

Sintered ZnO:Al Sputtering Target for Transparent Conducting Film Preparation

Khomkrit POONAUDOM, Pong SONGPONGS, Chanwit CHITYUTTAKAN,

Kajornyod YOODEE and Somphong CHATRAPHORN

Semiconductor Physics Research Laboratory (SPRL), Department of Physics,

Faculty of Science, Chulalongkorn University

Abstract

Sintered Zinc Oxide (ZnO) sputtering targets with various Aluminum Oxide powder to provide Aluminum-doped Zinc Oxide (ZnO:Al) has been developed. Sputtered ZnO thin films fabricated from the targets have a low electrical resistivity of 10^{-2} - 10^{-4} Ω -cm and have high optical transmittance of > 90 % in visible region. The target prepared by this method can be custom made to desired doping concentration and is much cheaper than commercially available target.

การเตรียมเป้าสเปคเตอร์เพื่อเตรียมฟิล์มใสนำไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์

**คมกฤษณ์ ปูนอุดม, พงษ์ ทรงพงษ์, ชาญวิทย์ จิตยุทธการ, ขจรยศ อยู่ดี, สมพงศ์ ฉัตรารณณ์
ห้องปฏิบัติการฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย**

บทคัดย่อ

ได้ทำการเตรียมเป้าซิงค์ออกไซด์สำหรับการสเปคเตอร์โดยการอัดเป็กแล้วเผา โดยมีส่วนผสมของผงอลูมิเนียมออกไซด์ในสัดส่วนต่าง ๆ กัน ฟิล์มบางที่ได้จากเป้าที่เตรียมขึ้นมีสภาพความต้านทานต่ำในช่วง 10^{-2} - 10^{-4} Ω -cm และแสงสามารถส่องผ่านได้มากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ในช่วงที่ตามองเห็นได้ เป้าที่เตรียมได้นี้มีราคาถูกกว่าเป้าสำเร็จรูปที่สั่งซื้อจากต่างประเทศมาก และสามารถปรับสัดส่วนของสารเจือได้ตามความต้องการ

คำนำ

ปัจจุบันพลังงานไฟฟ้าในประเทศส่วนหนึ่งอาศัยแหล่งเชื้อเพลิงจากถ่านหินและน้ำมัน ซึ่งก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม ในขณะที่ปริมาณการใช้พลังงานไฟฟ้าภายในประเทศมีแนวโน้มสูงขึ้น ทางเลือกหนึ่งที่เป็นไปได้สูงต่อความต้องการพลังงานไฟฟ้าในอนาคตคือ เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cells) โดยสิ่งประดิษฐ์นี้ทำหน้าที่แปลงรูปจากพลังงานแสงอาทิตย์ไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งนอกจากจะเป็นแหล่งพลังงานที่ได้เปล่าและยั่งยืนแล้ว ยังเป็นแหล่งพลังงานที่สะอาดไม่ก่อมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมด้วยเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง (Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO(Al)/Ni(Al) heterojunction solar cells) จัดเป็นกลุ่มเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูง 17% [1,2,3] และถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่องตลอดระยะเวลา 10 ปีที่ผ่านมาในหลายประเทศ เช่น สหรัฐอเมริกา ญี่ปุ่น สวีเดน และไทย

ส่วนประกอบหนึ่งที่สำคัญของเซลล์แสงอาทิตย์คือ ชั้นหน้าต่างรับแสง(window layers) ซึ่งมีลักษณะเป็นฟิล์มโปร่งใสและนำไฟฟ้า (Transparent Conducting Films) ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าที่โปร่งใส ซิงค์ออกไซด์ (ZnO: Zinc Oxide) เป็นสารประกอบที่สามารถเตรียมเป็นฟิล์มโปร่งใสและนำไฟฟ้าได้ โดยสามารถเตรียมได้หลายวิธีเช่น Spray Pyrolysis, Metal Organic Chemical Vapour Deposition, Atomic Layer Epitaxy และ Sputtering เป็นต้น

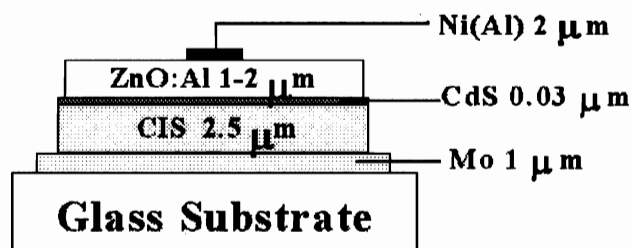
ในการวิจัยนี้เลือกการเตรียมฟิล์มโดยวิธีอาร์-เอฟสปัตเตอร์ริง (rf-sputtering) เพราะเป็นวิธีที่ง่าย ไม่ก่อให้เกิด

