

การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางซึ่งค่ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยแคลเซียม



นายกิตติพงษ์ ตันตีสันติสม

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6798-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF GALLIUM-DOPED ZINC  
OXIDE THIN FILMS



Mr. Kittipong Tantisantison

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 974-17-6798-6


Thesis Title Preparation and characterization of gallium-doped zinc oxide thin films  
By Mr. Kittipong Tantisantisom  
Field of Study Physics  
Thesis Advisor Sojiphong Chatraphorn, Ph.D.  
Thesis Co-advisor Assistant Professor Kajornyod Yoodee, Ph.D.


---


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

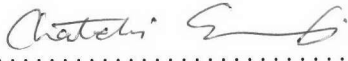
  
..... Dean of the Faculty of Science  
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

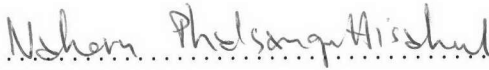
#### THESIS COMMITTEE

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

  
..... Thesis Advisor  
(Sojiphong Chatraphorn, Ph.D.)

  
..... Thesis Co-advisor  
(Assistant Professor Kajornyod Yoodee, Ph.D.)

  
..... Member  
( Chatchai Srinitiwatwong, Ph.D.)

  
..... Member  
( Nakorn Phaisangittisakul, Ph.D.)

กิตติพงษ์ ตันตีสันติสม : การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยแกเลียม. (PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF GALLIUM-DOPED ZINC OXIDE THIN FILMS) อ. ที่ปรึกษา : อาจารย์ ดร. โสจิพงศ์ นัตราภรณ์, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขจรยศ อยู่ดี, จำนวนหน้า 83 หน้า. ISBN 974-17-6798-6.

ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกเลียมซึ่งโปร่งใสและนำไฟฟ้า ถูกเตรียมบนวัสดุรองรับที่เป็นกระจกโดยวิธีการอาร์เอฟแมกนิตรอนสปีดเตอริง ที่ปริมาณแกเลียมออกไซด์และเงื่อนไขในการสปีดเตอริงต่าง ๆ กัน โดยซิงค์ออกไซด์เจือด้วยแกเลียมออกไซด์ปริมาณ 2, 3, 4 และ 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักถูกเตรียมเป็นเป้า ทำการเตรียมฟิล์มที่กำลงไฟฟ้าในช่วง 50 วัตต์ถึง 125 วัตต์ โดยที่กำลงไฟฟ้า 100 วัตต์ จะทำการเปลี่ยนความดันของแก๊สอาร์กอนอยู่ในช่วงแคบระหว่าง  $6.0 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์ถึง  $1.0 \times 10^{-2}$  มิลลิบาร์ ผลของแกเลียมที่เจือเข้าไปและเงื่อนไขในการสปีดเตอริงต่อสมบัติทางโครงสร้าง ทางไฟฟ้าและทางแสงของฟิล์มถูกวิเคราะห์โดยใช้การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ การวัดปรากฏการณ์ฮอลล์และการวัดการส่งผ่านทางแสงในช่วง UV/VIS/NIR ตามลำดับ พบว่าฟิล์มมีความสมบูรณ์ของโครงสร้างและสภาพต้านทานไฟฟ้าลดลงเมื่อกำลงไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นที่ปริมาณแกเลียมออกไซด์และความดันของแก๊สอาร์กอนที่พิจารณาค่าหนึ่ง พร้อมทั้งสภาพยอมเคลื่อนที่ได้และความหนาแน่นพาหะมีค่ามากขึ้นเนื่องจากการเพิ่มของความบกพร่องที่เป็นผู้ให้ เมื่อเปลี่ยนแปลงค่าความดันของแก๊สอาร์กอนพบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าไม่แตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด ความหนาแน่นพาหะและการดูดกลืนแสงของพาหะอิสระในช่วงความยาวคลื่นสูง ๆ มีค่าเพิ่มมากขึ้นเนื่องด้วยปริมาณการเจือแกเลียมที่เพิ่มขึ้น ด้วยเหตุนี้สภาพต้านทานไฟฟ้าและสมบัติการส่งผ่านแสงมีค่าลดลงขณะที่ช่องว่างแถบพลังงานมีค่ากว้างขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณแกเลียมออกไซด์มากขึ้นที่เงื่อนไขในการสปีดเตอริงเดียวกัน

ภาควิชาฟิสิกส์  
สาขาวิชาฟิสิกส์  
ปีการศึกษา 2547

ลายมือชื่อนิสิต..... กิตติพงษ์ ตันตีสันติสม.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... S. Chotopon.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... ขจรยศ อยู่ดี.....

