

# การศึกษาผลกระทบบของอุณหภูมิและความเข้มข้นของการเจืออลูมิเนียมที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์

## Effects of temperature and aluminum-dopant concentration on properties of ZnO thin films

นางสาวเมธภา วิทนา

อ.ดร.ราชธีร์ เตชไพศาลเจริญกิจ และ ดร.เสมอแหะ จงธรรมานูรกิจ

ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

โทร. 0-2942-8555 ต่อ 2116 โทรสาร 0-2955-1811E-mail: [fengrct@ku.ac.th](mailto:fengrct@ku.ac.th)

### บทคัดย่อ

ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ที่ไม่เจือและเจืออลูมิเนียม ใช้ระยะเวลาในการปลูกฟิล์ม 2 ชั่วโมง เตรียมจากสารละลายตั้งต้น Zinc acetate dihydrate ใน Methanol ที่ความเข้มข้น 0.05 M และเจือด้วยสารละลาย Aluminium nitrate nonahydrate ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ที่ความเข้มข้น 0, 0.5, 1, 2 at.% โดยใช้แผ่นกระจก (soda lime glass) เป็นวัสดุรองรับ อุณหภูมิในการปลูกฟิล์ม อยู่ระหว่าง  $250^\circ\text{C}$  ถึง  $440^\circ\text{C}$

จากการศึกษาพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการปลูกฟิล์มบาง ZnO คือ  $385^\circ\text{C}$  จะให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าต่ำที่สุดที่ 1.07 เมกะโอห์ม และพบว่าการส่องผ่านของแสงได้ประมาณ 86.29% ที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร และจากการเจืออลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 2 at.% ปลูกที่อุณหภูมิ  $420^\circ\text{C}$  จะมีค่าความต้านทาน 1.78 เมกะโอห์ม และการส่องผ่านของแสงด้วย UV/VIS พบว่ามีค่าระหว่าง 75% - 85% ที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร

คำสำคัญ: ซิงค์ออกไซด์, สเปรย์ไพโรไลซิส

### Abstract

In this study, we studied the effect of Aluminium (III element) as a dopant in Zinc oxide thin film on the optical and electrical properties and microstructures of the thin films. Thin films of undoped and Al-doped zinc oxide with 2 hours deposition time, were prepared by spray pyrolysis using 0.05M solution of zinc acetate dihydrate in methanol as the precursor. Aluminum-doped ZnO films were produced by adding 0, 0.5, 1, 2 % (atomic)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  into the precursor solution, respectively, on soda lime glass substrates in the temperature range of  $250^\circ\text{C}$  and  $510^\circ\text{C}$ .

The best temperature to grow the undoped thin film was  $385^\circ\text{C}$  because it had the lowest resistance of 1068.4 kilo ohms. Aluminum-doped ZnO thin film exhibited the lowest resistance of 1.78 Mega ohms. Films from all conditions had the transmittance of 75%-85% from UV/Vis spectrophotometer analysis.

**Keywords:** Zinc Oxide, Spray pyrolysis, Aluminium nitrate nonahydrate ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )

### 1. บทนำ

ในปัจจุบันนั้นมีความต้องการในการใช้สอยและการพัฒนาฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent conducting oxide Films, TCO) มากขึ้น เนื่องจากฟิล์ม TCO มีสมบัติกึ่งตัวนำไฟฟ้า (Semiconductor) , ที่โปร่งแสง (Transparent) ในย่านมองเห็น (visible light) และมีความเสถียรต่อสารเคมีและแรงทางกล [1] ดังนั้นจึงเกิดแนวคิดในการพัฒนาฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เพื่อใช้ผลิตขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง เนื่องจากฟิล์มบางมีต้นทุนวัสดุถูกกว่าฟิล์มบางชนิดอื่นๆ และมีสมบัติต่างๆตามที่ต้องการ