เกิดมลพิษในการเตรียม และยังสามารถขยายผลทางเทคนิคจากระดับงานวิจัยสู่ภาคอุตสาหกรรมได้ ฟิล์มที่เตรียมได้จะมีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำอยู่ในระดับ 10^{-2} - 10^{-4} Ω -cm ให้สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงสูงกว่า 90% ในช่วงความยาวคลื่นแสง 400-800 นาโนเมตร [4]

การทดลอง

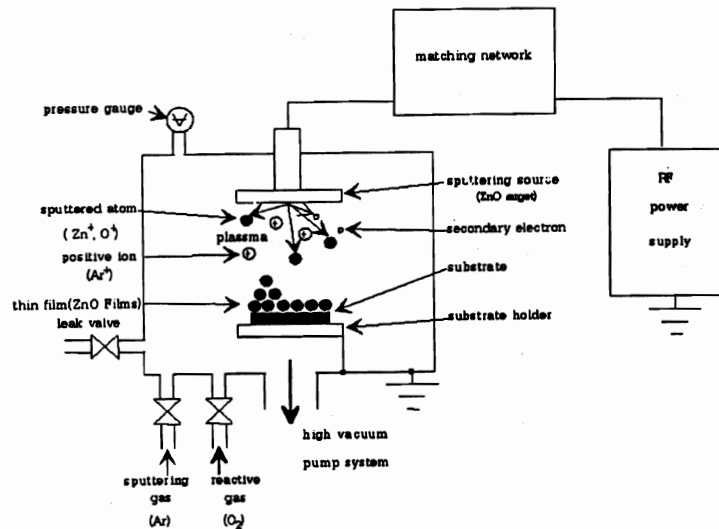
การเตรียมเป้าซิงค์ออกไซด์

เตรียมจากผงซิงค์ออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์ 99.999% และความละเอียด 200 เมช เจือด้วยผงอลูมิเนียมออกไซด์ความบริสุทธิ์ 99.99% ตามสัดส่วนโดยมวลของส่วนผสมตั้งแต่ 1,2,3,4,5 เปอร์เซ็นต์ ผสมรวมกันในโม่จนมีการกระจายของอลูมิเนียมออกไซด์ทั่วถึงกันแล้ว สเปรย์น้ำดีไอออนไนซ์ (deionized water) จนได้ส่วนผสมขึ้นพอเหมาะและสม่ำเสมอ เทใส่ลงในชุดเบ้าอัดซึ่งทำจากเหล็กเคลือบแข็งและอัดเข้าด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก เพิ่มความดันขึ้นช้า ๆ เพื่อไล่เฉพาะน้ำออกจากเบ้าอัดจนถึงความดันประมาณ 7 ตัน ต่อตารางนิ้ว แล้วจึงนำเป้าที่อัดได้ออกจากเบ้าอัด และวางผึ่งในอากาศอีกประมาณ 24 ชั่วโมงก่อนนำไปเผา โดยนำเป้าซิงค์ออกไซด์ที่อัดแล้วไปวางบนแผ่นกระเบื้องเซรามิกส์ อลูมินัมออกไซด์ในเตาเผาโซลโคเนียวอนอน และควบคุมการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้อง ถึง 1100 องศาเซลเซียส ภายในเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นจึงปิดเตาปล่อยให้อุณหภูมิลดลงสู่อุณหภูมิห้อง เป้าซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากเผาจะถูกนำไปขัดผิวให้เรียบ และพร้อมติดตั้งในระบบสปัตเตอร์ริงต่อไป



รูปที่ 1 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO(Al)/Ni(Al)

Sintered ZnO:Al Sputtering Target.



