#### ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ผลการวัดฮอลล์ที่อุณหภูมิต่างๆ

Т	R <sub>H</sub>	ρ	$\mu_{\rm H}$	n
18	0.113	2.04×10 <sup>-2</sup>	5.52	5.56×10 <sup>19</sup>
33	0.113	2.00×10 <sup>-2</sup>	5.63	5.56×10 <sup>19</sup>
50	0.103	1.83×10 <sup>-2</sup>	5.64	6.06×10 <sup>19</sup>
86	0.103	1.82×10 <sup>-2</sup>	5.66	6.06×10 <sup>19</sup>
300	0.0506	1.69×10 <sup>-2</sup>	3	$1.23 \times 10^{20}$
340	0.02	9.24×10 <sup>-03</sup>	2.16	3.13×10 <sup>20</sup>
380	0.009	5.98×10 <sup>-03</sup>	1.51	6.94×10 <sup>20</sup>
420	0.004	$4.08 \times 10^{-03}$	0.981	$1.56 \times 10^{21}$

**ตาราง ก1** ค่าที่คำนวณได้จากการวัดฮอลล์ที่อุณหภูมิต่างๆ

ยกตัวอย่างการคำนวณหาค่าต่างๆ จากการวัดฮอลล์ที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ก่ากงที่ที่ใช้ในการกำนวณมีค่าคังต่อไปนี้

 $t = 3 \times 10^4$  A° B = 6000 G i = 1 mA ก่ากวามต่างศักย์ฮอลล์มีค่าเท่ากับ

 $V_{H} = -0.0105 mV$ 

้ กำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์จากสมการดังต่อไปนี้

$$R_{H} = \frac{V_{H}(mV)t(A^{\circ})}{i(mA)B(G)} \qquad cm^{3}/C$$

$$R_{H} = \frac{-0.0105(mV) \times 3 \times 10^{4}(A^{\circ})}{1(mA) \times 6 \times 10^{3}(G)} \qquad cm^{3}/C$$

$$= -0.0506 \qquad cm^{3}/C$$

จากค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์คำนวณหาความหนาแน่นพาหะและค่าโมบิลิตี้ดังต่อไปนี้



ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงผลดังตารางที่ ก1

ลือสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียอใหม่ Copyright © by Chiang Mai University All rights reserved

#### ภาคผนวก ข

## เทคนิคการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยกล้อง TEM

อิเล็กตรอนดิฟแฟรกชันที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยกล้อง TEM เกิดจากคลื่นอิเล็กตรอนที่ ผ่านช่องว่างของอะตอม หรือความยาวแลตทิซ, d-spacing ทำให้เกิดจุดมืดจุดสว่างบนฟิล์มหรือฉาก รองรับ หรือเป็นสมบัติที่เรียกว่าอนุภาคมีสมบัติเป็นคลื่น ยกตัวอย่างแสดงดังรูปที่ ข1



ร**ูปที่ ข1** แสดงแบบจำลองกลื่นอิเล็กตรอนที่ยิงผ่านเกรตติงแล้วเกิดการแสรกสอดที่ฉาก

จากรูปจะเห็นว่าเกิดจุดมืดจุดสว่างขึ้นบนฟิล์ม ซึ่งในทฤษฎีการแสรกสอดของแสงแล้ว จะ ได้ว่าระยะห่างระหว่างจุดสว่าง, S จะแปรผกผันกับก่า d-spacing ของผลึก ดังนั้นเมื่อเรารู้ก่า ระยะห่างระหว่างจุดซึ่งสามารถวัดได้จากฟิล์ม เราก็กำนวณกลับไปหาก่า d-spacing ได้ โดยที่

d-spacing = ค่าคงที่กล้อง/ระยะห่างระหว่างจุค

โดยก่ากงที่ที่ใช้กับกล้อง TEM มีก่าตามตาราง ข1 ซึ่งก่ากงที่นั้นจะขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างวัตถุ และฉากที่รับภาพ ยกตัวอย่างในงานวิจัยนี้ใช้ก่า 100 cm จะได้ก่ากงที่เท่ากับ 24.9630 mm. A เป็น ต้น

## ตาราง ข1 ค่าคงที่กล้อง TEM

L (cm)	Lλ (mm. Å )		
40 919191	10.2442		
60	15.5430		
80 80	20.2530		
100	24.9630		
120	29.6730		

ในความเป็นจริงแล้ว ภาพที่เกิดบนฟิล์มจะมาจาก d-spacing ใน 3 มิติ ดังนั้นในการ วิเคราะห์หาโครงสร้างจากอิเล็กตรอนดิฟแฟรกชัน จึงมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. กำหนดเวกเตอร์ **R**<sub>1</sub>, **R**<sub>2</sub>, **R**<sub>3</sub> และ **R**<sub>4</sub> รอบจุดกลางของอิเล็กตรอนดิฟแฟรกชัน แสดงดัง รูปที่ ข2



2. วัคระยะห่างระหว่างจุด จะได้ขนาดของเวกเตอร์  $\mathbf{R}_1$ ,  $\mathbf{R}_2$ ,  $\mathbf{R}_3$  และ  $\mathbf{R}_4$  ในหน่วยมิลลิเมตร แล้วคำนวณหาค่า d-spacing จากค่าคงที่กล้อง TEM จะได้

# ตารางที่ ข2 แสดงผลการคำนวณค่า d-spacing

เวกเตอร์	ระยะห่าง (mm)	d-spacing (Å)		
R	8.85	2.8207		
$\mathbf{R}_2$	8.88	2.8111		
R <sub>3</sub>	8.90	2.8048		
R <sub>4</sub>	15.34	1.6273		

3. จากค่า d-spacing ที่ได้ นำไปเปรียบเทียบกับตาราง JPCDS เพื่อหาระนาบที่เป็นไปได้ ของ R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> และ R<sub>4</sub> ตามตารางที่ ข3

ตารางที่ ข3 แสดงตาราง JPCDS ของสารซิงค์ออกไซด์ (36-1451)

					70		
ZnO		d Á	Int	hkl	dÅ	Int	hk
Zinc Oxide	$\square$	Ľ.			5		
Sys. Hexagonal		2.814	57	100	1.0159	4	114
$a = b = 3.24982 \text{ \AA}$		2.603	44	002	0.9846	2	212
$c = 5.20661 \text{ \AA}$		2.4759	100	101	0.9766	5	10
		1.9111	23	102	0.9556	1	20
		1.6247	32	110	0.9381	3	30
		1.4771	29	103	0.9069	8	21
		1.4072	4	200	0.8826	4	30
		1.3782	23	112	0.8677	1	00
		1.3583	11	201	0.8370	3	20
		1.3017	2	004	0.8293	ver	10
		1.2380	4	202	0.8237	2	21
		1.1816	1	104	0.8125	3	22
		1.0931	7	203			
		1.0638	3	210			
		1.0423	6	211			
		1	1		1	4	

เมื่อได้ระนาบที่เป็นไปได้ของแต่ละเวกเตอร์จากตาราง ข3 แล้ว ให้กระจายระนาบที่
 เป็นไปได้ทั้งหมดในแต่ละเวกเตอร์ ซึ่งจะได้ตามตาราง ข4

ตาราง ข4 ระนาบที่เป็นไปได้ทั้งหมดในแต่ละเวกเตอร์

	0	91210	9
เวกเตอร์	d- spacing	ระนาบจากตาราง ข3 (hkl)	ระนาบอื่นๆ ที่เป็นไปได้ (hkil)
R <sub>1</sub>	2.8207	(100)	(10-10), (01-10), (-1010), (0-110), (1-100), ແລະ (-1100)
R <sub>2</sub>	2.8111	(100)	(10-10), (01-10), (-1010), (0-110), (1-100), ແລະ (-1100)
R <sub>3</sub>	2.8048	(100)	(10-10), (01-10), (-1010), (0-110), (1-100), ແລະ (-1100)
R <sub>4</sub>	1.6273	(110)	(11-20), (-1-120), (2-1-10), (-2110), (-12-10), ແລະ (1-210)

# เมื่อได้ระนาบที่เป็นไปได้ทั้งหมดในแต่ละเวกเตอร์แล้วหาความสัมพันธ์ของเวกเตอร์ ทั้งหมด พิจารณาจากรูปที่ ข2 จะได้ความสัมพันธ์

 $\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_3$ 

 $-\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_4$ 

เมื่อพิจารณาตามตาราง ข4 แล้วจะได้ R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, และ R<sub>4</sub> คือ 10-10, 0-110, 1-100 และ -1-120 ตามลำดับ ซึ่งจะเป็นจริงตามสมการความสัมพันธ์ ดังนั้นเมื่อนำกลับไปแทนในรูป อิเล็กตรอนดิฟแฟรกชันแล้วจะได้ ดังรูปที่ ข3



รูปที่ ข3 แสดงระนาบที่เกิดขึ้นจากอิเล็กตรอนดิฟแฟรกชัน

 เมื่อได้ระนาบในแต่ละเวกเตอร์แล้ว นำไปตรวจสอบความถูกต้อง โดยการวัดมุม ระหว่างเวกเตอร์ R<sub>1</sub>^R<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>^R, และ R<sub>1</sub>^R<sub>4</sub> แล้วนำไปเทียบกับผลการคำนวณ ถ้าความผิดน้อยกว่า
 2 องศา ถือว่า ผลการวิเคราะห์ถูกต้อง ซึ่งผลจากการคำนวณมุมระหว่าง R<sub>1</sub>^R<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>^R<sub>3</sub> และ R<sub>1</sub>^R<sub>4</sub>
 ได้เท่ากับ 120, 60 และ 150 ตามลำดับ และมีค่าเท่ากับผลการวัดจากฟิล์ม ดังนั้นสรุปได้ว่าผลการ
 วิเคราะห์ถูกต้อง

 นำภาพถ่าย TEM มาเทียบกับผลอิเล็กตรอนดิฟแฟรกชันเพื่อหาทิศการ โตของผลึก โดย ใช้โปรแกรมวิเคราะห์การ โตของผลึก โดยการป้อนข้อมูลเวกเตอร์ และมุม ซึ่งจะได้ทิศการ โตของ ผลึกเป็น [1120]

âðânຣົ້ນກາວົກອາລັອເອີຍວໃກມ່ Copyright © by Chiang Mai University All rights reserved

112

#### ภาคผนวก ค

#### ผลงานทางวิชาการ

การประชุมวิชาการระดับนานาชาติ KMITL International Conference on Science and Applied Science 2006 จัดโดยคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ระหว่างวันที่ 8-10 มีนาคม 2549 ณ โรงแรมสวิส โฮเต็ล เลอ คองคอร์ด กรุงเทพฯ ซึ่งมีรายละเอียด แสดงดังต่อไปนี้



âðânົຣົມหາວົກຍາລັຍເຮີຍວໃหມ່ Copyright <sup>©</sup> by Chiang Mai University All rights reserved

#### **ELECTRICAL PROPERTIES OF AI-DOPED ZnO** NANOSTRUCTURES PREPARED BY RF SPUTTERING

Ekasiddh Wongrat, Supab Choopun\*, Pongsri Mangkorntong, and Nikorn Mangkorntong

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200 Thailand

#### ABSTRACT

Al-doped ZnO nanostructures with 1% Al by mole were synthesized by RF magnetron sputtering. The growth conditions such as power, argon pressure and time were optimized in order to obtain the nanostructures. From FE-SEM results, ZnO:Al nanostructures on the front side of copper substrate exhibited a pine-like structure with diameter ranging from 30-100 nm but ZnO:Al nanostructures on the back side of copper substrate exhibited a wire-like structure with diameter ranging from 10-100 nm. The resistivity of ZnO:Al nanostructure is in the order of  $10^{-2}$   $\Omega$  cm at 300 K which is lower than that of undoped ZnO thin film. From Hall measurement, ZnO:Al exhibited an n-type semiconductor with the carrier concentration of about  $1 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> and Hall mobility of 3 cm<sup>2</sup>/Vs at room temperature. The behavior of temperature dependence on carrier concentration and Hall mobility of ZnO:Al nanostructure could be explained by ionization energy of donor impurities and lattice scattering, respectively. The obtained electrical information would be useful for further applications of ZnO:Al nanostructure.

KEYWORDS: ZnO, Al-doped ZnO, RF sputtering, nanostructures, Hall measurement

#### 1. INTRODUCTION

The impurity doping is a key technology in semiconducting technology. It can be done by introducing controlled amounts of impurity dopants into semiconductor. The practical use of impurity doping has been mainly used to change the electrical properties of the semiconductors. The doping with impurity for producing p-type and n-type is a great importance in modern electronic applications because of the majority devices are based on the p-n junctions such as bipolar transistor, thyristor, MOSFET (metal oxide semiconductor fieldeffect transistor) and light emitting diodes.

Al-doped ZnO (ZnO:Al) is a n-type semiconductor that has attracted much attention due to low resistivity, high carrier concentration, non toxicity, low cost, and high stability against hydrogen plasma [2]. ZnO:Al has been widely used as transparent conducting oxide (TCO) to fabricate transparent electrodes for solar cells, flat panel display devices [3] and light-emitting diodes [4].

Recently, nanostructure is one of a focal topic in research community. The nanostructures are interested due to some distinct properties from bulk or thin film such as high surface-to-volume ratio. The nanostructures can be synthesized by many techniques such as chemical vapor deposition (CVD) [5], pulsed laser deposition (PLD) [6], thermal evaporation, heated at different temperature [7] and sputtering technique [8].

The synthesis of doped ZnO nanostructures have been reported, for example, S.M. Zhou and X.H. Zhang have synthesized single-crystal Sc-doped ZnO nanowires by using (Sc + Zn) powders that were quickly heated to 850°C under 50 sccm oxygen gas flow at a

E-mail:supab@science.cmu.ac.th

<sup>\*</sup>Corresponding author. Tel:053-943375 Fax:053-357511

pressure of about  $10^{-2}$  torr for 1 hour and cooled at room temperature. The obtained nanowires have a diameter of about 40 nm [9]. G. Shen and J.H.cho have synthesized sulfur-doped ZnO nanowires by a very simple chemical solution-conversion process at room temperature. They have obtained the nanowires of 80 nm in diameters and 2 – 10 µm in length [10]. A. Rahm and G.W. Yang were successfully synthesized two-dimensional ZnO:Al nanosheets by carbothermal evaporation. The nanostruntures of ZnO:Al have the thickness of the vertically aligned ZnO:Al nanograss-blade of 20 – 80 nm and their height of 5 – 15 µm [11].

Also, we have recently synthesized ZnO nanobelts on copper substrate by radio frequency magnetron sputtering. In this work, Al-doped ZnO nanostructures were synthesized by radio frequency magnetron sputtering on copper and quartz substrate. Electrical properties of this structure were investigated via Hall measurement for resistivity, carrier concentration and Hall mobility.

#### 2. MATERIALS AND METHODS

Al-doped ZnO nanostructures were synthesized on copper and quartz substrates by radio frequency magnetron sputtering using a ZnO target with 1 % Al by mole with the growth conditions similar to our previous report [8]. The morphology of the nanostructures was characterized by field emission scanning electron microscope (FE–SEM) and electrical properties were studied via Hall measurement for resistivity, carrier concentration and Hall mobility. The Hall measurement was performed on the nanostructures sputtered on quartz substrate using van der Pauw method at magnetic field of 0.6 T and at temperature from 18 K to 420 K.

#### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

The colour of as-deposited ZnO:Al products on both copper and quartz substrate is white indicating some nanostructures. A typical FE-SEM images of ZnO:Al nanostructures on the front side of copper substrate were shown in Figure 1 (a) and (b) with magnification of 2500 and 10000, respectively. A pine-like structure with a diameter ranging from 30-100 nm has been observed. Also, it can be clearly seen that a tip of the nanostructure is sharp.

However, ZnO:Al nanostructures on the back side of copper substrate exhibited different morphology as shown in FE-SEM images of Figure 2 (a) and (b) with magnification of 2500 and 10000, respectively. A wire-like structure with a diameter ranging from 10-100 nm has been observed. The reason for different structure at front side and back side of copper substrate is may be due to the difference of zinc oxide vapor pressure at front side and back side but the detailed study is an on-going research.



Figure 1 FE-SEM images of ZnO:Al nanostructures on the front side of copper substrate at magnification of (a) 2500 and (b) 10000

ลือสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียอใหม่ Copyright © by Chiang Mai University All rights reserved



Figure 2 FE-SEM images of ZnO:Al nanostructures on the back side of copper substrate at magnification of (a) 2500 and (b) 10000

The temperature dependence on resistivity of ZnO:Al nanostructure from electrical measurement was shown in Figure 3. The resistivity of ZnO:Al nanostructure is in the order of  $10^{-2} \Omega$ .cm at 300 K comparing with undoped ZnO thin film of 1  $\Omega$ .cm. The resistivity increases as the temperature decreases which is a common behavior of a general semiconductor [1].



nanostructure from Hall measurement

The temperature dependences on carrier concentration and Hall mobility of ZnO:Al nanostructure from Hall measurement were shown in Figure 4. A sign of a carrier concentration is negative indicating the carrier is electron and confirming ZnO:Al is an n-type semiconductor. At low temperature, the carrier concentration is almost constant because the thermal energy is not sufficient to ionize all donor impurities in the crystal [1]. The electron concentration is less than the donor concentration because some electrons are frozen at donor level. This region is called extrinsic region. At higher temperature, the carrier concentration increases exponentially because the thermal energy can ionize electron from donor level to conduction band as the common relation of  $\exp(-E_g/2k_BT)$ . Moreover, the carrier concentration at room temperature is about  $1 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>.

The value of Hall mobility increases as temperature decreases and almost constant at low temperature. This is mainly due to lattice scattering mechanisms [1]. The lattice scattering results from thermal vibrations of lattice atoms at the temperature above absolute zero. At low temperature, the lattice weakly vibrates, hence, the mobility is almost temperature independence. At higher temperature, the lattice vibration is very strong leading to a strong lattice scattering and Hall mobility decreases as temperature increases.

#### 4. CONCLUSIONS

We have successfully synthesized Al–doped ZnO nanostructures by radio frequency magnetron sputtering on copper and quartz substrate. From FE-SEM results, ZnO:Al nanostructures on the front side of copper substrate exhibited a pine-like structure with diameter ranging from 30-100 nm but ZnO:Al nanostructures on the back side of copper substrate exhibited a wire-like structure with diameter ranging from 10-100 nm. The resistivity of ZnO:Al nanostructure is in the order of  $10^{-2} \Omega$ .cm at 300 K which is lower than that of undoped ZnO thin film. From Hall measurement, ZnO:Al exhibited an n-type semiconductor with the carrier concentration of about  $1 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> and Hall mobility of 3 cm<sup>2</sup>/Vs at room temperature. The behavior of temperature dependences on carrier concentration and Hall mobility of ZnO:Al nanostructure could be explained by ionization energy of donor impurities and lattice scattering, respectively. The obtained electrical information would be useful for further applications of ZnO:Al nanostructure.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENTS

This work is supported by the Commission of Higher Education and Thailand Research Fund (TRF). Ekasiddh Wongrat would like to acknowledge a financial support via Co-operative Research Network (CRN) scholarship.

#### REFERENCES

- [1] Sze, S.M., **1981**. *Physics of Semiconductor Devices*. 2 nd Edition. New York, John Wiley&sons, Inc.
- [2] Oh, B.Y., Jeong, M.C., Lee, W. and Myoung, J.M., **2005**. Properties of transparent conductive ZnO:Al films prepared by co-sputtering, *J. Cryst. Growth*, 274, 453-457.
- [3] Zhou, Y., Kelly, P.J., Postill, A., Abu-Zeid, O. and Alnajjar, A.A., **2004**. The characteristics of aluminium-doped zinc oxide films prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets, *Thin Solid Films*, 447-448, 33-39.
- [4] Lee, H.W., Lau, S.P., Wang, Y.G., Tse, K.Y., Hng, H.H. and Tay, B.K., **2004**. Structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by filterd cathodic vacuum arc technique, *J. Cryst. Growth*, *268*, 596-601.
- [5] Hirate, T., Sasaki, S., Li, W., Miyashita, H., Kimpara, T. and Satoh, T., **2005**. Effects of laser-ablated impurity on aligned ZnO nanorods grown by chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 487, 35-39.
- [6] Choopun, S., Tabata, H. and Kawai, T., **2005**. Self-assembly ZnO nanorods by pulsed laser deposition under argon atmosphere, *J. Cryst. Growth*, 274, 167-172.
- [7] Yao, B.D., Chan, Y.F. and Wang, N., **2002**. Formation of ZnO nanostructures by simple way of thermal evaporation, *Appl. Phys. Lett.*, *81*, 757-759.
- [8] Choopun, S., Hongsith, N., Tanunchai, S., Chairuangsri, T., Mangkorntong P., and Mangkorntong N., **2005**. Single-crystalline ZnO nanobelts by rf sputtering, *J. Cryst.*, *Growth*, 282, 365-369.
- [9] Zhou, S.M., Zhang, X.H., Meng, X.M., Fan, X., Wu, S.K. and Lee, S.T., 2005. Preparation and photoluminescence of Sc-doped ZnO nanowires, *Physica E*, 25, 587-591.
- [10] Shen, G., Cho, J.H., Jung, S.I. and Lee, C.J., 2005. Synthesis and characterization of Sdoped ZnO nanowires produced by a simple solution-conversion process, *Chem. Phys. Lett.*, 401, 529-533.
- [11] Rahm, A., Yang, G.W., Lorenz, M., Nobis, T., Lenzner, J., Wagner, G. and Grundmann, M., 2005. Two-dimensional ZnO:Al nanosheets and nanowalls obtained by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- assisted carbothermal evaporation, *Thin Solid Films*, 486, 191-194.

# ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ Copyright © by Chiang Mai University All rights reserved

### ประวัติผู้เขียน

นายเอกสิทธิ์ วงศ์ราษฎร์

วัน เดือน ปี เกิด

สื่อ

28 มกราคม 2523

ประวัติการศึกษา

สำเร็จการศึกษามัธยมศึกษาตอนต้น โรงเรียนหย่วนวิทยา อ. เชียงคำ จ. พะเยา ปีการศึกษา 2539 สำเร็จการศึกษามัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนเมธิวุฒิกร อ. เมือง จ. ลำพูน ปีการศึกษา 2542 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ปีการศึกษา 2546

2/02/35

ทุนการศึกษา

ใด้รับทุนโครงการพัฒนาอาจารย์สาขาขาดแคลน ตั้งแต่ปีการศึกษา 2547 จนสำเร็จการศึกษา

ລິບສິກລິ້ມหາວົກຍາລັຍເຮີຍວໃหມ່ Copyright © by Chiang Mai University All rights reserved