จากการศึกษาวิธีการที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ด้วยเทคนิค Spray pyrolysis มีข้อดีคือเป็นเทคนิคที่ทำได้ง่าย ฟิล์มบาง ZnO ที่ได้มีความบางและสามารถนำไฟฟ้าได้ดี เครื่องมือและอุปกรณ์ไม่ใช้สูญญากาศจึงมีราคาถูกกว่าวิธีการปลูกอื่นๆที่ใช้สูญญากาศ

ในการศึกษานี้จะทำการวิจัยโดยศึกษาผลกระทบบของอุณหภูมิและตัวเจือที่มีต่อโครงสร้างสร้างจุลภาค สมบัติการนำไฟฟ้าและความโปร่งแสงของฟิล์มบาง ZnO โครงการนี้มีเป้าหมายเพื่อหาอุณหภูมิและความเข้มข้นตัวเจือ Al ที่ทำให้ฟิล์มบาง ZnO ที่ได้มีประสิทธิภาพดีในการนำไฟฟ้า และยอมให้แสงในย่านมองเห็นส่องผ่าน

## 2. ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 วัสดุที่นำออกไซด์ของโลหะ

สารกึ่งตัวนำออกไซด์ของโลหะที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบพหุผลึก (Polycrystalline) หรือแบบอสัณฐาน และสมบัติการนำไฟฟ้าจะเปลี่ยนไปตามสภาวะการสร้างผลึก นั่นคือการเจือ (Doping) ให้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n หรือ ชนิด p

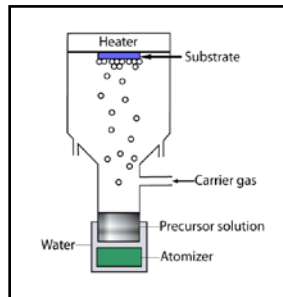
#### 2.1.1 วัสดุที่นำออกไซด์ออกไซด์

ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) มีโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal wurtzite เป็นสารกึ่งตัวนำที่สร้างพันธะอะตอมแบบไอออนิก (Ionic) และจะแสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n (n-type)

### 2.2 เทคนิค Ultrasonic spray pyrolysis [4]

เทคนิค Ultrasonic spray pyrolysis เป็นเทคนิคการสร้างฟิล์มบางโดยการทำให้สารตั้งต้นเป็นละอองด้วย Atomizer โดยการสั่นด้วยความถี่ระดับเมกะเฮิรตซ์ (MHz) เพื่อให้สารละลายตั้งต้นเป็นละอองขนาด 1-2 ไมโครเมตร และละอองนี้ลอยไปติดอยู่บนวัสดุรองรับ (Substrate) โดยอาศัยก๊าซนำพา ซึ่งจะต้องให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ โดยจะแสดงชุดการทดลองดังรูปที่ 1

รูปที่ 1 หลักการทำงานของเทคนิค Spray pyrolysis



### 3. วิธีการทดลอง

#### 3.1 การเตรียมวัสดุรองรับ (Substrate)

เริ่มจากนำกระจกซึ่งเป็นวัสดุรองรับไปทำความสะอาด จากนั้นนำกระจกใส่ในบีกเกอร์น้ำดีไอออนไนซ์ ( Deionized water, DI) นำบีกเกอร์ใส่ลงในเครื่องอัลตราโซนิคคลิเนนอร์ โดยใช้เวลา 10 นาที ต่อมาทำความสะอาดกระจกด้วยตัวทำละลาย Acetone, Ethanol และ 2-Propanol ตามลำดับ ใส่ลงในเครื่องอัลตราโซนิคคลิเนนอร์ ครั้งละ 10 นาที แล้วเก็บกระจกโดยแช่ในน้ำดีไอโอไนซ์ เมื่อนำกระจกที่ทำความสะอาดแล้วมาใช้จะต้องเป่าด้วยก๊าซไนโตรเจนให้แห้งสนิท

#### 3.2 การเตรียมสารละลายตั้งต้น (precursor)

เตรียมสารละลายตั้งต้นจาก Zinc acetate dihydrate โดยใช้ methanol เป็นตัวทำละลายให้ได้ความเข้มข้น 0.05M สำหรับการทดลองปลูกฟิล์ม

ZnO ที่เจือด้วยอลูมิเนียมจะต้องเติม อลูมิเนียมในแคโรบอนไฮดรต ตามค่าความเข้มข้นที่ 0, 0.5, 1, 2 at.% ของความเข้มข้นในสารละลายตั้งต้น

### 3.3 การปลูกฟิล์ม โดยจัดชุดการทดลองตามรูปที่ 1 ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

- นำกระจกที่ทำความสะอาดแล้วมาเป่าด้วยก๊าซไนโตรเจนให้แห้ง แล้ววางไว้บนอุปกรณ์จำกัดขนาดฟิล์ม (Mask) แล้วนำไปวางใต้ Hot plate
- ตั้งอุณหภูมิไว้ตามที่ต้องการทดลองจากนั้นต่อสายยางส่ง อากาศแห้ง (Air zero) ซึ่งใช้เป็นก๊าซนำพาไปยัง Spray chamber ปรับ Flow regulator เพื่อให้มีอัตราการไหลของก๊าซ
- นำ Reservoir มาทำการหุ้มด้านหนึ่งไว้ด้วย Parafilm จากนั้นเติมสารละลายที่เตรียมไว้ลงใน Reservoir แล้วนำไปต่อเข้ากับ Spray chamber
- นำเครื่อง Atomizer ใส่ลงในบีกเกอร์ซึ่งมีน้ำอยู่พอประมาณ แล้วนำบีกเกอร์ที่มี Atomizer อยู่ ไปวางไว้ใต้ Reservoir โดยมีน้ำในบีกเกอร์เป็นตัวกลางระหว่าง Atomizer และ Reservoir เปิดเครื่อง Atomizer เปิดวาล์วก๊าซ ในระหว่างนี้ต้องมีเครื่องเติมสารละลายเพิ่มสม่ำเสมอ เนื่องจากระหว่างสเปรย์สารละลายภายใน Reservoir จะหมดไปเรื่อยๆ
- เมื่อครบระยะเวลาที่ได้กำหนด จึงปิดก๊าซที่ใช้ นำพาและปิดเครื่อง Atomizer แล้วตั้งลดอุณหภูมิ Hot plate รอให้อุณหภูมิ ลดลงจากอุณหภูมิที่ตั้งไว้ แล้วจึงนำชิ้นงานออก

### 3.4 การวิเคราะห์ผลการทดลอง

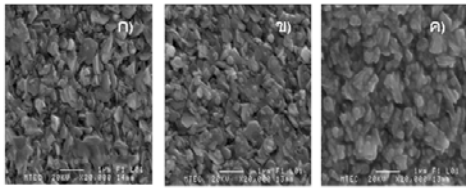
- สมบัติการนำไฟฟ้า โดยพิจารณาค่า resistance จากเครื่องมือวัด Multimeter
- ความโปร่งใสของฟิล์มบางและช่องว่างระหว่างแถบ (Band gap) โดยพิจารณาจากค่า %transmittance จากการทดสอบด้วยเครื่อง UV/VIS spectrophotometry
- ความหนาของฟิล์มบาง โดยพิจารณาค่าจากเครื่องมือวัด Profilometer และ โครงสร้างทางจุลภาค ซึ่งพิจารณาจากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ( Scanning Electron Microscope, SEM ) และผลวิเคราะห์จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์(X-ray Diffraction ,XRD) เพื่อศึกษา Preferred orientation , ประเภทของผลึก และขนาดของเกรน (Grain size)

#### 4. ผลการทดลอง

#### 4.1 ผลวิเคราะห์ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอลูมิเนียม ปลูกที่อุณหภูมิ 412 องศาเซลเซียส

##### 4.1.1 ผลวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค

พบว่า ฟิล์มที่เจือด้วย Al 1at.% มีลักษณะผลึกขนาดเล็ก แต่ฟิล์มที่เจือด้วย Al 2at.% นั้นมีผลึกที่จับตัวเป็นกลุ่มก้อนมากกว่า



รูปที่ 2 ภาพถ่ายฟิล์มบาง ZnO ที่เจืออลูมิเนียมที่มีความเข้มข้นต่างๆ

ก) Al 0 at%, ข) Al 1 at%, ค) Al 2 at%

##### 4.1.2 ผลวิเคราะห์ค่าความหนาจากเครื่องมือวัดโพธิโรมิเตอร์

พบว่า เมื่อปริมาณการเจือมากขึ้นทำให้ฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้น โดยฟิล์มที่เจือ Al 2%at จะมีความหนามากที่สุด คือ 8013 อังสตรอม ซึ่งเมื่อเทียบกับฟิล์มบางที่ไม่ได้เจือ Al มีความหนาเพียง 6497 อังสตรอม

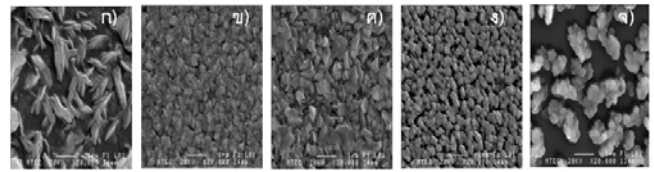
##### 4.1.3 ผลวิเคราะห์ความต้านทานไฟฟ้า

พบว่า ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์จากสารละลายความเข้มข้นที่มีค่าเท่ากับ 2 %Al จะทำให้ได้ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางที่น้อยที่สุดคือ 1.78 เมกะโอห์ม และฟิล์มบาง ZnO ที่เจือ Al ด้วยความเข้มข้น 0% นั้นจะมี Resistance ที่มากกว่าฟิล์มที่เจือ Al ที่ความเข้มข้น 0.5, 2 at.% แต่ที่ความเข้มข้น 1 at.% นั้นมีค่า Resistance ที่มากที่สุด คือ 23.3 เมกะโอห์ม

#### 4.2 ผลวิเคราะห์ฟิล์มบาง ZnO ที่ปลูกที่อุณหภูมิต่างๆ

##### 4.2.1 ผลวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค

จากผลการทดลองพบว่า เมื่อทำการปลูกฟิล์มที่อุณหภูมิต่ำ คือ 250°C จะเกิดการแพร่ของอะตอม Zn ที่ต่ำ เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำมีพลังงานความร้อน (Thermal energy) น้อย อะตอมไม่สามารถแพร่เข้าไปได้เต็มที่ และเมื่อทำการปลูกฟิล์มที่อุณหภูมิสูง ( 470 °C ) ฟิล์มที่ได้จะไม่ต่อเนื่อง เพราะที่อุณหภูมิสูง จะมีความร้อนที่ตัว Heater มากขึ้นทำให้สารละลายเข้าไปจับที่แผ่นได้น้อยลง นิวเคลียสเองก็ไม่สามารถโตได้มากขึ้น โดยฟิล์มที่ปลูกที่อุณหภูมิ 250 °C และ 470 °C จะมีการจับตัวกันของผลึกเป็นกลุ่มก้อน ไม่ต่อเนื่อง เมื่อวัดค่า Resistance จะพบว่าไม่สามารถวัดค่าได้



รูปที่ 3 ภาพถ่ายฟิล์มบาง ZnO ปลูกที่อุณหภูมิต่างๆ

ก) 250 °C, ข) 350 °C, ค) 412 °C ง) 440 °C, จ) 470 °C

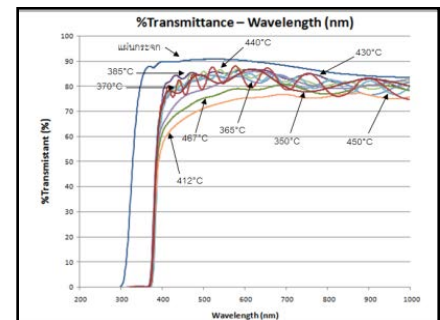
##### 4.2.2 ผลวิเคราะห์ค่าความหนาจากเครื่องมือวัดโพธิโรมิเตอร์

จะพบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ปลูกฟิล์มสูงขึ้น ค่าความหนาของฟิล์มบางจะมีแนวโน้มที่ลดลง โดยฟิล์มที่ปลูกที่อุณหภูมิ 440 °C จะมีความหนาน้อยที่สุดคือ 303 นาโนเมตร โดยฟิล์มบางทั้งหมดมีความหนาแน่นระหว่าง 303 – 1755 นาโนเมตร

##### 4.2.3 ผลวิเคราะห์ค่าการส่องผ่านของแสงจากเครื่องมือวัดยูวีวิสิตีเมตริ (UV/VIS Spectrophotometry)

พบว่าเมื่อเปรียบเทียบค่าความสามารถในการส่องผ่านของแสงของฟิล์มบางที่ค่าความยาวคลื่นในการวิเคราะห์ 550 นาโนเมตร ฟิล์มที่ปลูกที่อุณหภูมิ 385°C มีค่าการส่องผ่านของแสงมากที่สุด คือ 86.29 % และที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าการส่องผ่านของแสงจะมีแนวโน้มที่น้อยลง

รูปที่ 4 กราฟความสัมพันธ์ค่าการส่องผ่านของแสงของฟิล์มบางที่ปลูกแต่ละอุณหภูมิ



##### 4.2.4 ผลวิเคราะห์ช่องว่างระหว่างแถบ (Band gap)

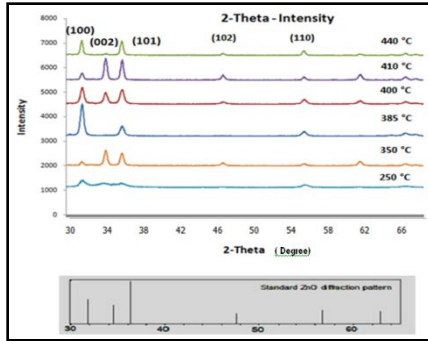
พบว่าฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่ทำการทดลองมีค่าช่องว่างระหว่างแถบ (Band gap) โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 3.28 – 3.33 อิเล็กตรอนโวลต์

##### 4.2.5 ผลวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องมือวัดเอ็กซ์เรย์

##### ดิฟแฟร็กชัน ( X-Ray Diffraction : XRD )

พบว่า peak ที่ระนาบ (100) (002) (101) (102) และ (110) เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับ Standard ZnO diffraction pattern และจากข้อมูลของฟิล์ม ZnO ที่ปลูกที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส จะพบว่า XRD peak ไม่ชัดเจน

เมื่อเทียบกับฟิล์มบางที่ปลูกที่อุณหภูมิอื่นๆ เนื่องจากมีโครงสร้างเป็นแบบ Amorphous และเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM จะพบว่าฟิล์มบางที่ได้ไม่ต่อเนื่องและจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน



รูปที่ 5 รูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง ZnO ปลูกที่อุณหภูมิ 250°C – 440 °C (บน) และ รูปการเลี้ยวเบนของ รังสีเอ็กซ์มาตรฐานของ ZnO (ล่าง)

#### 4.2.4 ผลวิเคราะห์ ขนาดเกรน ( Grain size )

พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นขนาดของเกรนจะมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น เกรนมีขนาด 14.9 – 21 นาโนเมตร ฟิล์มที่ปลูกที่อุณหภูมิ 410 °C มีขนาดของเกรนมากที่สุด คือ 22.01 นาโนเมตร เนื่องจากที่อุณหภูมินี้มีพลังงานความร้อนมากพอที่จะทำให้เกิดการโตของเกรน (Grain growth) และฟิล์มที่ปลูกที่อุณหภูมิ 350 °C จะมีขนาดของเกรนเล็กที่สุดคือ 14.93 นาโนเมตร

#### 4.2.5 ผลวิเคราะห์ Preferred orientation จากค่า Texture coefficient

พบว่า ที่อุณหภูมิ 385 °C ฟิล์มมี Preferred orientation ระนาบ (100) เมื่อเทียบกับฟิล์มอื่นที่อุณหภูมิเดียวกัน การเรียงตัวของระนาบ นั้น ไม่มี Preferred orientation ชัดเจน

#### 4.2.6 ผลวิเคราะห์ความต้านทานไฟฟ้า

พบว่า เมื่อปลูกฟิล์มบางที่อุณหภูมิในช่วง 350°C - 430°C จะมีความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำที่สุด คือ 1068.4 กิโลโอห์ม ที่อุณหภูมิ 385°C

### 5. สรุปผลการทดลอง

5.1 อุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม มีผลต่อความสามารถในการส่งผ่านของแสงผ่านฟิล์มบาง คือค่า Transmittance จะลดลง เมื่ออุณหภูมิที่ใช้

ในการปลูกฟิล์มมีค่าสูงขึ้น เพราะสารละลายสามารถเข้าไปจับกับแผ่นแก้วได้มากขึ้น ช่องว่างของเกรนก็น้อยลง ทำให้ฟิล์มบางซึ่งคือออกไซด์ที่ปลูกที่อุณหภูมิสูงนั้นสามารถดูดซับพลังงานแสงไว้ได้มาก

5.2 อุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์ม คือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการปลูกฟิล์มจะทำให้ฟิล์มมีค่าการนำไฟฟ้าที่น้อยลง และถ้าปลูกฟิล์มที่อุณหภูมิที่ต่ำเกินไปฟิล์มที่ได้ก็จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำลงด้วย โดยอุณหภูมิที่มีค่าความต้านทานไฟฟ้าน้อยที่สุดคือ 385 °C มีความต้านทาน 1.07 เมกะโอห์ม

5.3 อุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม มีผลต่อความหนาของฟิล์ม คือเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ปลูกฟิล์มสูงขึ้น ความหนาของฟิล์มบางจะมีแนวโน้มที่ลดลง

5.4 ฟิล์มบาง ZnO ที่ปลูกขึ้น จากการทดสอบโดยเครื่องมือวัดเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กชัน (X-Ray Diffraction) และจากการวิเคราะห์การ Preferred orientation จากค่า Texture coefficient มีโครงสร้างผลึกเป็น Hexagonal wurtzite ที่ระนาบ (100) (002) (101) (102) และ (110)

5.5 การเจือ Al ลงไปในการปลูกฟิล์มบางซึ่งคือออกไซด์ ทำให้ฟิล์มบางนำไฟฟ้าได้ดีขึ้นเนื่องจาก เกิดอิเล็กตรอนอิสระจากการเข้าไปแทนที่  $Zn^{2+}$

### 6. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ที่สนับสนุนและให้โอกาสแก่นักศึกษาฝึกงานตลอดจนนักศึกษาร่วมวิจัย ได้รับประสบการณ์ในการทำงานที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ควบคู่กับความรู้ การวิเคราะห์และการแก้ไขปัญหา ได้อย่างถูกต้องเหมาะสม

### 7. เอกสารอ้างอิง

- [1] Krunks, M. and E. Mellikov (1995). "Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method." *Thin Solid Films* **270(1-2): 33-36.**
- [2] Bacaksiz, E., M. Parlak, et al. (2008). "The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films." *Journal of Alloys and Compounds* **466(1-2): 447-450.**
- [3] Ergin, B., E. Ketenci, et al. (2009). "Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique." *International Journal of Hydrogen Energy* **34(12): 5249-5254.**
- [4] Manouni El, A. et al. (2005). "Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis." *Superlattices and Microstructures*. **39 : 185-192.**