

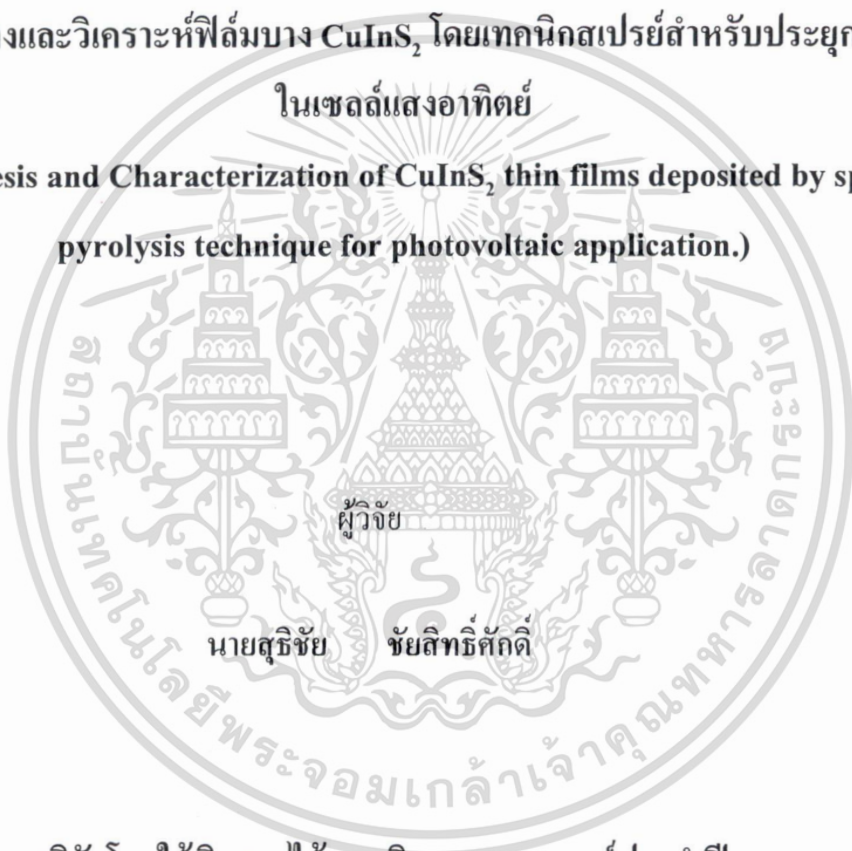
สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

การสร้างและวิเคราะห์ฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  โดยเทคนิคสเปรย์สำหรับประยุกต์ใช้  
ในเซลล์แสงอาทิตย์

(Synthesis and Characterization of  $\text{CuInS}_2$  thin films deposited by spray  
pyrolysis technique for photovoltaic application.)



ผู้วิจัย

นายสุรัชชัย

ชัยสิทธิ์ศักดิ์

โครงการวิจัยโดยใช้เงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ประจำปี 2553

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

RCIT

TA

418.9

T45

ว 784ก

b. 10221146

เลขหมู่

114477

เลขทะเบียน

20 อ.ค. 2554

ท.เดือน.ป.

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
โดยไม่ได้รับอนุญาตจากสำนักหอสมุดกลาง หากมีข้อสงสัยหรือข้อผิดพลาด กรุณาแจ้งให้ติดต่อฝ่ายสืบค้น และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยโดยใช้เงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ประจำปี 2553 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



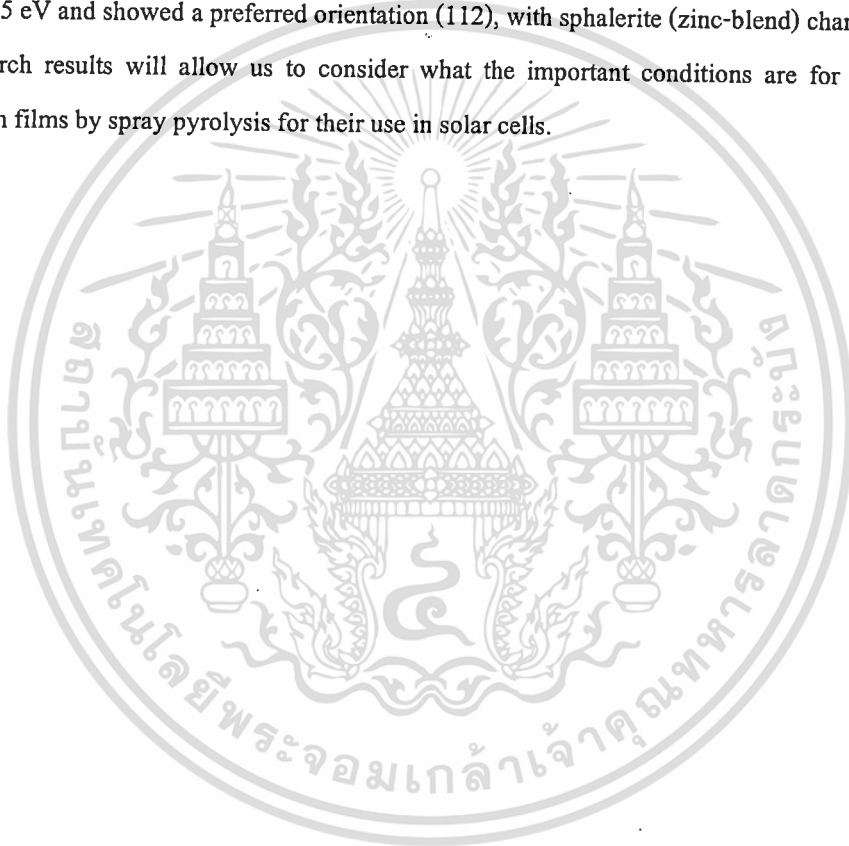
## บทคัดย่อ

โครงการนี้เป็นการศึกษาการปลูกฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  แบบหลายผลึกด้วยเทคนิคสเปร์ย์เคมี โดยใช้ Copper chloride ( $\text{CuCl}_2$ ), Indium chloride ( $\text{InCl}_3$ ,  $\text{InCl}_2$ ) และ Thiourea ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) เป็นสารตั้งต้นของทองแดง อินเดียม และซัลเฟอร์ ตามลำดับ ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบชนิดของหัวสเปร์ย์, อัตราส่วนต่างๆของสารตั้งต้น และอุณหภูมิของฐานรอง ที่มีผลกระทบต่อการศึกษาของฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสม ฟิล์มบางที่ได้มีค่ามีค่าช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ประมาณ 1.5 eV และมีโครงสร้างของผลึกแบบ Sphalerite (Zinc-blend) โดยแสดงการเรียงตัวของผลึกในระนาบ (112) ผลของงานวิจัยนี้จะช่วยเราในการพิจารณาว่าอะไรคือเงื่อนไขที่สำคัญในการเตรียมฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  สำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์



## ABSTRACT

This project presented the deposition of polycrystalline  $\text{CuInS}_2$  thin films by using spray pyrolysis technique. Copper chloride ( $\text{CuCl}_2$ ), Indium chloride ( $\text{InCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$ ) and Thiourea ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) were used as copper, indium and sulfur sources, respectively. The influence of parameters such as type of nozzles, concentration of starting solution and substrate temperature, on the formation of  $\text{CuInS}_2$  films was investigated. Under appropriate conditions, the obtain films had an optical band-gap ( $E_g$ ) of about 1.5 eV and showed a preferred orientation (112), with sphalerite (zinc-blend) characteristic. This research results will allow us to consider what the important conditions are for preparing  $\text{CuInS}_2$  thin films by spray pyrolysis for their use in solar cells.



# สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)	i
บทคัดย่อ (Abstract)	ii
สารบัญ	iv

<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	<b>1</b>
1.1 หลักการและเหตุผลของโครงการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
1.3 ขอบเขตและขั้นตอนการทำวิจัย	2
1.4 ผลงานที่คาดว่าจะได้รับเมื่อเสร็จสิ้นโครงการ	2
เอกสารอ้างอิง	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง</b>	<b>4</b>
2.1 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIS	4
2.2 คุณสมบัติของฟิล์มบาง CIS และ โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด CIS	7
2.2.1 ลักษณะทางโครงสร้างของผลึก (Structure characteristics)	7
2.2.2 คุณสมบัติทางแสง (Optical properties)	9
2.2.3 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์	11
2.3 การเตรียมฟิล์มบาง CuInS <sub>2</sub>	12
เอกสารอ้างอิง	15
<b>บทที่ 3 ทฤษฎีและหลักการวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบาง</b>	<b>17</b>
3.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD)	17
3.1.1 รูปแบบของการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern)	19
3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (Scanning Electron Microscopy, SEM)	20
3.3 การวัดการทะลุผ่านของแสง (UV-Visible Spectroscopy)	21
3.3.1 การวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ	22

<b>บทที่ 4 การปลูกฟิล์มบาง CuInS<sub>2</sub> (CIS) ด้วยวิธีสเปรย์และ ผลการทดลอง</b>	<b>24</b>
4.1 หลักการปลูกฟิล์มบางด้วยวิธีสเปรย์	24
4.2 เครื่องเคลือบสเปรย์ที่สร้างขึ้น	25
4.2.1 หัวสเปรย์ที่เหมาะสม	26
4.2.2 การควบคุมจังหวะการพ่นสเปรย์โดยใช้โปรแกรม LabView®	28
4.3 ขั้นตอนการพ่นสเปรย์	29
4.4 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายและการเตรียมแผ่นฐานรอง	31
4.4.1 ขั้นตอนการเตรียมสารละลาย	31
4.4.2 ขั้นตอนการเตรียมแผ่นฐานรองกระจก	33
4.5 ฟิล์มบาง CuInS <sub>2</sub> (CIS) ที่เตรียมได้โดยเทคนิคสเปรย์	34
4.5.1 ผลกระทบของอุณหภูมิที่ฐานรองขณะสเปรย์	34
4.5.2 ผลกระทบของปริมาณของ Thioure (SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) ในสารละลายเริ่มต้น	37
4.5.3 ผลกระทบของปริมาณของ CuCl <sub>2</sub> ในสารละลายเริ่มต้น	40
4.6 ผลการทดลองใช้ฟิล์มบาง CIS ที่ได้สร้างเป็นเซลล์แสงอาทิตย์	42
<b>บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ</b>	<b>44</b>
5.1 สรุปผลการทดลอง	44
5.2 ข้อเสนอแนะ	44

# บทที่ 1 บทนำ

## 1.1 หลักการและเหตุผลของโครงการวิจัย

### ที่มา/ความสำคัญของปัญหา

ในปีหนึ่งๆ ประเทศไทยของเราต้องนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศปีละมหาศาล ทั้งนี้เนื่องจากเราไม่มีแหล่งพลังงานเป็นของตนเองเพียงพอ และความต้องการพลังงานเพื่อใช้ในการพัฒนาประเทศก็มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเป็นลำดับ ในสถานะที่ประเทศไทยต้องพึ่งพาพลังงานจากต่างประเทศ ดังนั้น ความมั่นคงด้านพลังงาน (Energy Security) จึงเป็นพื้นฐานที่สำคัญต่อนโยบายเศรษฐกิจของประเทศ [1] การเกิดวิกฤตการณ์ขาดแคลนน้ำมันเชื้อเพลิงและวิกฤตการณ์ราคาน้ำมัน เป็นบทเรียนที่สำคัญสำหรับประเทศไทย ที่จะต้องให้ความสำคัญต่อการพัฒนาพลังงานของประเทศให้ไปอย่างยั่งยืนมากยิ่งขึ้น แม้ว่ารัฐบาลจะได้ทำการสำรวจและพัฒนาแหล่งพลังงานในประเทศมาใช้ประโยชน์มากขึ้นกว่าในอดีต แต่เนื่องจากประเทศไทยมีแหล่งสำรองพลังงานไม่มากนัก จึงยังต้องพึ่งพาพลังงานจากภายนอกประเทศ ปัจจุบันประเทศส่วนใหญ่ซึ่งรวมถึงประเทศไทยมีแนวโน้มที่จะพึ่งพาทักษะธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้ามากขึ้น เพื่อลดผลกระทบที่เกิดจากวิกฤตการณ์น้ำมันและวิกฤตการณ์ราคาน้ำมันที่มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม ราคาก๊าซธรรมชาติก็ยังคงต้องอิงกับราคาเชื้อเพลิง ทำให้ขาดเสถียรภาพทางด้านราคา ทั้งนี้เนื่องจากก๊าซธรรมชาติและน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นแหล่งพลังงานที่มีปริมาณที่จำกัด ทำให้มีการคาดการณ์กันว่าอาจจะมีโอกาสหมดไปจากโลกในอีกไม่กี่ปีข้างหน้า ดังนั้นนโยบายด้านพลังงานทดแทน (Renewable Energy) ซึ่งจะช่วยลดปัญหาการขาดแคลนพลังงานได้ จึงเป็นอีกหนึ่งนโยบายที่มีความสำคัญต่อการพัฒนาพลังงานของประเทศให้ไปอย่างยั่งยืน

ปัจจุบันประเทศไทยให้ความสนใจในงานค้นคว้าวิจัยและพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทนมากขึ้น โดยเฉพาะการใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์ ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่มีมากมายมหาศาล กิ่งไม่หมด และยังเป็นพลังงานสะอาด พลังงานแสงอาทิตย์ซึ่งอยู่ในรูปของแสงแดดสามารถเปลี่ยนให้เป็นพลังงานไฟฟ้าด้วยอุปกรณ์ที่เรียกว่า เซลล์แสงอาทิตย์ หรือ โซลาร์เซลล์ (Solar cell) หรือ โฟโตโวลตาอิกส์ (Photovoltaic) เนื่องจากพลังงานแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบพื้นโลกเรามีค่ามหาศาล บนพื้นที่ 1 ตารางเมตร เราจะได้พลังงานประมาณ 1,000 วัตต์ ดังนั้นถ้าเราใช้พื้นที่ประมาณร้อยละ 0.3 ของประเทศไทย เราก็จะสามารถผลิตไฟฟ้าจากเซลล์แสงอาทิตย์ได้เพียงพอกับความต้องการทั้งประเทศ [2] อย่างไรก็ตามแม้ว่าเราจะสามารถผลิตแผงเซลล์แสงอาทิตย์ขึ้นได้เองภายในประเทศแล้วก็ตาม แต่ปริมาณที่ผลิตได้ก็ยังไม่ค่อยมาก เมื่อเทียบกับความต้องการภายในประเทศ เพราะเทคโนโลยีที่ใช้ในการผลิตส่วนใหญ่เป็นเทคโนโลยีที่ต้องใช้ระบบสุญญากาศ และเป็นเทคโนโลยีที่นำเข้าจากต่างประเทศ ทำให้มีข้อจำกัดทั้งในเรื่องของกำลังในการผลิตและราคาต้นทุน

### แนวทางในการแก้ปัญหา

ด้วยปัญหาดังกล่าวข้างต้น คณะวิจัยจึงขอเสนอแนวทางการวิจัยและพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง “CuInS<sub>2</sub> (CIS)” ซึ่งมีโครงสร้างหลักประกอบด้วย ชั้นฟิล์มบางดูดซับแสง (Absorber layers) CIS ซึ่งเป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่มีสัมประสิทธิ์การดูดซับแสง (Absorption coefficient) ที่สูง และสามารถปลูกบนฐานที่เป็นกระจกได้ และชั้นฟิล์มบาง TCO (Transparent conducting oxide) ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่โปร่งแสงและนำไฟฟ้า โดยจะพัฒนาวิธีในการเตรียมชั้นฟิล์มบางดังกล่าวด้วยเทคโนโลยีสเปรย์ (Spray technology) ซึ่งเป็นระบบที่ไม่ใช้ระบบสุญญากาศ เพื่อให้สามารถสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีขนาดใหญ่ ใช้ต้นทุนการผลิตที่ต่ำ และมีประสิทธิภาพที่สูง เพื่อลดการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศในอนาคต

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

วัตถุประสงค์ของโครงการคือ มุ่งวิจัยและพัฒนาการสร้างฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  สำหรับประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์โดยเทคนิคสเปรย์ที่ไม่ใช้ระบบสุญญากาศ โดยมีวัตถุประสงค์ย่อยดังนี้

- 1) เพื่อออกแบบและสร้างเครื่องเคลือบสเปรย์ที่สามารถเคลือบฟิล์มในระดับห้องปฏิบัติการได้
- 2) เพื่อพัฒนาเทคนิคการปลูกฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  ด้วยวิธีสเปรย์บนฐานรองกระจกต้นทุนต่ำ โดยศึกษาหาเงื่อนไขสภาวะที่เหมาะสมต่อการสร้างฟิล์มบาง
- 3) เพื่อพัฒนาเครื่องมือที่มีอยู่และจัดหาใหม่ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น รวมทั้งพัฒนาความรู้ความสามารถในการประดิษฐ์ก๊าซเซ็นเซอร์ เครื่องมือการสังเคราะห์ฟิล์ม อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ให้กับนักศึกษาและบุคคลทั่วไป

## 1.3 ขอบเขตและขั้นตอนการทำวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการสร้างชั้นฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  ด้วยวิธีสเปรย์ เพื่อประยุกต์ใช้เป็นชั้นดูดซับแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ โดยสร้างเครื่องเคลือบฟิล์มที่ใช้ประกอบด้วย หัวสเปรย์สำหรับพ่นละอองสารละลายตั้งต้น ฮีตเตอร์และระบบควบคุมอุณหภูมิของแผ่นฐานรองให้คงที่ตลอดการเคลือบ และระบบควบคุมการป้อนสารละลายตั้งต้นเข้าสู่หัวสเปรย์ สารละลายตั้งต้นที่ใช้ในงานวิจัยนี้ประกอบไปด้วย  $\text{CuCl}_2$  เป็นสารตั้งต้นของทองแดง,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  เป็นสารตั้งต้นของซัลเฟอร์และ  $\text{InCl}_3$  หรือ  $\text{InCl}_2$  เป็นสารตั้งต้นของอินเดียม ฐานรองที่ใช้เป็นแผ่นกระจกซึ่งมีราคาถูก โดยจะศึกษาเทคนิคการการพ่นสเปรย์เพื่อให้ได้ฟิล์มที่สม่ำเสมอ ศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆที่มีผลต่อคุณภาพของฟิล์ม เช่น ความเข้มข้นตั้งต้นของสารละลาย อุณหภูมิขณะเคลือบฟิล์ม เป็นต้น เพื่อศึกษาหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการสร้างฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  การวิเคราะห์ฟิล์มบางนั้นประกอบด้วย ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (Scanning Electron Microscope) เพื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม วัดค่าการส่งผ่านแสง (Transmittance) เพื่อคำนวณช่องว่างพลังงานทางแสง (Optical energy-band gap) วิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction) เพื่อศึกษาโครงสร้างของผลึกในฟิล์ม และวัดความหนาเพื่อศึกษาอัตราการเกิดฟิล์มบาง ฟิล์ม  $\text{CuInS}_2$  ที่เตรียมได้ทดลองนำไปเป็นชั้นดูดซับแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ โดยใช้โครงสร้างแบบ Superstrate

## 1.4 ผลงานที่คาดว่าจะได้รับเมื่อเสร็จสิ้นโครงการ

ผลงานจากการวิจัยนี้ นอกจากจะได้ต้นแบบเครื่องเคลือบสเปรย์ที่สามารถใช้งานในระดับห้องปฏิบัติการแล้ว คณะผู้วิจัยยังได้เรียนรู้เทคนิคในการออกแบบระบบสร้างฟิล์ม วิธีการและปัจจัยที่มีผลต่อการสร้างฟิล์ม  $\text{CuInS}_2$  ด้วยวิธีสเปรย์ ซึ่งเป็นเทคนิคการสร้างฟิล์มบางที่มีต้นทุนต่ำเนื่องจากไม่ต้องใช้ระบบสุญญากาศ รวมทั้งเรียนรู้วิธีการวัดและวิเคราะห์โครงสร้างผลึก คุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าของฟิล์ม  $\text{CuInS}_2$  และเรียนรู้วิธีการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์เบื้องต้น ซึ่งสิ่งต่างๆเหล่านี้เป็นความรู้ความเข้าใจที่สามารถถ่ายทอด ไม่ว่าจะเป็น การออกแบบ การทดลอง และการสร้าง ให้กับผู้ที่สนใจและต้องการที่จะพัฒนางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด  $\text{CuInS}_2$  และในสาขาที่เกี่ยวข้องได้ ซึ่งถ้าผลงานวิจัยและพัฒนานี้ได้รับการเผยแพร่อย่างกว้างขวางแล้ว เชื่อว่าจะมีส่วนช่วยสร้างองค์ความรู้ทางด้านเซลล์แสงอาทิตย์ขึ้นในประเทศให้มากขึ้นทั้งทางด้านคุณภาพและปริมาณ รวมทั้งเป็นการผลิตและพัฒนาบุคลากรผู้เชี่ยวชาญทางด้านเทคโนโลยีการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ต้นทุนต่ำ ป้อนสู่ภาครัฐและเอกชน เพื่อเสริมสร้างศักยภาพในการแข่งขันทางวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและเศรษฐกิจของประเทศ

## เอกสารอ้างอิง

---

[1] <http://www.eppo.go.th/vrs/VRS52-01-import.html>

[2] ดร.เอกรินทร์ วาสนาส่ง, “พลังงานแสงอาทิตย์สำหรับคนยุคใหม่”, <http://www.energy.go.th/en/forumDetail.asp>



## บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง

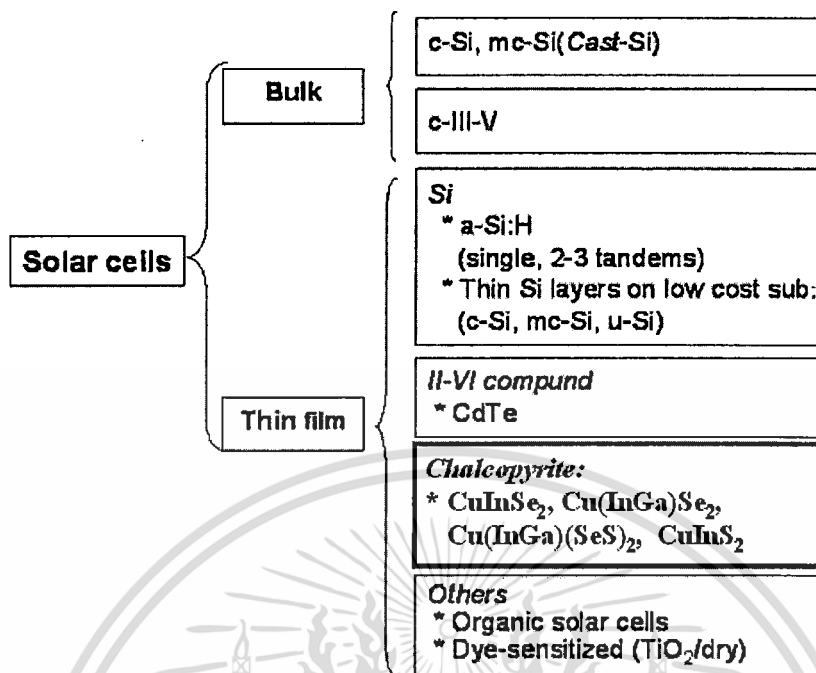
### 2.1 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIS

โดยทั่วไปแล้วเซลล์แสงอาทิตย์สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิดใหญ่ๆ คือ 1) ชนิดบัลค์ (Bulk) และ 2) ชนิดฟิล์มบาง (Thin-film) ดังแสดงในรูปที่ 2-1

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดบัลค์ส่วนใหญ่ทำมาจากซิลิคอน (Si) แผ่นซิลิคอนที่ใช้ดูดซับแสงอาทิตย์นั้นได้จากการสไลด์แท่งผลึกซิลิคอนบัลค์ให้เป็นแผ่นบางๆ โดยจะต้องมีความหนาไม่ต่ำกว่า  $300\ \mu\text{m}$  เพื่อให้แสงอาทิตย์ถูกดูดกลืนทั้งหมด ทั้งนี้เนื่องจากซิลิคอนมีสัมประสิทธิ์การดูดซับแสงที่ต่ำ ในขณะที่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางเช่น Amorphous Si (a-Si),  $\text{CuInX}_2$  (โดยที่  $X=\text{Se, Te, S}$ ) หรือ CdTe นั้นมีความหนาของฟิล์มที่ใช้เป็นวัสดุดูดซับแสงเพียงแค่  $1\text{-}10\ \mu\text{m}$  เท่านั้น ยิ่งไปกว่านั้น เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางยังสามารถปลูกผลึกบนแผ่นรองที่มีราคาถูก เช่น แผ่นกระจก แผ่นพลาสติก หรือแผ่นโพลีเมอร์ ได้อีกด้วย ซึ่งเหตุผลดังกล่าวทำให้ต้นทุนการผลิตของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนั้นต่ำกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดบัลค์ นอกจากนี้แล้ว เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง ยังมี EPT (Energy payback time) ที่น้อยกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดบัลค์ [1] อีกด้วย

ปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางมีอยู่หลายชนิด (รูปที่ 2-1) เซลล์แสงอาทิตย์ฟิล์มบางที่สร้างจากสารประกอบที่อยู่ในกลุ่ม I-III-VI<sub>2</sub>, ชนิด  $\text{CuInX}_2$  (โดยที่  $X=\text{Se, Te, S}$ ) ก็เป็นฟิล์มบางตัวหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยทั่วโลก [ 2-3] ทั้งนี้เนื่องจากฟิล์มบางดังกล่าวมีค่าประสิทธิภาพการดูดซับแสงสูงมากๆ ประมาณ  $\sim 10^5\ \text{cm}^{-1}$  (รูปที่ 2-3) เมื่อเทียบกับของซิลิคอนที่อยู่ประมาณ  $\sim 10^3\ \text{cm}^{-1}$  ดังนั้นฟิล์มบาง  $\text{CuInX}_2$  ที่มีความหนาเพียง  $1\text{-}2\ \mu\text{m}$  ก็สามารถดูดซับพลังงานแสงอาทิตย์ไว้ได้ทั้งหมด ยิ่งไปกว่านั้น ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด  $\text{CuInX}_2$  ยังไม่เสื่อมถอยเมื่อถูกใช้ไปเป็นเวลานานๆ ดังเช่นเกิดขึ้นกับ a-Si [4] อีกด้วย

ในปี ค.ศ. 1973 ได้มีการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) ขึ้นเป็นครั้งแรกโดยกลุ่มนักวิจัยของ Salford University ที่ U.K. ในปีถัดมา ค.ศ. 1974 กลุ่มวิจัย Bell laboratories ได้เริ่มศึกษาและวิจัยเซลล์แสงอาทิตย์แบบผลึกเดี่ยว (Single crystal) ของ  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงสุดในระดับ 12 % เมื่อมีการเคลือบชั้นลดการสะท้อนแสง (Antireflection coating) ต่อมาในปี 1977 กลุ่มวิจัยนำโดย Kazmerski ได้เริ่มวิจัยและศึกษาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIS เป็นกลุ่มแรก และได้มีอีกหลายกลุ่มที่ได้วิจัยตามมา ดังที่แสดงในตารางที่ 2-2



รูปที่ 2-1 ชนิดของโซลาร์เซลล์

สารประกอบหลายผลึก (Polycrystalline)  $\text{CuInS}_2$  (Copper indium disulfide, CIS) นอกจากจะมีค่าประสิทธิภาพการดูดซับแสงที่สูงแล้ว ยังเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด Direct bandgap ที่สามารถเป็นได้ทั้งชนิดพีหรือชนิดเอ็น มีค่าช่องว่างพลังงาน (Energy bandgap) อยู่ที่ประมาณ 1.5 eV [5] ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ (รูปที่ 2-4) [6] ปัจจุบัน  $\text{CuInS}_2$  ที่ถูกสร้างขึ้นด้วยเทคนิคการระเหยสารยังแสดงประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงให้เป็นพลังงานไฟฟ้า (Conversion efficiency) สูงสุดถึง ~12% [7-8, ตารางที่ 2-2] ซึ่งสารประกอบที่อยู่ในกลุ่มเดียวกัน ฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ก็แสดงประสิทธิภาพสูงถึง ~19% (ค่าช่องว่างพลังงาน: ~1.2 eV) [9] อย่างไรก็ตาม ค่าช่องว่างพลังงาน 1.5 eV ของ  $\text{CuInS}_2$  ก็เป็นค่าที่ตรงกับค่าทางอุดมคติสำหรับใช้เป็นชั้นดูดซับแสงในเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อเดี่ยว (a single junction cell; รูปที่ 2-4) โดยที่ไม่จำเป็นต้องปรับค่าช่องว่างพลังงานแต่อย่างใด อย่างไรก็ตามเมื่อเติมธาตุ Ga เข้าไปแทนที่อะตอมของ In ด้วยปริมาณ  $x$  ( $x = \frac{Ga}{In+Ga}$ ) ก็จะได้ฟิล์มบาง  $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)}_2\text{S}_2$  ซึ่งมีค่าช่องว่างพลังงานอยู่ระหว่าง 1.5 – 2.43 eV (รูปที่ 2-4) โดยค่าช่องว่างพลังงานจะเปลี่ยนไปตามค่า  $x$  ทำให้สามารถปรับค่าช่องว่างพลังงานให้เหมาะสมกับการใช้เป็นเซลล์บน (Top cell) ในเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Tandem ร่วมกับเซลล์ที่มีค่าช่องว่าง

พลังงานที่ต่ำกว่า เช่น  $\text{CuInGaSe}_2$  ได้อีกด้วย [10] นอกจากการเติมแกเลียมเพิ่มปรับค่าช่องว่างพลังงานแล้ว ยังสามารถเติมด้วยอะตอมของ Se เข้าไปแทนที่อะตอมของ S ได้เช่นกัน ซึ่งก็จะได้ฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$  โดยที่  $y = \frac{S}{S+Se}$  ซึ่งเป็นสารประกอบที่สามารถปรับเปลี่ยนค่าช่องว่างพลังงานได้ตั้งแต่ 1.0 eV ถึง 2.43 eV (รูปที่ 2-4) ซึ่งเหมาะกับการออกแบบวิศวกรรมทางช่องว่างพลังงาน (Band-gap engineering) นอกจากนี้แล้ว สารประกอบ  $\text{CuInS}_2$  ยังทนต่อรังสีมากกว่าสารประกอบ  $\text{CuInGaSe}_2$  ดังนั้นจึงเหมาะที่จะใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ในอวกาศมากกว่า [11] และยังมีความปลอดภัยที่มากกว่าสารประกอบที่มีซีลีเนียม (selenium) ประกอบ อีกด้วย

ถึงแม้ว่าคุณสมบัติหลายอย่างของ  $\text{CuInS}_2$  จะคล้ายกับของ  $\text{CuInSe}_2$  แต่องค์ความรู้ที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบซัลไฟด์กลับมีน้อยกว่าเมื่อเทียบกับสารประกอบซีลีเนียม นอกจากนี้แล้ว จนถึงปัจจุบันก็ยังไม่สามารถไขความสลับซับซ้อนในเรื่องของจุดบกพร่อง (Defects) ที่อยู่ในสารประกอบ  $\text{CuInS}_2$  ได้อย่างกระจ่าง ดังนั้น การหาวิธีการสร้างฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  แบบใหม่ที่ไม่สลับซับซ้อน เพื่อตรวจสอบคุณสมบัติของอนุภาคหรือฟิล์มที่สร้างขึ้น จึงถือเป็นแนวทางในการศึกษาและพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้เป็นอย่างยิ่ง

ตารางที่ 2-1 สารประกอบที่อยู่ในกลุ่ม I-IIIIV2: ค่าช่องว่างพลังงาน (Energy bandgap) และประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ในอุดมคติ (S. Siebentritt / Thin Solid Films 403–404 (2002) 1–8)

Material	Gap	Theor. η
$\text{CuInSe}_2$	1.05 eV	25%
$\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	1.2 eV	27.5%
$\text{CuInS}_2$	1.5 eV	28.5%
$\text{CuGaSe}_2$	1.7 eV	26%

ตารางที่ 2-2 ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์  $CuInS_2$  และ  $CuInGaS_2$ ,

(R. Klenk et al. / *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 509–514)

Efficiency of selected  $CuInS_2$ -based solar cells

Ref.	Year	Efficiency (%)	Technology	Remarks
[1]	1977	3.3	evaporation of compound+S, homo junction	
[2]	1986	9.7	crystal, electrochemical cell	
[4]	1988	7.3	2 step ?	
[5]	1993	10.2	co-evaporation	
[6]	1996	12.2	co-evaporation	
[7]	1996	10.4	2 step, sulfur	
[8]	1996	10.5	2 step, $H_2S$ , Pt substrate	
[9]	2001	11.4	2 step, RTP, sulfur	Total area, confirmed

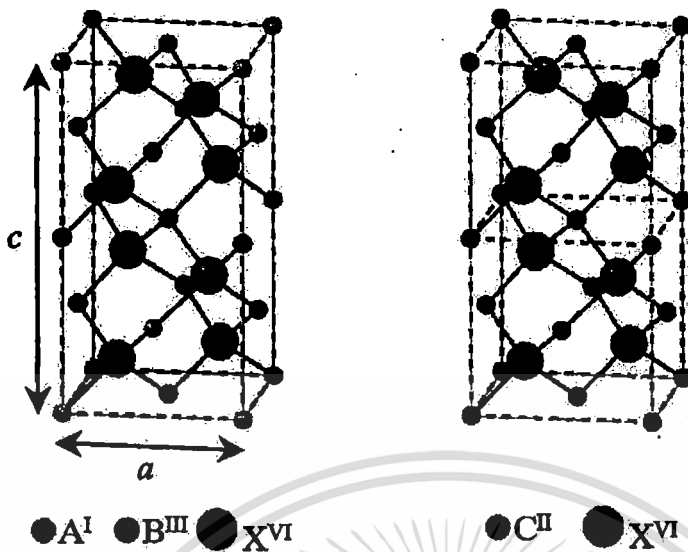
Efficiency of selected  $Cu(In,Ga)S_2$ -based solar cells

Reference	$E_g$ (eV)	$V_{oc}$ (mV)	Eff. (%)	Remarks
[35]	1.53	776	12.3	total area, confirmed
[31]	1.5	723	$\approx 12$	area $0.01 \text{ cm}^2$
[34]		772	11.6	total area
[30]	1.5	763	10.4	confirmed, on flexible steel foil
[35]	1.65	831	10.1	total area, confirmed

## 2.2 คุณสมบัติของฟิล์มบาง CIS และโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด CIS

### 2.2.1 ลักษณะทางโครงสร้างของผลึก (Structure characteristics)

$CuInS_2$ ,  $CuInSe_2$  และสารประกอบ I-III-VI<sub>2</sub> ( $ABX_2$ ) อื่น ๆ มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ (Chalcopyrite structure) แต่ลักษณะจะเป็นแบบ body centered tetragonal ประกอบด้วย 4 อะตอมต่อ 1 ยูนิทเซลล์ แต่ละอะตอม A และอะตอม B เป็นพิกัดรูปทรงสี่หน้าร่วมกับ (tetrahedral co-coordinated) อะตอม X 4 อะตอม ซึ่งแต่ละอะตอม X จะเป็นพิกัดรูปทรงสี่หน้าร่วมกับ อะตอม A 2 อะตอม และอะตอม B 2 อะตอม โครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ มีความสัมพันธ์โดยตรงกับโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ (Zinc blende structure) โดยการขยายหน่วยเซลล์ของซิงค์เบลนด์ ออกเป็นสองเท่าตามแกน c ในทิศทาง z หนึ่งหน่วยเซลล์ของซาลโคไพไรท์ จึงเป็นสองเท่าของซิงค์เบลนด์ และมีลิบหอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 2-2



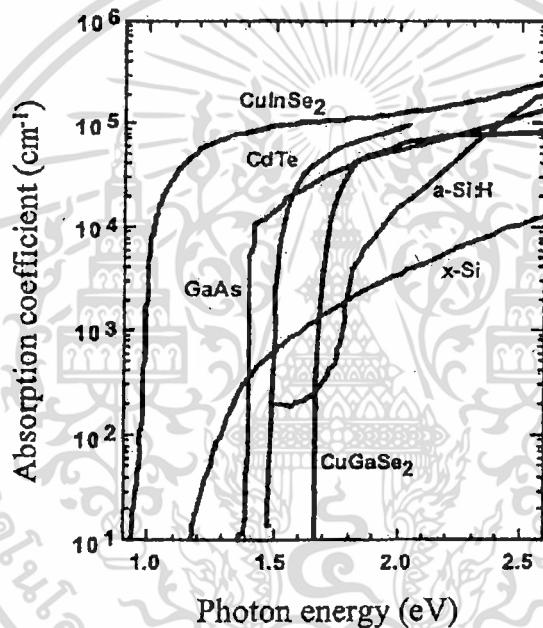
รูปที่ 2-2 โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ (ขวา) โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ (ซ้าย)

ความแตกต่างทางเคมีของอะตอมคอปเปอร์ (Copper) และอะตอมอินเดียม (Indium) จะมีผลต่อคุณสมบัติไอออนและความยาวของพันธะระหว่างแต่ละอะตอม Cu และ In กับอะตอมข้างเคียง (ซีลีเนียม (selenium) หรือ ซัลเฟอร์ (Sulfur)) ความยาวของพันธะที่แตกต่างกัน  $R_{AX} \neq R_{BX}$  จะมีผลต่อคุณสมบัติของสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ ดังนี้ 1). แถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) ของสารประกอบ เล็กกว่าของโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ การลดผลกระทบของช่องว่างพลังงานนี้ เรียกว่า optical bowing 2). ตำแหน่งของ anion ถูกเลื่อนจากตำแหน่งที่ควรจะเป็นด้วยค่า  $\lambda$  (ขอบเขตของพารามิเตอร์อิสระของโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์) ที่มีค่าน้อยมาก ๆ 3 ). อัตราส่วนของค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) ในโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์,  $c/a$  แตกต่างจากค่าที่ควรจะเป็น ซึ่งถูกเรียกว่า tetragonal distortion

ค่าคงที่แลตทิซ (lattice constants) ของ  $CuInSe_2$  คือ  $a = 5.784 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.616 \text{ \AA}$  (ดังนั้น  $c/2a = 1.004$ ),  $d_{Cu-Se} = 2.484 \text{ \AA}$  และ  $d_{In-Se} = 2.586 \text{ \AA}$  ในกรณีของ  $CuGaSe_2$  ค่าคงที่แลตทิซ คือ  $a = 5.612 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.032 \text{ \AA}$  (ดังนั้น  $c/2a = 0.965$ ),  $d_{Cu-Se} = 2.387 - 2.417 \text{ \AA}$  และ  $d_{Ga-Se} = 2.400 - 2.417 \text{ \AA}$  สำหรับ  $CuInS_2$  ค่าคงที่แลตทิซ คือ  $a = 5.523 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.14 \text{ \AA}$  (ดังนั้น  $c/2a = 1.009$ )

## 2.2.2 คุณสมบัติทางแสง (Optical properties)

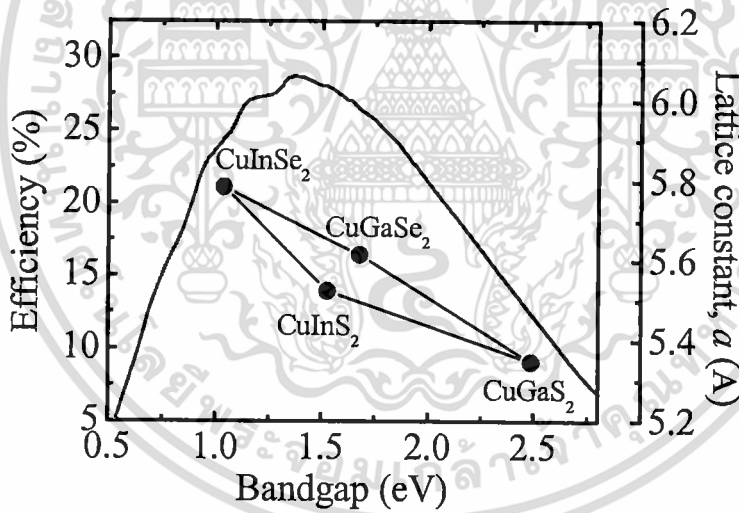
CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub> และสารประกอบ I-III-VI<sub>2</sub> อื่น ๆ จะเป็นแบบ Direct bandgap transition และมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (Optical absorption coefficient) ที่สูง (ประมาณ  $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุอื่น ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2-3 ดังนั้น ความหนาเพียง 1 - 2  $\mu\text{m}$  ของฟิล์ม I-III-VI<sub>2</sub> ก็เพียงพอที่จะดูดซับโฟตอนได้ถึง 90% ในทางตรงกันข้าม ผลึกของซิลิคอนเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์ม I-III-VI<sub>2</sub> จะมีสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงต่ำกว่า และต้องการความหนามากกว่า ดังนั้น วัสดุพื้นฐานที่เป็นสารประกอบ I-III-VI<sub>2</sub> สามารถนำไปทำฟิล์มบางเซลล์แสงอาทิตย์ (Thin film solar cells) และลดการใช้วัสดุได้



รูปที่ 2-3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ CuInSe<sub>2</sub> และ CuGaSe<sub>2</sub> เปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำ photovoltaic อื่น ๆ a - Si : H แทน amorphous hydrogenated silicon และ x - Si เป็นผลึกของซิลิคอน

รูปที่ 2-4 แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพทางอุณหพลศาสตร์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์แบบแบบรอยต่อเดี่ยว (Single - bandgap) กับค่าช่องว่างพลังงานและค่าคงที่แลตทิซของ CIS และสารประกอบที่เกี่ยวข้อง จากรูปจะเห็นได้ว่า สารประกอบ CuInS<sub>2</sub> มีค่าช่องว่างพลังงานอยู่ที่ประมาณ

1.5 eV ซึ่งเป็นถือค่าที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ ในขณะที่ ค่าช่องว่างพลังงานของ CuInSe<sub>2</sub> มีค่าน้อย ซึ่งประมาณ 1.04 eV จึงจำเป็นต้องเพิ่มค่าช่องว่างพลังงานของ CuInSe<sub>2</sub> ให้สูงขึ้น ด้วยการเติมแกเลียม (Gallium) หรือซัลเฟอร์ (Sulfur) เข้าไป สารประกอบการอัลลอยด์ของทองแดง (Cu), อินเดียม (In), แกเลียม (Ga), ซัลเฟอร์ (S) และซีลีเนียม (Se) หรือ Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)(Se<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub>)<sub>2</sub> โดยที่  $x = \frac{Ga}{In+Ga}$  และ  $y = \frac{S}{S+Se}$  เป็นสารประกอบที่สามารถปรับเปลี่ยนค่าช่องว่างพลังงานได้ตั้งแต่ 1.0 eV ถึง 2.43 eV (รูปที่ 2-4) การที่สามารถควบคุมค่าช่องว่างพลังงานได้ถือเป็นจุดเด่นของสารประกอบชนิดนี้ เนื่องจาก มีความสำคัญในการออกโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ เช่น สามารถปรับค่า E<sub>g</sub> ให้ได้ค่าที่เหมาะสมเพื่อให้เข้ากับสเปกตรัมของแสงอาทิตย์ ซึ่งจะให้ประสิทธิภาพที่สูงที่สุด (จากรูปที่ 2-4 ประสิทธิภาพจะสูงสุดที่ E<sub>g</sub> ≈ 1.4 – 1.5 eV) หรือสามารถออกแบบวิศวกรรมทางช่องว่างพลังงาน (Band-gap engineering) เพื่อลดการสูญเสียพลังงานที่เปลี่ยนไปในรูปของความร้อน หรือ สามารถสร้างเป็นเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Tandem ที่มีเซลล์หลายรอยต่อ (Multi – bandgap) ได้อีกด้วย



รูปที่ 2-4 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพทางอุณหพลศาสตร์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อเดี่ยว (Single – bandgap) กับ ค่าคงที่แลตทิซ (Lattice constant) และค่าช่องว่างพลังงานของ CIS และ สารประกอบที่เกี่ยวข้อง

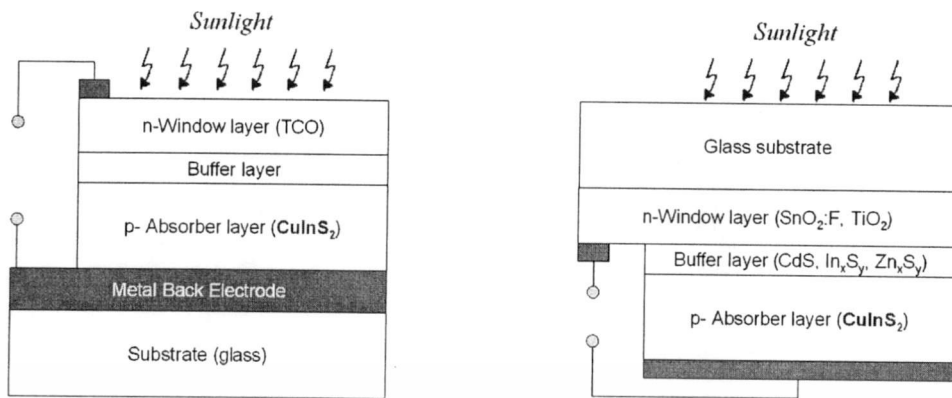
### 2.2.3 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์

โดยทั่วไป โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  และสารประกอบที่เกี่ยวข้องสามารถแบ่งออกได้เป็น 5 ส่วนใหญ่ๆ ดังนี้

- 1) แผ่นฐานรอง (substrate): ทำหน้าที่รองรับโครงสร้างทั้งหมดของเซลล์แสงอาทิตย์ แผ่นฐานรองส่วนใหญ่ที่ใช้คือ กระจก แต่สามารถใช้วัสดุอื่นๆ เช่น แผ่นสแตนเลสหรือแผ่นพลาสติก ได้เช่นกัน
- 2) ชั้นดูดซับแสง (absorber layer): หน้าที่หลักขององค์ชั้นนี้คือ ดูดซับแสงและเปลี่ยนเป็นพลังงานแสงไปเป็นพลังงานไฟฟ้า
- 3) ชั้นกั้นชน (buffer layer): หน้าที่หลักของชั้นกั้นชนนี้ก็คือ ช่วยป้องกันการแพร่กระจายของอะตอมระหว่างชั้นดูดซับแสงและชั้นหน้าต่างรับแสง
- 4) ชั้นหน้าต่างรับแสง (window layer): เป็นชั้นของ TCO (transparent conducting oxide) เป็นวัสดุชนิด n ที่มีช่องว่างพลังงานสูง มีคุณสมบัติโปร่งใสและนำไฟฟ้าได้ดี และเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนกลับของแสง
- 5) ขั้วไฟฟ้า (electrodes): ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับต่อกับอุปกรณ์ใช้งาน

โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  มีโครงสร้างพื้นฐานมาจากรอยต่อพีเอ็นแบบเฮเทอโร (hetero-junction) ระหว่างชั้น p (ชั้นดูดซับแสง) และชั้น n (ชั้นหน้าต่างรับแสง) อย่างไรก็ตาม การเชื่อมต่อโดยตรงระหว่างชั้น p กับชั้น n จะมีประสิทธิภาพต่ำ เนื่องจากผลของการแพร่กระจายของอะตอมที่รอยต่อพีเอ็นและผลของเฟสของสารประกอบของ Cu ที่มีความต้านทานต่ำบริเวณพื้นผิวของชั้นดูดซับแสง ดังนั้น จึงต้องมีชั้นกั้นชนกั้นที่รอยต่อ เพื่อให้ได้เซลล์ที่มีประสิทธิภาพที่สูง

รูปที่ 2-5 แสดงโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIS แบบ Substrate-type และแบบ Superstrate-type โครงสร้างแบบ Substrate-type แสงจะเข้าจาก ชั้นหน้าต่างรับแสง / ชั้นกั้นชน / ชั้นดูดซับแสง / แผ่นฐานรอง ตามลำดับ ในขณะที่โครงสร้างแบบ Superstrate-type แสงจะเข้าจาก แผ่นฐานรอง / ชั้นดูดซับแสง / ชั้นกั้นชน / ชั้นหน้าต่างรับแสง ตามลำดับ



รูปที่ 2-5 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIS แบบ *Substrate-type* (ซ้าย) และ แบบ *Superstrate-type* (ขวา)

### 2.3 การเตรียมฟิล์มบาง CuInS<sub>2</sub>

ปัจจุบันวิธีการเตรียมฟิล์มบาง CuInS<sub>2</sub> มีอยู่หลายวิธี ทั้งที่ใช้หลักการของปฏิกิริยาเชิงเคมีและที่ใช้หลักการเชิงฟิสิกส์ มีทั้งที่ใช้และที่ไม่ใช้ระบบสุญญากาศ เช่น วิธีเอพิแทกซ์ลำโมเลกุล (molecular beam epitaxy) ที่ใช้แหล่งกำเนิดตามแหล่ง [12], วิธี sulphurisation กับสารตั้งต้นที่เป็นโลหะ [13], วิธีการระเหย (evaporation) [14], วิธีการสปัตเตอร์ (Sputtering) [15], วิธีซีวีดี (CVD) [16], วิธี ion layer gas reaction (ILGAR) จากสารละลายเคมี [17], วิธีการอบทางเคมี (chemical bath deposition) [18], วิธีเคลือบด้วยไฟฟ้า (electrodeposition) [19], วิธีการเคลือบเจล (sol-gel spin-coating) [20] และวิธีสเปรย์ (Spray pyrolysis) เป็นต้น ปัจจุบันวิธีการระเหยสารภายใต้ความดันสุญญากาศเป็นเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CuInS<sub>2</sub> ได้ดีที่สุด โดยประสิทธิภาพสูงสุดที่ได้อยู่ที่ ~12% อย่างไรก็ตาม ในมุมมองของการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ CuInS<sub>2</sub> เชิงพาณิชย์ วิธีที่ต้องเตรียมที่ต้องใช้ความดันที่สุญญากาศอาจเป็นวิธีที่ไม่เหมาะสำหรับการสร้างเซลล์ที่มีขนาดพื้นที่ใหญ่ เนื่องจากเครื่องจักรสุญญากาศมีราคาสูง ในบรรดาวิธีการสร้างฟิล์มบางที่กล่าวมาแล้ว วิธีสเปรย์เป็นวิธีที่มีข้อดีหลายอย่าง เช่น วิธีการไม่ยุ่งยาก ค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำ และใช้พลังงานในการผลิตที่ต่ำ และที่สำคัญเป็นวิธีที่สามารถผลิตแผงเซลล์แสงอาทิตย์ขนาดใหญ่สำหรับเชิงพาณิชย์ได้ อย่างไรก็ตาม เป็นที่น่าสังเกตว่า ไม่ว่าจะใช้เทคนิคใดในการเตรียม CuInS<sub>2</sub> ก็ตาม ปัญหาที่มักจะพบคือ ปัญหาที่สัดส่วนสารประกอบไม่เป็นไปตามปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) และ ปัญหาการเกิดสารประกอบที่ไม่ต้องการ ซึ่งปัญหาดังกล่าวก็เป็นสาเหตุของจุดบกพร่องในเนื้อฟิล์ม และส่งผลต่อประสิทธิภาพของ

เซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างขึ้นตามลำดับ โดยทางทฤษฎีแล้ว แม้ว่าวิธีที่ใช้หลักการของปฏิกิริยาเชิงเคมี น่าจะควบคุมปริมาณสัมพัทธ์ได้ง่ายกว่าวิธีอื่นๆ แต่ฟิล์ม  $\text{CuInS}_2$  ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีสเปรย์จาก สารละลายเคมี มักจะมีส่วนประกอบของซัลเฟตน้อยกว่าปริมาณสัมพัทธ์ [21] กลุ่มวิจัยของ Bihri and Abd-Lefdil ได้พัฒนาวิธีการเตรียม  $\text{CuInS}_2$  ที่มีส่วนประกอบใกล้เคียงกับปริมาณสัมพัทธ์ โดยการเพิ่มอัตราส่วนของซัลเฟตในสารละลายสเปรย์ให้สูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากซัลเฟต (thiourea:  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) ระบายได้ง่าย [22] กลุ่มวิจัยของ S. Chaudhuri ได้สังเคราะห์อนุภาค  $\text{CuInS}_2$  ที่มีส่วนประกอบใกล้เคียงกับปริมาณสัมพัทธ์ โดยการควบคุมค่า pH ด้วยการเติมสารละลายแอมโมเนียลงในสารละลายสเปรย์ [23] นอกจากนี้ ผิวของฟิล์ม  $\text{CuInS}_2$  ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีสเปรย์ก็มักจะพบว่ามีส่วนประกอบของ อินเดียมที่มากเกินไป [23] และ มีรายงานว่ามีการดูดออกซิเจนในเนื้อฟิล์ม ซึ่งจะรวมตัวกับอินเดียมเกิด เป็นสารประกอบ  $\text{In}_2\text{O}_3$  ที่บริเวณระหว่างผลึก [24] ซึ่งสารประกอบที่นำไฟฟ้าดังกล่าวสามารถกำจัด ออกได้ด้วยการบำบัดด้วยสารละลาย ammonium persulfate [25] นอกจากนี้ ยังพบสารประกอบของ ทองแดง (มักเป็น copper sulfide) บนผิวของฟิล์ม  $\text{CuInS}_2$  โดยสารประกอบทองแดงก็มักพบที่ผิวของ  $\text{CuInSe}_2$  เช่นกัน อย่างไรก็ตาม สารประกอบทองแดงนี้ก็สามารถกำจัดออกได้โดยง่ายด้วยการกัดด้วย KCN

รายงานผลการวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาวิธีการเตรียมฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  ให้ได้ ส่วนประกอบใกล้เคียงกับปริมาณสัมพัทธ์ ในขณะที่รายงานที่แสดงถึงประสิทธิภาพของเซลล์ แสงอาทิตย์ที่ใช้ฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  เป็นชั้นดูดซับแสงยังมีอยู่น้อยมาก โดยประสิทธิภาพของเซลล์ส่วนใหญ่อยู่ระหว่าง 1% ถึง 2% [26] ทั้งนี้เนื่องจากคุณภาพของชั้นดูดซับแสง  $\text{CuInS}_2$  ไม่ได้ดีเท่าที่ควร อย่างไรก็ตาม ฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  ที่ผ่านการบำบัดด้วยกระบวนการทางเคมีสามารถเพิ่มประสิทธิภาพ ของเซลล์ให้สูงขึ้นในระดับประมาณ 2% ได้ (โครงสร้าง:  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInS}_2$ ) ได้ [27] ยิ่งไปกว่านั้น กลุ่มวิจัยในประเทศอินเดียได้รายงานประสิทธิภาพที่สูงถึง 9.5% จากรอยต่อระหว่างฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  กับ  $\text{In}_2\text{S}_3$  (โครงสร้าง:  $\text{ITO}/\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ , พื้นที่ของเซลล์มีขนาดเล็กมากๆ:  $0.009 \text{ cm}^2$ ) [28] อย่างไรก็ตาม ภายหลังจากการรายงานดังกล่าวก็ไม่พบว่ามีนักวิจัยกลุ่มใดสามารถสร้างเซลล์ที่มี ประสิทธิภาพเทียบเท่ากับรายงานดังกล่าวได้เลย การปรับเปลี่ยนโครงสร้างของเซลล์หรือการใช้ คุณสมบัติของอนุภาคระดับนาโนเมตรก็เป็นอีกพารามิเตอร์หนึ่งในการเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์ให้ สูงขึ้น มีรายงานว่าเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีโครงสร้างร่วมกับ  $\text{ZnO}$  nanorod มีประสิทธิภาพสูงสุดถึง 2.5% (โครงสร้าง:  $\text{ITO}/\text{ZnO}$  (nanorod)/ $\text{InS}$  (blocking layer)/ $\text{In}_2\text{S}_3$  (buffer layer)/CIS (absorber layer)) [29] นอกจากนี้ การใช้  $\text{CuInS}_2$  ที่อยู่ในรูปของอนุภาคระดับนาโนเมตร (nanocomposite) ร่วมกับ  $\text{TiO}_2$  (โครงสร้าง ETA (extremely thin absorber):  $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ (buffer layer)/(p) nc- $\text{CuInS}_2$ ) แสดงประสิทธิภาพสูงสุดประมาณ 5% [30] ในโครงสร้าง ETA นี้ จะใช้วัสดุดูดซับแสง ( $1.1 < E_g <$

1.8 eV) ที่บางมากแนบด้วยสารกึ่งตัวนำโปร่งแสงทั้งสองด้าน ( $E_g > 3$  eV) สารกึ่งตัวนำที่มักใช้เป็นชั้นหน้าต่างคือ  $n\text{-TiO}_2$  ขนาดระดับนาโนเมตร ข้อดีของการใช้อนุภาคขนาดนาโนเมตรก็คือ การดูดซับของแสงและการเคลื่อนที่ของประจุจะไม่เกิดขึ้นในวัสดุใดวัสดุหนึ่ง แต่จะเกิดขึ้นระหว่างวัสดุสองชนิดหรือมากกว่า ซึ่งถูกผสมผสานในระดับนาโนเมตร ซึ่งในกรณีนี้ระยะทางการเคลื่อนที่ของประจุฝ่ายข้างน้อย (minority carrier) จะลดลงหลายเท่า ซึ่งก็จะทำให้การรวมตัวระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮลลดลง



## เอกสารอ้างอิง

---

- [1] "Thin-film solar cells -Fundamental and application", edited by M. Konagai (Ohm-sha, Tokyo, 2001).
- [2] J.L. Shay, J.H. Wernick, "Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications", Pergamon, Oxford, 1975.
- [3] R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M. Luxsteiner, I. Luck, N. Meyer, U. Ruhle, Solar cells based on CuInS<sub>2</sub>—an overview, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 509–514.
- [4] J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 1882
- [5] K. Ernst, A. Belaidi, R. Konenkamp, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) 475.
- [6] J.J. Loferski, *J. Appl. Phys.* 27 (1956) 777.
- [7] J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Topper, R. Klenk, K. Ellmer and D. Braunig, A Tolerant Two Step Process for Efficient CuInS<sub>2</sub> Solar Cells, *Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, vol. I, European Commission, Luxemborg, 1998, pp. 537–540.
- [8] T. Ohashi, Y. Hashimoto, K. Ito, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 67 (2001) 225.
- [9] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward and A. Duba, Properties of 19.2 percent Efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cells, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 11 (4) (2003) 225–230.
- [10] M.D. Archer, and R. Hill, *Clean Electricity from Photovoltaics*, Imperial College Press, Singapore, 2001, Chapt. 7.
- [11] S.G. Bailey, and D.J. Flood, *Space Photovoltaics*, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 6 (1) (1998), 1–14.
- [12] H. Metzner, T. Hahn, J.H. Bremer, J. Conrad, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1900.
- [13] H.J. Muffer, C.H. Fischer, K. Diesner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 67 (2001) 121.
- [14] R. Scheer, I. Luck, M. Kanis, M. Matsui, T. Watanabe, T. Yamamoto, *Thin Solid Films* 392 (2001) 1.
- [15] T. Watanabe, M. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) 1681.
- [16] J.S. McNatt, J.E. Dickman, A.F. Hepp, C.V. Kelly, M.H.C. Jin, K.K. Banger, *Conference Record of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Lake Buena Vista, Florida, January 3–7, 2005, p. 375.
- [17] C.-H. Fischer, H.-J. Muffler, M. Bar, T. Kropp, A. Schonmann, S. Fiechter, G. Barbar, M. Lux-Steiner, *J. Phys. Chem.*, B 107 (2003) 7521.
- [18] H.M. Pathan, C.D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2004) 11.
- [19] S. Kuranouchi, T. Nakazawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 50 (1998) 31.
- [20] S. Lee, B. Park, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3862–3864.
- [21] M.C. Zouaghi, T.B. Nasrallah, S. Marsillac, J.C. Bernede, S. Belgacem, *Physico-chemical characterization of*

- 
- spray-deposited CuInS<sub>2</sub> thin films, *Thin Solid Films* 382 (2001) 39-46.
- [22] H. Bihri, M. Abd-Lefdil, Effect of an initially sulphur-rich sprayed solution on CuInS<sub>2</sub> thin films, *Thin Solid Films* 354 (1999) 5.
- [23] P. Guha, S. Gorai, D. Ganguli, S. Chaudhuri, Ammonia-mediated wet chemical synthesis of CuInS<sub>2</sub>, *Materials Letters* 57 (2003) 1786–1791.
- [24] S. Marsillac, M.C. Zouaghi, J.C. Bernede, T. Ben Nasrallah, S. Belgacem, Evolution of the properties of spray-deposited CuInS<sub>2</sub> thin films with post-annealing treatment, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 76 (2003) 125.
- [25] A. Katerski, A. Mere, V. Kazlauskienė, J. Miskinis, A. Saar, L. Matisen, A. Kikas, M. Krunkas, Surface analysis of spray deposited copper indium disulfide films, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7110–7115.
- [26] C.V. Kelly, M.H.C. Jin, K.K. Banger, J.S. McNatt, J.E. Dickman, A.F. Hepp, Parametric study on non-vacuum chemical vapor deposition of CuInS<sub>2</sub> from a single-source precursor, *Materials Science and Engineering B* 116 (2005) 403–408 (comment: Al/ZnO:F/CdS/CuInS<sub>2</sub>/Mo/glass, 1.0% AM0), J. D. Harris, K.K. Banger, D.A. Scheiman, M.A. Smith, M.H.C. Jin, A.F. Hepp, Characterization of CuInS<sub>2</sub> films prepared by atmospheric pressure spray chemical vapor deposition, *Materials Science and Engineering B* 98 (2003) 150–155, O. Kijatkina, M. Krunkas, A. Mere, B. Mahrov, L. Dloczik, CuInS<sub>2</sub> sprayed films on different metal oxide underlayers, *Thin Solid Films* 431–432 (2003) 105–109., A. Mere, O. Kijatkina, H. Rebane, J. Krustok, M. Krunkas, Electrical properties of sprayed CuInS<sub>2</sub> films for solar cells, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 2025–2029, X. Hou, K.L. Choy, Synthesis and characteristics of CuInS<sub>2</sub> films for photovoltaic application, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 13–18 (comment; ITO/CdS/CIS, 0.65%).
- [27] M. Krunkas, O. Kijatkina, A. Mere, T. Varema, I. Oja, V. Mikli, Sprayed CuInS<sub>2</sub> films grown under Cu-rich conditions as absorbers for solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 87 (2005) 207–214.
- [28] T.T. John, M. Mathew, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film solar cell using spray pyrolysis technique having 9.5% efficiency, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 89 (2005) 27–36.
- [29] M. Krunkas, A. Katerski, T. Dedova, I. Oja Acik, A. Mere, Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1016–1019.
- [30] M. Nanu, J. Schoonman, and A. Goossens, Nanocomposite Three-Dimensional Solar Cells Obtained by Chemical Spray Deposition, *NANO LETTERS* 5 (9) (2005) 1716-1719.

## บทที่ 3 ทฤษฎีและหลักการวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบาง

### 3.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

รังสีเอ็กซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานสูง มีความยาวคลื่นสั้น มีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง  $0.2-2 \text{ \AA}$  ไม่มีประจุ ไม่เบี่ยงเบนในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า มีอันตรกิริยากับสารน้อยมาก มีอำนาจทะลุทะลวงสูง จึงเหมาะสำหรับนำมาใช้ประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาค คือ เป็นการพิจารณาในระดับการเรียงตัวของอะตอมในโครงผลึก

การศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ใช้วิธี  $\theta-2\theta$  ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ ( $\theta-2\theta$  Diffractometer Method) เทคนิคนี้ใช้รังสีเอ็กซ์ความยาวคลื่นเดียว (ความยาวคลื่น  $0.1542 \text{ nm}$ ) ตกกระทบตัวอย่าง ซึ่งอาจเป็นผลึกเดี่ยวหรือวัสดุหลายผลึกก็ได้ ซึ่งตัวอย่างจะหมุนไปเป็นมุม  $\theta$  ในขณะที่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณรังสีเอ็กซ์ (X-ray detector) จะเคลื่อนที่ไปเป็นมุม  $2\theta$  เพื่อให้การเลี้ยวเบนสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ ลักษณะของเครื่องมือที่ใช้เป็นดังรูปที่ 2-6



รูปที่ 2-6 X-ray Diffractometer

ในปี พ.ศ. 2455 (ค.ศ. 1912) W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่า เราสามารถมองว่าผลึกจัดเรียงตัวเป็นชั้น (layer) หรือ ระนาบ (plane) ของอะตอมซึ่งสามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบโดยมุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้ลำคลื่นที่สะท้อนออกไปจากระนาบต่าง ๆ ดังกล่าวจะมีความเข้มสูง ถ้าหากความแตกต่างระหว่างระยะเดินทาง (path difference) ของคลื่นที่สะท้อนจาก

ระนาบที่อยู่ข้างเคียง จะมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ ดังสมการ

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

โดยที่  $\lambda$  (Å) =  $\frac{12.4}{\varepsilon(\text{keV})}$       $\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

เมื่อ  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

$d_{hkl}$  คือ ระยะระหว่างระนาบที่ขนานกัน

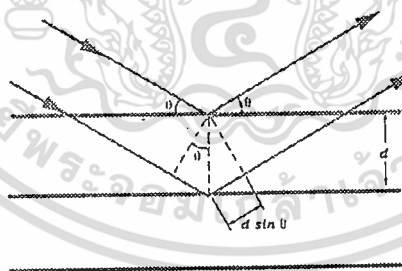
$\theta$  คือ มุมสะท้อนจากระนาบซึ่งจะเท่ากับมุมตกกระทบ

$n$  คือ อันดับการเลี้ยวเบนมีค่าตั้งแต่ 1,2,3,...

$h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (plank constant) =  $6.62 \times 10^{-27}$  erg sec =  $6.62 \times 10^{-34}$  J sec

1 eV =  $1.6 \times 10^{-19}$  J, 1 Å =  $10^{-8}$  cm =  $10^{-10}$  m

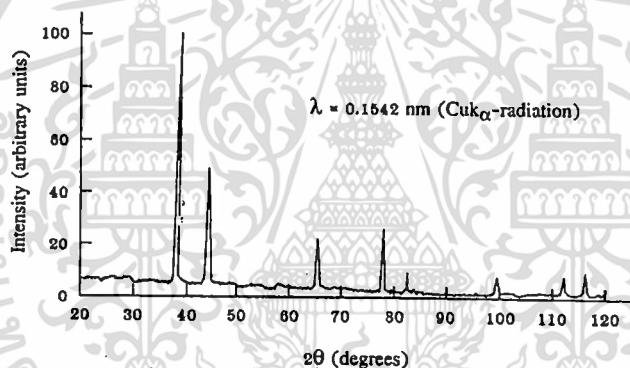
ระนาบต่าง ๆ ของผลึกไม่ได้ก่อให้เกิดการสะท้อนเสมอไป ระนาบใดที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบแล้วกระเจิงออกมาอย่างสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ เรียกว่าระนาบแบรกก์ (Bragg plane) และมุมที่รังสีสะท้อนทำกับแนวที่ขนานกับรังสีตกกระทบเรียกว่ามุมเลี้ยวเบน (diffraction angle) ซึ่งมีค่าเป็นสองเท่าของมุมสะท้อน แสดงการตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ ดังรูปที่ 2-7



รูปที่ 2-7 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบผลึกตามเงื่อนไขของแบรกก์

### 3.1.1 รูปแบบของการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern)

รูปที่ 2-8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์และมุมเลี้ยวเบน เรียกว่า รูปแบบของการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) ซึ่งสำหรับธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกันก็จะมี Diffraction pattern ต่างกัน ซึ่งสังเกตได้จากยอด (peak) ใน Diffraction pattern สำหรับการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกนั้น สามารถทำได้โดยการคำนวณ หรือตรวจสอบข้อมูลที่ได้จาก Diffraction pattern กับ Powder Diffraction File (PDF) ซึ่งเป็นฐานข้อมูลเกี่ยวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุที่ได้จากการรวบรวมรายงานการศึกษาและวิเคราะห์วัสดุด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction) โดยข้อมูลส่วนใหญ่จะมาจากเอกสารทางวิชาการต่าง ๆ ก่อนจะตีพิมพ์ในหนังสือ หรือ CD-ROM เป็นประจำทุกปี เพื่อใช้เป็นข้อมูลมาตรฐานสำหรับการอ้างอิง



รูปที่ 2-8 รูปแบบของการเลี้ยวเบน

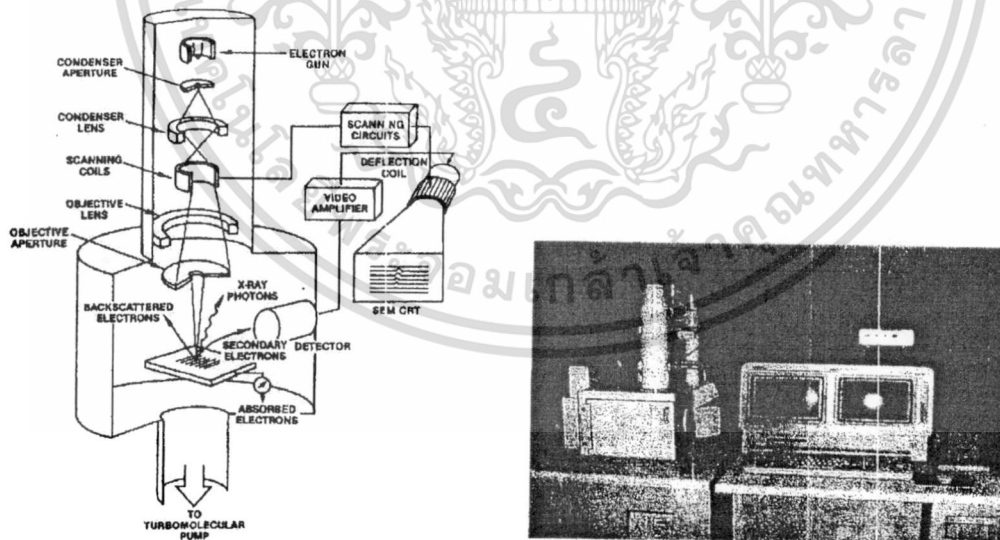
บัตรข้อมูล PDF ประกอบด้วยส่วนที่สำคัญดังนี้ คือ

- 1) เซตและหมายเลข ไฟล์ (set and file number)
- 2) พีคที่มีความเข้มมากที่สุด 3 อันดับแรก (three strongest lines)
- 3) พีคที่ตำแหน่งมุมต่ำที่สุด (lowest – angle line)
- 4) สูตรเคมีและชื่อสาร (chemical formular and name of substance)
- 5) ข้อมูลวิธีการเลี้ยวเบนที่ใช้ (data on diffraction method used) เช่น แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์และฟิลเตอร์ เป็นต้น

- 6) ข้อมูลทางผลึกวิทยา (crystallographic data) เช่น รูปร่างผลึก และ ขนาดหน่วยเซลล์ เป็นต้น
- 7) ข้อมูลทางแสงและอื่น ๆ (optical and other data)
- 8) ข้อมูลของตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ (data on specimen)
- 9) รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของวัสดุ (diffraction pattern) จะบอกค่าความเข้มสัมพัทธ์ ( $I/I_0$ ) ซึ่งแสดงเป็นเปอร์เซ็นต์ของพีคที่มีความเข้มสูงสุด และระนาบผลึก (hkl)

### 3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (Scanning Electron Microscopy, SEM)

พิจารณารูปที่ 2-9 สามารถอธิบายการทำงานของกล้อง SEM ได้ง่าย ๆ ดังนี้ แหล่งกำเนิดของอิเล็กตรอน (Electron gun) ซึ่งใช้แคโทด มีอยู่ 3 ชนิดคือ ทังสเตน และ Field emission จะทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนจาก Filament ดังกล่าวและเร่งกลุ่มอิเล็กตรอนด้วยสนามไฟฟ้าในช่วง 1-40 kV (ใช้งานจริง 20 kV) และกลุ่มอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกบีบให้เป็นลำอิเล็กตรอนโดย Condenser lens และปรับโฟกัสโดย Objective lens และถ้าต้องการให้ลำอิเล็กตรอนกวาดไปทั่วผิวของตัวอย่างก็สามารถควบคุมได้โดยใช้ Scanning coils ซึ่งจะกวาดบนระนาบ x-y ทำให้เกิดสัญญาณ (Signal) ขึ้นมาแล้วหัววัด (Detector) จะวัดสัญญาณที่เกิดขึ้นและถูกแปลงเป็นข้อมูลที่เราต้องการโดยชุดระบบทางอิเล็กทรอนิกส์



รูปที่ 2-9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน

เมื่อลำอิเล็กตรอนที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนโฟกัสลงบนผิวของตัวอย่าง จะทำให้เกิดอันตรกิริยากันระหว่างอิเล็กตรอนที่ถูกยิงลงมาและอะตอมของตัวอย่าง ผลของอันตรกิริยา ดังกล่าวทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ซึ่งเราสามารถนำมาใช้ศึกษาลักษณะผิวหน้าและหาสัดส่วนอะตอมของตัวอย่างซึ่งเป็นฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  ได้

### 3.3 การวัดการทะลุผ่านของแสง (UV-Visible Spectroscopy)

UV-Visible Spectroscopy (รูปที่ 2-10) เป็นการวัดพลังงานที่ดูดกลืนเข้าไปเมื่ออิเล็กตรอนถูกเลื่อนไปอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้น (electronic transition) เนื่องจากเป็นปรากฏการณ์เร้าอิเล็กตรอน บางครั้งจึงเรียก UV Visible Spectroscopy ว่า Electronic Spectroscopy โดยปกติช่วง UV จะมีความยาวคลื่นประมาณ 10-380 nm แต่การวิเคราะห์โดย UV Spectrum จะใช้ความยาวคลื่นในช่วง 200-380 nm ซึ่งเรียกว่า "Near-Ultraviolet Region" ในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 200 nm อากาศจะดูดกลืนรังสีในช่วงนี้ จึงต้องวัด spectrum ภายใต้สุญญากาศ จึงเรียกความยาวคลื่นของ UV ในช่วงนี้ว่า "Vacuum-Ultraviolet Region" ส่วนความยาวคลื่นที่เราสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าหรือเรียกว่า "Visible Region" จะเป็น spectrum ของในช่วงประมาณ 380-780 nm ซึ่งจะปรากฏให้เห็นเป็นสีต่างๆ



รูปที่ 2-10 เครื่อง UV-Visible Spectroscopy

### 3.3.1 การวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ

เราหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ จากการวัดแสงที่ทะลุผ่าน (Transmission: T) โดยให้แสงที่ตกกระทบเป็น ( $I_0$ ) ในสารที่มีความหนาและแสงส่งผ่านออกมาเป็น ( $I_t$ ) ในฟังก์ชันกับความยาว ( $\lambda$ ) ค่าสะท้อนและการส่งผ่านของแสงจะหาได้จากสมการดังนี้

$$T = I_t/I_0 = (1-R)^2 e^{-\alpha d} / (1+R^2 e^{-2\alpha d}) \quad (2)$$

$$R = I_r/I_0 = [(n-1)^2+k^2] / (n+1)^2+k^2 \quad (3)$$

โดยที่

- |                                 |   |
|---------------------------------|---|
| $I_t$ คือ ความเข้มแสงที่ส่งผ่าน | $I_r$ คือ ความเข้มแสงที่ตกกระทบ                         |
| $D$ คือ ความหนาของสารตัวอย่าง   | $I_0$ คือ ความเข้มแสงที่สะท้อน                          |
| $n$ คือ ดัชนีหักเห              | $k$ คือ สัมประสิทธิ์การสูญเสีย (Extinction coefficient) |

สารตัวอย่างมีความหนามากพอที่  $R^2 e^{-2\alpha d}$  มีค่าน้อยกว่า 1 มากดังนั้นจึงเขียนสมการที่ (1) ได้ใหม่ได้เป็น

$$T = I_t/I_0 = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (4)$$

โดยที่

- |  |                               |
|--|-------------------------------|
| $T$ คือ สัมประสิทธิ์การส่งผ่าน         | $R$ คือ สัมประสิทธิ์การสะท้อน |
| $\alpha$ คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง |                               |

ในการทดลองการดูดกลืนแสงนั้น การเปลี่ยนแปลงสัมประสิทธิ์การสะท้อนจะเปลี่ยนแปลงไปน้อยมากในช่วงความยาวคลื่นที่เราสนใจ ดังนั้นจะประมาณได้ว่าเทอม  $(1-R)^2$  มีค่าคงที่และสมการที่ (4) สามารถเขียนได้ใหม่เป็น

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln (I_0/I_t) \quad (5)$$

ค่าคงที่ในสมการที่ (5) มีผลจากความเข้มแสงที่สะท้อนเข้ามาเกี่ยวข้องด้วยดังนั้นจะได้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่สูงเกินจริง เราจึงต้องนำค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงพื้นหลัง ( $\alpha_0$ ) มาลบออกจากค่า  $\alpha$  จึงจะได้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนที่ถูกต้อง เพื่อให้ง่ายในการปฏิบัติเราจะหาค่าสัมประ

สิทธิ์การดูดกลืนได้ในสมการที่ (2) และ (5) และยังสามารถหาค่า  $E_g$  ได้จากสมการต่อไปนี้

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \text{สำหรับการย้ายสถานะแบบยินยอม}$$

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{3}{2}} \quad \text{สำหรับการย้ายสถานะแบบต้องห้าม}$$

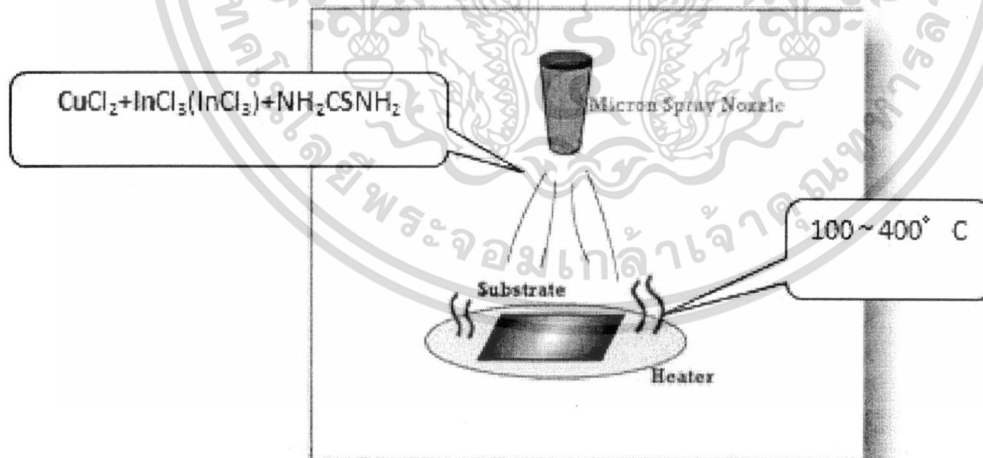
ซึ่งแสดงว่า จากกราฟการส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง เราต้องคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ( $\alpha$ ) ก่อน จากนั้นแล้วนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงยกกำลังสอง กับพลังงานโฟตอน ( $h\nu$ ) และจากกราฟดังกล่าว ก็จะหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ได้ โดยการลากเส้นตรงหาค่าคาดหมาย (extrapolation) ของส่วนของกราฟที่เป็นเชิงเส้นไปตัดแกนของพลังงานโฟตอน ซึ่งจุดตัดที่ได้จะเป็นค่าช่องว่างพลังงานของฟิล์มบางนั่นเอง



## บทที่ 4 การปลูกฟิล์มบาง $\text{CuInS}_2$ (CIS) ด้วยวิธีสเปรย์และ ผลการทดลอง

### 4.1 หลักการปลูกฟิล์มบางด้วยวิธีสเปรย์

การเตรียมฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  มีอยู่หลายวิธี ทั้งที่ใช้หลักการของปฏิกิริยาเชิงเคมีและที่ใช้หลักการเชิงฟิสิกส์ มีทั้งที่ใช้และที่ไม่ใช้ระบบสุญญากาศ เช่น วิธีเอพิแทกซ์ลำโมเลกุล (molecular beam epitaxy) ที่ใช้แหล่งกำเนิดสามแหล่ง, วิธี sulphurisation กับสารตั้งต้นที่เป็นโลหะ, วิธีการระเหย (evaporation), วิธีการสปัตเตอร์ (Sputtering), วิธีซีวีดี (CVD; chemical bath deposition), วิธีการอบทางเคมี (CBD; chemical bath deposition), วิธีเคลือบด้วยไฟฟ้า (electrodeposition), วิธีการเคลือบเจล (sol-gel spin-coating) และวิธีสเปรย์ (Spray pyrolysis) เป็นต้น ในที่นี้จะกล่าวถึงการปลูกฟิล์มบางด้วยวิธีการพ่นสเปรย์เคมี (รูปที่ 4-1) ซึ่งเป็นวิธีการที่ประหยัด เหมาะสำหรับการสร้างเซลล์ที่มีขนาดพื้นที่ใหญ่สำหรับเชิงพาณิชย์ได้ เนื่องจากไม่ต้องใช้เครื่องจักรสุญญากาศที่มีราคาสูง



รูปที่ 4-1 วิธีการปลูกฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  ด้วยวิธีการสเปรย์

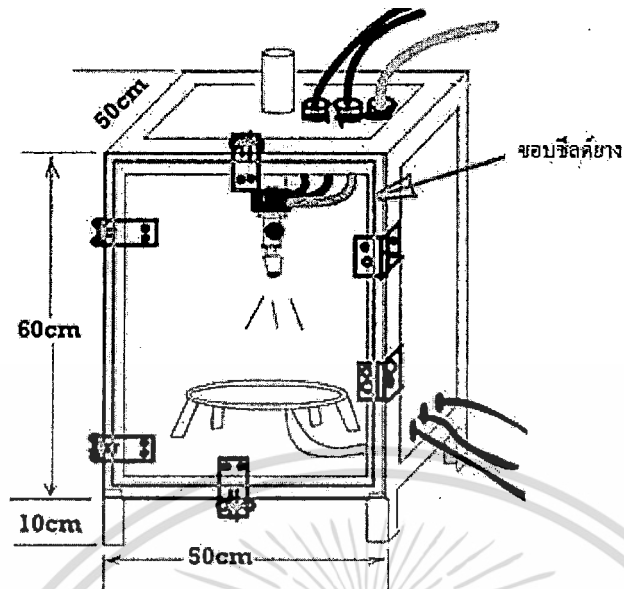
การปลูกฟิล์มบางด้วยวิธีสเปรย์จะใช้หลักการของการฟั่นละอองของสารละลายซึ่งมีส่วนผสมของสารตั้งต้นของฟิล์มที่ต้องการ (ณ ที่นี้จะใช้  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$  (หรือ  $\text{InCl}_2$ ) และ  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$  เป็นสารตั้งต้นของ Cu, In และ S ตามลำดับ) ลงบนแผ่นฐานรองที่ต้องการ โดยทำให้ความร้อนกับแผ่นฐานรองเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีจนเกิดเป็นฟิล์มบางขึ้นบนแผ่นฐานรอง ณ ที่นี้จะใช้  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$  (หรือ  $\text{InCl}_2$ ) และ  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$  เป็นสารตั้งต้นของ Cu, In และ S ตามลำดับ และอุณหภูมิที่แผ่นฐานรองประมาณ  $100^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$

## 4.2 เครื่องเคลือบสเปรย์ที่สร้างขึ้น

การปลูกฟิล์มนั้นจำเป็นต้องคำนึงถึงตัวแปรต่าง ๆ ที่อาจส่งผลกระทบต่อคุณภาพของชิ้นงานที่ได้ ทั้งจากปัจจัยแวดล้อมภายนอก เช่น ก๊าซแวดล้อมขณะทำการสเปรย์ รวมทั้งปัจจัยทางด้านระบบ เช่น ความละเอียดและความสม่ำเสมอของละอองสเปรย์ อัตราการเปลี่ยนแปลงของสารเคมี ซึ่งทั้งหมดนี้ทำให้เราต้องออกแบบระบบพ่นสเปรย์ให้เป็นระบบกึ่งปิด กล่าวคือ ระบบจะถูกปิดกันทุกทิศทาง (โดยออกแบบให้มีท่อดูดอากาศออกและสามารถปล่อยเฉพาะก๊าซที่ต้องการเข้าไปในระบบได้ในอนาคต) ซึ่งจะช่วยลดผลกระทบจากอากาศภายนอก นอกจากนี้ยังช่วยให้ละอองสเปรย์ไม่ฟุ้งกระจายซึ่งอาจเป็นอันตรายต่อร่างกายผู้ปฏิบัติงาน

แบบของตู้พ่นสเปรย์ที่จะใช้ในการสร้างฟิล์มบางครั้งนี้แสดงได้ดังรูปที่ 4-2 โดยยึดเงื่อนไขต่อไปนี้

- ตู้ต้องปิดสนิทเพื่อไม่ให้อากาศภายนอกเข้า
- วัสดุที่ใช้ต้องทนความร้อนได้  $\sim 200^\circ\text{C}$
- ขนาดกว้าง 50cm. x 50cm. สูง 60cm.
- มีช่องให้สายน้ำยา ท่อก๊าซ และ สายไฟเข้า



รูปที่ 4-2 ตู้พ่นสารที่ได้ทำการออกแบบ

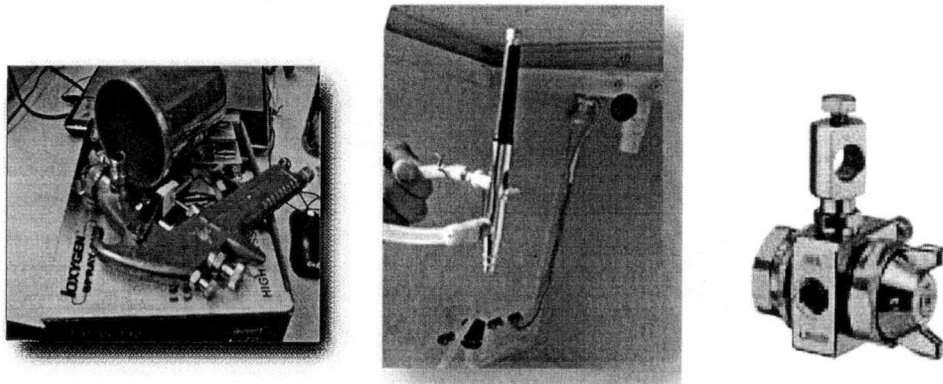
#### 4.2.1 หัวสเปรย์ที่เหมาะสม

หัวสเปรย์เป็นอุปกรณ์สำคัญที่ทำหน้าที่แตกสารละลายตั้งต้นให้เป็นละอองขนาดเล็กๆ ก่อนที่จะทำปฏิกิริยาทางเคมีที่ฐานรอง ในการทดลองนี้ได้ทดลองใช้หัวสเปรย์ชนิดต่างๆ ได้แก่ 1) Spray paint 2) airbush และ 3) Spray nozzle (รูปที่ 4-3) สรุปผลได้ดังนี้

*Spray paint หรือ Spray Gun:* ราคาถูกที่สุด แต่หลังจากได้ทดลองพ่นสารเคมีดูพบว่าป็นพ่นน้ำยา ออกมากว้าง และไม่สม่ำเสมอเท่าที่ควร และพบว่ามีการสะสมอยู่ที่ทางเดินน้ำยาในตัวปืน เนื่องจากผลิตจากวัสดุที่ไม่ใช่สแตนเลส

*Airbush:* ละอองที่ออกมามีขนาดเล็กและสม่ำเสมอ แต่รัศมีของการสเปรย์แคบ ทำให้ไม่สามารถเคลือบแผ่นฐานรองที่มีขนาดใหญ่ได้

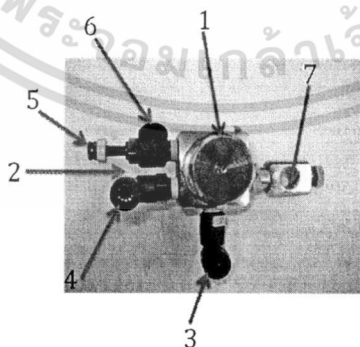
*Spray nozzle:* มีให้เลือกหลายหลาย ไม่ว่าจะเป็นขนาดของละออง รัศมีของการสเปรย์ ซึ่งเหมาะสมที่จะนำมาใช้งานทดลองมากที่สุด แต่มีราคาแพง



รูปที่ 4-3 หัวสเปรย์ที่ใช้ในการทดลอง (ซ้าย) Spray paint (กลาง) airbrush และ (ขวา) Spray nozzle

ส่วนประกอบของหัวสเปรย์ชนิด Spray nozzle ที่ใช้ในการทดลองนี้ แสดงได้ดังรูปที่ 4-4 โดยมีรายละเอียดดังนี้

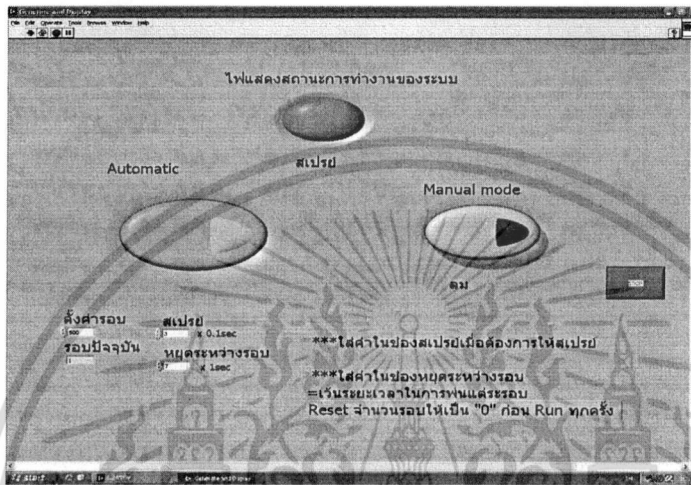
- 1) ส่วนที่ใช้ในการหมุนระดับหัวเข็มจะอยู่หมายเลข 1 ซึ่งจะด้านบนสุดของหัวสเปรย์ และสามารถดูจำนวนรอบโดยมองตรงไปทางหมายเลข 2
- 2) หมายเลข 3 จะเป็นช่องสำหรับต่อสายลม ซึ่งจะทำหน้าที่ในการยกหัวเข็ม
- 3) หมายเลข 4 จะเป็นช่องสำหรับต่อสายสารละลาย
- 4) หมายเลข 5 ทำหน้าที่เป็น Regulator เพื่อทำหน้าที่ควบคุมแรงดันลมที่จะออกจากหัวสเปรย์
- 5) หมายเลข 6 เป็นช่องสำหรับต่อสายลมที่เชื่อมอยู่กับ Regulator ซึ่งสายลมที่ต่อกับช่องนี้จะทำการเชื่อมต่อกับโซลินอยด์วาล์วที่ทำกรควบคุมโดยโปรแกรม LabView เพื่อทำการควบคุมจังหวะการพ่นสเปรย์ที่ใช้ในการพ่นสเปรย์
- 6) หมายเลข 7 จะเป็นที่ยึดสำหรับยึดตำแหน่งหัวสเปรย์



รูปที่ 4-4 ส่วนประกอบของหัวสเปรย์ ชนิด Spray nozzle

#### 4.2.2 การควบคุมจังหวะการพ่นสเปรย์โดยใช้โปรแกรม LabView®

ระบบพ่นสเปรย์ที่ใช้ถูกออกแบบให้สามารถพ่นเป็นจังหวะเป็นคาบได้ โดยใช้โซลินอยด์วาล์ว และใช้โปรแกรม LabView® (รูปที่ 4-5) ในควบคุมการไหลของสารละลายและการไหลของลม



รูปที่ 4-5 หน้าโปรแกรมควบคุมโดยเขียนคำสั่งด้วย โปรแกรม LabView

โดยที่หน้าโปรแกรมจะมีปุ่ม Manual ที่สามารถควบคุมได้อย่างอิสระ และ ระบบอัตโนมัติที่ควบคุมได้ด้วยการตั้งเวลาและจำนวนรอบ โดยมีขั้นตอนการทำงานดังนี้

- 1) ตั้งรอบการทำงานของระบบได้โดยการใส่จำนวนรอบการทำงานลงในช่อง “ตั้งค่ารอบ”
- 2) ตั้งระยะเวลาการพ่นสเปรย์ในแต่ละรอบ
- 3) ตั้งระยะเวลาการในการหยุดระหว่างรอบ
- 4) เมื่อกดปุ่ม “Automatic” โปรแกรมจะเริ่มทำการควบคุมวาล์วลมในการพ่นสเปรย์

\*\* หมายเหตุ ก่อนรันโปรแกรมใหม่ต้อง Reset ค่าในช่องจำนวนรอบให้เป็น “0” ก่อนทุกครั้ง

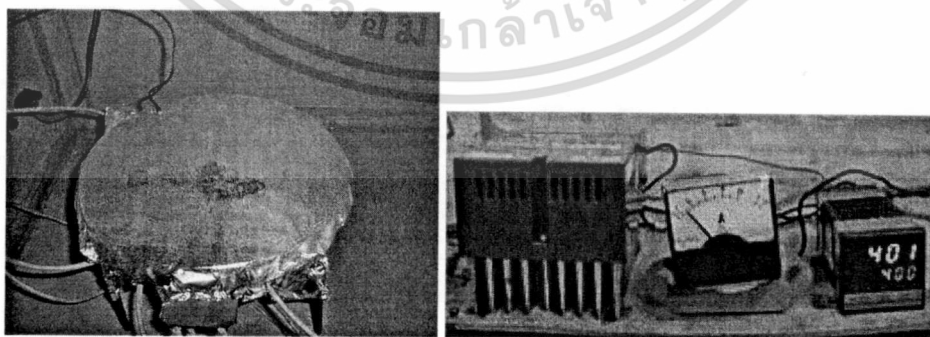
### 4.3 ขั้นตอนการพ่นสเปรย์

- 1) ทำการปรับระดับหัวเข็มของหัวสเปรย์เพื่อปรับปริมาณสารเคมีที่ต้องการจะพ่น และปรับ Regulator ให้สุด
- 2) นำหัวสเปรย์ไปติดตั้งในตู้ (รูปที่ 4-6) แล้วนำสายลมและสายสารละลายมาติดเข้ากับหัวสเปรย์ โดยสายลมที่ต่อเข้ากับ Regulator จะต่อ โซลินอยด์วาล์วที่เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ควบคุม จังหวะพ่นสเปรย์โดยทำการตั้งค่าจังหวะการพ่นสเปรย์ที่โปรแกรม LabView®



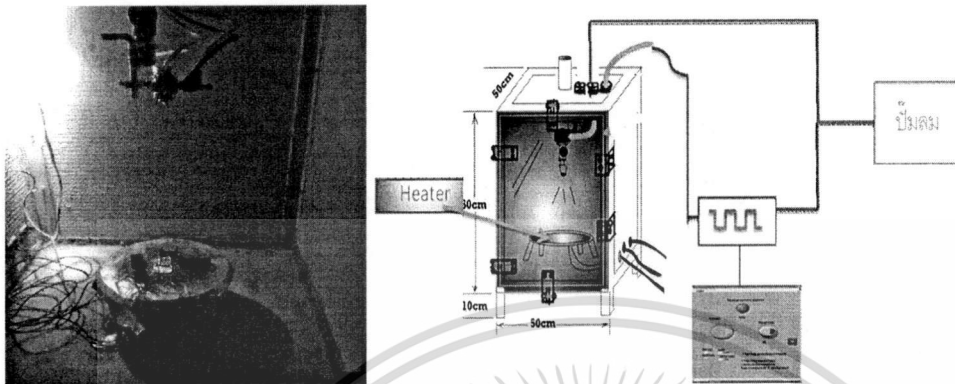
รูปที่ 4-6 การติดตั้งหัวสเปรย์

- 3) ตั้งอุณหภูมิ Heater โดยจะทำการคลุม Heater ด้วยอลูมิเนียมฟอย เพื่อความสะอาดของชิ้นงาน และเพื่อป้องกันอุณหภูมิไม่ลดมากเมื่อทำการพ่นสเปรย์ (รูปที่ 4-7)



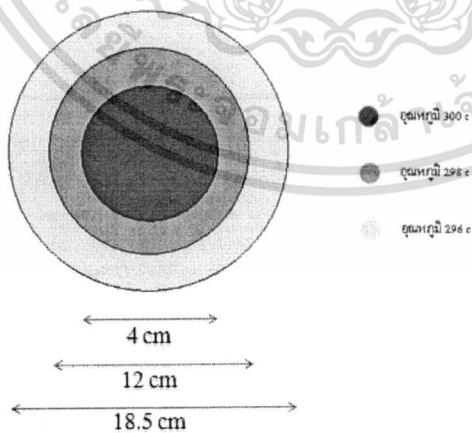
รูปที่ 4-7 Heater ที่ทำการคลุมด้วยอลูมิเนียมฟอยที่อยู่ภายในเครื่องสเปรย์ และระบบควบคุมอุณหภูมิ

4) นำกระจกที่ตัดแล้วมาวางบน Heater เมื่ออุณหภูมิถึงที่กำหนดแล้ว รอประมาณ 30 นาทีจึงทำการเริ่มพ่นสเปรย์ (รูปที่ 4-8)



รูปที่ 4-8 รูปถ่ายแสดงการติดตั้งที่เสร็จสมบูรณ์ และไดอะแกรมแสดงการเชื่อมต่อของระบบสเปรย์

หมายเหตุ: เมื่อทำการตั้งอุณหภูมิ Heater ไว้ที่  $300^{\circ}\text{C}$  แล้วทำการวัดอุณหภูมิทุกตำแหน่งบนแท่น Heater พบว่า Heater ที่ใช้สามารถควบคุมอุณหภูมิทุกจุดได้เกือบใกล้เคียงกัน ดังแสดงในรูปที่ 4-9 โดยมีค่าความผิดพลาดไม่เกิน  $\pm 2\%$



รูปที่ 4-9 การกระจายตัวของอุณหภูมิตั้งบนแท่น Heater เมื่อทำการตั้งอุณหภูมิไว้ที่  $300^{\circ}\text{C}$

#### 4.4 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายและการเตรียมแผ่นฐานรอง

##### 4.4.1 ขั้นตอนการเตรียมสารละลาย

1) เตรียมสารเคมีที่ใช้ในการสร้าง ดังนี้

- $\text{CuCl}_2$
- $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$
- $\text{InCl}_3$  หรือ  $\text{InCl}_2$

2) จากนั้นนำสารแต่ละสารมาผสมกับ  $\text{H}_2\text{O}$  ตามที่ได้คำนวณอัตราส่วนไว้ โดย  $\text{CuCl}_2$  มีสีฟ้าอ่อนๆเมื่อถูกอากาศหรือความชื้น และมีสีเขียวเมื่อผสม  $\text{H}_2\text{O}$  ส่วนสาร  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$  และ  $\text{InCl}_3$  เมื่อผสมกับ  $\text{H}_2\text{O}$  แล้วไม่มีสี ขณะที่  $\text{InCl}_2$  หลังการปั่นด้วยความร้อนจะเป็นสีขาวขุ่น

หมายเหตุ: รูปที่ 4-10 แสดงข้อเปรียบเทียบระหว่าง  $\text{In(II)Cl}_2$  และ  $\text{In(III)Cl}_3$  ซึ่งจะพบว่า  $\text{InCl}_3$  สามารถละลายในน้ำได้ดี ในขณะที่  $\text{InCl}_2$  ละลายในน้ำได้ยากกว่า แต่ก็สามารถละลายได้ด้วยการปั่นด้วยความร้อน 5 ชม. ที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  ดังแสดงในรูปที่ 4-11

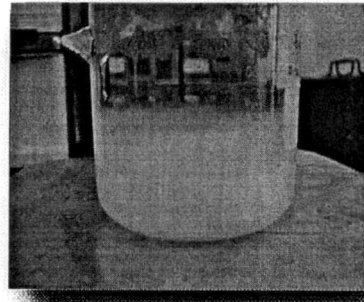


ข้อเปรียบเทียบ	$\text{In(II)Cl}_2$	$\text{In(III)Cl}_3$
ขั้นตอนการผสม	ปั่นด้วยความร้อน	Ultrasonic
เวลา	ใช้เวลานาน	ใช้เวลาน้อย
ตะกอน	เกิดตะกอน	เกิดตะกอน
Ultrasonic(อย่างเดียว)	ไม่ละลาย	ละลาย

รูปที่ 4-10 ข้อเปรียบเทียบระหว่าง  $\text{In(II)Cl}_2$  และ  $\text{In(III)Cl}_3$  ที่ใช้ในการทดลอง



ก)



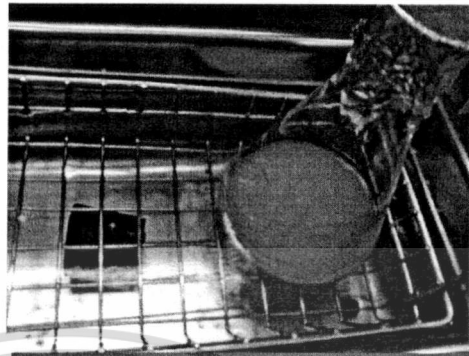
ข)

รูปที่ 4-11  $In(II)Cl_2$  ละลายในน้ำ ก) เมื่ออุลตราโซนิกเวลาผ่านไป 30 นาที และ ข) เมื่อทำการปั่นที่ ความร้อน  $100^\circ C$  เป็นเวลา 5 ชม

หมายเหตุ: ค่า pH ของสารละลายแต่ละตัวเป็นดังนี้ (Cu: In: S = 1: 1: 2, ความเข้มข้นในสารละลาย 0.01 M) (ในกรณีที่ใช้  $InCl_2$ )

$CuCl_2$ (134.5 g/mol)	= 0.045 (g)	ผสมสารทำละลาย 30 cc.	มีค่า pH = 3.62
$InCl_2$ (185.73 g/mol)	= 0.062 (g)	ผสมสารทำละลาย 40 cc.	มีค่า pH = 4.47
$NH_2CSNH_2$ (76.12 g/mol)	= 0.0507 (g)	ผสมสารทำละลาย 30 cc.	มีค่า pH = 8.75

- 3) เมื่อได้สารละลายทั้ง 3 แล้ว จึงนำสารละลายทั้ง 3 มาแยกอัลตราโซนิก (Ultrasonic) เป็นเวลา 30 นาที รูปที่ 4-12 (ซ้าย)
- 4) จากนั้นนำสารละลายทั้งหมดผสมรวมกัน หลังจากทำการ Ultrasonic เป็นเวลา 30 นาทีแล้วจะพบว่าสารละลายที่ได้มีสีขาวขุ่น รูปที่ 4-12 (ขวา)



รูป 3-12 สารละลายทั้ง 3 ชนิดก่อนผสม (ซ้าย) และ หลังผสมรวมกัน (ขวา)

#### 4.4.2 ขั้นตอนการเตรียมแผ่นฐานรองกระจก

- 1) ใช้ปากกาเพชรตัดแผ่นกระจก (Borosilicate SCHOTT®) ขนาด  $2.5 \text{ cm}^2$
- 2) เมื่อได้กระจกขนาดที่ต้องการแล้วจะนำไปทำความสะอาดด้วยวิธีการอุลตราโซนิกด้วยอะซิโตน (Acetone) 20 นาที แล้ว และตามด้วย Ethanol อีก 30 นาที
- 3) จากนั้นเป่าด้วยก๊าซไนโตรเจนจนแห้งสนิท (รูปที่ 4-13)



รูปที่ 4-13 กระจกที่ได้ทำความสะอาดแล้ว พร้อมใช้งาน

## 4.5 ฟิล์มบาง CuInS<sub>2</sub> (CIS) ที่เตรียมได้โดยเทคนิคสเปรย์

### 4.5.1 ผลกระทบของอุณหภูมิที่ฐานรองขณะสเปรย์

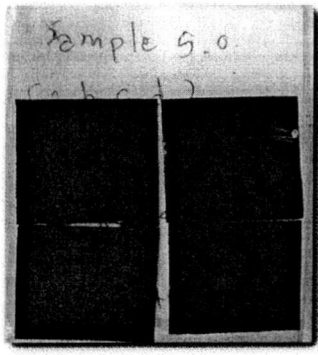
เนื่องจากอุณหภูมิของแผ่นฐานรองเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลอย่างมากต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ผิวของแผ่นฐานรอง ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติต่างๆของฟิล์มบางที่ได้ ดังนั้นในการทดลองนี้จึงได้ทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิของแผ่นฐานรองในขณะที่ทำการพ่นสเปรย์ เพื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติของฟิล์มที่ได้ และเลือกเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดเพื่อนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

ในการทดลองนี้ได้ใช้ตัวทำละลาย H<sub>2</sub>O 100 ml, อัตราส่วน Cu:In:S คงที่ที่ 1:1:2 เปลี่ยนอุณหภูมิของแผ่นฐานรอง 250, 300 และ 400°C รายละเอียดของปริมาณสารเคมีที่ใช้และจำนวนรอบในการพ่น รวมทั้งผลการทดลองบางส่วน (Rs, Eg, ความหนาของฟิล์ม) แสดงได้ในตารางที่ 4-1 รูปที่ 4-14, 4-15 และ 4-16 แสดงภาพถ่ายชิ้นงานที่ได้ และผลการคำนวณค่า Eg และลดเวลาการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของปลูกฟิล์มในตารางที่ 4-1 ตามลำดับ

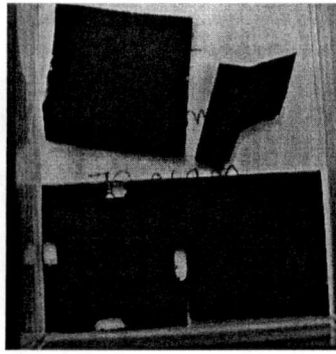
ตารางที่ 4-1 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มที่อุณหภูมิของแผ่นฐานรองต่างๆ และผลของ Rs Eg และความหนาของฟิล์มที่ได้

Cu:In:S ratio	CuCl <sub>2</sub> (g)	InCl <sub>3</sub> (g)	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (g)	Temp. (°C)	Spray loop S/P, (times)	Rs (Ω/□)	Thickness (Å)	Eg (eV)
1:1 :2	0.045	0.062	0.051	250	0.2s/6s ,900	357	15,556	1.32
1:1 :2	0.045	0.062	0.051	300	0.3s/7s , 500	8.9K	19,836	1.3
1:1 :2	0.045	0.062	0.051	400	0.2s/7s, 800	431	12,034	1.62

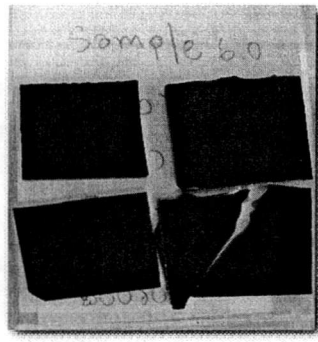
หมายเหตุ: จังหวะการสเปรย์ พ่น S วินาที หยุด P วินาที /รอบ



(ก) 250°C

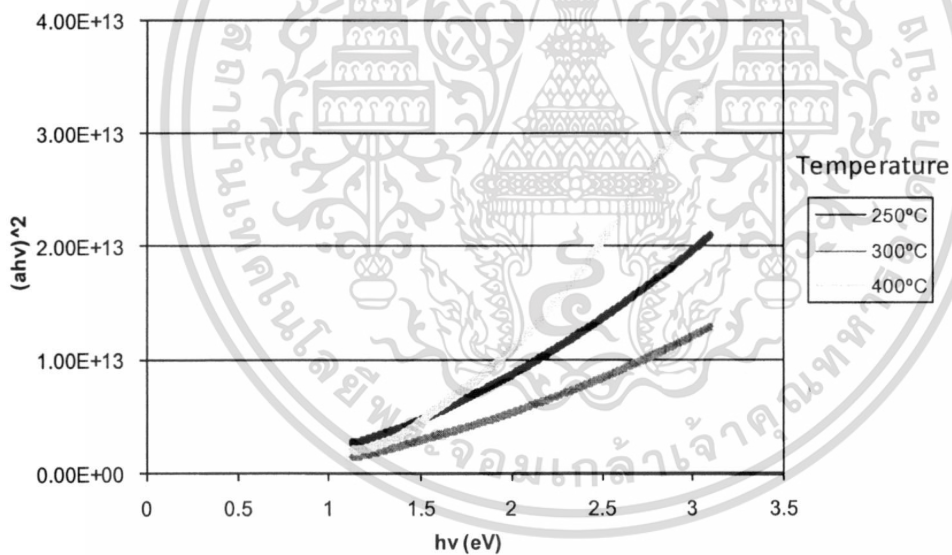


(ข) 300°C

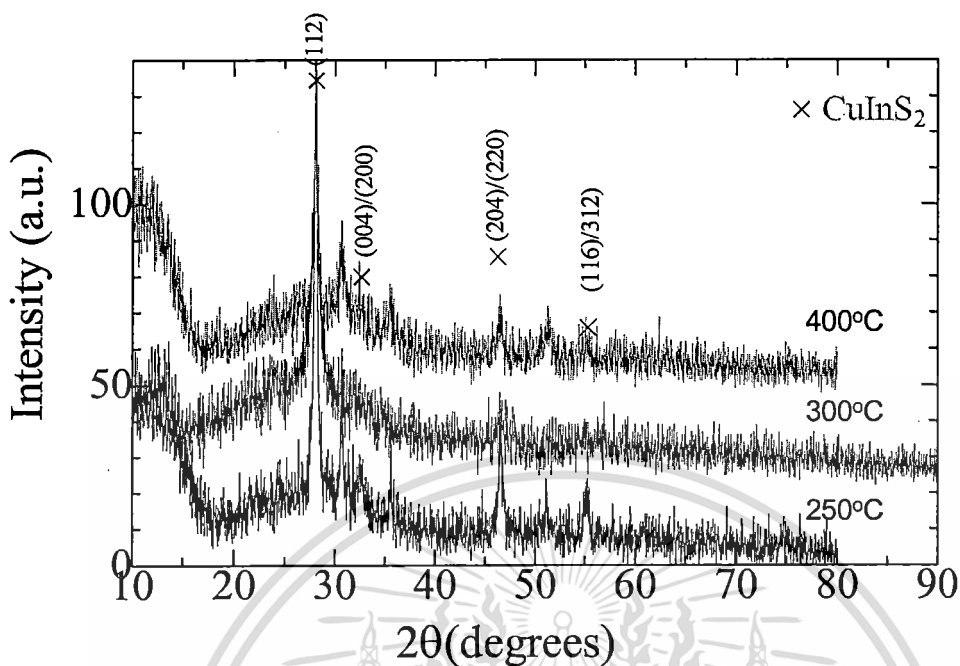


(ค) 400°C

รูปที่ 4-14 ภาพถ่ายชิ้นงานที่ได้เมื่อปลูกฟิล์มที่อุณหภูมิต่างๆ (ก) 250°C (ข) 300°C (ค) 400°C



รูปที่ 4-15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงยกกำลังสองกับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางที่ปลูกขึ้นที่อุณหภูมิ 250°C, 300°C และ 400°C



รูปที่ 4-16 ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง CIS ที่เตรียมบนกระจกที่อุณหภูมิ 250°C, 300°C (\*) และ 400°C

จากภาพถ่ายชิ้นงานที่ได้เมื่อปลูกฟิล์มที่อุณหภูมิต่างๆ ในรูปที่ 4-14 พบว่า ที่อุณหภูมิ 200~300°C ฟิล์มที่ได้ค่อนข้างสม่ำเสมอ แต่เมื่อปลูกที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น (400°C) กลับพบว่าความหนาของฟิล์มบางลงและไม่สม่ำเสมอเท่าที่ควร ที่ 400°C สีของฟิล์มบางจะออกไปทางสีน้ำตาลไหม้ จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกจากลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางที่ได้ โดยเทียบกับการ์ด JCPDS No. 75-0106 พบว่า ฟิล์มทุกเงื่อนไขแสดงตัวเป็นผลึกแบบหลายผลึก (polycrystalline) ทั้งผลึกในระนาบ (112), (220)/(204) และ (116)/(312) อย่างไรก็ตามไม่มีพีค (103) ที่แสดงโครงสร้างแบบซาลโคไพไรต์ (chalcopyrite) ที่ 2θ ประมาณ 29° ทำให้สรุปได้ว่าฟิล์มทั้งหมดนี้มีเป็น CIS ที่มีโครงสร้างแบบ sphalerite (zinc-blend) นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิของฐานรองสูงขึ้น พีค (112) จะแคบลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ความเป็นผลึกดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิของฐานรองสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม นอกจากผลึกของ CIS แล้วยังพบว่ามีพีคของผลึกอื่นอีก เช่น ที่ 2θ ประมาณ 31.8° เป็นผลึก In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และที่ประมาณ 35.6° ซึ่งไม่ทราบแน่ชัดว่าเป็นอะไร (ยกเว้นฟิล์มบางที่ปลูกขึ้นที่อุณหภูมิ 300°C จะ

ไม่พบพิกทั้งสอง ซึ่งเป็นชิ้นงานที่ใช้สารละลายตั้งต้นจาก  $\text{In(III)Cl}_3$  ปัจจุบันกำลังศึกษาเพิ่มเติม) ซึ่งผลึก  $\text{In}_2\text{O}_3$  และสิ่งเจือปนอื่นๆ ที่ปนอยู่ในเนื้อฟิล์มน่าจะส่งผลต่อคุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม ทำให้ค่า Eg คาดเคลื่อนไปจากค่าที่ควรจะเป็นดังแสดงในรูปที่ 4-15

#### 4.5.2 ผลกระทบของปริมาณของ Thioure ( $\text{SC(NH}_2)_2$ ) ในสารละลายเริ่มต้น

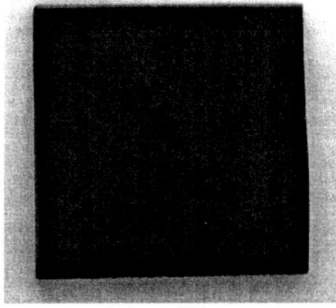
การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณของ Thioure ในสารละลายตั้งต้นที่มีต่อคุณสมบัติต่างๆของฟิล์ม และเลือกเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดเพื่อนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

ในการทดลองได้ใช้ตัวทำละลาย  $\text{H}_2\text{O}$  100 ml, อุณหภูมิในการปลูกฟิล์ม  $300^\circ\text{C}$  คงที่ เปลี่ยนอัตราส่วน Cu:In:S ที่ค่าต่างๆ 1:1:2, 1:1:2.5, 1:1:3 และ 1:1:2.4 รายละเอียดของปริมาณสารเคมีที่ใช้และจำนวนรอบในการพ่น รวมทั้งผลการทดลอง ( $R_s$  Eg, ความหนาของฟิล์ม) แสดงในตารางที่ 4-2 รูปที่ 4-17, 4-18 และ 4-19 แสดงภาพถ่ายชิ้นงานที่ได้ และผลการคำนวณค่า Eg และเวลาการเสื่อมแรงสีเอ็กซ์ของปลูกฟิล์มในตารางที่ 4-2 ตามลำดับ

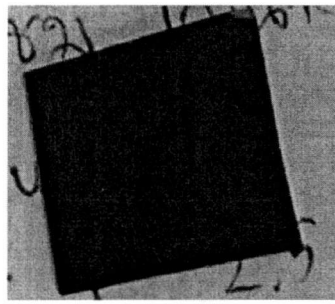
ตารางที่ 4-2 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มที่ปริมาณ Thioure ในสารละลายตั้งต้นต่างๆ และผลของ  $R_s$  และความหนาของฟิล์มที่ได้

Cu:In:S ratio	$\text{CuCl}_2$ (g)	$\text{InCl}_3$ (g)	$\text{CS(NH}_2)_2$ (g)	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Spray loop S/P, (times)	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	Thickness (Å)	Eg (eV)
1:1 :2	0.045	0.062	<b>0.051</b>	300	0.3s/7s , 500	8.94K	19,836	1.3
1:1 :2.5	0.045	0.062	<b>0.065</b>	300	0.3s/7s, 500	18.5K	10,879	1.5
1:1 :3	0.045	0.062	<b>0.0715</b>	300	0.5s/8s, 400	53.8M	7,838	1.8
1:1 :4	0.045	0.074*	<b>0.102</b>	300	0.2s/8s, 300	95.2 M	-	-

หมายเหตุ: จังหวะการสเปรย์ พ่น S วินาที หยุด P วินาที /รอบ



(ก) 1:1:2



(ข) 1:1:2.5



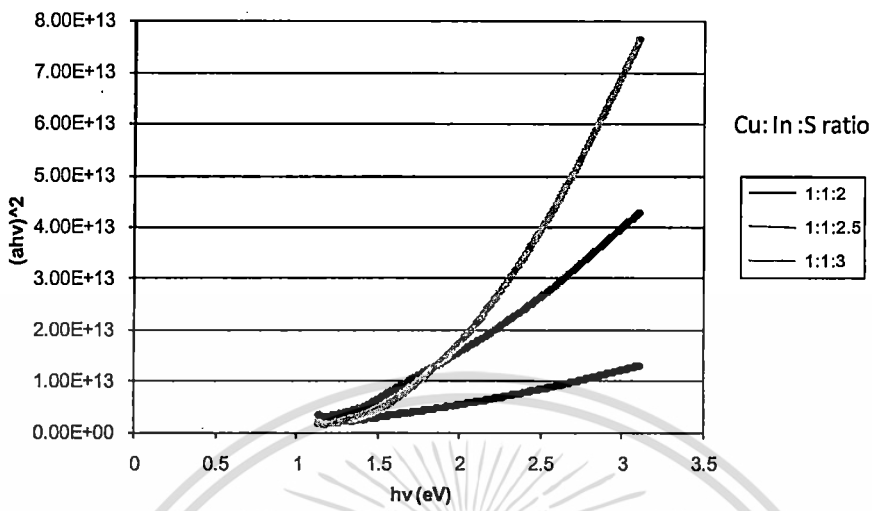
(ค) 1:1:3



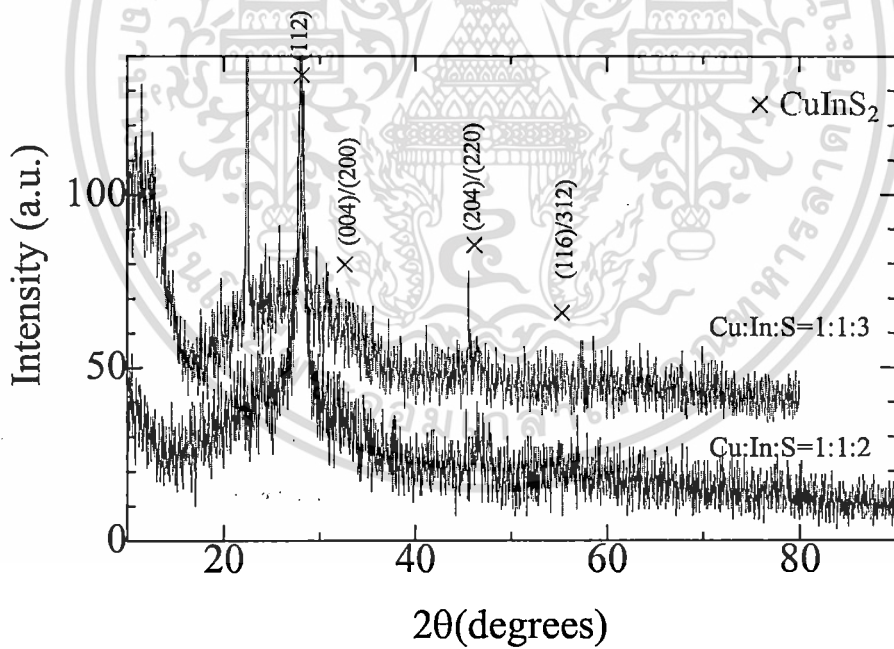
(ง) 1:1:4

รูปที่ 4-17 ภาพถ่ายชิ้นงานที่เตรียมด้วยปริมาณของ Thiourea ในสารละลายตั้งต้นต่างกัน โดยมีอัตราส่วน Cu:In:S (ก) 1:1:2 (ข) 1:1:2.5 (ค) 1:1:3 (ง) 1:1:4

จากภาพถ่ายชิ้นงานที่ได้เมื่อทำการเปลี่ยนปริมาณของ Thiourea ในรูปที่ 4-17 พบว่า เมื่อ Thiourea มากๆ ฟิล์มที่ได้จะค่อนข้างสีเหลืองซึ่งเป็นสีของซัลเฟอร์ และฟิล์มที่ได้ไม่สมบูรณ์ กล่าวคือ เมื่ออัตราส่วนตั้งแต่ 3 ขึ้นไป ฟิล์มจะเกาะไม่ทั่วกระจกและมองเห็นเป็นรอยจุดเล็กๆทั่วกระจก หากยิ่งเพิ่มจำนวนรอบให้มากขึ้น ฟิล์มก็จะไม่สมบูรณ์มากขึ้น หากส่องผ่านแสงก็จะเห็นได้อย่างชัดเจนจากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกจากกลวงลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง พบว่า ความเข้มข้นของ Thiourea ในสารละลายตั้งต้นไม่มีผลต่อโครงสร้างของผลึกมากนัก โดยฟิล์มที่ได้เป็นผลึกแบบหลายผลึก (polycrystalline) มีผลึกในระนาบ (112), (220)/(204) และ (116)/(312) อย่างไรก็ตาม เมื่อ Thiourea ความเข้มข้นสูงเกินค่าๆหนึ่ง (ในกรณีคือ ตั้งแต่ 1:1:3) จะทำให้เกิดฟิคมของซัลเฟอร์ที่  $22.5^\circ$  อย่างชัดเจน ซึ่งสอดคล้องกับสีเหลืองที่สังเกตได้จากสีของชิ้นงาน อย่างไรก็ตาม การใช้สารละลายตั้งต้นที่มีค่าความเข้มข้นของ Thiourea ในระดับสูงๆ ทำให้เกิดผลึกแปลกปลอมในฟิล์มลดลง (รูป 4-19) ซึ่งก็สอดคล้องกับค่า  $E_g$  ที่หาได้ที่ 1.5eV ในรูปที่ 4-18



รูปที่ 4-18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงยกกำลังสองกับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางที่ปลูกขึ้นที่ปริมาณ Thiourea ต่างกัน โดยมีอัตราส่วน Cu:In:S 1:1:2, 1:1:2.5 และ 1:1:3



รูปที่ 4-19 ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง CIS ที่เตรียมบนกระจกที่ปริมาณ Thiourea ต่างกัน โดยมีอัตราส่วน Cu:In:S 1:1:2 (\*) และ 1:1:3

#### 4.5.3 ผลกระทบของปริมาณของ $\text{CuCl}_2$ ในสารละลายเริ่มต้น

ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณของ  $\text{CuCl}_2$  ในสารละลายตั้งต้นที่มีต่อคุณสมบัติต่างๆของฟิล์ม และเลือกเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดเพื่อนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

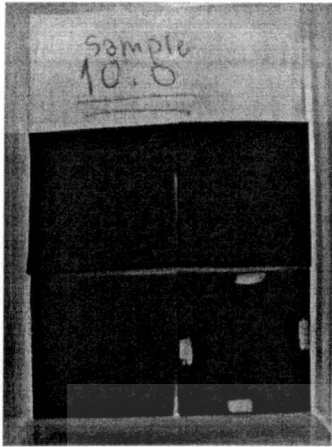
ในการทดลองได้ใช้ตัวทำละลาย  $\text{H}_2\text{O}$  100 ml, อุณหภูมิในการปลูกฟิล์ม  $300^\circ\text{C}$  คงที่ เปลี่ยนอัตราส่วน  $\text{Cu}:\text{In}:\text{S}$  ที่ 0.8:1:2, 1.1:1:2 และ 1.5:1:2 รายละเอียดของปริมาณสารเคมีที่ใช้และจำนวนรอบในการพ่น รวมทั้งผลการทดลอง ( $R_s$ ,  $E_g$ , ความหนาของฟิล์ม) แสดงในตารางที่ 4-3 รูปที่ 4-20, 4-21 และ 4-22 แสดงภาพถ่ายชิ้นงานที่ได้ และผลการคำนวณค่า  $E_g$  และกลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของปลูกฟิล์มในตารางที่ 4-3 ตามลำดับ

ตารางที่ 4-3 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มที่ปริมาณ  $\text{CuCl}_2$  ในสารละลายตั้งต้นต่างๆ และผลของ  $R_s$  และความหนาของฟิล์มที่ได้

Cu:In:S ratio	$\text{CuCl}_2$ (g)	$\text{InCl}_3$ (g)	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (g)	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Spray loop S/P, (times)	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	Thickness (Å)	$E_g$ (eV)
0.8:1:2	0.036	0.062	0.051	300	0.3s/7s, 450	7.8K	21437	1.35
1.1:1:2	0.049	0.062	0.051	300	0.3s/7s, 450	83K	14965	1.41
1.5:1:2	0.067	0.062	0.051	300	0.2s/7s, 300	163	19191	1.42

หมายเหตุ: จังหวะการสเปรย์ พ่น S วินาที หยุด P วินาที /รอบ

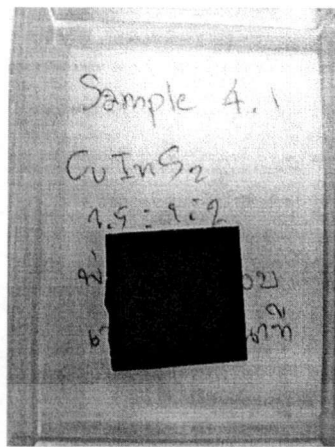
จากภาพถ่ายชิ้นงานที่ได้เมื่อทำการเปลี่ยนปริมาณของ  $\text{CuCl}_2$  ในรูปที่ 4-20 พบว่า เมื่อ  $\text{CuCl}_2$  มากๆ ฟิล์มที่ได้จะค่อนข้างใสและบาง ซึ่งแสดงถึงสิ่งแปลกปลอมที่เป็นออกไซด์ของทองแดงที่มีน้ำจะอยู่ในเนื้อฟิล์ม อย่างไรก็ตาม จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกจากกลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางกลับพบว่า การใช้สารละลายตั้งต้นที่มีค่าความเข้มข้นของ  $\text{CuCl}_2$  ต่อ  $\text{InCl}_3$  ในระดับที่ต่ำกว่าหรือมากกว่า 1:1 ทำให้ผลึกที่ได้มีลักษณะโครงสร้างแบบอะมอร์ฟัส (Amorphous) อย่างไรก็ตาม ก็ไม่พบพิกัดที่แสดงถึงสารประกอบอื่นของทองแดงอยู่ในเนื้อฟิล์มเลย



(ก) 0.8:1:2

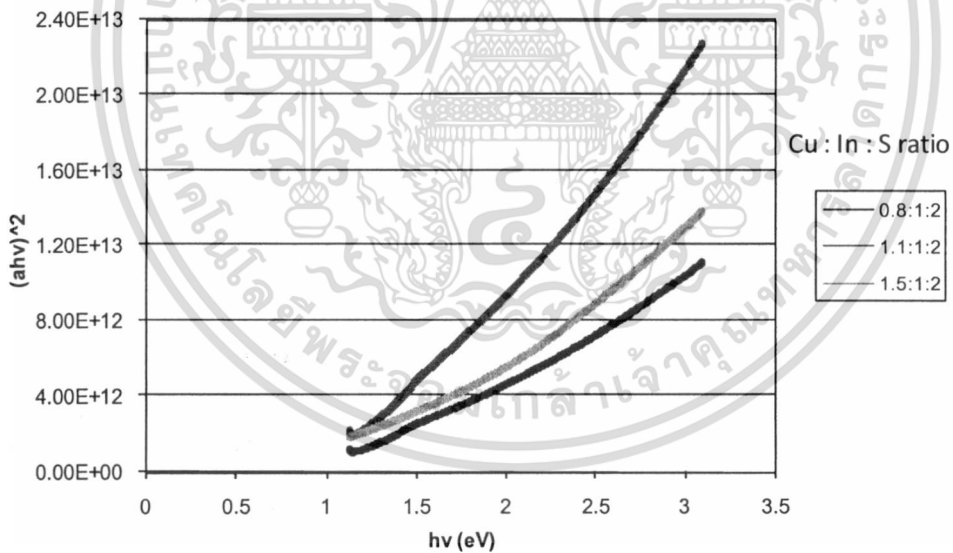


(ข) 1.1:1:2

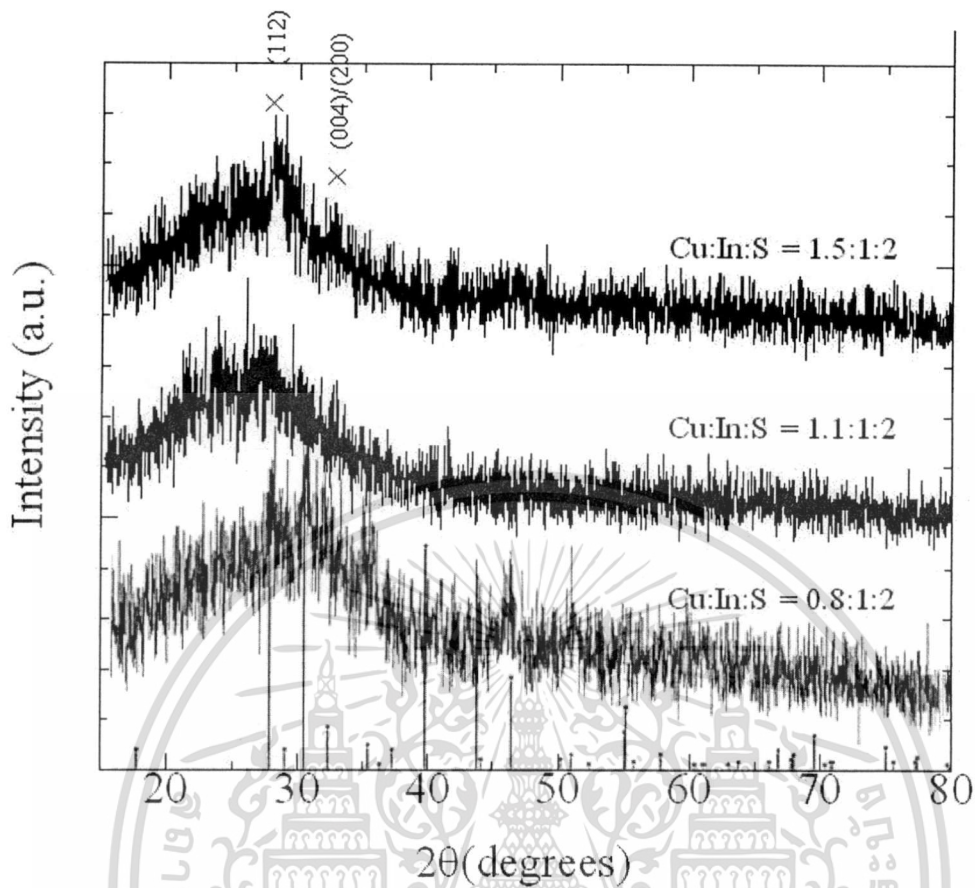


(ค) 1.5:1:2

รูปที่ 4-20 ภาพถ่ายชิ้นงานที่เตรียมด้วยปริมาณของ  $\text{CuCl}_2$  ในสารละลายตั้งต้นต่างกัน โดยมีอัตราส่วน  $\text{Cu:In:S}$  (ก) 0.8:1:2 (ข) 1.1:1:2 (ค) 1.5:1:2



รูปที่ 4-21 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงยกกำลังสองกับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางที่ปลูกขึ้นที่ปริมาณของ  $\text{CuCl}_2$  ในสารละลายตั้งต้นต่างกัน โดยมีอัตราส่วน  $\text{Cu:In:S}$  0.8:1:2, 1.1:1:2 และ 1.5:1:2



รูปที่ 4-22 ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง CIS ที่เตรียมบนกระจกที่ปริมาณของ  $CuCl_2$  ในสารละลายตั้งต้นต่างกัน โดยมีอัตราส่วน  $Cu:In:S$  0.8:1:2, 1.1:1:2 และ 1.5:1:2

#### 4.6 ผลการทดลองใช้ฟิล์มบาง CIS ที่ได้สร้างเป็นเซลล์แสงอาทิตย์

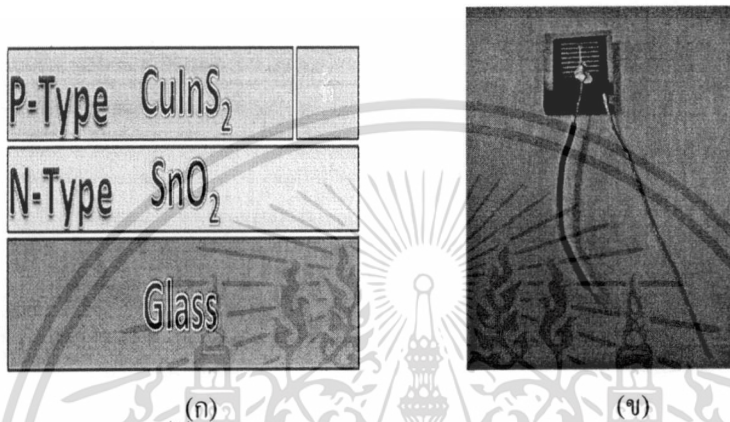
ในการวิจัยนี้ ได้ทดลองใช้กระจกนำไฟฟ้า TCO ทำหน้าที่เป็นชั้น N-type มาเป็นฐานรองและทำการปลูกฟิล์มบาง CIS ด้วยวิธีสเปรย์ ซึ่งจะทำหน้าที่เป็น P-type ในเซลล์แสงอาทิตย์

โดยเงื่อนไขที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม CIS คือ ใช้ตัวทำละลาย  $H_2O$  100 ml, อุณหภูมิในการปลูกฟิล์ม  $300^{\circ}C$  คงที่ และอัตราส่วน  $Cu:In:S = 1:1:2$  คงที่ (จังหวะการสเปรย์: ฟัน 0.2 วินาที หยุด 8 วินาที / รอบ, จำนวนรอบในการพ่นสเปรย์: 500รอบ)

การทดลองนี้ได้ทำการการสร้างขั้วต่อไฟฟ้าเพื่อวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ดัง

แสดงในรูปที่ 4-23

ผลจากการทดลองเมื่อนำชิ้นงานไปทำการวัดด้วย Solar Simulator ( $100\text{Mw}/\text{cm}^2$ ) พบว่าชิ้นงานที่ได้ไม่แสงพฤติกรรมเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ และเมื่อทำการตรวจสอบคุณสมบัติของการเป็นไดโอดก็พบว่า ชิ้นงานที่สร้างขึ้นไม่มีคุณสมบัติของรอยต่อ PN



รูปที่ 4-23 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ (ก) และเซลล์ที่สร้างขึ้นจากฟิล์มบาง CIS ที่ปลูกขึ้น โดยทำการต่อขั้วไฟฟ้าแล้ว (ข)

## บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการทดลอง

วัตถุประสงค์ของโครงการคือ การพัฒนาการสร้างฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  (CIS) สำหรับประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์โดยเทคนิคสเปรย์ที่ไม่ใช้ระบบสุญญากาศ โดยได้ออกแบบและสร้างเครื่องเคลือบสเปรย์ที่มีต้นทุนต่ำและสามารถเคลือบฟิล์มบางบนฐานรองที่มีพื้นขนาดเล็กได้อย่างสม่ำเสมอในระดับห้องปฏิบัติการและได้ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้

ในการทดลองได้ใช้สารเคมี  $\text{CuCl}_2$  เป็นสารตั้งต้นของทองแดง,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  เป็นสารตั้งต้นของซัลเฟอร์และ  $\text{InCl}_3$  หรือ  $\text{InCl}_2$  เป็นสารตั้งต้นของอินเดียม ฐานรองที่ใช้เป็นแผ่นกระจกธรรมดา และใช้หัวสเปรย์แบบ Spray nozzle เป็นตัวฉีดละอองสารละลายตั้งต้น โดยได้ศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ เช่น ความเข้มข้นตั้งต้นของสารละลาย และอุณหภูมิของแผ่นฐานรองขณะเคลือบฟิล์ม ที่มีผลต่อคุณภาพของฟิล์มด้วยการวิเคราะห์จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน วัดค่าการส่งผ่านแสง (Transmittance) เพื่อคำนวณช่องว่างพลังงานทางแสง (Optical energy-band gap) และการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction) เพื่อศึกษาโครงสร้างของผลึกในฟิล์ม จากการทดลองพบว่า  $\text{InCl}_2$  ละลายได้น้อยกว่าเมื่อเทียบกับ  $\text{InCl}_3$  แต่สารเคมีทั้งสองก็สามารถใช้ปลูกฟิล์ม CIS ได้ และการพ่นสเปรย์ควรเป็นจังหวะการสเปรย์ที่สั้น เพื่อควบคุมอุณหภูมิของฐานรองให้คงที่ และการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมพบว่า ความเข้มข้นตั้งต้นของสารละลายทั้งอัตราส่วนระหว่าง  $\text{CuCl}_2$  และ  $\text{InCl}_2$  และอัตราส่วนความเข้มข้นของ  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  มีผลต่อการเกิดของฟิล์ม CIS ที่ปลูกด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดจากการทดลองในครั้งนี้เป็นฟิล์มแบบหลายผลึก (polycrystalline) มีระนาบเด่นคือ (112) และมีโครงสร้างแบบ sphalerite มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ประมาณ 1.5eV

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

ระบบการปลูกฟิล์มบางในงานวิจัยนี้ยังเป็นระบบทดลองขึ้นเพื่อการศึกษาความเป็นไปได้ที่จะปลูกฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  เพื่อพัฒนาสู่การใช้งานจริง ซึ่งการทดลองต้องรัดกุมและใช้ระบบที่มีประสิทธิภาพมากกว่านี้ อย่างไรก็ตามการลงทุนใช้ระบบที่มีประสิทธิภาพสูงย่อมต้องใช้งบประมาณค่อนข้างสูงเช่นเดียวกัน การทดลองในงานวิจัยฉบับนี้แม้จะใช้ระบบที่สร้างขึ้นเองจากวัสดุทดแทนที่

หาได้ภายในประเทศเนื่องจากข้อจำกัดด้านต้นทุน แต่ก็สามารถทำให้เราได้ทราบความเป็นไปได้ในการทดลองขั้นต่อไป และข้อเสียต่าง ๆ ของระบบที่ต้องการการแก้ไขปรับปรุงให้ดีขึ้นเพื่อการทดลองที่มีประสิทธิภาพมากกว่านี้ในอนาคต ซึ่งสามารถสรุปข้อเสียของระบบได้ดังต่อไปนี้

1. หัวสเปร์ยซึ่งทำจากทองเหลืองหรือสแตนเลสทำปฏิกิริยากับสารเคมีที่ใช้งานจนเกิดคราบขาวขุ่น ทำให้เกิดปัญหาการอุดตันของหัวสเปร์ย และจะส่งผลบางอย่างกับฟิล์มบางโดยที่ยังไม่สามารถวิเคราะห์ผลดังกล่าวได้ จึงควรวางหัวสเปร์ยที่ทำจากวัสดุพลาสติกหรือแก้วแทน
2. หัวสเปร์ยที่ใช้ความละเอียดยังไม่เพียงพอ และความสม่ำเสมอของละอองที่กระจายตัวลงบนชิ้นงานยังไม่ดีเช่นเดียวกัน
3. ก๊าซที่ใช้สเปร์ยควรเป็นก๊าซเฉื่อย เช่น ก๊าซอาร์กอน หรือทำการพ่นสเปร์ยในบรรยากาศปิด เช่น ในไนโตรเจน เนื่องจากฟิล์มบางเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ง่าย