รูปที่ 2 หลักการเคลือบฟิล์มโดยวิธีอาร์เอฟสปีตเตอร์ริง

การสปีตเตอร์เคลือบฟิล์ม

การเคลือบฟิล์มกระทำบนสไลด์กระจกขนาด $1.2 \times 2.5 \text{ cm}^2$ โดยใช้ระบบสปีตเตอร์ของ Balzer รุ่น BAE 250 จัดวางให้แผ่นกระจกทำมุมต่างๆกับระนาบของเป้า คือ 0, 45 และ 90 องศา การเตรียมฟิล์มเตรียมที่ความดันแก๊สอาร์กอนบริสุทธิ์ $8 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ กำลังไฟฟ้าอาร์เอฟ 75 watt ระยะห่างระหว่างวัสดุรองรับกับเป้า 6.5 cm

การวิเคราะห์ฟิล์มที่ได้

ฟิล์มที่ได้จะได้รับการวิเคราะห์ทั้งสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงโดยใช้ระบบวัดสภาพความต้านทานไฟฟ้าและสภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ควบคุมโดยไมโครคอมพิวเตอร์ [5] โดยวิธีของวานเดอเพาว (van de Pauw) [6] ส่วนสมบัติเชิงแสงวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ Shimadzu UV-1601PC ซึ่งจะวัดการส่องผ่านแสงและการดูดกลืนแสงของฟิล์มตั้งแต่ความยาวคลื่น 300 ถึง 1100 นาโนเมตร

ผลการทดลอง

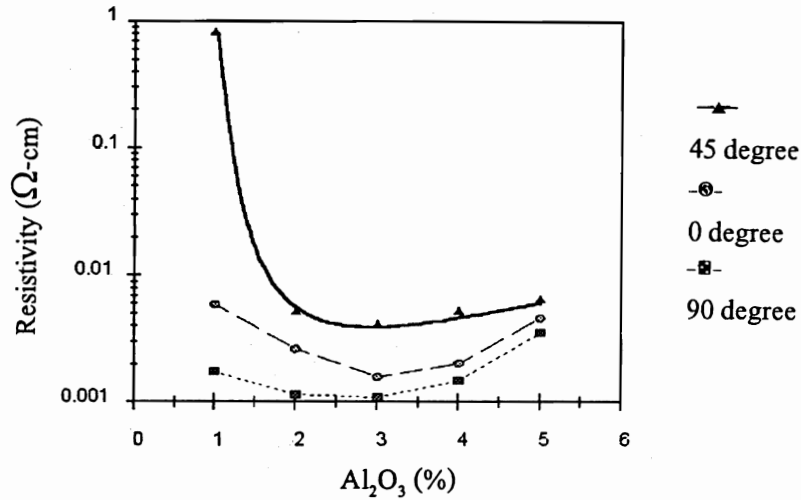
ฟิล์มที่เตรียมจากเป้าที่มีสัดส่วนโดยมวล 2-3 เปอร์เซ็นต์เป็นช่วงสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำ ดังจะเห็นได้ในรูปที่ 3 การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม เกิดจาก

การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิออกไซด์สัดส่วนของอุณหภูมิออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ Al^{3+} แทนที่ตำแหน่งของ Zn^{2+} ในผลึกเพิ่มมากขึ้น เป็นการเพิ่มความหนาแน่นพาหะภายในฟิล์ม ดังจะเห็นได้ในรูปที่ 4 สภาพต้านทานไฟฟ้าจะลดลงถึงค่าหนึ่งแล้วจะเพิ่มขึ้นเกิดจากการลดลงของสภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ ดังแสดงในรูปที่ 5 สภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์จะถูกจำกัดโดยการกระเจิงจากขอบเขตของเกรน (grain boundary scattering) และปริมาณสารเจือ (ionized impurity) ดังจะเห็นได้จากการลดลงของสภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ที่เกิดขึ้นจากการเพิ่มขึ้นของ Al^{3+} การเพิ่มขึ้นของ Al^{3+} ภายในฟิล์มจะทำให้เกิดกลไกการกระเจิงมากขึ้นเป็นผลมาจากการจัดวางที่ไม่เป็นระเบียบในโครงสร้างผลึกของฟิล์ม

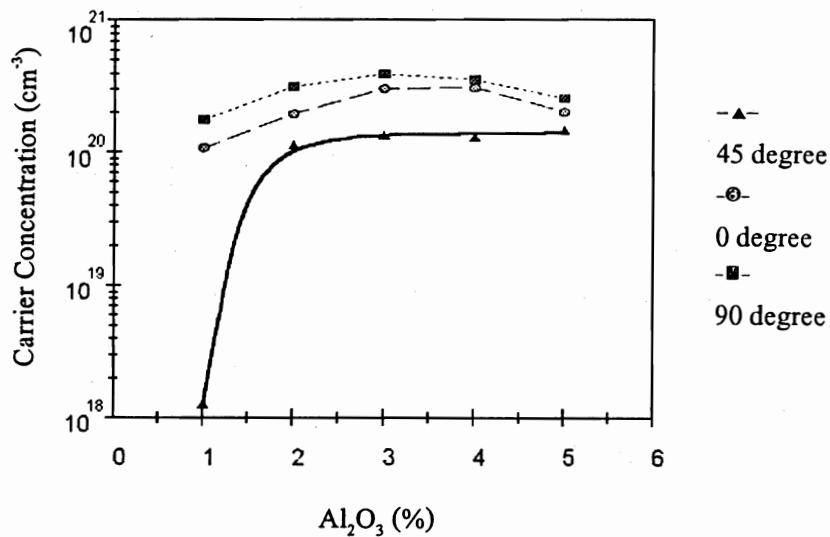
การวัดสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงกระทำโดยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์แบบลำแสงคู่ ในรูปที่ 6 จะเห็นว่าฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ทุกตัวจะมีสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงสูงประมาณ 90 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงความยาวคลื่น 400-1000 นาโนเมตร รีฟแทรกสอดที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นคลื่นรูปไซน์บนกราฟเกิดจากความหนาของฟิล์ม ส่วนบริเวณที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด คือบริเวณที่มีสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงต่ำ ที่สุดจะสัมพันธ์กับช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.5-3.7 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยปกติ

ฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่ไม่มีสารเจือ จะมีช่องว่างแถบพลังงาน สัมพันธ์กับ bulk ประมาณ 3.3 อิเล็กตรอนโวลท์ (สอดคล้องกับความยาวคลื่นแสงประมาณ 375 nm.) การเลื่อนขึ้นของช่องว่างแถบพลังงานจะสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นพาหะที่เพิ่มมากขึ้น เรียกปรากฏการณ์เลื่อนขึ้นของช่อง

ว่างแถบพลังงานนี้ว่า Moss-Burstein shift เป็นผลจากการที่อิเล็กตรอนครอบครองสถานะในบริเวณตอนล่างของแถบนำงานเต็มทำให้อิเล็กตรอนอิสระจะต้องขึ้นครอบครองสถานะที่ว่างในระดับที่สูงกว่า

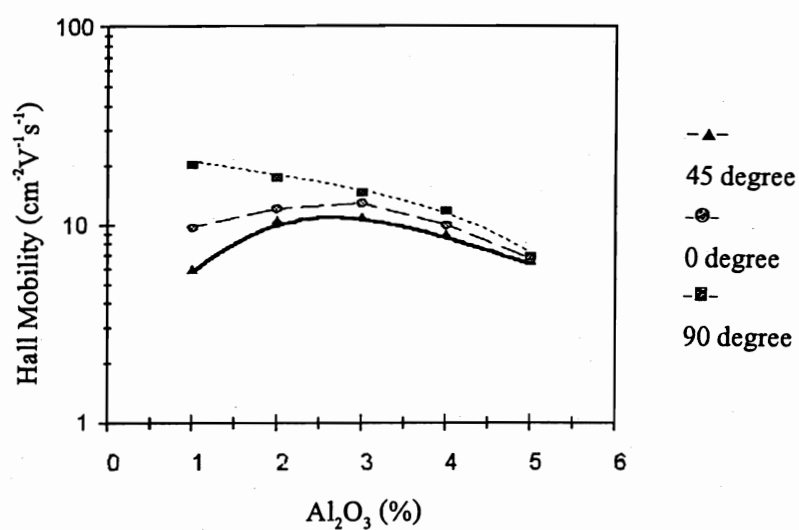


รูปที่ 3 สภาพต้านทานไฟฟ้าและสัดส่วนโดยมวลของอลูมิเนียมออกไซด์ของฟิล์มบาง ZnO กำลัง 75 watt ความดันแก๊สอาร์กอน 8x10⁻³mbar ระยะ 6.5 cm

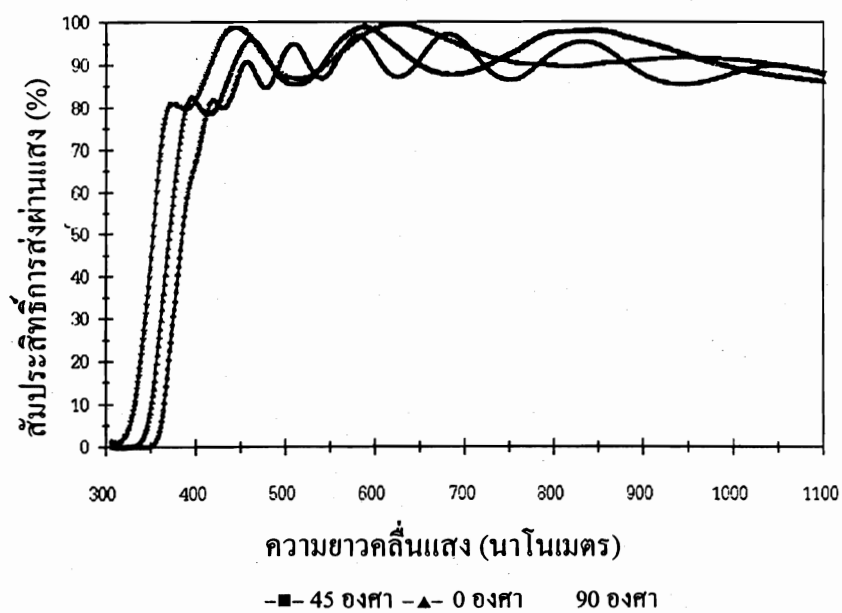


รูปที่ 4 ความหนาแน่นพาหะและสัดส่วนโดยมวลของอลูมิเนียมออกไซด์ ของฟิล์มบาง ZnO กำลัง 75 watt ความดันแก๊สอาร์กอน 8x10⁻³mbar ระยะ 6.5 cm

Sintered ZnO:Al Sputtering Target.



รูปที่ 5 สภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์และสัดส่วนโดยมวลของอลูมิเนียมออกไซด์ของฟิล์มบาง ZnO กำลัง 75 watt ความดันแก๊สอาร์กอน 8×10^{-3} mbar ระยะ 6.5 cm



รูปที่ 6 สัมประสิทธิ์การการส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง ZnO เติบโตที่ความดัน 8×10^{-3} mbar กำลัง 75 watt ระยะ 6.5 cm

สรุปผลการทดลอง

เป่าซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีอัดเปือกแล้วเผา สำหรับใช้ในระบบสปีดเตอริงเพื่อใช้เตรียมฟิล์มซิงค์-ออกไซด์ ด้วยวิธีอาร์เอฟสปีดเตอริง เป็นวิธีเตรียมเป่าที่มี ต้นทุนเพียงประมาณ 10% ของเป่าที่สั่งซื้อจากต่างประเทศ โดยสามารถเลือกสภาวะของระบบเตรียมฟิล์มจากเป่า ดังกล่าวให้ได้สภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำ $10^{-4}\Omega\text{-cm}$ และ สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงสูงกว่า 90% ในช่วง ความยาวคลื่น 400-1000 นาโนเมตร บนกระจกพื้นที่ ขนาด $1.2 \times 2.5 \text{ cm}^2$ ที่มุม 90 องศา ความดันแก๊สอาร์กอน $8 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ กำลังไฟฟ้าอาร์เอฟ 75 watt ระยะห่าง 6.5 cm จากผลข้างต้น แสดงให้เห็นว่าเป่าที่เตรียม โดยวิธี อัดเปือก แล้วเผา มีสมบัติใกล้เคียงกับเป่าที่สั่งซื้อจากต่าง ประเทศ และมีแนวโน้มที่จะพัฒนาไปสู่สายการผลิต จำนวนมากได้เพื่อใช้ในระดับอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ในประเทศ

เอกสารอ้างอิง

- Blood, P. and Orton, J.W. 1992. *The Electrical Characterization of Semiconductor : Majority Carrier and Electron States*. London: Academic Press : 13-92.
- Gabor, A.M., Tuttle, J.R., Contreras, M.A., Albin, D.S., Tennant, A., Hermann, A.M. and Noufi, R. 1994. *AIP Conference Proceedings 306, Proceeding of the 12 th NREL Photovoltaic Program Review Meeting*. New York; AIP : 59.
- Hedstrom, J., Ohlsen, H., Bodegard, M., Kylner, A., Stolt, L., Hariskos, D., Ruckh, M. and Schock, H.W. 1993. *Proceedings 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Louisville, KY. New York : IEEE : 364-371.
- Poonaudom, K. 1997. *Preparation of Zinc Oxide Transparent Conducting Films*. M.Sc. Thesis, Chulalongkorn University.
- Rockett A. and Birhmire, R.W. 1991. *J. Appl. phys.* **70** : 81.
- Wongmaneerod, S. 1995. *Computerized System for Measuring Resistivity and Hall Mobility*. M.Sc. Thesis, Chulalongkorn University.