## 4572222423 : MAJOR PHYSICS

KEY WORDS: GZO / RF MAGNETRON SPUTTERING / CRYSTALLINITY / RESISTIVITY / OPTICAL TRANSMISSION

KITTIPONG TANTISANTISOM : PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF GALLIUM-DOPED ZINC OXIDE THIN FILMS. THESIS ADVISOR : SOJIPHONG CHATRAPHORN, PH.D., THESIS CO-ADVISOR : ASST. PROF. KAJORN YOD YOODER, PH.D., 83 pp. ISBN 974-17-6798-6.

Transparent conductive Ga-doped ZnO (GZO) thin films have been deposited on soda-lime glass substrates by RF magnetron sputtering at various Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents and sputtering conditions. Sintered ZnO with various Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents of 2, 3, 4 and 6 wt% were prepared as targets. The RF power was varied from 50 W to 125 W. At the RF power of 100 W, the Ar pressure was also varied in a narrow range from  $6.0 \times 10^{-3}$  mbar to  $1.0 \times 10^{-2}$  mbar. The effects of Ga doping and sputtering conditions on the structural, electrical and optical properties were investigated by X-ray diffraction, Hall measurement and optical transmission in the UV/VIS/NIR range, respectively. It was found that the films become poor crystallinity and their electrical resistivity decrease with increasing RF power for a given Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content and Ar pressure. Both mobility and carrier concentration increase due to the increase of donor defects. When Ar pressure was varied, the resistivity differs insignificantly. The carrier concentration and free carrier absorption in the long wavelength increase with more Ga doping. Consequently, the resistivity and optical transmission decrease while the energy gap widens with increasing Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content at the same sputtering condition.

Department Physics

Student's signature *Kittipong Tantisantisom*

Field of study Physics

Advisor's signature *S. Chatraphorn*

Academic year 2004

Co-advisor's signature *Kajornyod Yooder*

## Acknowledgements

I would like to express my sincere gratitude and appreciation to my thesis advisors, Dr. Sojiphong Chatraphorn and Assistant Professor Dr. Kajornyod Yoodee for their supervision, kindness suggestion and advice throughout the course of this thesis. I am also grateful to Associate Professor Dr. Prapaipan Chantikul, Dr. Chatchai Srinitiwara Wong and Dr. Nakorn Phaisangittisakul for serving as a chairman and committee, respectively. All of whom have made valuable comments and have been helpful in the production of this thesis.

I especially would like to thank to Dr. Chanwit Chityuttakan and Miss Panita Chinvetkitvanich for their technical assistance of the thin films preparation by sputtering technique and characterization for their properties, and helpful discussion during the period of my graduate studies. I also thank to Mr. Montri Aiempnanakit who has worked hard together and contributed courteous assistance during the work.

I would like to acknowledge the financial support from the Development and Promotion for Science and Technology Talents Project (DPST) for the scholarship for my study. I also would like to acknowledge the Department of Physics, Chulalongkorn University for the teaching assistantship.

Many thanks to my friends and colleagues, whose names are not mentioned here, who have helped me in various ways.

Finally, a deep affectionate gratitude is acknowledged to my family, especially to my mother, for love, understanding and encouragement throughout the entire study.

# Table of Contents

Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgements.....	vi
List of Tables.....	x
List of Figures.....	xi
<b>1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretical Background.....</b>	<b>4</b>
2.1 Zinc Oxide Thin Films . . . . .	4
2.1.1 Zinc Oxide Properties . . . . .	4
2.1.2 Defects and Dopants in Zinc Oxide Structure . . . . .	6
2.1.3 Ga-Doped Zinc Oxide (GZO) Thin Films . . . . .	8
2.2 Principles of Sputtering . . . . .	8
2.2.1 Plasma Glow Discharge . . . . .	9
2.2.2 Collision Processes . . . . .	11
2.3 Sputtering Processes . . . . .	13
2.3.1 Ion-Surface Interactions . . . . .	13
2.3.2 RF Sputtering . . . . .	15
2.3.3 Magnetron Sputtering . . . . .	16
2.4 Thin Films Deposition by RF Magnetron Sputtering . . . . .	18

2.4.1	The System of RF Magnetron Sputtering . . . . .	18
2.4.2	The Mechanisms of Sputtering . . . . .	19
2.4.3	Sputtering of Compound Materials . . . . .	19
2.4.4	Thin Film Formation . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Theoretical Analysis of Thin Film Properties.....</b>	<b>23</b>
3.1	Electrical Properties . . . . .	23
3.1.1	Hall Effect . . . . .	25
3.1.2	Van der Pauw Technique . . . . .	27
3.2	Optical Properties . . . . .	29
3.2.1	Optical Technique for Measuring Film Thickness . . . . .	29
3.2.2	Optical Absorption Properties . . . . .	32
3.2.3	Determination for Absorption Coefficient . . . . .	33
3.3	Structural Properties . . . . .	34
3.3.1	X-ray Diffraction (XRD) . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Experimental Procedures .....</b>	<b>36</b>
4.1	Fabrication of Ga-doped ZnO Target . . . . .	36
4.2	Substrate Preparation . . . . .	37
4.3	Preparation of Ga-doped ZnO Thin Films . . . . .	38
4.4	Characterization of Ga-doped ZnO Thin Films . . . . .	40
4.4.1	Optical Characterization . . . . .	40
4.4.2	Electrical Characterization . . . . .	46
4.4.3	Structural Characterization . . . . .	49



<b>5 Results and Discussions</b> .....	<b>52</b>
5.1 Deposition Rate of the GZO Thin Films . . . . .	52
5.2 Structural Properties . . . . .	54
5.3 Electrical Properties . . . . .	60
5.4 Optical Properties . . . . .	69
<b>6 Conclusions</b> .....	<b>75</b>
References.....	78
Vitae.....	83



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# List of Tables

2.1	Properties of the ZnO material . . . . .	5
4.1	Deposition parameters for GZO thin films. . . . .	39
4.2	Configuration of electrical resistivity measurement by the following applied current . . . . .	48
4.3	Configuration of Hall mobility measurement by following applied current . . . . .	48
5.1	The electrical properties of GZO 4 wt% thin film, prepared at the RF power of 125 W and $8.0 \times 10^{-3}$ mbar, before and after annealing in air atmosphere at 400°C for 2 hrs . . . . .	68

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# List of Figures

2.1	Wurtzite structure of ZnO. . . . .	5
2.2	Two-dimensional representation of the ZnO lattice showing (1) an oxygen vacancy, (2) a zinc interstitial atom and (3) a substitutional gallium dopant . . . . .	7
2.3	Schematic of simplified DC sputtering system . . . . .	10
2.4	The relationship between the current density and voltage of DC glow discharge system . . . . .	10
2.5	Schematic depiction of the binary collision . . . . .	12
2.6	Depiction of energetic particle bombardment effects on a solid surface	14
2.7	Schematic of simplified RF sputtering system . . . . .	14
2.8	Effect of parallel magnetic field $\vec{B}$ and electric field $\vec{E}$ on electron motion . . . . .	17
2.9	Applied fields and electron motion in the planar magnetron . . . . .	17
2.10	Schematic of RF magnetron sputtering system . . . . .	19
2.11	The dependence of $MO^+/(M^++MO^+)$ on the bond energy M-O . .	20
2.12	Formation of a thin film . . . . .	22
3.1	Configuration for 4-point probe method for determination of thin film resistivity . . . . .	24
3.2	Configuration for Hall effect measurement on rectangular-shaped sample that is n-type semiconductor . . . . .	24
3.3	Van der Pauw measurement for irregularly-shaped and uniform thickness film . . . . .	27

3.4	Correction factor, $f$ , as a function of resistance ratio . . . . .	28
3.5	Interference in light beam transmitted from a thin film is due to a combination of beams 1 and beam 2 . . . . .	30
3.6	Optical transmission spectrum of the GZO film as a function of wavelength and the result shows the oscillations due to interference in thin film . . . . .	31
3.7	Transmission and Reflection of the film . . . . .	33
3.8	Diffraction of X-ray from parallel planes in the crystal followed by Bragg law . . . . .	35
4.1	Temperature profile of the furnace preparing GZO target . . . . .	37
4.2	Schematic drawing of RF magnetron sputtering system . . . . .	38
4.3	Schematic of optical system . . . . .	41
4.4	Schematic drawing of optical transmission measurement . . . . .	43
4.5	Optical transmission of the GZO film as a function of wavelength . . . . .	43
4.6	Optical absorption coefficient of GZO thin film as a function of photon energy . . . . .	45
4.7	Plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs. photon energy for GZO thin film . . . . .	46
4.8	The electrical measurement using the four point probe method . . . . .	47
4.9	XRD patterns of GZO thin films deposited at different dopings and sputtering conditions . . . . .	50
4.10	The flow chart of experimental procedure . . . . .	51
5.1	Dependence of the deposition rate on the sputtering RF power for the GZO thin films . . . . .	53
5.2	Dependence of the deposition rate on the sputtering Ar pressure for the GZO thin films . . . . .	53

5.3	X-ray diffraction patterns for GZO thin films with different thicknesses deposited at RF power of 100 W and $P_{Ar} = 8.0 \times 10^{-3}$ mbar by using the target with $Ga_2O_3$ content of 6 wt% . . . . .	55
5.4	XRD patterns for GZO thin films prepared at RF power of 50 and 125 W using the the target with $Ga_2O_3$ content of 2, 3 and 6 wt% ((a) - (e)) at Ar pressure of $8.0 \times 10^{-3}$ mbar . . . . .	56
5.5	XRD patterns for GZO thin films at the same thickness prepared at RF power of 50 and 100 W using the the target with $Ga_2O_3$ content of 6 wt% at Ar pressure of $8.0 \times 10^{-3}$ mbar . . . . .	57
5.6	XRD patterns for GZO thin films deposited with various sputtering parameters before and after annealing in air atmosphere at 200°C and 400°C for 2 hrs . . . . .	59
5.7	Three zones of deposited thin films according to radius of the substrate rotation . . . . .	61
5.8	Resistivity of each zone of the GZO films versus the RF power at $P_{Ar} = 8.0 \times 10^{-3}$ mbar . . . . .	62
5.9	Resistivity of each zone of the GZO films prepared at different RF power and $P_{Ar} = 8.0 \times 10^{-3}$ mbar as a function of $Ga_2O_3$ content in the target . . . . .	62
5.10	Dependence of resistivity (a), mobility (b) and carrier concentration (c) of GZO films on $Ga_2O_3$ content in the target. The films were deposited at the RF power of 50 – 125 W and $P_{Ar} = 8.0 \times 10^{-3}$ mbar . . . . .	63
5.11	Dependence of electrical properties of GZO films prepared at the RF power of 100 W and $P_{Ar} = 8.0 \times 10^{-3}$ mbar on $Ga_2O_3$ content in the target . . . . .	66
5.12	Dependence of resistivity (a), mobility (b) and carrier concentration (c) of GZO films on $Ga_2O_3$ content in the target. The films were deposited at different Ar pressure and the RF power of 100 W . . . . .	67

- 5.13 The optical transmission of GZO films prepared using the target with various  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  contents at different RF power and  $P_{\text{Ar}} = 8.0 \times 10^{-3}$  mbar . . . . . 70
- 5.14 The optical transmission of GZO films at different thicknesses prepared using the target with  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  content of 6 wt%, the RF power of 100 W and  $P_{\text{Ar}} = 8.0 \times 10^{-3}$  mbar . . . . . 72
- 5.15 The optical transmission of different  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  contents in GZO films deposited at the RF power of 100 W and  $P_{\text{Ar}} = 8.0 \times 10^{-3}$  mbar . . . . . 72
- 5.16 Plots of  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  for GZO thin films prepared at the RF power of 100 W and Ar pressure of  $8.0 \times 10^{-3}$  mbar . . . . . 73
- 5.17 Plots of  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  for GZO thin films prepared using the target with  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  content of 3 wt% at Ar pressure of  $8.0 \times 10^{-3}$  mbar . . . . . 73

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย