

# ผลของความดันย่อยของออกซิเจนและอุณหภูมิการอบต่อสมบัติของฟิล์มทินออกไซด์

## Effects of Oxygen Partial Pressure and Annealing Temperature

### on the Properties of SnO<sub>2</sub> Films

ภัททิรา หอมหวล<sup>1\*</sup> จิราภรณ์ พงษ์โสภา<sup>2</sup> และ กัญจน์ชญา หงส์เลิศคงสกุล<sup>3</sup>

Pattira Homhuan<sup>1\*</sup>, Jiraporn Pongsopa<sup>2</sup> and Kanchaya Honglertkongsakul<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา

<sup>2</sup>หลักสูตรศึกษาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสวนดุสิต

<sup>3</sup>ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

<sup>1</sup>Department of Science, Faculty of Science and Technology, Phranakhon Si Ayutthaya Rajabhat University

<sup>2</sup>Physics education program, Faculty of Science and Technology, Suandusit University

<sup>3</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University

Received : 25 September 2016

Accepted : 13 June 2017

Published online : 11 July 2017

#### บทคัดย่อ

ฟิล์มทินออกไซด์เตรียมด้วยกระบวนการรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงกระแสตรงบนกระจกและซิลิกอนระนาบ (100) โดยใช้เป้าทินบริสุทธิ์ที่มีความดันย่อยของออกซิเจนแตกต่างกัน ผลของความดันย่อยของออกซิเจนต่อสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติเชิงแสง ลักษณะพื้นผิวถูกวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ สเปกโทรสโคปของแสงขาวและอินฟราเรด กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมตามลำดับ ผลแสดงการก่อเกิดของเฟสเตตระโกนอลของทินออกไซด์ การโปรงใสของฟิล์มโดยเฉลี่ยที่ 80% ในช่วงความยาวคลื่นแสงขาวถูกตรวจวัดและเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของแสงเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของออกซิเจนจากกระบวนการตกสะสมของฟิล์ม องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มเปลี่ยนแปลงเมื่อความดันย่อยของออกซิเจนเพิ่มขึ้น เมื่อนำฟิล์มไปอบที่ความดันบรรยากาศในอุณหภูมิแตกต่างกัน (400, 600 และ 800 องศาเซลเซียส) ในเวลา 1 ชั่วโมง โครงสร้างของฟิล์มเสถียรภายหลังจากการอบ องค์ประกอบทางเคมีเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยภายหลังจากการอบ ผลของเราแสดงว่าตัวอย่างหลังจากการอบที่ 600 องศาเซลเซียสมีค่าช่องว่างแถบพลังงานทางแสงสูงสุดและพลังงานยึดเหนี่ยว Urbach ต่ำสุด

**คำสำคัญ :** ทินออกไซด์ สปัตเตอริง ช่องว่างแถบพลังงาน

\*Corresponding author. Email: pattira\_h@hotmail.com

### Abstract

SnO<sub>2</sub> films with different oxygen partial pressures were prepared on glass and Si (100) substrates by d.c. reactive magnetron sputtering with pure Sn. The effects of oxygen partial pressure on the structural properties, optical properties and surface morphology were investigated by x-ray diffraction, energy dispersive x-ray (EDX), visible-near IR spectroscopy and atomic force microscopy, respectively. The results revealed formation of tetragonal tin oxide phase. Optical transparency of films with the average of 80% at visible wavelength was obtained and it was increased by increasing the oxygen content in deposition process. The elemental composition was changed with an increasing in the oxygen partial pressure. The films were treated with post-annealing under atmospheric pressure at various temperatures (400, 600 and 800 °C) for one hour period. The film structure was stable after annealing. The elemental composition was almost unchanged after post-annealing. Our results indicated that sample treated at 600 °C post-annealing temperature has the highest optical band gap and the lowest Urbach binding energy.

**Keywords :** SnO<sub>2</sub>, sputtering, energy gap

### บทนำ

สารกึ่งตัวนำออกไซด์เป็นวัสดุฉลาดที่มีโครงสร้างเฉพาะการบกพร่องในโครงสร้างผลึกและสารเจือปนโครงสร้างผลึกส่งผลต่อสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติเชิงแสง สมบัติทางไฟฟ้าสมบัติทางแม่เหล็กและองค์ประกอบทางเคมี สมบัติดังกล่าวส่งผลให้สารกึ่งตัวนำออกไซด์เป็นวัสดุที่มีการทำหน้าที่หลากหลาย ในจำนวนสารกึ่งตัวนำออกไซด์ทั้งหลายทินออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่มีช่องว่างแถบพลังงานตรง 3.6 อิเล็กตรอนโวลต์ ที่ 300 เคลวิน (Das *et al.*, 2006) เป็นฟิล์มที่มีสมบัติโดดเด่นทางฟิสิกส์และเคมีโดยทำให้เป็นที่น่าสนใจทางด้านงานวิจัยเชิงประยุกต์ มีความโปร่งใสสูงในกรณีที่เป็นสารประกอบบริสุทธิ์ ทिनออกไซด์แสดงสมบัติเป็นฉนวนแต่โดยทั่วไปไม่อยู่ในรูปสารประกอบบริสุทธิ์ ซึ่งประกอบด้วยการขาดออกซิเจนและการแทรกตัวของทินในโครงสร้างผลึก (Rivera *et al.*, 2014) ทินออกไซด์สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นเครื่องรับรู้แก๊ส (sensor) เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) (Ullah *et al.*, 2017) ทรานซิสเตอร์ (Bagherian & Zak, 2016) เลเซอร์ไดโอด (Bansal *et al.*, 2014) การเตรียมฟิล์มทินออกไซด์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น เลเซอร์พัลส์สะสม (Preib *et al.*, 2015) โซลเจล (Bagherian & Zak, 2016) สเป็คเตอริง (Oros *et al.*, 2016) สเปร์รี่โพรเซส (Abdelkrim *et al.*, 2016) การสร้างชั้นสารจากไอสารเคมี (Lu *et al.*, 2015) ซึ่งในขบวนการนี้ แมกนีตรอนสเป็คเตอริงดีกว่ากระบวนการอื่น ๆ ด้านอัตราการเคลือบของฟิล์มสูง พื้นที่ฟิล์มสม่ำเสมอและสามารถควบคุมองค์ประกอบทางเคมีได้ง่าย (Xu *et al.*, 2016) ในงานวิจัยนี้เราตั้งเป้าหมายในการเตรียมทินออกไซด์ที่อุณหภูมิห้องโดยมีการปรับเปลี่ยนความดันย่อยของออกซิเจนและพิจารณาผลการอบที่อุณหภูมิต่างๆที่ส่งผลต่อโครงสร้าง ลักษณะพื้นผิว องค์ประกอบทางเคมี พลังงานยึดเหนี่ยว การส่งผ่านแสง ช่องว่างแถบพลังงานและพลังงานยึดเหนี่ยว Urbach

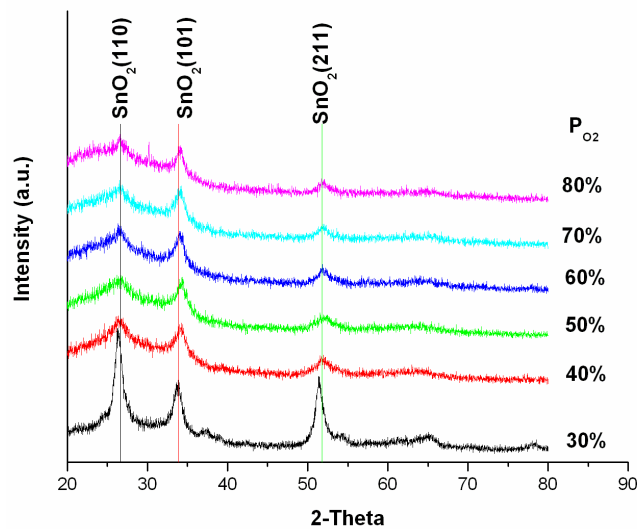
### วิธีดำเนินการวิจัย

ฟิล์มทินออกไซด์เคลือบบนกระจกและแผ่นซิลิกอนระนาบ(100)ด้วยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสเป็คเตอริง ก่อนการเคลือบฟิล์ม ระบบการเคลือบถูกทำให้เป็นสุญญากาศที่ความดันรวมของระบบเป็น  $5 \times 10^{-5}$  มิลลิบาร์ ความดันย่อยของออกซิเจนถูกควบคุมด้วยเครื่องควบคุมการไหลของแก๊ส ความดันย่อยของออกซิเจนเป็นสัดส่วนของความดัน

ออกซิเจน ( $P_{O_2}$ ) ต่อความดันรวมของอาร์กอนและออกซิเจน ( $P_{Ar} + P_{O_2}$ ) หรือ  $\frac{P_{O_2}}{P_{Ar} + P_{O_2}} \times 100\%$  โดยปรับเปลี่ยนอัตรา  
 การไหลของแก๊สที่เข้าสู่ระบบเพื่อให้ได้ความดันของแก๊สออกซิเจนที่ต้องการโดยความดันรวมของระบบมีค่าคงตัว  $5 \times 10^{-3}$   
 มิลลิบาร์ แก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สสปีดเตอริงและแก๊สออกซิเจนเป็นแก๊สทำปฏิกิริยาโดยสัดส่วนความดันย่อยของออกซิเจนมี  
 ค่า 30-80% โดยเป้าที่ใช้คือ ทินบริสุทธิ์ ก่อนการเคลือบเป้าถูกทำความสะอาดด้วยแก๊สสปีดเตอริง 10 นาที เพื่อกำจัดชั้น  
 ออกไซด์บนผิวของเป้าโดยที่กระแสไอออน กำลังการสปีดเตอริงและความดันรวมคงตัว กระแสไอออนที่ให้กับขั้วแคโทด  
 ขณะเคลือบชั้นงานคือ 0.1 แอมแปร์ การเคลือบฟิล์มบนกระจกและแผ่นซิลิกอนใช้เวลา 2 ชั่วโมงและฟิล์มทินออกไซด์ถูก  
 นำไปอบที่อุณหภูมิ 400 600 และ 800 °C ในอากาศใช้เวลา 1 ชั่วโมงเพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวโครงสร้างผลึกและสมบัติ  
 ทางแสง ในงานนี้การวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) รุ่น Bruker D8 ที่มีค่าความยาวคลื่น  
 0.1546 นาโนเมตร พลังงานยึดเหนี่ยวด้วยรังสีเอกซ์สเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) รุ่น  
 AXIS Ultra DLD องค์ประกอบทางเคมีด้วยการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDX) รุ่น JEOL JSM 5410LV สมบัติเชิงแสง  
 ด้วยสเปกโทรสโกปีรุ่น Agilent Cary 7000 ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) รุ่น SII Nano

**ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล**

ฟิล์มทินออกไซด์ถูกเคลือบลงบนกระจกที่อุณหภูมิห้องภายใต้ความดันย่อยออกซิเจนตั้งแต่ 30-80% ของความ  
 ความดัน สมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มแสดงดังภาพที่ 1



**ภาพที่ 1** การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างผลึกของทินออกไซด์บนกระจกเมื่อความดันย่อยของออกซิเจนแตกต่างกัน

ฟิล์มทินออกไซด์บนกระจกเป็นพหุผลึกที่มีโครงสร้างเตตระโกนอลที่มีระนาบ (110), (101) และ (211) การที่ยอด  
 (peak) เลื่อนไปทางขวาเมื่อเพิ่มความดันย่อยของออกซิเจนแสดงว่าระยะห่างระหว่างระนาบ (plane) ลดลงและลดความเค้น  
 แบบอัด (compressive stress) (Ling *et al.*, 2015) ค่าคงตัวแลตทิซ (lattice constant) สามารถหาได้จากสมการของ  
 แบริกส์ (Bragg's equation)

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{1}{c^2} \quad (2)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ ( $hkl$ ) คือ ระนาบของมิลเลอร์ (Miller plane) และ  $a$ ,  $c$  เป็นค่าคงตัวแลตทิซ ซึ่งแสดงรายละเอียดในตารางที่ 1 เมื่อความดันย่อยของออกซิเจนมากขึ้น ค่า  $c$  ลดลงจากค่า  $c$  มาตรฐานเนื่องจากฟิล์มถูกกระทำด้วยความเค้นแบบดึง (tensile stress) ในระนาบที่ขนานพื้นผิวของซับสเตรต (substrate) (Xu *et al.*, 2016) ตามมาตรฐานค่า  $a$  และ  $c$  มีค่า 4.73820 อังสตรอมและ 3.18710 อังสตรอมตามลำดับ

ขนาดของผลึกเฉลี่ยของฟิล์มทินออกไซด์สามารถคำนวณโดยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's formula)

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

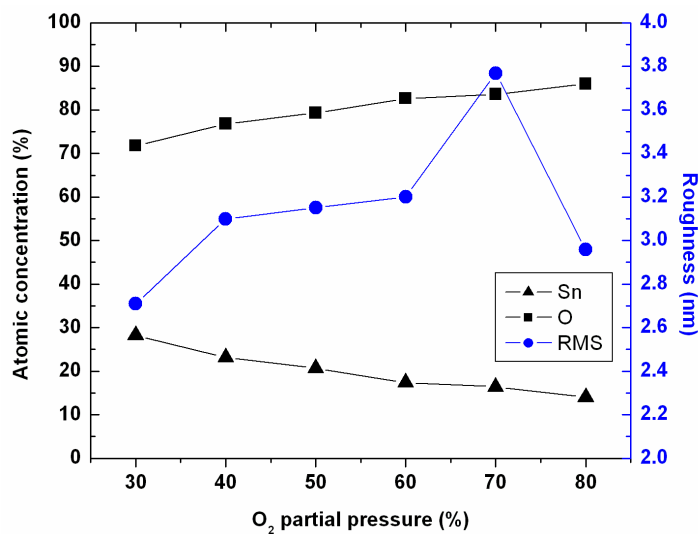
เมื่อ  $D$  คือ ขนาดของผลึกเฉลี่ย  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์  $\theta$  คือ มุมเลี้ยวเบนของแบรกก์  $\beta$  เป็นความกว้างของยอด  $\Delta$  ความสูงกึ่งกลาง (FWHM) การที่ขนาดผลึกลดลงเมื่อเพิ่มความดันย่อยของออกซิเจนเนื่องจากการแยกตัว (segregation) ของออกซิเจนในขอบเกรน (grain boundary) ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของขอบเกรนและลดขนาดของผลึก (Adamik *et al.*, 1994; Mallikarjuna *et al.*, 2011) อัตราส่วนของความดันย่อยของออกซิเจนมากกว่า 50% ขนาดผลึกมีค่ามากขึ้นจากไอออนของออกซิเจนยังคงเหลืออยู่ที่ขอบเกรน (Zhu *et al.*, 2014) ซึ่งสัมพันธ์กับองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่ออกซิเจนในฟิล์มมีค่ามากขึ้น

ตารางที่ 1 สมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มทินออกไซด์

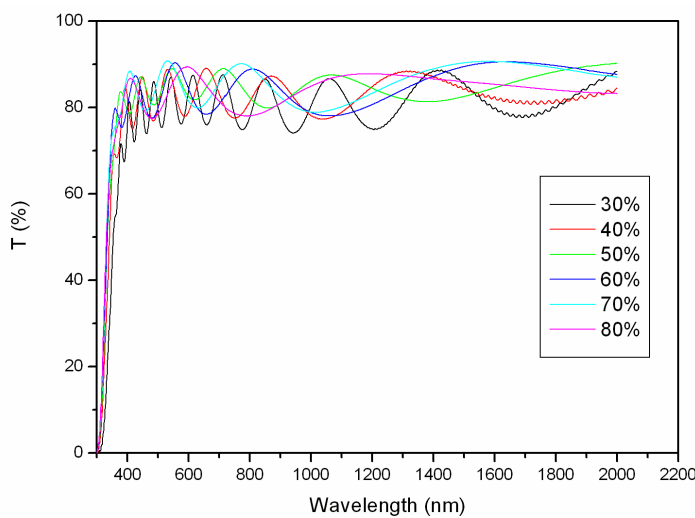
ความดันย่อยของออกซิเจน (%)	30	40	50	60	70	80
ขนาดของผลึกเฉลี่ย(nm)	9.5	7.4	6.7	8.1	8.2	13.5
a (อังสตรอม)	4.781	4.786	4.773	4.786	4.752	4.742
c (อังสตรอม)	3.206	3.171	3.162	3.159	3.131	3.161
ความหนา ( $\mu\text{m}$ )	64	53	63	51	53	58

องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มทินออกไซด์ที่ความดันย่อยของออกซิเจนเปลี่ยนแปลงตั้งแต่ 30-80% เมื่อความดันย่อยของออกซิเจนมากขึ้น องค์ประกอบทางเคมีของออกซิเจนในฟิล์มมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ในขณะที่องค์ประกอบทางเคมีของทินในฟิล์มมีแนวโน้มลดลงโดยออกซิเจนทำปฏิกิริยากับผิวของเป้าเกิดออกไซด์บนผิวเป้ามากขึ้น เมื่อไอออนพุ่งเข้าชนเป้าเกิดกระบวนการสับเตอริงทำให้ออกไซด์ของทินหลุดจากผิวของเป้าเพิ่มขึ้น ในขณะที่อะตอมของทินหลุดจากเป้าลดลง ลักษณะพื้นผิวมีความขรุขระเพิ่มขึ้นเมื่อความดันย่อยมากขึ้นเพราะอัตราที่ออกไซด์ของทินถูกสับเตอริงออกจากผิวเป้ามากกว่ากลุ่มอะตอมของทิน ขบวนการก่อเกิดฟิล์มที่ผิวซับสเตรตของกลุ่มอะตอมออกไซด์ไม่มีพลังงานและเวลาเพียงพอในการจัดเรียงตัวใหม่ที่พื้นผิวของซับสเตรตทำให้ฟิล์มมีความขรุขระเพิ่มขึ้นและมีค่าความขรุขระสูงสุด 3.8 nm ที่ความดันย่อยของออกซิเจน 70% ดังแสดงในภาพที่ 2 เมื่อความดันย่อยของออกซิเจนเป็น 80% ความขรุขระของฟิล์มลดลง ผลนี้สามารถอธิบายด้วยการเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation) และการรวมตัว (coalescence) ในกระบวนการ

ก่อเกิดฟิล์ม ช่องว่างระหว่างนิวเคลียสเริ่มต้น (initial nucleus) ลดลงและเกิดขบวนการรวมตัวของนิวเคลียสซึ่งทำให้ความขรุขระลดลง (Liu *et al.*, 2016) เมื่อพิจารณาสมบัติเชิงแสงค่าในตารางที่ 2 แสดงค่าเฉลี่ยช่วงความยาวคลื่น 380-780 นาโนเมตรซึ่งได้จากภาพที่ 3 ความผันผวน (fluctuation) สามารถเห็นได้ในทุกสเปกตรัมเนื่องจากการแทรกสอดของแสงที่ผ่านฟิล์มเนื่องจากการไม่เป็นเนื้อเดียวกันของฟิล์มและริ้วการแทรกสอด (interference fringes) สัมพันธ์กับความหนาของฟิล์ม การที่ฟิล์มมีการส่งผ่านแสงสูง(transmittance) เมื่อความดันย่อยของออกซิเจนมากขึ้นช่วง 30-50%เนื่องจากการกระเจิงของแสงลดลง (Guillen *et al.*, 2008) และการลดลงของการขาดออกซิเจน (oxygen vacancy) เพราะการเพิ่มเปอร์เซ็นต์ออกซิเจนในฟิล์มส่งผลต่อการส่งผ่านแสงของฟิล์มมากขึ้น เนื่องจากระบวนการเกิดออกซิเดชันของทินดีขึ้นก่อเกิดเป็นทินออกไซด์ที่โปร่งแสงแต่การส่งผ่านแสงลดลงเล็กน้อยเมื่อความดันย่อยของออกซิเจนมากกว่า 50% เพราะการกระเจิงเนื่องจากขอบเกรน (Yang *et al.*, 2013) การส่งผ่านแสงลดลงในฟิล์มบางกว่าอาจเนื่องมาจากความเป็นผลึกน้อยลงหรือความขรุขระของพื้นผิวมากขึ้น (Bouhdjer *et al.*, 2015)



ภาพที่ 2 องค์ประกอบทางเคมีและความขรุขระพื้นผิวของฟิล์มทินออกไซด์เมื่อความดันย่อยของออกซิเจนแตกต่างกัน



ภาพที่ 3 การส่งผ่านแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆที่ผ่านฟิล์มทินออกไซด์ที่เคลือบบนกระจกที่ความดันย่อยแตกต่างกัน

**ตารางที่ 2** สมบัติทางแสงของฟิล์มทินออกไซด์

ความดันย่อยของออกซิเจน (%)	30	40	50	60	70	80
% T	80.0	82.2	85.1	83.1	85.0	83.1
$E_g$ (eV)	3.74	3.83	8.86	3.85	3.87	3.87
$E_u$ (meV)	237	217	218	199	199	213

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนคำนวณจากกฎของแลมเบิร์ต (Benhaliliba *et al.*, 2010)

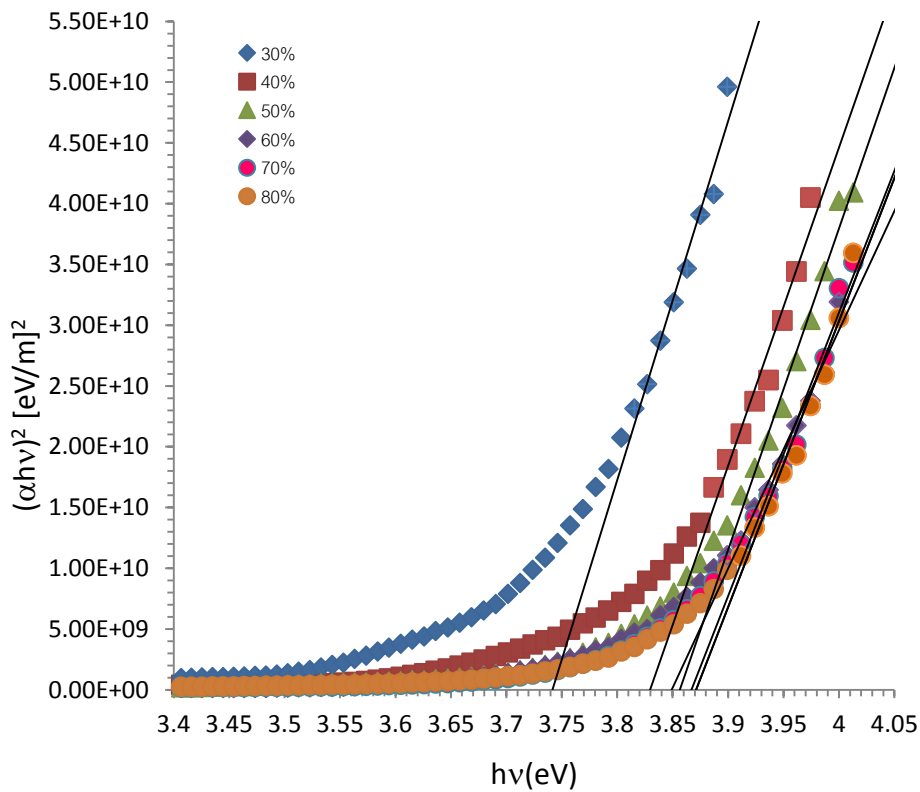
$$\alpha = -\ln T/d \tag{4}$$

เมื่อ T คือ การส่งผ่านแสงและ d คือ ความหนาของฟิล์ม

ช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap) สามารถคำนวณได้จาก (Saadeddin *et al.*, 2007)

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \tag{5}$$

เมื่อ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ v คือ ความถี่ของโฟตอน A คือ ค่าคงตัวขึ้นกับวัสดุ  $\alpha$  คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืน และ n มีค่า  $\frac{1}{2}$  สำหรับการเปลี่ยนระดับโดยตรง ช่องว่างแถบพลังงานของทินออกไซด์สามารถหาได้จากการสร้างกราฟระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอน  $h\nu$  ซึ่งเรียกว่า Tauc plot ดังภาพที่ 4



**ภาพที่ 4** ช่องว่างแถบพลังงานของทินออกไซด์ภายใต้ความดันย่อยของออกซิเจนที่แตกต่างกัน

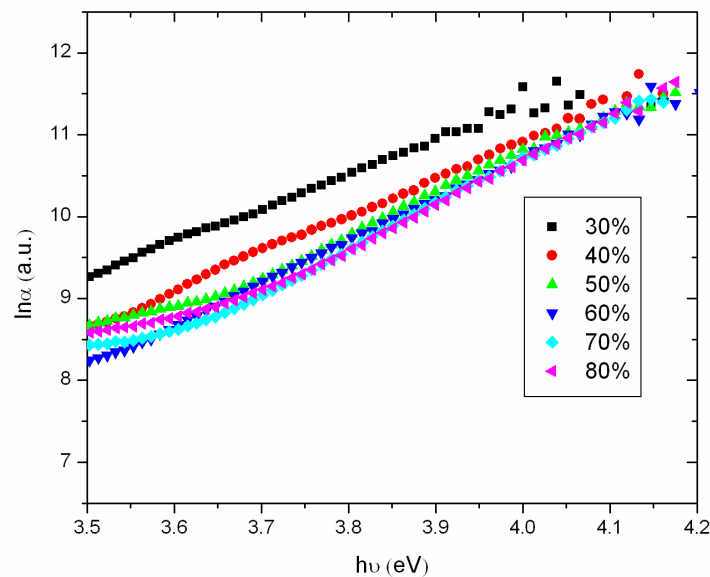
เมื่อความดันย่อยมากขึ้นส่งผลต่อช่องว่างแถบพลังงานมีค่ามากขึ้นโดยดูจากส่วนตัดจากแนวโค้งของกราฟกับแกน x พลังงานยึดเหนี่ยว Urbach เป็นค่าที่บ่งบอกถึงความเข้มข้นของการบกพร่องในแลตทิซซึ่งสามารถหาได้จาก (Benouis *et al.*, 2010)

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (6)$$

$\alpha_0$  เป็นค่าคงตัวและ  $E_u$  เป็นพลังงานยึดเหนี่ยว Urbach สามารถแปลงสมการ (6) ได้ว่า

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad (7)$$

ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว Urbach เป็นลักษณะขอบเขตของฟิล์มที่วัดทางอ้อมของการไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างแบบพหุผลึก (polycrystalline disorder) ที่สเกลระดับอะตอมอันเนื่องมาจากการว่างของอะตอม (vacancy) ขอบเกรนผิวของพวกอะตอมแขนขาด (surface dangling bond) การบกพร่อง (defect) เอกซิตอน (exciton) การไม่สมบูรณ์ (imperfection) และการแทรก (interstitial) (Ahmad *et al.*, 2016) โดยใช้สมการของ Urbach ค่า  $E_u$  เป็นส่วนกลับของความชัน  $E_u^{-1} = \Delta(\ln\alpha) / \Delta(h\nu)$  (Xu *et al.*, 2016) ดังแสดงในภาพที่ 5

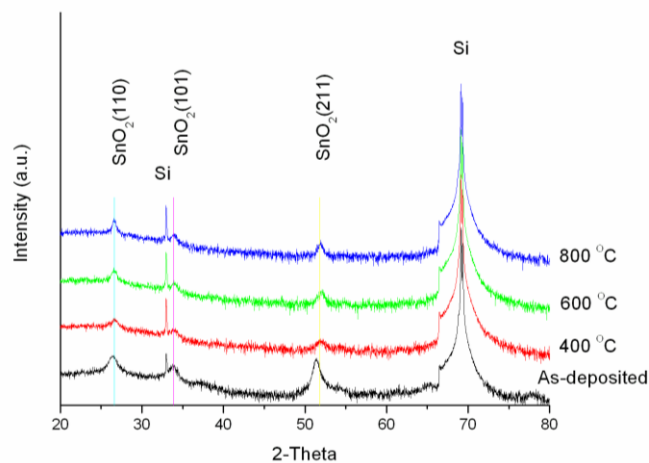


ภาพที่ 5  $\ln\alpha$  เทียบกับพลังงานโฟตอนของฟิล์มทินออกไซด์ที่ความดันย่อยของออกซิเจนที่แตกต่างกัน

เมื่อความดันย่อยของออกซิเจนมากขึ้นทำให้พลังงานยึดเหนี่ยว Urbach ลดลงซึ่งบ่งบอกถึงการบกพร่องและการไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างอะตอมลดลง การเปลี่ยนแปลงของช่องว่างแถบพลังงานเกิดจากปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้อ่อน (weak quantum confinement) (Wei *et al.*, 2016) ความเข้มของพาหะอิสระสูง (Mass *et al.*, 2004) ผลของขนาดเชิงควอนตัม (quantum size effect) มีผลกับขนาดผลึกที่น้อยกว่า 30 นาโนเมตร (Xiong *et al.*, 2005; Zheng *et al.*, 2005) ความหนาแน่นของการบกพร่อง (defect density) การเจือปน (impurity) ค่าอัดแน่น (packing density) อัตราส่วนปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometric ratio) และขนาดผลึก (Aarik *et al.*, 2004; Cisneros

et al., 2010) ความดันย่อยของออกซิเจนน้อยทำให้เกิดการขาดออกซิเจนซึ่งมีผลต่อพาหะอิสระประจุบวกและเป็นผลต่อช่องว่างแถบพลังงานที่แคบและผลของ Burstein-Moss effect (Burstein et al., 1954) โดยแถบตัวนำถูกเติมเต็มด้วยการเจือปนความเข้มข้นสูงและระดับพลังงานต่ำสุดในแถบตัวนำถูกบล็อกทำให้ช่องว่างแถบพลังงานเพิ่มขึ้น (Zhang et al., 2016) ที่ความดันย่อยของออกซิเจนมากขึ้นองค์ประกอบทางเคมีของออกซิเจนในฟิล์มมากขึ้นทำให้การขาดออกซิเจนลดลง จากตารางที่ 2 ช่องว่างแถบพลังงานมีแนวโน้มมากขึ้นเมื่อความดันย่อยของออกซิเจนเพิ่มขึ้นแสดงว่าการขาดออกซิเจนเป็นตัวแปรสำคัญของช่องว่างแถบพลังงานช่องว่างของออกซิเจนเป็นพาหะประจุบวกชนิดหนึ่ง เมื่อช่องว่างของออกซิเจนลดลงส่งผลให้พาหะประจุบวกลดลงทำให้ช่องว่างแถบพลังงานมากขึ้นซึ่งการขาดออกซิเจนส่งผลต่อการแคบของช่องว่างแถบพลังงาน (Liu et al., 2016) ที่ความดันย่อยของออกซิเจน 60% และ 70% พลังงานยึดเหนี่ยว Urbach มีค่าต่ำสุด บ่งบอกถึงการไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างแบบพหุผลึกน้อยสุดหรือความเข้มข้นของการบกพร่องในแลตทิซน้อยสุด การลดลงของการไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างเนื่องจากการลดความหนาแน่นการบกพร่องที่ขอบเกรนนำไปสู่การเพิ่มของช่องว่างแถบพลังงาน (Dow & Redfield, 1972)

เมื่อนำฟิล์มทินออกไซด์บนซิลิกอนเตรียมที่ความดันย่อยของออกซิเจน 30% ทำการอบที่อุณหภูมิแตกต่างกัน พบว่ายอดของโครงสร้างผลึกหลังการอบมี FWHM ลดลงดังภาพที่ 6 บ่งบอกถึงคุณภาพผลึกดีขึ้นเมื่ออบที่อุณหภูมิสูง เพราะวอลลุ่มที่ออกจากไปได้รับพลังงานเพียงพอในการจัดเรียงตัวใหม่หลังการอบ ขนาดผลึกมากขึ้นเมื่อมีการอบที่อุณหภูมิแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 3 ซึ่งเกิดจากขบวนการการเติบโตของเกรน (grain growth) บางเกรนมีค่าใหญ่ขึ้นและบีบเกรนข้างๆ ให้เล็กลง (Zheng et al., 2016) หรือกระบวนการที่อุณหภูมิเกิดการรวมตัวโดยไม่เกิดพันธะเคมีของเกรนเล็กๆ ในกระบวนการเติบโตของเกรนเนื่องจากการเพิ่มพลังงานจลน์ของเกรนโดยการเพิ่มอุณหภูมิการอบทำให้เกิดการแพร่ของขอบเกรน (grain boundary diffusion) (Bouhdjer et al., 2015) การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการอบส่งผลต่อปริมาตรของผลึกการเพิ่มค่าคงตัวแลตทิซส่งผลต่อโครงสร้างพันธะ (bond structure) โดยส่งผลต่อพลังงานยึดเหนี่ยวภายหลังการอบ (Manouchehri et al., 2016) ดังแสดงในภาพที่ 7



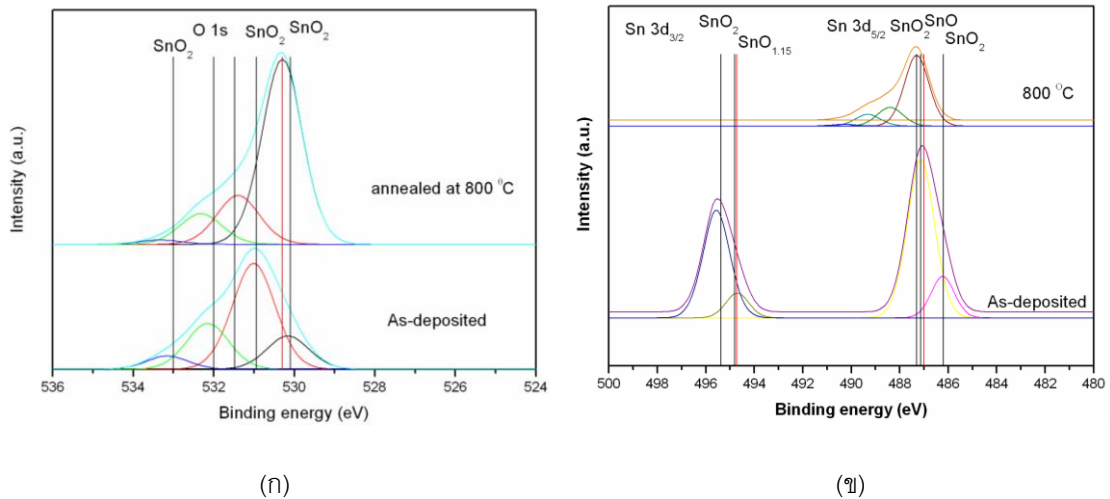
ภาพที่ 6 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างผลึกของทินออกไซด์บนซิลิกอนเมื่ออุณหภูมิการอบแตกต่างกัน



ตารางที่ 3 องค์ประกอบทางเคมี สมบัติทางแสง ของฟิล์มทินออกไซด์หลังการอบ

อุณหภูมิของการอบ (°C)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	%T	$E_g$ (eV)	$E_u$ (meV)	องค์ประกอบทางเคมี	
					Sn	O
400	8.5	77.4	4.02	218	11.47	88.53
600	11.6	81.3	4.03	198	11.93	88.07
800	15.9	-	-	-	11.54	88.46

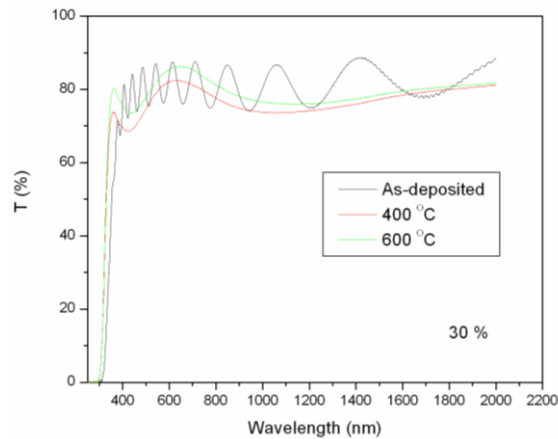
ตารางที่ 3 แสดงองค์ประกอบทางเคมี ขนาดผลึกเปอร์เซ็นต์ การส่งผ่านแสง ช่องว่างแถบพลังงานและพลังงานยึดเหนี่ยวUrbach จากตารางขนาดผลึกสัมพันธ์กับช่องว่างแถบพลังงานโดยขนาดผลึกมากขึ้นส่งผลต่อช่องว่างแถบพลังงานมากขึ้น ในขณะที่พลังงานยึดเหนี่ยวUrbachมีค่าลดลงเป็นผลจากความเข้มข้นของการบกพร่องในแลตทิซลดลง องค์ประกอบทางเคมีของทินออกไซด์ภายหลังการอบเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเนื่องจากไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างแบบพหุผลึกน้อยลงส่งผลให้การกระเจิงของแสงลดลงทำให้การส่งผ่านแสงผ่านฟิล์มมากขึ้น



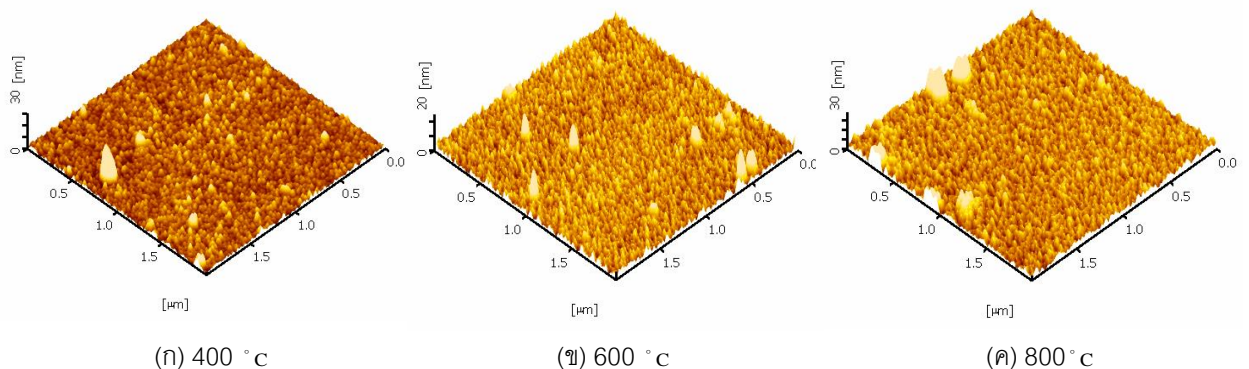
ภาพที่ 7 สเปกตรัมของ O 1s (ก) และ Sn 3d (ข) ของฟิล์มทินออกไซด์ทั้งก่อนและหลังการอบที่ 800 องศาเซลเซียส

ภาพที่ 7 (ก) แสดงสเปกตรัมของ O 1s ของฟิล์มทินออกไซด์หลังการอบที่ 800 องศาเซลเซียสและฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบออกซิเจนแลตทิซในทินออกไซด์แสดงที่ตำแหน่ง 530.1 eV (Baronetti *et al.*, 1986; Lin *et al.*, 1977) การก่อเกิดของการบกพร่องของออกซิเจนในแลตทิซทินออกไซด์แสดงที่ตำแหน่ง 531.48 eV การดูดซับออกซิเจนที่ผิว (chemisorbed oxygen atoms) แสดงที่ตำแหน่ง 532 eV (Kwoka *et al.*, 2005) การแตกตัวของออกซิเจนแสดงที่ตำแหน่ง 533 eV (Arienzo *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2000) หลังการอบพบว่าความสูงของยอดการดูดซับออกซิเจนที่ผิวลดลงแสดงให้เห็นว่าออกซิเจนที่ถูกดูดกลืนบริเวณผิวลดลงหลังการอบตำแหน่งอื่นๆตรงกับข้อมูลยอดของทินออกไซด์ที่อ้างอิง (Naumkin, A.V. *et al.*, 2012) ฟิล์มที่ถูกอบก่อให้เกิดการลดการบกพร่องของออกซิเจนในแลตทิซแต่ออกซิเจนในแลตทิซเพิ่มขึ้นซึ่งบ่งบอกถึงการเคลื่อนที่ของออกซิเจนหลังการอบ ภาพที่ 7 (ข) แสดงสเปกตรัมของ Sn 3d ของฟิล์มทินออกไซด์หลังการอบที่ 800 องศาเซลเซียสและฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบ ยอด Sn 487 eV แสดงถึง Sn<sup>2+</sup>ในฟอร์มของ SnO (Huang *et al.*, 2015) หลังการอบพบว่าตำแหน่งยอดของ Sn 3d เลื่อนไปยังตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำกว่าแสดงว่าการขาดแคลนออกซิเจน

มากขึ้น (Thomas *et al.*, 2015) สอดคล้องกับองค์ประกอบทางเคมีของออกซิเจนในฟิล์มตำแหน่งอื่นๆตรงกับข้อมูลยอดของที่อ้างอิง (Naumkin, A.V. *et al.*, 2012) การเปลี่ยนตำแหน่งยอดหลังการอบแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงการงอของแถบพลังงาน (band bending) ภาพที่ 8 แสดงการส่งผ่านแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆที่ส่งผ่านฟิล์มทินออกไซด์ที่เคลือบบนกระจกหลังการอบ พบว่าในช่วงใกล้อินฟราเรด 900-1400 นาโนเมตร การส่งผ่านแสงลดลงเกิดจากการกระเจิงและการสะท้อนในฟิล์มมากขึ้น การที่ช่องว่างแถบพลังงานเพิ่มขึ้นเมื่อมีการอบดังแสดงในตารางที่ 3 เนื่องจากการลดการไม่เป็นระเบียบของฟิล์มเนื่องจากคุณภาพผลึกดีขึ้น (Bouhdjer *et al.*, 2015) หรือเกิดจากการแพร่ของออกซิเจน (Aoun *et al.*, 2015) หลังการอบการส่งผ่านแสงเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเนื่องจากการลดลงของการบกพร่องแลตทิซ (lattice defect) (Yen *et al.*, 2010) และมีภาวะการขาดออกซิเจนซึ่งสัมพันธ์กับการส่งผ่านแสงของฟิล์ม (Wu *et al.*, 1994; Wu *et al.*, 1996) พลังงานยึดเหนี่ยว Urbach ลดลงหลังการอบแสดงว่าการอบสามารถลดการไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างแบบพหุผลึกที่สเกลระดับอะตอมเมื่ออุณหภูมิการอบสูงขึ้นถึง 800 องศาเซลเซียส ความขรุขระของพื้นผิวเพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพที่ 9 เนื่องจากการเติบโตของเกรนเด่นที่พลังงานที่ผิวต่ำ (Fang *et al.*, 2005) เมื่ออุณหภูมิการอบสูงขึ้นทำให้เกรนที่มีพลังงานผิวต่ำมีขนาดใหญ่ขึ้นส่งผลต่อความขรุขระของพื้นผิวที่เพิ่มขึ้น (Afzal *et al.*, 2015)



ภาพที่ 8 การส่งผ่านแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆที่ส่งผ่านฟิล์มทินออกไซด์ที่เคลือบบนกระจก



ภาพที่ 9 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มทินออกไซด์หลังการอบที่อุณหภูมิ (ก) 400 ° c (ข) 600 ° c และ (ค) 800 ° c ที่ความขรุขระ 1.423 nm 1.756 nm และ 2.857 nm ตามลำดับ

## สรุปผลการวิจัย

ฟิล์มทินออกไซด์เตรียมบนกระจกและซิลิกอนระนาบ (100) ที่ความดันย่อยของออกซิเจนแตกต่างกัน โดยกระบวนการรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคโตริงกระแสดตรง โครงสร้าง ลักษณะพื้นผิว สมบัติเชิงแสงได้ถูกวิเคราะห์ การเพิ่มของออกซิเจนในฟิล์มส่งผลต่อช่องว่างแถบพลังงานซึ่งการเปลี่ยนความดันย่อยของออกซิเจนสามารถทำให้ ช่องว่างแถบพลังงานเพิ่มขึ้น 0.13 อิเล็กตรอนโวลต์จากความดันย่อยของออกซิเจน 30% ถึง 80% โดยสาเหตุหลักคือการ ลดลงของช่องว่างออกซิเจน เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงเพิ่มขึ้นจาก 80% เป็น 85% เมื่อเพิ่มค่าความดันย่อยของออกซิเจน จาก 30% ถึง 50% สมบัติเชิงแสงของฟิล์มถูกพัฒนาเนื่องจากความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างแบบพหุผลึกลดลง เมื่อความดันย่อยของออกซิเจนมากขึ้น ผลของการอบของฟิล์มทินออกไซด์เตรียมที่ความดันย่อยออกซิเจน 30% ทำให้ ช่องว่างแถบพลังงานมีค่าเพิ่มขึ้น 0.29 อิเล็กตรอนโวลต์ และพลังงานยึดเหนี่ยว Urbach หลังการอบมีค่าลดลง 39 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการเตรียมฟิล์มที่อุณหภูมิห้องกับฟิล์มหลังการอบที่ 600 องศาเซลเซียส จากผลทั้งหมดเป็นการบ่งชี้ว่าฟิล์มทินออกไซด์ที่เตรียมด้วยขบวนการรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคโตริงกระแสดตรง ทำให้ฟิล์มทินออกไซด์สามารถนำไปใช้การประยุกต์ได้หลากหลายขึ้นกับพารามิเตอร์ของการปลูกฟิล์มโดยตัวแปรสำคัญของสมบัติของฟิล์มคือ ความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนและอุณหภูมิหลังการอบ

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติและขอขอบคุณห้องปฏิบัติการวิจัย เทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยบูรพาที่อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องเครื่องมือฟิล์มบางใน สุญญากาศ

## เอกสารอ้างอิง

- Aarik, J., Mander, H., Kim, M., & Pung, L. (2004). Optical characterization of  $\text{HfO}_2$  thin films grown by atomic layer deposition. *Thin solid films*, 466, 41-47.
- Abdelkrim, A., Rahmance, S., Abdelouahab., O., Abdelmalek, N., & Brahim, C. (2016). Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties by spray pyrolysis. *Optik*, 127, 2653-2658.
- Adamik, M., Barna, P.B., Tomov, I., & Biro, D. (1994). Problems of structure evolution in polycrystalline films. correlation between grain morphology and texture formation mechanism. *Physica Status Solidi A*, 145, 275-281.
- Afzal, N., Devarajan, M., & Ibrahim, K. (2015). Post-deposition annealing of magnetron sputtered InAlN film at different temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, 640, 260-266.
- Ahmad, A.A., Alsaad, A.M., Albiss, B.A., Ali Al-Akhras, M., El-Nasser, H.M., & Qattan, I.A. (2016). Optical and structural properties of sputter deposited ZnO thin films in relevance to post-annealing and substrate temperature. *Thin solid films*, 606, 133-142.
- Aoun, Y., Benhaoua, B., Benramache, S., & Gasmı, B. (2015). Effect of annealing temperature on structural,

- optical and electrical properties of zinc oxide (ZnO) thin film deposited by spray pyrolysis technique. *Optik*, 126, 5407-5411.
- Arienzo, M.D., Armelao, L., Caciavano, A., Mari, C.M., Polizzi, S., Ruffo, R., Scotti, R., Testino, A., Wahba, L., & Morazzoni, F. (2012). One step preparation of SnO<sub>2</sub> and Pt-doped SnO<sub>2</sub> as inverse opal thin film for gas sensing. *Chemistry of materials*, 22, 4089.
- Bagherian, S., & Zak, A.K. (2016). X-ray peak broadening and optical properties analysis of SnO<sub>2</sub> nanosheets prepared by sol-gel method. *Materials science in semiconductor processing*, 56, 52-58.
- Bansal, S., Pandya, D.K., Kashyap, S.C., & Haranath, D. (2014). Growth ambient dependence of defects, structural disorder and photoluminescence in SnO<sub>2</sub> films deposited by reactive magnetron sputtering. *Journal of alloys and compounds*, 583, 186-190.
- Baronetti, G.T., Demiguel, S.R., Scelza, O.A., & Castro, A.A. (1986). State of metallic phase in Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by different deposition technique. *Applied catalysis*, 24, 109-116.
- Benhaliliba, M., Benouis, C.E., Aida, M.S., Yakuphanoglu, F., & Juarez, A.S. (2010). Indium and aluminium-doped ZnO thin films deposited onto FTO substrates: nanostructure, optical, photoluminescence and electrical properties. *Journal of sol gel science and technology*, 55, 335-342.
- Benouis, C.E., Benhaliliba, M., Sanchez Juarez, A., Aida, M.S., Chami, F., Yakuphanoglu, F. (2010). The effect of indium doping on structural, electrical conductivity, photoconductivity and density of states properties of ZnO films. *Journal of alloys and compounds*, 490, 62-67.
- Bouhdjer, A., Attaf, A., Saidi, H., Bendjedidi, H., Benkhetta, Y., & Boohaf, I. (2015). Correlation between the structural, morphological, optical and electrical properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film obtained by an ultrasonic spray CVD process. *Journal of semiconductors*, 36, 082002-1-082002-6.
- Burstein, E. (1954). Anomalous optical absorption limit in InSb. *Physical review*, 93, 632-633.
- Chen, M., Wang, X., Yu, Y.H., Pei, Z.I., Bai, X.D., Sun, C., Huang, R.F., & Wen, L.S. (2000). X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy studied of Al-doped ZnO films. *Applied surface science*, 158, 134-140.
- Cisneros-Morales, M.C., & Aita, C.R. (2010). The effect of nanocrystallite size in monoclinic HfO<sub>2</sub> films on lattice expansion and near-edge optical absorption. *Applied physics letters*, 96, 191904.
- Das, S., Kar, S., & Chaudhuri, S. (2006). Optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticle and nanorods synthesized by solvothermal process. *Journal of applied physics*, 99, 114303.
- Dow, J.D., & Redfield, D. (1972). Toward a unified theory of Urbach's rule and exponential absorption edges. *Physical review B*, 5, 594.
- Fang, Z. B., Yan, Z.J., Tan, Y.S., Liu, X.Q., & Wang, Y.Y. (2005). Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films. *Applied Surface Science*, 241, 303-308.
- Guillen, C., & Herrero, J. (2008). Transparent and conductive ZnO:Al thin films grown by pulsed magnetron sputtering in current or voltage regulation modes. *Vacuum*, 82, 668-672.
- Huang, M., Hameiri, Z., Aberle, A.G., & Mueller, T. (2015). Influence of discharge power and annealing

- temperature on the properties of indium tin oxide thin films prepared by pulsed-DC magnetron sputtering. *Vacuum*, 121,187-193.
- Kwoka, M., Ottaviana, L., Passacantando, M., Santucci, S., Czempik, G., & Szuber, J. (2005). XPS study of the surface chemistry of L-CVD SnO<sub>2</sub> thin film after oxidation. *Thin solid films*, 490, 36-42.
- Lin, A.W.C., Arsstrong, N.R., & Kuwana, T. (1977). X-ray photoelectron auger electron spectroscopic studies of tin and indium metal foils and oxides. *Analytical chemistry*, 49, 1228-1235.
- Ling, X., Liu, X., Wang, G., & Fan, Z. (2015). Influence of oxygen partial pressure on laser-induced damage resistance of ZrO<sub>2</sub> films in vacuum. *Vacuum*, 119, 145-150.
- Liu, H., Zhou, P., Zhang, L., Liang, Z., Zhao, H., & Wang, Z. (2016). Effects of oxygen partial pressure on the structural and optical properties of undoped and Cu-doped ZnO thin films prepared by magnetron co-sputtering. *Materials Letters*, 164, 509-512.
- Lu, Y.M., Jiang, J., Becker, M., Kramm, B., Chen, L., Polity, A., He, Y.B., Klan, P.J., & Meyer, B.K. (2015). Polycrystalline SnO<sub>2</sub> films grown by chemical vapor deposition on quartz glass. *Vacuum*, 122, 347-352.
- Mallikarjuna Reddy, A., Sivassankar Reddy, A., Lee, K-S., & Sreedhara Reddy, P. (2011). Effect of oxygen partial pressure on the structural, optical and electrical properties of sputtered NiO films. *Ceramics International*, 37, 2837-2843.
- Manouchehri, I., Gholami, K., Astinchap, B., Mordian, R., & Mehrparvar, D. (2016). Investigation of annealing effects on optical properties of Ti thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Optik*, 127, 5383-5389.
- Mass, J., Bhattachayya, P., & Katiyar, R.S. (2004). Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Materials science and engineering B*, 103, 9-15.
- Naumkin, A.V., Vass, A.K., Gaarenstroom, S.W., & Powell, C.J. (2012). Nist X-ray photoelectron spectroscopy database. Retrieved Sep, 2016. From [srdata.nist.gov/xps/Default.aspx](http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx)
- Oros, C., Horprathum, M., Wisitoraat, A., Srichaiyaperk, T., Samransuksamer, B., Limwichead, S., Eiamchai, P., Phokharathul, D., Nuntawong, N., Chananonawathorn, C., Patthnasettakul, V., Klamchuen, A., Kaewkhao, J., Tauntranont, A., & Chindaudum, P. (2016). Ultra-sensitive NO<sub>2</sub> sensors based on vertically aligned SnO<sub>2</sub> nanorods deposited by DC reactive magnetron sputtering with glancing angle deposition technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 223, 936-945.
- Preib, E.M., Rogge, T., Kraub, A., & Seidel, H. (2015). Gas sensing by SnO<sub>2</sub> thin films prepared by large-area pulsed laser deposition. *Procedia engineering*, 120, 88-91.
- Rivera, R., Marcillo, F., Chamba, A., Puchaicela, P., & Stashans, A. (2014). Quantum chemical study of point defects in tin dioxide. *Transactions on Engineering Technologies*, (pp.13-24): Springer.
- Saadeddin, I., Pecquenard, B., Manaud, J.P., Decourt, R., Labrugere, C., Buffeteau, T., & Campet, G. (2007). Synthesis and characterization of single-and co-doped SnO<sub>2</sub> thin films for optoelectronic applications. *Applied surface science*, 253, 5240-5249.

- Thomas, B., & Skariah, B. (2015). Spray deposited Mg-doped SnO<sub>2</sub> thin film LPG sensors: XPS and EDX analysis in relation to deposition temperature and doping. *Journal of alloys and compounds*, 625, 231-240.
- Ullah, H., Khan, I., Yamani, Z.H., & Qurashi, A. (2017). Sonochemical-driven ultrafast facile synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles: Growth mechanism structural electrical and hydrogen gas sensing properties. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 484-490.
- Wei, Y., Chen, C., Yuan, G., & Gao, S. (2016). SnO<sub>2</sub> nanocrystals with abundant oxygen vacancies: preparation and room temperature NO<sub>2</sub> sensing. *Journal of Alloys and Compounds*, 681, 43-49.
- Wu, W.F., & Chiou, B.S. (1994). Properties of radio-frequency magnetron sputtered ITO films without in-situ substrate heating and post-deposition anneal. *Thin solid films*, 247, 201-207.
- Wu, W.F., & Chiou, B.S. (1996). Effect of oxygen concentration in the sputtering ambient on the microstructure, electrical and optical properties of radio-frequency magnetron-sputtered indium tin oxide film. *Semiconductor science technology*, 11, 196-202.
- Xiong, K., & Robertson, J. (2005). Point defects in HfO<sub>2</sub> high k gate oxide. *Microelectronic Engineering*, 80, 408-411.
- Xu, B., Ren, X-G, Gu, G-R, Lann, L-L., & Wu, B-J. (2016). Structural and optical properties of Zn-doped SnO<sub>2</sub> films prepared by DC and RF magnetron co-sputtering. *Superlattices and Microstructures*, 89, 34-42.
- Yang, W., Yu, S., Zhang, Y., & Zhang, W. (2013). Properties of Sb-doped SnO<sub>2</sub> transparent conductive thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering. *Thin solid films*, 542, 285-288.
- Yen, W.T., Lin, Y.C., Yao, P.C., Ke, I.H., & Chen, Y.L. (2010). Effect of post-annealing on the optoelectronic properties of ZnO : Ga films prepared by pulsed direct current magnetron sputtering. *Thin solid film*, 518, 3882-3885.
- Zhange, Z., Tang, Y., Chen, J., & Chen, J. (2016). Influence of low sputtering pressure on structural, electrical and optical properties of Al doped zinc oxide thin films. *Physica B*, 495, 76-81.
- Zheng, M. Ni, J., Wang, M.C., & Zhao, X. (2016). Effect of annealing temperature on the crystalline structure, growth behavior and properties of SnO<sub>2</sub>: Sb thin films prepared by radio frequency (RF) magnetron sputtering. *Journal of alloys and compounds*, 663, 371-378.
- Zheng, Y.B., Wang, S.J., Huan, A.C.H., Tan, C.Y., Yan, L., & Ong, C.K. (2005). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporation effect on the band structure of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 86, 112910.
- Zhu, H., Wang, H., Wan, W., Yu, S., & Feng, X. (2014). Influence of oxygen and argon flow on properties on aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin solid film*, 566, 32- 37.