



การศึกษาผลกระทบของสารเจือ Al, Sn และ N ต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของ  
ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล

STUDY ON THE EFFECT OF Al, Sn AND N DOPING ON PHYSICAL  
PROPERTIES OF ZnO THIN FILMS PREPARED BY SOL-GEL PROCESS

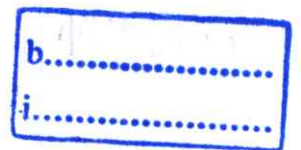


T123725

ชัชพงศ์ บางใบ

CHATPONG BANGBAI

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน 123725  
วัน, เดือน, ปี 27 11 2555



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2555

KMITL-2012-SC-M-030-037

**STUDY ON THE EFFECT OF Al, Sn AND N DOPING ON PHYSICAL  
PROPERTIES OF ZnO THIN FILMS PREPARE BY SOL-GEL  
PROCESS**

**CHATPONG BANGBAI**

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS  
FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
2012  
KMITL-2012-SC-M-030-037**

**COPYRIGHT 2012**

**FACULTY OF SCIENCE**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การศึกษาผลกระทบของสารเจือ Al, Sn และ N ต่อสมบัติทางฟิสิกส์  
ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล  
Study on the Effect of Al, Sn and N Doping on Physical  
Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-gel Process  
นายชัชพงศ์ บางใบ

นักศึกษา

รหัสประจำตัว

53650608

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา

ฟิสิกส์ประยุกต์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ.วิชาญ เดชดีธีระ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

รศ.ดร.วิษณุ เพชรภา

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
ดร.วรการ นียากกร	
ดร.ประธาน บุรณศิริ	
ผศ.ดร.รัชภาคย์ จิตต์อารี	
รศ.ดร.วิษณุ เพชรภา	
รศ.วิชาญ เดชดีธีระ	

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ 20 กรกฎาคม พ.ศ. 2555 เวลา 14.30 - 16.30 น.

สถานที่สอบ ณ ห้อง 307 ชั้น 3 อาคารจุฬารามวลัยลักษณ์ 1

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.คณิน ชนะยริพัฒน์)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่ 3 เดือน 55 พ.ศ.

## หัวข้อวิทยานิพนธ์

การศึกษาผลกระทบบของสารเจือ Al, Sn และ N ต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล

## นักศึกษา

นาย ชัชพงศ์ บางใบ

## รหัสประจำตัว

53650608

## ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

## สาขาวิชา

ฟิสิกส์ประยุกต์

## พ.ศ.

2555

## อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ.วิชาญ เดชดิธีระ

## อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

รศ.ดร.วิญญู เพชรภา

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลกระทบบของการเจือ Al, Sn และ N ต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยสารเริ่มต้นเตรียมได้จากซิงค์อะซิเตทไดไฮเดรท ( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>2</sub>Zn·2H<sub>2</sub>O, อะลูมินัมอะซิเตท ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{AlO}_5$ ), แอมโมเนียมอะซิเตท ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) และ สังกะสีคลอไรด์เพนตะไฮเดรท ( $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) และใช้เอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), 2-เมททอกซีเอทานอล ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) ไดเอทานอลอะมีน (( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>NH, DEA) เป็นตัวทำละลาย โดยเตรียมที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ โดยวิธีโซลเจลด้วยการหมุนเคลือบ สารละลายถูกกวนให้เข้ากันที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และทำให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ฟิล์มที่เตรียมได้จากการหมุนเคลือบบนกระจกบอโรซิลิเกตและกระจกนำไฟฟ้าหลายครั้งและเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในอากาศ ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ศึกษาสมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบ wurtzite-ZnO และมีขนาดผลึกประมาณ 19.5 -35 นาโนเมตร ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุใน โดรนเจนด้วยปริมาณที่เหมาะสมจะช่วยให้การก่อตัวของผลึกในแนวแกน c-axis orientation ได้ดีขึ้น วิเคราะห์พันธะเคมีฟิล์มบางด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์เพื่อยืนยันการมีอยู่ของสารเจือในฟิล์มที่เตรียมได้ นอกจากนั้นพบว่าสารที่เจือในฟิล์มส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของผลึกและสัณฐานของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ การศึกษาสมบัติทางแสงโดยการวัดค่าการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ พบว่าฟิล์มที่ทำการเจือ Al, Sn และ N มีความโปร่งใสสูงประมาณ 85-95 % มีค่าแถบพลังงานต้องห้ามอยู่ระหว่าง 3.22-3.27 eV การเจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมจะช่วยให้ฟิล์มบาง

ซิงค์ออกไซด์ที่มีความโปร่งใสเพิ่มขึ้นและค่าพลังงานต้องห้ามสูงขึ้น และทำการวัดค่าสภาพคล่องของอิเล็กตรอนโดยอาศัยคาบการตอบสนองต่อแสงขอบขาขึ้น พบว่าการเจือด้วยธาตุคิบุกส่งผลให้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์มีค่าสภาพคล่องของอิเล็กตรอนสูงขึ้นและการนำไฟฟ้าดีขึ้น

คำสำคัญ : ซิงค์ออกไซด์, การเจือด้วย อะลูมิเนียม ทิน และ ไนโตรเจน, ฟิล์มบาง, โซล-เจล

<b>Thesis Title</b>	Study on the effect of Al, Sn and N doping on physical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel process
<b>Student</b>	Mr. Chatpong Bangbai
<b>Student ID</b>	53650608
<b>Degree</b>	Master of Science
<b>Program</b>	Applied Physics
<b>Year</b>	2012
<b>Thesis Advisor</b>	Assoc. Prof. Wicharn Techitdheera
<b>Thesis Coadvisor</b>	Assoc. Prof. Dr. Wisanu Pecharapa

### ABSTRACT

In this thesis, the effects of Al, Sn and N dopant on relevant physical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating process were investigated. Doped ZnO thin films were prepared by spin-coating method using zinc acetate dihydrate ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), aluminium acetate ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{AlO}_5$ ), tin(IV)chloride pentahydrate ( $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), 2-methoxyethanol and ammonium acetate ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) as starting precursors and absolute ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) and diethanolamine ( $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ , DEA) as effective solvents. The mixed solution was stirred at  $100^\circ\text{C}$  for 6 hr and cooled down to room temperature for 24 hr. All films were spin-coated on borosilicate substrates and FTO substrates for several coating repetition followed by annealing process at  $550^\circ\text{C}$  for 4 hr in air. The structural properties and surface morphology of the films were characterized by X – ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Results indicate that as-prepared films have wurzite-ZnO phase in crystallinity with uniform crystal grain size of 19.5-35 nm. It was found that certain N dopant can significantly improve the c-axis orientation preferable growth direction of ZnO films. The chemical states were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) that can confirm the existence of dopant in the films. In addition, It can be deduced that all dopants have strong influence on the film crystallinity and preferable orientation. The optical properties of the films were interpreted from their transmission spectra using UV-VIS spectrophotometer results indicated that Al dopant enhance the optical transparency and optical band gap widening. The electron mobility values of Al and Sn-doped ZnO

films were calculated following by the transit time results and it is notified that Sn dopant can greatly increase the electron mobility and the electrical conductivity.

**Keywords:** ZnO, Al, Sn and N doping, thin films, sol-gel

## กิติกรรมประกาศ

สำหรับความสำเร็จของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าต้องขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษาทั้งสองท่านคือ รศ. วิชาญ เตชิตธีระ ภาควิชาฟิสิกส์ และ รศ.ดร. วิษณุ เพชรภา วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีที่ท่านได้ให้สั่งสอนงานทางด้านวิชาการ ประสบการณ์ แนวทางการใช้ชีวิต แนวทางการทำรายงานการวิจัย การช่วยเหลือแก้ไขในส่วนที่ไม่เข้าใจและคอยผลักดันให้งานได้ดำเนินต่อไป

ขอขอบคุณผลงานวิจัยและเอกสารอ้างอิงต่างๆที่ข้าพเจ้าใช้เป็นเอกสารอ้างอิงและทำการศึกษา จนทำให้เกิดความสนใจในการทำงานวิจัยครั้งนี้ ซึ่งคาดว่ารายงานโครงการพิเศษนี้จะเป็นประโยชน์ต่อผู้สนใจในทางด้านการปลูกฟิล์มบางด้วยวิธีโซล-เจล

ขอขอบคุณสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ทุนสนับสนุนทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

สุดท้ายคุณงานความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้แก่บิดา-มารดา นายสมบัติ บางใบ และ นางสมใจ บางใบ ที่รักและเคารพยิ่ง ตลอดจนคุณครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่านที่ได้ถ่ายทอดและประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ข้าพเจ้า

ชัชพงศ์ บางใบ

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	IX
สารบัญรูป.....	X
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	4
2.1 สมบัติพื้นฐานซิงค์ออกไซด์.....	4
2.2 สมบัติพื้นฐานของซิงค์อะซิเตท.....	6
2.3 สมบัติพื้นฐานของแอม โมเนียมอะซิเตท.....	7
2.4 สมบัติพื้นฐานของอะลูมิเนียมอะซิเตท.....	8
2.5 สมบัติพื้นฐานของดินโครไรด์เพนตะไฮเดรท.....	9
2.6 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง.....	10
2.6.1 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางเคมี.....	10
2.6.2 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางฟิสิกส์.....	11
2.7 รังสีเหนือม่วง หรือ รังสีอัลตราไวโอเลต.....	13
2.8 การหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามจากสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง.....	14
2.9 เครื่องมือการเตรียมสารละลายซิงค์ออกไซด์.....	17
2.9.1 เครื่องชั่งสารแบบละเอียด.....	17
2.9.2 เครื่องกวนสารละลายชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน.....	18
2.9.3 เครื่องหมุนเคลือบ.....	18

# สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.10 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทาง.....	19
2.10.1 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	19
2.10.2 การวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด....	23
2.10.3 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงด้วยเครื่องยูวีวิซิเบิลสเปกโตรสโคปี....	27
2.11 การวิเคราะห์การตอบสนองทางแสง.....	29
2.12 ทบทวนบทความวิจัย.....	31
<b>บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....</b>	<b>33</b>
3.1 การเตรียมสารละลายโซลเจลในการทดลอง.....	34
3.2 การเตรียมกระจกสไลด์ที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม.....	36
3.3 การเตรียมฟิล์มด้วยวิธีการหมุนเคลือบ.....	37
3.4 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์.....	38
3.5 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน.....	39
3.6 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม.....	40
3.7 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก.....	41
3.8 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบาง.....	42
3.8.1 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....	42
3.8.2 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านทางแสง ของฟิล์มบาง.....	43
3.8.3 วิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด..	44
3.8.4 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าด้วยออสซิลโลสโคป.....	45
3.8.5 วิเคราะห์สมบัติทางอุณหภูมิ.....	46
3.8.6 วิเคราะห์สมบัติธาตุ.....	46
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปราย.....</b>	<b>47</b>
4.1 ผลการทดลองปลูกฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ และ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่ เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม (Al) , ดีบุก (Sn) และ ไนโตรเจน (N).....	47

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของสารละลายโซล-เจลตั้งต้น.....	48
4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.	52
4.3.1 ผลการคำนวณหาค่าขนาดผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ที่ทำการแอนนัลที่อุณหภูมิต่างกัน.....	53
4.3.2 ผลการคำนวณหาค่าขนาดผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย ธาตุไนโตรเจน.....	55
4.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด.....	59
4.4.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุของฟิล์มบาง.....	62
4.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูก ปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์.....	64
4.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านทางแสงของฟิล์มบาง..	68
4.7 ผลการตอบสนองต่อแสงของฟิล์มบางในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ต.....	76
บทที่ 5 สรุปผลงานวิจัย.....	82
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	82
5.2 ปัญหาและแนวทางการแก้ไข.....	84
5.3 ข้อเสนอแนะ.....	84
เอกสารอ้างอิง.....	85
ภาคผนวก ก. ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์.....	87
ประวัติผู้เขียน.....	120

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติของซิงค์ออกไซด์.....	5
2.2 สมบัติพื้นฐานของซิงค์อะซิเตท.....	6
2.3 สมบัติของแอมโมเนียมอะซิเตท.....	7
2.4 สมบัติของอะลูมิเนียมอะซิเตท.....	8
2.5 สมบัติของดินโครโรไซด์เพนตะไฮเดรท.....	9
2.6 รายละเอียดครั้งสี่อัตราไวโอเลตที่ความยาวคลื่นต่างๆ.....	14
3.1 ตารางปริมาณการเตรียมสารแอมโมเนียมอะซิเตทและอะลูมิเนียมอะซิเตท.....	35
3.2 ตารางปริมาณการเตรียมสารดินโครโรไซด์เพนตะไฮเดรท.....	35
4.1 ผลการคำนวณหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมตามปริมาณการเจือธาตุนิโคโรโรไซด์และธาตุนิโคโรโรไซด์.....	75
4.2 ผลการคำนวณหาค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Ttr กับ 1/V และคำนวณหาค่าสภาพคล่องของอิเล็กตรอน( $\mu_n$ ).....	80

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ (ก) Cubic Rocksalt (ข) Cubic zinc blende และ (ค) Hexagonal wurtzite.....	4
2.2 โครงสร้างของซิงค์อะซิเตท.....	6
2.3 โครงสร้างของแอมโมเนียมอะซิเตท.....	7
2.4 โครงสร้างอะลูมิเนียมอะซิเตท.....	8
2.5 โครงสร้างทึนครอไรด์ เพนตะไฮเดรท.....	9
2.6 ระบบเครื่องสเปกโตรมิเตอร์.....	12
2.7 วิธีการเตรียมสารละลายด้วยวิธีสารละลายโซลเจล.....	13
2.8 การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน.....	15
2.9 กราฟพลังงานโฟตอนและสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงที่ค่า $\gamma$ ต่างๆ.....	17
2.10 เครื่องซังสารแบบละเอียดทศนิยม 3 ตำแหน่ง.....	17
2.11 เครื่องกวนสารละลายชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน.....	18
2.12 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง.....	18
2.13 กฎของ Bragg.....	19
2.14 (ก) หลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์และ(ข) การเกิดรังสีเอ็กซ์.....	20
2.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	22
2.16 ภาพเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	23
2.17 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่อง SEM ที่เน้นจุดกำเนิดภาพ.....	25
2.18 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด.....	27
2.19 เครื่อง UV-Vis spectrophotometer.....	29
2.20 การตอบสนองทางแสงในสารกึ่งตัวนำ.....	30
2.21 กราฟแสดงการคำนวณหาสภาพคล่องอิเล็กตรอน.....	31
3.1 เครื่องซังสารแบบละเอียดทศนิยม 3 ตำแหน่ง.....	34
3.2 (ก) เครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นอัลตราโซนิก (ข) ตู้อบความร้อน.....	36
3.3 (ก) เครื่องกวนสารแบบแม่เหล็กพร้อมแผ่นให้ความร้อน (ข) เครื่องหมุนเคลือบ.....	37

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.4 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์.....	38
3.5 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางแมกนีเซียมซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน.....	39
3.6 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม.....	40
3.7 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก.....	41
3.8 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	42
3.9 เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer.....	43
3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด.....	44
3.11 วงจรการทดลองเพื่อหาคาบเวลาการตอบสนองต่อแสงอัลตราไวโอเลตในช่วงขอบขาขึ้น.....	45
3.12 เครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์.....	46
4.1 รูปถ่ายฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ และ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม (Al) , ดีบุก (Sn) และ ไนโตรเจน (N) โดยวิธีการเตรียมสารละลายโซลเจลทำการแอนนัลที่ 550°C.....	47
4.2 กราฟแสดงการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนสารละลายโซล-เจลของซิงค์อะซิเตท.....	48
4.3 กราฟแสดงการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนสารละลายโซล-เจลของซิงค์อะซิเตทที่เจือด้วยอะลูมิเนียมอะซิเตทที่ความเข้มข้น 10 %.....	49
4.4 กราฟแสดงการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนสารละลายโซล-เจลของซิงค์อะซิเตทที่เจือด้วยแอม โมเนียมอะซิเตทที่ความเข้มข้น 10 %.....	50
4.5 กราฟแสดงการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนสารละลายโซล-เจลของซิงค์อะซิเตทที่เจือด้วยทินคโลไรด์ เพนตะไฮเดท 10 %.....	51
4.6 การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางที่เตรียมด้วยวิธี โดยสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิต่างกัน.....	52
4.7 กราฟการคำนวณหาค่าขนาดผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี โดยสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิต่างกัน.....	53
4.8 การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่เตรียมด้วยวิธี โดยสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C.....	54

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.9 กราฟการคำนวณหาค่าขนาดผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน...	55
4.10 การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่เตรียมด้วยวิธีการละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C.....	56
4.11 การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมและธาตุไนโตรเจน ที่เตรียมด้วยวิธีการละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C.....	57
4.12 การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุกที่เตรียมด้วยวิธีการละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C.....	58
4.13 แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมด้วยวิธีโดยสารละลายโซลเจล ซึ่งใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ (ก) 400 °C, (ข) 450 °C, (ค) 500 °C และ (ง) 550 °C.....	59
4.14(ก) แสดงภาพความหนาของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่ความเข้มข้น 5% (ข) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ค) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่ความเข้มข้น 5% และ (ง) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่ความเข้มข้น 10%.....	60
4.15(ก) แสดงภาพความหนาของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 5% (ข) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ค) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมความเข้มข้น 5% และ (ง) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 10%.....	61
4.16 (ก) แสดงปริมาณธาตุต่างๆของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 5% (ข) แสดงปริมาณธาตุต่างๆของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 10% (ค) แสดงปริมาณธาตุต่างๆของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่ความเข้มข้น 5% และ (ง) แสดงปริมาณธาตุต่างๆของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่ความเข้มข้น 10%.....	62

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.17(ก) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ข) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุคีนุกความเข้มข้น 4% (ค) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุคีนุกที่ความเข้มข้น 6% (ง) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุคีนุกที่ความเข้มข้น 10%.	63
4.18 (ก)กราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปคโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยคีนุกที่ความเข้มข้น 10% (ข) กราฟการวิเคราะห์ออกซิเจนที่ระดับ 1s (ค) กราฟการวิเคราะห์ซิงค์ที่ระดับ 2p และ(ง) กราฟการวิเคราะห์ทินที่ระดับ 3d.....	64
4.19 (ก)กราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปคโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 10% (ข) กราฟการวิเคราะห์ออกซิเจนที่ระดับ 1s (ค) กราฟการวิเคราะห์ซิงค์ที่ระดับ 2p และ(ง) กราฟการวิเคราะห์อะลูมิเนียมที่ระดับ 2p.....	66
4.20 กราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปคโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 5% และคีนุกที่ความเข้มข้น 5% (ก) กราฟการวิเคราะห์อะลูมิเนียมที่ระดับ 2p (ข) กราฟการวิเคราะห์ทินที่ระดับ 3d (ค) กราฟการวิเคราะห์ออกซิเจนที่ระดับ 1s และ(ง) กราฟการวิเคราะห์ซิงค์ที่ระดับ 2p.....	67
4.21 ผลการวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C.....	68
4.22 ผลการวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C.....	69
4.23 ผลการวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมและธาตุไนโตรเจน ที่เตรียมด้วยวิธีโดยสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C.....	70

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.24 ผลการวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมและธาตุไนโตรเจน ที่เตรียมด้วยวิธีโดยสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C.....	71
4.25 ผลการคำนวณหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C.....	72
4.26 ผลการคำนวณหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C.....	73
4.27 ผลการคำนวณหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C.....	74
4.28 แสดงค่าความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ใช้ในการทดลองมีค่าความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร.....	76
4.29 ผลการศึกษาสมบัติกระแส-แรงดันของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม	77
4.30 ผลการศึกษาสมบัติกระแส-แรงดันของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก.....	78
4.31 ผลการเปรียบเทียบสมบัติกระแส-แรงดันของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุกขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต กับ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต.....	79
4.32 ผลการเปรียบเทียบสภาพคล่องของอิเล็กตรอน ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก.....	81

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันเทคโนโลยีอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางแสง(optoelectronics) และ ตัวนำโปร่งแสง (transparent conductor) ได้มีการพัฒนาไปมาก แต่ต้นทุนการผลิตนั้นมีราคาสูง โดยตัวนำโปร่งแสงที่ดีนั้นต้องมีความต้านทานทางไฟฟ้าที่ต่ำและมีความโปร่งแสงที่สูง โดยในหลายปีที่ผ่านมาได้มีการนำซิงค์ออกไซด์ (ZnO) มาประยุกต์ใช้ในงานด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางแสงอย่างแพร่หลาย เช่น ตัวเปล่งแสง (light emitting diodes , LED), ไดโอดเลเซอร์ (laser diodes) และตัวตรวจจับแสงย่านอัลตราไวโอเลต (ultraviolet photodetector) เป็นต้น เนื่องจากซิงค์ออกไซด์มีแถบพลังงานประมาณ 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ และมีพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) 60 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ [1] ซึ่งยังคงสนองต่อรังสีอัลตราไวโอเลตได้ไม่ดีเท่าที่ควร จึงมีงานวิจัยหลายงานที่จะเพิ่มประสิทธิภาพการตอบสนองต่อรังสีอัลตราไวโอเลตให้ดีขึ้น เช่น การเจือสาร (doping) การทำแอลลอยด์ (alloying) และการทำเป็นโครงสร้างแบบแตกต่าง (heterostructures) เป็นต้น โดยวิธีการเจือสารนั้นถูกนำมาใช้ในงานวิจัยนี้เนื่องจากการเตรียมที่ง่าย มีธาตุซึ่งมีคุณสมบัติที่เหมาะสมในการปรับปรุงคุณสมบัติของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์หลายธาตุ โดยในงานวิจัยชิ้นนี้ได้เลือกธาตุมาเป็นสารเจือ 3 ชนิด คือ อะลูมิเนียม (Al) ดีบุก(Sn) และ ไนโตรเจน(N) มาศึกษาผลกระทบของการเจือต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ โดยกระบวนการเตรียมฟิล์มบางที่นำมาทำการศึกษาคือ วิธีการเคลือบโดยสารละลายโซล-เจล (Sol-gel) ซึ่งมีขั้นตอนในการเตรียมสารที่ไม่ยุ่งยาก สามารถทำในระบบที่ไม่ใช้ระบบสุญญากาศได้หรือเรียกอีกอย่างว่าระบบเปิด สามารถควบคุมปริมาณการเจือสารได้และใช้ต้นทุนต่ำ ซึ่งในงานวิจัยชิ้นนี้ได้มุ่งเน้นการปรับปรุงสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ โดยการศึกษาผลกระทบของสารเจืออะลูมิเนียม ดีบุก และ ไนโตรเจน เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพที่เหมาะสมตรงตามจุดประสงค์การใช้งาน และการประยุกต์ใช้งานด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางแสงและตัวนำโปร่งแสงต่อไป

## 1.2. วัตถุประสงค์งานวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมสารละลายโซลเจลที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ และ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ที่ทำการเจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม ดีบุก และ ไนโตรเจน
2. เพื่อศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิแอดนิต และปริมาณการเจือธาตุอะลูมิเนียม ดีบุก และ ไนโตรเจน ต่อสมบัติทางโครงสร้างและทางแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์
3. เพื่อศึกษาเงื่อนไขของสารเจือที่มีผลกระทบต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบโดยสารละลายโซล-เจล
4. เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง ทางพื้นผิว ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยวิธีดังกล่าว
5. เพื่อศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพฟิล์มซิงค์ออกไซด์โดยการเจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม ดีบุก และ ไนโตรเจน ด้วยวิธีการเคลือบจากสารละลายโซล-เจล

## 1.3. ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าและทบทวนบทความวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการปลูกฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม ดีบุก และ ไนโตรเจน โดยวิธีต่างๆและการประยุกต์ใช้งาน
2. เตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม ดีบุก และ ไนโตรเจน ที่เตรียมจากสารละลายโซล-เจล ด้วยวิธีการเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและกระจกนำไฟฟ้าแบบหมุนเคลือบ
3. ศึกษาผลกระทบของสารเจือต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์
4. เตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม ดีบุก และ ไนโตรเจน ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบโดยสารละลายโซลเจล บนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและกระจกนำไฟฟ้า เพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีสมบัติทางฟิสิกส์ที่ดีขึ้น
5. วิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้าง ทางพื้นผิว ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ และ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม ดีบุก และ ไนโตรเจน

#### 1.4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

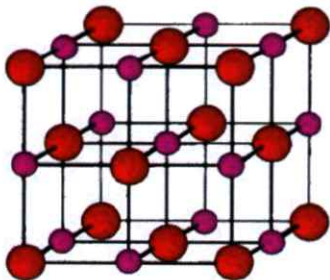
1. มีความรู้เกี่ยวกับฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม ดิบุก และ ไนโตรเจน
2. มีความรู้เกี่ยวกับเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมสารและเครื่องมือในการปลูกฟิล์มบางด้วยวิธีการเคลือบโดยสารละลายโซล-เจล
3. มีความสามารถในการเตรียมฟิล์มซิงค์ออกไซด์ และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม ดิบุก และ ไนโตรเจน ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบจากสารละลายโซล-เจล
4. มีความสามารถในการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้าง ทางพื้นผิว ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ ออกไซด์ และฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม ดิบุก และ ไนโตรเจน ที่เตรียมด้วยวิธีการหมุนเคลือบจากสารละลายโซล-เจล

## บทที่ 2

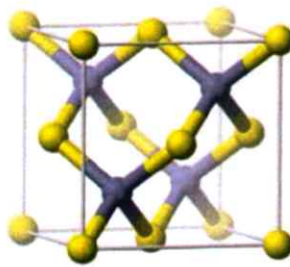
### ทฤษฎีและหลักการ

#### 2.1 สมบัติพื้นฐานของซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide: ZnO)

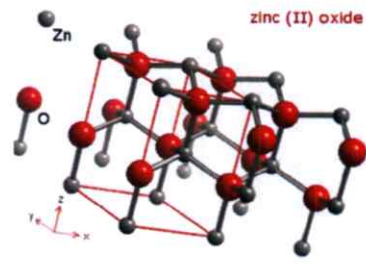
ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide: ZnO) เป็นสารกึ่งตัวนำช่องแถบตรง (direct band gap) มีแถบพลังงานประมาณ 3.3 อิเล็กตรอนโวลต์ที่อุณหภูมิห้องและ 3.44 อิเล็กตรอนโวลต์ที่อุณหภูมิ 4 เคลวิน ซิงค์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอริไซด์ (Hexagonal wurtzite) หรือ คิวบิกซิงค์เบลน (Cubic zinc blende) หรือ ร็อกซอลต์ (Cubic Rocksalt) แสดงดังรูปที่ 2.1 โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอริไซด์ 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  $180 \text{ cm}^2/\text{V}$  สมบัติอื่นๆของซิงค์ออกไซด์แสดงดังตารางที่ 2.1 หลายปีที่ผ่านมาซิงค์ออกไซด์จึงเป็นที่นิยมนำไปสร้างอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ตัวเปล่งแสงย่านสีน้ำเงิน (light emitting diodes , LED) [2], ไดโอดเลเซอร์ (laser diodes) [3] และตัวตรวจวัดแสงย่านอัลตราไวโอเลต (ultraviolet photodetector) [4] เป็นต้น



(ก)



(ข)



(ค)

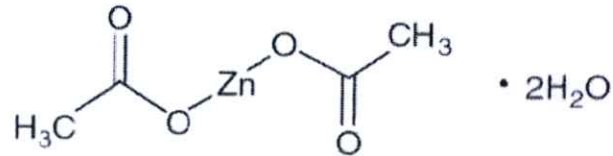
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ (ก) Cubic Rocksalt (ข) Cubic zinc blende และ (ค) Hexagonal wurtzite

ตารางที่ 2.1 สมบัติของซิงค์ออกไซด์

Property	
Molecular weight	81.37
Average atomic weight	40.69
Average atomic number	19
Enthalpy of thermal expansion(298K)(kJ/mol)	-350.5
Coefficient of thermal expansion along the c axis(1/K)	$2.9 \times 10^{-6}$
across the c axis(1/K)	$4.8 \times 10^{-6}$
Density(g/cm <sup>3</sup> )	5.6803
Melting point(K)	2248
Enthalpy of fusion (kJ/mol)	52.5
Specific heat at room temperature and constant pressure(J/g.K)	0.494
Debye temperature extrapolated to 0 K	416
Static dielectric constant along the c axis	8.75
across the c axis	7.8
Optical frequency magnitude along the c axis	3.75
across the c axis	3.7
Index of refraction(at the wavelength of 1400 nm) ordinary indices ( $n_o$ )	2.01
extraordinary indices( $n_c$ )	1.984
	2.001

## 2.2 สมบัติพื้นฐานของซิงค์อะซิเตท (Zinc acetate)

ซิงค์อะซิเตท มีสูตร โมเลกุล คือ  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  เตรียมได้จากกระทำของกรดอะซิติกในคาร์บอนेटสังกะสีหรือโลหะสังกะสี มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว มีมวลโมเลกุลประมาณ 219.50 g/mol (dihydrate) แบบมีน้ำ 183.48 g/mol (anhydrous) แบบไม่มีน้ำมีความหนาแน่นประมาณ 1.735 g/cm<sup>3</sup> และมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.2 ซึ่งจะจำแนกสมบัติดังตารางที่ 2.2



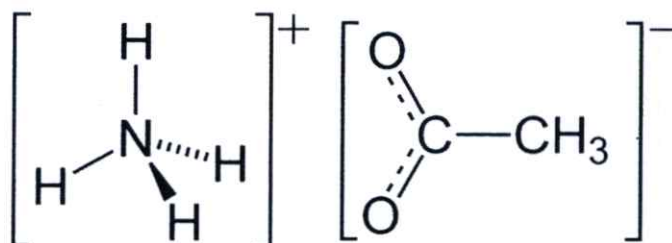
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของซิงค์อะซิเตท

ตารางที่ 2.2 สมบัติพื้นฐานของซิงค์อะซิเตท

สมบัติของสารเคมี	ซิงค์อะซิเตท( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
ชื่อ	สังกะสีอะซิเตท
ชื่ออื่นๆ	เกลือสังกะสี หรือ สังกะสี
สูตร โมเลกุล	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
มวล	219.50 g/mol (dihydrate) (มีน้ำ) 183.48 g/mol (anhydrous) (ไม่มีน้ำ)
รูปแบบ	ของแข็งสีขาว
ความหนาแน่น	1.735 g/cm <sup>3</sup> (dehydrate)

### 2.3 สมบัติพื้นฐานของแอมโมเนียมอะซิเตท (Ammonium acetate)

แอมโมเนียมอะซิเตท มีสูตรโมเลกุล  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  เป็นผลึกสีขาวมีจุดหลอมเหลวที่  $114\text{ }^\circ\text{C}$  ควรเก็บไว้ในที่ห่างจากความชื้นและความร้อน มีโครงสร้างดังรูปที่ 2.3 ซึ่งจะจำแนกสมบัติดังตารางที่ 2.3



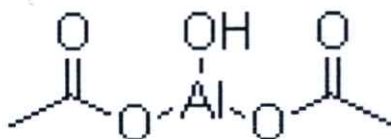
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของแอมโมเนียมอะซิเตท

ตารางที่ 2.3 สมบัติของแอมโมเนียมอะซิเตท

สมบัติของสารเคมี	แอมโมเนียมอะซิเตท ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )
ชื่อ	แอมโมเนียมอะซิเตท (Ammonium acetate)
ชื่ออื่นๆ	ไม่มี
สูตร โมเลกุล	( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )
มวล	77.08 g/mol
ความถ่วงจำเพาะ	1.07

## 2.4 สมบัติพื้นฐานของอะลูมิเนียมอะซิเตท (Aluminium acetate)

อะลูมิเนียมอะซิเตทเป็นสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุล ( $C_4H_7AlO_5$ ) เป็นของแข็งสีขาว มีมวลโมเลกุลประมาณ 162.08 g/mol มีโครงสร้างดังรูปที่ 2.4 ซึ่งจะจำแนกสมบัติดังตารางที่ 2.4



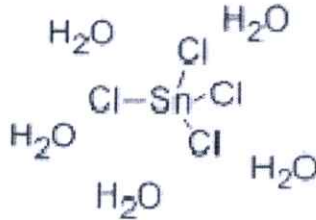
รูปที่ 2.4 โครงสร้างอะลูมิเนียมอะซิเตท

### ตารางที่ 2.4 สมบัติของอะลูมิเนียมอะซิเตท

สมบัติของสารเคมี	อะลูมิเนียมอะซิเตท ( $C_4H_7AlO_5$ )
ชื่อ	อะลูมิเนียมอะซิเตท (Aluminium acetate)
ชื่ออื่นๆ	Aluminum diacetate hydroxide Aluminum hydroxide acetate
สูตร โมเลกุล	( $C_4H_7AlO_5$ )
มวล	162.08 g/mol

## 2.5 สมบัติพื้นฐานของทินคลอไรด์ เพนตะไฮเดรท (Tin(IV)chloride pentahydrate)

ทินคลอไรด์เพนตะไฮเดรทเป็นสารประกอบที่มีสูตร โมเลกุล ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) เป็นของแข็งสีขาว มีมวลโมเลกุลประมาณ 350.60 g/mol มีโครงสร้างดังรูปที่ 2.5 ซึ่งจะจำแนกสมบัติดังตารางที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างทินคลอไรด์ เพนตะไฮเดรท

ตารางที่ 2.5 สมบัติของทินคลอไรด์เพนตะไฮเดรท

สมบัติของสารเคมี	ทินคลอไรด์เพนตะไฮเดรท( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )
ชื่อ	ทินคลอไรด์ เพนตะไฮเดรท(Tin chloride pentahydrate)
ชื่ออื่นๆ	Stannic Chloride
สูตร โมเลกุล	( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )
มวล	350.60 g/mol

## 2.6 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง (Thin film deposition method)

วิธีการเคลือบฟิล์มบาง สามารถทำได้ 2 วิธีใหญ่ๆ คือ วิธีทางเคมี (Chemical method) และ วิธีทางฟิสิกส์ (Physical method) [5] โดยแต่ละวิธีเป็นการทำให้อะตอมหรือโมเลกุลของสารเคลือบไปก่อตัวเป็นฟิล์มบนฐานรองรับ ซึ่งวิธีทางเคมีเกี่ยวข้องกับการคายไอออน การสลายตัวของสารประกอบ และปฏิกิริยาระหว่างก๊าซหรือของเหลวของฐานรองรับนั้น

### 2.6.1 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางเคมี (Chemical method)

#### 1. การเคลือบฟิล์มบางแบบระเหยสารด้วยวิธีทางเคมี (Chemical vapor deposition: CVD)

เป็นวิธีเคลื่อนย้ายสารเคลือบในสถานะก๊าซให้ไปจัดเรียงตัวในฐานรองรับและเป็นวิธีสำคัญสำหรับสารกึ่งตัวนำ โดยปกติสารเคลือบจะเป็นองค์ประกอบหนึ่งของสารประกอบซึ่งไปตกเคลือบบนผิวของฐานรองรับได้หลายปฏิกิริยา มีความจำเป็นอย่างยิ่งในการควบคุมอุณหภูมิ ลักษณะพิเศษของการเคลือบฟิล์มบางแบบระเหยสารด้วยวิธีทางเคมี คือ ใช้อุณหภูมิสูง เกิดกระบวนการอพิแทกซีได้ อัตราการตกเคลือบค่อนข้างสูง สารระเหยได้มีกรรมวิธีค่อนข้างยุ่งยาก และเนื่องจากก๊าซที่ใช้มีพิษร้ายแรง ดังนั้นระบบเครื่องมือจึงต้องมีความปลอดภัยสูง

#### 2. อิเล็กโตรเพลตติง (Electroplating)

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีไฟฟ้าเคมี เป็นการเคลือบผิวโลหะด้วยโลหะโดยสารเคลือบต้องอยู่ในสถานะไอออนบวกในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ ซึ่งไอออนบวกนี้จะเข้าไปรวมตัวกับประจุไฟฟ้าลบที่คาโทดและยึดติดที่คาโทดนั้น ดังนั้นคาโทดจึงเป็นวัสดุที่ถูการเคลือบ

#### 3. อิเล็กโตรไลต์เพลตติง (Electrolyte plating)

การเคลือบแบบไร้ไฟฟ้าเคมีเป็นการเคลือบผิวโลหะหรือโลหะก็ได้ไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้า กล่าวคือ สารเคมีบางชนิดก่อให้เกิดปฏิกิริยาเป็นฟิล์มบางได้ โดยไม่มีสนามไฟฟ้าวิธีนี้มีความหลากหลายมาก แต่ก็ควบคุมได้ยาก ซึ่งเหมาะสำหรับเคลือบฟิล์มบางบนผิวโลหะและบนผิวโลหะอะตอมหรือโมเลกุลค่อนข้างไปถึงได้ยากเมื่อใช้วิธีอื่น

## 2.6.2 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางฟิสิกส์ (Physics vapor deposition: PVD)

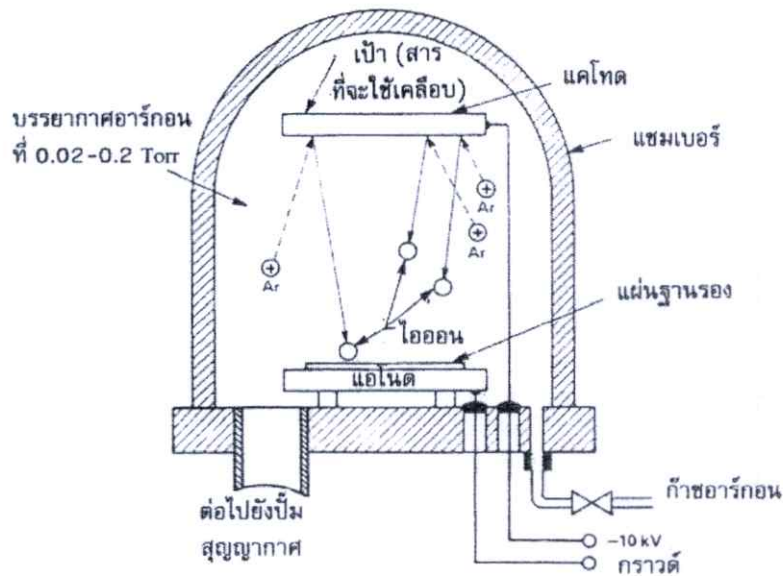
การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางฟิสิกส์ใช้ได้ในวงกว้างกว่าและมีข้อจำกัดน้อยกว่าวิธีทางเคมี ไม่ว่าจะพิจารณาที่สารเคลือบหรือฐานรองรับการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีทางฟิสิกส์อาศัยหลักการทำให้อะตอมหลุดออกจากสารเคลือบแล้วเคลื่อนที่ไปยังผิวดัดบนผิวของฐานรองรับและเพิ่มเป็นชั้นฟิล์มบางภายใต้ภาวะสุญญากาศ ซึ่งการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีทางฟิสิกส์ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ

1. สร้างสารเคลือบให้เป็นอะตอม โมเลกุล หรือ อนุภาคจากแหล่งกำเนิด
2. เคลื่อนย้ายสารเคลือบไปยังฐานรองรับ
3. ทำให้สารเคลือบควบแน่น และเกิดเพิ่มเป็นชั้นฟิล์มบาง

พลังงานพันธะระหว่างอะตอมของสารเคลือบกับฐานรองรับและอุณหภูมิของฐานรองรับจะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการแพร่ของสารเคลือบบนผิวของฐานรองรับนั้น การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางฟิสิกส์ประกอบด้วยวิธีหลัก 2 วิธี คือ วิธีสปัตเตอริงและวิธีระเหยสาร

### 1. วิธีสปัตเตอริง (Sputtering)

สปัตเตอริงเป็นเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางอีกชนิดหนึ่งซึ่งอาจเป็นโลหะ สารกึ่งตัวนำ หรือ ฉนวนก็ได้ ในระบบนี้แผ่นฐานรองจะวางอยู่บนแอโนดซึ่งมีอุปกรณ์ทำความร้อนอยู่ข้างใต้ เพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้แก่ฐานรองรับในขณะที่เคลือบชั้นฟิล์มบาง (อุณหภูมิ 150 – 250 องศาเซลเซียส) และทางขั้วแคโทดจะมีเป้า ซึ่งเป็นวัสดุที่จะทำการเคลือบลงบนฐานรองรับที่วางอยู่ทำการดูดอากาศออกจากแชมเบอร์จนได้ความดันที่ต้องการ (background pressure อยู่ในช่วง  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  Torr) จากนั้นจะทำการป้อนแรงดันค่าสูงให้ระหว่างขั้วแอโนดกับขั้วแคโทด และปรับความดันของก๊าซเฉื่อยที่จะเข้ามาในระบบให้มีขนาดตามต้องการ (อยู่ในช่วง 0.02 - 0.2 Torr) หลังจากนั้นก๊าซเฉื่อยจะแตกตัวเป็นไอออนอันเนื่องจากสนามไฟฟ้าค่าสูงที่ใช้ทำเป้า จึงทำให้อะตอมหรือกลุ่มอะตอมของวัสดุดังกล่าวหลุดออกจากผิวหน้าเป้ามาเคลือบลงบนฐานรองรับ



รูปที่ 2.6 ระบบเครื่องสปัตเตอร์ริง

## 2. วิธีระเหยสาร (Evaporation)

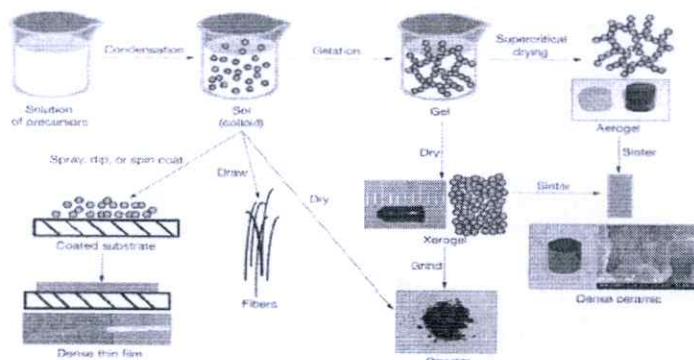
การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยสารเป็นการทำให้สารเคลือบระเหยเป็นไอด้วยความร้อนในสุญญากาศ (ความดันประมาณ  $10^{-6}$  mbar ซึ่ง  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2$ ) อุณหภูมิที่ใช้มักอยู่ในช่วง 200 - 600 องศาเซลเซียส การลดความดันกระทำโดยใช้เครื่องสุญญากาศออกจากห้องสุญญากาศอย่างสม่ำเสมอที่ผิวของฐานรองรับและเกิดขึ้นกับตำแหน่งและจัดเรียงฐานรองรับนั้น

## 3. วิธีระเหยสารด้วยอัลตราโซนิก (Ultrasonic Evaporation)

การใช้วิธีอัลตราโซนิกสั่นสารที่ต้องการจะเคลือบบนกระจกสไลด์เพื่อให้โมเลกุลของสารเกิดการแตกตัวทำให้ได้ฟิล์มบาง และใช้งานได้จริงแต่อาจจะต้องใช้เวลาในการเคลือบนาน หลักการทำงานคือ Piezoelectric transducer ที่ถูกแช่ไว้ในสารจะทำการเปลี่ยนความถี่สูงทางไฟฟ้า (มากกว่าหนึ่งล้านครั้งต่อวินาที) ให้เป็นความถี่สูงเชิงกลและจะพยายามสั่นให้สารเคลือบเกิดการสั่นตามความถี่สูงไปด้วย ในขณะที่ทรานสดิวเซอร์สั่นทางบวกก็จะทำให้เกิดความดันสูงผลักดันคลื่นให้พื้นผิวน้ำละอองขนาดเล็ก (โดยเฉลี่ย 1 ไมครอน) หลุดลอยออกมาอย่างรวดเร็วเป็นจำนวนมากจนเกิดเป็นไอขึ้นไปเคลือบบนฐานรองรับ

#### 4. วิธีการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสารละลายโซล-เจล (Sol – gel method)

การเตรียมสารละลายโซล-เจลจะเป็นการเจือสารที่ต้องการและกวนให้เข้ากัน โดยใช้เครื่องกวนสารพร้อมทั้งให้ความร้อนเพื่อที่จะทำให้สารแตกตัวและจับตัวกันเป็นสารตัวใหม่ที่ต้องการ ซึ่งวิธีสารละลายโซล-เจลนี้มีขั้นตอนในการเตรียมสารที่ไม่ยุ่งยาก สามารถทำในระบบที่ไม่ใช้ระบบสุญญากาศได้ สามารถควบคุมปริมาณการเจือสารและใช้ต้นทุนต่ำเมื่อเตรียมสารเรียบร้อยแล้วจะมีเทคนิคที่นำสารที่เตรียมได้ไปเคลือบเป็นฟิล์มบาง อาทิเช่น การหมุนเคลือบ การจุ่มเคลือบ และการพ่นเคลือบ เป็นต้น แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 วิธีการเตรียมสารละลายด้วยวิธีสารละลายโซล-เจล

#### 2.7 รังสีเหนือม่วง หรือ รังสีอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet)

รังสีเหนือม่วง หรือ รังสีอัลตราไวโอเล็ตหรือรังสียูวี เป็นช่วงหนึ่งของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้นกว่าแสงที่มองเห็น แต่ยาวกว่ารังสีเอ็กซ์อย่างอ่อน มีความยาวคลื่นในช่วง 10 - 400 นาโนเมตร และมีพลังงานในช่วง 3 - 124 eV เนื่องจากสเปกตรัมประกอบด้วยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่สูงกว่าคลื่นที่มนุษย์มองเห็นเป็นสีม่วง สเปกตรัมแม่เหล็กไฟฟ้าของแสงเหนือม่วงสามารถแบ่งย่อยได้หลายวิธี ร่างมาตรฐาน ISO ที่กำหนดชนิดแสงเปล่งของดวงอาทิตย์ (ISO-DIS-21348) อธิบายช่วงเหล่านี้

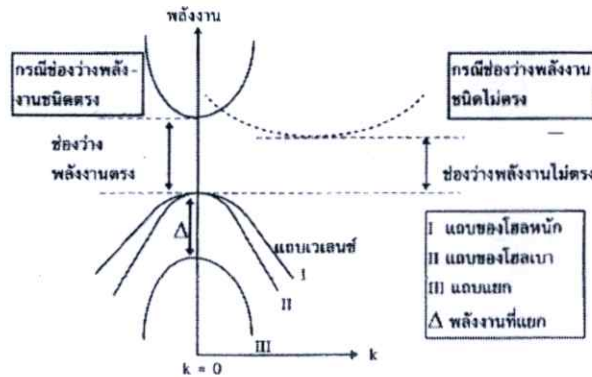
ตารางที่ 2.6 รายละเอียดรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่ความยาวคลื่นต่างๆ

ชื่อ	ตัวย่อ	ช่วงความยาวคลื่น (nm)	พลังงาน โฟตอน(eV)
อัลตราไวโอเล็ตเอ คลื่นยาว หรือ แบล็กไลท์	UVA	400 – 315	3.10 – 3.94
อัลตราไวโอเล็ตใกล้	NUV	400 – 300	3.10 – 4.13
อัลตราไวโอเล็ตบี หรือ คลื่นกลาง	UVB	315 – 280	3.94 – 4.43
อัลตราไวโอเล็ตกลาง	MUV	300 – 200	4.13 – 6.20
อัลตราไวโอเล็ตซี คลื่นสั้น	UVC	280 – 100	4.43 – 12.4
อัลตราไวโอเล็ตไกล	FUV	200 – 122	6.20 – 10.2
อัลตราไวโอเล็ตสุญญากาศ	VUV	200 – 10	6.20 – 124
อัลตราไวโอเล็ตไกลยิ่ง	EUV	121 – 10	10.2 – 124

## 2.8 การหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามจากสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง

การดูดกลืนแสงในสารกึ่งตัวนำเกิดจากการที่อิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากแสงที่มีพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าแถบพลังงานต้องห้าม แล้วเปลี่ยนสถานะจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปสู่แถบคอนดักชัน สเปกตรัมการดูดกลืนแสงบริเวณที่พลังงานโฟตอนมีค่าน้อยจะมีลักษณะเป็นขอบแสดงถึงการลดลงของการดูดกลืนแสงอย่างกะทันหัน ขอบลักษณะนี้เรียกว่า ขอบการดูดกลืนแสง (Absorption Edge) พลังงานโฟตอน (Photon Energy) ที่ขอบการดูดกลืนแสง มีค่าเท่ากับความต่างของจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชันและจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ จุดที่เส้นตรงตัดกับแกนนอนจะให้ค่าแถบพลังงานต้องห้าม ( $E_g$ ) วิธีการนี้เป็นการกำหนดค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งการเขียนกราฟเช่นนี้เรียกว่า การเขียนกราฟแบบเทาซ์ (Tauc's plot) ซึ่งการดูดกลืนแสงและการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนในผลึกสารกึ่งตัวนำเป็นไปตามกฎการอนุรักษ์โมเมนตัม โดยให้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนเป็นฟังก์ชัน

ของเลขคลื่นของอิเล็กตรอน (Wave number) แสดงด้วยเวกเตอร์  $k$  ในแผนภาพแสดงลักษณะของแถบพลังงาน แนวแกนนอน คือ เลขคลื่น  $k$  และแนวแกนตั้งคือพลังงานของอิเล็กตรอน เนื่องจากโมเมนตัมของอิเล็กตรอนมีค่าเท่ากับ  $p = \hbar k$  ดังนั้นแนวแกนนอนก็คือค่าโมเมนตัมของอิเล็กตรอน เมื่อเขียนแผนภาพของแถบพลังงานในรูปฟังก์ชันของ  $k$  จะได้แผนภาพดังรูปที่ 2.8 ถ้าการดูดกลืนแสงเกิดจากการเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอนระหว่างจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์และจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชันที่มีค่า  $k$  เท่ากัน เรียกการดูดกลืนแสงชนิดนี้ว่า การดูดกลืนชนิดตรง (Direct absorption) แต่ถ้าจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ และจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชันมีค่า  $k$  ไม่ตรงกัน ในการเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอนเพื่อดูดกลืนแสงจะต้องอาศัยโฟตอนช่วย โดยอิเล็กตรอนต้องมีการดูดความร้อนจากโครงผลึกหรือคายความร้อนให้แก่โครงผลึก เรียกการดูดกลืนแสงชนิดนี้ว่า การดูดกลืนชนิดไม่ตรง (Indirect absorption)



รูปที่ 2.8 การเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอน

การหาค่าของแถบพลังงานต้องห้ามพิจารณาได้จากสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง ( $\alpha$ ) ของสารถึงตัวนำจะสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสง ( $T$ ) ดังสมการ

$$T = e^{-\alpha d} \tag{2.1}$$

- เมื่อ  $\alpha$  = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง ( Absorption coefficient)
- $T$  = สัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสง (Transmittance)
- $I_0$  = ความเข้มแสงตกกระทบแผ่นฟิล์มบาง
- $I_t$  = ความเข้มแสงทะลุผ่าน
- $d$  = ระยะทางที่แสงเดินทางในแผ่นฟิล์มบาง

ที่กล่าวมาเป็นการคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงจากสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสงโดยไม่คิดถึงการสะท้อนของแสง สำหรับกรณีการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงสถานะพลังงานของอิเล็กตรอน แสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงกับค่าพลังงานแถบต้องห้ามซึ่งมีลักษณะเป็นพาราโบลาแถบพลังงานต้องห้าม ของแผ่นฟิล์มบางประมาณได้โดยการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงซึ่งจะถูกดูดกลืนเมื่อแสงที่ตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบาง มีค่าพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าของแถบพลังงานต้องห้ามที่ขอบของการดูดกลืนค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนจะมีค่า

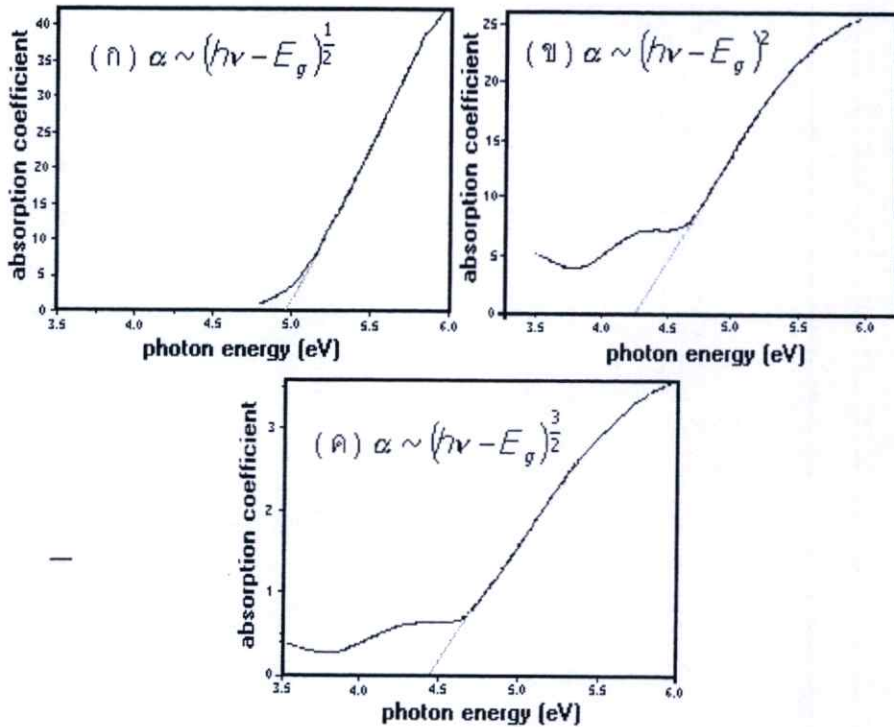
$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^\gamma \quad (2.2)$$

- เมื่อ  $\gamma = \frac{1}{2}$  สำหรับแถบยินยอมที่มีการถ่ายทอดพลังงานแบบตรง (Direct allowed transition)  
 $= \frac{3}{2}$  สำหรับแถบต้องห้ามที่มีการถ่ายทอดพลังงานแบบตรง (Direct forbidden transition)  
 $= 2$  สำหรับแถบยินยอมที่มีการถ่ายทอดพลังงานแบบอ้อม (Indirect allowed transition)  
 $= 3$  สำหรับแถบต้องห้ามที่มีการถ่ายทอดพลังงานแบบอ้อม (Indirect forbidden transition)

กล่าวคือสามารถคำนวณหาค่าของแถบพลังงานต้องห้ามซึ่งมีแถบต้องห้ามที่มีการถ่ายทอดพลังงานแบบตรง ( $\gamma = \frac{3}{2}$ ) ได้จากการเขียนกราฟแบบเททซ์ และคำนวณหาความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสง สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง และพลังงานโฟตอน โดยการแทนค่า  $\gamma$  ได้ดังนี้

$$(\alpha h\nu)^{\frac{2}{3}} = \left[ \left( -\frac{1}{d} \ln T \right) h\nu \right]^{\frac{2}{3}} = h\nu - E_g \quad (2.3)$$

ตัวอย่างกราฟพลังงานโฟตอนและสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง ที่ค่า  $\gamma$  ต่างๆ แสดงดังรูป



รูปที่ 2.9 กราฟพลังงานโฟตอนและสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงที่ค่า  $\gamma$  ต่างๆ

## 2.9 เครื่องมือการเตรียมสารละลายซิงค์ออกไซด์

### 2.9.1 เครื่องชั่งสารแบบละเอียด

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องชั่งสารแบบละเอียดที่มีความละเอียดถึงทศนิยม 3 ตำแหน่ง ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 เครื่องชั่งสารแบบละเอียดทศนิยม 3 ตำแหน่ง

### 2.9.2 เครื่องกวนสารละลายชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน (Magnetic stirrer with hot plate)

หลักการการทำงานของเครื่องกวนสารละลายชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน จะใช้ร่วมกับ ลูกกวนแม่เหล็ก (Magnetic bar) และมีปุ่มปรับระดับความร้อนและความเร็วรอบในการหมุนและวัดอุณหภูมิในรูปขององศาเซลเซียส ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 เครื่องกวนสารละลายชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน

### 2.9.3 เครื่องหมุนเคลือบ (Spin coating)

เทคนิคหมุนเคลือบเป็นเทคนิคที่ใช้กันในช่วงหลายปีที่ผ่านมา โดยมีเครื่องหมุนเคลือบที่ใช้ประยุกต์ทำฟิล์มบางได้ โดยมีขั้นตอนการทำงานดังนี้ 1.หยดสารละลายที่ต้องการเคลือบลงบนฐานรองรับที่ถูกดูดให้เป็นสุญญากาศติดอยู่บนฐานรองรับ 2.ให้ฐานรองรับหมุนตัวด้วยความเร็วที่ไม่สูงมาก ประมาณ 10 – 20 วินาที เพื่อทำให้ของเหลวที่หยดลงบนผิวหน้ากระจายไปทั่วฐานรองรับ 3.หมุนเร็วขึ้นตามค่าที่ต้องการด้วยความเร็วสูง เพื่อทำให้ได้ฟิล์มบางที่เรียบอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งฐานรองรับและให้ได้ความหนาที่บางสม่ำเสมอทั้งแผ่นฟิล์มบางโดยทั่วไปความหนาแน่นของการเคลือบจะขึ้นอยู่กับความเร็วในการสปิน และค่าความหนืดของของเหลวชนิดนั้นๆ ขั้นตอนต่อไป 4.นำฐานรองที่เคลือบสารเรียบร้อยแล้วไปทำให้แห้ง การระเหยเป็นการเอาตัวทำละลายออกและเหลือเป็นแผ่นฟิล์มบางเคลือบบนฐานรองรับดังรูปที่ 2.12 วิธีนี้เป็นวิธีที่สะดวก รวดเร็ว และสามารถควบคุมปริมาณสารได้



รูปที่ 2.12 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง

กระบวนการหมุนเคลือบประกอบด้วย การหยดสารละลายลงบนฐานรองซึ่งจะหมุนด้วยความเร็วสูง เพื่อให้ของเหลวบางลงและระเหยเอาตัวทำละลายออกด้วยความร้อนเพื่อให้สารละลายได้เป็นฟิล์มบาง มีสองกระบวนการ คือ Static dispense และ Dynamic dispense

1. Static dispense เป็นวิธีการง่ายๆ โดยการหยดสารละลายลงบนฐานรองในขณะที่ยังไม่หมุน ประมาณ 1 – 10 cc ซึ่งขึ้นอยู่กับความหนืดของสารละลายและขนาดของฐานรองที่ใช้ ในการเคลือบความหนืดสูงและฐานรองที่กว้างๆเป็นรูปแบบที่เหมาะสมในการหยดสารละลายซึ่งมีความสัมพันธ์ระหว่างการหมุนด้วยความเร็วสูง

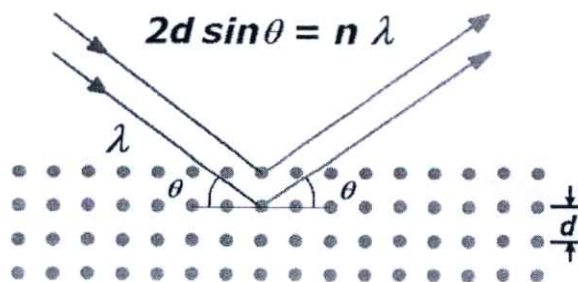
2. Dynamic dispense เป็นการหยดสารละลายในขณะที่ฐานรองกำลังหมุนอย่างช้าๆ ด้วยความเร็วประมาณ 500 รอบ/นาที การกระจายของสารละลายทั่วฐานรองทำให้เปลี่ยนแปลงสารละลายน้อยกว่า เนื่องจากไม่ต้องหยดสารละลายในปริมาณมากๆทั่วพื้นผิวของฐานรอง

## 2.10 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทาง

### 2.10.1 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

#### (X-ray Diffractometer : XRD)

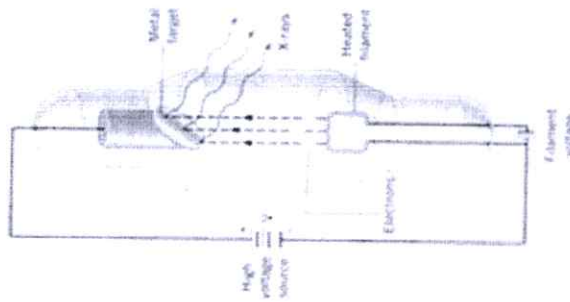
เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง(Non - destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึก ของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวัสดุภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง ซึ่งวัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ การจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน แต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ  $d$  ดังแสดงในรูปที่ 2.13 ซึ่งค่าระยะห่าง  $d$  จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับธรรมชาติของผลึก จะเป็นไปตามกฎของ Bragg ดังสมการที่ 2.4



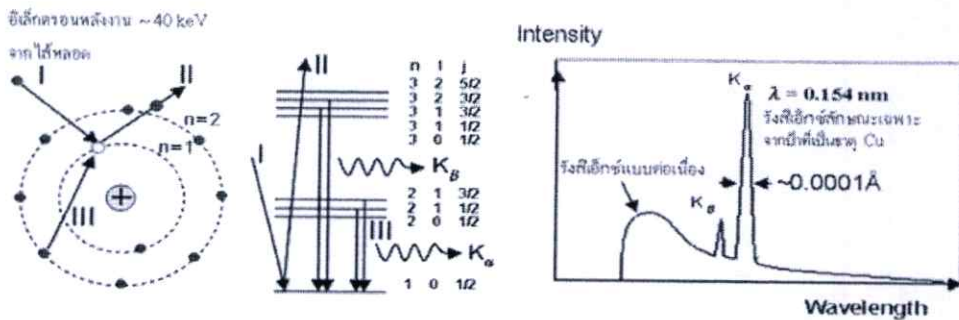
รูปที่ 2.13 กฎของ Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{2.4}$$

ซึ่งการเกิดรังสีเอ็กซ์จะถูกสร้างขึ้นภายในหลอดปิดซึ่งอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศดังรูปที่ 2.14 (ก) โดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนต์ (Filament) ที่อยู่ภายในหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ซึ่งจะทำให้เส้นลวดร้อนขึ้นและก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวด อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้เคลื่อนที่ที่เส้นลวดฟิลาเมนต์ที่เป็นขั้วแคโทดด้วยความเร็วสูงเข้าชนขั้วแอนโนด ซึ่งโดยทั่วไปทำจากโลหะทองแดง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้น เป็นผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมา (L- และ M-shell) เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้น โดยการคายรังสีเอ็กซ์ออกมาดังรูป 2.14 (ข) รังสีเอ็กซ์ที่คายออกมาจะผ่านออกจากหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ไปยังสารตัวอย่าง และรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วย อุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอ็กซ์



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.14 (ก) หลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์และ(ข) การเกิดรังสีเอ็กซ์

สมการที่ (2.4) เรียกว่า กฎของแบรกก์ในทางผลึกวิทยา (Crystallography) สามารถมองผลึกว่าประกอบด้วยระนาบของอะตอมต่างๆ โดยการระบุระนาบจะใช้สัญลักษณ์  $(h\ k\ l)$  ซึ่งค่า  $hkl$  เรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) เป็นเลขจำนวนเต็มตั้งแต่ 0, 1, 2, ... ระยะห่างระหว่างระนาบในชุดเดียวกันขึ้นอยู่กับดัชนีมิลเลอร์  $(h\ k\ l)$  และค่าคงที่ของโครงผลึก  $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$  ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่ของโครงผลึกจะมีต่างกันไปตามระบบผลึกแบบต่างๆ

ในกรณีอย่างง่าย เมื่อพิจารณาผลึกที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก (Cubic) ซึ่งมีค่าคงที่โครงผลึกดังนี้  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.5)$$

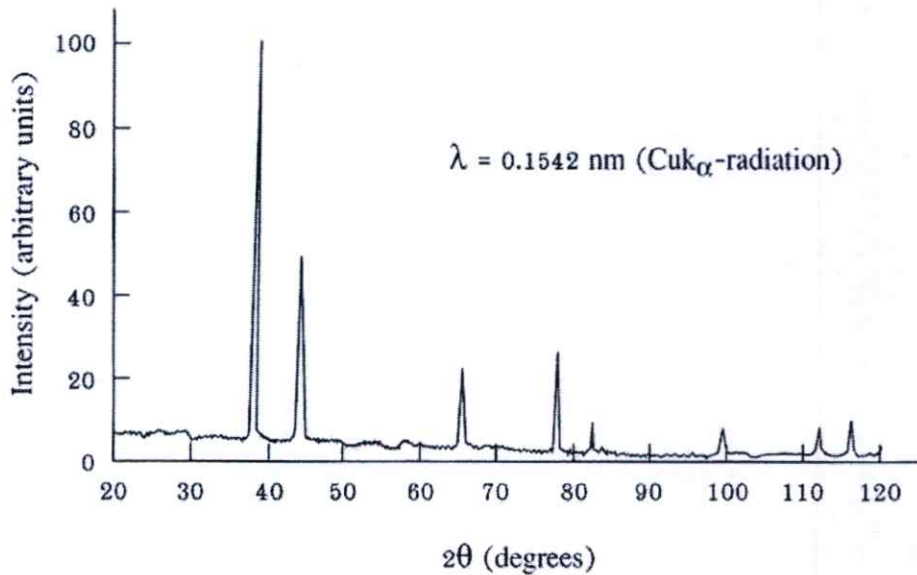
จากสมการ (2.5) เมื่อ  $n = 1$  แทนใส่ในสมการ (2.6) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่ของโครงผลึกดังสมการ

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.6)$$

- เมื่อ  $a$  คือ ค่าคงที่แลตทิซ  
 $\lambda$  คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์  
 $\theta$  คือ มุมของการเลี้ยวเบน

ระนาบต่างๆในผลึกไม่ได้ก่อให้เกิดการเลี้ยวเบนเสมอไป ระนาบใดที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบแล้วกระเจิงออกมาสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ เรียกว่า ระนาบแบรกก์ (Bragg plane) มุมที่รังสีสะท้อนทำกับระนาบที่ขนานกับรังสีตกกระทบ เรียกว่า มุมเลี้ยวเบน (Diffraction angle) ซึ่งมีค่าเป็น 2 เท่าของมุมสะท้อน เมื่อนำฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นมาไปวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนและมุมเลี้ยวเบนต่างๆจะถูกตรวจหา ค่าทั้งสองจะนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและมุมเลี้ยวเบนที่ได้ เรียกว่า แบบอย่างการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) ซึ่งจะมีลักษณะเฉพาะสำหรับธาตุหรือ

สารประกอบชนิดเดียวกัน เมื่อได้ข้อมูลทีกล่าวมาแล้วก็จะสามารถคำนวณหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึก รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงดังรูปที่ 2.15

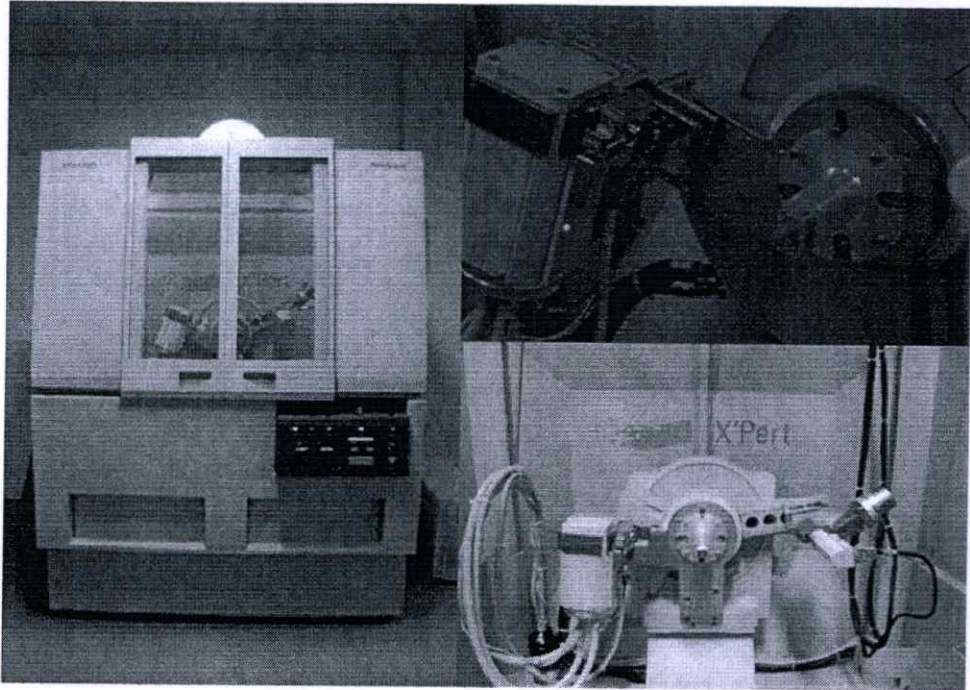


รูปที่ 2.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

จากสมการ Sherrer's equation สามารถหาค่าขนาดของเม็ดผลึกได้ดังนี้ (Grain size)

$$D = \frac{K\lambda_x}{\beta_{2\theta} \cos \theta} \quad (2.7)$$

- เมื่อ  $D$  คือ ขนาดของเม็ดผลึก  
 $K$  คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นกับขนาดและรูปร่างของเม็ดผลึก ( $0.89 \leq K \leq 0.94$ )  
 $\theta$  คือ มุมของการเลี้ยวเบน  
 $\beta_{2\theta}$  คือ ค่าครึ่งหนึ่งของความกว้างสูงสุดของยอดการเลี้ยวเบน  
 (Full Width at Half-Maximum of the diffraction peak: FWHM)  
 $\lambda_x$  คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์



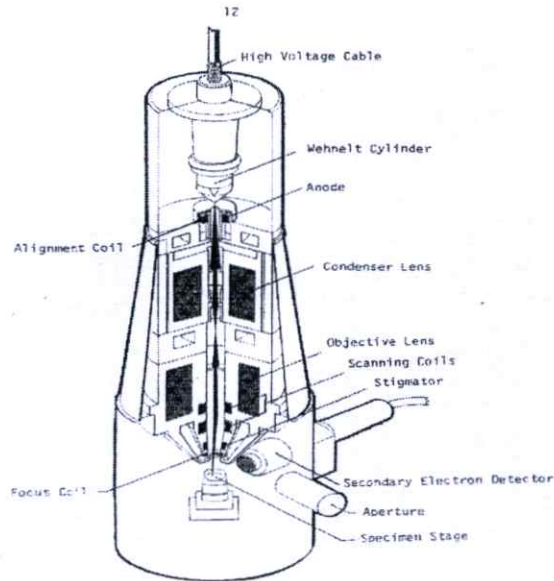
รูปที่ 2.16 ภาพเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

#### 2.10.2. การวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(Field Emission Scanning Electron Microscope: SEM)

Scanning Electron Microscope เรียกโดยย่อว่า SEM หรือในภาษาไทยเรียกว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ใช้อิเล็กตรอนในการสร้างภาพขยายเช่นเดียวกับเครื่อง Transmission Electron Microscopy (TEM) แต่มีความแตกต่างในรายละเอียดของกระบวนการในการสร้างภาพอย่างมาก เครื่อง SEM เครื่องแรกประดิษฐ์ขึ้นในช่วงทศวรรษที่ 1960 จากนั้น เครื่อง SEM ก็ค่อยๆ กลายเป็นเครื่องมือที่นำไปประยุกต์ใช้แพร่หลายทั่วไป ทั้งในด้านวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี การแพทย์ อุตสาหกรรม นิติวิทยาศาสตร์ โบราณคดี และอื่นๆอีกหลายด้าน ซึ่งอิเล็กตรอนจะถูกสร้างขึ้นโดยใช้ Electron Gun จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกโฟกัสให้เข้มข้นและเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกลงโดย Condenser Lens จากนั้นจะถูกโฟกัสให้ตกลงบนผิวตัวอย่าง โดย Objective Lens ซึ่ง ณ ตอนนี อิเล็กตรอนที่ตกลงบนผิวตัวอย่างจะเป็นเพียงจุดที่เล็กมาก Scan Coil จะควบคุมการกวาดของลำอิเล็กตรอนให้กวาดจากซ้ายไปขวา เมื่อสุดก็เลื่อนลงอีกชั้นและกวาดจากซ้ายไปขวาอีกครั้ง เป็นเช่นนี้จนครบเฟรม การกวาดลำอิเล็กตรอนเช่นนี้เรียกว่า Raster scan และเมื่อครบเฟรม แล้วก็จะไปเริ่มสแกนที่จุดแรกใหม่ ในการกวาดลำอิเล็กตรอนในแต่ละเฟรม จะถูกกำหนดจำนวนจุดและแถวไว้อย่างแน่นอน โดยในภาพตัวอย่าง

1 เฟรม ตามเส้นตามแนวนอนจะประกอบด้วยจุด 1000 จุด และมีทั้งหมด 1000 เส้น ที่ผิวตัวอย่างที่อิเล็กตรอนตกใส่ จะเกิดสัญญาณอิเล็กตรอนขึ้นหลายรูปแบบซึ่งคล้ายกับการที่แสงตกกระทบวัตถุและสะท้อนออกจากผิววัตถุ ในที่นี้ถ้ากล่าวอย่างง่าย ๆ ว่าถ้าผิวตัวอย่างเรียบก็จะให้สัญญาณสะท้อนอิเล็กตรอนได้ดี แต่ถ้าผิวตัวอย่างเป็นหลุมลึกก็จะมีสัญญาณหรือให้ได้น้อย ซึ่งเราสามารถรับสัญญาณได้โดยใช้ตัวตรวจจับที่เหมาะสมกับชนิดของสัญญาณ สัญญาณที่ได้จะนำมาขยายให้มีความแรงที่เหมาะสมแล้วนำมาสร้างเป็นภาพ ถ้าเราใช้หลอดรังสีแคโทด (Cathod ray tube, CRT) เพื่อแสดงภาพ ในหลอดรังสีแคโทดจะมีการสร้างลำอิเล็กตรอนและถูกบีบให้เป็นลำเล็กๆ แต่มีเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่าในกล้องของเครื่อง SEM มาก กล่าวคือในเครื่อง SEM ลำอิเล็กตรอนมีขนาดศูนย์กลางในระดับนาโนเมตร แต่ในจอภาพมีขนาดศูนย์กลางประมาณ 0.1 เซนติเมตร เมื่อพิจารณาอัตราส่วนของลำอิเล็กตรอนของเครื่อง SEM ต่อ จอภาพจะพบว่าห่างกันถึง 20000 เท่า ทำให้เกิดเป็นอัตราส่วนของกำลังขยายที่จะให้ภาพที่มีรายละเอียดได้ดีซึ่งจะได้กล่าวต่อไป การสแกนในจอภาพจะถูกควบคุมให้มีการสแกนแบบ Raster scan พร้อม ๆ กับการสแกนของลำอิเล็กตรอนในกล้อง ขณะเดียวกันความสว่างของจุดอิเล็กตรอนในจอภาพจะขึ้นอยู่กับความแรงของสัญญาณจาก Amplifier ที่ขยายสัญญาณจากตัวตรวจจับ รับสัญญาณอิเล็กตรอนในกล้อง ถ้าสัญญาณแรงก็จะให้ความสว่างของลำอิเล็กตรอนมาก เมื่อส่งลงบนจอภาพก็จะปรากฏเป็นจุดสว่าง ในทางกลับกันถ้าสัญญาณเบา ก็จะได้อัตราส่วนที่สว่างน้อย บนจอภาพ จะทำการเรียงจุดของสัญญาณที่ได้นี้เป็นแถวจนครบเฟรมก็จะได้เป็นภาพออกมา ถ้าบนจอภาพมีขนาดกว้างและยาวเป็น 20 เซนติเมตร และเรากำหนดการกวาดลำอิเล็กตรอนในกล้อง ให้ 1 เฟรมมีพื้นที่ขนาด กว้างยาวเป็น 20 เซนติเมตรด้วยอัตราส่วนการขยายของภาพก็จะเป็น 1 เท่า แต่ถ้าเราให้การกวาดลำอิเล็กตรอนในกล้องเป็นพื้นที่  $1 \times 1$  เซนติเมตร ก็จะขยายภาพเป็น 20 เท่า แต่ในความเป็นจริงขนาดของการสแกน 1 เฟรมในกล้องอาจควบคุมให้เล็กมากถึงระดับไมโครเมตร โดยที่การสแกนบนหน้าจอยังเท่าเดิม ดังนั้นการขยายจึงได้ถึงระดับหมื่นเท่าอิเล็กตรอนจาก Column ของเครื่อง SEM เราเรียกว่า Primary Electron เมื่อตกกระทบผิวตัวอย่างจะมีสัญญาณหลายอย่างเกิดขึ้น แต่พอจะแบ่งเป็นกลุ่มได้สองกลุ่มคือ Inelastic scattering และ Elastic scattering ซึ่งมีส่วนประกอบพื้นฐานของ SEM ดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่อง SEM ที่เป็นจุดกำเนิดภาพ

#### 1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun)

อยู่ด้านบนปลายบนสุดของ Column ซึ่งต่อกับสายไฟฟ้าแรงสูงที่ต่อจากหม้อแปลงไฟฟ้าแรงสูงซึ่งแปลงจาก 110 โวลต์ หรือ 220 โวลต์ เป็นไฟฟ้าที่มีความดันไฟฟ้าสูงคือระหว่าง 1-30 กิโลโวลต์ ซึ่งเพียงพอสำหรับ SEM แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนประกอบด้วยลวดโลหะ Tungsten ที่บิดเป็นรูปตัววีเรียกว่า Filament และล้อมด้วยโลหะรูปกรวย (Wehnelt cylinder) มีรูอยู่ปลายกรวยเมื่อกระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 1000 โวลต์ จะไปเข้ามาสู่ Filament ลวดตัววีดังกล่าวก็จะมีความร้อนสูงประจุอิเล็กตรอนก็จะกระจาย ออกมาในสภาวะสุญญากาศภายใน Column ประจุอิเล็กตรอนซึ่งเป็นประจุลบ จะถูกดึงดูดด้วยแผ่นขั้วบวก (Anode plate) ที่อยู่ด้านล่างของ Electron gun ประจุอิเล็กตรอนส่วนใหญ่ จะถูกดึงผ่านรูของกรวยไปยังทิศทางที่กำหนด คือ บริเวณสนามแม่เหล็กที่สามารถรวบรวมประจุอิเล็กตรอนที่มีอยู่ให้เป็นลำแสงอิเล็กตรอนที่มีความหนาแน่นเพียงพอสำหรับฉายลงบนตัวอย่าง Electron gun ซึ่งมี filament และ Wehnelt cylinder อยู่ภายในสามารถทำให้ขยับเขยื้อนได้ด้วยสกรูที่อยู่รอบๆ ด้านนอก Electron gun ทั้งนี้เพื่อปรับให้ Electron gun อยู่ในแนวตรงได้ ศูนย์กลางหรือตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กของเลนส์สนามแม่เหล็กภายใน Column ใน SEM สมัยใหม่นอกจากจะมีปุ่มหรือสกรูที่ช่วยปรับ Electron gun ให้ได้ศูนย์แล้วยังมีขดลวดที่มีสนามแม่เหล็กไฟฟ้าบริเวณแผ่นขั้วบวก เพื่อจะช่วยปรับลำแสงอิเล็กตรอนให้อยู่ศูนย์กลางของ สนามแม่เหล็กในเลนส์ชุดแรกขดลวดดังกล่าวเรียกว่า Alignment coil ซึ่งสามารถควบคุมและปรับได้ตามต้องการโดยหมุนและปรับปุ่ม (Alignment knobs)

บนแผงของ Console Unit เหตุที่ต้องปรับ Electron gun ก็เพื่อให้ลำแสงอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นมีความสมบูรณ์เป็นรูปทรง กระบอกที่ไม่บิดเบี้ยวหรือเบี้ยวออกไปจากศูนย์กลางหากมีการบิดของลำแสงอิเล็กตรอนออกนอกทิศทางอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) บางส่วนจะถูกกั้นออกไปซึ่งมีผลกระทบต่อปริมาณของอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron)

## 2. เลนส์ควบคุมลำแสงอิเล็กตรอนพร้อมขดลวดขับเคลื่อนลำแสงอิเล็กตรอน

(Electromagnetic Lens & Scan coils)

เป็นชุดอุปกรณ์ที่ทำงานร่วมกันทำหน้าที่รวบรวมอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้เป็นลำแสงรูปกรวยที่เล็กที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ลำแสงดังกล่าวไปตกกระทบ บนผิวตัวอย่างและจะใช้สนามแม่เหล็กขับเคลื่อนหรือผลักให้ลำแสงอิเล็กตรอนปฐมภูมิเคลื่อนไปบนผิวตัวอย่างในแนวที่ต้องการเป็นบริเวณ รูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสเลนส์แต่ละชุดมี Aperture ซึ่งเป็นโลหะประเภททองขาวทองเหลืองมีรูขขนาดต่างๆกัน (50 – 400 um) และสามารถ เปลี่ยนได้ตามขนาดที่ต้องการ Aperture ดังกล่าวมักจะจัดไว้ในเลนส์แต่ละชุดภายในบริเวณที่ไร้สนามแม่เหล็กของเลนส์ Aperture เหล่านี้ ทำหน้าที่กำหนดให้ลำแสงอิเล็กตรอนที่ผ่านสนามแม่เหล็กของเลนส์แต่ละชุดให้มีรูปกรวยที่สมมาตร Aperture ของเลนส์ชุดสุดท้ายก่อน ที่ลำแสงอิเล็กตรอนจะมาสัมผัสกับตัวอย่างเป็น Aperture พิเศษเรียกว่า Objective Aperture มีไว้เพื่อกองลำแสงอิเล็กตรอนให้เป็นรูปกรวย ขนาดเล็กที่มีความสมมาตรที่สุดและกำหนดขนาดและปริมาณของอิเล็กตรอนให้กระทบจุดต่างๆบนผิวตัวอย่างเพื่อให้ภาพที่มีความลึกมากกว่าปกติขดลวดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่ทำหน้าที่ขับเคลื่อนลำแสงอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้กราดไปบนผิวของตัวอย่างชิ้นส่วนหรืออุปกรณ์นี้เรียกว่า Scan coils ซึ่งควบคุมโดยระบบไฟฟ้าและยังควบคุมการกราดของลำแสงที่เป็นเส้นในจอร์รับภาพ ให้เคลื่อนที่ไปในทิศทาง และเวลาเดียวกันกับลำแสงอิเล็กตรอน

## 3. ช่องใส่ตัวอย่างของเครื่อง SEM (specimen chamber)

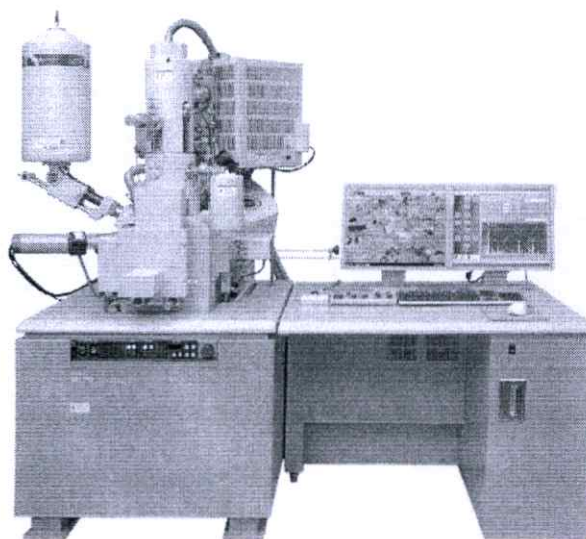
เป็นช่องว่างใต้เลนส์สุดท้ายส่วนที่สำคัญของช่องใส่ตัวอย่างคือฐานวางตัวอย่างและปุ่มควบคุมโดยใช้เฟืองขนาดต่างๆเพื่อเลื่อนฐานนี้ให้เลื่อนไปมาภายในช่องตัวอย่างได้อย่างน้อย 6 ทิศทางฐานวางตัวอย่างที่มีส่วนประกอบและคุณสมบัติเหล่านี้เรียกว่า Goniometer stage

## 4. อุปกรณ์รวบรวมสัญญาณ (Collector & Scintillator)

เป็นแท่งแก้วใสมีปลายมลทำด้วยพลาสติกฉาบผิวด้วยลูมิเนียมและส่วนปลายของแท่งนี้ล้อมด้วยตาข่ายโลหะที่ต่อกับวงจรไฟฟ้าประจุบวกขนาด 30-250 โวลต์ เพื่อดึงดูดประจุอิเล็กตรอนทุติยภูมิอันเกิดจากปฏิกิริยา ระหว่างประจุอิเล็กตรอนปฐมภูมิกระทบกับผิวของตัวอย่าง

### 5. อุปกรณ์สร้างภาพและถ่ายภาพ (Imaging & Photographic devices)

ทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงสัญญาณที่ได้รับเป็นภาพและภาพที่ปรากฏบนจอภาพ ก็พร้อมที่จะทำการบันทึกอุปกรณ์สร้างภาพประกอบด้วยท่อนำแสงและเครื่องขยายและเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ ให้เป็นแสงไฟฟ้าการสร้างภาพเริ่มจากประจุกอิเล็กตรอนทูดิยุมิซึ่งประจุกอิเล็กตรอนชุดนี้จะถูกจับและรวบรวมไว้แล้วนำสู่แท่งแก้วใยประเภทท่อนำแสงในลักษณะของแสงแสงที่ผ่านท่อแท่งแก้วนี้จะเคลื่อนไปสู่เครื่องขยายแสง (Photomultiplier) ซึ่งจะเปลี่ยนแสงชนิดโฟตอน นี้ไป อิเล็กตรอนอีกครั้งหนึ่งอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะผ่านเครื่องขยายให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าให้ปรากฏในจอภาพที่ติดตั้งไว้บน Consoleunit



รูปที่ 2.18 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด

#### 2.10.3 การวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงด้วยเครื่องยูวี-วิซิเบิล สเปกโตรสโคปี (UV – VIS Spectrophotometer)

การวิเคราะห์สมบัติทางแสงโดยใช้เทคนิคการทะลุผ่านของแสง ด้วยเครื่อง UV – VIS Spectrophotometer จะเป็นการวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารอินทรีย์ ในปัจจุบันเป็นเทคนิคที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายและได้กลายมาเป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่สำคัญในปัจจุบัน เป็นเทคนิคที่ง่าย มีความรวดเร็ว มีความแม่นยำสูง และใช้ค่าใช้จ่ายไม่สูงอีกด้วย

เทคนิคนี้เลือกใช้แสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (ความยาวคลื่น 380 – 800 นาโนเมตร) และ ช่วงแสงที่ตามองเห็น (ความยาวคลื่น 380 – 700 นาโนเมตร) อาศัยกระบวนการดูดกลืนและการส่งผ่านของแสง โดยเมื่อแสงผ่านไปยังตัวอย่าง ตัวอย่างจะมีการดูดกลืนแสงบางส่วนไว้และแสงที่ไม่ถูกดูดกลืนก็จะสามารถผ่านตัวอย่างออกไปได้ ซึ่งช่วงแสงที่ถูกตัวอย่างดูดกลืนไว้จะเป็นการแสดงถึงสมบัติทางแสงของตัวอย่างนั้น กล่าวคือตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงที่ไม่เท่ากัน ดังนั้นข้อมูลที่ได้ออกมานั้นแสดงถึงสมบัติเฉพาะตัวของตัวอย่างนั้นด้วย เทคนิคนี้สามารถใช้ยืนยันตัวอย่างได้เบื้องต้นเท่านั้น องค์ประกอบสำคัญของเครื่อง UV-Vis Spectrometer แบ่งออกได้เป็น

1. Source หรือแหล่งกำเนิดแสงซึ่งให้กำเนิดแสงในช่วง UV และ visible โดยแหล่งกำเนิดแสงในช่วง UV ได้แก่ deuterium หรือ hydrogen lamps ซึ่งจะให้แสงในช่วง 160 - 375 นาโนเมตร ส่วนแหล่งกำเนิดแสงในช่วง visible จะนิยมใช้ tungsten filament lamp หรือ tungsten/halogen lamp ซึ่งจะให้แสงในช่วง 350 – 2500 นาโนเมตร

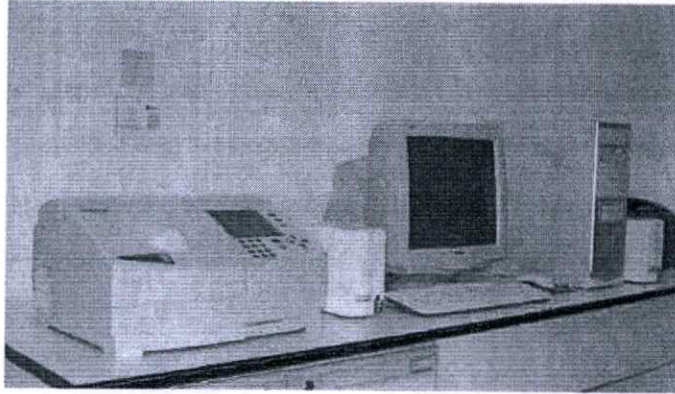
2. Monochromator (Wavelength Selector) ทำหน้าที่แยกลำแสงจากแหล่งกำเนิดแสง โดยแสงจะผ่านเข้าที่ entrance slit และจะถูกแยกด้วย grating หรือ prism จากนั้นแสงที่มีความยาวคลื่นหนึ่ง ๆ เท่านั้นจะออกจาก Monochromator โดยผ่านทาง exit slit

3. Detector เป็นอุปกรณ์สำหรับตรวจวัดแสงที่ผ่านสารตัวอย่างออกมา โดย detector ที่ใช้มีหลายชนิดได้แก่

a. Photomultiplier tube เป็น detector ที่ไวต่อแสงทั้งในช่วง UV และ visible โดยสามารถตรวจวัดได้อย่างรวดเร็ว และตรวจวัดสารที่มีปริมาณต่ำ ๆ ได้ดี ในช่วงความยาวคลื่น 190 – 900 นาโนเมตร

b. Photodiode array detector เป็น detector ที่สามารถตรวจวัดในทุกความยาวคลื่นของแสงได้ในเวลาเดียวกัน โดยมีราคาถูกและตรวจวัดได้ตั้งแต่ช่วง 190 – 1100 นาโนเมตร

นอกจากการวิเคราะห์ในรูปสารละลายแล้ว เทคนิคนี้ยังสามารถประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างในรูปของแข็งได้อีกด้วย เช่น การตรวจสอบวัสดุพอลิเมอร์ เช่น พลาสติก กระดาษ แก้ว ผ้า การตรวจสอบเพชร พลอย การวิเคราะห์ทางด้านโปรตีน DNA, RNA การวิเคราะห์ด้านสี ด้านอาหาร และด้านสิ่งแวดล้อม เป็นต้น



รูปที่ 2.19 เครื่อง UV-Vis spectrophotometer

### 2.11 การวิเคราะห์การตอบสนองทางแสง (Photoresponse measurement)

กระบวนการทางแสงในสารกึ่งตัวนำเป็นกระบวนการที่สารกึ่งตัวนำเมื่อได้รับแสงแล้วเกิดกลไกภายในสารกึ่งตัวนำ ซึ่งประกอบไปด้วย การดูดกลืนพลังงานของแสงที่ตกกระทบแล้วทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล และการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอน-โฮล ซึ่งแสงจะมีสมบัติพื้นฐาน คือ แสงเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีความยาวคลื่นแสงแตกต่างกันไป แสงที่ตามนุษย์เรามองเห็นเรียกว่า แสงมองเห็น (visible light) ซึ่งมีความยาวอยู่ในช่วงประมาณ 400 - 700 นาโนเมตร โดยที่แสงมีทั้งคุณสมบัติที่เป็นทั้ง “คลื่น” และ “อนุภาค” ปรากฏการณ์ที่แสงแสดงลักษณะสมบัติเป็นคลื่นก็คือ การสะท้อน การหักเห การแทรกสอด เป็นต้น

ในทางฟิสิกส์แบบควอนตัม คลื่นแสงถูกพิจารณาว่ามีลักษณะสมบัติเป็นอนุภาค โดยที่อนุภาคของแสงนี้ถูกเรียกว่าเป็น โฟตอน (photon) และพลังงานของโฟตอนแปรกับความถี่ของคลื่นแสงโดย

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.24}{\lambda} \quad 2.8$$

โดยที่  $\nu$  คือ ความถี่ (Hz)

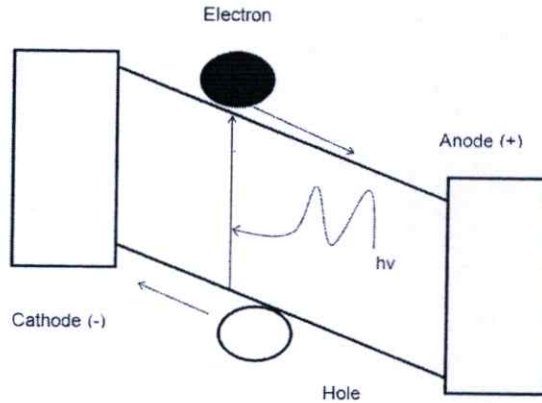
$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นแสง ( $\mu\text{m}$ )

$h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ มีค่าเท่ากับ  $6.626 \times 10^{-34}$  J·sec

$c$  คือ ความเร็วแสง มีค่าเท่ากับ  $3 \times 10^8$  m/s

เมื่อพลังงานโฟตอนของแสงมีค่ามากกว่าขนาดของช่องว่างพลังงาน (Energy gap :  $E_g$ ) ของสารกึ่งตัวนำ หรือ  $E_{\text{photon}} \geq E_{g(\text{semi})}$  สารกึ่งตัวนำจะดูดกลืนพลังงานแสง ทำให้เกิดเป็น คู่อิเล็กตรอน-

โพล ในสารกึ่งตัวนำ ความนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจึงเพิ่มขึ้นเมื่อได้รับแสง ส่วนกรณีที่  $E_{\text{photon}} < E_{g(\text{semi})}$  การดูดกลืนแสงจะไม่เกิดขึ้น ดังนั้นในการวิเคราะห์การตอบสนองทางแสงที่อาศัยหลักการข้างต้น คือ เมื่อแสงส่องมายังสารกึ่งตัวนำคู่อิเล็กตรอน-โฮล และคู่อิเล็กตรอน-โฮลที่เกิดขึ้นมีการเคลื่อนที่ไปยังขั้วต่างชนิดกันจึงทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นแสดงดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 การตอบสนองทางแสงในสารกึ่งตัวนำ

การวิเคราะห์การตอบสนองทางแสงด้วยออสซิลโลสโคปนั้นใช้เพื่อศึกษาความเร็วในการตอบสนองต่อแสงในขอบขาขึ้น (rise time) เพื่อใช้อธิบายสภาพคล่องของอิเล็กตรอนโดยอาศัยสมการ

$$T_r = \frac{1}{V} \times \frac{L^2}{\mu_n} \quad 2.9$$

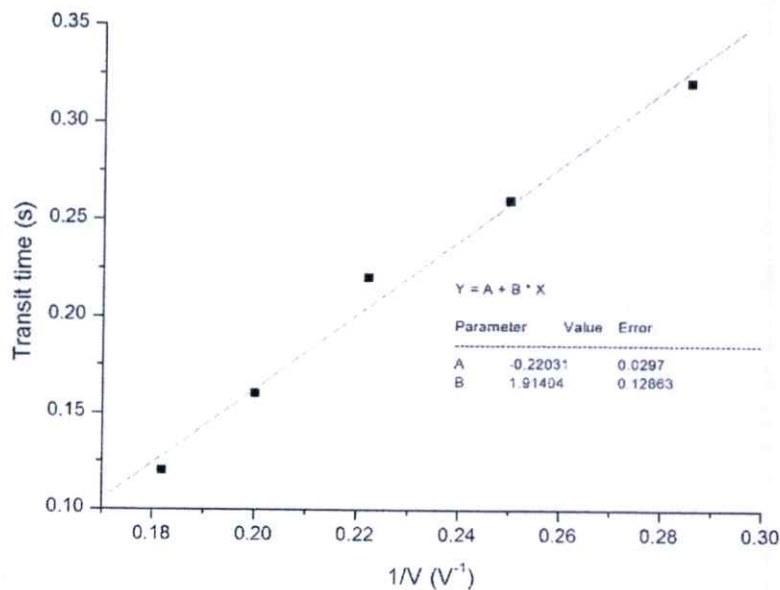
โดยที่  $T_r$  คือ คาบการตอบสนองต่อแสงขอบขาขึ้น (Transit time(s))

$L$  คือ ระยะห่างระหว่างขั้ว (Inter-electrode spacing(mm))

$V$  คือ กระแสที่ป้อน (Applied Voltage(V))

$\mu_n$  คือ สภาพคล่องของอิเล็กตรอน (the electron mobility ( $\text{mm}^2/\text{Vs}$ ))

จากความสัมพันธ์ดังกล่าวจะเห็นว่าเมื่อวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $T_r$  กับ  $1/V$  จะได้กราฟที่มีลักษณะเป็นเส้นตรงและมีความชันเท่ากับ  $L^2 / \mu_n$  [6] ดังรูป 2.21



รูปที่ 2.21 กราฟแสดงการคำนวณหาสภาพคล่องอิเล็กตรอน

## 2.12 ทบทวนบทความวิจัย

Minrui Wang[7] และคณะ ได้ทำการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิก่อนการแอนนีส และ อุณหภูมิการแอนนีสของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล ทำการแอนนีสที่ อุณหภูมิ 550 °C, 600 °C, 700 °C และ 800 °C พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการแอนนีสสูงขึ้นจะมีผลทำให้ ขนาดของเม็ดผลึกมีค่าสูงขึ้น โดยที่ระนาบการเลี้ยวเบนที่ (002) พีกของกราฟ XRD มีขนาดสูงขึ้นอย่าง เห็นได้ชัด เมื่อทำการเปรียบเทียบกับพีกหลักที่ระนาบ (100), (002), (101) ซึ่งเป็นระนาบการเลี้ยวเบน ของโครงสร้างผลึกซิงค์ออกไซด์แบบ Hexagonal wurtzite โดยเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการแอนนีสที่ 550 °C, 600 °C และ 700 °C แต่ที่ 800 °C มีขนาดพีกที่ลดลงแสดงถึงการสร้างตัวเป็นเม็ดผลึกได้ไม่ดี อุณหภูมิ การแอนนีสที่เหมาะสมสำหรับการสร้างตัวเป็นเม็ดผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ คืออุณหภูมิการ แอนนีสที่ 550 °C, 600 °C และ 700 °C โดยเฉพาะการสร้างตัวเป็นเม็ดผลึกในแนวแกน c-axis orientation สภาพด้านทานทางไฟฟ้ามีค่าลดลงตามอุณหภูมิการแอนนีสที่สูงขึ้น แต่จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นที่ อุณหภูมิการแอนนีส 700 °C Hongen Nian[8] และคณะ ทำการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่ เจือด้วยธาตุไนโตรเจน ด้วยกระบวนการโซลเจล โดยวิธีการจุ่มเคลือบ โดยทำการเจือธาตุไนโตรเจนที่ ความเข้มข้น 5%, 10% และ 20% ทำการแอนนีสที่ 800 °C พบว่า ฟิล์มบางที่เตรียมได้มีลักษณะที่เป็น p-type เซมิคอนดักเตอร์ ซึ่งปรกติแล้วฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์จะมีลักษณะที่เป็น p-type เซมิคอนดักเตอร์ มี

ความโปร่งใสประมาณ 85% ขอบการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลตเลื่อนไปในด้านความยาวที่ยาวขึ้น แถบพลังงานต้องห้ามมีค่าค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจืออัตราส่วนระหว่างระนาบการเลี้ยวเบนที่ 002 ต่อ 100 และ 101 มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือธาตุไนโตรเจนสูงขึ้น จะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการสร้างตัวเป็นเม็ดผลึกในแนวแกน *c*-axis orientation จึงสามารถนำมาเป็นแนวทางในการเจือธาตุไนโตรเจนลงไปในฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพค่าแถบพลังงาน ต้องห้ามให้กับฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ Xu Zi-qiang [9] และคณะทำการศึกษาผลกระทบของสารเจืออะลูมิเนียมต่อฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ โดยเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 1.5%, 2.5%, 5% และ 10% โดยกระบวนการโซลเจลแบบหมุนเคลือบ พบว่า ขนาดของเม็ดผลึกมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือธาตุอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้น โดยการสร้างตัวเป็นเม็ดผลึกในแนวแกน *c*-axis orientation มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด สังเกตได้จากกราฟ XRD ที่ระนาบการเลี้ยวเบนที่ 002 ความโปร่งใสของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่เตรียมได้มีค่ามากกว่า 80% ขึ้นไป ขอบการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลตเลื่อนมาทางความยาวคลื่นที่สั้นลง ค่าความต้านทานต่ำที่สุดที่ปริมาณความเข้มข้น 2.5% Young-Sung Kim และ Weon-Pil[10] ทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม 1% ด้วยกระบวนการโซล-เจลทำการแอนนีสที่อุณหภูมิ 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C และ 700 °C พบว่าลักษณะพื้นผิวราบเรียบมีขนาดของเม็ดผลึกประมาณ 14-28 นาโนเมตร ขอบการดูดกลืนต่อแสงอัลตราไวโอเลตอยู่ที่ 375 นาโนเมตร มีความโปร่งใสสูงประมาณ 86-91% ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าลดลงจาก 73 โอห์ม เซนติเมตร เหลือ 22 โอห์ม เซนติเมตร ที่อุณหภูมิการแอนนีสที่ 500 °C-650 °C และมีค่า 580 โอห์ม เซนติเมตร ที่อุณหภูมิการแอนนีสที่ 700 °C จากผลการทดลองดังกล่าว จึงสามารถนำมาเป็นแนวทางการเจือธาตุอะลูมิเนียมเพิ่มเพิ่มประสิทธิภาพด้านแสง และด้านไฟฟ้าให้กับฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ Salih Ilican[11] และคณะทำการศึกษาผลกระทบของสารเจือดีบุกต่อสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้า ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก เตรียมด้วยกระบวนการโซลเจลแบบหมุนเคลือบ ปริมาณความเข้มข้นที่เตรียม คือ 1% 3% และ 5% พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือธาตุดีบุก ขนาดของเม็ดผลึกมีค่าลดลงจาก 26 นาโนเมตร เหลือ 16 นาโนเมตร ขอบการดูดกลืนและแถบพลังงานต้องห้ามมีค่าคงที่ไม่เพิ่มหรือลดตามปริมาณการเจือ แต่สมบัติเด่นที่น่าสนใจคือ สมบัติทางไฟฟ้า พบว่าค่ากระแสต่อแรงดันมีลักษณะที่ชันขึ้นตามปริมาณการเจือ ซึ่งหมายถึงสามารถนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น จากการทบทวนบทความวิจัยดังที่ได้กล่าวมาแล้ว งานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาผลกระทบของสารเจืออะลูมิเนียม ไนโตรเจน และดีบุก ต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ เพื่อประยุกต์ใช้งานต่อไป

### บทที่ 3

## ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

การปลูกฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ในงานวิจัยนี้ใช้วิธีการเคลือบด้วยสารละลายโซลเจล ด้วยเทคนิคหมุนเคลือบ (Spin coating) มาใช้ในการปลูกฟิล์มบางเนื่องจากเป็นวิธีการที่ง่าย มีขั้นตอนไม่ยุ่งยาก ราคาถูก สามารถทำในระบบเปิด และสามารถควบคุมปริมาณการเจือสารได้

ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เตรียมโดยซิงค์อะซิเตทไดไฮเดรท ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , zinc acetate dihydrate) เอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , ethanol) และไดเอทานอลเอมายด์ ( $\text{HN}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ , DEA) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบโดยสารละลายโซลเจล สารละลายเตรียมขึ้นที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ฟิล์มที่เตรียมทั้งหมดถูกหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและแอนนิตที่อุณหภูมิต่างกัน คือ  $400^\circ\text{C}$   $450^\circ\text{C}$   $500^\circ\text{C}$  และ  $550^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ ซึ่งแสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางดังรูปที่ 3.4 นอกจากนี้งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลการเพิ่มประสิทธิภาพต่อการตอบสนองต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ตของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ด้วยการเจือธาตุไนโตรเจน (N), อะลูมิเนียม (Al) และ ดีบุก (Sn) การเจือธาตุไนโตรเจน (N) เตรียมได้โดย แอมโมเนียมอะซิเตท ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , ammonium acetate) เอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , ethanol) และไดเอทานอลเอมายด์ ( $\text{HN}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ , DEA) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ สารละลายที่เตรียมขึ้นใช้ปริมาณไนโตรเจน (N) ที่แตกต่างกันคือ 5% และ 10% ด้วยวิธีการสารละลายโซลเจล ที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อได้สารละลายโซลเจลไนโตรเจนแล้วนำไปผสมกับสารละลายซิงค์อะซิเตทหลังจากนั้นกวนให้เข้ากันที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ฟิล์มที่เตรียมทั้งหมดถูกหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตหรือกระจกนำไฟฟ้าและทำการแอนนิตที่อุณหภูมิ  $550^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ ซึ่งแสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางดังรูปที่ 3.5 การเจือธาตุอะลูมิเนียม (Al) เตรียมได้โดย อะลูมิเนียมอะซิเตท ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{AlO}_5$ , aluminium acetate) เอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , ethanol) และไดเอทานอลเอมายด์ ( $\text{HN}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ , DEA) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ สารละลายที่เตรียมขึ้นใช้ปริมาณอะลูมิเนียม (Al) ที่แตกต่างกันคือ 5% และ 10% ด้วยวิธีการสารละลายโซลเจลที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อได้สารละลายโซลเจลอะลูมิเนียมแล้วนำไปผสมกับสารละลายซิงค์อะซิเตทหลังจากนั้นกวนให้เข้ากันที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ฟิล์มที่เตรียมทั้งหมดถูกหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตหรือกระจกนำไฟฟ้า และทำการแอนนิตที่อุณหภูมิ  $550^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ ซึ่งแสดงขั้นตอนการ

เตรียมเตรียมฟิล์มบางดังรูปที่ 3.6 การเจือธาตุดินบุก (Sn) เตรียมได้โดย ทินคลอไรด์ เพนตะไฮเดรท ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , tin(IV)chloride pentahydrate) 2-เมททอกซีเอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ , 2-methoxyethanol) และ ไดเอทานอลเอมายด์ ( $\text{HN}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ , DEA) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ สารละลายที่เตรียมขึ้นใช้ปริมาณ ดินบุก (Sn) ที่แตกต่างกันคือ 2% 4% 6% 8% และ 10% ด้วยวิธีการสารละลายโซลเจลที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อได้สารละลายโซลเจลที่แห้งแล้ว นำไปผสมกับสารละลายซิงค์อะซิเตทหลังจากนั้นกวนให้เข้ากันที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ฟิล์มที่เตรียมทั้งหมดถูกหมุนเคลือบบน ฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตหรือกระจกนำไฟฟ้า และทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ  $550^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในบรรยากาศสปกติ หลังจากนั้นนำฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ไปวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วย เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) วิเคราะห์สมบัติเชิงพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (FE-SEM) วิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อย ด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) และ วิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวิธีการวัดการทะลุผ่านของแสง(UV-Vis Spectroscopy)

### 3.1 การเตรียมสารละลายโซลเจลในการทดลอง

ที่ตัวทำละลาย 100 มิลลิลิตร ใช้ซิงค์อะซิเตท 10.975 กรัม และใช้สารเจือไนโตรเจนและ อะลูมิเนียม ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดังตาราง 3.1 และสารเจือทินคลอไรด์ เพนตะไฮเดรท ดังตาราง 3.2



รูปที่ 3.1 เครื่องชั่งสารแบบละเอียดทศนิยม 3 ตำแหน่ง

ตารางที่ 3.1 ตารางปริมาณการเตรียมสารแอมโมเนียมอะซิเตท และอะลูมิเนียมอะซิเตท

ปริมาณความเข้มข้น ของสาร  (%)	ที่ 100 มิลลิลิตร	
	แอมโมเนียมอะซิเตท  (g)	อะลูมิเนียมอะซิเตท  (g)
5	0.193	0.405
10	0.385	0.810

ตารางที่ 3.2 ตารางปริมาณการเตรียมสารทินคโลไรด์ เพนตะไฮเดรท

ปริมาณความเข้มข้นของสาร  (%)	ที่ 100 มิลลิลิตร ทินคโลไรด์ เพนตะไฮเดรท(g)
2	0.350
4	0.701
6	1.052
8	1.402
10	1.753

### 3.2 การเตรียมกระจกสไลด์และกระจกนำไฟฟ้าที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม

งานวิจัยนี้ใช้ฐานรองรับเป็นกระจกโบโรซิลิเกตและกระจกนำไฟฟ้าในการปลูกฟิล์มบางซึ่งคือออกไซด์ มีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

1. ตัดกระจกสไลด์และกระจกนำไฟฟ้า กว้าง 2.5 เซนติเมตร ยาว 2.5 เซนติเมตร
2. ล้างด้วยน้ำยาล้างคราบไขมัน
3. ล้างด้วยน้ำสะอาด และ ล้างด้วยน้ำปลอดประจุ(DI) ด้วยเครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นอัลตราโซนิก 10 นาที
4. ล้างด้วยอะซิโตน ด้วยเครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นอัลตราโซนิก 10 นาที
5. ล้างด้วยเอทานอลบริสุทธิ์ 99.9 % ด้วยเครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นอัลตราโซนิก 10 นาที
6. อบให้แห้งด้วยตู้อบความร้อนที่อุณหภูมิ 100 °C



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.2 (ก) เครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นอัลตราโซนิก (ข) ตู้อบความร้อน

### 3.3 การเตรียมฟิล์มด้วยวิธีการหมุนเคลือบ (spin coating)

1. นำกระจกที่เตรียมไว้มาอบที่อุณหภูมิ  $100^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 30 นาที
2. นำกระจกที่อบเสร็จแล้ว วางลงบนแผ่นหมุน
3. กำหนดความเร็วรอบและเวลาในการหมุน 2000 rpm
4. เปิดระบบสุญญากาศ และ เครื่องหมุน
5. หยดสารให้คลุมประมาณ 60 เปอร์เซ็นต์ของแผ่นแก้ว
6. ปิดฝาเครื่อง กดสวิทช์เปิดเครื่อง
7. นำกระจกสไลด์ที่เคลือบสารแล้ว อบที่อุณหภูมิประมาณ  $100^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 5 นาที
8. นำไปแอนนัลที่อุณหภูมิต่างกันที่  $400^{\circ}\text{C}$   $450^{\circ}\text{C}$   $500^{\circ}\text{C}$  และ  $550^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



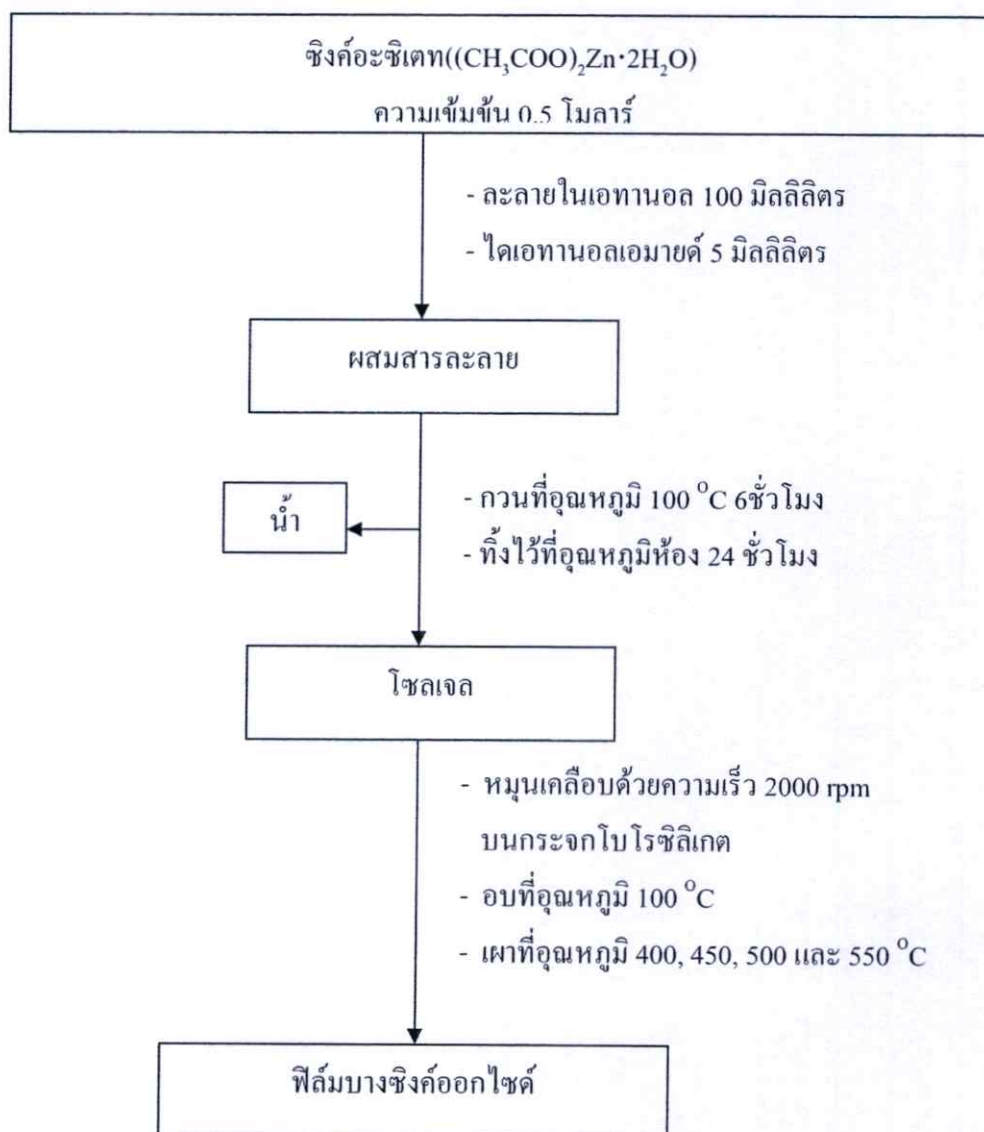
(ก)



(ข)

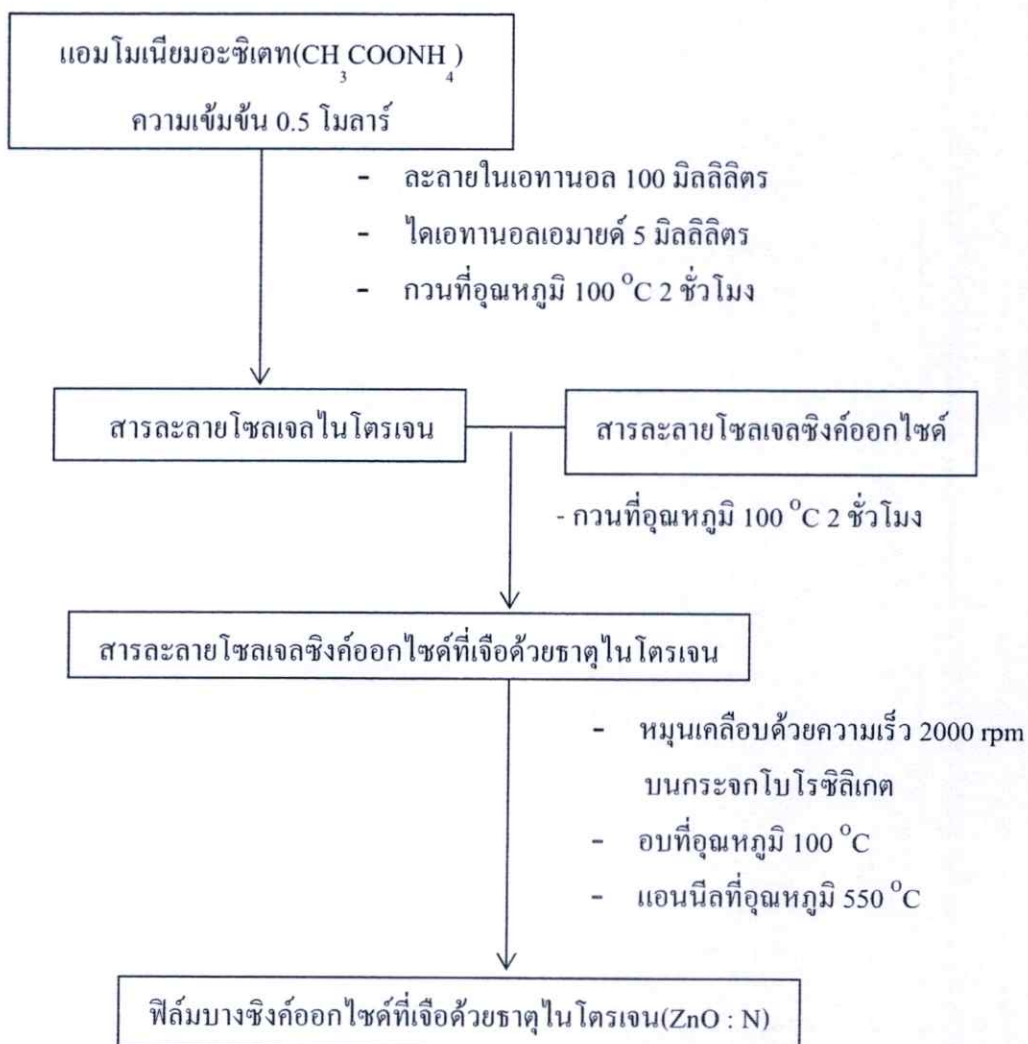
รูปที่ 3.3 (ก) เครื่องกวนสารแบบแม่เหล็กพร้อมแผ่นให้ความร้อน (ข) เครื่องหมุนเคลือบ

### 3.4 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์



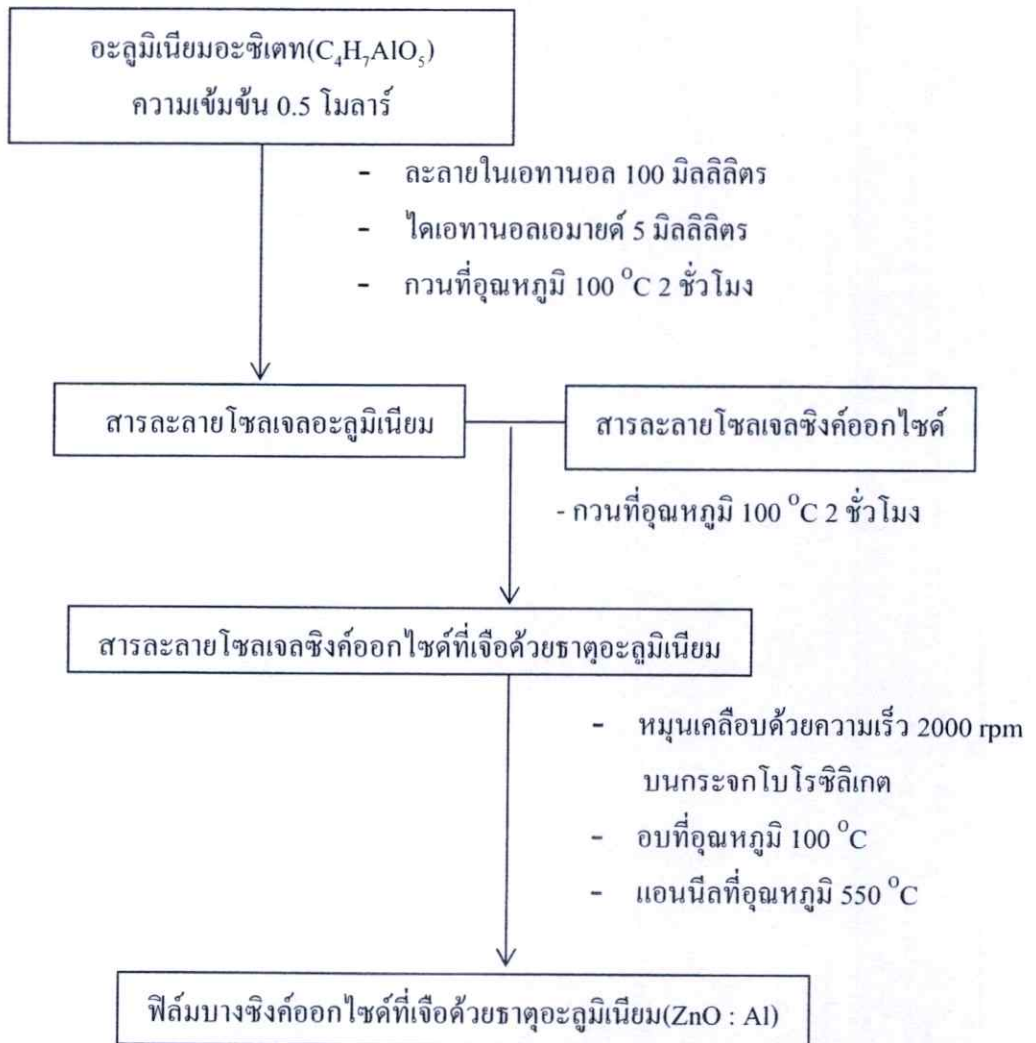
รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์

### 3.5 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน (ZnO : N)



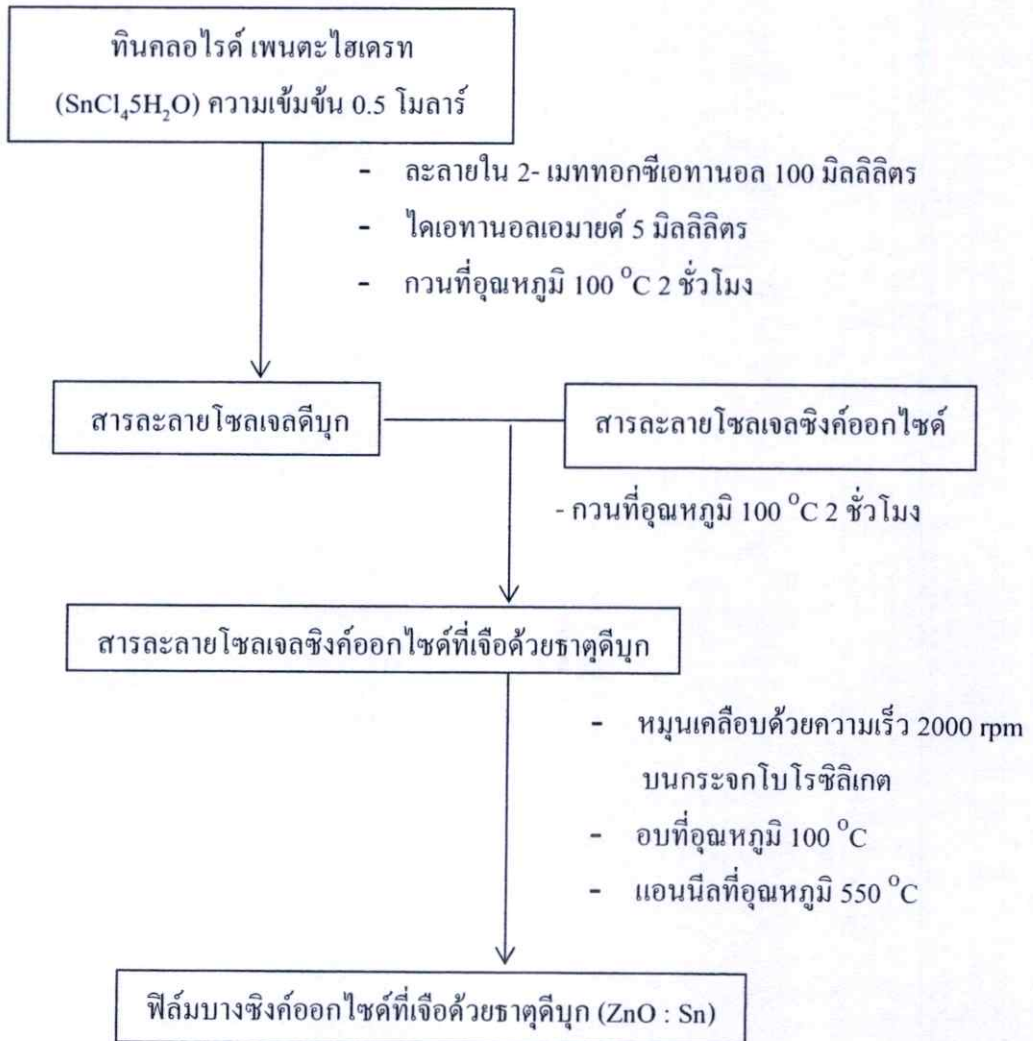
รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางแมกนีเซียมซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน(ZnO : N)

### 3.6 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม (ZnO : Al)



รูปที่ 3.6 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม(ZnO : Al)

### 3.7 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก (ZnO : Sn)



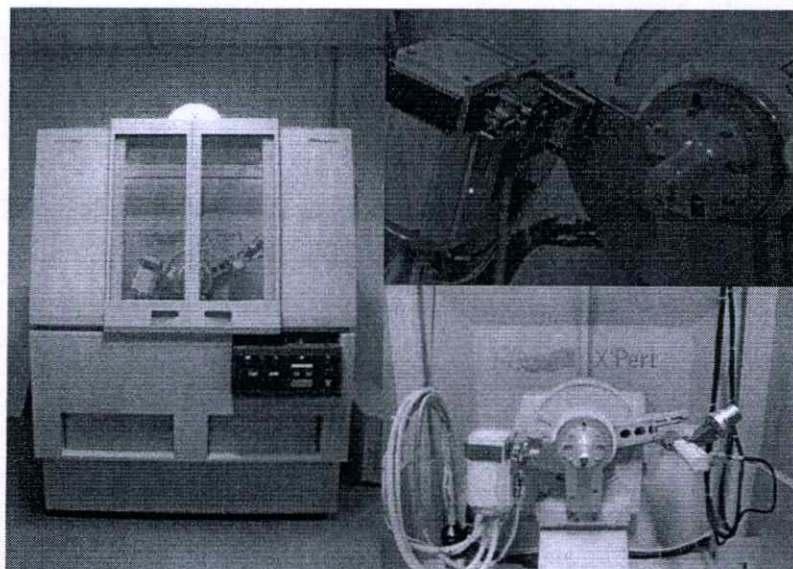
รูปที่ 3.7 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก(ZnO : Sn)

### 3.8 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบาง

#### 3.8.1 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

(X - ray Diffractometer : XRD)

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยระบบวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) คือระบบที่ใช้หลักการเลี้ยวเบนตามกฎของแบรกก์ กราฟที่ได้จากการตรวจสอบฟิล์มบางเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์ต่อมุมเลี้ยวเบนภายในผลึก ซึ่งธาตุหรือสารประกอบแต่ละชนิดมีมุมและลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แตกต่างกันออกไป ดังนั้นจึงสามารถบอกลักษณะโครงสร้างและชนิดของฟิล์มได้ ในงานวิจัยนี้เราตรวจสอบ โครงสร้างของฟิล์มบางโดยระบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ด้วยเครื่อง XRD รุ่น D8 ของบริษัท Bruker ซึ่งใช้  $\text{Cu K}\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดคลื่นรังสีเอ็กซ์และมีความยาวคลื่น 1.5046 Å

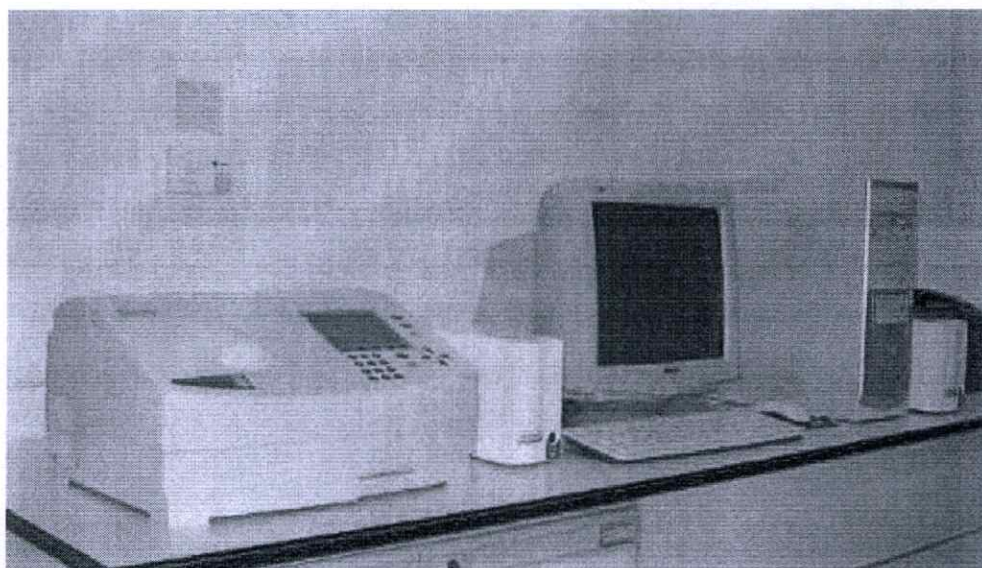


รูปที่ 3.8 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

### 3.8.2 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านทางแสงของฟิล์มบาง

(Ultraviolet – Visible Spectrophotometer)

วิธีการวัดการทะลุผ่านของแสง (UV-Vis Spectroscopy) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารโดยใช้หลักการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ต และช่วงที่ตามองเห็น ช่วงความยาวคลื่นที่สามารถวิเคราะห์ประมาณ 190-1000 นาโนเมตร โดยนำสารตัวอย่างวางในบริเวณใกล้แหล่งกำเนิดแสง สารตัวอย่างจะดูดกลืนรังสี หรือแสงบางส่วนไว้ แสงที่ไม่ดูดกลืนจะผ่านออกมาถึงเครื่องวัดแสง (Photodetector) เครื่องวัดแสงจะทำการวัดปริมาณแสงที่ออกมา โดยการหักล้างกับปริมาณของแสงก่อนดูดกลืน จากนั้นจะทำการประมวลผลเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าทะลุผ่าน กับ ค่าความยาวคลื่น ในงานวิจัยนี้วิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านของแสง (UV-Vis Spectrophotometer) ของบริษัท Thermo Electron Corporation รุ่น Helios  $\alpha$

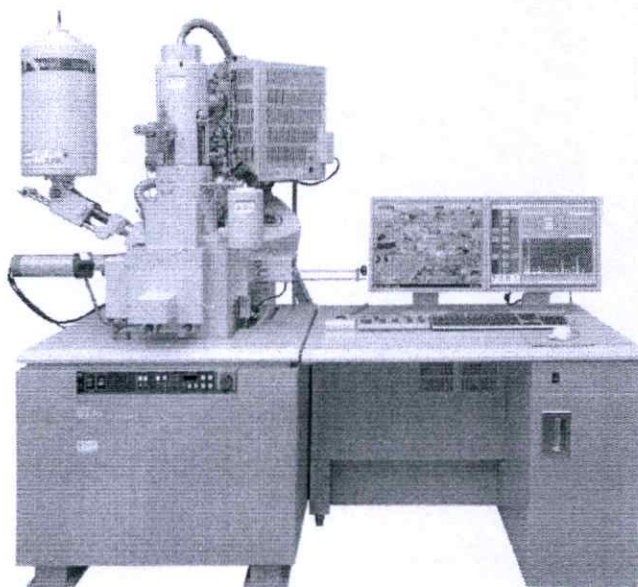


รูปที่ 3.9 เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

### 3.8.3 วิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด

(Scanning Electron Microscope: SEM)

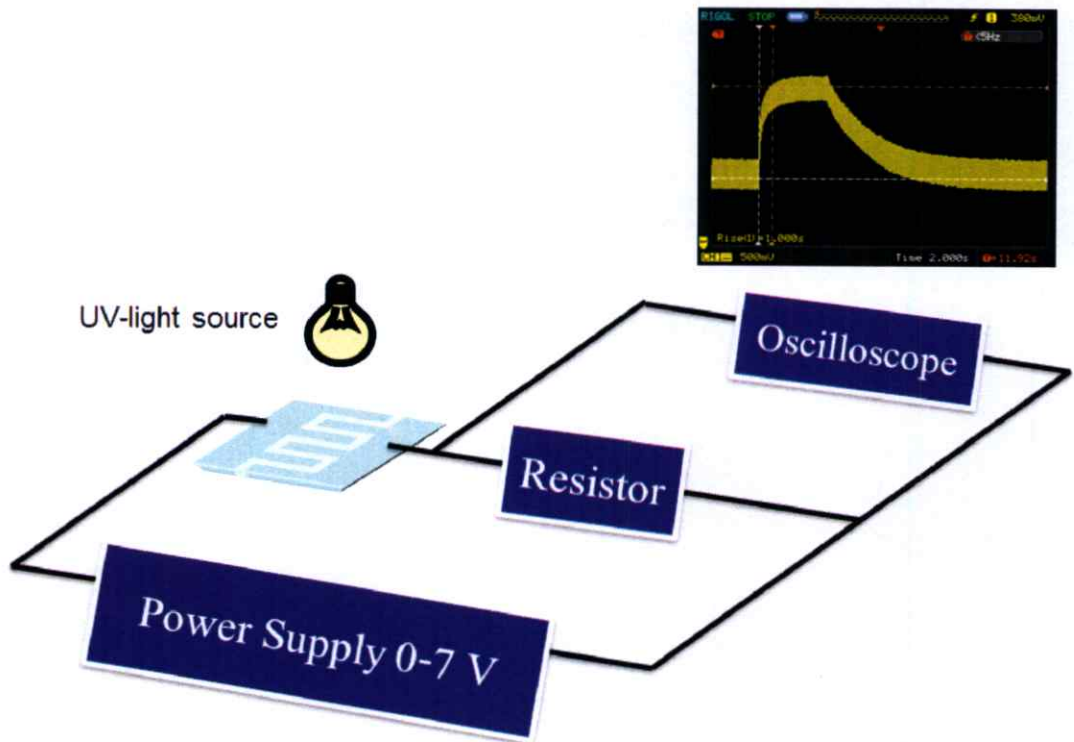
การวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวเป็นการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง ได้จากการยิงลำอิเล็กตรอนให้กวาดไปบนพื้นผิวแล้วแสดงผลบนจอ (Cathode Ray Tube : CRT) มีลักษณะของภาพเป็นภาพขาวดำ มีกำลังขยาย 10 – 300,000 เท่า ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวอย่าง หลักการทำงาน คือ อันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับตัวอย่าง ทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron : SE ) และจับสัญญาณโดยตัวตรวจจับสัญญาณ (Detector) นำสัญญาณที่ได้ไปขยายและสร้างภาพบนจอ ในทางวิจัยนี้วิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวของแผ่นฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดของบริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP



รูปที่ 3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด

### 3.8.4 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าด้วยออสซิลโลสโคป(Oscilloscope)

การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าด้วยออสซิลโลสโคป โดยการวัดการตอบสนองต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ตสังเกตคาบเวลาการตอบสนองต่อแสงอัลตราไวโอเล็ตในช่วงขอบขาขึ้นได้อย่างชัดเจนจากเครื่องออสซิลโลสโคป วงจรการทดลองดังรูปที่ 3.11 และอาศัยสมการ 2.9 ในการหาค่าสภาพคล่องของอิเล็กตรอน



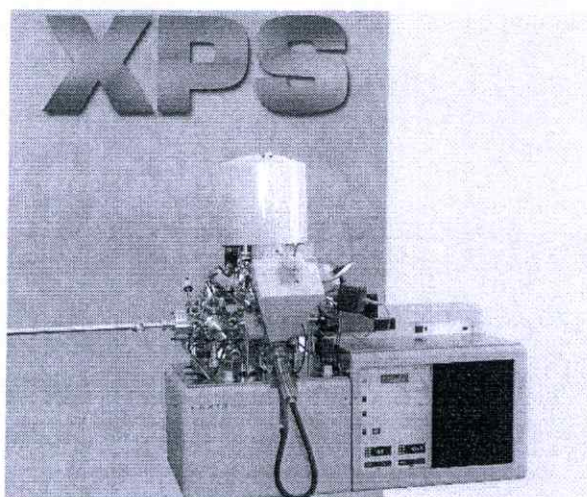
รูปที่ 3.11 วงจรการทดลองเพื่อหาคาบเวลาการตอบสนองต่อแสงอัลตราไวโอเล็ตในช่วงขอบขาขึ้น

### 3.8.5 วิเคราะห์สมบัติทางอุณหภูมิจ

การวิเคราะห์สมบัติทางอุณหภูมิจ(Thermogravimetry/Derivative Thermogravimetry(TG/DTG)) โดย TG คือ การชั่งน้ำหนักของสารที่หายไปโดยเพิ่มอุณหภูมิการเผาขึ้นๆ ไปเรื่อยๆ ทำการบันทึกโดยวาดกราฟระหว่างน้ำหนัก กับ อุณหภูมิของการเผา ประกอบด้วย 3 ส่วนที่สำคัญคือ เครื่องชั่ง เตาเผา (Furnace) เครื่องมือที่ใช้ควบคุมระบบ DTG เป็นเทคนิคการวัดของอัตราการสูญเสียมวล ( $dm/dt$ ) กับ อุณหภูมิ(T)

### 3.8.6 วิเคราะห์สมบัติธาตุ

การวิเคราะห์สมบัติธาตุด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์(X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)) โดย XPS เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เชิงคุณภาพทางเคมีสามารถบอกชนิดและปริมาณธาตุ พันธะเคมี และ โครงสร้างทางเคมี โดยใช้พลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม(Binding Energy) ในการอธิบาย หลักการของเครื่องมือชนิดนี้ คือการยิงรังสีเอ็กซ์พลังงานเดี่ยวที่ทราบค่าแน่นอนเข้าไปในตัวที่ต้องการวิเคราะห์ รังสีเอ็กซ์ปลดปล่อยให้อิเล็กตรอนในอะตอมหลุดเป็นอิสระ เรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งมีพลังงานจลน์ และมีความสัมพันธ์กัน คือ พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนมีค่าเท่ากับพลังงานของรังสีเอ็กซ์ลบด้วยพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม



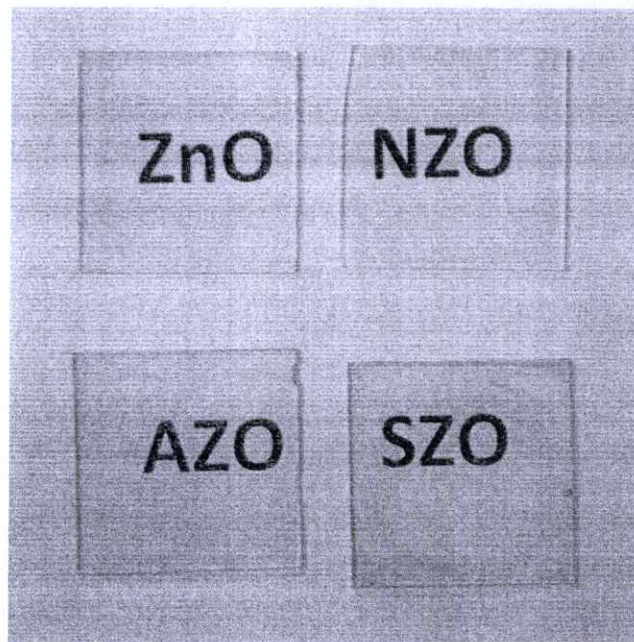
รูปที่ 3.12 เครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปราย

#### 4.1 ผลการทดลองปลูกฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ และ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม (Al) , ดีบุก (Sn) และ ไนโตรเจน (N)

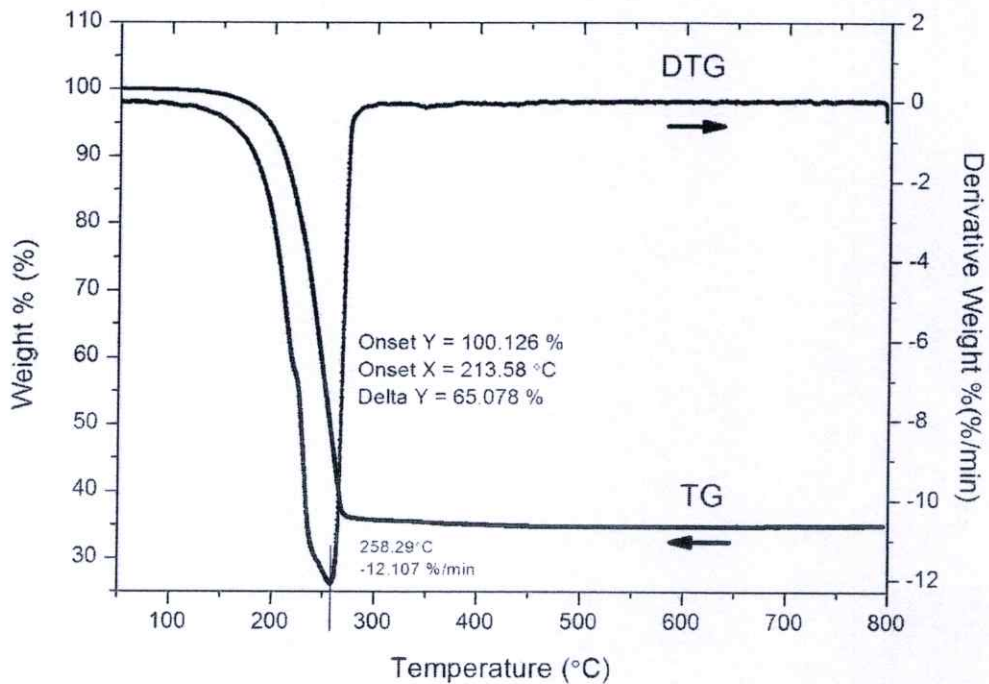
รูปที่ 4.1 แสดงภาพฟิล์มบาง เตรียมด้วยวิธีโดยสารละลายโซล-เจล โดยสารเจือมีความเข้มข้น 10 % โดยใช้สัญลักษณ์แทนดังนี้ ZnO คือ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ NZO คือ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือไนโตรเจน AZO คือ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม และ SZO คือ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก ใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ สังเกตเห็นว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีความโปร่งใสสูงและฟิล์มบางสามารถยึดเกาะบนฐานรองรับกระจก โบโรซิลิเกตได้ดี



รูปที่ 4.1 รูปถ่ายฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ และ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม ดีบุก และ ไนโตรเจน โดยวิธีการเตรียมสารละลายโซล-เจล ทำการแอนนัลที่ 550 °C

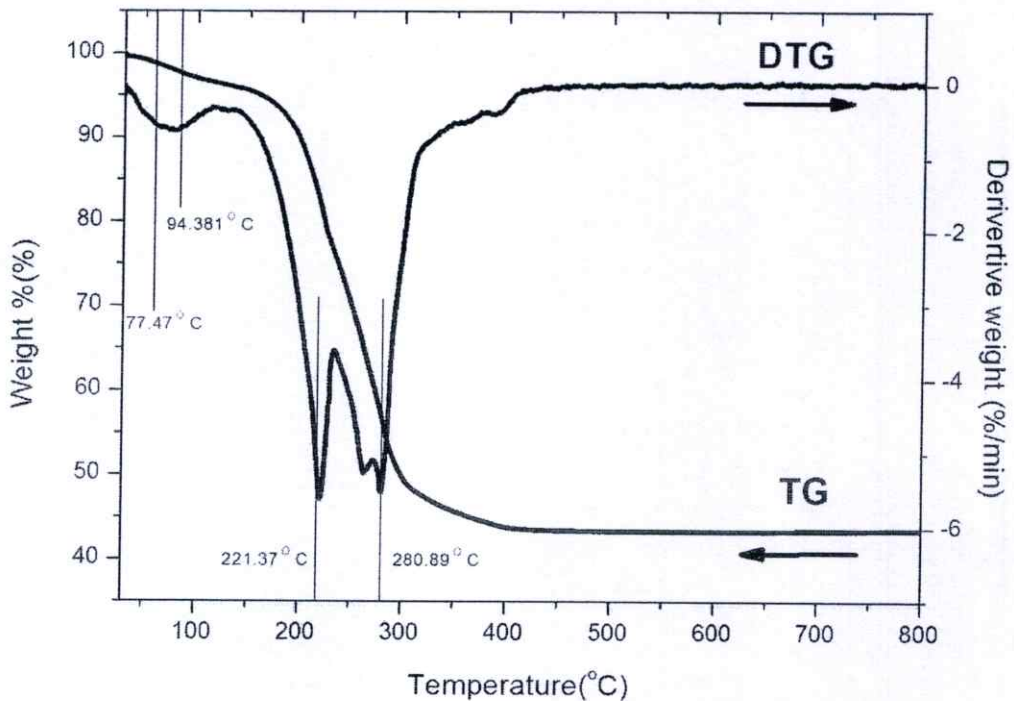
#### 4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของสารละลายโซล-เจลสารตั้งต้น

รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของสารละลายโซล-เจลของซิงค์อะซิเตตแสดงการเปลี่ยนแปลงของมวลสารในช่วงอุณหภูมิ 150–280 °C ที่อุณหภูมิประมาณ 258 °C มีการดูดกลืนพลังงานความร้อนเพื่อใช้ในการละลายตัวของสสารหรือเกิดการหายไปของน้ำหนัก ซึ่งอุณหภูมิดังกล่าวอยู่ในช่วงการสลายตัวของน้ำในสารตั้งต้น สืบเนื่องจากสูตรโมเลกุลของสารตั้งต้นซิงค์อะซิเตตที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ คือ  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  แสดงให้เห็นว่า สารละลายโซล-เจลของซิงค์อะซิเตต เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นซิงค์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิประมาณ 260 °C ดังนั้นการแอนนียลฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์จึงควรเริ่มที่อุณหภูมิ 260 °C เป็นต้นไป



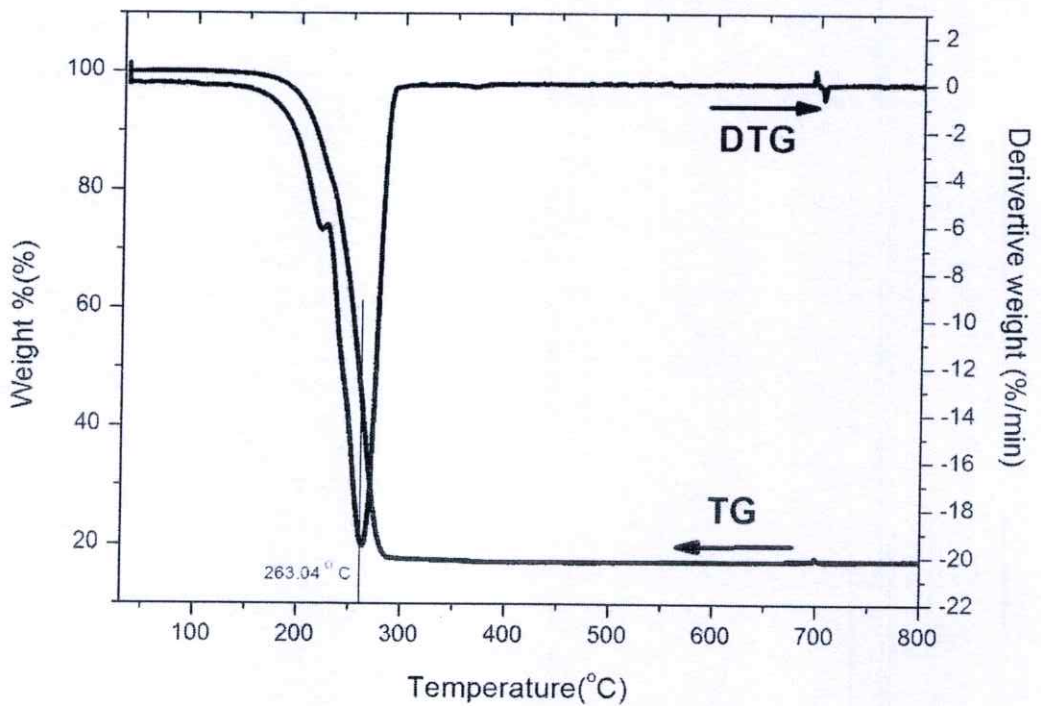
รูปที่ 4.2 กราฟแสดงการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนสารละลายโซล-เจลของซิงค์อะซิเตต

รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของสารละลายโซล-เจลของซิงค์อะซิเตทที่เจือด้วยอะลูมิเนียมอะซิเตทที่ความเข้มข้น 10 % แสดงการเปลี่ยนแปลงของมวลสารในช่วงอุณหภูมิ 70–280 °C ที่อุณหภูมิประมาณ 280 °C มีการดูดกลืนพลังงานความร้อนเพื่อใช้ในการสลายตัวของสารหรือเกิดการหายไปของน้ำหนัก ในช่วงอุณหภูมิ 77-95 °C เกิดการสลายตัวของน้ำในสารตั้งต้นและที่อุณหภูมิ 280 °C เป็นการสลายตัวของพันธะอะซิเตทของสารตั้งต้น สารละลายโซล-เจลของซิงค์อะซิเตทที่เจือด้วยอะลูมิเนียมอะซิเตทที่ความเข้มข้น 10 % และ เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม ที่อุณหภูมิประมาณ 220-280 °C ซึ่งเป็นการสลายตัวของพันธะอะซิเตท [12] ดังนั้นการแอนนิลฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมจึงควรเริ่มที่อุณหภูมิ 280 °C เป็นต้นไป



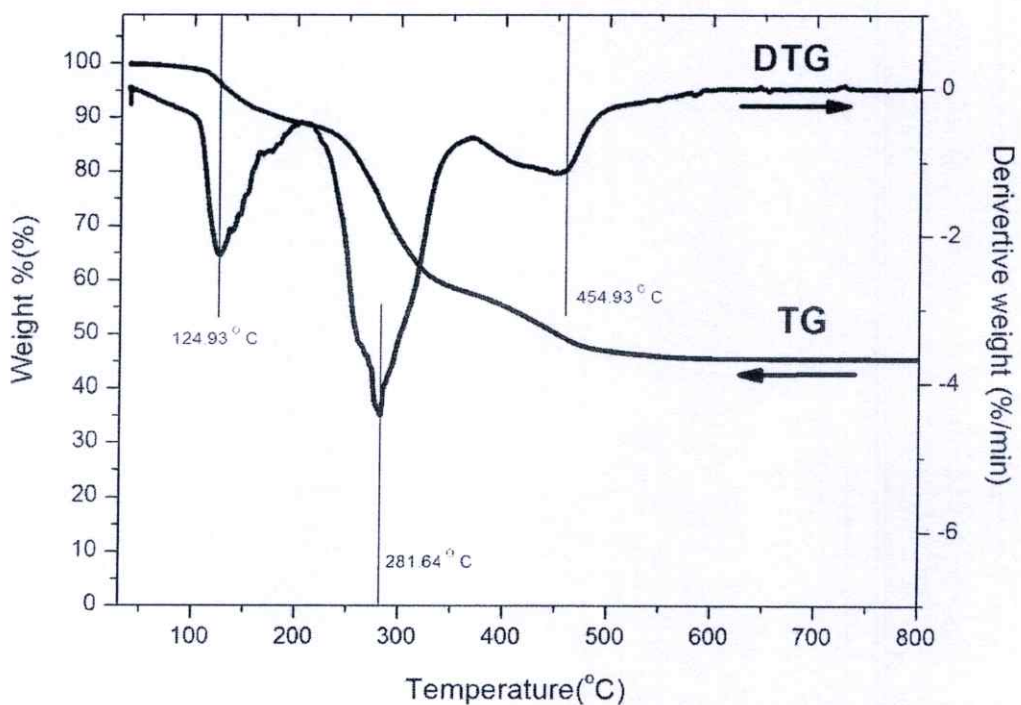
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนสารละลายโซล-เจลของซิงค์อะซิเตทที่เจือด้วยอะลูมิเนียมอะซิเตทที่ความเข้มข้น 10 %

รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของสารละลายโซล-เจลของซิงค์อะซิเตทที่เจือด้วยแอมโมเนียมอะซิเตทที่ความเข้มข้น 10 % แสดงการเปลี่ยนแปลงของมวลสารในช่วงอุณหภูมิ 150–260 °C ที่อุณหภูมิประมาณ 260 °C มีการดูดกลืนพลังงานความร้อนเพื่อใช้ในการละลายตัวของพันธะอะซิเตทของสารตั้งต้น หรือเกิดการหายไปของน้ำหนัก สารละลายโซล-เจลของซิงค์อะซิเตทที่เจือด้วยแอมโมเนียมอะซิเตทที่ความเข้มข้น 10 % และ เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็น ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน ที่อุณหภูมิประมาณ 260 °C ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารตั้งต้นซิงค์อะซิเตทเป็นซิงค์ออกไซด์มาก ดังนั้นการแอนนัลฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนจึงควรเริ่มที่อุณหภูมิ 260 °C [13] เป็นต้นไป



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนสารละลายโซล-เจลของซิงค์อะซิเตทที่เจือด้วยแอมโมเนียมอะซิเตทที่ความเข้มข้น 10 %

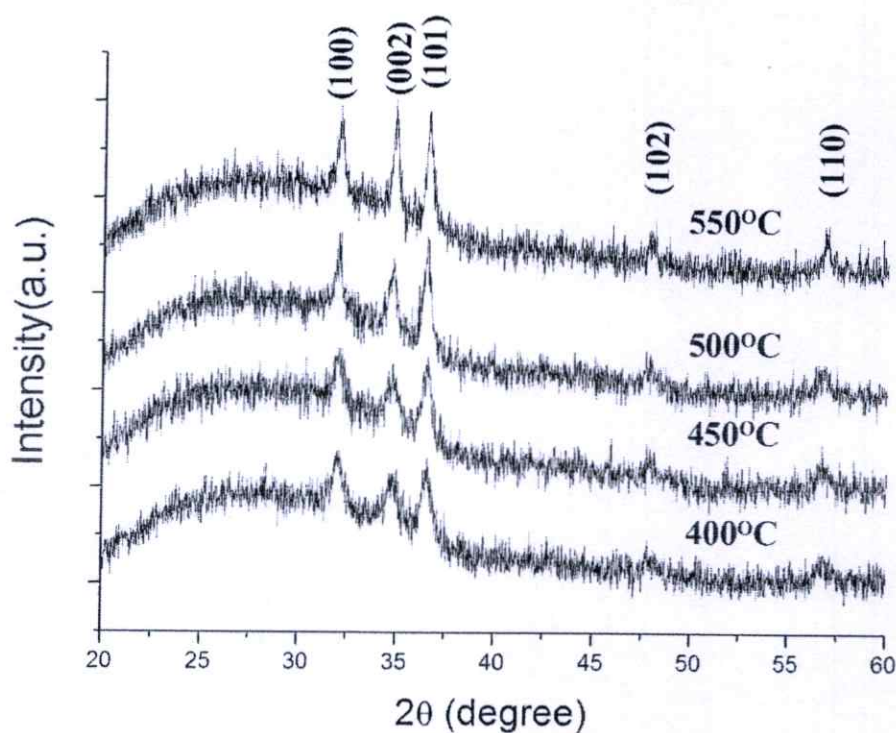
รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของสารละลายโซล-เจลของซิงค์อะซิเตทที่เจือด้วยทินคโลไรด์ เพนตะไฮเดรต 10 % แสดงการเปลี่ยนแปลงของมวลสารในช่วงอุณหภูมิ 120–455 °C ที่อุณหภูมิประมาณ 125 °C เป็นการสลายตัวของน้ำในสารตั้งต้น ซึ่งสังเกตจากสูตรโมเลกุลของสารตั้งต้นซิงค์อะซิเตท  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  และสารตั้งต้นทินคโลไรด์เพนตะไฮเดรต  $(\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O})$  ซึ่งทั้งสองมีน้ำเป็นองค์ประกอบ และมีการดูดกลืนพลังงานความร้อนเพื่อใช้ในการสลายตัวของสสารหรือเกิดการหายไปของน้ำหนักที่ 280 °C เป็นการสลายตัวของพันธะอะซิเตทของสารตั้งต้นและที่ 455 °C คือการสลายตัวของคลอไรด์ไอออนของสารตั้งต้น[14] การสลายอย่างสมบูรณ์ที่ 280 °C เป็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างละลายโซล-เจลของซิงค์อะซิเตทที่เจือด้วยทินคโลไรด์ เพนตะไฮเดรต 10 % เป็นซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก ดังนั้นการแอนนิลฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุกจึงควรเริ่มที่อุณหภูมิ 455 °C เป็นต้นไป



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนสารละลายโซล-เจลของซิงค์อะซิเตทที่เจือด้วยทินคโลไรด์ เพนตะไฮเดรต 10 %

#### 4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

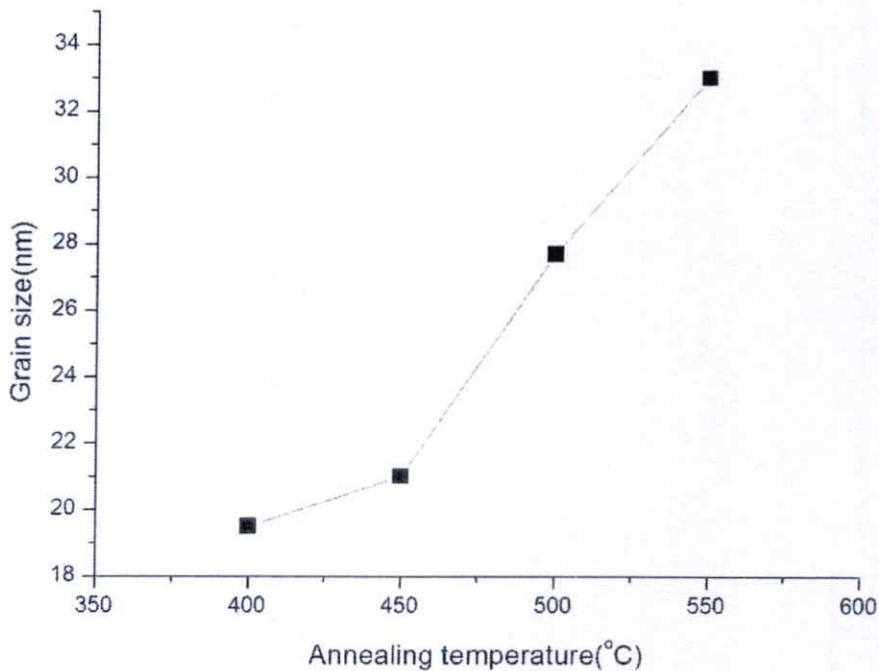
รูปที่ 4.6 แสดงผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ ของฟิล์มบางที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซล-เจลและใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 400 °C, 450 °C, 500 °C และ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ จากผลการวัดสัญญาณการเลี้ยวเบนมีระนาบผลึกเหมือนกันที่ตำแหน่ง  $2\theta = 31.8^\circ$   $34.5^\circ$   $36.2^\circ$   $47.5^\circ$  และ  $56.7^\circ$  ซึ่งตรงกับโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ลักษณะแบบ Hexagonal wurtzite เป็นระนาบของ (100), (002) (101) (102) และ (110) ตามลำดับ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแอนนัล ความเข้มของสัญญาณเลี้ยวเบนมีค่าเพิ่มสูงขึ้นแสดงถึงการสร้างเม็ดผลึกได้ดีขึ้น



รูปที่ 4.6 การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางที่เตรียมด้วยวิธีโดยสารละลายโซล-เจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิต่างกัน

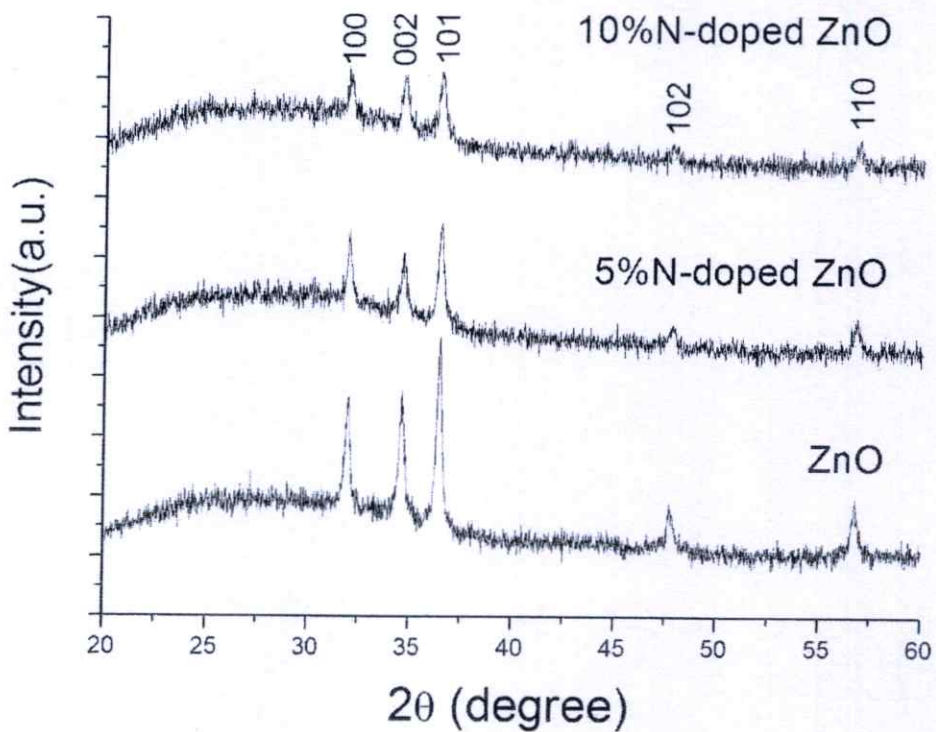
#### 4.3.1 ผลการคำนวณหาค่าขนาดผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่ทำการแอนนีสที่อุณหภูมิต่างกัน

รูปที่ 4.7 แสดงการคำนวณหาค่าขนาดผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ที่เคลือบบนกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนีสที่อุณหภูมิต่างกัน 400 °C, 450 °C, 500 °C และ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ โดยใช้ผลของสัญญาณการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบ (002) ในการคำนวณหาค่าความกว้างที่มีความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของค่าสูงสุด (full width at half maximum: FWHM) และใช้สมการที่ 2.7 คำนวณค่าขนาดผลึก พบว่าผลึกมีขนาดระหว่าง 19.5 - 33 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการแอนนีสสูงขึ้นผลึกยังมีขนาดสูงขึ้น



รูปที่ 4.7 กราฟการคำนวณหาค่าขนาดผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีโดยสารละลายโซล-เจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนีสที่อุณหภูมิต่างกัน

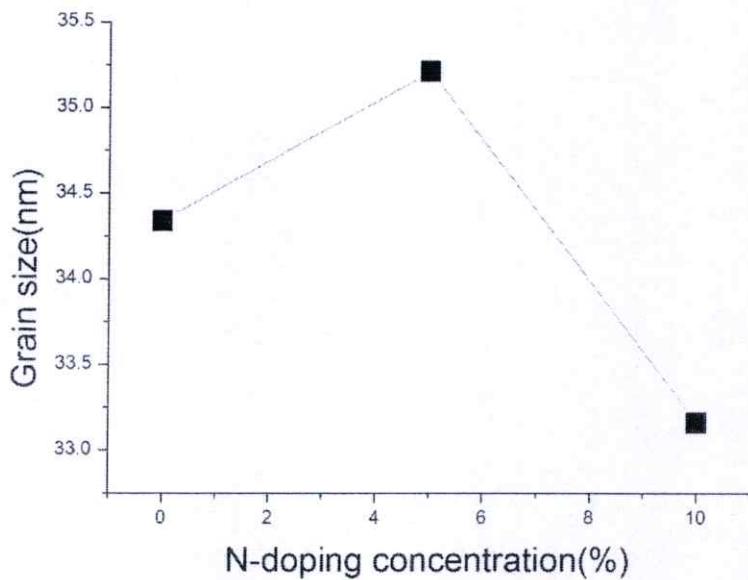
รูปที่ 4.8 แสดงผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน ที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซล-เจลและใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ จากผลการวัดสัญญาณการเลี้ยวเบนมีระนาบผลึกที่ตำแหน่ง  $2\theta = 31.8^\circ$   $34.5^\circ$   $36.2^\circ$   $47.5^\circ$  และ  $56.7^\circ$  ซึ่งตรงกับโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ลักษณะแบบ Hexagonal wurtzite เป็นระนาบของ (100), (002), (101), (102) และ (110) ตามลำดับ พบว่าความเป็นผลึกมีค่าลดลงเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.8 การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่เตรียมด้วยวิธีโดยสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C

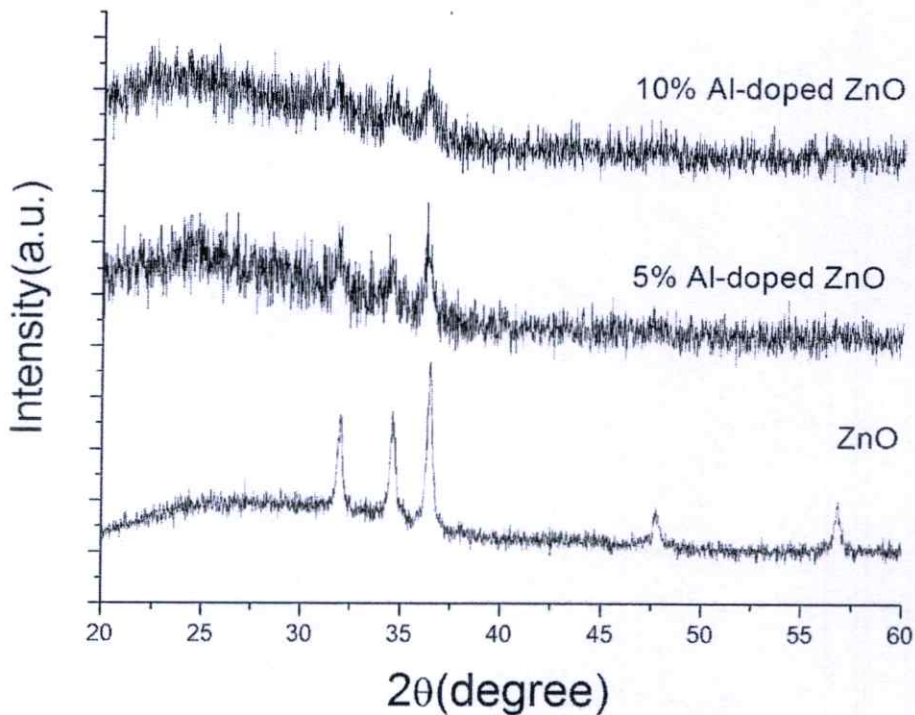
#### 4.3.2 ผลการคำนวณหาค่าขนาดผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน

รูปที่ 4.9 แสดงการคำนวณหาค่าขนาดผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่เคลือบบนกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนีกที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ โดยใช้ผลของสัญญาณการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบ (002) ในการคำนวณหาความกว้างที่มีความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสุด (full width at half maximum: FWHM) และใช้สมการที่ 2.7 คำนวณค่าขนาดผลึก และผลึกมีขนาดระหว่าง 33-35.5 นาโนเมตร เมื่อเจือธาตุไนโตรเจนในปริมาณที่เหมาะสมประมาณ 5% จะทำให้ขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องจากการเกิดชั้นกลาง (intermediate buffer layer) ระหว่างชั้นของ Zn และ N [15]



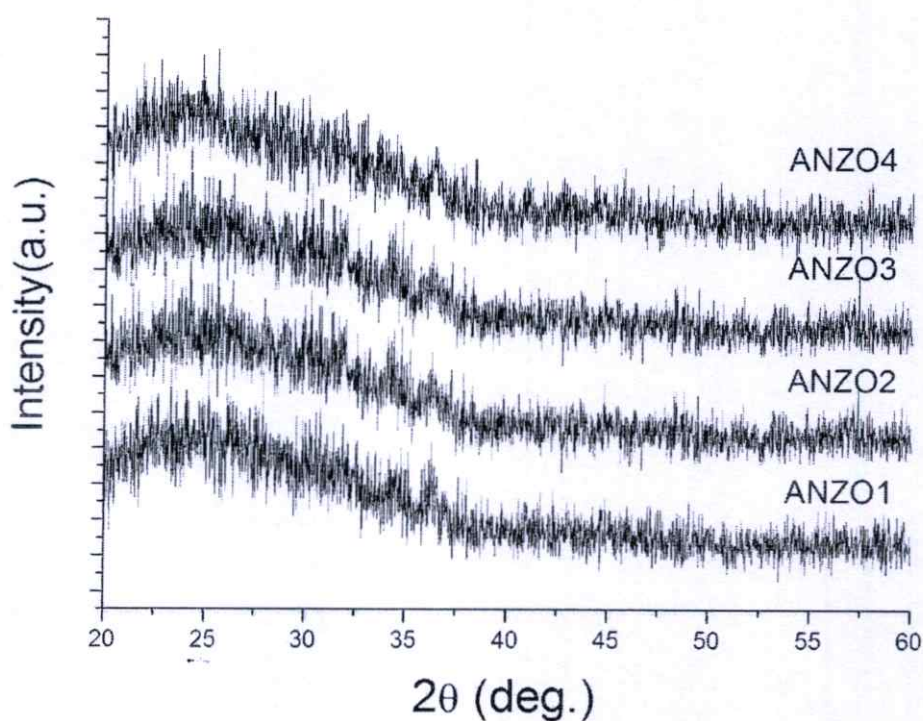
รูปที่ 4.9 กราฟการคำนวณหาค่าขนาดผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน

รูปที่ 4.10 แสดงผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่เตรียมด้วยวิธีสารละลาย โพลเจลและใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับซิลิกอนไดออกไซด์ 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ จากผลการวัดสัญญาณการเลี้ยวเบนมีระนาบผลึกที่ตำแหน่ง  $2\theta = 31.8^\circ$   $34.5^\circ$   $36.2^\circ$   $47.5^\circ$  และ  $56.7^\circ$  ซึ่งตรงกับโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ลักษณะแบบ Hexagonal wurtzite เป็นระนาบของ (100), (002), (101), (102) และ (110) ตามลำดับ แต่ขนาดของสัญญาณมีขนาดเล็กมากไม่พบโครงสร้างออกไซด์ของอะลูมิเนียม เนื่องจากปริมาณการเจือยังไม่มากพอและออกไซด์ของอะลูมิเนียมจะเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 °C พบว่าความเป็นผลึกมีค่าลดลงเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น



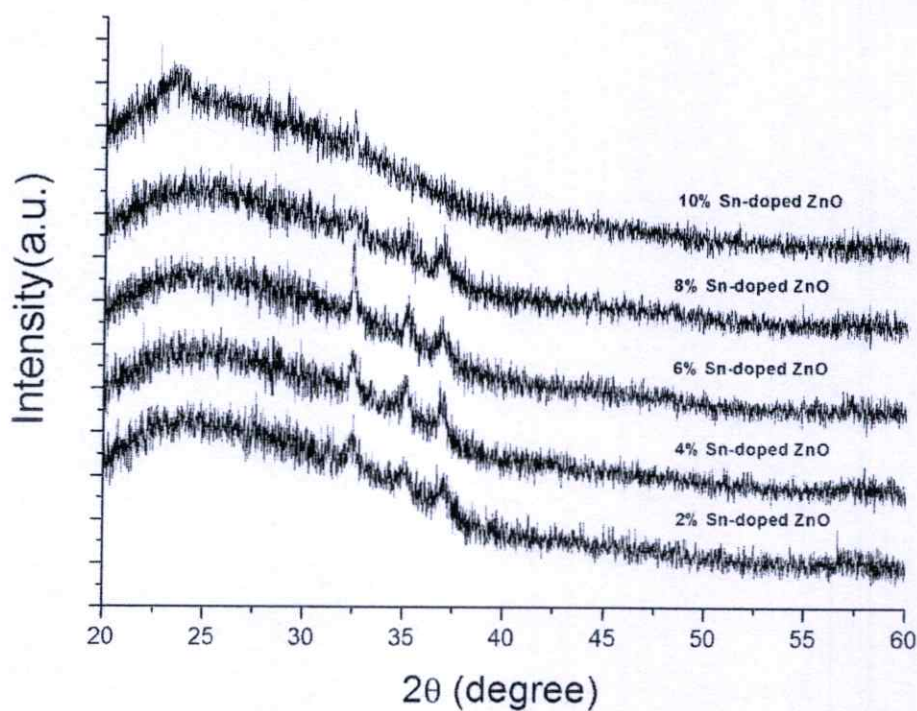
รูปที่ 4.10 การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่เตรียมด้วยวิธีสารละลาย โพลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C

รูปที่ 4.11 แสดงผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมและธาตุไนโตรเจน เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจลและใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับซิลิกอนไดออกไซด์ 3 ครั้งและทำการแอนนีสที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ โดยใช้สัญลักษณ์แทนปริมาณการเจือดังนี้ ANZO1 คือ อะลูมิเนียม 5% ไนโตรเจน 5% ANZO2 คือ อะลูมิเนียม 5% ไนโตรเจน 10% ANZO3 คือ อะลูมิเนียม 10% ไนโตรเจน 5% และ ANZO4 คือ อะลูมิเนียม 10% ไนโตรเจน 10% จากผลการวัดสัญญาณการเลี้ยวเบนขนาดของสัญญาณมีขนาดเล็กมากไม่พบโครงสร้างออกไซด์ของอะลูมิเนียม เนื่องจากปริมาณการเจือยังไม่มากพอ พบว่าความเป็นผลึกมีค่าใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.11 การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมและธาตุไนโตรเจน ที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต และทำการแอนนีสที่อุณหภูมิ 550 °C

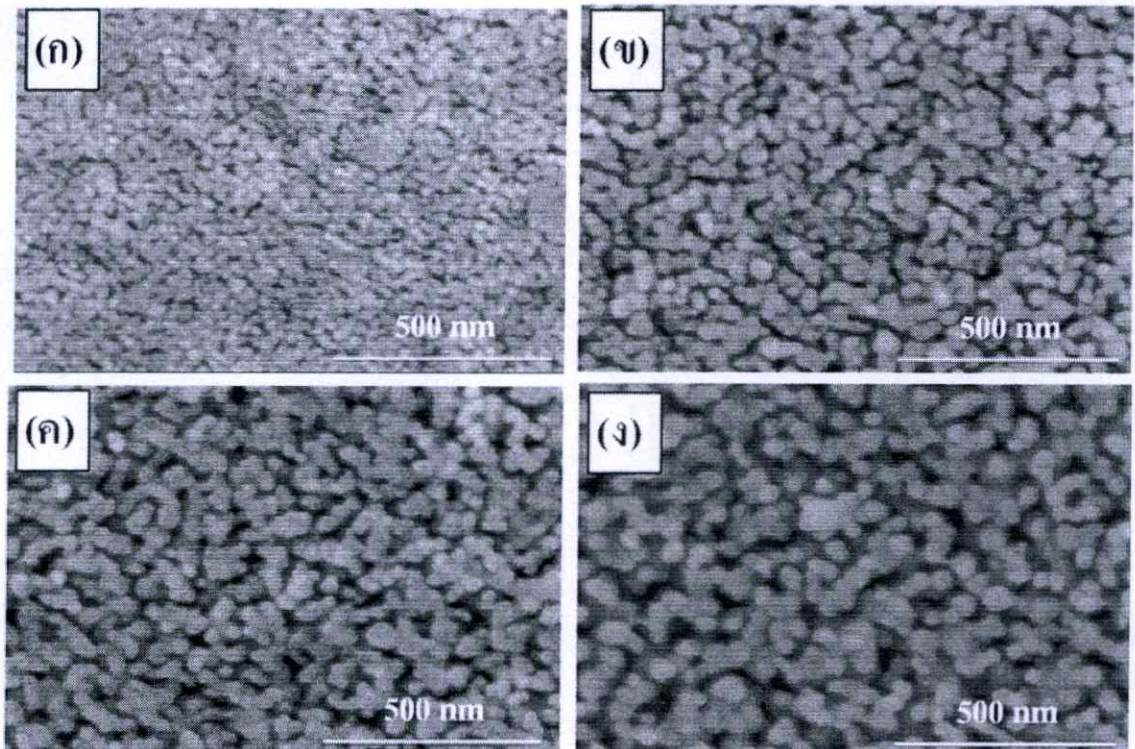
รูปที่ 4.12 แสดงผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก ที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจลและใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับซิลิกอนไดออกไซด์ 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ จากผลการวัดสัญญาณการเลี้ยวเบนมีระนาบผลึกที่ตำแหน่ง  $2\theta = 31.8^\circ$   $34.5^\circ$  และ  $36.2^\circ$  ซึ่งตรงกับโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ ( $ZnO$ ) ลักษณะแบบ Hexagonal wurtzite เป็นระนาบของ (100), (002) และ(101) ตามลำดับ จากผลการวัดสัญญาณการเลี้ยวเบนขนาดของสัญญาณมีขนาดเล็กมากไม่พบโครงสร้างของดีบุกออกไซด์ เนื่องจากปริมาณการเจือยังไม่มากพอ พบว่าความเป็นผลึกมีค่าใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.12 การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุกที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C

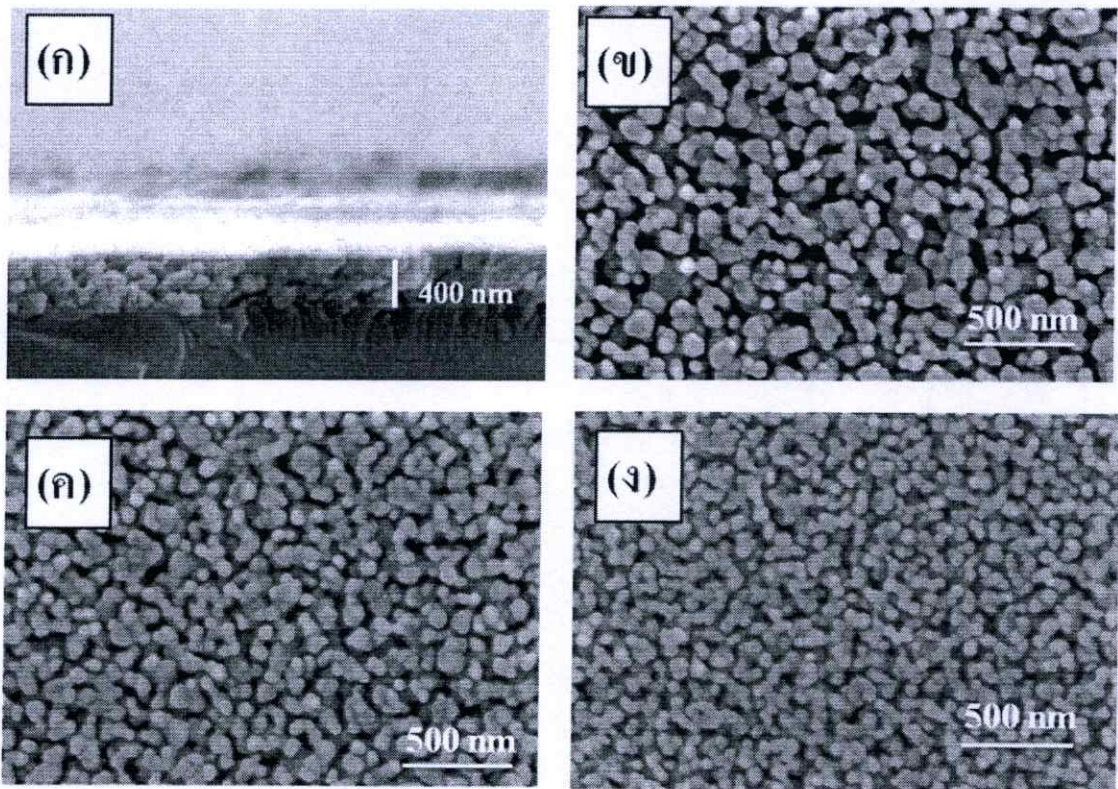
#### 4.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

รูปที่ 4.13 แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมด้วยวิธีโดยสารละลาย โพลีเมอร์ ซึ่งใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 400 °C, 450 °C, 500 °C และ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ สังเกตเห็นว่าพื้นผิวของฟิล์มบางมีเม็ดผลึกขนาดเล็กจำนวนมากจัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่นและมีพื้นผิวที่ราบเรียบอย่างสม่ำเสมอ เมื่อทำการแอนนัลที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้เม็ดผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งขนาดของเม็ดผลึกจะสอดคล้องกับผลของการวัดจากการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (รูปที่ 4.6)



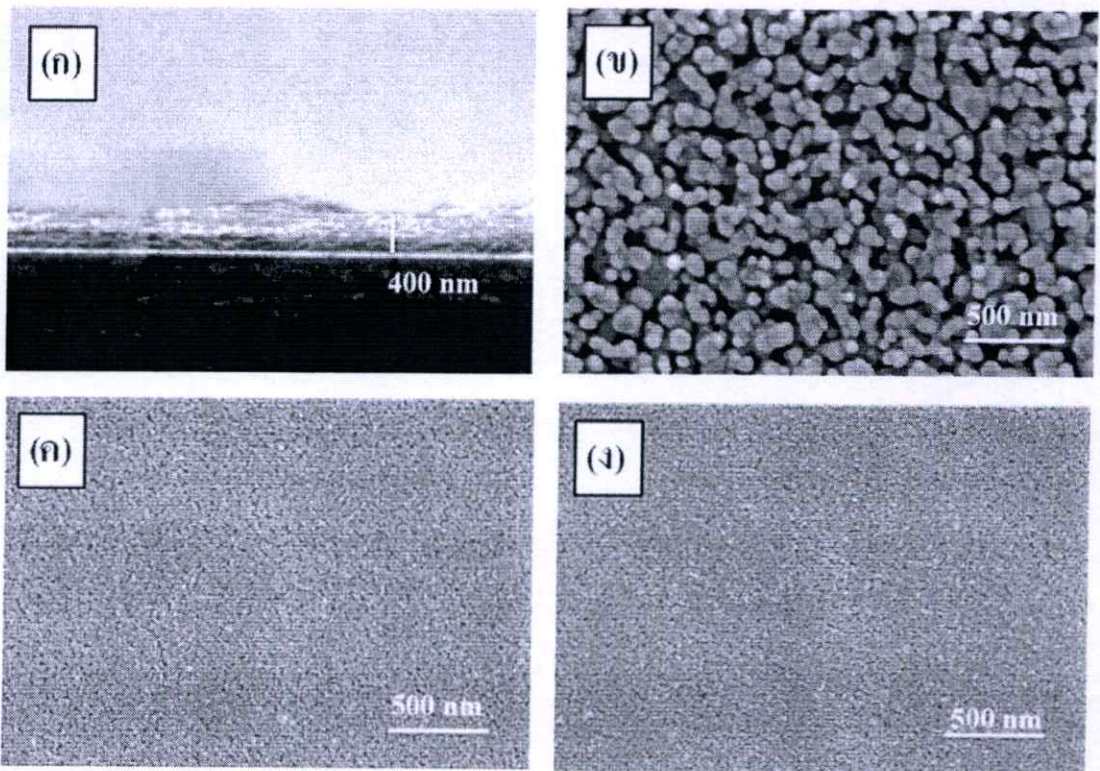
รูปที่ 4.13 แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมด้วยวิธีโดยสารละลาย โพลีเมอร์ ซึ่งใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ (ก) 400 °C, (ข) 450 °C, (ค) 500 °C และ (ง) 550 °C

รูปที่ 4.14 แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน ที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ซึ่งใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ พบว่าฟิล์มบางมีความหนาประมาณ 400 นาโนเมตรดังรูป 4.14 (ก) และสังเกตเห็นว่าพื้นผิวของฟิล์มบาง มีเม็ดผลึกขนาดเล็กจำนวนมากจัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่นและมีพื้นผิวที่ราบเรียบอย่างสม่ำเสมอ เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นทำให้เม็ดผลึกมีขนาดเล็กลง ซึ่งขนาดของเม็ดผลึกจะสอดคล้องกับผลของการวัดจากการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (รูปที่ 4.8)



รูปที่ 4.14(ก) แสดงภาพความหนาของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่ความเข้มข้น 5% (ข) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ค) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่ความเข้มข้น 5% และ (ง) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่ความเข้มข้น 10%

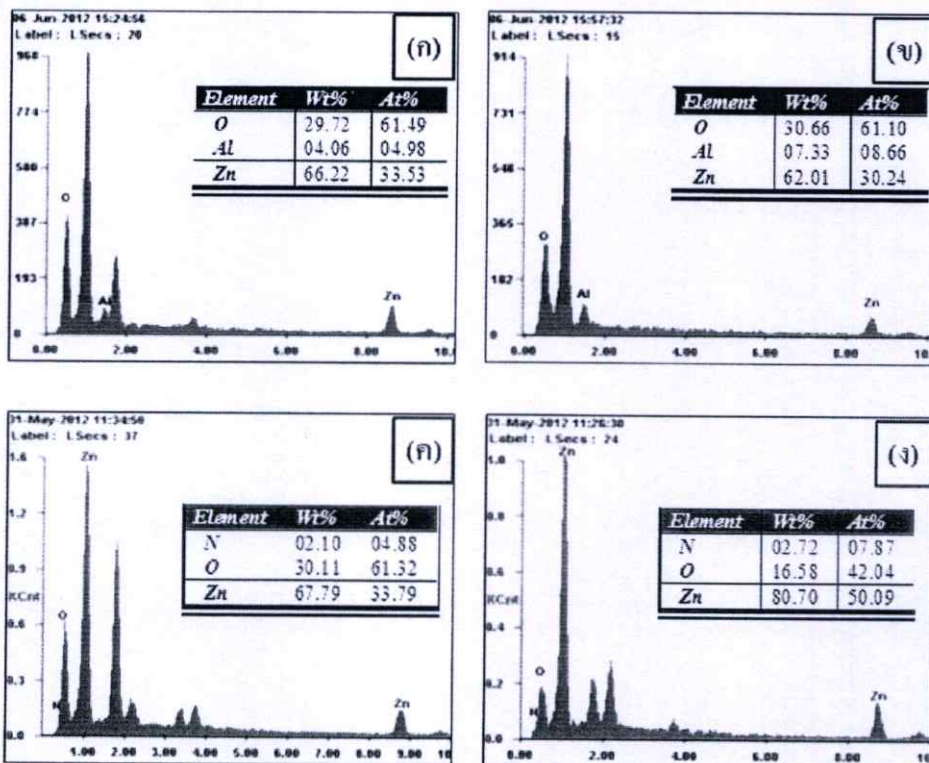
รูปที่ 4.15 แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ซึ่งใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ พบว่าฟิล์มบางมีความหนาประมาณ 400 นาโนเมตรดังรูป 4.15 (ก) และสังเกตเห็นว่าพื้นผิวของฟิล์มบาง มีเม็ดผลึกขนาดเล็กจำนวนมากจัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่นและมีพื้นผิวที่ราบเรียบอย่างสม่ำเสมอ เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นทำให้เม็ดผลึกมีขนาดเล็กลง เนื่องจากอะตอมของอะลูมิเนียม ไปขัดขวางการก่อตัวของซิงค์ออกไซด์ ซึ่งขนาดของเม็ดผลึกจะสอดคล้องกับผลของการวัดจากการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (รูปที่ 4.10)



รูปที่ 4.15(ก) แสดงภาพความหนาของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 5% (ข) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ค) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมความเข้มข้น 5% และ (ง) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 10%

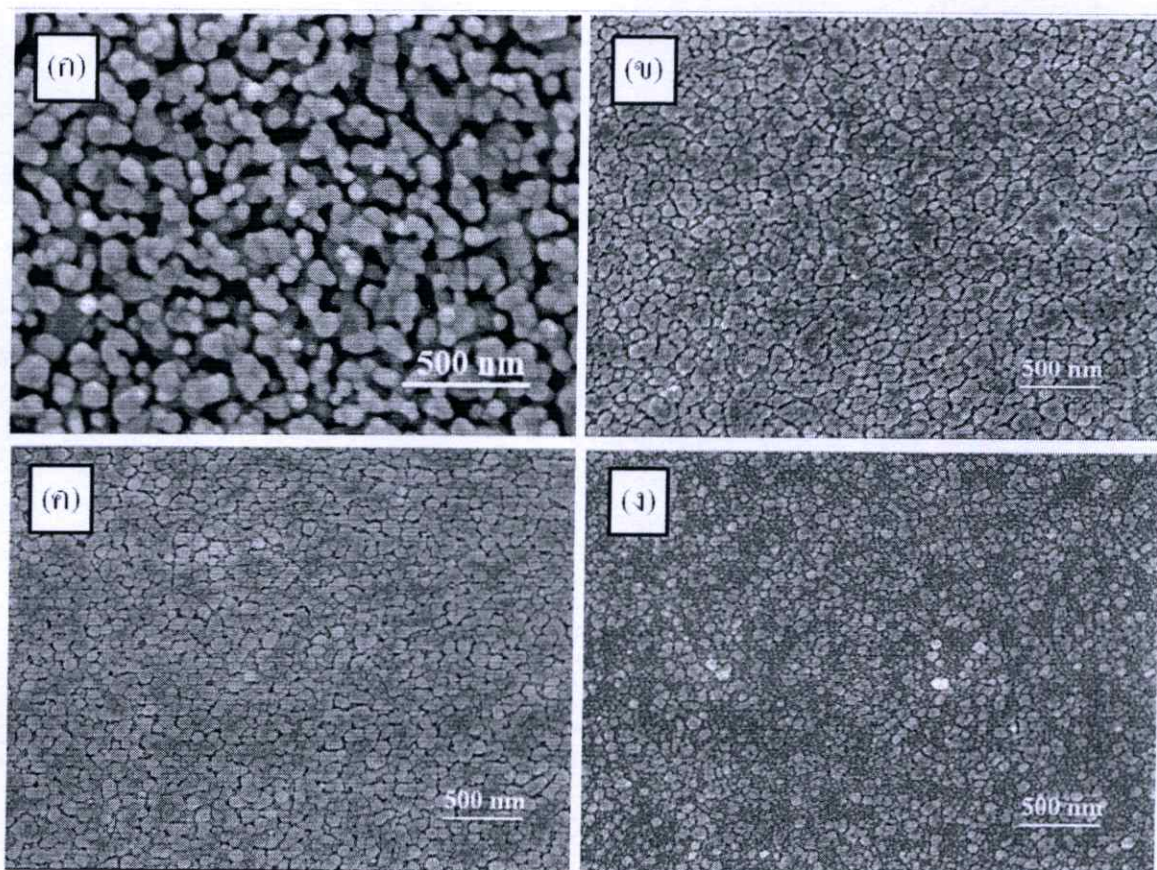
#### 4.4.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุของฟิล์มบางด้วยเทคนิค (Energy Dispersive Spectrometry (EDS))

รูปที่ 4.16 แสดงปริมาณธาตุที่พบในฟิล์มบางโดย (ก) แสดงปริมาณธาตุต่างๆของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 5% (ข) แสดงปริมาณธาตุต่างๆของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 10% (ค) แสดงปริมาณธาตุต่างๆของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่ความเข้มข้น 5% และ (ง) แสดงปริมาณธาตุต่างๆของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่ความเข้มข้น 10% เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ซึ่งใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ สังเกตเห็นว่าปริมาณธาตุที่พบมีค่าใกล้เคียงกับปริมาณธาตุที่ทำการเจือ



รูปที่ 4.16 (ก) แสดงปริมาณธาตุต่างๆของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 5% (ข) แสดงปริมาณธาตุต่างๆของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 10% (ค) แสดงปริมาณธาตุต่างๆของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่ความเข้มข้น 5% และ (ง) แสดงปริมาณธาตุต่างๆของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่ความเข้มข้น 10%

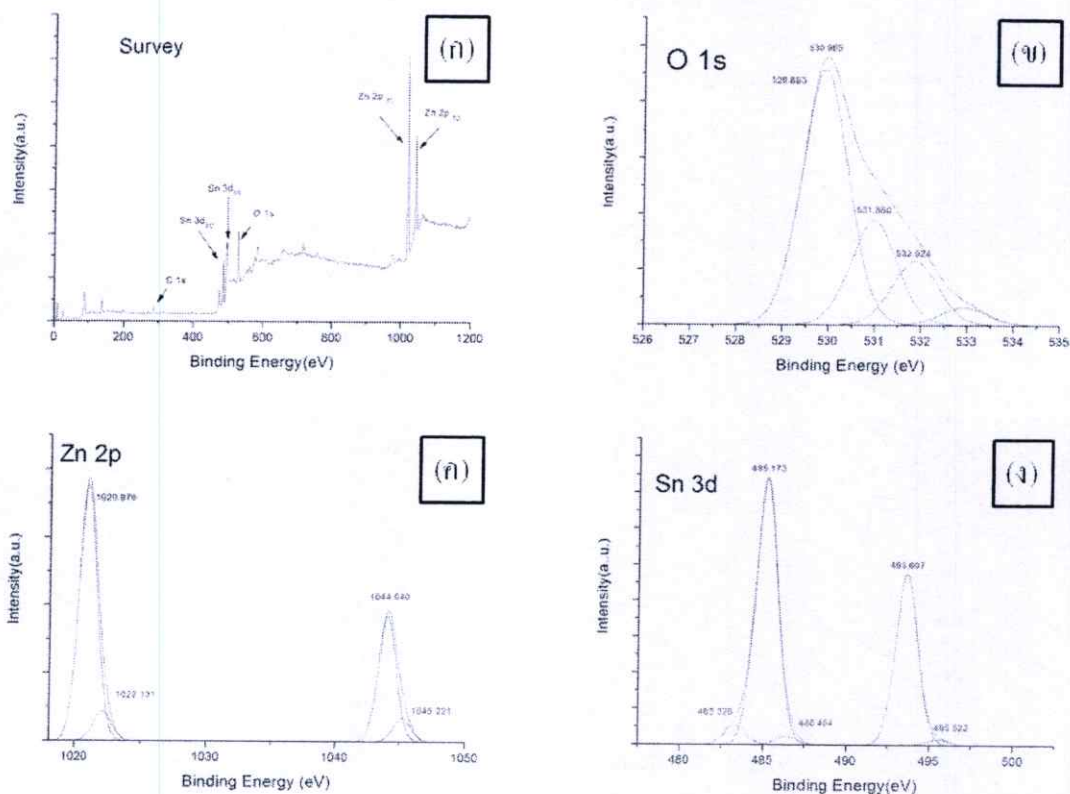
รูปที่ 4.17 แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุติบุกที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ซึ่งใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนีสที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ สังเกตเห็นว่าพื้นผิวของฟิล์มบาง มีเม็ดผลึกขนาดเล็กจำนวนมากจัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่นและมีพื้นผิวที่ราบเรียบอย่างสม่ำเสมอ เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นทำให้เม็ดผลึกมีขนาดเล็กลง ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับการเจือด้วยอลูมิเนียมและไนโตรเจน ซึ่งขนาดของเม็ดผลึกจะสอดคล้องกับผลของการวัดจากการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (รูปที่ 4.12)



รูปที่ 4.17(ก) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ข) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุติบุกความเข้มข้น 4% (ค) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุติบุกที่ความเข้มข้น 6%และ (ง) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุติบุกที่ความเข้มข้น 10%

#### 4.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์

รูปที่ 4.18 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยดีบุกที่ความเข้มข้น 10%



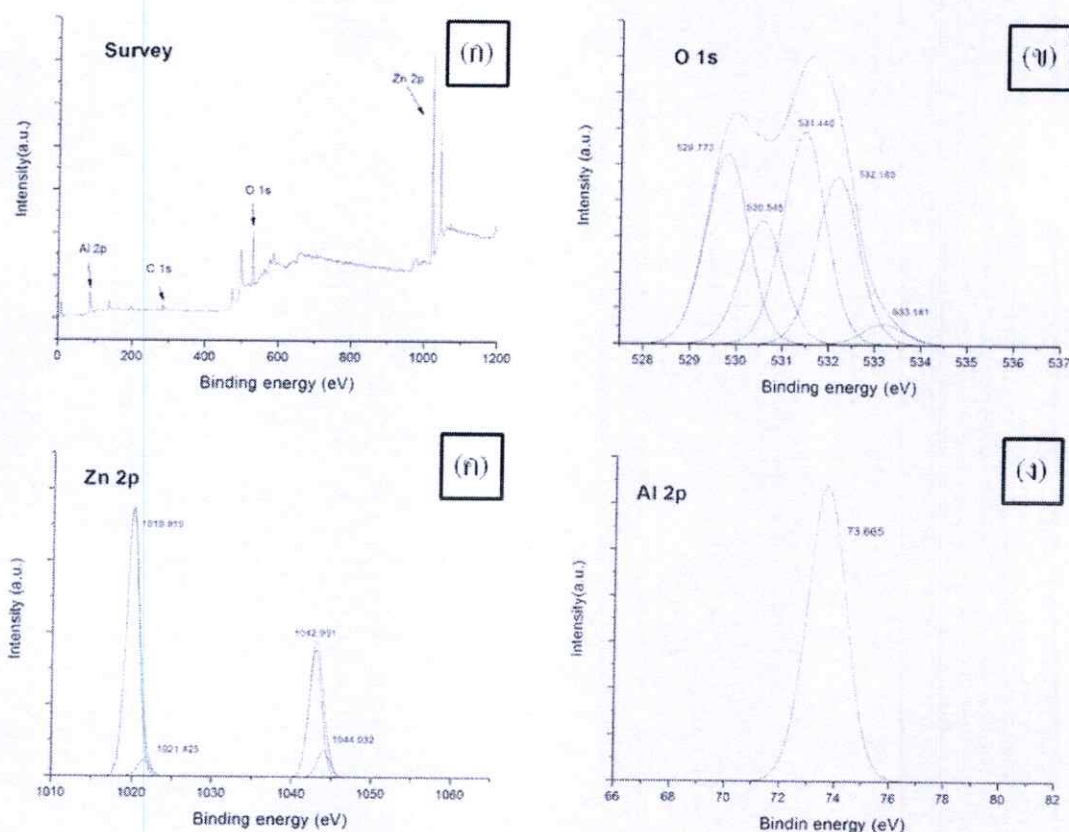
รูปที่ 4.18 (ก)กราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยดีบุกที่ความเข้มข้น 10% (ข) กราฟการวิเคราะห์ออกซิเจนที่ระดับ 1s (ค) กราฟการวิเคราะห์ซิงค์ที่ระดับ 2p และ(ง) กราฟการวิเคราะห์ดีบุกที่ระดับ 3d

รูปที่ 4.18 (ก) กราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยดีบุกที่ความเข้มข้น 10% พบว่าเมื่อทำการวิเคราะห์จากระดับพลังงานยึดเหนี่ยวจาก 0-1200 eV พบ C 1s Sn 3d O 1s และ Zn 2p โดยอัตราส่วนระหว่างสารเจือดีบุก ต่อซิงค์ออกไซด์ ในฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ คือ 0.0896 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับปริมาณการเจือที่ 10% รูปที่ 4.17 (ข) กราฟการวิเคราะห์ออกซิเจนที่ระดับพลังงาน 1s พบพีคที่พลังงานยึดเหนี่ยว 529.89, 530.965, 531.860 และ 532.924 eV โดยที่พลังงานยึดเหนี่ยว 529.89 eV คือ พลังงานยึดเหนี่ยวของ  $O^{2-}$  ในพันธะของ Zn กับ O และที่พลังงานยึดเหนี่ยวที่พบสูงที่สุดที่ 530.965 eV คือพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่าง O กับธาตุหมู่โลหะ ซึ่งคือพันธะ O-Sn และ O-Zn ในฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ รูปที่ 4.17 (ค) กราฟการวิเคราะห์ซิงค์ที่ระดับ 2p พบพีคสูงที่สุดที่พลังงานยึดเหนี่ยวที่ 1020.976 eV และ 1044.040 eV โดย Zn ที่พบคือ  $Zn^{2+}$  (ง) กราฟการวิเคราะห์ทินที่ระดับ 3d พบพีคสูงที่สุดที่พลังงานยึดเหนี่ยวที่ 485.713 eV และ 493.607 eV เป็นการยืนยันว่ามี Sn เป็นองค์ประกอบของฟิล์ม เนื่องจากสัญญาณการเลี้ยวเบนจากเครื่องมือ XRD ไม่พบสัญญาณการเลี้ยวเบนของ Sn โดย Sn ที่พบคือ  $Sn^{2+}$  และ  $Sn^{4+}$  [16] แสดงว่าธาตุ Sn สามารถจ่ายอิเล็กตรอนให้กับฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ได้ และแสดงถึงแนวโน้มการมีสภาพคล่องของอิเล็กตรอนที่ดี

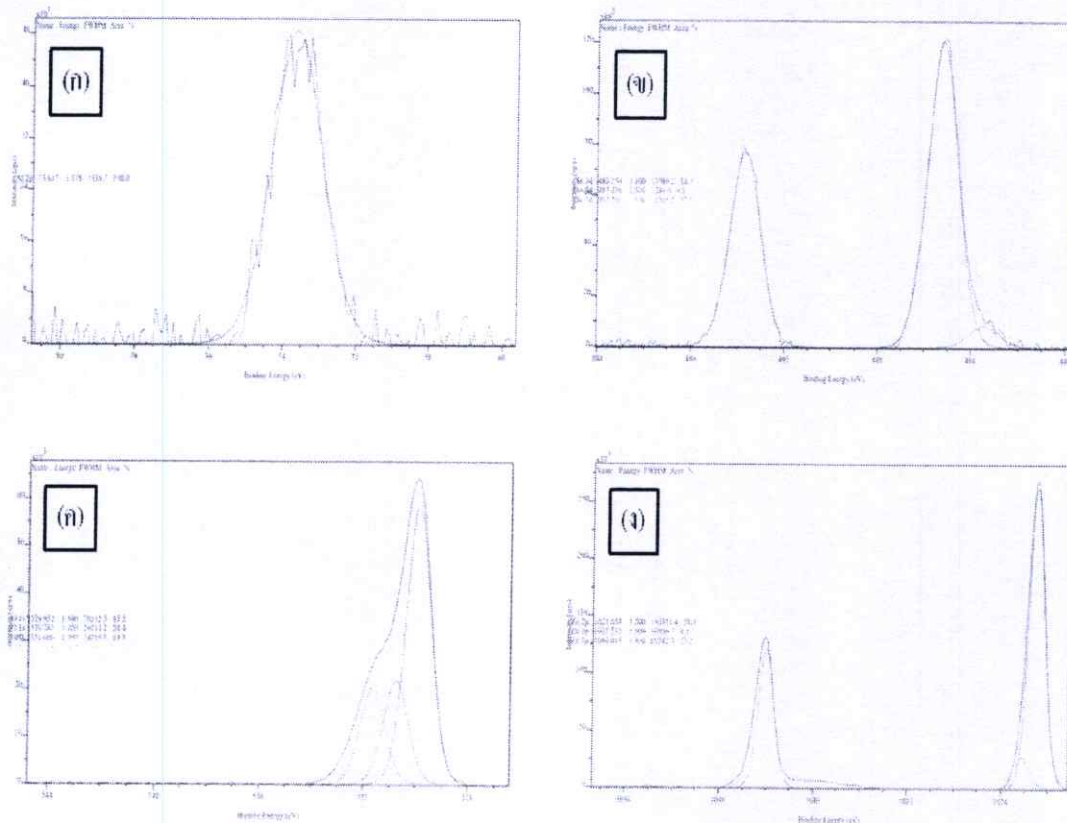
รูปที่ 4.19 (ก) กราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 10% พบว่าเมื่อทำการวิเคราะห์จากระดับพลังงานยึดเหนี่ยวจาก 0-1200 eV พบ C 1s Al 2p O 1s และ Zn 2p รูปที่ 4.17 (ข) กราฟการวิเคราะห์ออกซิเจนที่ระดับพลังงาน 1s พบพีคที่พลังงานยึดเหนี่ยว 529.773, 530.545, 531.440 และ 532.165 eV โดยที่พลังงานยึดเหนี่ยว 529.773 eV คือ พลังงานยึดเหนี่ยวของ  $O^{2-}$  ในพันธะของ Zn กับ O และที่พลังงานยึดเหนี่ยวที่พบสูงที่สุดที่ 531.440 eV คือพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่าง O กับธาตุหมู่โลหะ ซึ่งคือพันธะ O-Al และ O-Zn ในฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ รูปที่ 4.18 (ค) กราฟการวิเคราะห์ของ Zn ที่ระดับ 2p พบพีคสูงที่สุดที่พลังงานยึดเหนี่ยวที่ 1019.919 eV และ 1042.931 eV โดยพีคที่สูงที่สุดคือ 1019.919 eV ซึ่งคือ  $Zn^{2+}$  (ง) กราฟการวิเคราะห์อะลูมิเนียมที่ระดับ 2p พบพีคสูงที่สุดที่พลังงานยึดเหนี่ยวที่ 73.665 eV Al ที่พบคือ  $Al^{3+}$  [17] แสดงว่าธาตุ Al สามารถจ่ายอิเล็กตรอนให้กับฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ได้ และแสดงถึงแนวโน้มการมีสภาพคล่องของอิเล็กตรอนที่ดี

รูปที่ 4.20 กราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 5% และดีบุกที่ความเข้มข้น 5% (ก) กราฟการวิเคราะห์อะลูมิเนียมที่ระดับ 2p พบพีคสูงที่สุดที่พลังงานยึดเหนี่ยวที่ 73.657 eV (ข) กราฟการวิเคราะห์ทินที่ระดับ 3d พบพีคที่พลังงานยึดเหนี่ยวที่ 485.254 eV 483.436 eV และ

493.701 eV (ค) กราฟการวิเคราะห์ห่ออกซิเจนที่ระดับ 1s พบพีคที่พลังงานยึดเหนี่ยวที่ 529.932 eV 530.783 eV 531.666 eV และ 532.573 eV และ(ง) กราฟการวิเคราะห์ห่ออกซิเจนที่ระดับ 2p พบพีคที่พลังงานยึดเหนี่ยวที่ 1021.053 eV 1022.212 eV 1044.013 eV และ 1045.060 eV ซึ่งจากพีคของพลังงานยึดเหนี่ยวที่กล่าวมานั้นแสดงถึงพันธะระหว่างอะตอมของธาตุที่มีต่อกัน กล่าวคือเมื่อทำการเจืออะลูมิเนียม และ ดีบุกในฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ก็จะพบธาตุดังกล่าวเป็นองค์ประกอบด้วย



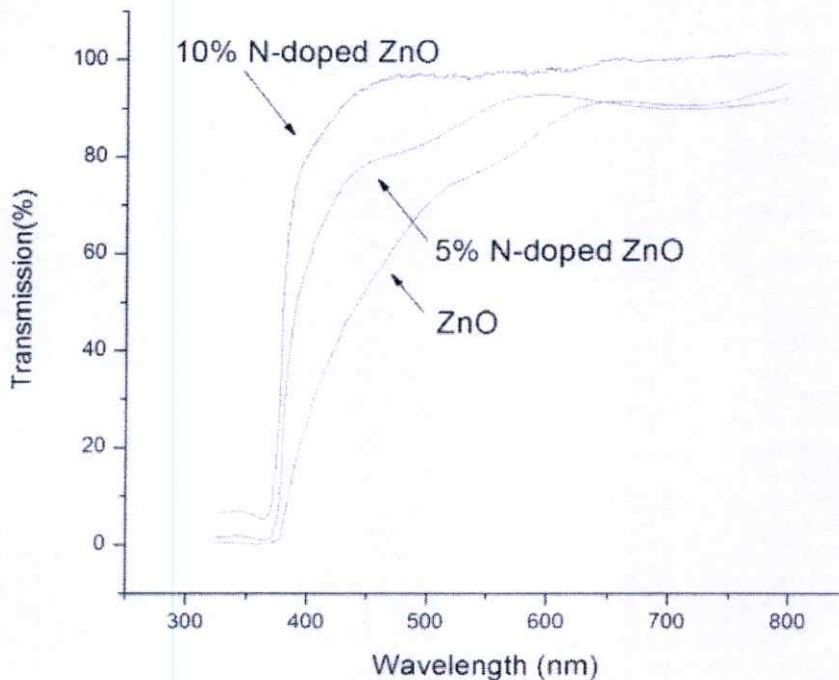
รูปที่ 4.19 (ก)กราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 10% (ข) กราฟการวิเคราะห์ห่ออกซิเจนที่ระดับ 1s (ค) กราฟการวิเคราะห์ห่ออกซิเจนที่ระดับ 2p และ(ง) กราฟการวิเคราะห์ห่ออกซิเจนที่ระดับ 2p



รูปที่ 4.20 กราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมที่มีความเข้มข้น 5% และดีบุกที่มีความเข้มข้น 5% (ก) กราฟการวิเคราะห์ห่ออะลูมิเนียมที่ระดับ 2p (ข) กราฟการวิเคราะห์ห่อทินที่ระดับ 3d (ค) กราฟการวิเคราะห์ห่อออกซิเจนที่ระดับ 1s และ(ง) กราฟการวิเคราะห์ซิงค์ที่ระดับ 2p

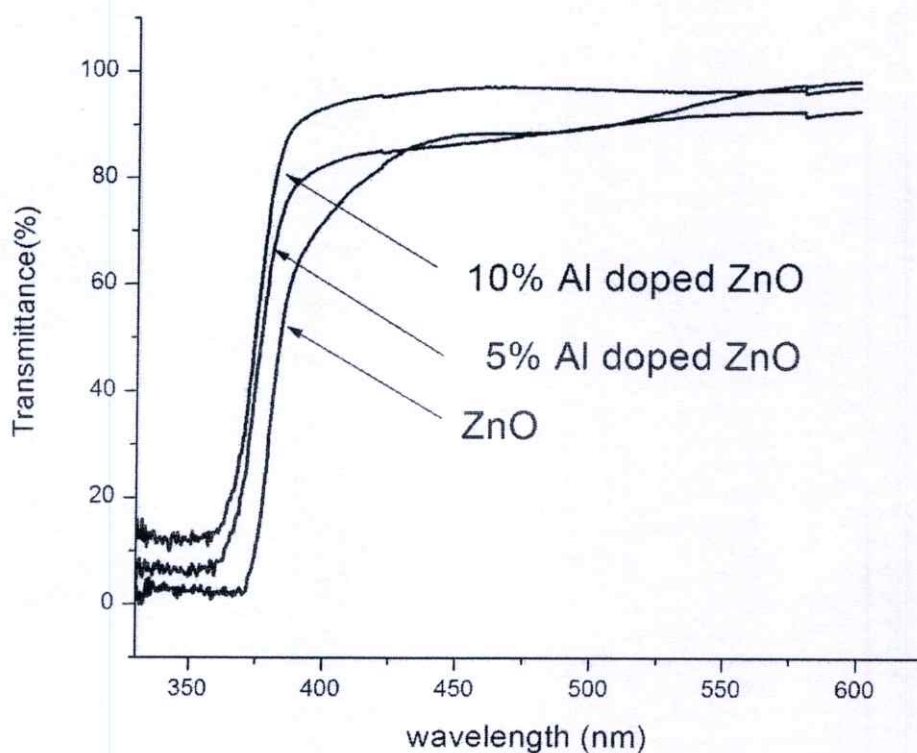
#### 4.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านทางแสงของฟิล์มบาง

รูปที่ 4.21 แสดงผลการวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ซึ่งใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ  $550^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ สังเกตเห็นว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีความโปร่งใสสูงประมาณ 85-95% ในย่านแสงตามมองเห็น มีขอบการดูดกลืนชันมากขึ้นเมื่อปริมาณการเจือธาตุไนโตรเจนสูงขึ้น แสดงถึงการก่อตัวเป็นผลึกที่ดีขึ้นและเลื่อนไปในช่วงความยาวคลื่นสั้นลงได้เล็กน้อย โดยค่าการทะลุผ่านของฟิล์มบางนี้สามารถนำไปคำนวณค่าแถบพลังงานต้องห้ามได้ด้วยสมการที่ 2.2



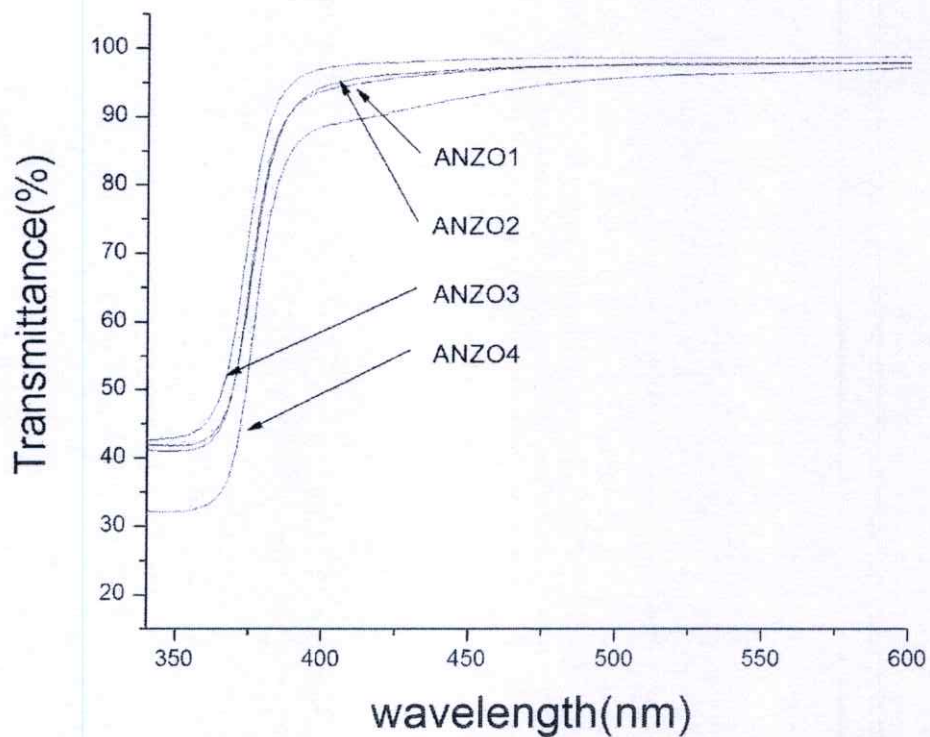
รูปที่ 4.21 ผลการวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ  $550^{\circ}\text{C}$

รูปที่ 4.22 แสดงผลการวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมเตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ซึ่งใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ สังเกตเห็นว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีความโปร่งใสสูงประมาณ 80-95% ในย่านแสงตามองเห็น มีขอบการดูดกลืนชันมากขึ้นเมื่อปริมาณการเจืออะลูมิเนียมสูงขึ้น แสดงถึงการก่อตัวเป็นผลึกที่ดีขึ้นและเลื่อนไปในช่วงความยาวคลื่นสั้นลงได้เล็กน้อยซึ่งแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของค่าพลังงานต้องห้ามตามปริมาณการเจือด้วยอะลูมิเนียมที่เพิ่มขึ้น โดยค่าการทะลุผ่านของฟิล์มบางนี้สามารถนำไปคำนวณค่าแถบพลังงานต้องห้ามได้ด้วยสมการที่ 2.2



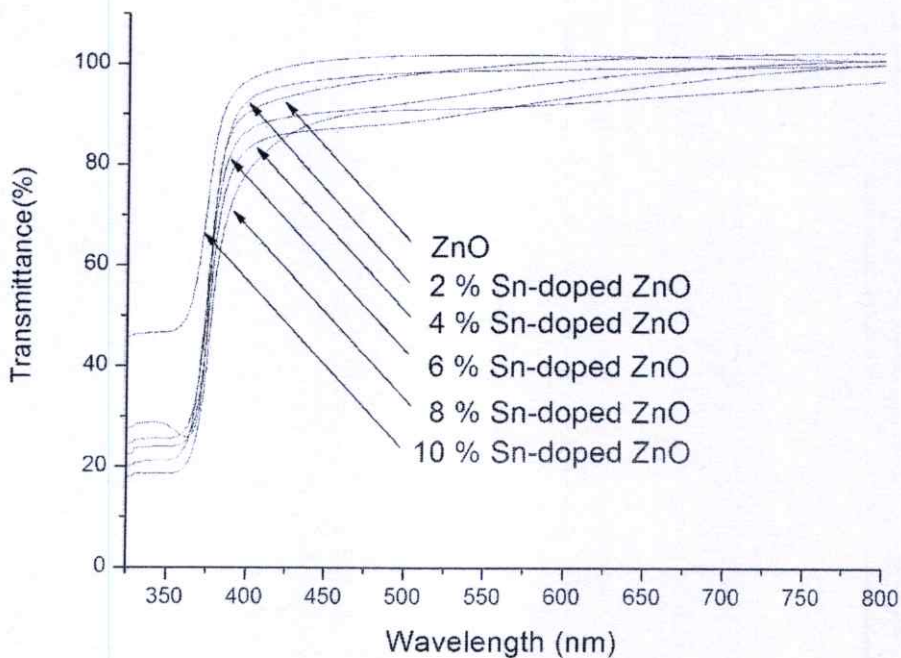
รูปที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C

รูปที่ 4.23 แสดงผลการวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมและธาตุไนโตรเจน ที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ซึ่งใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนีสที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ สังเกตเห็นว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีความโปร่งใสสูงประมาณ 90-95% ในย่านแสงตามองเห็น



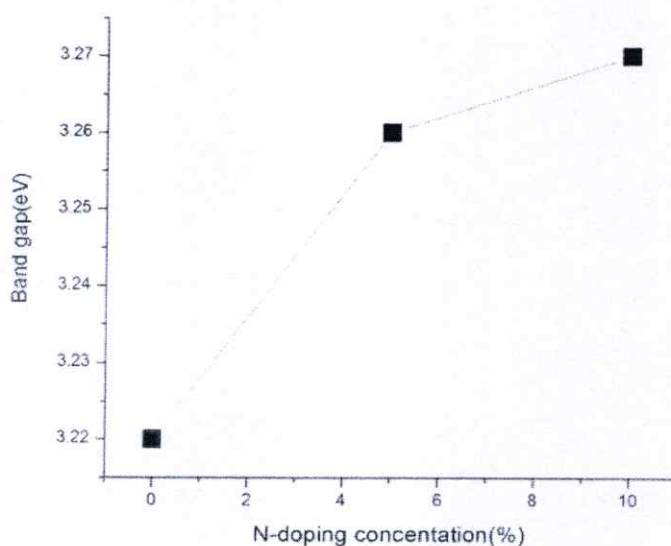
รูปที่ 4.23 ผลการวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมและธาตุไนโตรเจน ที่เตรียมด้วยวิธีโดยสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนีสที่อุณหภูมิ 550 °C

รูปที่ 4.24 แสดงผลการวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก ที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ซึ่งใช้เทคนิคหมุนเคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนีสที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ สังเกตเห็นว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีความโปร่งใสสูงประมาณ 80-95% ในย่านแสงที่ตามองเห็น ขอบการดูดกลืนมีค่าใกล้เคียงกันมากในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 370 นาโนเมตร พบว่าตอบสนองแสงย่านที่ตามองเห็นได้ดีที่สุดที่ปริมาณการเจือธาตุดีบุก 10 % คือ มีความโปร่งใสประมาณ 90-95 % ขอบการดูดกลืนประมาณ 360 นาโนเมตร



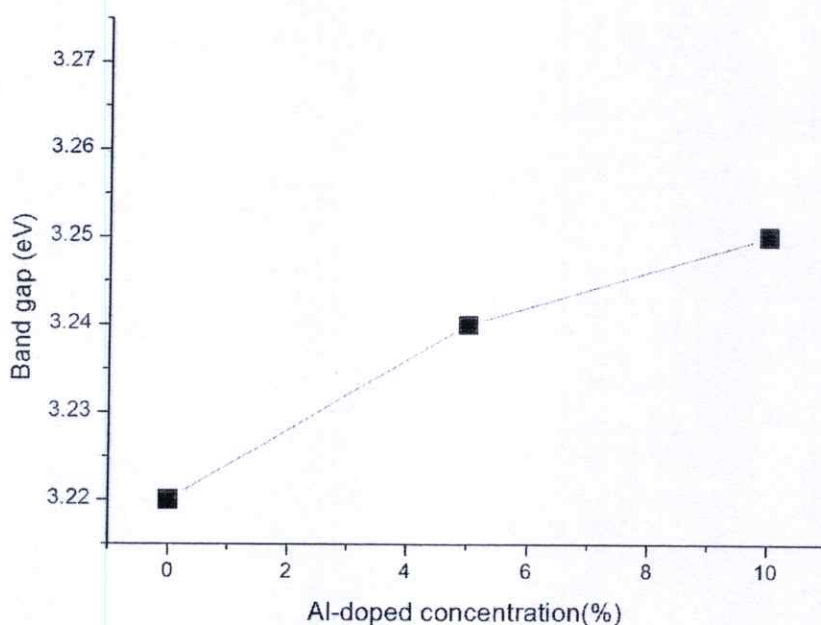
รูปที่ 4.24 ผลการวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมและธาตุไนโตรเจน ที่เตรียมด้วยวิธีโดยสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนีสที่อุณหภูมิ 550 °C

รูปที่ 4.25 แสดงผลการคำนวณค่าแถบพลังงานต้องห้ามที่คำนวณจากค่าการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C ซึ่งจะอ่านค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางได้เพิ่มขึ้นจาก 3.22 – 3.27 อิเล็กตรอนโวลต์ พบว่ามีค่าแถบพลังงานต้องห้ามเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเจือธาตุไนโตรเจนเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.25 และเมื่อพิจารณาจากผลการคำนวณหาค่าขนาดผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่ 4.3.2 พบว่าขนาดของผลึกมีผลต่อการตอบสนองทางแสงของฟิล์มบางตามหลักการ quantum size effect คือเมื่อทำการเจือธาตุลงไปจะทำให้พาหะที่ถูกกักกันภายใต้บ่อศักย์ที่แคบทำให้มีค่าพลังงานต้องห้ามเพิ่มขึ้น[18] และจากหลักการของ Burstein-Moss effect เมื่อทำการเจือธาตุลงไปจะทำให้แถบพลังงานต้องห้ามเลื่อนเนื่องจากต้องใช้พลังงานมากขึ้นเพื่อกระตุ้นอิเล็กตรอน[19]



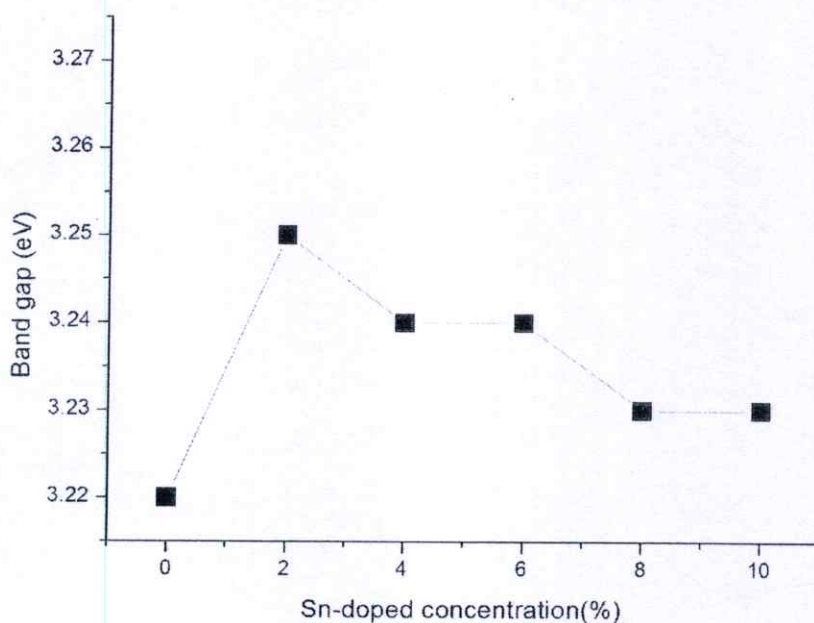
รูปที่ 4.25 ผลการคำนวณหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C

รูปที่ 4.26 แสดงผลการคำนวณค่าแถบพลังงานต้องห้ามที่คำนวณจากค่าการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C ซึ่งจะอ่านค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางได้เพิ่มขึ้นจาก 3.22 – 3.25 อิเล็กตรอน โวลต์ พบว่ามีค่าแถบพลังงานต้องห้ามเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเจือธาตุอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.26 และเมื่อพิจารณาจากขนาดผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมที่ 4.15 พบว่าขนาดของผลึกมีผลต่อการตอบสนองทางแสงของฟิล์มบางตามหลักการ quantum size effect คือเมื่อทำการเจือธาตุลงไปจะทำให้พาหะที่ถูกกักกันภายใต้บ่อศักย์ที่แคบทำให้มีค่าพลังงานต้องห้ามเพิ่มขึ้น[18] และจากหลักการของ Burstein-Moss effect เมื่อทำการเจือธาตุลงไปจะทำให้แถบพลังงานต้องห้ามเลื่อนเนื่องจากต้องใช้พลังงานมากขึ้นเพื่อกระตุ้นอิเล็กตรอน[19]



**รูปที่ 4.26** ผลการคำนวณหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C

รูปที่ 4.27 แสดงผลการคำนวณค่าแถบพลังงานต้องห้ามที่คำนวณจากค่าการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C ซึ่งจะอ่านค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางได้มีค่าระหว่างจาก 3.22 – 3.25 อิเล็กตรอนโวลต์ พบว่ามีค่าแถบพลังงานต้องห้ามมีค่าใกล้เคียงกันในลักษณะลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณการเจือธาตุดีบุกเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.27 และเมื่อพิจารณาขนาดผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุกที่ 4.18 พบว่าขนาดของผลึกมีผลต่อการตอบสนองทางแสงของฟิล์มบางตามหลักการ quantum size effect คือเมื่อทำการเจือธาตุลงไปจะทำให้พาหะที่ถูกกักกันภายใต้บ่อศักย์ที่แคบทำให้มีค่าพลังงานต้องห้ามเพิ่มขึ้น[18] และจากหลักการของ Burstein-Moss effect เมื่อทำการเจือธาตุลงไปจะทำให้แถบพลังงานต้องห้ามเลื่อนเนื่องจากต้องใช้พลังงานมากขึ้นเพื่อกระตุ้นอิเล็กตรอน[19]



รูปที่ 4.27 ผลการคำนวณหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกตและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C

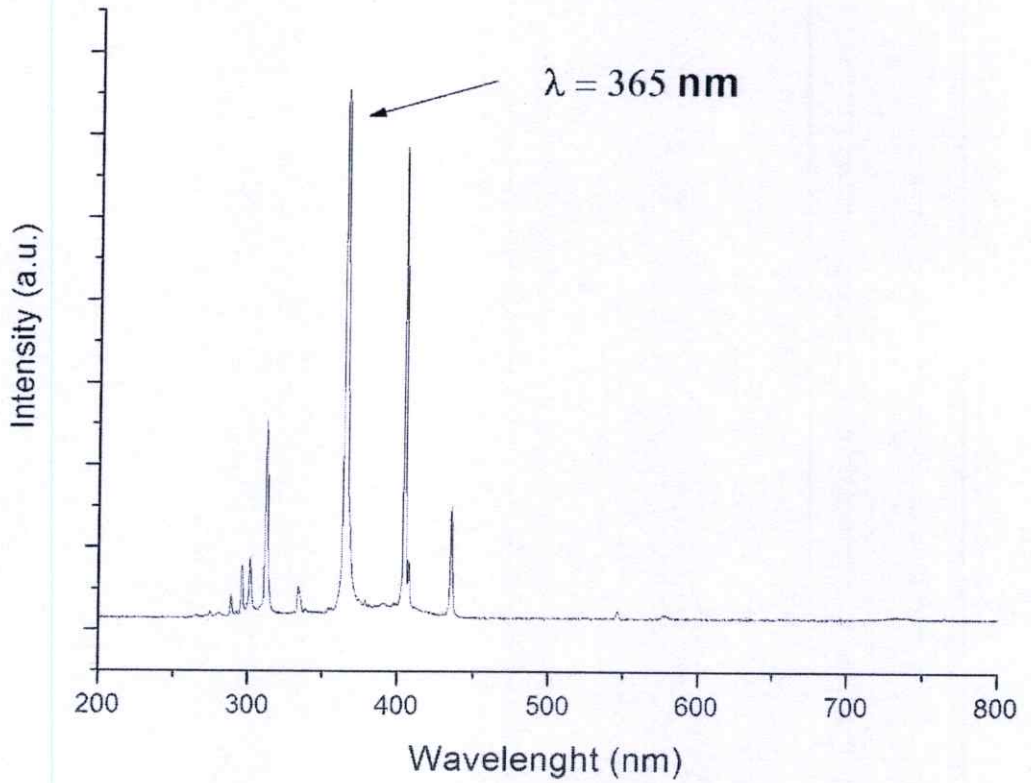
ตารางที่ 4.1 ผลการคำนวณหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมตามปริมาณการเจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม ธาตุไนโตรเจน และธาตุดีบุก ที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกโบโรซิลิเกต 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550 °C ซึ่งจะอ่านค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบาง พบว่ามีค่าแถบพลังงานต้องห้ามมีค่าต่างๆ กัน ตั้งแต่ 3.22-3.27 อิเล็กตรอนโวลต์ และมีค่าแถบพลังงานต้องห้ามสูงที่สุด ที่ปริมาณการเจือไนโตรเจน 10% และ ปริมาณการเจืออะลูมิเนียม 10% ไนโตรเจน 5% ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลการคำนวณหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมตามปริมาณการเจือธาตุอะลูมิเนียม ธาตุไนโตรเจน และธาตุดีบุก

Al doping concentration(%)	N doping concentration(%)	Sn doping concentration(%)	Band gap (eV)
0	0	0	3.22
0	5	0	3.26
0	10	0	3.27
5	0	0	3.24
5	5	0	3.23
5	10	0	3.23
10	0	0	3.25
10	5	0	3.27
10	10	0	3.25
0	0	2	3.25
0	0	4	3.24
0	0	6	3.24
0	0	8	3.23
0	0	10	3.23

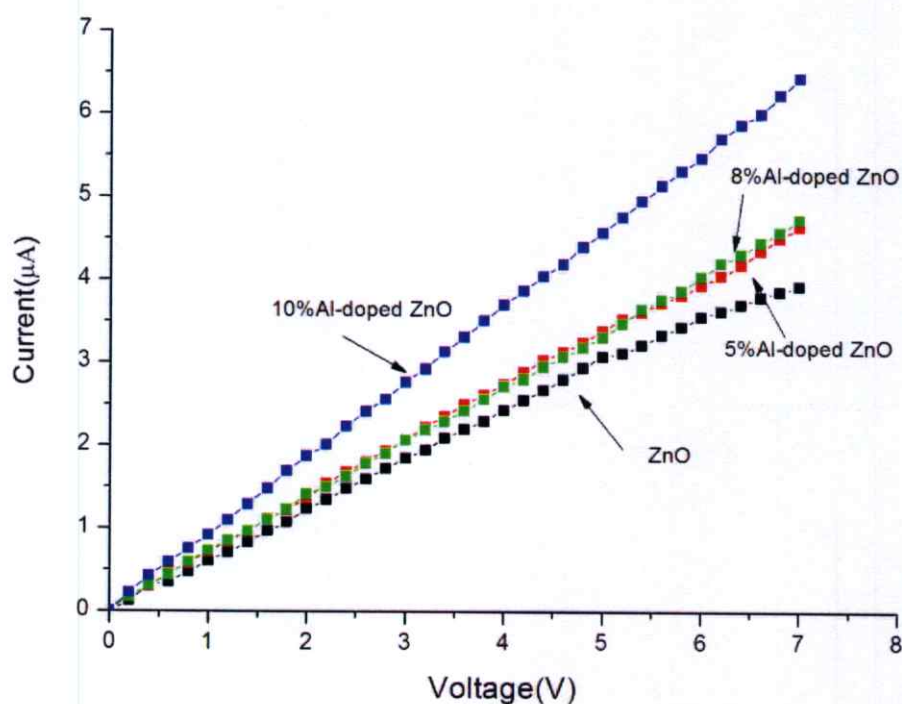
#### 4.7 ผลการตอบสนองต่อแสงของฟิล์มบางในย่านรังสีอัลตราไวโอเลต

รูปที่ 4.28 แสดงกราฟของแหล่งกำเนิดแสงที่ใช้มีค่าความยาวคลื่นที่มีความเข้มแสงสูงสุดอยู่ที่ประมาณประมาณ 365 นาโนเมตร



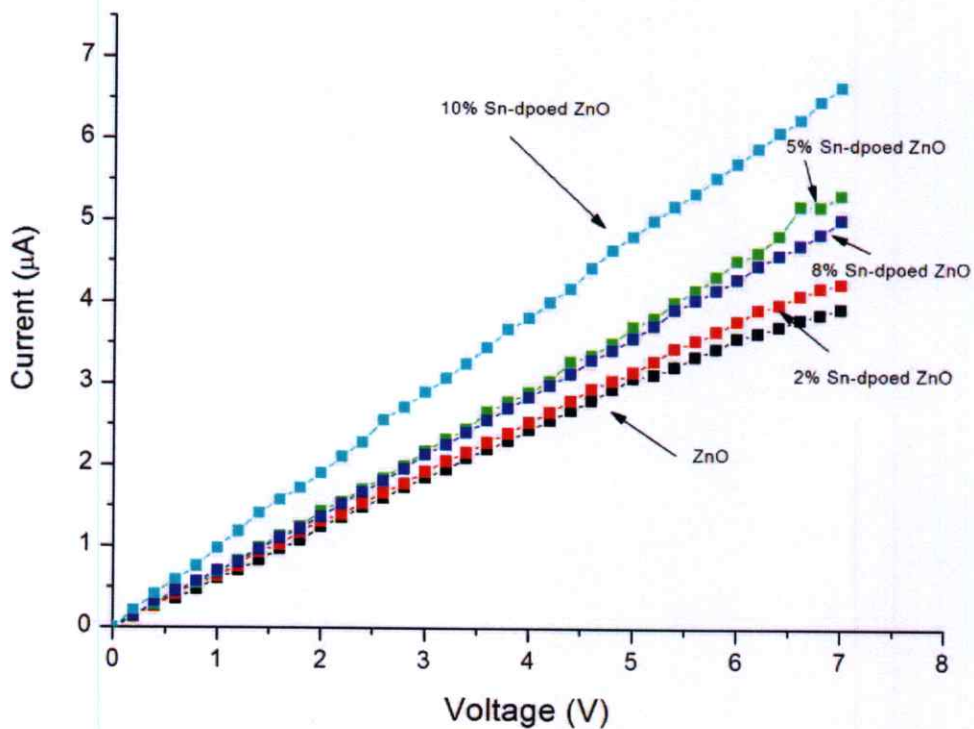
รูปที่ 4.28 แสดงค่าความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดแสงอัลตราไวโอเลตที่ใช้ในการทดลอง

รูปที่ 4.29 ผลการศึกษาสมบัติกระแส-แรงดันของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมปลูกบนกระจกนำไฟฟ้าชนิด FTO เพื่อให้เกิดขั้วแบบ โลหะ-สารกึ่งตัวนำ-โลหะ (MSM) และป้อนความต่างศักย์ที่ 0-7 โวลต์ ขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต พบว่ากราฟที่แสดงเป็นเส้นตรง เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือธาตุอะลูมิเนียมสูงขึ้น กราฟมีความชันมากขึ้นด้วย ซึ่งแสดงซึ่งแสดงว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือธาตุอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้นการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางจะดีขึ้น เนื่องจากมีคู่พาหะระหว่าง คู่อิเล็กตรอน-โฮล ในฟิล์มบางเพิ่มขึ้นซึ่ง จากผลการทดลองที่ได้สามารถอธิบายได้ด้วยผลการทดลองที่ 4.5 โดย AI ที่พบคือ  $Al^{3+}$  ซึ่งสามารถจ่ายอิเล็กตรอนให้กับฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ได้ในปริมาณมากขึ้นตามปริมาณการเจือ



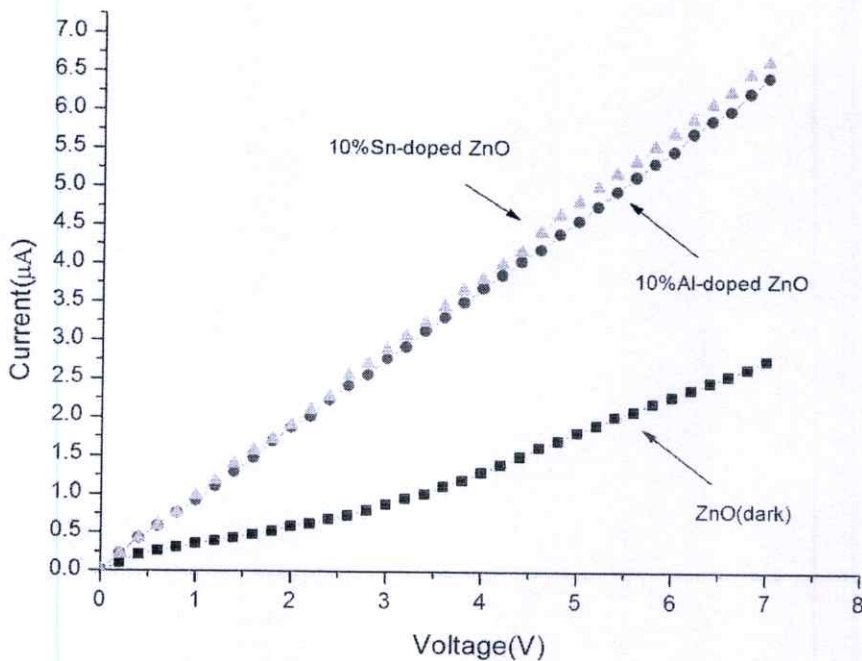
รูปที่ 4.29 ผลการศึกษาสมบัติกระแส-แรงดันของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม

รูปที่ 4.30 ผลการศึกษาสมบัติกระแส-แรงดันของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุกปลูกบนกระจกนำไฟฟ้าชนิด FTO เพื่อให้เกิดขั้วแบบ โลหะ-สารกึ่งตัวนำ-โลหะ (MSM) และป้อนความต่างศักย์ที่ 0-7 โวลต์ ขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต พบว่ากราฟที่แสดงเป็นเส้นตรง เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือธาตุดีบุกสูงขึ้น กราฟมีความชันมากขึ้นด้วย ซึ่งแสดงว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือธาตุดีบุกเพิ่มขึ้นการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางจะดีขึ้น เนื่องจากมีคู่อิเล็กตรอน-โฮล ในฟิล์มบางเพิ่มขึ้นซึ่งตามปริมาณการเจือธาตุดีบุก จากผลการทดลองที่ได้สามารถอธิบายได้ด้วยผลการทดลองที่ 4.5 โดย Sn ที่พบคือ  $\text{Sn}^{2+}$  และ  $\text{Sn}^{4+}$  ซึ่งสามารถจ่ายอิเล็กตรอนให้กับฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ได้ในปริมาณมากขึ้นตามปริมาณการเจือด้วยธาตุดีบุก



รูปที่ 4.30 ผลการศึกษาสมบัติกระแส-แรงดันของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก

รูปที่ 4.31 ผลการเปรียบเทียบสมบัติกระแส-แรงดันของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุกขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตกับฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต พบว่าเมื่อมีการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตฟิล์มบางที่เตรียมได้ตอบสนองต่อแสงได้ดีขึ้น ซึ่งการที่ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมและธาตุดีบุกสามารถตอบสนองต่อแสงอัลตราไวโอเล็ตได้ดีขึ้นนั้น เกิดจากอะตอมของสารเจือดีบุกและอะลูมิเนียมมีความสามารถในการจ่ายอิเล็กตรอนได้มากกว่าซิงค์ออกไซด์ จากผลการทดลองที่ 4.5 สรุปได้ดังนี้  $\text{Sn}^{4+} < \text{Al}^{3+} < \text{Zn}^{2+}$  และเมื่อมีการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต จะทำให้เกิดกลไกภายในสารกึ่งตัวนำ ซึ่งประกอบไปด้วย การดูดกลืนพลังงานของแสงที่ตกกระทบแล้วทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล และ คู่อิเล็กตรอน-โฮลที่เกิดขึ้นมีการเคลื่อนที่ไปยังขั้วต่างชนิดกันจึงทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น



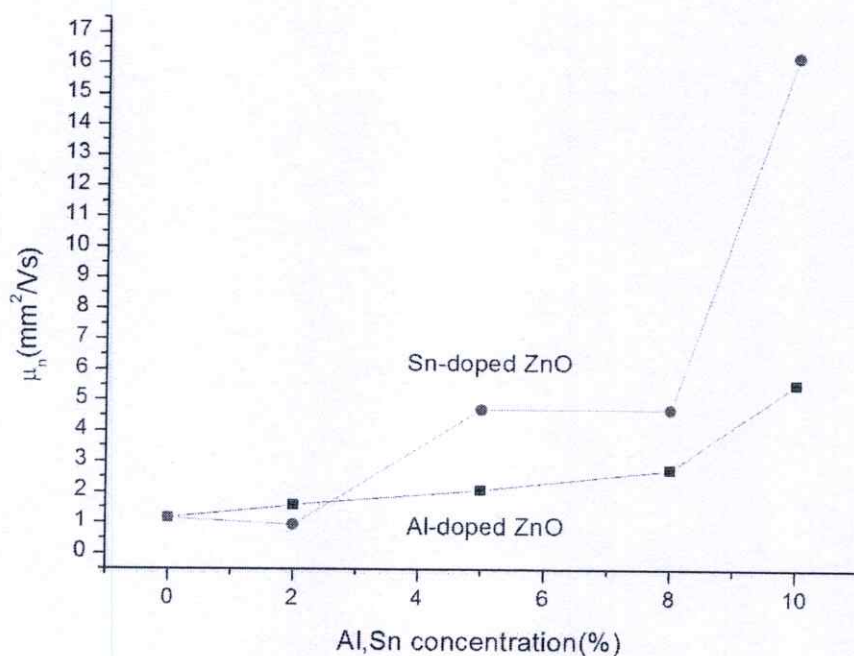
รูปที่ 4.31 ผลการเปรียบเทียบสมบัติกระแส-แรงดันของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุกขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต กับ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต

ตารางที่ 4.2 ผลการคำนวณหาค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $T_{\mu}$  กับ  $1/V$  และคำนวณหาค่าสภาพคล่องของอิเล็กตรอน ( $\mu_n$ ) ตามสมการ 2.9 ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมตามปริมาณการเจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม ธาตุไนโตรเจน และธาตุดีบุก ที่เตรียมด้วยวิธีสารละลายโซลเจล ที่เคลือบบนฐานรองรับกระจกนำไฟฟ้า 3 ครั้งและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ  $550^{\circ}\text{C}$

ตารางที่ 4.2 ผลการคำนวณหาค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $T_{\mu}$  กับ  $1/V$  และคำนวณหาค่าสภาพคล่องของอิเล็กตรอน ( $\mu_n$ )

Sample	Slope(V·s)	$\mu_n$ ( $\text{mm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )
ZnO	7.80	1.15
2% Al-doped ZnO	5.68	1.58
5% Al-doped ZnO	4.32	2.08
8% Al-doped ZnO	3.27	2.74
10% Al-doped ZnO	1.62	5.42
2% Sn-doped ZnO	9.56	0.94
5% Sn-doped ZnO	1.91	4.70
8% Sn-doped ZnO	1.91	4.70
10% Sn-doped ZnO	0.55	16.20

รูปที่ 4.32 ผลการเปรียบเทียบสภาพคล่องของอิเล็กตรอน ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก พบว่าเมื่อมีการฉายแสงอัลตราไวโอเลตฟิล์มบางที่เตรียมได้ตอบสนองต่อแสงได้ดี เมื่อปริมาณการเจือธาตุอะลูมิเนียมสูงขึ้นค่าสภาพคล่องของอิเล็กตรอนมีค่าสูงขึ้นเล็กน้อย แต่เมื่อเจือด้วยธาตุดีบุกในปริมาณที่สูงพบว่าสภาพคล่องของอิเล็กตรอนมีค่าสูงขึ้นอย่างเห็นได้ โดยที่ความเข้มข้น 10 % มีค่าสภาพคล่องของอิเล็กตรอนมีค่าสูงที่สุดสำหรับการเจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมและธาตุดีบุก ซึ่งสามารถอธิบายถึงความแตกต่างของสารเจือทั้งสองชนิดนี้ได้ด้วยผลการทดลองที่ 4.5 โดยความสามารถในการจ่ายอิเล็กตรอนของธาตุดีบุก( $\text{Sn}^{2+}$  และ  $\text{Sn}^{4+}$ ) มีมากกว่า ธาตุอะลูมิเนียม( $\text{Al}^{3+}$ )



รูปที่ 4.32 ผลการเปรียบเทียบสภาพคล่องของอิเล็กตรอน ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก

## บทที่ 5

### สรุปผลงานวิจัย

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยชิ้นนี้ทำการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม (Al) ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน (N) และ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก (Sn) โดยได้ทำการวิเคราะห์สมบัติทางฟิสิกส์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ดังที่กล่าวมาแล้วในบทที่ 3 ได้วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของสารละลายโซล-เจลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางพบว่า อุณหภูมิของการแอนนิลฟิล์มบางที่เหมาะสมนั้นมีค่าระหว่าง  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  โดยอุณหภูมิในการแอนนิลนั้นเป็นสิ่งสำคัญต่อขนาดของเม็ดผลึก กล่าวคือ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแอนนิลสูงขึ้น ขนาดของเม็ดผลึกก็จะมีขนาดสูงขึ้นด้วย ดังที่ข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD) และ ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด (FE-SEM) ซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกัน แต่ด้วยข้อจำกัดจากกระจกโบโลซิลิเกตที่สามารถทนอุณหภูมิได้ประมาณ  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  ก่อนจะหลอมละลาย จึงทำให้สามารถแอนนิลฟิล์มบางได้ที่  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งก็เพียงพอสำหรับการศึกษาวิเคราะห์สมบัติทางฟิสิกส์ด้วยเครื่องมือต่างๆ ในบทที่ 3

ผลการวิเคราะห์ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่ทำการแอนนิลที่อุณหภูมิ  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$   $450\text{ }^{\circ}\text{C}$   $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ ฟิล์มบางที่เตรียมได้มีความโปร่งใสและมีความหนาประมาณ 400 นาโนเมตร จากผลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการแอนนิลทำให้ทราบว่าอุณหภูมิมีผลกระทบต่อสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบางสมบัติทางพื้นผิวและสมบัติทางแสงกล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิในการแอนนิลสูงขึ้นขนาดผลึกมีค่าสูงขึ้นจาก 19.5 นาโนเมตร 21.0 นาโนเมตร 27.7 นาโนเมตร และ 33.0 นาโนเมตร ตามอุณหภูมิการแอนนิล  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$   $450\text{ }^{\circ}\text{C}$   $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  ตามลำดับ

ผลการวิเคราะห์ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจนนั้นพบว่าฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน มีความหนาประมาณ 400 นาโนเมตร อุณหภูมิในการแอนนิลนั้นควรเริ่มที่อุณหภูมิ  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  ฟิล์มบางที่เตรียมได้จึงพบสัญญาณเลี้ยวเบนที่เป็นโครงสร้างซิงค์ออกไซด์เท่านั้น มีขนาดเม็ดผลึกอยู่ที่ประมาณ 33-35.5 นาโนเมตร อัตราส่วนระหว่างระนาบการเลี้ยวเบน 002 ต่อระนาบ 100 และ 110 มีค่ามากขึ้นแสดงถึงการสร้างตัวเป็นผลึกในแนว c-axis orientation ได้ดีขึ้น เมื่อทำการเจือธาตุไนโตรเจนในปริมาณที่เหมาะสมคือประมาณ 5% จะทำให้เม็ดผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องจากการเกิดชั้นกลางขึ้นระหว่าง Zn กับ N ขอบการขอบการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลตเลื่อนมาในทางความยาวคลื่นที่สั้นลงจาก 375 นาโนเมตร มาที่ประมาณ 360 นาโนเมตร แถบพลังงานต้องห้ามเพิ่มขึ้นจาก 3.22 eV มาที่ 3.27 eV ตามปริมาณความเข้มข้นของสารเจือที่ 0, 5 และ 10% ตามลำดับ การ

วิเคราะห์ธาตุประกอบโดยเทคนิค EDS พบว่าปริมาณธาตุในการเจือกับปริมาณธาตุที่พบมีค่าใกล้เคียงกัน

ผลการวิเคราะห์ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมพบว่าฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียมมีความหนาประมาณ 400 นาโนเมตร อุณหภูมิในการแอนนیلนั้นควรเริ่มที่อุณหภูมิ 280 °C เมื่อทำการเจือธาตุอะลูมิเนียมในปริมาณที่มากขึ้นพบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้จึงพบสัญญาณเลี้ยวเบนที่เป็นโครงสร้างซิงค์ออกไซด์เท่านั้น เพราะปริมาณการเจือสารยังไม่มากพอ ความเป็นผลึกมีค่าลดลง การวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ XPS พบว่ามีธาตุอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบ และธาตุอะลูมิเนียมที่พบคือ  $Al^{3+}$  มีแนวโน้มการถ่ายอิเล็กตรอนให้กับฟิล์มได้ดี ที่มีความโปร่งใสสูงประมาณ 85-95% ขอบการขอบการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลตเลื่อนมาในทางความยาวคลื่นที่สั้นลงจาก 375 นาโนเมตร มาที่ประมาณ 360 นาโนเมตร แถบพลังงานต้องห้ามเพิ่มขึ้นจาก 3.22 eV มาที่ 3.25 eV ตามปริมาณความเข้มข้นของสารเจือที่ 0, 5 และ 10% ตามลำดับ สภาพคล่องอิเล็กตรอนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือในลักษณะค่อยๆเพิ่ม การวิเคราะห์ธาตุประกอบโดยเทคนิค EDS พบว่าปริมาณธาตุในการเจือกับปริมาณธาตุที่พบมีค่าใกล้เคียงกัน

และเมื่อนำธาตุไนโตรเจน (N) กับ ธาตุอะลูมิเนียม (Al) มาทำการเจือร่วมกันพบว่า ฟิล์มบางที่เตรียมได้จึงพบสัญญาณเลี้ยวเบนที่เป็น โครงสร้างซิงค์ออกไซด์เท่านั้น เพราะปริมาณการเจือสารยังไม่มากพอ มีความโปร่งใสสูงประมาณ 90-95% ขอบการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลตเลื่อนมาในทางความยาวคลื่นที่สั้นลงจาก 375 นาโนเมตร แต่อยู่ในระหว่างฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุไนโตรเจน 5% ไม่เกิน ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุอะลูมิเนียม 10% แถบพลังงานต้องห้ามมีค่าระหว่าง 3.23 eV กับ 3.27 eV

ผลการวิเคราะห์ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุกนั้นพบว่าอุณหภูมิในการแอนนیلนั้นควรเริ่มที่อุณหภูมิ 450 °C เมื่อทำการเจือธาตุดีบุกในปริมาณที่มากขึ้นพบว่า ฟิล์มบางที่เตรียมได้จึงพบสัญญาณเลี้ยวเบนที่เป็น โครงสร้างซิงค์ออกไซด์เท่านั้น เพราะปริมาณการเจือสารยังไม่มากพอ ความเป็นผลึกมีค่าลดลง การวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ XPS พบว่ามีธาตุดีบุกเป็นองค์ประกอบ และธาตุดีบุกที่พบคือ  $Sn^{2+}$  และ  $Sn^{4+}$  มีแนวโน้มการถ่ายอิเล็กตรอนให้กับฟิล์มได้ดี ขอบการตอบสนองต่อแสงอัลตราไวโอเลตมีลักษณะที่ใกล้เคียงกัน โดยที่เห็นได้ชัดและแตกต่าง คือฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุดีบุก ที่ความเข้มข้น 10% ขอบการขอบการดูดกลืนอัลตราไวโอเลตอยู่ที่ประมาณ 370 นาโนเมตร ส่วนที่ปริมาณความเข้มข้นอื่นๆนั้นอยู่ที่ประมาณ 375 นาโนเมตร แถบพลังงานต้องห้ามเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือขึ้นค่าของแถบพลังงานต้องห้ามมีค่าลดลงจาก 3.25 eV มาที่ 3.23 eV ตามปริมาณความ

เข้มข้นของสารเจือที่ 2, 4, 6, 8 และ 10% ตามลำดับ สภาพคล่องอิเล็กทรอนิกส์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือในลักษณะที่ชัดเจน

จากผลการทดลองดังที่ได้กล่าวมาผลกระทบของสารเจือทั้ง 3 ชนิดมีผลกระทบที่แตกต่างกันต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ประโยชน์จากการทำงานวิจัยชิ้นนี้จึงสามารถนำไปเป็นข้อมูลเพื่อประยุกต์ใช้งานฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ให้เหมาะสม ตรงตามจุดประสงค์การใช้งานต่อไป

## 5.2 ปัญหาและแนวทางการแก้ไข

1. การศึกษางานวิจัยก่อนทำการทดลองให้เข้าใจช่วยให้ลดขั้นตอนการทดลอง
2. คุณสมบัติของธาตุเจือที่นำมาใช้นั้นแต่ละตัวมีสมบัติที่เด่นไปคนละด้านควรมีการศึกษาอย่างครบถ้วน
3. สภาพอากาศ ความชื้นของห้องทดลอง ความหนืดของสาร ที่เหมาะสมจำเป็นอย่างยิ่งในการเตรียมฟิล์มบาง
4. ระยะเวลาในการกวนสาร จำนวนรอบในการหมุนเคลือบ เป็นปัจจัยสำคัญต่อความหนาของฟิล์มบาง
5. การเก็บฟิล์มบางนั้นต้องเก็บอย่างเป็นระบบเพื่อป้องกันความชื้น และการสลับกันของฟิล์มบาง
6. ด้านสมบัติทางไฟฟ้า เมื่อฟิล์มล้าควรทิ้งไว้ให้ฟิล์มคายประจุก่อนทำการทดลองครั้งต่อไป

## 5.3 ข้อเสนอแนะ

1. อุปกรณ์ในเตรียมสารละลายโซลเจลต้องมีความสะอาดและมีฝุ่นละอองน้อยที่สุด เพื่อลดการปนเปื้อนและเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มบางได้
2. สารละลายโซลเจลที่เตรียมได้ไม่ควรถูกน้ำหยดลงไปเพราะจะทำให้สารละลายโซลเจลเสีย
3. สารละลายโซลเจลที่เตรียมได้ควรทำการหมุนเคลือบให้เป็นฟิล์มบางเลย ไม่ควรเก็บไว้นานจนเกินไป
4. ขณะทำการทดลองควรป้องกันตัวเองทุกครั้ง ด้วยการสวมถุงมือ ใส่หน้ากาก เพื่อป้องกันสารเคมีเข้าสู่ร่างกาย
5. ขณะทำการปลูกฟิล์มด้วยเทคนิคหมุนเคลือบในแต่ละรอบควรทำสะอาดเครื่องหมุนเคลือบเสมอ
6. ในการคำนวณประมาณสารเคมีที่นำมาทดลองควรเป็นตามที่ได้คำนวณได้หากมีการคลาดเคลื่อนมาก อาจส่งผลให้ฟิล์มออกมามีคุณสมบัติที่แตกต่างไปจากทฤษฎี
7. ควรทดลองซ้ำหลายรอบ หลายๆเงื่อนไข เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่เข้าใจค่าจริงมากที่สุด

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Y.J. Zeng, Z.Z. Ye, W.Z. Xu, B. Liu, Y. Che , L.P. Zhu, B.H. Zhao, “Study on the Hall-effect and Photoluminescence of N-doped p-type ZnO Thin Films”, *Materials Letters*, vol.61(2007), pp. 41-44
- [2] J. Sun, Q. Feng, J. Bian, D. Yu, M. Li, C. Li, H. Liang, J. Zhao, H. Qiu, G. Du, “Ultraviolet Electroluminescence from ZnO-based Light-Emitting Diode with p-ZnO:N/n-GaN:Si Heterojunction Structure”, *Journal of Luminescence*, Vol. 131(2011), pp. 825-828
- [3] S.F. Chichibu, T. Ohmori, N. Shibata, T. Koyama, T. Onuma, “Fabrication of p-CuGaS<sub>2</sub>/n-ZnO:Al heterojunction light-emitting diode grown by metalorganic vapor phase epitaxy and helicon-wave-excited-plasma sputtering methods”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66(2005), pp. 1868-1871
- [4] H. Zhou, G.J. Fang, N. Liu, X.Z. Zhao, “Effects of thermal annealing on the performance of Al/ZnO nanorods/Pt structure ultraviolet photodetector”, *Materials Science and Engineering B*, vol. 176 (2011), pp. 740–744.
- [5] กฤษณะ ช่องศรี .“การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ : แมกนีเซียม(ZnO:Mg) ด้วยวิธีหมุนเคลือบและเพิ่มประสิทธิภาพทางแสงด้วยการเจือไนโตรเจน (N) และ อะลูมิเนียม (Al)”, *ปริญญาวิทยาสตร-มหาบัณฑิต สาขาวิชานาโนและนาโนเทคโนโลยี บัณฑิตวิทยาลัยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง*. 2554
- [6] J. Sun, F.J. Liu, H.Q. Huang, J.W. Zhao, Z. F. Hu, X.Q. Zhang , Y.S. Wang, “Fast response ultraviolet photoconductive detectors based on Ga-doped ZnO films grown by radio-frequency magnetron sputtering”, *Applied Surface Science*, vol. 257(2010), pp.921-924
- [7] M.Wang, J. Wang, W. Chen, Y.Cui, L. Wang., “Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol–gel method”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 97 (2006), pp. 219–225.
- [8] H. Nian, S.H. Hahn, K.K. Koo, E.W. Shin, E.J. Kim, “Sol–gel derived N-doped ZnO thin films”, *Materials Letters*, vol.63 (2009), pp. 2246–2248
- [9] Y.S. Kim and W.P. Tai , *Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol–gel process.*, *Applied Surface Science*, vol.253 (2007) pp.4911–4916

- [10] X. Zi-qiang, D. Hong, L. Yan and C. Hang, "Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO:Al thin films", *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol.9 (2006), pp. 132–135
- [11] S. Ilican , M. Caglar and Y. Caglar, "Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films" *Applied Surface Science*, vol.256 (2010), pp. 7204–7210
- [12] D.Y. Lee, J.E. Cho, N.I. Cho, N.I. Cho, M.H. Lee, S.J. Lee, B.Y. Kim "Characterization of electrospun aluminum-doped zinc oxide nanofibers" *Thin Solid Films*, vol.517 (2008), pp. 1262–1267
- [13] M. Zheng , J.Wu, "One-step synthesis of nitrogen-doped ZnO nanocrystallites and their properties", *Applied Surface Science*, vol. 255 (2009), pp. 5656–5661
- [14] P.S. Patila, R.K. Kawara , T. Sethb, D.P. Amalnerkarb, P.S. Chigarea "Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO<sub>2</sub>) thin films", *Ceramics International*, vol.29 (2003), pp. 725–734
- [15] W.W. Liu, B. Yao, Y.F. Li, B.H. Li, Z.Z. Zhang, C.X. Shan, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fan "p-Type MgZnO thin films grown using N delta-doping by plasma-assisted molecular beam epitaxy", *Journal of Alloys and Compounds* Vol.504(2010), pp.484-487.
- [16] W.S. Choi, "The Fabrication of Tin Oxide Films by Atomic Layer Deposition using Tetrakis(Ethylmethylamino) Tin Precursor", *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, vol.10 (2009), pp. 200–202
- [17] M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, X. Wang, "Formation of Al-doped ZnO films by dc magnetron reactive sputtering", *Transactions on Electrical and Electronic Matterials*, vol.48 (2001), pp. 194–198
- [18] 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<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O Thin Films Prepared by MOCVD". *Journal of Crystal Growth*, vol. 312(2010), pp.1929-1934,
- [19] 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 and Solar Cells*, vol.90(2006), pp. 2356-2361

**ภาคผนวก ก**  
**ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่**

### การเผยแพร่ผลงานวิจัยทางวิชาการ

- [1] เข้าร่วมการประชุมวิชาการระดับชาติที่ SPC 2011: Siam Physics Congress 2011 วันที่ 23 มีนาคม ถึงวันที่ 26 มีนาคม พ.ศ. 2554 ที่เมืองพัทยา ชื่อผลงานที่นำเสนอ Effect of Nitrogen doping on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Technique ได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร Thai Journal of Physics Series 7(108-110).
- [2] เข้าร่วมการประชุมวิชาการระดับนานาชาติที่ ESciNano2012 : Enabling Science and Nanotechnology 2012 วันที่ 5 มกราคม ถึงวันที่ 7 มกราคม พ.ศ. 2555 ที่ประเทศมาเลเซีย ชื่อผลงานที่นำเสนอ Effect of Al and N Doping on Structural and Optical Properties of Sol-gel Derived ZnO Thin Films จะได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร Sains Malaysiana ในเดือนธันวาคม พ.ศ. 2555
- [3] เข้าร่วมการประชุมวิชาการระดับชาติที่ SPC 2012: Siam Physics Congress 2012 วันที่ 9 พฤษภาคม ถึงวันที่ 12 พฤษภาคม พ.ศ. 2555 ที่ จ.พระนครศรีอยุธยา ชื่อผลงานที่นำเสนอ Effect of Sn doping on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Technique

# EFFECT OF NITROGEN DOPING ON STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO THIN FILMS PREPARED BY SOL-GEL TECHNIQUE

C. Bangbai<sup>1\*</sup>, K. Chongsri<sup>2</sup>, W. Pecharapa<sup>2,3</sup>, W. Techidheera<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*School of Applied Physics, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

<sup>2</sup>*College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

<sup>3</sup>*TheEP Center, CHE, 328 Siayuthtaya Rd., Bangkok 10400, Thailand*

In this work, ZnO and Nitrogen-doped ZnO (NZO) thin films were prepared on glass substrate by spin-coating technique based on zinc acetate dihydrate  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , absolute ethanol  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$  and diethanolamine  $((\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH})$ , DEA) with concentration 0.5 M and thermal annealing treatment. The certain incorporation of nitrogen has significant effect on the crystallinity and grain size of the films. In addition, the doped films exhibit significant blue shift in optical band gap and improvement in its transparency.

**Keywords:** Nitrogen doping; Sol-gel; ZnO

## INTRODUCTION

ZnO is one of most widely used materials for ultraviolet-visible optoelectronic devices such as light emitting diodes (LED) [1], laser diodes [2] and ultraviolet photodetector [3] due to its appropriate operating optical band gap of 3.37 eV and high exciton binding energy (60 meV) [4]. ZnO films have been fabricated by various physical and chemical techniques, which include RF magnetron sputtering [5], pulsed laser deposition [6], chemical vapor deposition [7], spray pyrolysis [8], and sol-gel processing [9]. The sol-gel route process has significant advantages over the other deposition techniques owing to low-cost experimental arrangement, ease of adding dopant, high homogeneity, excellent compositional control, lower crystallization temperature and relatively low process temperature. Many efforts such as doping, alloying, and heterostructures [10-12] have been purposed to adjust its electronic and optical properties in order to enhance its optical properties and adjust its operating region. Typically, relevant properties of semiconductors are strongly related to its band gap, which can be practically modified (increased or decreased), by doping with suitable elements [13]. Recently, a number of reports have recently paid attention on the effort to adjust the properties of ZnO by doping with group V elements such as As, P and N. Generally, the light doping of impurities such as Al, In, B, Ga into ZnO causes the drastic change in electrical conductivity [14]. Meanwhile, nitrogen is known as preferable dopant due to its considerable advantages such as low toxicity, low ionization energy and source abundance. Nitrogen has been utilized as an effective dopant to adjust the of optical or electrical properties variety of semiconductors including ZnO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc. [15-17]

The main propose of this work is concentrated on the preparation of N-doped ZnO (NZO) thin films by sol-gel spin coating technique. The effect of N doping on the structural and optical properties of the films is extensively investigated.

## EXPERIMENT

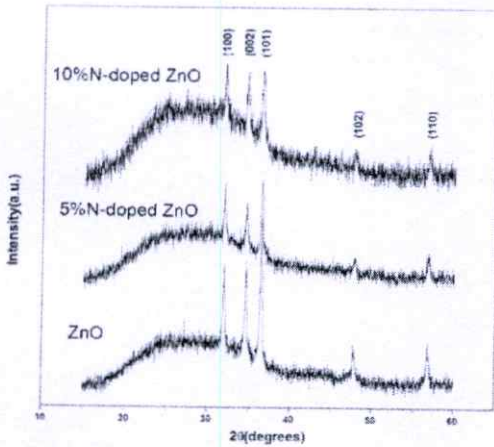
NZO thin films were prepared by sol-gel spin-coating method based on zinc acetate dehydrate  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ammonium acetate  $(\text{CH}_3\text{COONH}_4)$ , absolute ethanol  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$  and diethanolamine  $((\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH})$ , DEA) with concentration of 0.5 M. The solution was prepared with various N-doping concentration of 0%, 5% and 10%. The mixed solution was stirred at 100 °C for 6 h and cooled to room temperature for 24 h. The spin-coating process was carried out on pre-cleaned borosilicate substrate with spin speed of 2000 rpm for 10 s and repeated three times. NZO thin films were annealed at 550 °C for 4 h in air. The film crystal structure and morphology was determined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM), respectively. The optical properties of the films were carried out by a UV-VIS spectrophotometer.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The XRD pattern of NZO with various doping content of 0%, 5% and 10% is illustrated in Fig. 1. The distinct diffraction peaks positioned at  $2\theta = 31.8^\circ$ ,  $34.5^\circ$ ,  $36.2^\circ$ ,  $47.5^\circ$  and  $56.7^\circ$  are assigned to (100), (002), (101), (102) and (110) orientation planes of ZnO with hexagonal wurtzite structure, respectively. As seen in XRD patterns, both pure and N-doped films exhibit three strong diffracted peaks suggesting that as-prepared films have single-phase

\*Corresponding author. E-mail: chatpong\_b@windowslive.com

polycrystalline structure with no preferable orientation. This characteristic of XRD pattern is attributed to the typical formation of ZnO prepared by sol-gel route [18]. The position of all prominent peaks shows insignificant change with increasing annealing temperature indicating good stability of hexagonal crystalline structure of ZnO. Furthermore, the grain sizes of all films can be calculated from the full width at half maximum (FWHM) and angular position of the (002) diffraction peak by well-known Scherrer formula. The calculated average grain size of the film was found to be approximately 19-22 nm and tended to decrease with increasing N doping concentration.



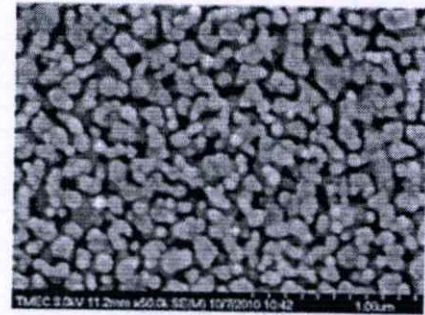
**FIGURE 1.** XRD patterns of sol-gel spin-coated NZO thin films grown on borosilicate substrates.

The optical transmittance spectra of NZO thin films are shown in Fig. 3. All transmission spectra of NZO thin films possess sharp absorption edge in visible range suggesting good quality of as-prepared film by spin coating. All films are highly transparent in the visible region with more than 85-95% transparency within visible region of 400-800 nm. As N-doping concentration increases, the transmission spectra exhibit the obvious blue shift of absorption edge to lower wavelength implying the higher shift of optical band gap of the film with increasing N-doping concentration. Figure 4 shows the variation of optical band gap of NZO thin films as a function of N-doping concentration. The band gap values of all NZO thin films were calculated following by the equation,

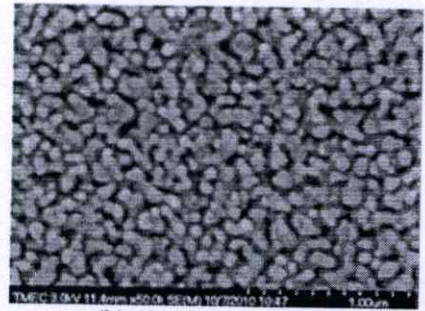
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

where  $E_g$  is the optical band gap energy,  $A$  is a constant having values between  $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$  to  $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ ,  $h\nu$  is photon energy and  $\alpha$  is an absorption coefficient. From the calculation, the band gap of the NZO thin films slightly increases from 3.22 to 3.27 eV as the N-doping content increases from 0% to 10%, respectively. The feature regarding the widening in optical band gap with increasing doping concentration may be attributed to the truth that nitrogen dopant may increase the carrier concentration of the film resulting in the carrier-induced wideness of

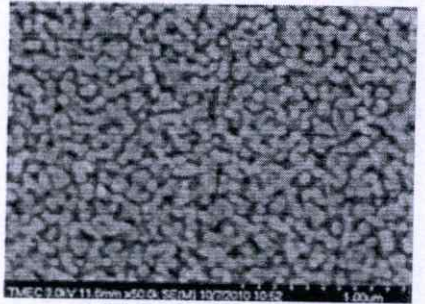
band gap referred as Burstein-Moss effect [19]. The other possible mechanism taking responsibility on this widening of the band gap is the quantum size effect of the nanocrystalline structure of the films [20].



(a) Undoped ZnO

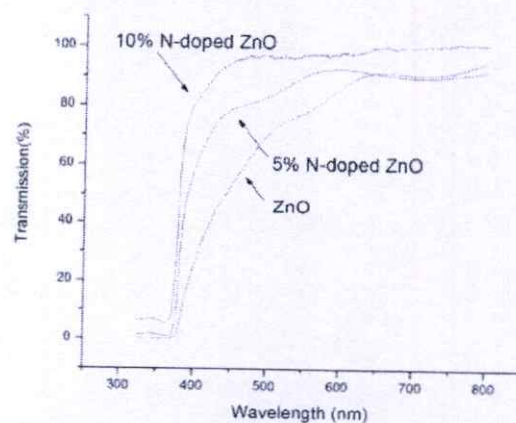


(b) 5% N-doped ZnO

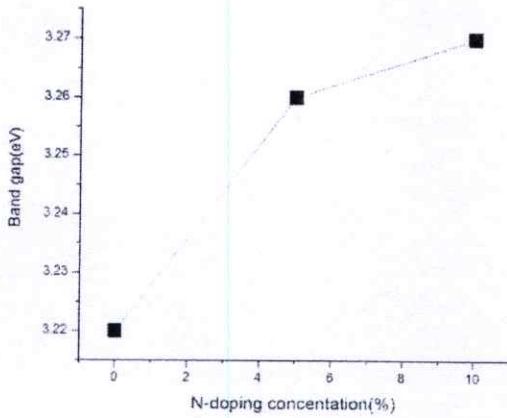


(c) 10% N-doped ZnO

**FIGURE 2.** SEM images of (a) undoped ZnO, (b) 5% N-doped ZnO and (c) 10% N-doped ZnO.



**FIGURE 3.** Optical transmittance spectra of sol-gel spin-coated NZO thin films prepared with various N-doping concentration of 0%, 5% and 10%.



**FIGURE 4.** The calculated of optical band gap of NZO thin films as a function of N-doping concentration.

### CONCLUSION

In summary, The N-doped ZnO films have been successfully prepared on glass substrate by spin coating technique. The XRD and SEM results disclosed that the crystallization quality and grain size of as-prepared films were highly influenced by certain nitrogen doping content. Nitrogen additionally plays a crucial role on the improvement of optical properties of the NZO films, especially its transparency and optical band gap widening.

### 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. This work is funded by National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC).

### REFERENCES

1. S., Jingchang, F., Qiuju, B., Jiming, et al., **J. Lumin.** **131**, p. 825, 201.
2. L., Znaidia, G.J.A.A., Soler Illia, S., Benyahia, et al, **Thin Solids Film.** **428**, p. 257, 2003.
3. K.W., Liu, J.G., Ma, J.Y., Zhang, et al., **Solid State Electron** **51**, p. 757, 2007.
4. Y.J., Zeng, Z.Z., Ye, W.Z., Xu, et al., **Mater. Lett.** **61**, p. 41, 2007.
5. Z., Zhang, Y., Zhang, L., Duan, et al, **J. Cryst. Growth** **290**, p. 341, 2006.
6. V., Cracium, J., Elders, Gardeniers, et al., **Appl. Phys. Lett.** **65**, p. 2963, 1994.
7. Y., Kashiwaba, K., Sugawara, K., Haga, et al., **Thin Solid Films** **411**, p. 87, 2002.
8. R., Ayouchi, D., Leinen, F., Martin, et al, **Thin Solid Films** **426**, p. 68, 2003.
9. Y. S., Kim, W.P., Tai, **Appl. Surf. Sci.** **253**, p. 4911, 2007.
10. M.J. Alam, D.C. Cameron, **J. Vac. Sci. Technol. A19** (4), p. 1642, 2001.
11. S.S., Hullavarad, N. V., Hullavarad, D.E., Pugel, at el, **Opt. Mater.** **30**, p. 993, 2008.
12. S.C., Su, Y.M., Lu, Z.Z., Zhang, at el, **Appl. Surf. Sci.** **254**, p. 7303, 2008.
13. T., Minami, T., Yamamoto, T., Miyata, **Thin Solids Film.** **366**, p. 63, 2000.
14. P., Nunes, E., Fortunato, P., Tonello, F. B. Fernandes, at el, **Vacuum** **64**, p. 281, 2002.
15. H., Nian, S.H., Hahn, K.K., Koo, at el, **Mater. Lett.** **63**, p. 2246, 2009.
16. L., Dong, Y., Ma, Y., Wang, at el., **Mater. Lett.** **63**, p. 1598, 2009.
17. J.S., Lee M., Lerch, J., Maier, **J. Solid State Chem.** **179**, p. 270, 2006.
18. M., Wang, J., Warg, W., Chen, at el, **Mater. Chem. Phys.** **97**, p. 219, 2006.
19. C., Li, F.Y., Meng, S., Zhan, at el, **J. Cryst. Growth** **312**, p.1929, 2010.
20. R.E., Marotti, P., Giorgi, G., Machado, at el, **Sol. Energ. Mat. Sol. C.** **90**, p. 2356, 2006.

## Effect of Al and N Doping on Structural and Optical Properties of Sol-gel Derived<sup>92</sup> ZnO Thin Films

Chatpong Bangbai<sup>\*a</sup>, Krisana Chongsri<sup>b</sup>, Wisanu Pecharapa<sup>b,c</sup> and Wicharn Techidheera<sup>a</sup>

<sup>a</sup> School of Applied Physics, King Mongkut Institute of Technology Ladkrabang,  
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>b</sup> College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,  
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>c</sup> ThEP Center, CHE, 328 Siayuthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand  
\*chatpong\_b@windowslive.com

In this work, ZnO, N-doped ZnO (NZO), Al-doped ZnO (AZO) and Al,N-doped ZnO (ANZO) thin films were prepared by the sol-gel spin-coating method based on zinc acetate dihydrate ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Aluminium acetate ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{AlO}_5$ ), Ammonium acetate ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ), absolute ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) and diethanolamine ( $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ , DEA). All films were spin-coated on borosilicate substrate for several coating repetition followed by annealing process at  $550^\circ\text{C}$  for 4 hr in air. The structural properties and surface morphologies of films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM). The optical properties of the films were interpreted from their transmission spectra using UV-VIS spectrophotometer.

The XRD patterns of NZO with various N-doping content 5% and 10% are illustrated in Fig.1 and The XRD patterns of AZO with various Al-doping content 5% and 10% are shown in Fig. 2. The distinct diffraction peaks positioned at  $2\theta=31.8^\circ$ ,  $34.5^\circ$ ,  $36.2^\circ$ ,  $47.5^\circ$  and  $56.7^\circ$  are assigned to (100), (002), (101), (102) and (110) orientation planes of ZnO with hexagonal wurtzite structure, respectively. As seen in XRD patterns, both Al-doped and N-doped ZnO films exhibit three diffracted peaks suggesting that as-prepared films have single-phase polycrystalline structure with no preferable orientation. This characteristic of XRD pattern is attributed to the typical formation of ZnO prepared by sol-gel route [1]. The position of all prominent peaks shows insignificant change with either N and Al doping content indicating good stability of hexagonal crystalline structure of ZnO. In addition, the significant deterioration in crystallinity of the films was observed in AZnO films.

Fig. 3(a), (b) and (c) illustrate surface morphology of undoped film, 5%N-doped film, and 10%N-doped film, respectively. It is clearly observed that all films have smooth surface comprising uniform grain size. As the N-doping concentration increases, the crystallinity of the film significantly improves with decreasing grain size. Fig. 4(a), (b) and (c) illustrate surface morphology of undoped film, 5%Al-doped film, and 10%Al-doped film, respectively. It is clearly observed that the grain size of the film drastically decreases as Al-doping content increases. The SEM results are in good agreement to results interpreted from XRD patterns.

As shown in Fig. 5, transmission spectra of as-prepared thin films possess prominent absorption edge in visible range, suggesting good quality of films obtained by spin coating. All films are highly transparent in the visible region with more than 85-95% transparency within visible region of 400-800nm. As Al-doping concentration increases, the transmission spectra exhibit the obvious blue shift of absorption edge to lower wavelength implying the higher shift of optical band gap of the film with increasing Al-doping concentration. The noticeable blue shift are also observed in the N-doped films. The shift in energy gap of Al-doped and N-doped ZnO films may attribute to the alloying effect and Burstein-Moss effect [2]. Moreover, co-doping with Al and N into ZnO films also leads to significant blue shift but the shift is less than Al-doped films. The further studies and investigation of the influence of Al and N doping on physical properties of ZnO films are undergone and will be presented at the conference.

### References

- [1] Wang, M., Warg, J., Chen, W., et al, Effect of Preheating and Annealing Temperatures on Quality Characteristics of ZnO Thin Film Prepared by Sol-Gel Method, Mater. Chem. Phys., Vol. 97, pp. 219, 2006
- [2] C. Li, F.Y. Meng, S. Zhang, et al, Effects of Mg content and B doping on structural, electrical and optical properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  thin films prepared by MOCVD, J. Cryst. Growth., vol. 312, pp.1929, 2010

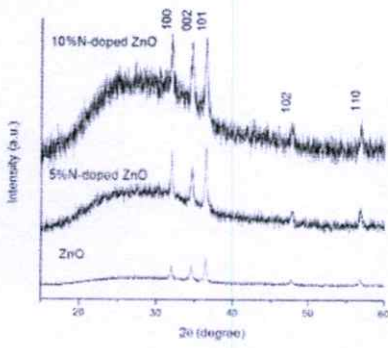


Figure 1. XRD patterns of sol-gel spin-coated NZO thin films grown on porousilicate substrates.

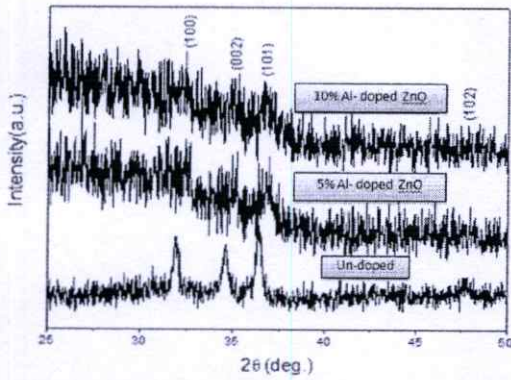


Figure 2. XRD patterns of sol-gel spin-coated ALZO thin films grown on porousilicate substrates.

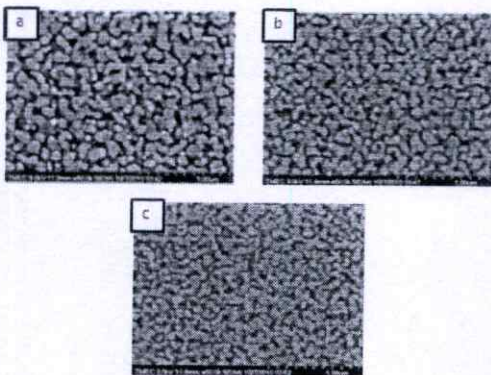


Figure 3. SEM images of (a) undoped ZnO, (b) 5% Al-doped ZnO and (c) 10% N-doped ZnO.

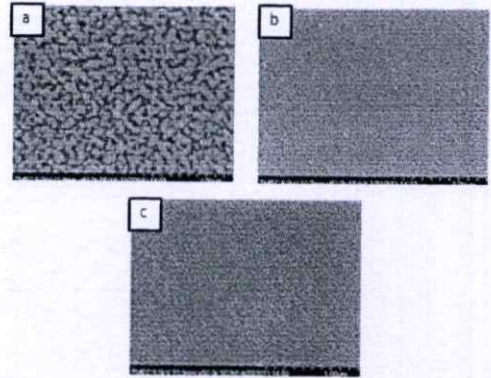


Figure 4. SEM images of (a) undoped ZnO, (b) 5% Al-doped ZnO and (c) 10% Al-doped ZnO.

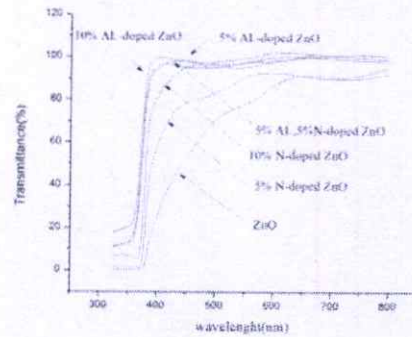


Figure 5. Optical transmittance spectra of sol-gel spin-coated thin films.

Internet Explorer browser window showing a Gmail interface. The address bar displays "http://mail.google.com/mail/...". A notification banner at the top reads "Your submission: Accept" with a close button. The email header shows it is from "abdul manaf hashim" (mailto:manaf@fks.utm.my) to "chatpong\_b" on "9 ก.ค.". The email body contains the following text:

Dear Chatpong,

Your paper has been accepted for publication in Sains Malaysiana. The publication is scheduled in December 2012.

Thank you for your contribution.  
 AM Hashim  
 Managing Quest Editor  
 Sains Malaysiana

The bottom of the window shows a Windows taskbar with the system tray displaying "CHATPONG BANGBAI" and "Forwarded message" information.

# Effect of Al and N Doping on Structural and Optical Properties of Sol-gel Derived ZnO Thin Films

Chatpong Bangbai \*<sup>a</sup>, Krisana Chongsri<sup>b</sup> Wisanu Pecharapa<sup>c,d</sup> and Wicharn  
Techitdheera<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *School of Applied Physics, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,*

*Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

<sup>b</sup> *Department of Applied Physics, Faculty of Science and Technology, Rajabhat Rajanagarindra  
University, Chachoengsao 24000, Thailand*

<sup>c</sup> *College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,*

*Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

<sup>d</sup> *ThEP Center, CHE, 328 Siayuthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand*

\*chatpong\_b@windowslive.com, kpewisan@gmail.com

## Abstract

In this work, the preparation of ZnO, N-doped ZnO (NZO), Al-doped ZnO (AZO) and Al, N-doped ZnO (ANZO) thin films by the sol-gel spin-coating method is reported. The structural properties and surface morphologies of films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM). The optical properties of the films were interpreted from their transmission spectra using UV-VIS spectrophotometer. The XRD and SEM results disclosed that the crystallization quality and grain size of as-prepared films were highly influenced by N and Al doping. UV-VIS spectrophotometer results indicated that Al and N additives could significantly enhance the optical transparency and induce the blue-shift in optical band gap of ZnO films.

**Keywords :** ZnO thin films, Al doping, N doping, Sol-gel

## 1. Introduction

With a wide band gap of 3.37 eV and high exciton binding energy of 60 meV at room temperature [Zeng et al. 2007], zinc oxide (ZnO) is one of most widely used materials for ultraviolet optoelectronic devices such as light emitting diodes (LED) [Chichibu et al. 2005], laser diodes [Znaidia et al. 2003] and ultraviolet photodetectors [Zou et al. 2011]. Up to now, ZnO films have been fabricated by various physical and chemical techniques, which include RF magnetron sputtering [Zhang et al. 2006], pulsed laser deposition [Cracium et al. 1994], chemical vapor deposition [Kachiwaba et al. 2002], spray pyrolysis [Ayouchi et al. 2003], and sol-gel processing [Kim & Tai 2007]. The sol-gel route process has significant advantages over the other deposition techniques due to low-cost experimental arrangement, ease of adding dopant, high homogeneity, excellent compositional control, lower crystallization temperature and relatively low process temperature. A number of reports have recently dedicated on the effort to adjust the properties of ZnO by doping with group V elements such as As, P and N. Generally, the light doping of impurities such as Al, In, B, Ga into ZnO causes the drastic change in electrical conductivity [Nunes et al. 2002]. Meanwhile, nitrogen is known as preferable dopant due to its considerable advantages such as low toxicity, low ionization energy and source abundance. Nitrogen has been utilized as an effective dopant to adjust the of optical or electrical properties variety of semiconductors including ZnO [Wang et al. 2011]. C.W. Zou and co-workers prepared ZnO:N films on glass substrates by thermal oxidation of  $Zn_3N_2$  precursor and reported that the doped films exhibited p-type semiconductor behavior with strongly temperature-dependent conductivity [Zou et al. 2009]. Y.R. Sui *et.al* employed radio-frequency magnetron sputtering technique to grow B-N codoped ZnO (ZnO:(B,N)) films and they observed that this co-doping was able to generate the p-type manner and the post-annealing had significant effects on not only

electrical conductivity but optical properties of the films [Sui et al. 2010]. S.W. Xue and colleague gave the report on the preparation of ZnO:Al films by sol-gel method and it is found that Al-doping concentration played a major role on the enhancement of transparency and the shift of optical band gap of ZnO thin films [Xue et al. 2006]. Nevertheless, up to now, the reports on the preparation and characterization of Al-N codoped ZnO films by sol-gel method are still very limited.

The main propose of this work is concentrated on the preparation of Al, N-doped ZnO (ANZO) thin films by sol-gel spin coating technique. The effects of Al and N doping on the structural and optical properties of the films are extensively investigated.

## 2. Materials and Methods

The precursor sol was prepared from zinc acetate dehydrate ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), absolute ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) and diethanolamine ( $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ , DEA). Aluminium acetate ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{AlO}_5$ ) and ammonium acetate ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) were introduced as dopant. The prepared mixture was vigorously stirred at 100 °C for 6 h by magnetic stirrer and cooled to room temperature for 24 h. The Al and N doping contents in ZnO were 5 at.% and 10 at.%. Al-N codoped ZnO (ANZO) samples with the Zn:Al:N concentration ratio of 0.90:0.05:0.05, 0.85:0.05:0.10, 0.85:0.10:0.05 and 0.80:0.10:0.10 are designated as ANZO1, ANZO2, ANZO3 and ANZO4, respectively. All films were spin-coated on borosilicate substrates at room temperature with speed of 2500 rpm for 20 s. following by pre-heated in air at 100 °C for 10 min. After repeated the coating procedure three times, all films were annealed at 550 °C for 4 h in ambient air. The structural properties and surface morphologies of as-prepared films were characterized by X-ray diffraction (XRD, Panalytical x'Pert Pro MPD) using  $\text{Cu-}K_\alpha$  radiation over a  $2\theta$  in the range of 20-60°. The diffraction patterns were recorded with a

scanning rate  $2^\circ/\text{min}$ . The surface morphology and film thickness were examined by field emission-scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi S-4700) operated at 10 kV after coating with gold. The chemical compositions of the films were examined by an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). The optical properties of the films were interpreted from their transmission spectra using UV-VIS spectrophotometer (Thermo Electron Corporation Helios $\alpha$ ).

### 3. Results and discussion

The XRD patterns of NZO thin films with various doping content of 0%, 5 at.% and 10 at.% are illustrated in Fig. 1(a). The distinct diffraction peaks located at  $2\theta=31.8^\circ$ ,  $34.5^\circ$ ,  $36.2^\circ$ ,  $47.5^\circ$  and  $56.7^\circ$  are assigned to (100), (002), (101), (102) and (110) orientation planes of ZnO with hexagonal wurtzite structure, respectively [Zhang 2010]. As observed in XRD patterns, both pure and N-doped films possess three strong diffracted peaks advising that as-prepared films have single-phase polycrystalline structure without any preferable orientation. This manner of XRD patterns is typically a formation of sol-gel derived ZnO [Wang et al. 2006]. Average grain sizes of all films can be calculated from the full width at half maximum (FWHM) and angular position of three distinct diffraction peaks by well-known Scherrer's formula. The average grain sizes of undoped and N-doped ZnO films expressed in Fig. 1(b) are found to be in the range of 38-40 nm, changing upon doping content. The results indicate that the crystallite size of the film slightly increases as the N doping content increases up to 5 at.% thereafter decreases. The increase of grain size of sol-gel derived ZnO films with certain N-doping content may originate from the formation of intermediate buffer layer of Zn and N that can improve the crystallization of the film [Liu et al. 2010]. The XRD pattern of AZO with various Al doping content of 0%, 5 at.% and 10 at.% is illustrated in Fig. 2. In the same manner, the position of three characteristic peaks of (100), (002) and (101) orientation planes

99  
still remain the same position as Al doping content varies, indicating stability of hexagonal crystalline structure of ZnO films deposited on glass substrates. Besides, significant deterioration in crystallinity of the films was observed in Al-doped films, accompanying the decreasing intensities and the widening of XRD peaks with the increase of Al content. This feature is in good accordance with prior report [Zi-qiang et al.2006]. Based on Scherrer's equation, it is suggested that the decrease of average grain size of ZnO films is strongly affected by Al doping. As seen in XRD patterns of AZO films, no characteristic peak of crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is observed because of the rather high enthalpy required [Kou et al. 2006]. At temperate annealing temperature, aluminum atom doped into the films may form amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and deter the grain growth of ZnO films [Wang et al. 2009], reflecting the deterioration of grain size of doped films. XRD results of AZNO films are shown in Fig. 3. All codoped films exhibits unobvious XRD patterns of ZnO, suggesting that the codoping of Al and N strongly affects the decrystallization of ZnO films leading to higher degree of amorphousity of ZnO with increasing doping content. Due to different ionic radius between Al<sup>3+</sup> (53 pm) and Zn<sup>2+</sup> (72 pm) [Kim et al. 1997] and between N (171 nm) and O (140 nm) [Zhao et al. 2012], the substitutional replacement of Al at Zn site and N at O site may generate the local stresses that takes a major contribution on the prevention of crystal growth of ZnO [Zi-qiang et al. 2006].

Fig. 4(a) shows a cross section image of 5% N-doped ZnO film, indicating the consistence of the film formation on glass substrate with average thickness of approximately 400 nm. The thicknesses of the others were found to be in the same value. Fig. 4(b), (c) and (d) illustrate surface morphologies of undoped film, 5 at.%N-doped film, and 10 at.%N-doped film, respectively. It is clearly observed that all films have smooth surface comprising uniform grain size. It is observable that, when comparing to undoped film, the N-doped films display

the amelioration of grain density of the film and the change in grain size. The grain size of the film increases for 5 at.% N concentration and thereafter decreases. The behavior dealing the decrease in grain size above the specific doping concentration was also supported by other previous literature [Bouzidi et al. 2010]. The SEM results are in good agreement to results interpreted from XRD patterns. The chemical composition of 5 at.%N-doped film, and 10 at.%N-doped film indicated by EDS spectra are shown in Fig. 4(e) and 4(f), respectively. The atomic percentages of N doping in the films exhibit close agreeable to the ratio of the precursors in the solution for coating. Fig. 5(a) exhibits the cross section image of 5 at.%Al-doped film indicating the uniform thickness of about 400 nm. Meanwhile, Fig. 5(b), (c) and (d) illustrate surface morphologies of undoped film, 5 at.%Al-doped film, and 10 at.%Al-doped film, respectively. It is evidently observed that the grain size of the film drastically decreases as Al-doping content increases, which confirms the presumption from the XRD results. With increasing doping content, the crystallite is unable to further decrease in nanometer regime resulting to the domination of an amorphous phase of the films. In addition, the corresponding EDS spectra of 5 at.%Al-doped film, 10 at.%Al-doped film, confirming the close chemical composition of Al doping to prepared-precursors are represented in Fig. 5(e) and 5(f), respectively.

Fig. 6 shows room temperature optical transmission spectra of as-prepared ZnO, NZO, AZO and ANZO thin films in the wavelength range of 300-800 nm. Transmission spectra of as-prepared thin films possess prominent absorption edge in visible range, suggesting good quality of films attained by spin coating technique. Comparing to undoped film, the spectra of doped films display significantly enhanced transmittance in visible wavelength region of 400-800 nm with more than 85-95% transparency. Besides, for NZO films, their transmission spectra exhibit the noticeable blue shift of absorption edge to lower wavelength with increasing N-doping content, reflecting the widening of optical band gap of the film. The

identical blue shift behavior with increasing doping content is also observed in AZO films. As shown in Fig. 7, co-doping with Al and N into ZnO films also leads to the increase of band gap with certain doping content, thereafter decreases. The lower band gap in ANZO4 may be due to the over doping Al content causing the ease of formation and segregation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the ZnO films. The corresponding optical band gaps of all thin films were typically calculated by following equation,

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

where  $E_g$  is the optical band gap energy,  $A$  is a constant having values between  $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$  to  $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$ ,  $h\nu$  is photon energy and  $\alpha$  is an absorption coefficient. The variation of optical band gap of all thin films as a function of Al and N doping concentration is summarized in Table 1. From the calculation, the band gap of the NZO thin films increases from 3.22 to 3.27 eV as the N-doping content increases from 0 at.% to 10 at.%, respectively. Meanwhile, the band gaps of the AZO thin films slightly increase from 3.22 to 3.25 eV as the Al-doping content increases from 0 at.% to 10 at.%, which is in good agreement to other former published work [Kim & Tai 2007]. The feature regarding the increase of optical band gap with increasing doping concentration may be attributed to the truth that N or Al dopant may increase the carrier concentration of the film resulting in the carrier-induced widening of band gap, well-known as Burstein-Moss effect [Li et al. 2010]. The other possible mechanism taking responsibility on this widening of the band gap is the quantum size effect of the nanocrystalline structure of the films [Marotti et al.2006].

#### **4. Conclusions**

ANZO thin films with hexagonal wurtzite type polycrystalline structure and good optical properties have been prepared on glass substrates by sol-gel spin coating and annealing process. The XRD and SEM results disclosed that the crystallization quality and grain size of as-prepared films were highly influenced by both N and Al doping. In addition, the Al and N doping significantly caused the blue shift of the direct band gap of the films, which were beyond 3.22 eV of pure ZnO and the enhancement of the film transparency in the visible region. These features can be utilized for the feasibility to improve optical performance of ZnO films for ultraviolet optoelectronic devices.

#### **5. 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. This work is funded by National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC). Authors would like to thank Thai Microelectronic (TMEC) for FE-SEM measurement and Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD measurement.

## 6. References

- Ayouchi, R., Leinen, D., Martin, F., Gabas, M., Dalchiele, E. & Ramos-Barrado, J.R. 2003. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 426: 68-77.
- Bouzidi, A., Benramdane, N., Medles, M., Khadraoui, M., Bresson, S., Mathieu, C., Desfeux, R. & Marssi M. El. 2010. Synthesis of  $\text{LiVO}_3$  thin films by spray pyrolysis technique. *Journal of Alloys and compounds* 503(2): 445-448.
- Chichibu, S.F., Ohmori, T., Shibata, N., Koyama T. & Onuma, T. 2005. Fabrication of p-CuGaS<sub>2</sub>/n-ZnO:Al heterojunction light-emitting diode grown by metalorganic vapor phase epitaxy and helicon-wave-excited-plasma sputtering methods. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66: 1868-1871.
- Cracium, V., Elders, J., Gardeniers, J.G.E. & Boyd, I.W. 1994. Characteristics of high quality ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters* 65(23): 2963-2965.
- Kashiwaba, Y., Sugawara, K., Haga, K., Watanabe, H., Zhang, B.P. & Segawa, Y. 2002. Characteristics of c-axis oriented large grain ZnO films prepared by low pressure MO-CVD method. *Thin Solid Films* 411: 87-90.
- Kim, K.H., Park, K.C. & Ma, D.Y. 1997. Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics* 81: 7764-7772.
- Kim, Y. S. & Tai, W.P. 2007. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process. *Applied Surface Science* 253: 4911-4916.
- Kuo, S.Y., Chen, W.C., Lai, F.I., Cheng, C.P., Kuo, H.C., Wang, S.C. & Hsieh, W.F. 2006. Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films. *Journal of crystal Growth* 287(1): 78-84.
- Li, C., Meng, F.Y., Zhang, S. & Wang, J.Q. 2010. Effects of Mg content and B doping on structural, electrical and optical properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  thin films prepared by MOCVD. *Journal of Crystal Growth* 312: 1929-1934.
- Liu, W.W., Yao, B., Li, Y.F., Li, B.H., Zhang, Z.Z., Shan, C.X., Zhang, J.Y., Shen, D.Z. & Fan X.W. 2010. P-Type MgZnO thin films grown using N delta-doping by plasma-assisted molecular beam epitaxy., *Journal of Alloys and Compounds* 504: 484-487.
- Marotti, R.E., Giorgi, P., Machado, G. & Dalchiele, E.A. 2006. Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90: 2356-2361.

- Nunes, P., Fortunato, E., Tonello, P., Fernandes, F. B., Vilarinho, P. & Martins, R. 2002. Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films. *Vacuum* 64: 281-285.
- Sui, Y.R., Yao, B., Yang, J.H., Gao, L.L., Yang, T., Deng, R., Ding, M., Zhao, T.T., Huang, X.M., Pan, H.L. & Shen, D.Z. 2010. Post-annealing influence on electrical properties and photoluminescence of B-N codoping ZnO thin films. *Journal of Luminescence* 130: 1101-1105.
- Wang, J., Meng, L., Qi, Y., Li, M., Shi, G. & Liu, M. 2009. The Al-doping contents dependence of the crystal growth and energy band structure in Al:ZnO thin films. *Journal of Crystal Growth* 311: 2305-2308.
- Wang, M., Wang, J., Chen, W., Cui, Y. & Wang, L. 2006. Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics* 97: 219-225.
- Wang, T., Liu, Y., Fang, Q., Wu, M., Sun, X. & Lu, F. 2011. Low temperature synthesis wide optical band gap Al and (Al, Na) co-doped ZnO thin films. *Applied Surface Science* 257: 2341-2345.
- Xue, S.W., Zu, X.T., Zheng, W.G., Chen, M.Y. & Xiang, X. 2006. Effects of annealing and dopant concentration on the optical characteristics of ZnO:Al thin films by sol-gel technique. *Physica B* 382: 201-204.
- Zeng, Y.J., Ye, Z.Z., Xu, W.Z., Liu, B., Che, Y., Zhu, L.P. & Zhao, B.H. 2007. Study on the Hall-effect and photoluminescence of N-doped p-type ZnO thin films. *Materials Letters* 61: 41-44.
- 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.
- Zhang, Z., Zhang, Y., Duan, L., Lin, B. & Fu, Z. 2006. Deep ultraviolet emission of ZnO films prepared by RF-magnetron sputtering at changing substrate temperature. *Journal of Crystal Growth* 290: 341-344.
- Zhao, Y., Peng, X., Li, Z., Zhou, M., Liang, X., Wang, J., Min, J., Wang, L. & Shi, W. 2012. The photoluminescence characterization of the N-doped ZnO films produced by wet chemical deposition. *Applied Physics A* 107: 959-963.
- Zhou, H., Fang, G.J., Liu, N. & Zhao, X.Z. 2011. Effects of thermal annealing on the performance of Al/ZnO nanorods/Pt structure ultraviolet photodetector. *Materials Science and Engineering B* 176: 740-744.

- Zi-qiang, X., Hong, D., Yan, L. & Hang, C. 2006. Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO:Al thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing* 9: 132-135.
- Znaidia, L., Soler Illia, G.J.A.A., Benyahia, S., Sanchez, C. & Kanaev, A.V. 2003. Oriented ZnO thin films synthesized by sol-gel process for laser application. *Thin Solid Films* 428: 257-262.
- Zou, C.W., Chen, R.Q. & W. Gao, 2009. The microstructures and the electrical and optical properties of ZnO:N films prepared by thermal oxidation of Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> precursor. *Solid State Communications* 149: 2085-2089.

**Figure captions**

Fig.1 (a) XRD patterns of sol-gel spin-coated N-doped ZnO thin films with different N doping concentrations and (b) the calculated grain size of N-doped ZnO films with different N doping concentrations.

Fig. 2 XRD patterns of sol-gel spin-coated AZO thin films with different Al doping concentrations.

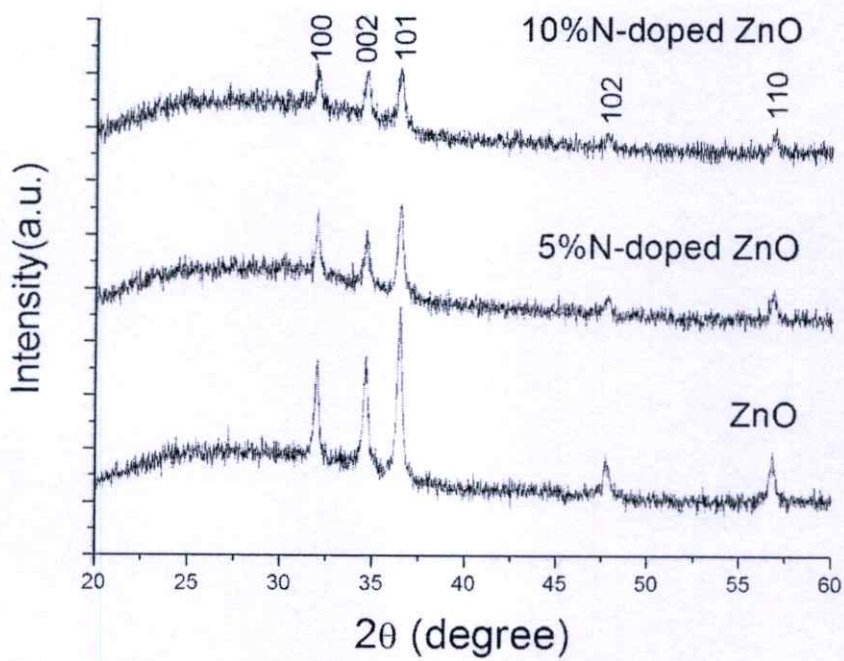
Fig. 3 XRD patterns of sol-gel spin-coated ANZO thin films with different Al, N doping concentrations.

Fig. 4 (a) cross-section image of 5 at.% N-doped ZnO thin film, SEM images of (b) undoped ZnO, (b) 5 at.% N-doped ZnO, (c)10 at.% N-doped ZnO thin films and EDS spectrum of (e) 5 at.% N-doped ZnO and (f)10 at.% N-doped ZnO thin films.

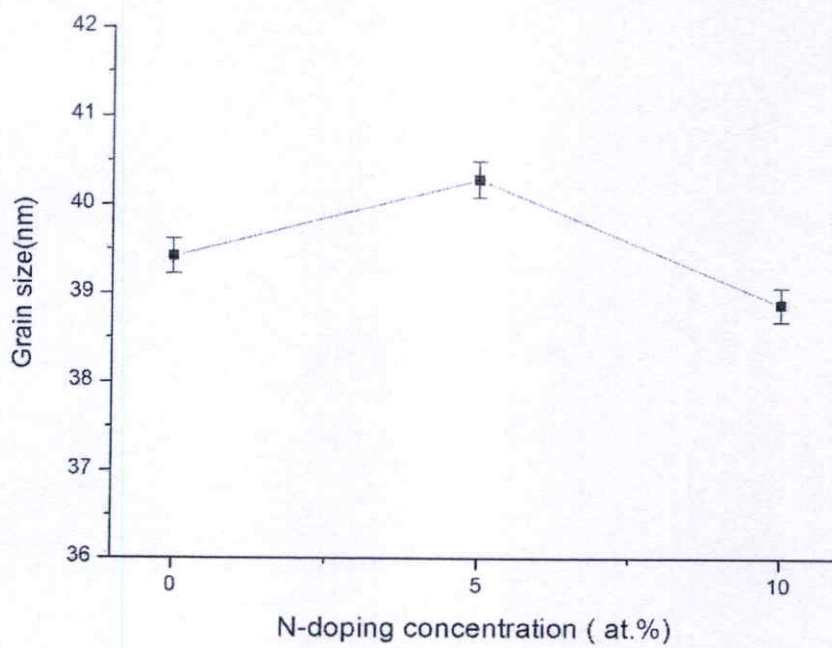
Fig. 5 (a) cross-section image of 5 at.% Al-doped ZnO thin film, SEM images of (b) undoped ZnO, (b) 5 at.% Al-doped ZnO, (c)10 at.% Al-doped ZnO thin films and EDS spectrum of (e) 5 at.% Al-doped ZnO and (f)10 at.% Al-doped ZnO thin films.

Fig. 6 Optical transmittance spectra of Al,N-doped ZnO thin films.

Fig. 7 Optical transmittance spectra of ANZO thin films.



(a)



(b)

Fig.1

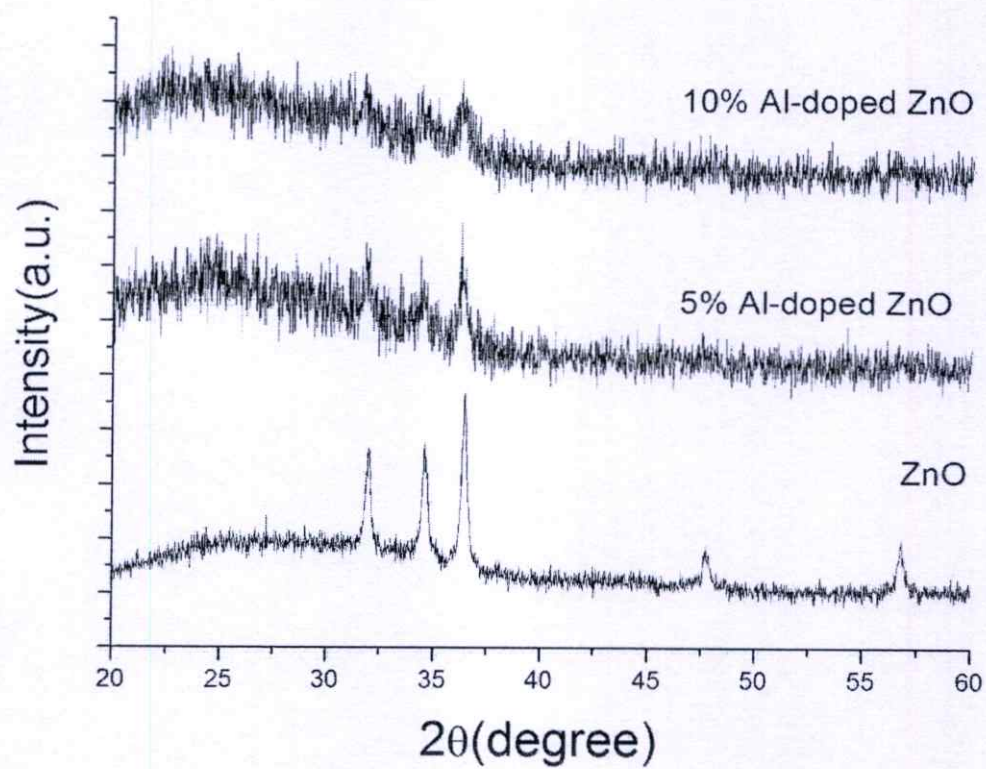


Fig. 2

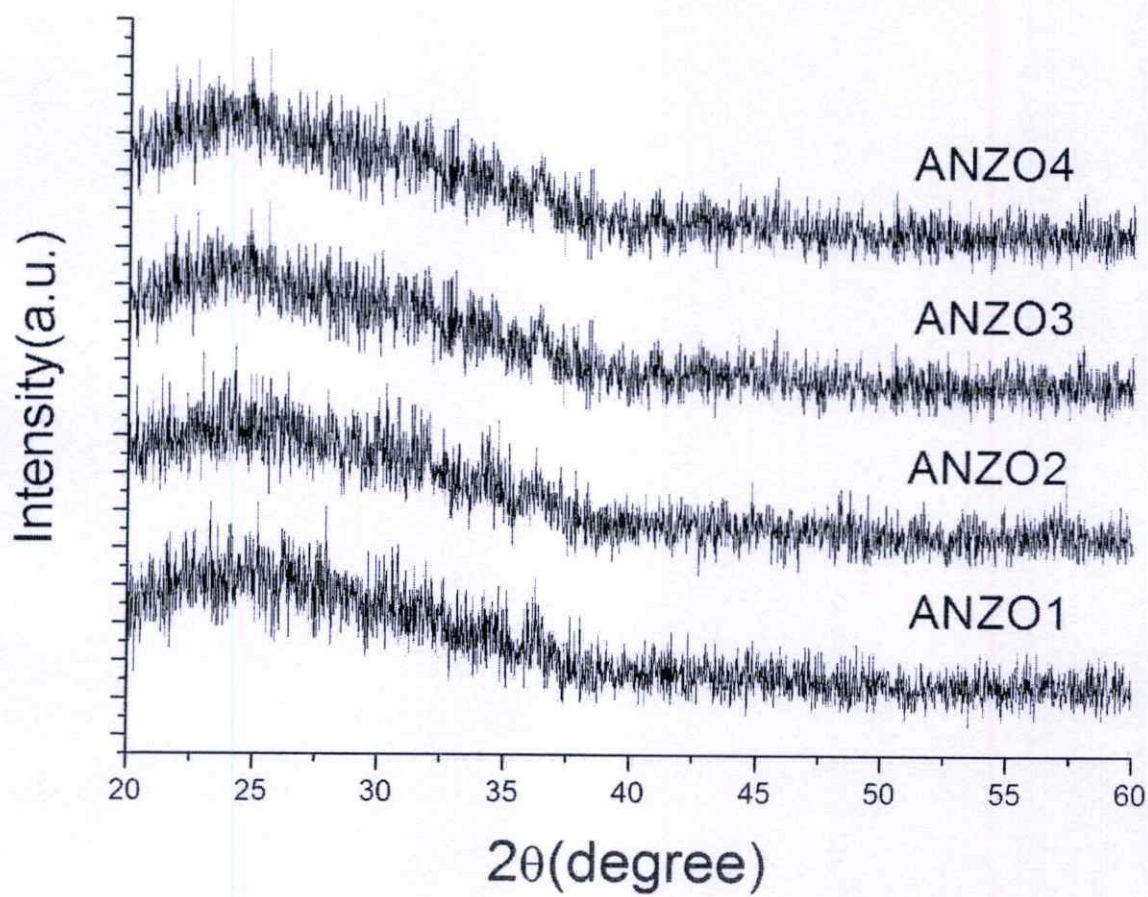


Fig. 3

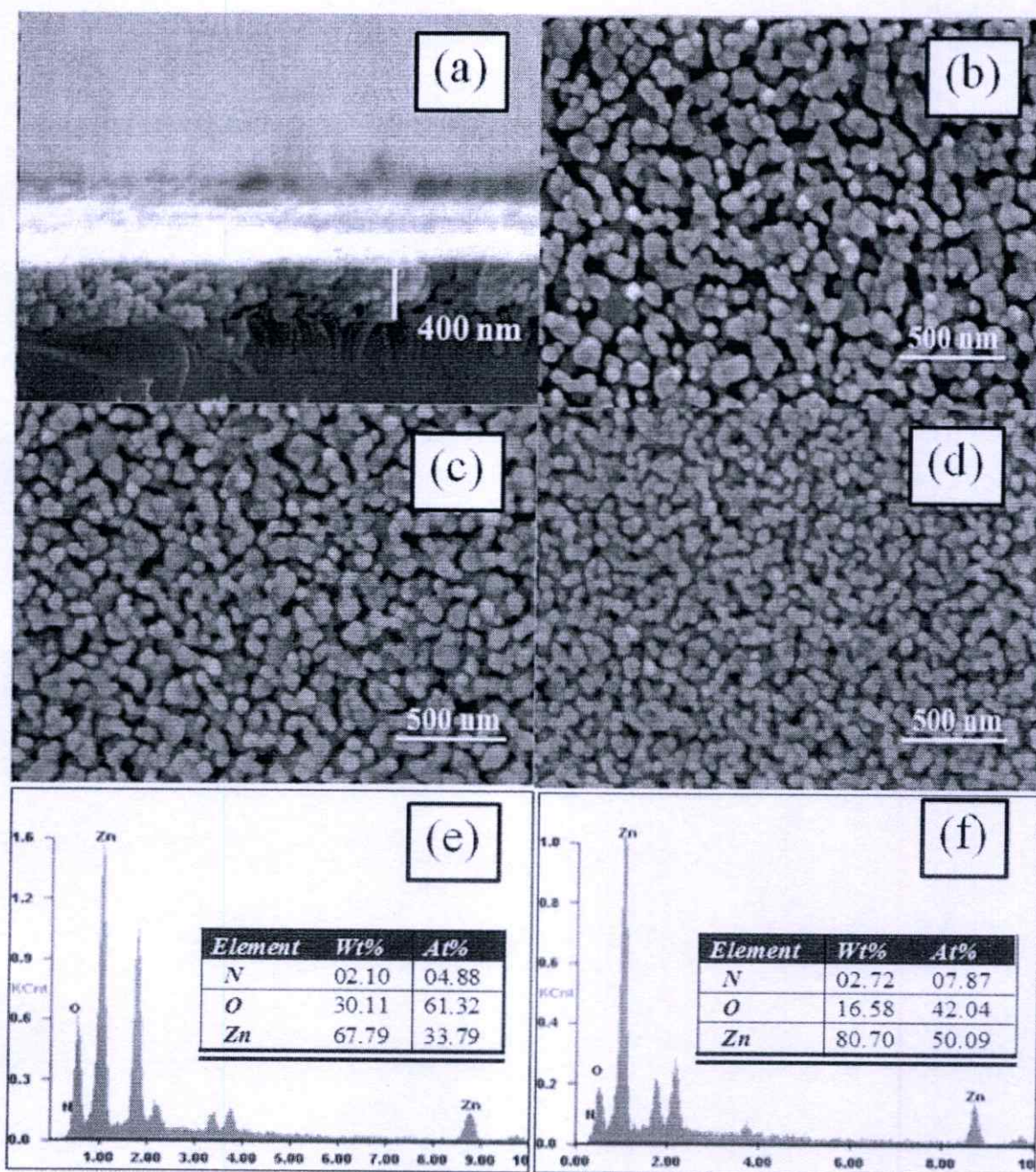


Fig. 4

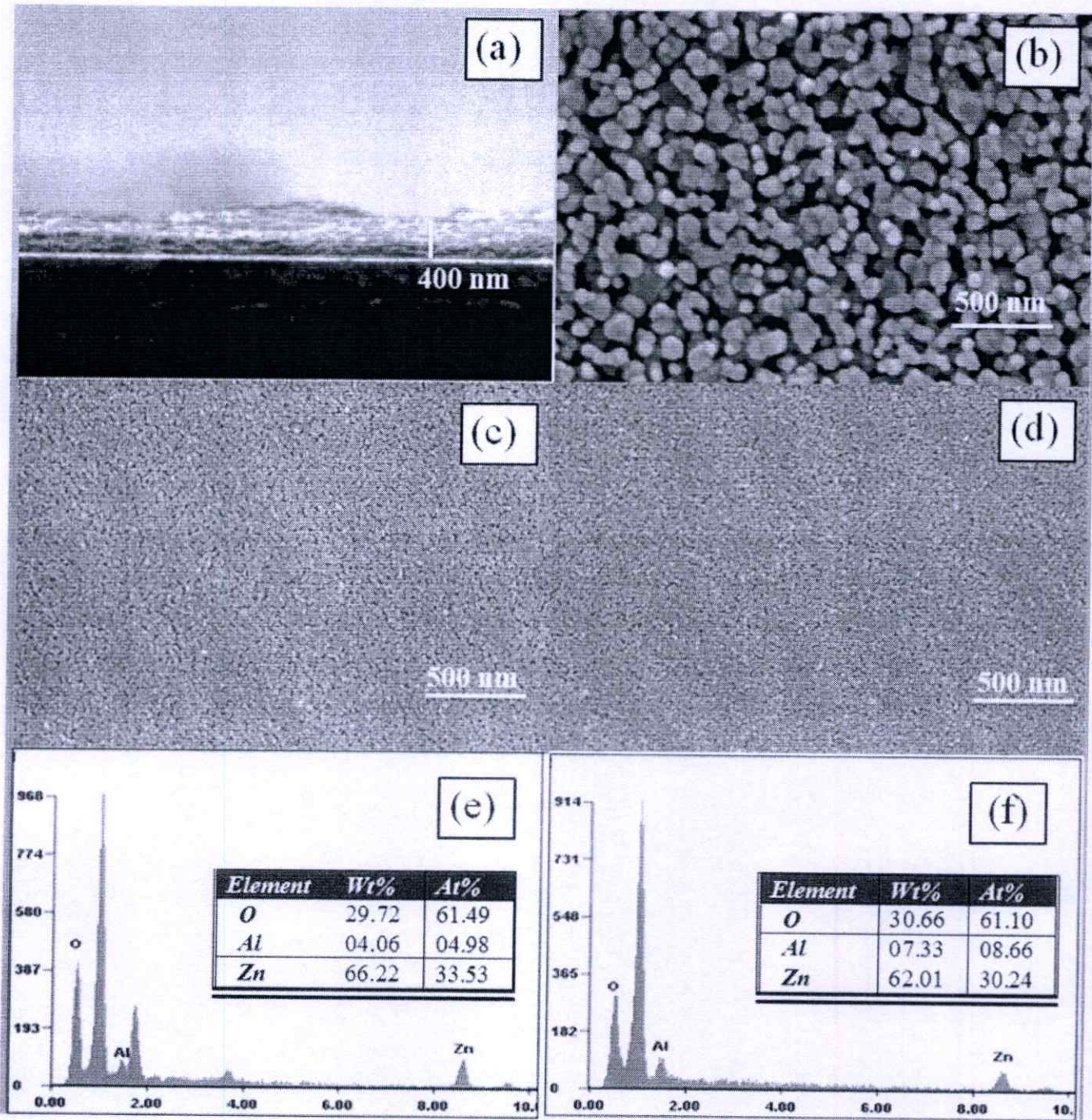


Fig. 5

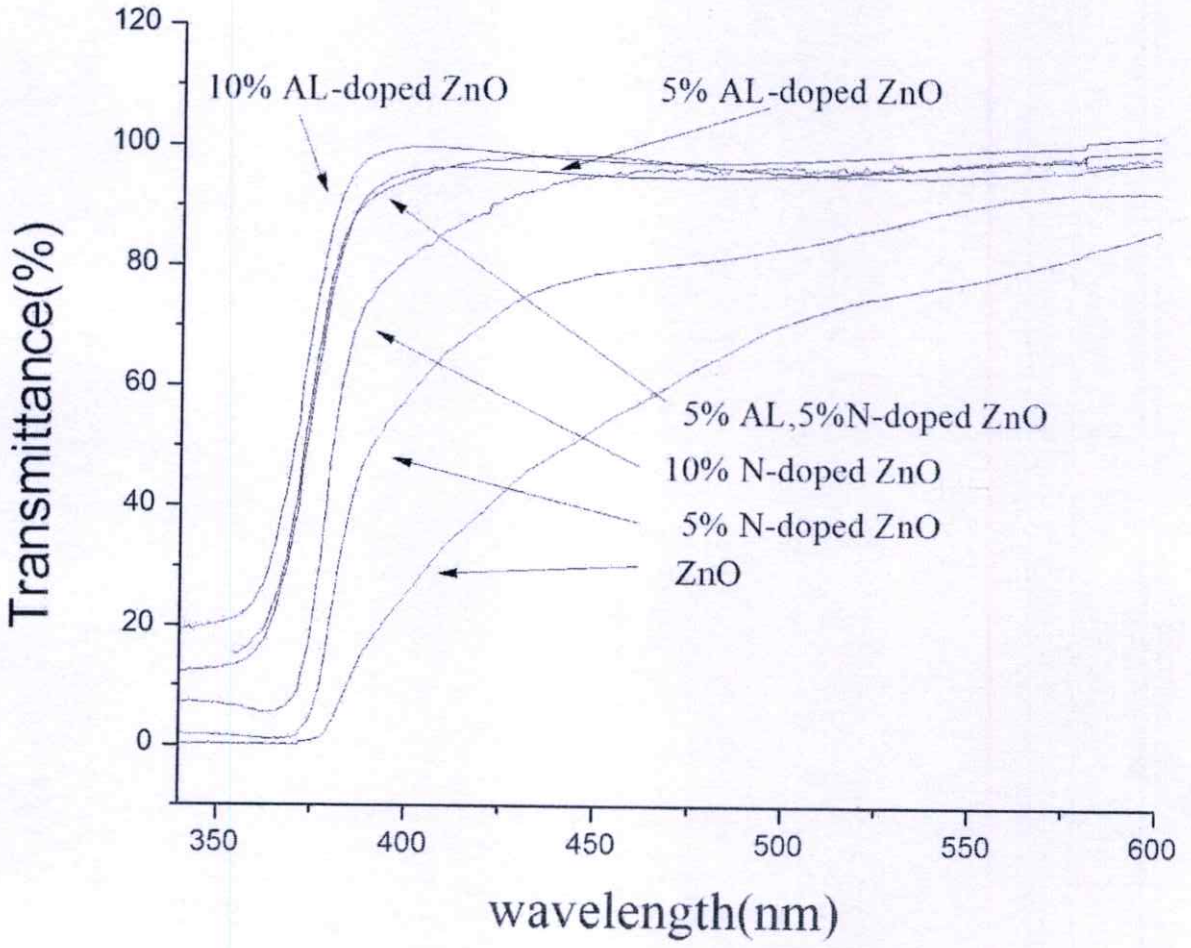


Fig. 6

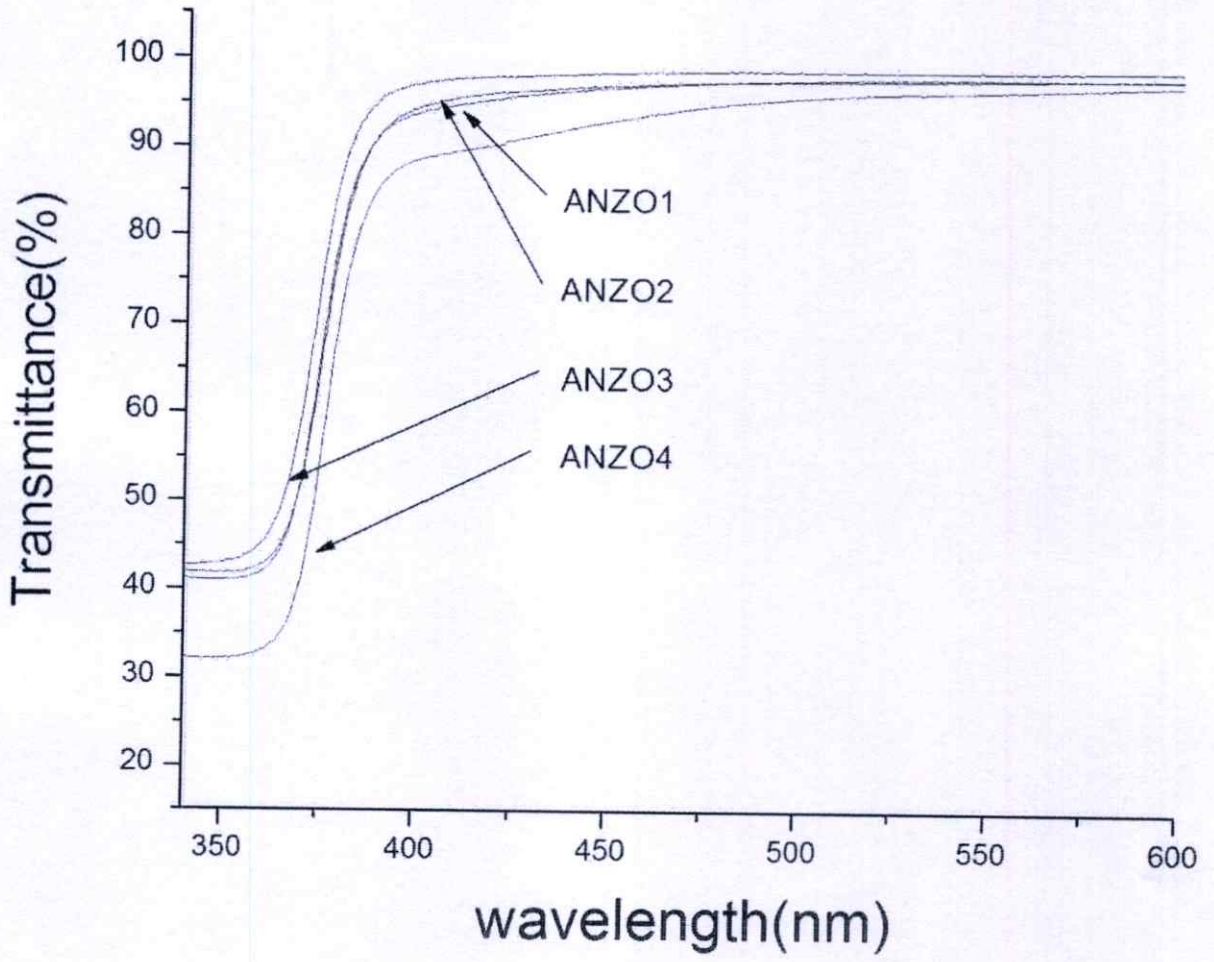


Fig. 7

**Table caption**

**Table 1** The calculated optical band gap of all thin films as a function of Al, N-doping concentration.

Al doping concentration(at.%)	N doping concentration(at.%)	Band gap (eV)
0	0	3.22
0	5	3.26
0	10	3.27
5	0	3.24
5	5	3.23
5	10	3.23
10	0	3.25
10	5	3.27
10	10	3.25

**Table 1**

## Effect of Sn doping on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Technique

Wicharn Techitdheera<sup>1,\*</sup>, Chatpong Bangbai<sup>1</sup> and Wisanu Pecharapa<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>School of Applied Physics, King's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>3</sup>ThEP Center, CHE, 328 Siayuthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

\*Corresponding author. E-mail: [wdheera@gmail.com](mailto:wdheera@gmail.com)

In this work, ZnO and Tin-doped ZnO (SZO) thin films were prepared on glass substrate by spin-coating technique based on zinc acetate dihydrate  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , tin(IV) chloride pentahydrate  $(\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O})$ , 2-methoxyethanol  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2)$  and diethanolamine  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ , DEA) with concentration 0.5 M. All films were spin-coated on borosilicate substrate for several coating repetition followed by annealing process at 550 °C for 4 hr in air. The structural properties and surface morphologies of films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). The optical properties of the films were interpreted from their transmission spectra using UV-VIS spectrophotometer. The significant effects of Sn doping on both structural and crucial optical properties of the ZnO films are notified. The increasing Sn doping content into ZnO films results to the enhancement in transparency of the films and the observable alternation in their grain size.

**Keywords:** ZnO thin films, sol-gel, Sn doping

### 1. INTRODUCTION

With a wide band gap of 3.37 eV and high exciton binding energy of 60 meV at room temperature [1], zinc oxide (ZnO) has been extensively studied as material for ultraviolet optoelectronic devices, gas sensors and photovoltaic devices [2-4]. Up to now, ZnO-based thin films have been synthesized by various physical and chemical techniques [5-9]. Sol-gel route process has significant advantages over other deposition techniques accompanying low-cost experimental arrangement, ease of adding dopant, high homogeneity, excellent compositional control, non-toxic and relatively low process temperature. A number of reports have recently pioneered on the effort to adjust crucial properties of ZnO by doping with appropriate metals including Cu, Ag, Ga, Al, In, Sn and Sb [10-12]. The metal doping is an effective procedure to modify the grain size, plane orientation, optical and electrical properties of the ZnO structure. Meanwhile, Sn is known as preferable dopant due to its considerable advantages such as low toxicity, low ionization energy and source abundance. Sn has been utilized as an efficient dopant to adjust the optical and electrical properties of variety of semiconductors [13].

This work emphasizes on the preparation of Sn-doped ZnO (SZO) thin films by sol-gel spin coating technique. The effect of Sn doping on the structural and optical properties of the films is extensively investigated.

### 2. EXPERIMENT

The precursor sol was prepared from zinc acetate dihydrate  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2-methoxyethanol  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2)$  and diethanolamine  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ , DEA). Tin (IV) chloride pentahydrate  $(\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O})$  were introduced as dopant. The prepared mixture was vigorously stirred at 100 °C for 6 h by magnetic stirrer and cooled to room temperature for 24 h. The Sn doping content in ZnO was assigned at 2%, 4%, 6%, 8% and 10%. All films were spin-coated on glass substrates at room temperature with speed of 2500 rpm for 20 s following by pre-heated in air at 100 °C for 10 min. After repeating the coating procedure three times, all films were annealed at 550 °C for 4 h in ambient air. The structural properties and surface morphologies of as-prepared films were characterized by X-ray diffraction (XRD, Panalytical x'Pert Pro MPD) using Cu-K $\alpha$  radiation over a  $2\theta$  in the range of 20-60°. The surface morphology and film thickness were examined by field emission-scanning electron microscope operated at 10 kV after coating with gold. The chemical states of ZnO and Sn in the SZO films were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, AXIS Ultra DLD). The optical properties of the films were interpreted from their transmission spectra using UV-VIS spectrophotometer (Thermo Electron Corporation Helios).

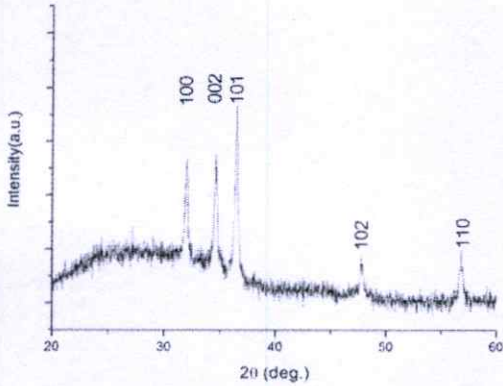
### 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Fig.1 shows XRD pattern of as-prepared ZnO film annealed at 550 °C. The distinct diffraction peaks positioned at  $2\theta=31.8^\circ$ ,  $34.5^\circ$ ,  $36.2^\circ$ ,  $47.5^\circ$  and  $56.7^\circ$  are

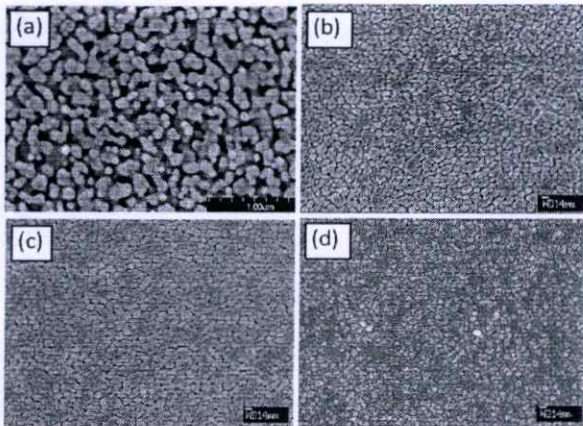
\*Corresponding author. Tel: 0806061188

Fax: 023264733 ; E-mail: [wdheera@gmail.com](mailto:wdheera@gmail.com)

assigned to (100), (002), (101), (102) and (110) orientation planes of ZnO with hexagonal wurtzite structure, respectively. As seen in XRD patterns and the grain sizes of ZnO thin film can be calculated from the full width at half maximum (FWHM) and angular position of the (002) diffraction peak by well-known Scherrer formula. The calculated average grain size of the film was found to be approximately 22 nm.



**Figure 1.** XRD pattern of sol-gel spin-coated ZnO thin film grown on borosilicate substrate.



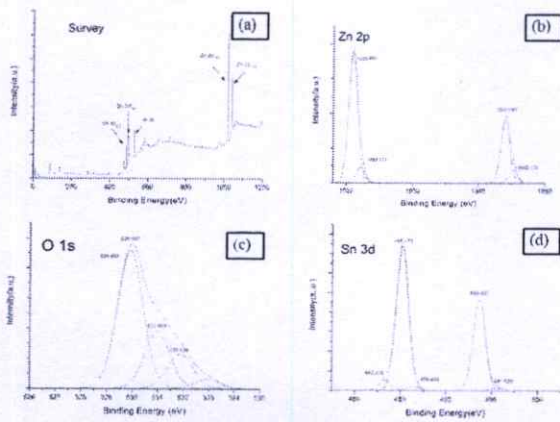
**Figure 2.** SEM images of (a) undoped ZnO, (b) 4% Sn-doped ZnO, (c) 6% Sn-doped ZnO and (d) 10% Sn-doped ZnO

Fig. 2(a), (b), (c) and (d) illustrate surface morphologies of undoped film, 4%Sn-doped film, 6%Sn-doped film and 10%Sn-doped film, respectively. It is clearly observed that all films have smooth surface comprising uniform grain size. As the Sn-doping concentration increases, the crystallinity of the film significantly decreases accompanying decreasing grain size. When Sn is introduced into the film, Sn atom may deter the grain growth of ZnO films [14], reflecting to the deterioration of grain size of doped films.

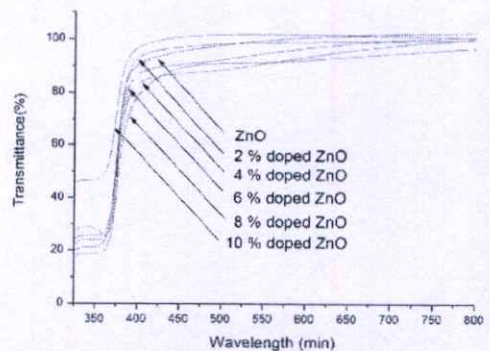
The survey and high resolution XPS spectra of Zn 2p, O 1s, and Sn 3d of 10%Sn doped ZnO thin film were exhibited in Fig.3. The survey spectra disclose the Zn 2p, O 1s and Sn 3d binding energy peaks as shown in Fig 3(a). In addition, as observed in Fig. 3(b) Zn 2p XPS spectra exhibit Zn 2p<sub>3/2</sub> and Zn 2p<sub>1/2</sub> corresponded by two main peaks near 1020.9 eV and 1044.0 eV respectively [15]. It has been calculated that the energy difference from two energies is ~24 eV, which is well-agreeable with the standard value of ~22.97 eV [16]. The O 1s spectra possess four binding energies peaks at 529.89 eV, 530.96 eV, 531.86 eV and 532.92 eV, as shown in Fig. 3(c). A peak centered at 530.96 eV is observed related to Sn-O bond formation, attributed to oxidized metal ions in the Sn-ZnO compounds such as, O-Sn and O-Zn in the ZnO lattice. Meanwhile the binding energy near 532.92 eV is ascribed to O<sup>2-</sup> ions and the lowest binding energy near 529.89 eV is attributed to O<sup>2-</sup> ions in the Zn-O structures [17]. An seen in Fig. 3(d), Sn 3d<sub>5/2</sub> and Sn 3d<sub>3/2</sub> were corresponded by two binding energies peaks near 485.17 eV and 493.60 eV, respectively. The appearance of these peaks indicates the incorporation of Sn dopant in the form of O-Sn in the ZnO lattice [18]. The position of binding energies and atomic concentration displayed in the XPS spectra of SZO thin film are summarized in Table 1.

**Table 1:** Atomic concentration of 10% Sn-doped ZnO thin film.

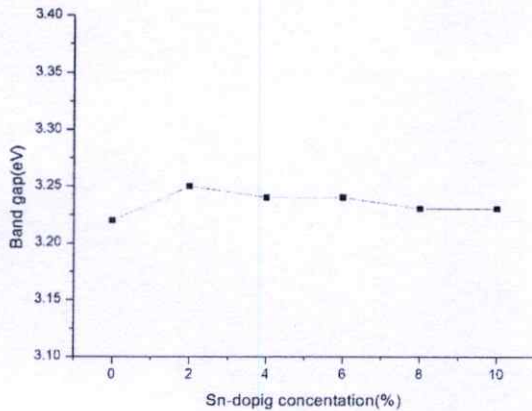
Peak	Position BE (eV)	Atomic Conc. (%)
Zn 2p	1019.753	29.48
O 1s	529.753	42.93
Sn 3d	493.753	8.96



**Figure 3.**The survey and high resolution XPS spectra of Zn 2p, O 1s, and Sn 3d of 10%Sn doped ZnO thin film.



**Figure 4.** Optical transmittance spectra of sol-gel spin-coated SZO thin films prepared with various Sn-doping concentration from 0% to 10%.



**Figure 5.** The variation of optical band gap of SZO thin films as a function of Sn-doping concentration

The optical transmittance spectra of SZO thin films are shown in Fig. 4. All transmission spectra of SZO thin films have prominent absorption edge in visible range, indicating good quality of as-prepared film by spin coating. All films are highly transparent in the visible region with more than 80-95% transparency within visible region of 400-800nm. As Sn-doping content increases from 0% to 8%, the transmission spectra exhibit the obvious red shift of absorption edge to higher wavelength implying the lower shift of optical band gap of the film with increasing Sn-doping concentration. The band gap values of all SZO thin films were calculated following by the equation,

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

where  $E_g$  is the optical band gap energy,  $A$  is a constant having values between  $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$  to  $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ ,  $h\nu$  is photon energy and  $\alpha$  is an absorption coefficient. Fig. 5 shows the variation of optical band gap of SZO thin films as a function of Sn-doping concentration. From the calculation, the band gap of the SZO thin films slightly heighten from 3.22 to 3.25 eV as the Sn-doping content increases from 0% to 10%, respectively. The feature regarding the widening in optical band gap with increasing doping concentration may be attributed to the Sn-induced increment in carrier concentration of the film resulting in the carrier-induced wideness of band gap referred as Burstein-Moss effect[19].

#### 4. CONCLUSION

In summary, The Sn-doped ZnO films have been successfully prepared on glass substrate by spin coating technique. The XRD and SEM results disclosed that the crystallization quality and grain size of as-prepared films were highly influenced by certain Sn doping content. XPS results indicate the existence and chemical state of Sn, Zn and O. Sn additionally plays a significant role on the enhancement of optical properties of the SZO films, especially its transparency and optical band gap widening.

#### ACKNOWLEDGMENTS

118

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. This work is funded by National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC).

- Jingchang, S., Qiuju, F., Jiming, B., et al., Ultraviolet Electroluminescence from ZnO-based Light-Emitting Diode with p-ZnO:N/n-GaN:Si Heterojunction Structure, *J. Lumin.*, Vol. 131, pp. 825, 2011
- Znaidia, L., Soler Illia, G.J.A.A., Benyahia, S., et al, Oriented ZnO Thin Films Synthesis by Sol-gel Process for Laser Application, *Thin Solid Films*, Vol.428, pp. 257,2003
- Liu, K.W., Ma, J.G., Zhang, J.Y., et al., Ultraviolet Photoconductive Detector with High Visible Rejection and Fast Photoresponse Based on ZnO Thin Film, *Solid State Electron.*, Vol. 51, pp. 757, 2007
- Zeng, Y.J., Ye,Z.Z., Xu, W.Z., et al., Study on the Hall-effect and Photoluminescence of N-doped p-type ZnO Thin Films, *Mater. Lett.*, Vol 61, pp. 41,2007
- Zhang, Z., Zhang, Y., Duan, L., et al, Deep Ultraviolet Emission of ZnO Films Prepared by RF Magnetron Sputtering at Changing Substrate Temperature, *J. Cryst. Growth*, Vol. 290, pp. 341,2006
- Cracium, V., Elders, J., Gardeniers, et al., Characteristics of High Quality ZnO Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 65, pp. 2963, 1994
- Kashiwaba, Y., Sugawara, K., Haga, K., et al., Characteristics of *c*-axis Oriented Large Grain ZnO Films Prepared by Low Pressure MO-CVD Method, *Thin Solid Films*, Vol. 411, pp. 87, 2002
- Ayouchi, R., Leinen, D., Martin, F., et al, Preparation and Characterization of Transparent ZnO Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis, *Thin Solid Films*, Vol. 426 , pp. 68, 2003
- Kim, Y. S., Tai, W.P., Electrical and Optical Properties of Al-doped ZnO Thin Films by Sol-gel Process, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 253, pp. 4911, 2007
- M.J. Alam and D.C. Cameron, Preparation and Properties of Transparent Conductive Aluminum-doped Zinc Oxide Thin Films by Sol-gel Process, *J. Vac. Sci. Technol.* Vol. A19 (4) pp. 1642, 2001
- Hullavarad, S.S., Hullavarad, N. V., Pugel, D.E., at el, Structural and Chemical Analysis of Pulsed Laser Deposited  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  Hexagonal( $x= 0.15, 0.28$ ) and Cubic( $x=0.85$ ) Thin Films, *Opt. Mater.*, Vol.30, pp. 993, 2008
- Su, S.C., Lu, Y.M., Zhang, Z.Z., at el, The Optical Properties of Zn/ZnMgO Single Quantum Well Grown by P-MBE, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 254, pp. 7303, 2008
- Minami, T., Yamamoto, T., Miyata, T., Highly Transparent and Conductive Rare Earth-Doped ZnO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Thin Solid films*, Vol. 366, pp. 63, 2000
- Nunes, P., Fortunato, E., Tonello, P., F. B. Fernandes, at el, Effect of Different Dopant Elements on the Properties of ZnO Thin Films, *Vacuum*, Vol. 64, pp. 281, 2002
- Nian, H., Hahn, S.H., Koo, K.K., at el, Sol-Gel Derived N-Doped ZnO Thin Films, *Mater. Lett.*, Vol. 63, pp. 2246, 2009

16. Dong, L., Ma, Y., Wang, Y., *et al.*, Preparation and Characterization of Nitrogen-Doped Titania Nanotubes, *Mater. Lett.*, Vol. 63, pp. 1598, 2009
17. Lee, J.S., Lerch, M., Maier, J., Nitrogen-Doped Zirconia: A Comparison with Cation Stabilized Zirconia, *J. Solid State Chem.*, Vol. 179, pp. 270, 2006
18. Wang, M., Warg, J., Chen, W., *et al.*, Effect of Preheating and Annealing Temperatures on Quality Characteristics of ZnO Thin Film Prepared by Sol-Gel Method, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 97, pp. 219, 2006
19. Marotti, R.E., Giorgi, P., Machado, G., *et al.*, Crystallite Size Dependence of Band Gap Energy for Electrodeposited ZnO Grown at Different Temperatures, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 90, pp. 2356, 2006

## ประวัติผู้เขียน



ชื่อ-นามสกุล	นายชัชพงศ์ บางใบ
ที่อยู่ปัจจุบัน	404 หมู่ 12 ต.ศิลา อ.เมือง จ.ขอนแก่น 40000
วัน/เดือน/ปีเกิด	2 พฤษภาคม 2528
ประวัติการศึกษา	ระดับประถมศึกษา โรงเรียนบ้านโนนม่วง อ.เมือง จ.ขอนแก่น (พ.ศ.2534-2539) ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนขอนแก่นวิทยายน อ.เมือง จ.ขอนแก่น (พ.ศ 2540-2545) ระดับอุดมศึกษา ปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต(ฟิสิกส์) ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น (พ.ศ 2549-2552) พ.ศ. 2553 ศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ประสบการณ์การทำงาน	พ.ศ.2553 อาจารย์ผู้ช่วยสอนพิเศษ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง