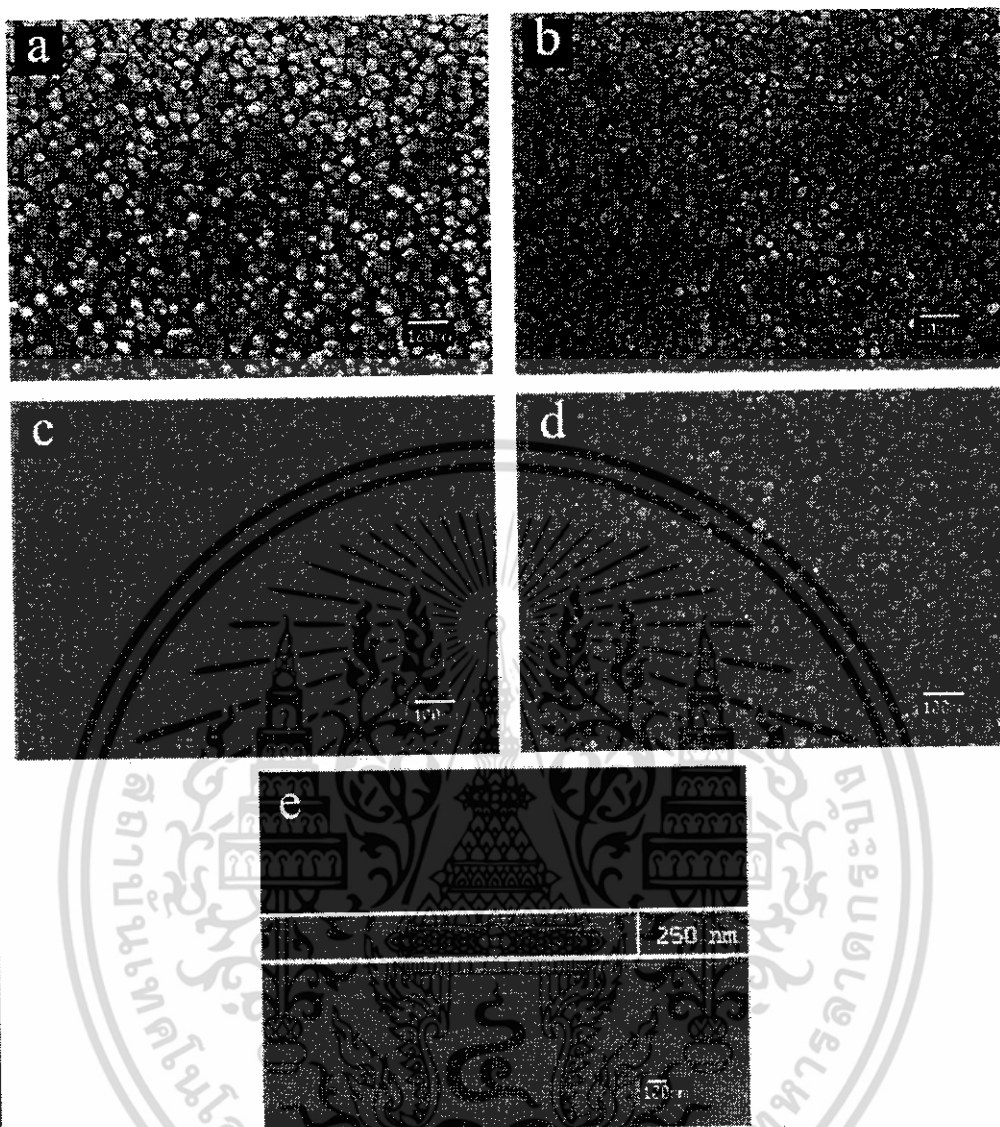


Fig.2 The SEM images of GZO thin films treated at different temperatures: (a) 100°C annealed at 350°C, (b) 250°C annealed at 350°C, (c) 100°C annealed at 400°C, (d) 250°C annealed at 400°C, and (e) cross-section of the film.

Fig. 3 shows the optical transmittance results of the GZO thin films prepared at various baking temperatures of 100, 150, 200, and 250°C, and annealed in N_2 at 350°C and 400°C, respectively. In wavelength region of 370 nm to 900 nm, the deposited films possess rather high optical transmittance of 82.1% to 91.4%. For the films annealed at 400°C, their average optical transmittance increases with increasing baking temperature. The sharply increasing transmittance of the films at around 375 nm indicates the characteristic feature of crystallized and well-formed ZnO thin film. The various optical absorption edges with different baking temperature at 400°C may attribute to the thermal decomposition of zinc acetate dihydrate and the hydrolysis mechanism

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

during the heat-treated process. This mechanism and reaction at high baking temperature and annealing process in N₂ could lead to oxygen void of the film [6,7]. The corresponding optical band gaps of deposited films could be evaluated by Tauc's method represented as following equation[3]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

Note that α is an absorption coefficient of the film, $h\nu$ is incident photon energy, A is a correlated constant and E_g is optical band gap of the film. The optical band gaps of the deposited thin films were calculated from the extrapolation of the straight section of the plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$. The corresponding band gaps of the prepared films are in the range of 3.21 to 3.25 eV.

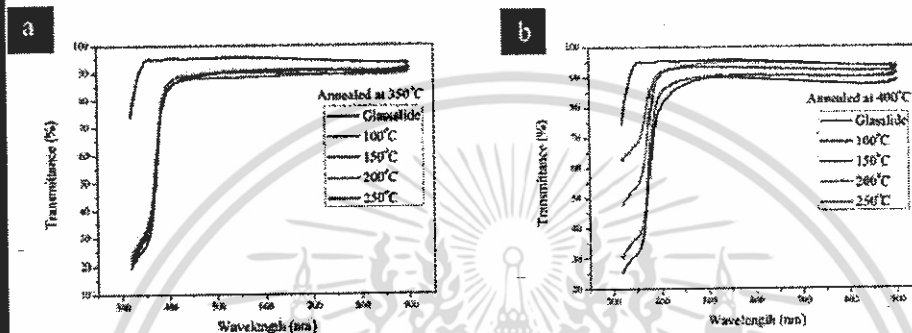


Fig. 3 The optical transmittance spectra of GZO thin films prepared at various baking temperatures and annealed at (a) 350°C and (b) 400°C.

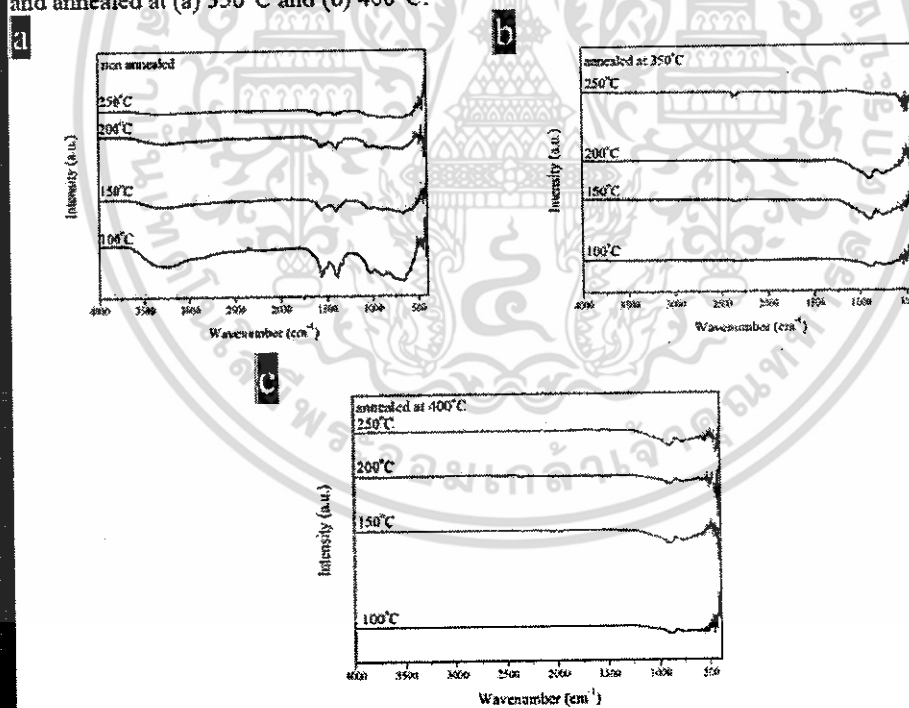


Fig. 4 FTIR spectra of GZO thin films prepared at various baking temperatures (a) without annealing and (b) annealed at 350°C and (c) 400°C.

Measured FTIR spectra of GZO thin films prepared at various baking temperatures of 100, 150, 200 and 250°C without annealing and annealed in N₂ at 350°C and 400°C are shown in Fig. 4(a), 4(b) and 4(c), respectively. The main absorption peak of all films located near 400 cm⁻¹ is ascribed to Zn-O bond [8, 9] meanwhile the absorption peak in the vicinity of 3434 cm⁻¹ is assigned to the OH stretching vibration of water molecules. The noticeable band positioned at around 1406 cm⁻¹ is attributed to OH bending of adsorbed moisture in the thin films [9]. After annealing, the absorption peaks belonging to OH groups and organic residue vanish indicating the complete removal of relevant compounds from the annealed films (Fig. 4 b and c).

Conclusion

GZO thin films were fabricated onto glass substrates by sol-gel spin coating method baked at different temperatures of 100, 150, 200, and 250°C followed by annealing process at either 350°C or 400°C. The Ga-doped ZnO thin films possess high optical transmittance more than 80% in transparency and exhibit hexagonal wurtzite structure in crystal structure. The film baked at 250°C and annealed at 400°C exhibits superiority in physical, morphological and optical properties. Overall results suggest that well-formed GZO thin films prepared by sol-gel route can be achieved by an assistance of baking process during coating at certain temperature that can lower the operating temperature of annealing process.

Acknowledgment

This research is financially supported by Nation Research Council of Thailand (Grant No. 2559A11802097).

References

- [1] C.Y. Tsay, K.S. Fan, C.M. Lei, Synthesis and characterization of sol-gel derived gallium-doped zinc oxide thin films, *J. Alloy. Compd.* 512 (2012) 216–222.
- [2] M. Gao, X. Wu, J. Liu, W. Liu, The effect of heating rate on the structural and electrical properties of sol-gel derived Al-doped ZnO films, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6919–6922.
- [3] J. Sengupta, R.K. Sahoo, C.D. Mukherjee, Effect of annealing on the structural, topographical and optical properties of sol-gel derived ZnO and AZO thin films, *Mater. Lett.* 83 (2012) 84–87.
- [4] C.W. Nahm, S.J. Shin, W.J. Lee, J.I. Kim, D.R. Jung, J.M. Kim, S.H. Nam, S.J. Byun, B.W. Park, Electronic transport and carrier concentration in conductive ZnO:Ga thin films, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 415–418.
- [5] C.Y. Tsay, C.W. Wu, C.M. Lei, F.S. Chen, C.K. Lin, Microstructural and optical properties of Ga-doped ZnO semiconductor thin films prepared by sol-gel process, *Thin Solid Films.* 519 (2010) 1516–1520.
- [6] W. Khamon, K. Rueangon, W. Pecharapa, Influence of Baking Temperature on Physical Properties of ZnO Transparent Thin Films by Sol-gel Dip Coating Method, *Thai J. Nanosci. Nanotechnol.* 1 (2016) 8–12.
- [7] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, Study of ZnO sol-gel films: Effect of annealing, *Mater. Lett.* 64 (2010) 1147–1149.
- [8] V.D. Mote, Y. Purushothamb, B.N. Dole, Structural, morphological, physical and dielectric properties of Mn doped ZnO nanocrystals synthesized by sol-gel method, *Mater. Des.* 96 (2016) 99–105.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้