

การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียมโดยใช้เป้าซิงค์ออกไซด์
เจือด้วยอะลูมิเนียมที่มีซิงค์แทรก



นายมนตรี เอี่ยมพนากิจ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์

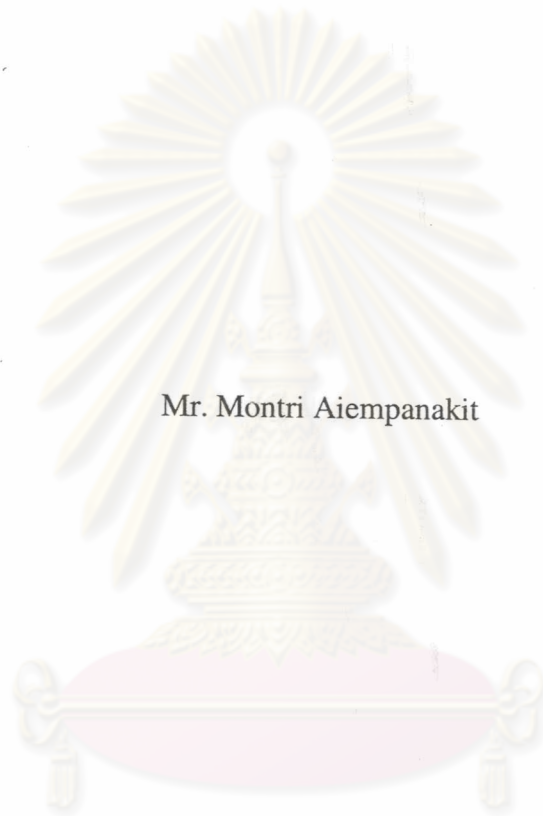
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-53-1121-9

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF ALUMINUM-DOPED ZINC OXIDE THIN FILMS USING
AN EMBEDDED-ZINC ZnO(Al) TARGET



Mr. Montri Aiempanakit

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Physics

Department of Physics

Faculty of Science


Chulalongkorn University

Academic Year 2004

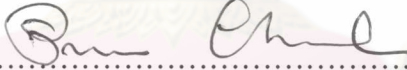
ISBN 974-53-1121-9


Thesis Title Preparation of Aluminum–Doped Zinc Oxide Thin Films Using
an Embedded–Zinc ZnO(Al) Target
By Mr. Montri Aiempanakit
Field of Study Physics
Thesis Advisor Assistant Professor Kajornyod Yoodee, Ph.D.
Thesis Co–advisor Sojiphong Chatraphorn, Ph.D.


Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master’s Degree


.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)


THESIS COMMITTEE


.....Chairman
(Associate Professor Prapaipan Chantikul, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Kajornyod Yoodee, Ph.D.)


.....Thesis Co–advisor
(Sojiphong Chatraphorn, Ph.D.)


.....Member
(Assistant Professor Kiranant Ratanathamman, M.Sc.)


.....Member
(Somchai Kiatgamolchai, Ph.D.)

มนตรี เอี่ยมพนาภิก : การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียมโดยใช้เป้าซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียมที่มีซิงค์แทรก. (PREPARATION OF ALUMINUM-DOPED ZINC OXIDE THIN FILMS USING AN EMBEDDED-ZINC ZnO(Al) TARGET) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ขจรยศ อยู่ดี, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร. โสจิพงศ์ ฉัตรภรณ์, จำนวนหน้า 84 หน้า ISBN 974-53-1121-9.

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียมโดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ลงบนวัสดุรองรับกระจกโซดาไลม์ที่ไม่มีการให้ความร้อน ในการเตรียมฟิล์มบางดังกล่าวจะใช้เป้าซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียมที่มีซิงค์แทรกโดยมีปริมาณของซิงค์ที่แตกต่างกันคือ 0, 1, 3 และ 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และนำฟิล์มบางที่เตรียมได้มาวิเคราะห์หาสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มโดยการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ สำหรับสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางนั้นจะศึกษาโดยการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์และการส่งผ่านแสง ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียมที่เตรียมได้ทั้งหมดแสดงเฉพาะระนาบ (002) และเมื่อมีการเพิ่มกำลังไฟฟ้าอาร์เอฟในการสปัตเตอร์พบว่าสภาพความเป็นผลึกของฟิล์มบางจะต่ำลง สำหรับค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้พบว่าขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของการเตรียมฟิล์ม โดยเฉพาะอย่างยิ่งกำลังไฟฟ้าอาร์เอฟที่ป้อนให้กับระบบสปัตเตอร์และปริมาณซิงค์ที่แทรกลงในเป้าโดยจะมีค่าต่ำสุดอยู่ในระดับ 10^{-3} โอห์มเซนติเมตร นอกจากนี้ผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่เตรียมจากเป้าชนิดต่าง ๆ มีค่าการส่งผ่านแสงในช่วงคลื่นแสงที่ตามองเห็นได้สูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์ และยังพบว่าซิงค์ที่แทรกลงในเป้ามิมีบทบาทในการช่วยเพิ่มค่าการส่งผ่านแสง แต่ขณะเดียวกันก็ไปลดการนำไฟฟ้าของฟิล์มด้วย โดยในงานวิจัยนี้พบว่าฟิล์มบางที่เตรียมจากเป้าซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียมที่มีซิงค์แทรกปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักให้ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำและมีความโปร่งใสของแสงสูง จึงเหมาะสำหรับนำไปใช้เป็นฟิล์มบางที่โปร่งใสและนำไฟฟ้า

ภาควิชา.....ฟิสิกส์.....

สาขาวิชา.....ฟิสิกส์.....

ปีการศึกษา.....2547.....

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

สมบอดี เอี่ยมพนาภิก

จจรยศ อยู่ดี

S. Chatrapan

4472369023: MAJOR PHYSICS

KEY WORDS: Al-DOPED ZINC OXIDE / RF MAGNETRON SPUTTERING / EMBEDDED-Zn ZnO(Al) TARGET

MONTRI AIEMPANAKIT: PREPARATION OF ALUMINUM-DOPED ZINC OXIDE THIN FILMS USING AN EMBEDDED-ZINC ZnO(Al) TARGET. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. KAJORN YOD YOODEE, PH.D., THESIS COADVISOR: SOJIPHONG CHATRAPORN, PH.D., 84 pp. ISBN 974-53-1121-9.

Aluminum-doped zinc oxide (ZnO(Al)) thin films were deposited by RF magnetron sputtering on unheated soda-lime glass substrates using embedded-Zn ZnO(Al) targets with different Zn contents of 0, 1, 3 and 6 wt%. The structural characteristics of the films were investigated by X-ray diffractometry (XRD), while the electrical properties and the optical properties were studied by the Hall effect measurement and optical transmission, respectively. All of the deposited films show a preferred (002) orientation with c-axis perpendicular to the substrate. It was found that crystallinity of the films decreases with increasing RF sputtering power. The lowest electrical resistivity of the order of $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ was obtained and strongly affected by the preparation conditions, especially the RF power and the Zn content in the target. The transparency of the films deposited from these targets shows the average transmission within the visible range being 90%. Moreover, the Zn content in the target can cause an increase in transmission, but also a reduction in the conductivity of the films. In this research, at Zn content of 1 wt% embedded into ZnO(Al) target, the deposited films yield low resistivity and high transparency which is suitable for transparent conductive thin films.

Department.....Physics..... Student's signature..... *Montri Aiempnanakit*.....
 Field of study.....Physics..... Advisor's signature..... *Kajorn yod Yoodee*.....
 Academic year.....2004..... Co-advisor's signature..... *S. Chatraporn*.....

Acknowledgements

I would like to express my sincere gratitude to my thesis advisors, Assistant Professor Dr. Kajornyod Yoodee and Dr. Sojiphong Chatraphorn for their supervision, suggestion and discussion throughout the course of this thesis.

I wish to express my special thanks to Dr. Chanwit Chityuttakan and Miss Panita Chinvetkitvanich for technical assistance and helpful discussions on the sputtering system, sample preparation, help in the machine shop, guidance and ideas during this work and their encouragement during the period of my course of this thesis. I would like to thank to Dr. Suparek Aukkaravittayapun (MTEC Researcher) for assistance of the thin films thickness measurement. I also thank to Mr. Kittipong Tantisantisom who has worked hard together and for assistance during the work.

I especially would like to thank the thesis committee, Associate Professor Dr. Prapaipan Chantikul, Assistant Professor Kiranant Ratanathammapan and Dr. Somchai Kiatgamolchai for their reading and comments on this thesis.

I would like to acknowledge the financial support from the Department of Physics, Silpakorn University for the scholarship for my study. I also would like to acknowledge the Department of Physics and Graduate School, Chulalongkorn University for financial support of my research.

Many thanks to my friends especially Piti Panichayunon, Porntip Sakolkool, Kittiyaporn Singsumphan, Charnwit Ruangchalermwong, Pakorn Preechaburana and Suppaluck Amloy for their encouragement. I also wish to thank Satapana Onla for guidance and always support me.

Finally, I wish to express my gratitude to my parents, my sisters and my brothers for their encouragement and every thing they support me.

Table of Contents

	Page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgements.....	vi
Table of Contents.....	vii
List of Tables.....	x
List of Figures.....	xi
Chapter 1 Introduction.....	1
Chapter 2 Theoretical Background.....	4
2.1 Properties of Zinc Oxide Thin Films.....	4
2.2 Intrinsic Donor and Extrinsic Donor.....	5
2.3 Preparation Method of ZnO Thin Films.....	7
2.4 Principles of Sputtering.....	9
2.4.1 Ion-Surface Interactions.....	9
2.4.2 Mechanism of Sputtering.....	10
2.4.3 Glow Discharges and Plasma.....	11
2.4.4 Collision Processes.....	12
2.5 RF Magnetron Sputtering.....	15
2.5.1 Electron Motion in Parallel Electric and Magnetic Fields.....	16
2.5.2 Electron Motion in Perpendicular Electric and Magnetic Fields.....	18
2.6 Thin Film Formation.....	18

	Page
Chapter 3 Analytical Methods of Thin Films.....	21
3.1 Electrical Properties.....	21
3.1.1 Resistivity.....	21
3.1.2 The Van der Pauw Method.....	23
3.1.3 The Hall Effect Measurement.....	26
3.1.4 Hall Mobility.....	28
3.2 Optical Analysis.....	29
3.2.1 Optical Method for Measuring Film Thickness.....	29
3.2.2 Optical Absorption.....	32
3.2.3 Transmission.....	35
3.3 Structural Analysis.....	36
3.3.1 X-Ray Diffraction (XRD).....	36
3.3.2 Crystallite Size.....	37
Chapter 4 Experimental Procedure.....	38
4.1 Synthesis of ZnO(Al) Targets.....	38
4.1.1 ZnO(Al) Target.....	38
4.1.2 Embedded-Zn ZnO(Al) Target.....	40
4.2 Substrate Preparation.....	41
4.3 Fabrication of ZnO(Al) Thin Films.....	41
4.4 Characterization of ZnO(Al) Thin Films.....	43
4.4.1 Optical Characterization.....	43
4.4.2 Electrical Characterization.....	49
4.4.3 Structural Characterization.....	52

	Page
Chapter 5 Results and Discussions.....	54
5.1 Deposition Rates of ZnO(Al) Thin Films.....	54
5.2 Structural Properties.....	56
5.3 Electrical Properties.....	63
5.4 Optical Properties.....	70
5.5 Figure of Merit.....	75
Chapter 6 Conclusions.....	78
References.....	80
Vitae.....	84



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

List of Tables

Table		Page
Table 2.1	Properties of wurtzite ZnO.....	5
Table 2.2	Compilation of electrical parameters of ZnO films prepared by magnetron sputtering.....	8
Table 4.1	The properties of ZnO(Al) targets.....	40
Table 4.2	The sputtering parameters of deposition for ZnO(Al) films by RF magnetron sputtering.....	43
Table 4.3	Configurations for electrical resistivity measurement.....	51
Table 4.4	Configurations for Hall mobility measurement without applied magnetic field through the sample.....	51
Table 4.5	Configurations for Hall mobility measurement with forward magnetic field, $+\vec{B}$	51
Table 4.6	Configurations for Hall mobility measurement with reverse magnetic field, $-\vec{B}$	52
Table 4.7	Type of semiconductor (n-type or p-type) by comparing the voltage...52	
Table 4.8	Diffraction angles (2θ) of ZnO powder.....	53

List of Figures

Figure		Page
Figure 2.1	Unit cell of ZnO crystal. Small circles are zinc atoms and large circles represent oxygen atoms.....	4
Figure 2.2	Structure of ZnO compound showing intrinsic defects and extrinsic dopants.....	6
Figure 2.3	Interactions of ions with surface.....	9
Figure 2.4	Sputtering—the atomic billiards game.....	10
Figure 2.5	Schematics of simplified sputtering: (a) DC, (b) RF.....	11
Figure 2.6	The voltage of electrodes vs. current density of DC glow discharge.....	12
Figure 2.7	The effect of \vec{E} and \vec{B} on electron motion. (a) Linear electron trajectory when $\vec{E} // \vec{B}$ ($\theta = 0$); (b) Helical orbit of constant pitch when $\vec{B} \neq 0, \vec{E} = 0, (\theta \neq 0)$; (c) Helical orbit of variable pitch when $\vec{E} // \vec{B}$ ($\theta \neq 0$).....	17
Figure 2.8	Applied fields and electron motion in the plasma magnetron.....	18
Figure 2.9	Formation of thin films.....	19
Figure 3.1	Current conduction in a uniformly doped semiconductor bar with length L , and cross-sectional area A	21
Figure 3.2	A flat arbitrary shaped sample with four small contacts 0, 1, 2 and 3 on the periphery.....	23
Figure 3.3	Correction factor, f as a function of resistance ratio.....	25
Figure 3.4	The samples with four small contacts 0, 1, 2 and 3 on the symmetry lines.....	26

Figure	Page
Figure 3.5	Basic setup to measure carrier concentration using the Hall effect.....26
Figure 3.6	Interference caused by light traveling different paths through a film....30
Figure 3.7	Two maxima or minima of the oscillatory transmission curve.....32
Figure 3.8	Optical absorption for (a) $h\nu > E_g$, (b) $h\nu = E_g$ and (c) $h\nu < E_g$33
Figure 3.9	Optical absorption: (a) Semiconductor under illumination, (b) Exponential decay of light intensity.....34
Figure 3.10	Diffraction of X-rays by crystals.....36
Figure 4.1	The temperature profile during sintering of ZnO(Al) target.....39
Figure 4.2	(a) ZnO(Al) target, (b) Embedded-Zn ZnO(Al) target. Black spots represent Zn metals.....40
Figure 4.3	The schematic diagram of RF magnetron sputtering system.....42
Figure 4.4	Schematic diagram of spectrometer.....44
Figure 4.5	Schematic of optical transmission measurement.....46
Figure 4.6	Transmission spectra of ZnO thin films.....46
Figure 4.7	Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ for ZnO films.....48
Figure 4.8	Schematic set-up of Hall measurement system.....49
Figure 4.9	The Hall measurement using the Van der Pauw method, (a) each contact was label with number 0 to 3, (b) Hall mobility measurement with applied magnetic field in the forward direction, (c) Hall mobility measurement with applied magnetic field in the reverse direction.....50

Figure	Page
Figure 5.1 Deposition rates of the films in each target as a function of the argon gas pressure at the RF power of 100 W.....	55
Figure 5.2 Deposition rates of the films in each target as a function of the RF power at the argon gas pressure of 8.0×10^{-3} mbar.....	55
Figure 5.3 The X-ray diffraction (XRD) patterns of the ZnO(Al) films deposited at different argon gas pressures for the RF power of 100 W, (a) a rough scan with a step scan of 0.1° and a step time of 0.6 s, (b) a fine scan with a step scan of 0.015° and a step time of 3 s.....	57
Figure 5.4 Full width at half maximum (<i>FWHM</i>) of XRD (002) peaks and the grain size for ZnO(Al) films deposited at various argon gas pressures for the RF power of 100 W.....	58
Figure 5.5 The X-ray diffraction (XRD) patterns of the ZnO(Al) films deposited at different RF powers for the argon gas pressure of 8.0×10^{-3} mbar, (a) a rough scan with a step scan of 0.1° and a step time of 0.6 s, (b) a fine scan with a step scan of 0.015° and a step time of 3 s.....	60
Figure 5.6 Full width at half maximum (<i>FWHM</i>) of XRD (002) peaks and the grain size of the ZnO(Al) films deposited at various RF powers for the argon gas pressure of 8.0×10^{-3} mbar.....	61

Figure	Page
Figure 5.7 The X-ray diffraction (XRD) patterns of the ZnO(Al) films deposited from different targets for the argon gas pressure of 8.0×10^{-3} mbar and the RF power of 100 W, (a) a rough scan with a step scan of 0.1° and a step time of 0.6 s, (b) a fine scan with a step scan of 0.015° and a step time of 3 s.....	62
Figure 5.8 Full width at half maximum (<i>FWHM</i>) of XRD (002) peaks and the grain size of ZnO(Al) films deposited from different targets for the argon gas pressure of 8.0×10^{-3} mbar and the RF power of 100 W.....	63
Figure 5.9 (a) Configuration of planar sputtering, (b) Three zones of the films on the SLG substrate.....	64
Figure 5.10 Dependence of resistivity (a), carrier concentration (b), and Hall mobility (c) of ZnO(Al) thin films on the RF power at argon gas pressure of 8.0×10^{-3} mbar.....	66
Figure 5.11 Dependence of resistivity (a), carrier concentration (b), and Hall mobility (c) of ZnO(Al) thin films on Zn content. The films were deposited at various RF powers and the argon gas pressure of 8.0×10^{-3} mbar.....	67
Figure 5.12 A model showing a cross section of ZnO(Al) target and an embedded-Zn ZnO(Al) target.....	68
Figure 5.13 Transmission spectra of the films as a function of RF power at the argon gas pressure of 8.0×10^{-3} mbar.....	71

Figure	Page
Figure 5.14 Transmission spectra of the films as a function of Zn content (wt%) at the argon gas pressure of 8.0×10^{-3} mbar and the RF power of 100 W.....	71
Figure 5.15 Averaged values of absorption coefficient of the films as a function of Zn content at the argon gas pressure of 8.0×10^{-3} mbar and the RF power of 100 W.....	72
Figure 5.16 Plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ for ZnO(Al) films grown at the argon gas pressure of 8.0×10^{-3} mbar, and various RF powers using the target with Zn content of 6 wt%.....	74
Figure 5.17 Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ for ZnO(Al) films grown at the argon gas pressure of 8.0×10^{-3} mbar, the RF power of 100 W and various the Zn contents.....	74
Figure 5.18 Variation of the figure of merit with the different ZnO(Al) targets.....	76

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย