



รายงานการวิจัย

การประดิษฐ์ฟิล์มบาง CuInSe_2 โดยวิธีซีลีไนเซชันเพื่อประยุกต์เป็นเซลล์

แสงอาทิตย์

Fabrication of CuInSe_2 Thin Films by Selenization Method for Solar Cell
Application

นางงามนิตย์ วงษ์เจริญ

นายฐิตินัย แก้วแดง

นางทิพรรัตน์ วงษ์เจริญ

นายชัยสิทธิ์ ภูริรักษ์เกียรติ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2555

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน...143540
วันเดือนปี 17 ต.ค. 2559

b.	1279319X
i.	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การประดิษฐ์ฟิล์มบาง CuInSe_2 โดยวิธีซีลีไนเซชันเพื่อประยุกต์เป็นเซลล์
แสงอาทิตย์

ชื่อโครงการ (ภาษาอังกฤษ) Fabrication of CuInSe_2 Thin Films by Selenization Method for Solar
Cell Application

แหล่งเงิน งบประมาณเงินรายได้

ประจำปีงบประมาณ 2555 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 50,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2554 ถึง 30 กันยายน 2555

หัวหน้าโครงการวิจัย

นางงามนิศ วังเจริญ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณ
ทหารลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520, E-mail: kwngamni@kmitl.ac.th

ผู้ร่วมโครงการวิจัย

นายฐิตินัย แก้วแดง สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณ
ทหารลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520, E-mail: kgthitini@kmitl.ac.th

นางทิพรรัตน์ วังเจริญ ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยกรุงเทพ อ.
คลองหลวง จ. ปทุมธานี 12120, E-mail: tiparatana.w@bu.ac.th

นายชัยสิงห์ ภูรักษภัยภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เขตปทุมวัน
กรุงเทพฯ 10330, E-mail: Chaisingh.P@chula.ac.th

บทคัดย่อ

สารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไคซีไลต์ (CuInSe_2 , CIS) เป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่สำคัญชนิด
หนึ่งในการใช้ประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงที่
เหมาะสม อายุการใช้งานยาวนานและราคาไม่สูงนัก CIS เป็นสารกึ่งตัวนำในกลุ่ม I-III-VI₂ ที่มี
โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์ สามารถใช้ประดิษฐ์เป็นชั้นดูดกลืนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์
ชนิดฟิล์มบางได้เนื่องจากช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรงและมีค่าประมาณ 1.04 อิเล็กตรอน
โวลต์ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมีค่าสูงในระดับ 10^4 ต่อเซนติเมตร มีเสถียรภาพทางความร้อน
และทางไฟฟ้าที่ดี ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ
 CuInSe_2 ทั้งที่ไม่ได้เจือและที่มีการเจือด้วยอะตอมของธาตุ Na โดยที่เตรียมวิธีระเหยสารตั้งต้นที่
เป็นผงผลึกอัดเม็ดด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศที่ความดัน 5×10^{-6} มิลลิบาร์ ลงบนแผ่น
ฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ จากนั้นจึงนำฟิล์มบางที่ได้ไปผ่านกระบวนการซีลีไนเซชันโดย
มีเม็ดธาตุ ซีลีเนียมบรรจุอยู่ในกล่องแกรไฟต์และอยู่ในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนในช่วงอุณหภูมิ
400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ไปทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าเป็นผลึกพหุพันธ์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ จากระนาบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะทำการหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึก ขนาดของเกรน ความหนาแน่น คิสโตลเคชัน ความเครียดระดับจุลภาคและความน่าจะเป็นของการจัดเรียงระนาบผลึกลำดับ พบว่าขนาดของเกรนจะโตขึ้นเมื่ออุณหภูมิของการขึ้นในเซชันเพิ่มขึ้นและขนาดเกรนของฟิล์มที่เจือด้วยอะตอมของธาตุ Na จะมีขนาดโตกว่าฟิล์มที่ไม่ได้ทำการเจือ ได้ทำการศึกษาลักษณะของพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและศึกษาลักษณะเฉพาะของการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางที่เตรียมได้ ด้วยเครื่องดับเบตบีมสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ในช่วงความยาวคลื่น 300-2500 นาโนเมตร ส่วนค่าดัชนีหักเหและค่าช่องว่างแถบพลังงานทางแสงสามารถคำนวณได้จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงพบว่าค่าใกล้เคียงกับของผลึกเดี่ยว สามารถคำนวณได้จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงด้วยเช่นกัน ค่าดัชนีหักเหที่เปลี่ยนแปลงตามความยาวคลื่นแสงสอดคล้องดีกับแบบจำลองออสซิลเลเตอร์เดี่ยว ซึ่งทำให้สามารถคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ทางแสงที่สำคัญต่างๆ เช่น ค่าดัชนีการหักเหของแสง สัมประสิทธิ์การสูญเสียของแสง พลังงานออสซิลเลเตอร์ พลังงานคิสเพอร์ชัน ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่าความนำทางแสงได้

คำสำคัญ: ฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 , วิธีการระเหยความร้อนในระบบสุญญากาศ, กระบวนการขึ้นในเซชัน, พารามิเตอร์ทางแสง

Research Title: Fabrication of CuInSe₂ Thin Films by Selenization Method for Solar Cell Application

Researcher: ~~Mrs. Ngamnit Wongcharoen, Mr. Thitinai Gaewdang, Mrs. Tiparatana~~
~~Wongcharoen, Mr. Chaisingh Poo-Rakkiat~~

Faculty: Science **Department:** Physics

ABSTRACT

Copper indium diselenide (CIS) is one of the most promising semiconductor materials used in solar cells in recent years due to its favourable electrical and optical properties, durability and cost effectiveness. CIS is a member of I-III-VI₂ group of semiconductors with chalcopyrite structure. It can be used as an absorber layer in thin film solar cell due to its direct band gap (1.04 eV), high absorption coefficient (about 10^4 cm^{-1}), good thermal and electrical stability. In this research, the pure CuInSe₂ (CIS) and Na doped CuInSe₂ thin films were prepared by single source thermal evaporation method using powder of CuInSe₂ single phase pressed in pellet form. The films were deposited on glass sheet substrates in vacuum better 5×10^{-6} mbar. The selenization process was subsequently carried out inside a partially closed graphite container at 400-550 °C for 30 min in argon ambient with element selenium incorporation. The crystal structure of these films was checked by X-ray diffraction (XRD) technique. Structural investigations on these films revealed the polycrystalline in nature with chalcopyrite structure. The lattice parameters were determined from the diffraction peaks. Furthermore, crystallite size, dislocation density, microstrain and stacking fault probability have been evaluated and the results are discussed. The grain size is found to be increase with increasing selenization temperature and CIS films incorporation with Na obviously provides the larger grain growth comparable to the non-doped films. The surface morphology of the films was studied using scanning electron microscope (SEM). The transmission characteristics of the pure and Na-doped CuInSe₂ films were studied using double beam spectrophotometer in the wavelength range 300-2500 nm. Optical band gap values of the films, determined from spectral transmission data, are close to the one of single crystal. The refractive index of the pure and Na-doped CuInSe₂ thin films was also been evaluated from the transmittance spectra. The dependence of the refractive index on the wavelength obeys

the single oscillator model, from which the important parameters such as refractive index, extinction coefficient, oscillator energy (E_0), dispersion energy (E_d), dielectric constant and optical conductivity were determined.

Keywords: CuInSe₂ thin films, Thermal evaporation, selenization, optical parameters



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สำเร็จลงได้ด้วยความอนุเคราะห์ ดร. ศิริรัตน์ ทิรมนศรี และคุณ อารักษ์ วิทิตยธีรานนท์ กองการวัดกัมตภาพรังสี สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ ที่อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ทางแสงในย่านความยาวคลื่น ยูวี-วิสิเบิล-อินฟราเรด (UV-VIS-NIR spectrometer Shimadzu 3101PC) ในการวัดการส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง ในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 2500 นาโนเมตร

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร.วิศุทธิ์ ฐิติรุ่งเรือง หัวหน้าศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์น้ำปลอดประจําใช้ในงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณนายปกรณ์ สิทธิเชตรกรณ์ นางสาวเมธิรา ร่วมสุข และนายอดิศร นพรัจกุล นักศึกษาของห้องปฏิบัติการวิจัยวัสดุโฟโตนิกส์ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือในการเก็บข้อมูลของการทดลองและช่วยทำรูปเล่มรายงานจนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณ ศูนย์บริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์ และเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ ที่กรุณาให้ความอนุเคราะห์และการแนะนำในการใช้เครื่อง ยูวี-วิสิเบิล แบบดับเบิล บีม สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ยี่ห้อ Thermo electron corporation รุ่น HeLios α ที่ใช้ในการศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงโดยการวัดการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางในช่วงความยาวคลื่นอัลตราไวโอเลตไปจนถึงย่านอินฟราเรด (ความยาวคลื่น 190 – 1100 nm) และเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance ซึ่งรังสีเอ็กซ์มีความยาวคลื่นในย่าน Cu K_α 1.5406 Å ในการศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM - 6400 ในการศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคของฟิล์มบาง

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากงบรายได้ประจำปีงบประมาณ 2555 ของคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จึงขอขอบคุณมา ณ ที่นี้

นางงามนิศย์ วงษ์เจริญ

นายฐิตินัย แก้วแดง

นางทิพรัตน์ วงษ์เจริญ

นายชัยสิงห์ ภูรักษาเกียรติ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	III
กิตติกรรมประกาศ	V
สารบัญ	VI
สารบัญตาราง	XI
สารบัญภาพ	XIII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 สารกึ่งตัวนำ	6
2.2 โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ	7
2.2.1 โครงสร้างผลึกแบบเพชร	8
2.2.2 โครงสร้างผลึกแบบสฟาลเลอร์ไรต์หรือซิงค์เบลนด์	9
2.2.3 โครงสร้างผลึกแบบซิลิคอนโคไฟไรท์	10
2.3 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคด้วยวิธีการเลี้ยวของเบนริงส์เฮกซ์	12
2.4 สมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำ	17
2.4.1 ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงาน	17
2.4.2 การส่งผ่านแสง	20
2.4.3 การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ	22
2.5 การหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากสเปกตรัมการส่งผ่านแสง	22
2.5.1 การหาความหนาของฟิล์มบางจากสเปกตรัมการส่งผ่านแสง	25
2.5.2 ย่านที่โปร่งแสง	29
2.5.3 ย่านที่มีการดูดกลืนแสงเบาบางและปานกลาง	30
2.5.4 ย่านที่มีการดูดกลืนแสงอย่างแรง	33

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.6 แบบจำลองตัวเลข	33
2.7 แบบจำลองออสซิลเลเตอร์เดี่ยว	34
2.8 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	42
2.9 การเตรียมฟิล์มบาง	46
2.9.1 การเตรียมฟิล์มบาง โดยวิธีการระเหยด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ	47
2.9.1.1 อัตราการระเหยสาร	47
2.9.1.2 ความดันไอของธาตุ	48
2.9.1.3 การระเหยสารประกอบ	49
2.9.1.4 อิทธิพลของโครงสร้างเชิงเรขาคณิตต่อระบบการเตรียมฟิล์ม ด้วยวิธีการระเหยสาร	50
2.10 เฟสโคอะแกรมของสารประกอบ Cu-In-Se	52
2.10.1 การเกิดฟิล์มบาง CuInSe_2	53
2.10.1.1 เทอร์โมไดนามิกส์ของวัสดุ	53
2.10.1.2 ฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์	56
2.11 กระบวนการซีลีไนเซชัน	57
บทที่ 3 วิธีค่านิงานวิจัย	60
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การวิจัย	60
3.1.1 การเตรียมแผ่นฐานรองรับเพื่อใช้เตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์	60
3.1.2 การเตรียมก้อนผลึกเดี่ยวคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์	60
3.1.3 การเตรียมสารตั้งต้นคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ที่เจือด้วยโซเดียม	60
3.1.4 การเตรียมฟิล์มบางด้วยการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ	61
3.1.5 การซีลีไนเซชันฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์	64
3.1.6 การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์	62
3.1.6.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาค	62
3.1.6.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาค	62
3.1.6.3 การศึกษาสมบัติทางแสง	62

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2 ขั้นตอนการเตรียมก้อนผลึกเดี่ยวของสารประกอบกึ่งตัวนำ คอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์	62
3.2.1 ขั้นตอนการเตรียม	64
3.3 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์	65
3.3.1 การเตรียมและการทำความสะอาดแผ่นกระจกใสเพื่อเป็นฐานรองรับ	65
3.3.2 การเตรียมสารตั้งต้นคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ที่เจือด้วยโซเดียม	66
3.3.3 การเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์	67
3.3.4 การซีลีไนเซชัน	68
3.4 การศึกษาสมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์	70
3.4.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาค	70
3.4.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาค	70
3.4.3 การศึกษาสมบัติทางแสง	70
3.4.4 การศึกษาพารามิเตอร์ทางแสงต่างๆ โดยการจำลองแบบ	70
3.4.4.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการจำลองแบบ	70
3.5 ขั้นตอนการ Simulation ของข้อมูลของฟิล์มบาง CuInSe_2 และ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$	71
3.5.1 วิธีการใช้ PUMA	71
3.6 วิธีการวัดสมบัติเชิงแสงของฟิล์มบางจากการวัดสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง	73
3.6.1 วิธีการหาช่องว่างแถบพลังงาน	73
3.6.2 วิธีการหาค่าดัชนีหักเหและค่าคงที่ไดอิเล็กตริกทางแสง	75
 บทที่ 4 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล	 78
4.1 ลักษณะของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมี ด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกใสเมื่อ ยังไม่ได้มีการซีลีไนเซชัน	78
4.2 การศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์พื้นฐานของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2	79
4.2.1 ผลการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบน แผ่นฐานรองรับที่เป็น	

แผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีลในเซชันและเมื่อทำการฉีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	79
4.2.2 ผลการทดลองที่ได้จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีลในเซชันและเมื่อทำการฉีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	82
4.2.3 ผลการศึกษาการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีลในเซชันและเมื่อทำการฉีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	85
4.2.4 การหาค่าพารามิเตอร์ทางแสงจากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีลในเซชันและเมื่อทำการฉีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	89
4.3 การศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์พื้นฐานของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$	98
4.3.1 ผลการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีลในเซชันและเมื่อทำการฉีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	98
4.3.2 ผลการทดลองที่ได้จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีลในเซชันและเมื่อทำการฉีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	99

4.3.3 ผลการศึกษาการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่ การศึกษาการส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีดีในเซชันและเมื่อทำการซีดีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	101
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	114
เอกสารอ้างอิง	120
ภาคผนวก	125
ข้อมูลประวัติหัวหน้าคณะผู้วิจัย	129



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงระบบผลิต ค่าคงที่ของ โครงผลิต มุมที่อยู่ระหว่างค่าคงที่ของผลิต และรูปทรงเรขาคณิตของหนึ่งหน่วยเซลล์	16
2.2 แสดงปฏิกิริยาการระเหยสารประกอบ	50
2.3 แสดงค่าพลังงานอิสระของกิบส์ของสารประกอบบางชนิด	54
2.4 แสดงสมการการเกิดปฏิกิริยาเคมี ค่าผลต่างของพลังงานเอนทาลปี (H) และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี	55
4.1 แสดงค่าคงที่ของ โครงผลิตของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	84
4.2 แสดงขนาดของเกรนที่หาได้จากภาพถ่าย SEM ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที	84
4.3 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน ความหนาของฟิล์มบางที่หาได้จากกราฟสเปกตรัมการส่งผ่าน แถงขนาดของเกรนจากภาพถ่าย SEM และค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	86
4.4 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	89
4.5 แสดงค่าดัชนีหักเห (n) ที่ความยาวคลื่น 1100 นาโนเมตรของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	91

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.6	แสดงค่าพารามิเตอร์ทางแสงที่หาได้โดยการสังเคราะห์แบบคอปซีและแบบเวมเพิล-โคโดเมนนิโคของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที
95	
4.7	แสดงค่าคงที่ของโครงสร้างของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที
99	
4.8	แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน ความหนาของฟิล์มบางที่ได้จากกราฟสเปกตรัมการส่งผ่านแสง ความหนาและค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและเมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
105	
4.9	แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและเมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
104	
4.10	แสดงค่าดัชนีหักเห (n) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและเมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
106	
4.11	แสดงค่าพารามิเตอร์ทางแสงโดยการสังเคราะห์แบบคอปซีและแบบเวมเพิล-โคโดเมนนิโคของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและเมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที
110	

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 แสดงค่าสภาพต้านทานและสภาพนำไฟฟ้าของตัวนำ สารกึ่งตัวนำและฉนวน	6
2.2 แสดงพันธะที่หน้า	7
2.3 แสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างผลึกแบบเพชรของสารกึ่งตัวนำ C	8
2.4 แสดงโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ของสารกึ่งตัวนำ GaAs	9
2.5 แสดงโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ของสารกึ่งตัวนำ CuInSe ₂	11
2.6 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบผลึก	13
2.7 แสดงวิธีการหา $\beta_{2\theta}$ เพื่อนำไปหาขนาดของเกรนจากสเปกตรัมของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	15
2.8 แสดงลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานอย่างง่ายของ (ก) ฉนวน (ข) สารกึ่งตัวนำที่บริสุทธิ์ (ค) สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (ง) สารกึ่งตัวนำชนิดพี (จ) โลหะ (ฉ) กึ่งโลหะ	18
2.9 แสดงลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานและการย้ายสถานะของพลังงานอิเล็กตรอนของสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ ($T = 0\text{ K}$)	
(ก) ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง	20
(ข) ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบเอียง	20
2.10 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนโฟตอนกับพลังงานโฟตอนของสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ ($T = 0\text{ K}$)	
(ก) ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง	20
(ข) ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบเอียงในกรณีที่เกิดกระบวนการสร้างโฟนอน	20
2.11 แสดงภาพจำลองเมื่อแสงตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบาง	21
2.12 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับพลังงานโฟตอน	23
2.13 แสดงแผนภาพเพื่อการศึกษาสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง (T) ของฟิล์มบางที่เคลือบอยู่บนแผ่นรองรับที่โปร่งแสง	25
2.14 แสดงวิธีการแทรกสอดสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง -Si : H หนา 1 m ที่เคลือบอยู่บนกระจกใส	26
2.15 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห ($n^2 - 1$) กับ λ^2 ของสารประกอบ NaF	37

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2.16 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห $(n^2 - 1)^{-1}$ กับ λ^{-2} ของสารประกอบ Cds	37
2.17 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห $(n^2 - 1)^{-1}$ กับ λ^{-2} ของสารประกอบ $Ba_2NaNb_3O_{15}$	38
2.18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงกับความยาวคลื่นที่พิจารณาถึงรีเวิร์กการแทรกสอดของฟิล์มบาง	41
2.19 แสดงส่วนประกอบของเครื่องอิเล็กทรอนิกส์แบบส่องกราด	42
2.20 อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับผิวของสารตัวอย่าง	43
2.21 กราฟแสดงค่าความดันไอของธาตุ โดยจุดต่างๆจะสัมพันธ์กับ จุดหลอมเหลว	49
2.22 กราฟแสดงค่าความดันไอของธาตุในสารกึ่งตัวนำ โดยจุดต่างๆจะสัมพันธ์กับจุดหลอมเหลว	49
2.23 แสดงรูปแบบการระเหยของสาร	51
2.24 แสดงเฟสไดอะแกรมของสารประกอบ Cu-In-Se	53
2.25 กราฟแสดงการเปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง $CuInSe_2$ ที่เตรียมได้แต่ละวิธี	56
2.26 แสดงการเตรียมฟิล์มบาง $CuInSe_2$	
(ก) กระบวนการซีดีในเซชันเมื่อทำการเตรียมฟิล์มบางในระบบสุญญากาศ	58
(ข) กระบวนการเตรียมฟิล์มบางในบรรยากาศ	58
(ค) แบบจำลองของการเกิดกระบวนการซีดีในเซชัน	58
3.1 แสดงอุปกรณ์การเตรียมสารตั้งต้น $CuInSe_2$ ที่เจือด้วยโซเดียม	61
3.2 แสดงระบบเตาที่ใช้ในการเตรียมผลึกสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$	
(ก) แสดงเตาหลอม 2 โซนที่ใช้ในการเตรียมผลึกของสารประกอบกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$	
(ข) แสดงแผนภาพของเตาหลอม 2 โซนและหลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุสารตั้งต้น	
(ค) แสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตาโซน A	63
3.3 แสดงขั้นตอนการตั้งโปรแกรมอุณหภูมิเตาและการตั้งเวลาที่ใช้ในการเตรียมผลึกของสารประกอบกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$	64
3.4 แสดงอุปกรณ์การเตรียมฟิล์มบางโดยการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในสุญญากาศและสารตั้งต้นชนิดผลึกเดี่ยวของ $CuInSe_2$	66

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3.5 แสดงระบบเตาที่ใช้ในกระบวนการจิลีในเซชัน	
(ก) แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการจิลีในเซชันในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน	69
(ข) แสดงแผนภาพของกล่องแกรไฟต์ที่ใช้ในกระบวนการจิลีในเซชัน	69
(ค) แสดงขั้นตอนการคั่งโปรแกรมหุณหภูมิเตาและการคั่งเวลาที่ใช้ในกระบวนการจิลีในเซชัน	69
3.6 แสดงภาพจำลองเมื่อแสดงคกระทบลงบนแผ่นฟิล์มบาง	73
3.7 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) กับความยาวคลื่น (λ)	75
3.8 แสดงกราฟความสัมพันธ์ค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียทางแสง (k) กับค่าความยาวคลื่น (λ)	76
4.1 แสดงฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการจิลีในเซชัน	79
4.2 แสดงผลความเข้มของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการจิลีในเซชันและเมื่อทำการจิลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	80
4.3 แสดงภาพถ่าย SEM ภาคตัดขวางของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการจิลีในเซชัน	82
4.4 แสดงภาพถ่าย SEM ของผิวหน้าฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ เมื่อยังไม่ได้ทำการจิลีในเซชันและเมื่อทำการจิลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	83
4.5 แสดงสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการจิลีในเซชันและเมื่อทำการจิลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที	85

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.6 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) จากกราฟความสัมพัทธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีกลีในเซชันและทำการฉีกลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	87
4.7 แสดงกราฟความสัมพัทธ์ระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีกลีในเซชันและทำการฉีกลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	88
4.8 แสดงกราฟความสัมพัทธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) กับความยาวคลื่นของแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีกลีในเซชันและทำการฉีกลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	90
4.9 แสดงกราฟความสัมพัทธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) กับอุณหภูมิฉีกลีในเซชัน ($^{\circ}\text{C}$) ของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีกลีในเซชันและทำการฉีกลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	94
4.10 แสดงกราฟความสัมพัทธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีกลีในเซชันและทำการฉีกลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	92
4.11 แสดงกราฟความสัมพัทธ์ระหว่าง $(n^2-1)^{-1}$ กับ $(h\nu)^2$ เพื่อคำนวณหาค่าพลังงานออกซิเดเตอร์ (E_o) และพลังงานคิสเทอร์ชัน (E_p) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีกลีในเซชันและทำการฉีกลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	92

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.12 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียทางแสง (k) กับความยาวคลื่นของแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	93
4.13 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนจริงของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_1) กับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	93
4.14 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนจินตภาพของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_2) กับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	94
4.15 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_1) กับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	94
4.16 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนจินตภาพของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_2) กับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	95
4.17 แสดงประสิทธิภาพของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและเมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที	98

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.18 แสดงภาพถ่าย SEM ของผิวหน้าฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที	100
4.19 แสดงกราฟสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที	101
4.20 แสดงกราฟการหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที	103
4.21 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที	104
4.22 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) กับความยาวคลื่นแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	105
4.23 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) กับอุณหภูมิซีลในเซชันของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	105
4.24 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	106

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.25 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(n^2-1)^{-1}$ กับ $(h\nu)^2$ ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีลในเซชันและเมื่อทำการฉีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	107
4.26 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียทางแสง (k) กับความยาวคลื่นของแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีลในเซชันและเมื่อทำการฉีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	107
4.27 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนจริงของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_1) กับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีลในเซชันและเมื่อทำการฉีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	108
4.28 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนจินตภาพของ ไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_2) กับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีลในเซชันและเมื่อทำการฉีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	108
4.29 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนจริงของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_1) กับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีลในเซชันและเมื่อทำการฉีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	109
4.30 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนจริงของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_2) กับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีลในเซชันและเมื่อทำการฉีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที	109

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

พลังงานทดแทนที่จัดได้ว่าเป็นหัวใจสำคัญในทศวรรษนี้คือพลังงานแสงอาทิตย์เนื่องจากเป็นพลังงานที่สะอาดไร้มลภาวะเป็นพิษใด ๆ สาคต้องไปทุกที่ และดวงอาทิตย์ยังอยู่กับมนุษย์ไปอีกนาน และอายุการใช้งานของเซลล์ แสงอาทิตย์ยาวนานกว่า 20 ปี เมื่อเปรียบเทียบค่าใช้จ่ายทั้งในด้านการลงทุน เพื่อให้ได้มาซึ่งพลังงาน โดยรวมถึงผลกระทบที่อาจมีต่อสิ่งแวดล้อมด้วยแล้ว จะเห็นได้ว่าต้นทุนพลังงานที่ผลิตได้จากเซลล์แสงอาทิตย์ มีราคาถูกกว่า แหล่งพลังงานประเภทอื่น เมื่อติดตั้งเซลล์แสงอาทิตย์ในครั้งแรก ก็แทบจะไม่มีค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้นอีกต่อไป และประการสำคัญก็คือ พลังงานจากแสงอาทิตย์ เป็นหนึ่งในพลังงานที่มีความยั่งยืน ไม่มีที่สิ้นสุด ปัจจุบันระบบพลังงานแสงอาทิตย์ถูกนำไปใช้อย่างแพร่หลาย เช่น ผลิตไฟฟ้าเพื่อใช้ในอาคาร ระบบสูบน้ำ ระบบแสงสว่าง ระบบทำความร้อน ระบบทำความเย็น ประจุแบตเตอรี่และขายคืนให้กับสายส่ง เป็นต้น [1]

เซลล์แสงอาทิตย์ (photovoltaic หรือ solar cell) เป็นสิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ที่สร้างจากสารกึ่งตัวนำ สามารถเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ (หรือแสงจากหลอดแสงสว่าง) ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง ทันทีที่มีแสงตกกระทบ เซลล์แสงอาทิตย์ก็จะผลิตไฟฟ้าได้ทันทีและไฟฟ้าที่ได้นั้นจะเป็นไฟฟ้ากระแสตรง (direct current) [2]

เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีจำหน่ายในเชิงพาณิชย์ในปัจจุบัน ส่วนใหญ่จะใช้ธาตุซิลิคอนเป็นวัตถุดิบในการผลิต ทั้งนี้เนื่องจากเป็นธาตุที่มีมากที่สุดในโลก โดยมีตัวอย่างดังนี้

1. เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอน (single crystalline silicon solar cell or monocrystalline silicon solar cell) มีประสิทธิภาพประมาณร้อยละ 10-14 [3] และ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกพหุพันธ์ซิลิคอน (polycrystalline silicon solar cell) ลักษณะเป็นแผ่นซิลิคอนแข็งและบางมาก มีประสิทธิภาพประมาณร้อยละ 9-12 [4]
2. เซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำจากฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิคอน (amorphous silicon solar cell) ได้แก่ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ในเครื่องคิดเลข จะมีลักษณะสีม่วงน้ำตาล มีความบางเบาราคาถูก ผลิตให้เป็นพื้นที่เล็กไปจนถึงใหญ่หลายตารางเมตรได้ ใช้ธาตุซิลิคอนเช่นกันแต่เคลือบให้เป็นฟิล์มบางเพียง 0.5 ไมครอน (0.0005 มิลลิเมตร) และประสิทธิภาพประมาณร้อยละ 5-9 เปอร์เซนต์ [5]

3. เซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำจากสารกึ่งตัวนำอื่นๆ เช่น แกลเลียมอาร์เซไนด์ (GaAs) [6] แคดเมียมเทลลูไรด์ (CdTe) [6] และคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ (CuInSe_2 : CIS) [7] เป็นต้นโดยจะให้ประสิทธิภาพสูงกว่า 12 เปอร์เซ็นต์

ในปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์ของสารกึ่งตัวนำชนิด $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ มีความโดดเด่นและน่าสนใจมากเนื่องจากในปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้จนได้ประสิทธิภาพสูงถึง 19.3 เปอร์เซ็นต์ [8] โดยเซลล์แสงอาทิตย์นี้ประดิษฐ์ขึ้นเป็นครั้งแรกบนผลึกเดี่ยวของ CuInSe_2 โดย แวกเนอร์ (Wagner) และในปี พ.ศ. 2519 คาสเมอร์สกี (Kazmerski) ได้ประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ ชนิดฟิล์มบางได้ประสิทธิภาพ 4-5 เปอร์เซ็นต์ [9] และได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อให้สามารถใช้ได้ในเชิงพาณิชย์โดยห้องปฏิบัติการพลังงานทดแทนแห่งชาติ (the National Renewable Energy Laboratories : NREL) ประเทศสหรัฐอเมริกา และโดยสมาคมยุโรปโซลาร์ (the Euro CIS consortium) ในยุโรป ในปี 2541 บริษัทซีเมนส์โซลาร์ (Siemens solar) สามารถพัฒนาให้เซลล์แสงอาทิตย์ของสารกึ่งตัวนำชนิด CuInSe_2 เข้าสู่ตลาดในเชิงพาณิชย์ได้เป็นครั้งแรกก็ได้ประสิทธิภาพในเบื้องต้นสูงถึง 10 เปอร์เซ็นต์

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 (CIS) เพื่อใช้เป็นชั้นดูดกลืนแสง (absorber) ในการประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ โดยฟิล์มบางที่เตรียมจากวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ จะพบว่าฟิล์มบางที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีนี้จะมีคุณภาพสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่นและเนื้อฟิล์มมีคุณภาพดี และในงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางให้ดีขึ้นโดยกระบวนการซีลีไนเซชัน เพื่อที่จะนำกระบวนการเหล่านี้ไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูงต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 บนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ ด้วยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศโดยไม่ให้อุณหภูมิแก่แผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์
- 1.2.2 เตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ที่เจือด้วยอะตอมของธาตุโซเดียม ($\text{CuInSe}_2:\text{Na}$) โดยอะตอมของธาตุโซเดียมจะได้มาจากสารตั้งต้น โซเดียมซัลไฟด์ ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) บนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ ด้วยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศโดยไม่ให้อุณหภูมิแก่แผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ ศึกษาวิธีการปรับปรุงโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทั้งที่มีการเจือและไม่มีการเจือด้วยโซเดียมด้วยวิธีการซีลีไนเซชัน
- 1.2.3 ศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

- 1.2.4 ศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
- 1.2.5 ศึกษาสมบัติการส่งผ่านทางแสงและหาขนาดค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$
- 1.2.6 ศึกษาหาค่าพารามิเตอร์ทางแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ ด้วยวิธีการจำลองแบบโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์สำเร็จรูป

1.3 ขอบเขตการวิจัย

- 1.3.1 ทำการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ ด้วยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศโดยไม่ให้อุณหภูมิแก่แผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์
- 1.3.2 ทำการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ โดยอะตอมของธาตุโซเดียมนั้นได้มาจากสารตั้งต้น $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ ด้วยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศโดยไม่ให้อุณหภูมิแก่แผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์
- 1.3.3 ทำการศึกษาวิธีการปรับปรุง โครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทั้งที่มีการเจือและไม่มีการเจือด้วยอะตอมของธาตุโซเดียมด้วยวิธีการซีลีโนเซชัน
- 1.3.4 นำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ ไปศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
- 1.3.5 นำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ ไปศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
- 1.3.6 นำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ ไปศึกษาสมบัติการส่งผ่านทางแสงและหาขนาดค่าช่องว่างแถบพลังงาน
- 1.3.7 ทำการจำลองแบบสเปกตรัมการส่งผ่านทางแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ โดยโปรแกรมคอมพิวเตอร์สำเร็จรูป
- 1.3.8 ทำการหาค่าพารามิเตอร์ทางแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ โดยการสังเคราะห์แบบคอซี และ แบบเวมเพิล-โคโคเมนนิโคค่าพารามิเตอร์ทางแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1.4.1 ทำการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทั้งที่ไม่ได้เจือและที่มีการเจือด้วยอะตอม Na ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ ด้วยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศโดยไม่ให้อุณหภูมิแก่แผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์

1.4.2 นำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ ไปศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

1.4.3 นำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ ไปศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

1.4.4 นำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ ไปศึกษาสมบัติการส่งผ่านทางแสงและหาขนาดค่าช่องว่างแถบพลังงาน

1.4.5 ทำการจำลองแบบสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ โดยการสังเคราะห์แบบคอซี และ แบบเวมเพิล-โคโคเมนนิโค เพื่อหาค่าพารามิเตอร์ทางแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำดังกล่าว

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ทำให้ทราบหลักการเตรียมสารตั้งต้นเพื่อใช้ในการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$

1.5.2 ทำให้ทราบถึงหลักการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำโดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ

1.5.3 ทำให้ทราบถึงหลักการปรับปรุงคุณภาพของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ โดยวิธีการซีลีโนเซชัน

1.5.4 ทำให้ทราบถึงสมบัติบางประการของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ โดยวิธีการจำลองแบบจากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 800–2,000 นาโนเมตร จากนั้นจะสามารถหาค่าพารามิเตอร์ทางแสงต่างๆ เช่น ช่องว่างแถบพลังงาน ค่าดัชนีหักเห และสัมประสิทธิ์การสูญเสียเชิงแสงที่ขึ้นกับความยาวคลื่นแสง ค่าไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน และค่าสภาพนำไฟฟ้าทางแสงเชิงซ้อน

1.5.5 ทำให้ทราบถึงความสัมพันธ์ของค่าดัชนีหักเหที่ขึ้นกับความยาวคลื่นที่จำลองแบบได้สามารถนำไปสู่การหาค่าพารามิเตอร์ทางแสงอื่นๆ ได้อีกโดยอาศัยแบบจำลองออสซิลเลเตอร์เดี่ยว ที่เสนอโดยเวมเพิลและโคโคเมนนิโค

- 1.5.6 ทำให้ทราบถึงอิทธิพลของโซเดียมต่อสมบัติของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ได้แก่ โครงสร้างผลึกเชิงจุลภาค โครงสร้างผลึกเชิงมหภาค ที่เหมาะสมสำหรับ ประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์
- 1.5.7 ทำให้ได้ข้อมูลทางด้านการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์บางประการที่สำคัญของ ฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นชั้นดูดกลืนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์
- 1.5.8 นำข้อมูลที่ได้จากการวิจัยไปเป็นแนวทางในการพัฒนาการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด รอยต่อวิวิธพันธุ์ (heterojunction) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ ต่อไป



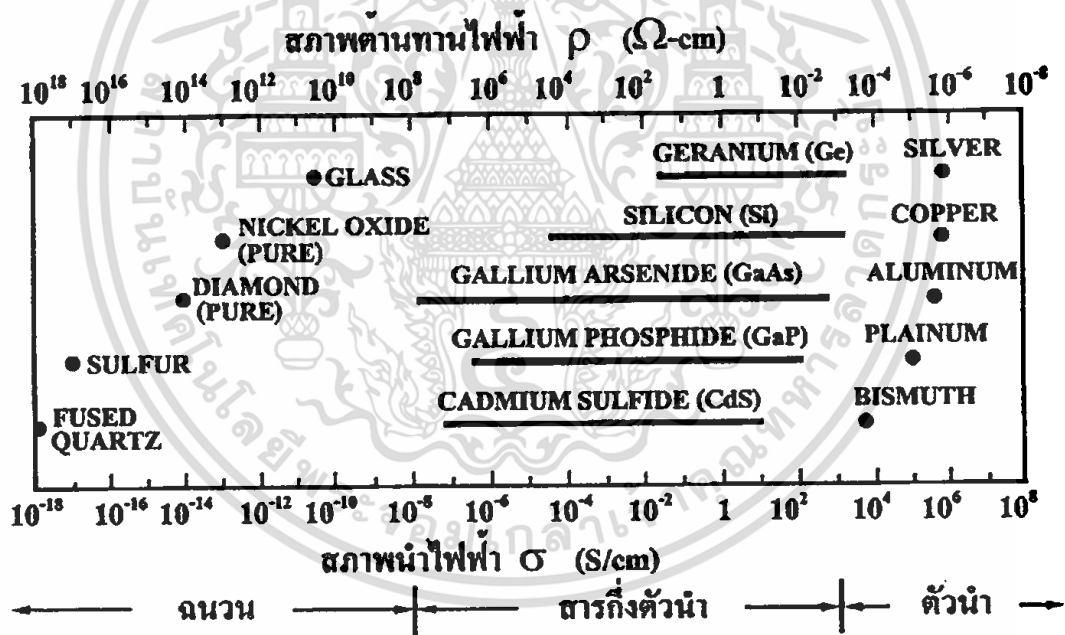
บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

2.1 สารกึ่งตัวนำ [10-17]

ในบรรดาวัสดุไฟฟ้า โดยมี ตัวนำ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำ จะพบว่าสารกึ่งตัวนำเป็นวัสดุที่น่าสนใจ เนื่องจากมีสมบัติพิเศษอื่น ๆ แตกต่างจากตัวนำและฉนวน ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้สร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ ได้เป็นอย่างดี

สารกึ่งตัวนำเป็นสารที่มีสมบัติทางไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำและฉนวน โดยพบว่าโลหะมีสมบัติเป็นตัวนำที่ดี ส่วนฉนวนมีการนำไฟฟ้าได้น้อย และในสภาพปกติหรือที่อุณหภูมิห้องสารดังกล่าวจะมีสภาพนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง 10^{-18} ถึง 10^5 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร โดยวัสดุที่เป็นฉนวนจะมีสภาพนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง 10^{-18} ถึง 10^5 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร สำหรับตัวนำมีสภาพนำไฟฟ้าที่สูงโดยทั่วไปอยู่ในช่วง 10^7 ถึง 10^8 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร และสารกึ่งตัวนำเป็นสารที่มีสมบัติทางไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำและฉนวน ดังแสดงในภาพที่ 2.1



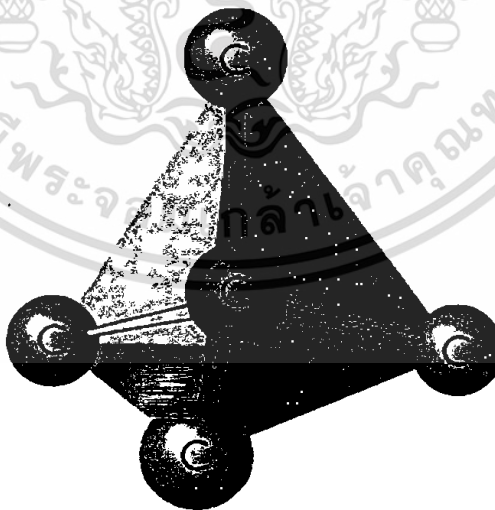
ภาพที่ 2.1 แสดงค่าสภาพต้านทานและสภาพนำไฟฟ้าของตัวนำ สารกึ่งตัวนำและฉนวน

และนอกจากนี้สารกึ่งตัวนำยังมีสมบัติที่แตกต่างจากสารอื่น ๆ อีกดังนี้

1. สภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจะเพิ่มแบบเอกซ์โพเนนเชียลกับอุณหภูมิ (thermister action) หรือกล่าวได้อีกนัยหนึ่งคือ มีสัมประสิทธิ์การเปลี่ยนความต้านทานตามอุณหภูมิเป็นลบ กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความต้านทานจะลดต่ำลง
2. มีสมบัติยอมให้กระแสไฟฟ้าผ่านทางเดียวหรือเปลี่ยนกระแสไฟสลับให้เป็นกระแสไฟตรง (rectifying effect)
3. สภาพนำไฟฟ้าของสารจะขึ้นกับปริมาณของสารเจือหรืออาจกล่าวได้ว่าสารเจือทำให้ความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนไป
4. เมื่อมีแสงมาตกกระทบจะทำให้สภาพนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลง (อาจจะต่ำเดิมหรือเพิ่มขึ้น) กล่าวได้อีกนัยหนึ่ง เมื่อมีแสงตกกระทบจะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้าเกิดขึ้นทำให้ความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลง
5. เมื่อได้รับความร้อนจะให้กำลังงานทางไฟฟ้าสูง (high thermoelectric power)
6. จะคงรักษาโครงสร้างผลึกแบบพันธะสี่หน้า (tetrahedral bond) แม้ลักษณะของหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกจะแตกต่างกันไปก็ตาม

2.2 โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ [12-17]

ตามธรรมชาติผลึกสารกึ่งตัวนำโดยส่วนมากจะมีลักษณะทางโครงสร้างผลึกเป็นแบบพันธะสี่หน้า กล่าวคือ ทุก ๆ อะตอมในผลึก มีอะตอมอื่น ๆ ที่อยู่ใกล้เคียงที่สุดล้อมรอบอยู่ที่อะตอม ดังภาพที่ 2.2

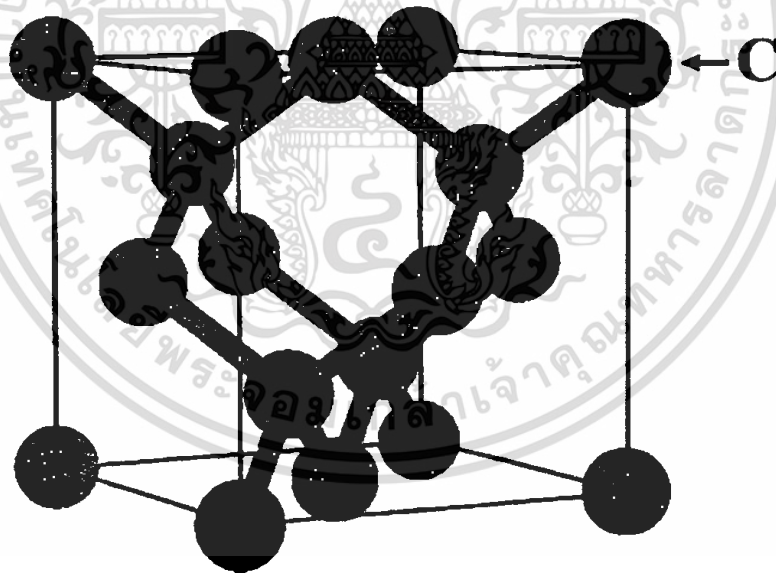


ภาพที่ 2.2 แสดงพันธะสี่หน้า

แม้ว่าสารประกอบและโลหะผสมกึ่งตัวนำ จะมีลักษณะของพันธะเป็นแบบพันธะที่หน้า แต่เนื่องจาก อะตอมของธาตุชนิดต่าง ๆ กันนั้น มีขนาดและอำนาจดึงดูดซึ่งกันและกันไม่เท่ากัน เป็นผลให้โครงสร้างผลึกมีลักษณะแตกต่างกันไป ซึ่งอาจแบ่งโครงสร้างของพันธะที่หน้าออกเป็น โครงสร้างผลึกหลายแบบดังนี้

2.2.1 โครงสร้างผลึกแบบเพชร (diamond structure) [12-18]

โครงสร้างผลึกแบบนี้เป็นโครงสร้างผลึกของธาตุกลุ่ม IV คือ C, Si, Ge และ α -Sn เราอาจพิจารณาได้ว่าโครงสร้างผลึกแบบเพชรถูกเกิดจากการนำเอาโครงผลึกแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิก (face-center cubic lattices, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$ องศา) สองโครงมาวางซ้อนเหลื่อมกันเป็นระยะทาง $\frac{1}{4}$ ของเส้นทแยงมุม หนึ่งหน่วยเซลล์มี 8 อะตอมและอะตอมของโครงผลึกทั้งสองเป็นชนิดเดียวกันมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีเท่ากันและอยู่ที่ตำแหน่ง $000, 0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ ดังภาพที่ 2.3 ดังนั้นแต่ละแกนของพันธะที่หน้าจึงมีแรงดึงดูดซึ่งกันและกันเท่ากันทุกทิศทาง นอกจากนี้แต่ละอะตอมยังมีพันธะโควาเลนต์ที่แข็งแรงกับอะตอมข้างเคียง 4 อะตอม ทำให้โครงผลึกแบบนี้เป็นรูปคิวบิกซึ่งบิดเบี้ยวได้ยาก โครงผลึกจึงสมมาตรมากที่สุดในจำนวนโครงสร้างผลึกทั้งหมดของกลุ่มนี้

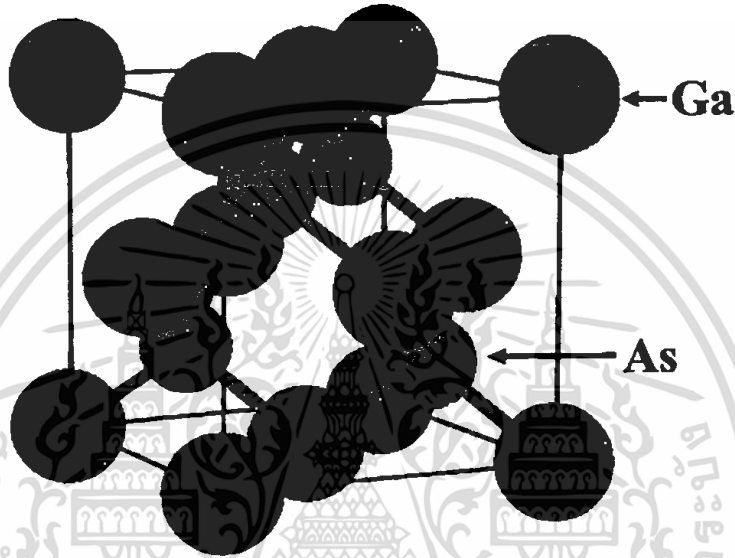


ภาพที่ 2.3 แสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างผลึกแบบเพชรของสารกึ่งตัวนำ C

2.2.2 โครงสร้างผลึกแบบสฟาเลอไรท์หรือซิงค์เบลนด์ (sphalerite or zincblende structure)

[12-18]

สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกแบบนี้ ได้แก่ สารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม III-V และ II-VI เช่น สารกึ่งตัวนำ GaAs, GaSb, InSb เป็นต้น โครงสร้างผลึกแบบนี้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับ โครงสร้างผลึกแบบเพชร ได้จากการเอาโครงสร้างผลึกแบบเพชรมาซ้อนทับกัน 2 โครง ซึ่งมีค่าคงที่ของ โครงผลึก $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ องศา มาซ้อนเหลื่อมกันแต่ต่างกันตรงที่แต่ละ โครงผลึกแบบ เพชรเซลล์หน่วยมี 2 อะตอมของธาตุแต่ละชนิดกัน ดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 แสดงโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ของสารกึ่งตัวนำ GaAs

ถึงแม้ว่าโครงสร้างผลึกแบบนี้จะประกอบด้วยอะตอมต่างชนิดกัน 2 ชนิด ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของ อะตอมแต่ละชนิดต่างกัน แต่อะตอมที่ปลายแขนของพันธะที่หน้าของอะตอมแต่ละตัวยังคงเป็น อะตอมชนิดเดียวกันดังนั้นความยาวพันธะของแต่ละอะตอมจึงเท่ากัน โครงสร้างผลึกแบบนี้จึงยังเป็น รูปทวิมุข แต่จะมีสมมาตรน้อยกว่าโครงสร้างผลึกแบบเพชร ในหนึ่งหน่วยเซลล์ประกอบไปด้วย อะตอม 2 ชนิด แต่ละชนิดมี 4 อะตอม ตัวอย่างเช่น สารกึ่งตัวนำ GaAs

อะตอมของ Ga อยู่ที่ตำแหน่ง $000, 0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$

อะตอมของ As อยู่ที่ตำแหน่ง $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$

ปลายแขนของอะตอมของธาตุ Ga จะมีอะตอมของธาตุ As จับอยู่ 4 อะตอม และปลายแขนของ อะตอมของธาตุ As จะมีอะตอมของธาตุ Ga จับอยู่ 4 อะตอมเช่นเดียวกัน

โลหะผสมของสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม III-V จะยังมีโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ แต่ในกรณีนี้อะตอมของธาตุอื่น ๆ ที่อยู่ในกลุ่ม III (หรือกลุ่ม V) ที่เราแปรเปลี่ยนอัตราส่วนผสม

(เช่น อะตอมของธาตุ Ga และอะตอมของธาตุ In ในโลหะผสม $\text{GaIn}_{1-x}\text{As}$) จะเรียงตัวอย่างสุ่ม (random) อยู่ในโครงผลึกย่อยเฟสเซนเตอร์คิวบิก ของอะตอมของธาตุกลุ่ม III

2.2.3 โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรต์ (chalcopyrite structure) [12-18]

โครงสร้างผลึกแบบนี้เป็นโครงสร้างผลึกของสารประกอบสารกึ่งตัวนำเชิงสาม ซึ่งได้แก่กลุ่ม I-III-VI₂ และกลุ่ม II-IV-V₂ โครงสร้างผลึกแบบนี้เป็นจริง ๆ แล้วคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ (ชนิดกลุ่ม II-VI และ III-V ตามลำดับ) แต่คราวนี้มีอะตอมต่างกันถึง 3 ชนิดและหนึ่งหน่วยเซลล์ของซาลโคไพไรต์ก็โตกว่าหน่วยเซลล์ของโครงผลึกแบบซิงค์เบลนด์ 2 เท่า ดังภาพที่ 2.5 กล่าวคือ โครงสร้างผลึกแบบนี้ได้จากการขยายหน่วยเซลล์ของซิงค์เบลนด์ออกเป็นสองเท่าตามแนวแกน c หนึ่งหน่วยเซลล์ของซาลโคไพไรต์ จึงเป็นสองเท่าของซิงค์เบลนด์และมีสี่พันธะอะตอมหรือมีลักษณะเป็นบอติเซนเตอร์เตตระโกนัล โดยมีค่าคงที่ของโครงผลึก $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$ องศา ตัวอย่างเช่นสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-VI₂ ในโครงผลึกเฟสเซนเตอร์คิวบิกอันหนึ่งประกอบด้วยอะตอมของธาตุกลุ่ม I และ III เรียงสลับกันตามแนวแกน c และโครงผลึกอีกอันหนึ่งมีเฉพาะอะตอมของธาตุกลุ่ม VI เรียงอยู่ในหนึ่งเซลล์โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรต์สำหรับกรณีของกลุ่ม I-III-VI₂ จะมีตำแหน่งอุดมคติของอะตอมชนิดต่าง ๆ อยู่ ณ จุดต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

ธาตุกลุ่ม I	อยู่ที่ตำแหน่ง	0 0 0
ธาตุกลุ่ม III	อยู่ที่ตำแหน่ง	$0\ 0\ \frac{1}{2}$
ธาตุกลุ่ม VI	อยู่ที่ตำแหน่ง	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{8}$

สำหรับกรณีกลุ่ม I-III-VI₂ ที่เป็นผลมาจากเกิดการเลือนแบบเตตระโกนัล (tetragonal distortion) จะมีจำนวนและตำแหน่งอะตอมของธาตุต่าง ๆ ดังนี้คือ

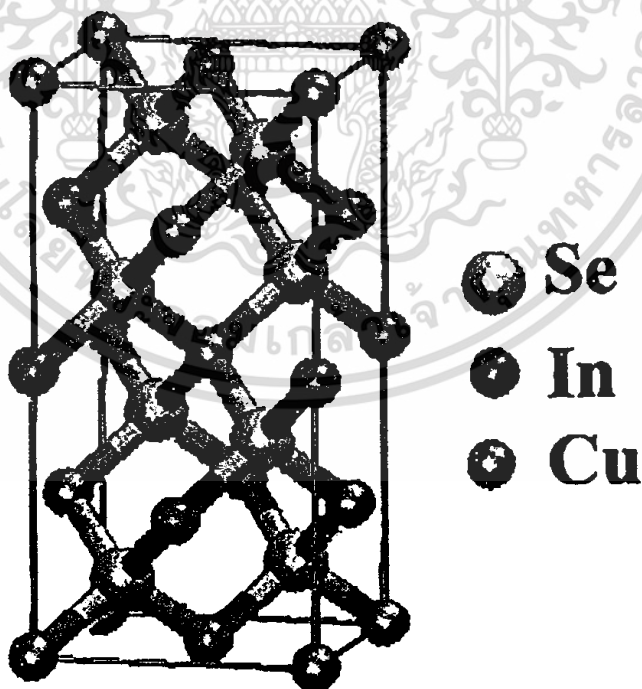
ธาตุกลุ่ม I	มี 4 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง	$000, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{4}$
ธาตุกลุ่ม III	มี 4 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง	$00\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{3}{4}$
ธาตุกลุ่ม VI	มี 8 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง	$x\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{8}, x\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{8}, \frac{3}{4}\ x\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{8}, \frac{3}{4}\ x\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{8}, \bar{x}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{8}, \bar{x}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{8}, \frac{1}{4}\ \bar{x}\ \frac{5}{8}, \frac{1}{4}\ \bar{x}\ \frac{5}{8}$

โดยที่ $x = \frac{1}{4} + u$ และ $\bar{x} = \frac{3}{4} + u$ และ u คือการเลือนของแอนไอออน (anion displacement) หรือการเลือนแบบเตตระโกนัล (tetragonal distortion) ซึ่งเกิดจากการที่อะตอมของธาตุกลุ่ม VI จับกับอะตอมของธาตุกลุ่ม I และกลุ่ม III อย่างละ 2 อะตอม เนื่องจากเป็นอะตอมของธาตุต่างชนิดกัน 3 ชนิด ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีจึงต่างกัน ขนาดและอำนาจแรงที่กระทำกับแอนไอออน (anion)

ทั้งสองข้างทำให้แทนที่แอนไอออนจะอยู่กับที่ ก็จะเกิดการเลื่อนไปโดยที่ระนาบข้างบนขยับตัวลงมา และแนวการเลื่อนจะเป็นไปตามระนาบ เช่น แนวแกน x (x-axis) ดังนั้นสำหรับสารประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ สามารถสรุปสาเหตุที่เกิดการเลื่อนแบบ เตตระโกนัลได้เป็นข้อ ๆ ดังนี้คือ

1. ความไม่สมมาตรของแคทไอออน (cation asymmetry) คือ แรงดึงดูดที่แคทไอออน (cation) กระทำต่อ แอนไอออนทั้งสองข้างไม่เท่ากันจึงเป็นเหตุให้ความยาวของพันธะ (bond length) ไม่เท่ากัน จึงทำให้โครงสร้างบิดเบี้ยวไป
2. เตตระโกนัลคอมเพรสชัน (tetragonal compression) คือ เกิดระนาบข้างบนขยับตัวลงมา ทำให้ค่า $c/a = 2$
3. การเลื่อนของแอนไอออน (anion displacement) คือ เกิดแอนไอออนเลื่อนไปตามแนวขนานกับระนาบหรือแนวแกน x (x-axis) ทำให้ค่า $x \neq \frac{1}{4}$

โลหะผสมของสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-VI₂ และ II-IV-V₂ ก็จะมีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์แต่ในกรณีนี้อะตอมของธาตุต่าง ๆ ของกลุ่ม I (หรือกลุ่ม III หรือกลุ่ม VI สำหรับ I-III-VI₂) ที่เราเปลี่ยนอัตราส่วนผสม จะเรียงตัวอยู่อย่างสลับในแลตทิซเหมือนกับกรณีของ ซิงค์เบลนด์ ตัวอย่างเช่น สารกึ่งตัวนำ CuGaSe_{2(1-x)}S_{2x} อะตอมของธาตุกลุ่ม I คืออะตอมของธาตุ Cu และกลุ่ม III คืออะตอมของธาตุ Ga จะอยู่ จะมีอะตอมของธาตุ Se และอะตอมของธาตุ S เรียงตัวอย่างสลับ



ภาพที่ 2.5 แสดงโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ของสารกึ่งตัวนำ CuInSe₂

2.3 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [12-26]

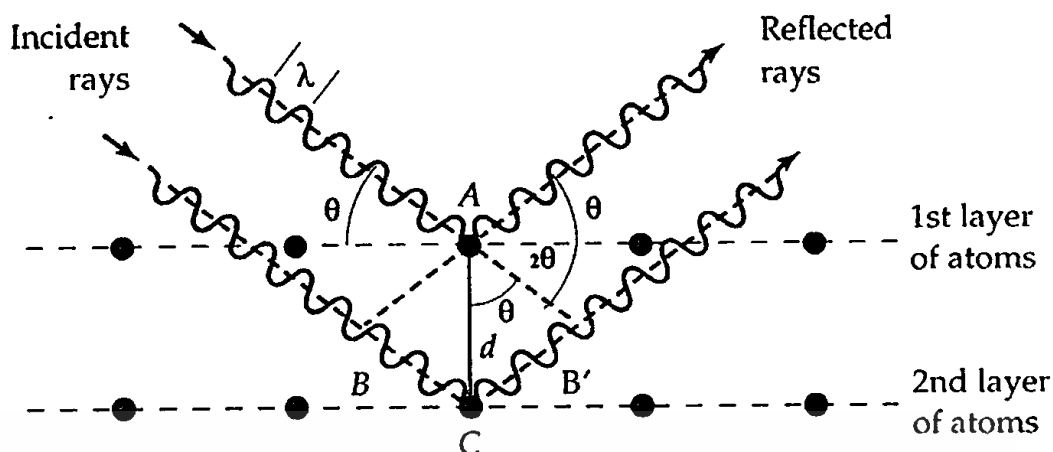
การศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) เป็นการศึกษาเพื่อยืนยันว่าฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกสมบูรณ์เป็นไปตามที่ต้องการและเมื่อทราบผลแล้วจึงจะนำฟิล์มบางที่ได้ไปตรวจสอบสมบัติทางฟิสิกส์อื่น ๆ ต่อไป

ในปี 1912 นักฟิสิกส์ชาวเยอรมันชื่อ มากซ์ ฟอน ลาเอ (Max Von Laue) ได้ค้นพบการจัดเรียงตัวของอะตอมในผลึก (มีระยะห่างระหว่างอะตอมประมาณ 10^{-10} เมตร) โดยการผ่านรังสีเอกซ์เข้าไปในผลึกแล้วศึกษาถึงรูปร่างการแทรกสอดของแสงบนแผ่นฟิล์ม โดยสังเกตว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นเกิดจากการที่รังสีเอกซ์ถูกกระเจิงด้วยอะตอมหรือโมเลกุลภายในผลึก

ต่อมาในปีเดียวกันนักวิทยาศาสตร์ฟิสิกส์ชาวอังกฤษชื่อ วิลเลียม เฮนรี แบริก และ วิลเลียม ลอเรนซ์ แบริก (William Henry Bragg และ William Lawrence Bragg) ได้เสนอแนวคิดที่ว่าเราสามารถมองได้ว่าผลึกจัดเรียงตัวเป็นชั้น (layer) หรือ ระนาบ (plane) ของอะตอมซึ่งสามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยมุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน และได้ตั้งกฎการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไว้ว่า รังสีเอกซ์จะแทรกสอดเสริมกันมากที่สุด เมื่อมีการกระเจิงออกจากแต่ละระนาบด้วยระยะที่แตกต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ และกฎนี้เรียกว่ากฎของแบรกก์ (Bragg's Law) ดังสมการที่ (2.1)

$$2d_{hk} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

เมื่อ	d_{hk}	คือ	ระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมในผลึกที่ขนานกัน
	θ	คือ	มุมตกกระทบและมุมสะท้อนของรังสีเอกซ์ที่ทำกับระนาบของผลึก
	2θ	คือ	มุมแบรกก์หรือมุมเลี้ยวเบนซึ่งเป็นมุมที่รังสีตกกระทบทำมุมกับรังสีสะท้อน
	n	คือ	อันดับการเลี้ยวเบนมีค่าตั้งแต่ 1, 2, 3, ...
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์



ภาพที่ 2.6 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบผลึก

จากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เราสามารถนำมาหาค่าคงที่ของโครงผลึกได้ ในกรณีของผลึกที่มีโครงสร้างผลึกแบบจังก์เบลนด์ ซึ่งจัดอยู่ในระบบคิวบิก (cubic system, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$ องศา) มีความสัมพันธ์ดังนี้

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.2)$$

จากสมการที่ (2.1) เมื่อ $n = 1$ แทนใส่ในสมการที่ (2.2) จะได้ความสัมพันธ์ที่ใช้หาค่าคงที่ของโครงผลึก (a) เมื่อทราบมุมแบรกก์ (θ) ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ (λ) และดัชนีมิลเลอร์ ($h k l$) ดังสมการ

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.3)$$

ส่วนผลึกคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ จัดอยู่ในระบบเตตระโกนัล (tetragonal system, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$ องศา) มีความสัมพันธ์ดังนี้คือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.4)$$

ในทำนองเดียวกันจากสมการที่ (2.1) เมื่อ $n = 1$ แทนใส่ในสมการที่ (2.4) จะได้ความสัมพันธ์ที่ใช้หาค่าคงที่ของโครงผลึก (a, c) เมื่อเราทราบขนาดมุมแบรกก์ (θ) ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ (λ) และดัชนีมิลเลอร์ ($h k l$) ดังสมการ

$$\frac{4\sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.5)$$

นอกจากนั้นเรายังสามารถนำข้อมูลที่ได้นำไปหาสัมประสิทธิ์การจัดเรียงระนาบผลึก (texture coefficient) ของระนาบ (h k l) ขนาดของเกรน ความหนาแน่นของดิสโลเคชัน (dislocation density) ความเครียด (strain) และความน่าจะเป็นของสัมประสิทธิ์การจัดเรียงระนาบผิดพลาด (stacking fault probability) ได้ดังนี้

สัมประสิทธิ์การจัดเรียงระนาบผลึกหาได้จากสมการ

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{(1/N)\sum_N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (2.6)$$

เมื่อ	TC(h k l)	คือ	สัมประสิทธิ์การจัดเรียงระนาบผลึก (h k l)
	I(h k l)	คือ	ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่ปรากฏ
	I ₀ (h k l)	คือ	ความเข้มมาตรฐาน ASTM ของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์
	N	คือ	จำนวนพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ปรากฏ

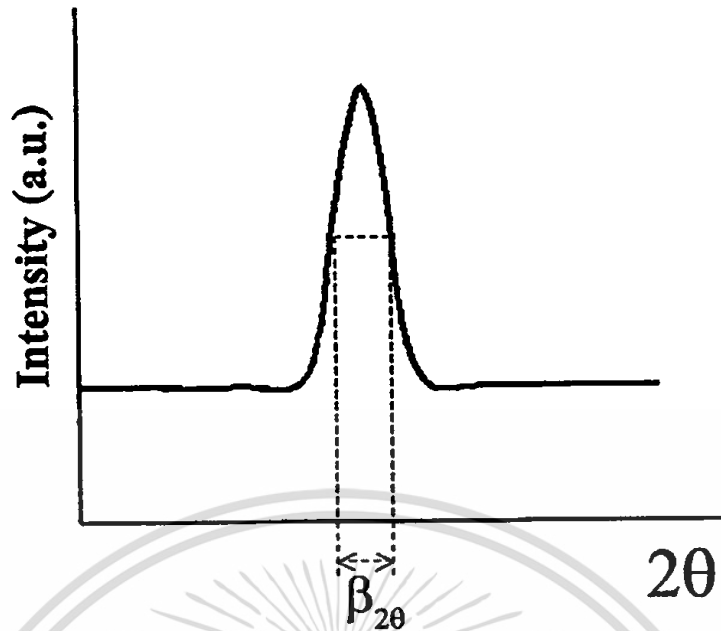
ขนาดของเกรน (D) และความเครียด (ε_s) เราสามารถหาได้จากสมการ

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} - \varepsilon_s \tan \theta \quad (2.7)$$

ดังนั้น

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} - \varepsilon_s \sin \theta \quad (2.8)$$

เมื่อ	D	คือ	ขนาดของเกรน
	β	คือ	ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีความเข้มเป็นครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุด (full width at half maximum, FWHM)
	θ	คือ	มุมตกกระทบและมุมสะท้อนของรังสีเอกซ์ที่ทำกับระนาบของผลึก
	ε _s	คือ	ความเครียด



ภาพที่ 2.7 แสดงวิธีการหา $\beta_{2\theta}$ เพื่อนำไปหาขนาดของเกรนจากสเปกตรัมของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

จากสมการที่ (2.8) ถ้าเราให้ $\sin\theta = 0$ แล้วเราจะสามารถหาขนาดของเกรนได้ ส่วนขนาดของความเครียดสามารถหาได้จากความชันของกราฟที่วัดระหว่าง $\beta\cos\theta$ และ $\sin\theta$

จำนวนของดิสโลเคชันในหนึ่งหน่วยพื้นที่ หรือที่เราเรียกว่า “ความหนาแน่นของดิสโลเคชัน (γ)” จะหาได้จากความสัมพันธ์ดังสมการ (2.9)

$$\gamma = \frac{c}{D^2} \quad (2.9)$$

โดยที่ γ มีหน่วยเป็น ไลน์ต่อตารางเมตร (line/m^2), D มีหน่วยเป็นเมตรและ c เป็นค่าค่าคงที่ที่หาความหนาแน่นของดิสโลเคชันมีค่าน้อยที่สุด ในงานวิจัยนี้เราให้ค่าเท่ากับ 1

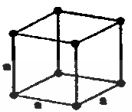
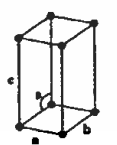
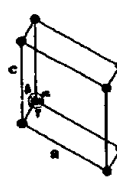
ความน่าจะเป็นของสัมประสิทธิ์การจัดเรียงระนาบผิคลำดับ (S_r) หาได้จากความสัมพันธ์ดังสมการที่ (2.10)

$$S_r = \frac{2\pi^2 \beta}{45(3 \tan \theta_{\text{hkl}})^{1/2}} \quad (2.10)$$

เมื่อ β คือ ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีความเข้มเป็นครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุด (full width at half maximum, FWHM)

θ_{hkl} คือ มุมเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มีความเข้มสูงสุด ในงานวิจัยนี้คือ θ_{112}

ตารางที่ 2.1 แสดงระบบผลึก ค่าคงที่ของโครงผลึก มุมที่อยู่ระหว่างค่าคงที่ของผลึกและรูปทรงเรขาคณิตของหนึ่งหน่วยเซลล์

ระบบผลึก(system)	ค่าคงที่ของโครงผลึกและมุมที่อยู่ระหว่างค่าคงที่ของผลึก	รูปทรงเรขาคณิตของหน่วยเซลล์
คิวบิก (cubic)	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
เตตระโกนัล (tetragonal)	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
ออร์โธโรมบิก (orthorhombic)	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
รอมโบฮีดรัล (rhombohedral)	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b \neq c,$	
เฮกซะโกนัล (hexagonal)	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
โมโนคลินิก (monoclinic)	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
ไตรคลินิก (triclinic)	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

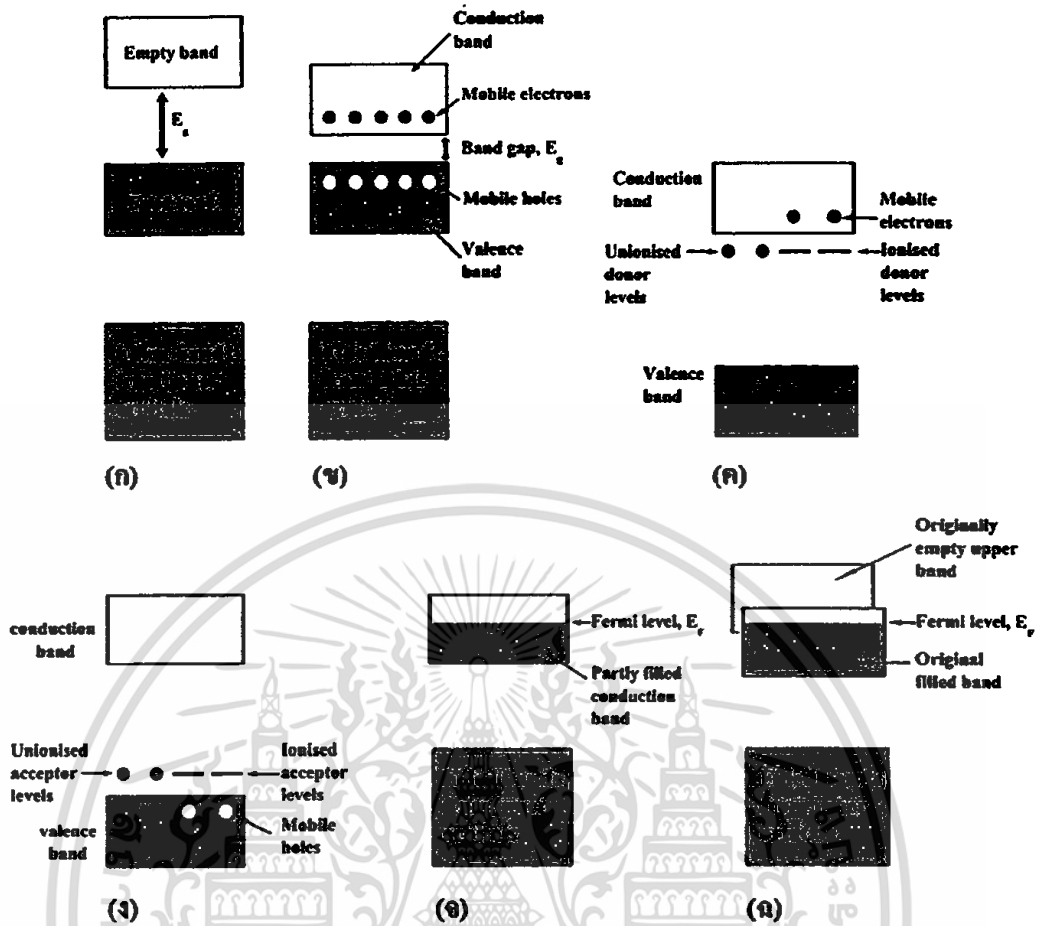
2.4 สมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำ [12-16, 22, 27-30]

เมื่อแสงตกกระทบกับสารกึ่งตัวนำ พฤติกรรมทางแสงที่สังเกตได้ก็คือ การดูดกลืน การสะท้อน และการส่งผ่านของแสง จากผลของสมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำ เราสามารถหา ลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงาน และขนาดช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของสารกึ่งตัวนำได้ โดยจะกล่าวถึงลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ การส่งผ่านแสงและการคำนวณหา ค่าช่องว่างแถบพลังงาน

2.4.1 ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงาน [12-16, 22-27]

ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานจะประกอบไปด้วยส่วนใหญ่ ๆ 3 ส่วน คือ แถบนำไฟฟ้า (conduction band) แถบวาเลนซ์ (valence band) และแถบพลังงานต้องห้าม (forbidden band หรือ forbidden region หรือ forbidden gap) และเรียกความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบนำกับ แถบวาเลนซ์นั้นว่า ช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap) โดยเราสามารถที่จะแบ่งประเภทของวัสดุว่า เป็นฉนวน (insulator) โลหะหรือตัวนำ (metal หรือ conductor) และสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ได้โดยดูจากขนาดของช่องว่างแถบพลังงานที่แตกต่างกันดังแสดงในภาพที่ 2.8





ภาพที่ 2.8 แสดงลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานอย่างง่ายของ

ก. ฉนวน

ข. สารกึ่งตัวนำที่บริสุทธิ์

ค. สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

ง. สารกึ่งตัวนำชนิดพี

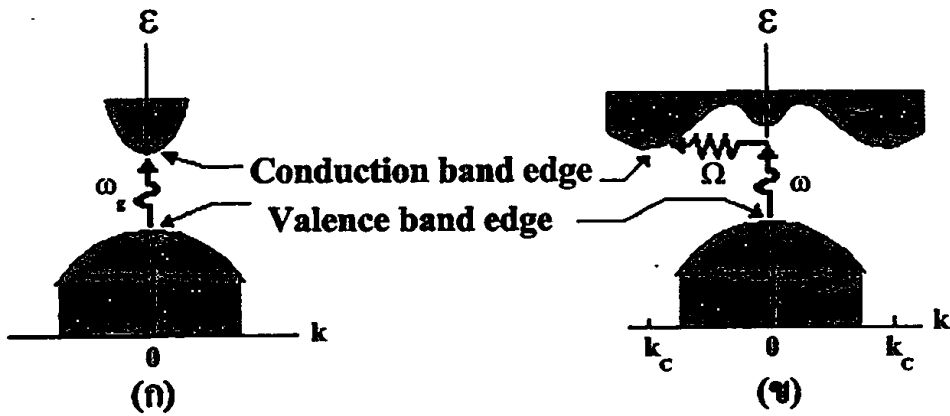
จ. โลหะ

ฉ. สารกึ่งโลหะ

ในวัสดุที่เป็นฉนวนเมื่อดูจากแถบพลังงานจะเห็นได้ว่าขนาดช่องว่างแถบพลังงานจากขอบล่างสุดของแถบว่าง (แถบนำ) ถึงขอบบนสุดของแถบเต็ม (แถบวาเลนซ์) มีขนาดกว้างมากประมาณได้ว่า $E_g \gg kT$ หรือมากกว่า 3 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังแสดงในภาพที่ 2.8 (ก) การที่จะทำให้วัสดุนำไฟฟ้าได้ต้องใส่พลังงานที่สูงมากเพื่อที่จะทำให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปยังแถบนำได้ถ้าช่องว่างแถบพลังงานระหว่างแถบนำกับแถบวาเลนซ์มีขนาดเล็กพอที่อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์เมื่อได้รับพลังงานความร้อนสามารถเคลื่อนย้ายขึ้นไปยังแถบนำ และทำให้วัสดุนำไฟฟ้าได้

จะเรียกสารชนิดนี้ว่า สารกึ่งตัวนำที่บริสุทธิ์ (intrinsic semiconductors) (ดังแสดงในภาพที่ 2.8 (ข)) จากรูปจะเห็นได้ว่าเมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนย้ายขึ้นไปอยู่ในแถบนำแล้วจะเหลือที่ว่างไว้ในแถบวาเลนซ์ โดยจะมีสภาพทางไฟฟ้าเป็นบวก และจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงข้ามกับอิเล็กตรอน เมื่ออยู่ภายใต้สนามไฟฟ้า จะเรียกที่ว่างนี้ว่าโฮล และถ้าทำการเจืออะตอมของธาตุบางอย่าง ลงไปในสารกึ่งตัวนำที่บริสุทธิ์แล้ว อะตอมของสารเจือประพติดัวเป็นอะตอมผู้ให้ ก็จะทำให้เกิดระดับพลังงานผู้ให้ โดยให้อิเล็กตรอนกับแถบนำ จะเรียกสารนี้ว่าสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductors) ดังแสดงในภาพที่ 2.8 (ค) และถ้าอะตอมประพติดัวเป็นอะตอมผู้รับก็จะทำให้เกิดระดับพลังงานผู้รับ โดยทำการรับอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ จะเรียกสารนี้ว่า สารกึ่งตัวนำชนิดที (p-type semiconductors) ดังแสดงในภาพที่ 2.8 (ง) สำหรับแถบพลังงานของวัสดุที่เป็นโลหะหรือตัวนำจะพบว่าอิเล็กตรอนเข้าไปอยู่ในแถบนำแล้วบางส่วน (ภาพที่ 2.8 (จ)) และบอกได้ว่าแถบวาเลนซ์กับแถบนำมีการซ้อนเหลื่อมกันอยู่ ทำให้สารสามารถนำไฟฟ้าได้ และในภาพที่ 2.8 (ฉ) ถ้าขอบล่างของแถบว่างที่ $(n+1)$ ซ้อนเหลื่อมกับขอบสูงสุดของแถบที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ที่ n และระดับเฟอร์มีอยู่ระหว่างแถบทั้งสอง อิเล็กตรอนก็จะสามารถไหลจากแถบเต็มไปยังด้านล่างของแถบว่างได้ จะเรียกสารที่มีโครงสร้างแถบพลังงานแบบนี้ว่าเป็นสารกึ่งโลหะ

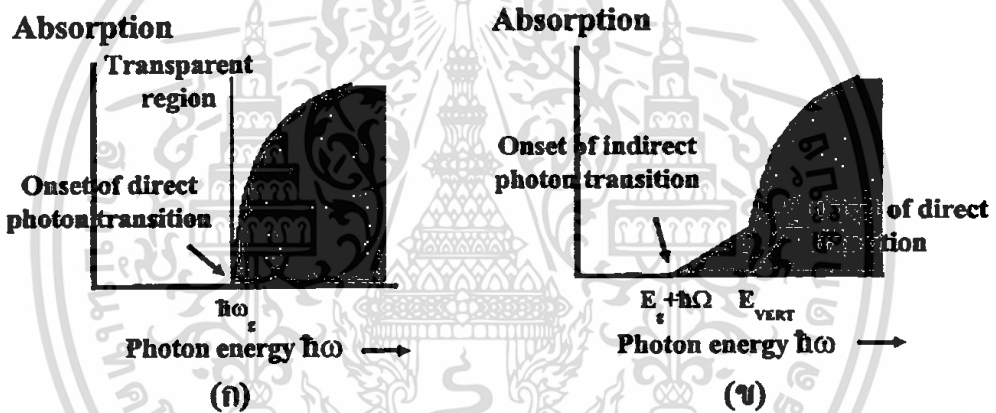
ลักษณะของ โครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง คือ อิเล็กตรอนได้รับพลังงานโฟตอนที่มีค่าเท่ากับขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน ($\hbar\omega = E_g$) อิเล็กตรอนจะดูดกลืนพลังงานโฟตอนนั้นและอยู่ในสภาวะถูกกระตุ้นจึงย้ายสถานะพลังงาน (transition) จากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำกลายเป็นอิเล็กตรอนและโฮลอิสระ โดยไม่มีการสูญเสียพลังงานให้แก่โครงสร้างผลึก คือ ไม่มีการสร้างหรือทำลายโฟนอน ดังแสดงในภาพที่ 2.9 (ก) และเมื่อเขียนกราฟระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนโฟตอนกับพลังงานโฟตอนจะได้กราฟดังแสดงในภาพที่ 2.10 (ก) และลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานแบบเฉียง คือ โครงสร้างแถบพลังงานที่มีจุดต่ำสุดของแถบวาเลนซ์ไม่อยู่ที่ตำแหน่งเวกเตอร์คลื่นค่าเดียวกันหรืออยู่ที่ตำแหน่งโมเมนตัมของคลื่นไม่เท่ากัน ดังนั้นอิเล็กตรอนจะต้องได้รับพลังงานโฟนอนที่มีค่ามากกว่าขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน ในกรณีนี้มีกระบวนการสร้างโฟนอนเกิดขึ้น ($\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$) เมื่อ Ω คือค่าความถี่เชิงมุมของพลังงานโฟนอน ซึ่งมีค่าน้อยกว่าขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน หรือในกรณีที่มีการทำลายล้างโฟนอน ($\hbar\omega = E_g - \hbar\Omega$) นั่นคือเมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ในสภาวะถูกกระตุ้น การย้ายสถานะพลังงานจากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำจะมีการปล่อยโฟนอน (emitted phonon) ที่มีความถี่เชิงมุม Ω มีเวกเตอร์คลื่น $K \cong k_c$ ออกมา จึงเกิดการสร้างโฟนอน ($E_g = \hbar\Omega$) และการสร้างอิเล็กตรอนและโฮลอิสระ (E_{VERT}) ขึ้นมาในกระบวนการนี้ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 (ข) และเมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนโฟตอนกับพลังงานโฟตอนจะได้ดังแสดงในภาพที่ 2.10 (ข)



ภาพที่ 2.9 แสดงลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานและการย้ายสถานะของพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิศูนย์องศาเคลวิน ($T = 0$ เคลวิน)

ก. ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง

ข. ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบอ้อม



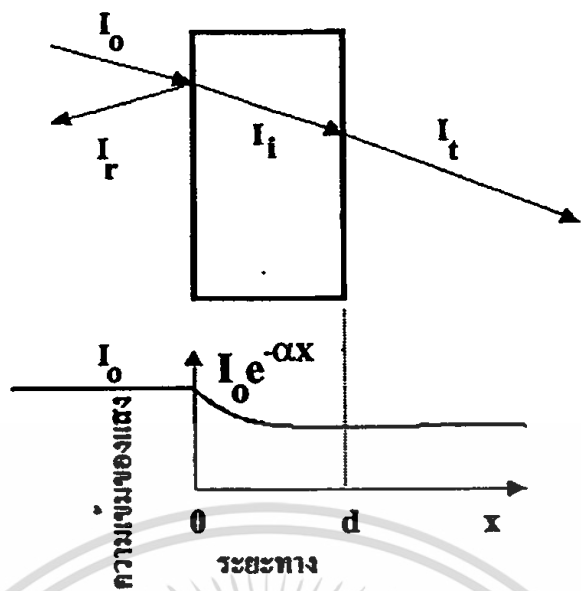
ภาพที่ 2.10 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนโฟตอนกับพลังงานโฟตอนของสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิศูนย์องศาเคลวิน ($T = 0$ เคลวิน)

ก. ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง

ข. ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบอ้อมในกรณีที่เกิดกระบวนการสร้างโฟนอน

2.4.2 การส่งผ่านแสง [12-16, 22, 27-30]

การศึกษาวิธีวัดสเปกตรัมการสะท้อนและการส่งผ่านแสงนี้ จะกล่าวถึงสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงและองค์ประกอบของการวัดสเปกตรัมการส่งผ่านแสง เมื่อแสงเดินทางไปที่กระทบฟิล์มบาง แสงบางส่วนจะสะท้อนกลับที่ผิวของฟิล์มบาง บางส่วนของแสงจะเดินทางเข้าไปในแผ่นฟิล์มบางและถูกดูดกลืน ดังแสดงในภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 แสดงภาพจำลองเมื่อแสงตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบาง

สัมประสิทธิ์การสะท้อนของแสงมีค่าเป็น

$$R = \frac{I_r}{I_0} \tag{2.11}$$

หรือ $I_r = RI_0$ (2.12)

เมื่อ	I_0	คือ	ความเข้มแสงตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบาง
	I_r	คือ	ความเข้มแสงสะท้อนจากฟิล์มบาง
	I_t	คือ	ความเข้มแสงส่งผ่านออกมาจากฟิล์มบาง
	I_i	คือ	ความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบาง
	R	คือ	สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง (reflectivity)
	T	คือ	สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง (transmittance)
	α	คือ	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient)
	d	คือ	ระยะทางที่แสงเดินทางในแผ่นฟิล์มบาง

เพราะฉะนั้น ความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบางมีค่า

$$I_i = I_0 - I_r = I_0 - RI_0 = (1 - R)I_0 \tag{2.13}$$

เมื่อแสงนี้เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบางจะถูกดูดกลืนทำให้ความเข้มแสงภายในแผ่นฟิล์มบางลดลงแบบเอกซ์โพเนนเชียลตามระยะทาง ดังนั้นความเข้มแสงที่ส่งผ่านฟิล์มบางมีค่าเป็น

$$I_t = I_i \cdot e^{-\alpha d} = (1 - R)I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad (2.14)$$

ถ้าไม่มีการสะท้อนแสงที่ผิวด้านหลัง สัมประสิทธิ์การส่งผ่านของแสงจะมีค่าเท่ากับ

$$T = \frac{I_t}{I_0} = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (2.15)$$

2.4.3 การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ [12-16, 22, 27-30]

เมื่อแสงตกกระทบบนสารกึ่งตัวนำ ด้วยความเข้ม I_0 แสงบางส่วนจะส่งผ่านออกไป บางส่วนถูกดูดกลืน และส่วนที่เหลือจะสะท้อนกลับมา ดังแสดงในภาพที่ 2.11 โดย

$$T + A + R = 1 \quad (2.16)$$

เมื่อ
T คือ สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง
A คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง
R คือ สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง

โดยที่

$$R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (2.17)$$

และค่าดัชนีหักเหของผลึก

$$n_c = n - iK \quad (2.18)$$

เมื่อ n คือ จำนวนจริง
 K คือ จำนวนเชิงซ้อน เรียกว่า สัมประสิทธิ์การสูญเสีย (extinction coefficient)
โดยทั้ง n และ K เป็นฟังก์ชันของ λ

2.5 การหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากสเปกตรัมการส่งผ่านแสง [12-16, 22, 27-30]

การดูดกลืนแสงในสารกึ่งตัวนำเกิดจากการที่อิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากแสงที่มีพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานจากนั้นจึงย้ายสถานะพลังงานจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปสู่แถบนำ สเปกตรัมการดูดกลืนแสงบริเวณที่พลังงานโฟตอนมีค่าน้อยจะมีลักษณะเป็นขอบแสดงถึงการลดลงของการดูดกลืนแสงอย่างฉับพลัน ขอบลักษณะนี้เรียกว่าขอบการดูดกลืนแสง

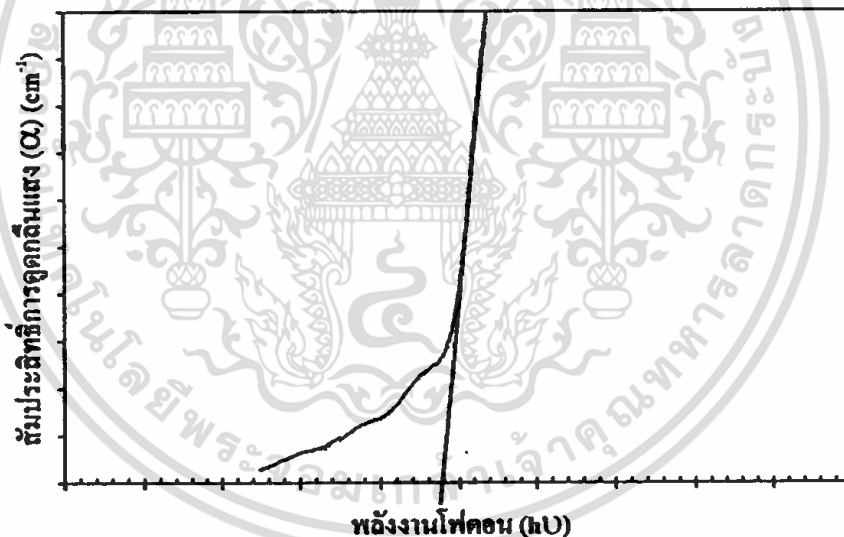
(absorption edge) หรือขอบการดูดกลืนพื้นฐาน (fundamental edge) พลังงานโฟตอนที่ขอบการดูดกลืนแสงมีค่าเท่ากับผลต่างของค่าพลังงานที่วัดจากจุดต่ำสุดของแถบนำกับจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์จุดที่เส้นตรงตัดกับแกนในแนวนอน จะให้ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) วิธีการนี้เป็น การกำหนดค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่นิยมมากที่สุด

การหาค่าของช่องว่างแถบพลังงาน สามารถพิจารณาได้จากสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (α) ของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง (T) จากภาพที่ 2.11 แสดงภาพ จำลองเมื่อแสงตกกระทบจากด้านซ้ายของฟิล์มบาง (I_0) ความเข้มแสงภายในฟิล์มบางจะลดลง แบบเอกซ์โพเนนเชียลและมีค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงโดยทั่วไปการสะท้อน (R) มีค่าน้อยมาก และมีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับความยาวคลื่นแสงที่ตกกระทบดังนั้น

$$T = e^{-\alpha d} \quad (2.19)$$

จะได้ว่า

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.20)$$



ภาพที่ 2.12 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับพลังงานโฟตอน

ที่กล่าวมาเป็นการคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงจากสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง โดยไม่คิดถึงการสะท้อนของแสง สำหรับกรณีการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเนื่องจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอน ในกรณีที่อิเล็กตรอนย้ายสถานะพลังงานจากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำที่เวกเตอร์คลื่นค่าเดียวกัน เรียกการย้ายสถานะพลังงานแบบนี้

ว่า การย้ายสถานะพลังงานแบบตรง และการย้ายสถานะพลังงานแบบตรงนี้ยังแบ่งได้อีกสองชนิด คือ การย้ายสถานะพลังงานชนิดยินยอม และชนิดต้องห้าม โดยทั้งสองชนิดนี้ขึ้นกับค่าสมาชิกเมทริกซ์เชิงแสง (optical matrix element) ในการประมาณครั้งที่หนึ่งว่าเป็นศูนย์หรือไม่ คือ ถ้าเป็นศูนย์จะเป็นการย้ายสถานะพลังงานชนิดต้องห้าม และถ้าไม่เป็นศูนย์จะเป็นการย้ายสถานะพลังงานชนิดยินยอม เมื่อพิจารณาการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนในบริเวณตำแหน่งจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำแสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับค่าช่องว่างแถบพลังงานซึ่งมีลักษณะเป็นพาราโบลา ช่องว่างแถบพลังงานของแผ่นฟิล์มบางประมาณได้โดยการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ซึ่งจะถูกลดลงเมื่อแสงที่ตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบางมีค่าพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าของแถบพลังงานต้องห้าม ที่ขอบการดูดกลืนค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนจะมีค่าเป็น

สำหรับสารกึ่งตัวนำที่มีการย้ายสถานะพลังงานชนิดยินยอมแบบตรง

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \tag{2.21}$$

สำหรับสารกึ่งตัวนำที่มีการย้ายสถานะพลังงานชนิดยินยอมแบบเฉียง

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^2 \tag{2.22}$$

และสำหรับกึ่งตัวนำที่มีการย้ายสถานะพลังงานชนิดต้องห้าม

$$(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^{\frac{3}{2}} \tag{2.23}$$

- เมื่อ
- α

คือ

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง
- $h\nu$

คือ

พลังงานโฟตอน
- A, B และ C

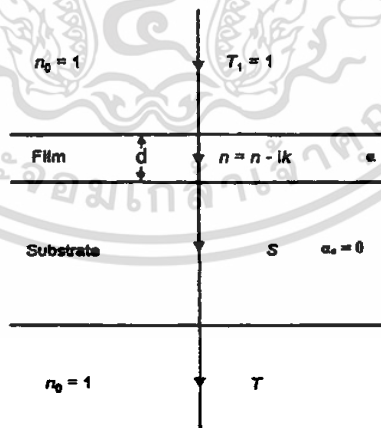
คือ

ค่าคงที่

2.5.1 การหาความหนาของฟิล์มบางจากสเปกตรัมการส่งผ่านแสง [12-16, 22, 27-30]

ความหนาและค่าคงที่เชิงแสงของฟิล์มบาง สามารถหาได้จากสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงของฟิล์มบางที่เคลือบอยู่บนแผ่นรองรับที่โปร่งแสง ซึ่งจะแสดงคังแผนภาพในภาพที่ 2.13 ฟิล์มบางมีความหนา d และดัชนีหักเหเชิงซ้อน $n^* = n - ik$ เมื่อ n คือจำนวนจริงของค่าดัชนีหักเห ส่วน k คือสัมประสิทธิ์การสูญเสียเชิงแสง (extinction coefficient) สำหรับความหนาของแผ่นรองรับจะต้องมีค่ามากกว่าความหนาของฟิล์มในระดับ 100-1000 เท่า ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางคือ s และประมาณว่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของแผ่นรองรับ (α_r) มีค่าน้อยมากและประมาณให้เป็นศูนย์ ส่วนค่าดัชนีหักเหของอากาศ $n_0=1$ การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง (T) จะต้องพิจารณาการสะท้อนแสงทวิคูณ (multiple reflections) ที่รอยต่อ(ภาพที่ 1) จำนวน 3 รอยต่อ

ถ้าฟิล์มบางมีความหนาไม่สม่ำเสมอหรือความหนาไม่ลักษณะลาดชัน ลักษณะรีวการแทรกสอดของแสงที่ส่งผ่านฟิล์มบางจะหายไป ดังนั้นจะเห็นเพียงสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง เป็นเส้นกราฟที่เรียบดังแสดงด้วยเส้นโค้ง T_α ของภาพที่ 2.14 จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงจะสามารถแบ่งได้เป็น 4 บริเวณ ได้แก่ บริเวณที่โปร่งแสง ค่า $\alpha = 0$ และสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง (T) จะขึ้นกับ n และ s โดยจะต้องมีการสะท้อนแสงทวิคูณเกิดขึ้น สำหรับบริเวณที่มีการดูดกลืนแสงเบาบาง α มีค่าน้อยและสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงจะเริ่มมีค่าลดลง ส่วนบริเวณที่มีการดูดกลืนแสงผ่านปานกลาง α จะมีค่ามากและสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงจะลดลงเนื่องจากผลของ α นี้ และบริเวณที่มีการดูดกลืนแสงอย่างแรง สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงจะลดลงอย่างมากด้วยอิทธิพลของ α ดังกล่าว เส้นกราฟสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงที่เส้นเรียบ T_α มักจะถูกนำไปใช้หาค่า $\alpha(\lambda)$ ในช่วงแสงตามองเห็นได้และช่วงอินฟราเรดเสมอ



ภาพที่ 2.13 แสดงแผนภาพเพื่อการศึกษาสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง (T) ของฟิล์มบางที่เคลือบอยู่บนแผ่นรองรับที่โปร่งแสง

ถ้าความหนา d ของฟิล์มบางมีค่าสม่ำเสมอ จะส่งผลให้สเปกตรัมการส่งผ่านแสงของ ภาพที่ 2.14 เป็นเส้นทึบ รวบรวมการแทรกสอดของสเปกตรัม การส่งผ่านแสงนี้สามารถนำไปคำนวณหา ค่าคงที่เชิงแสงของฟิล์มบางได้ โดยเริ่มจากการพิจารณากรณีแผ่นรองรับอย่างเดียวย สัมประสิทธิ์ การส่งผ่านแสงของแผ่นรองรับจะแสดงได้ดังสมการ

$$T_s = \frac{(1-R)^2}{1-R^2} \tag{2.24}$$

เมื่อ

$$R_s = \left\{ \frac{(s-1)}{(s+1)} \right\}^2 \tag{2.25}$$

หรือ

$$T_s = \frac{2s}{s^2 + 1}$$

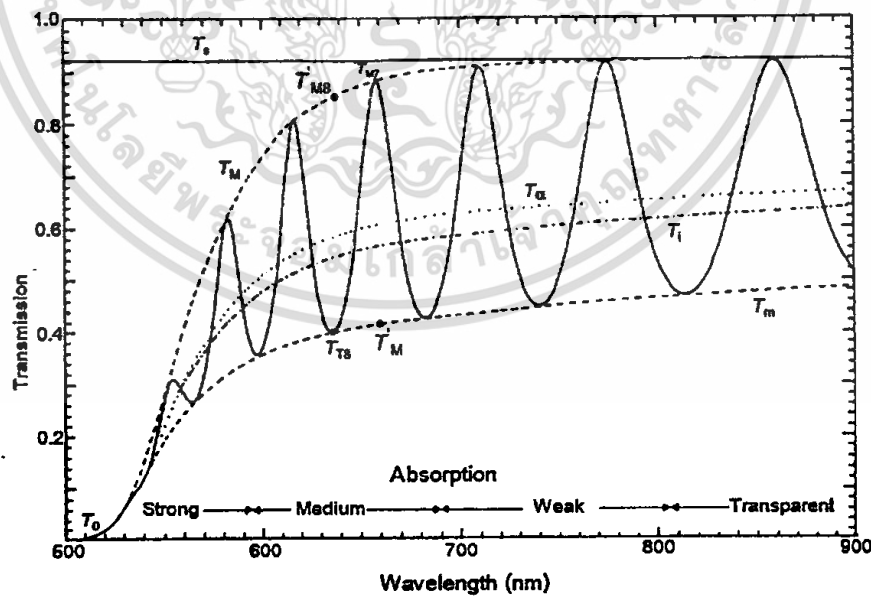
และ

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s} - 1 \right)^{1/2}$$

เกิดรบกวนการแทรกสอดจะเป็นไปตามสมการ

$$2nd = m\lambda \tag{2.26}$$

เมื่อ m คือเลขจำนวนเต็มสำหรับรบกวนการแทรกสอดชนิดเสริมกัน (ซึ่งก็คือสันคลื่น) และ m จะเป็นเลขจำนวนนับหารด้วย 2 สำหรับรบกวนการแทรกสอดแบบหักล้างกัน(ซึ่งก็คือท้องคลื่น) ใน สมการที่ (2.26) เพียงสมการเดียว ก็ไม่สามารถหาค่า n และ d ได้



ภาพที่ 2.14 แสดงรบกวนการแทรกสอดสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง α -Si : H หนา 1 ไมโครเมตร ที่เคลือบอยู่บนกระจกสไลด์

สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง T ของภาพที่ 2.25 จะเป็นฟังก์ชันเชิงซ้อนซึ่งจะเขียนได้ดังนี้คือ

$$T = T(\lambda, s, n, d, \alpha)$$

ถ้ารู้ค่า s แล้ว T สามารถที่จะเขียนอยู่ในรูปของ $n(\lambda)$ และค่าการดูดกลืน $x(\lambda)$ (absorbance) เมื่อค่าการดูดกลืนแสง (x) นี้จะแสดงดังสมการที่ (2.28) แล้วสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง T จะกลายเป็น

$$T = T(n, x)$$

จากทฤษฎีพื้นฐานทางแสงสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงของฟิล์มบางดังภาพที่ 2.10 จะเขียนได้ดังนี้คือ

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2} \quad (2.27)$$

เมื่อ

$$A' = 16s(n^2 + k^2)$$

$$B' = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+s^2) + k^2]$$

$$C' = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2\cos\Phi - k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2\sin\Phi$$

$$D' = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-s^2) + k^2]$$

$$\Phi = \frac{4\pi nd}{\lambda}$$

$$x = \exp(-\alpha d)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

ในกรณีที่แผ่นรองรับมีความหนามากกว่าความหนาของฟิล์มบางมากๆ (แผ่นรองรับมีความหนาเป็นอนันต์) แล้ว T จะกลายเป็น

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2} \quad (2.28)$$

เมื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$A'' = 16s(n^2 + k^2)$$

$$B'' = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+s^2) + k^2]$$

$$C'' = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2\cos\phi - k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2\sin\phi$$

$$D'' = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-s^2) + k^2]$$

ค่าการดูดกลืนแสง x ของภาพที่ 2.14 สามารถเขียนอยู่ในพจน์ของสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่เป็นเส้นโค้งเรียบ (T_α) ดังนี้คือ

$$x = \frac{P + [P^2 + 2QT_\alpha(1 - R_2R_3)]^{1/2}}{Q} \quad (2.29)$$

เมื่อ

$$Q = 2T_\alpha(R_1R_2 + R_1R_3 - 2R_2R_3)$$

$$P = (R_1 - 1)(R_2 - 1)(R_3 - 1)$$

$$R_1 = [(1-n)/(1+n)]^2$$

$$R_2 = [(n-s)/(n+s)]^2$$

$$R_3 = (s-1)/(s+1)]^2$$

เพื่อให้พิจารณาได้ง่ายขึ้น เราจะให้ $k=0$ แล้วสมการที่ (2.27) จะกลายเป็น

$$T = \frac{Ax}{B - Cx\cos\phi + Dx^2} \quad (2.30)$$

เมื่อ

$$A = 16n^2s \quad (2.31a)$$

$$B = (n+1)^3(n+s^2) \quad (2.31b)$$

$$C = 2(n^2-1)(n^2-s^2) \quad (2.31c)$$

$$D = (n-1)^3(n-s^2) \quad (2.31d)$$

$$\Phi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad (2.31e)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (2.31f)$$

แล้วจะได้ว่า T_M และ T_∞ ของภาพที่ 2.14 คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (2.32)$$

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (2.33)$$

ถ้าพิจารณาให้ T_M และ T_m เป็นฟังก์ชันของ λ หรือเป็นฟังก์ชันของ $n(\lambda)$ และของ $x(\lambda)$ อีกทั้ง T_M และ T_m เป็นฟังก์ชันต่อเนื่องด้วย ดังแสดงในภาพที่ 2.14 ที่ความยาวคลื่น λ ใดๆค่า T_M จะสัมพันธ์กับ T_m ยกตัวอย่างเช่น T_{M7} จะสัมพันธ์กับ T'_{m7} และ T_{M8} จะสัมพันธ์กับ T'_{m8}

2.5.2 ย่านที่โปร่งแสง [12-16, 22, 27-30]

เป็นบริเวณที่ $\alpha = 0$ หรือ $x = 1$ ให้แทนสมการที่ (2.30) ลงในสมการที่ (2.32) จะได้ว่า

$$T_M = \frac{2s}{s^2 + 1} \quad (2.34)$$

สมการที่ (2.34) นี้จะให้ผลเหมือนกับสมการที่ (2.24) และจุดสูงสุดของการแทรกสอดแบบเสริมกันจะเป็นฟังก์ชันของ s อย่างเดียว และซ้อนทับกับเส้น T_m แต่เมื่อจุดสูงสุดของการแทรกสอดแบบเสริมกันนี้เริ่มเบนออกจาก T_m จะแสดงว่าจุดเริ่มต้น (onset) ของการดูดกลืนแสงเริ่มปรากฏขึ้นแล้ว ดังนั้นค่า s สามารถคำนวณหาได้จากสมการที่ (2.34)

ทำการแทนสมการที่ (2.30) ลงในสมการที่ (2.33) โดยให้ $x = 1$ จะได้ว่า

$$T_m = \frac{4n^2 s}{n^4 + n^2(s^2 + 1) + s^2}$$

หรือ

$$n = \left[M + (M^2 - s^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.35)$$

เมื่อ

$$M = \frac{2s}{T_m} - \frac{s^2 + 1}{2}$$

โดยที่ T_m จะเป็นฟังก์ชันของทั้ง n และ s แล้วค่า n จะคำนวณหาได้จากสมการที่ (2.35) นี้เองและมีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับ λ

2.5.3 ย่านที่มีการดูดกลืนแสงเบาบางและปานกลาง [12-16, 22, 27-30]

ในบริเวณที่มีการดูดกลืนแสงเบาบางนี้ $\alpha \neq 0$ และ $X < 1$ จากสมการที่ (2.32) และ (2.33) ผลต่างของส่วนกลับของ T_m และ T_M จะไม่ขึ้นกับตัวแปร x ดังนี้คือ

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A} \quad (2.36)$$

ทำการแทนที่สมการที่ (2.30) ลงในสมการที่ (2.36) จะสามารถทำให้หาค่า n ได้ คือ

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.37)$$

เมื่อ

$$N = 2s \frac{(T_M - T_m)}{(T_M T_m)} + \frac{(s^2 + 1)}{2}$$

สมการที่ (2.37) นี้สามารถนำไปหาค่า $n(\lambda)$ จาก T_m และ T_M ได้ เมื่อทราบค่า $n(\lambda)$ แล้ว ค่าคงที่ทุกตัวของสมการที่ (2.30) ก็จะหาได้ทันที และค่า x สามารถคำนวณหาได้จากหลายวิธี สมการที่ (2.32) และสมการที่ (2.33) เป็นสมการชกกำลังสอง (quadratic function) ของตัวแปร x จากการแก้สมการที่ (2.32) จะได้ว่า

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^4)]^{\frac{1}{2}}}{(n - 1)^3 (n - s^2)} \quad (2.38)$$

เมื่อ

$$E_M = \frac{8n^2 s}{T_M} (n^2 - 1) (n^2 - s^2)$$

จากการแก้สมการที่ (2.29) จะได้ว่า

$$x = \frac{E_m - [E_m^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^2)]^{\frac{1}{2}}}{(n - 1)^3 (n - s^2)} \quad (2.39)$$

เมื่อ

$$E_m = \frac{8n^2s}{T_m}(n^2-1)(n^2-s^2)$$

และจากสมการที่ (2.32) และสมการที่ (2.33) จะได้ว่า

$$\frac{2T_M T_m}{T_M + T_m} = \frac{Ax}{B + Dx^2} \quad (2.40)$$

แก้สมการเพื่อหาค่า x จะได้ว่า

$$x = \frac{F - [F^2 - (n^2-1)^3(n^2-s^4)]^{1/2}}{(n-1)^3(n-s^2)} \quad (2.41)$$

เมื่อ

$$F = \frac{8n^2s}{T_i}$$

และ

$$T_i = \frac{2T_M T_m}{T_M + T_m} \quad (2.42)$$

จากสมการที่ (2.40) และสมการที่ (2.30) เห็นได้ว่า T_i คือเส้นโค้งที่ผ่านจุดเปลี่ยนโค้ง (inflection point) ของรีวกการแทรกสอดของภาพที่ 2.14 เส้นโค้งของสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงที่เรียบ T_α สามารถที่จะคำนวณหาได้จากรีวกการแทรกสอดของสเปกตรัมการส่งผ่านแสง โดยการอินทิเกรตสมการที่ (2.30) ระหว่างจุดสูงสุด (ต้นคลื่น) กับจุดต่ำสุด (ท้องคลื่น) ดังนี้คือ

$$T_\alpha = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} d\varphi$$

ประมาณว่าเป็นการอินทิเกรตในบริเวณแคบๆ (narrow integration region) ซึ่งพารามิเตอร์ทุกตัวมีค่าคงที่ แล้วผลของการอินทิเกรตคือ

$$T_\alpha = \frac{Ax}{[(B - Cx + Dx^2)(B + Cx + Dx^2)]^{1/2}} \quad (2.43)$$

แทนสมการที่ (2.32) และสมการที่ (2.33) ลงในสมการที่ (2.43) จะได้ว่า

$$T_\alpha = \sqrt{T_M T_m} \quad (2.44)$$

โดยที่ T_α จะเป็นค่าเฉลี่ยเรขาคณิต (geometric mean) ของ T_M และ T_m ซึ่งสมการที่(2.21)จะเป็นสมการที่มีประโยชน์ จากสมการที่ (2.43) สามารถหาค่า x ได้ดังนี้ คือ

$$x = \frac{\{G - [G^2 - (n^2 - 1)^6 (n^2 - s^4)]^{1/2}\}^{1/2}}{(n - 1)^3 (n - s^2)} \quad (2.45)$$

เมื่อ

$$G = \frac{128n^4 s^2}{T^2} + n^2 (n^2 - 1)^2 (s^2 - 1)^2 + (n^2 - 1)^2 (n^2 - s^2)^2$$

สมการที่ (2.45) สมมูลกับสมการที่ (2.29) ซึ่งเป็นที่นิยมใช้ในการศึกษาสมบัติเชิงแสงในย่านคาบมองเห็นได้และย่านอินฟราเรด สมการที่ (2.45) นี้ยังสามารถใช้หาค่า n จากสเปกตรัม T_α ในบริเวณที่โปร่งแสง (เมื่อ $\alpha = 0$) การคำนวณหาค่า n จะเริ่มจากการให้ค่า x ของสมการที่ (2.45) เท่ากับ 1 แล้วจะได้ว่า

$$n = \left[H + (H^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (2.46)$$

เมื่อ

$$H = \frac{4s^2}{(s^2 + 1)T\alpha^2} - \frac{s^2 + 1}{2}$$

มานิฟาจิเยร์และผู้ร่วมงานได้ทำการคำนวณหาค่า x จากเงื่อนไขแผ่นรองรับมีความหนานันต์ (infinite substrate) ซึ่งจะได้ว่า

$$x = \frac{(n + 1)(s + n)[1 - (T_M / T_m)^{1/2}]}{(n - 1)(s - n)[1 + (T_M / T_m)^{1/2}]} \quad (2.47)$$

แต่น่าเสียดายว่าสมการที่ (2.47) ไม่สมมูลกับสมการที่ (2.35), สมการที่ (2.36), สมการที่ (2.41) และสมการที่ (2.45)

2.5.4 ย่านที่มีการดูดกลืนแสงอย่างแรง [12-16, 22, 27-30]

ในบริเวณที่มีการดูดกลืนคลื่นอย่างแรง รีวการแทรกสอดจะไม่ปรากฏให้เห็น ดังนั้นจึงไม่สามารถคำนวณค่า n และ x จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงแต่เพียงอย่างเดียวได้ ค่า n ของบริเวณที่มีการดูดกลืนแสงอย่างแรงนี้สามารถประมาณได้จากการลากส่วนต่อจากบริเวณอื่น เช่น จากบริเวณที่มีการดูดกลืนแสงเบาบางและปานกลางเป็นต้น ส่วนค่า x สามารถคำนวณหาได้จากสมการโคสมการหนึ่งของสี่สมการอันได้แก่ สมการที่ (2.38), สมการที่ (2.39), สมการที่ (2.41) และสมการที่ (2.45) สำหรับ α ที่มีค่ามากๆ เส้นกราฟทั้งสี่ คือ T_M , T_α , T_i และ T_m จะดูเข้าซ้อนกันเป็น T_0 ถ้าไม่พิจารณาการแทรกสอดและให้ $X \leq 1$ สมการที่ (2.30) สามารถเขียนได้เป็น

$$T_0 \approx \frac{Ax}{B}$$

หรือ

$$x \approx \frac{(n+1)^3 (n+s^2)}{16n^2 s} T_0 \quad (2.48)$$

2.6 แบบจำลองเชิงตัวเลข [15, 28, 29]

เพื่อทดสอบความแม่นยำของทฤษฎีนี้ จะกำหนดให้ $s = 1.51$ ความหนาของฟิล์ม(d) α -Si:H เท่ากับ 1000 นาโนเมตร ค่าดัชนีหักเหจะเขียนอยู่ในรูปของสมการคอชี (chauchy's equation) ดังนี้

$$n = \frac{3 \times 10^5}{\lambda^2} \quad (2.49)$$

ส่วนค่าลอการิทึมของสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงคือ

$$\log \alpha = \frac{1.5 \times 10^6}{\lambda^2} - 8 \quad (2.50)$$

โดยที่ α มีหน่วยเป็น นาโนเมตร

จากค่า $n(\lambda)$ และ $\alpha(\lambda)$ ดังกล่าวข้างต้น นำเอาไปทำแบบจำลองเชิงตัวเลขพบว่าสอดคล้องกับผลการทดลองได้อย่างดี เมื่อทราบค่า $\alpha(\lambda)$ แล้วก็สามารถนำไปคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียเชิงแสง $k(\lambda)$ จากความสัมพันธ์

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

สำหรับการหาค่าความหนาของฟิล์มบาง(d) ให้พิจารณาที่สันคลื่นหรือท้องคลื่น ที่อยู่ติดกัน เมื่อ n_1 และ n_2 เป็นค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางที่มีความยาวคลื่น λ_1 และ λ_2 ตามลำดับ จากสมการที่ (2.26) จะได้ว่าความหนาของฟิล์มบางคือ

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_1 - \lambda_2 n_2)} \quad (2.51)$$

สรุปได้ว่าสำหรับสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางที่มีความหนาในระดับ 100 นาโนเมตร จะเป็นเส้นโค้งเรียบแผ่นรองรับเป็นกระจกใสที่มีความหนาในราว 2 นาโนเมตร ดังนั้นจึงประมาณว่า ความหนาของแผ่นรองรับเป็นอนันต์แล้วค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางจะหาได้จากสมการที่ (2.28) ส่วน α จะคำนวณได้เมื่อรู้ค่า x จากสมการที่ (2.29)

2.7 แบบจำลองออสซิลเลเตอร์เดี่ยว (single oscillator model)

หลักการพื้นฐานของการกระตุ้นทางแสงของวัสดุสามารถอธิบายได้ในพจน์ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ ซึ่งมีค่าขึ้นกับความถี่ของแสง พารามิเตอร์ทางแสงที่สำคัญต่างๆ ของวัสดุจะปรากฏอยู่ในพจน์จำนวนจริง $\epsilon_1(\omega)$ หรือไม่ก็พจน์ที่เป็นจำนวนจินตภาพ $\epsilon_2(\omega)$ โดยที่พจน์ $\epsilon_1(\omega)$ และพจน์ $\epsilon_2(\omega)$ จะสัมพันธ์กันดังปรากฏในทฤษฎีของเครเมอร์-โครนิค (Kramer-Kronig (K-K theory)) ดังนี้คือ

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.52)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

โดยที่ P คือส่วนหลัก (principal part) สำหรับในวัสดุที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน ค่าจำนวนจริงของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อนจะอยู่ในย่านโปร่งแสงซึ่งมีพลังงานน้อยกว่าค่าพลังงานของช่องว่างแถบพลังงาน และค่าจำนวนจริงนี้จะสัมพันธ์กับค่าจำนวนจินตภาพซึ่งค่าจำนวนจินตภาพนี้จะอยู่ในย่านดูดกลืนแสงและมีพลังงานสูงกว่าค่าพลังงานของแถบช่องว่างแถบพลังงานตามความสัมพันธ์ดังนี้

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = n^2(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_{\omega_c}^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad \omega < \omega_c \quad (2.53)$$

เมื่อ ω_c คือ ความถี่ขีดเริ่ม และ $\epsilon_1 = n^2$ สำหรับความถี่ ω นี้จะกำหนดให้มีค่าสูงกว่าความถี่ของการสั่นของแลตทิซ (lattice) ทั้งหมด จากสมการที่ (2.53) ค่าดัชนีหักเหสามารถหาได้

จากการอินทิเกรตตลอดทุกความถี่ ถึงแม้ว่ากระบวนการคำนวณหาค่า $\epsilon_2(\omega)$ จะอยู่ในกรอบของ ทฤษฎีแถบพลังงานของของแข็งที่มีอิเล็กตรอนตัวเดียว (one electron band theory of solids) กระบวนการคำนวณดังกล่าวจะต้องทำการอินทิเกรตตลอดบริลลันโซน (brillouin zone) รวมทั้ง อินทิเกรตตลอดทุกความถี่ ดังนั้นปริมาณทางฟิสิกส์อาจจะมีแนวโน้มคลุมเครือขึ้นกับรายละเอียด ของการคำนวณ นอกจากนั้นยังมีการใส่พารามิเตอร์ต่างๆ ที่ปรับค่าได้เข้าไปในกระบวนการ คำนวณ ถ้ายังวัสดุชิ้นนั้นเป็นวัสดุไอออนิกการย้ายสถานะพลังงานเนื่องจากการกระตุ้นด้วยแสงก็ยิ่ง ยากที่จะหาค่าในเชิงปริมาณได้อย่างถูกต้อง ฟิลลิปส์และฟาน วิกเทน (Phillips and Van Vechten) ได้ใช้แบบจำลองของเพนน์ (Penn model) ซึ่งแสดงถึงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสถิต (static dielectric constant) เพื่อนิยามค่าช่องว่างแถบพลังงานเฉลี่ย (average energy gap, E_g) ในขณะที่ เวมเพิล-โค โคเมนนิโค ใช้ออสซิลเลเตอร์เดี่ยว ซึ่งแสดงถึงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับความถี่ของแสง เพื่อ นิยามพารามิเตอร์ พลังงานดิสเพอร์ชัน (dispersion energy, E_d) พารามิเตอร์เหล่านี้มีประโยชน์มาก เนื่องจากสามารถสร้างเป็นสมการความสัมพันธ์อย่างง่ายได้และใช้ได้ดีกับสารประกอบจำนวนมาก ถึงแม้ว่าสมการความสัมพันธ์เหล่านี้จะมีความแตกต่างกันในรายละเอียด แต่สิ่งที่เหมือนกันคือจะ สัมพันธ์กับโครงสร้างผลึกและความเป็นไอออนิกของผลึกซึ่งส่งผลต่อลักษณะสมบัติของค่าดัชนีหักเหของวัสดุของแข็งต่างๆ

จากการใช้ทฤษฎีเพอร์เทอร์เบชันที่ขึ้นกับเวลา (time dependent perturbation theory) จำนวนจริงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเชิงซ้อนที่ขึ้นกับความถี่จะแสดงถึงความสัมพันธ์

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{e^2}{\pi^2 m} \sum_{ij} \int_{BZ} d^3k \frac{f_{ij}^a(\vec{k})}{(\omega_{ij}^2(\vec{k}) - \omega^2)} \quad (2.54)$$

ซึ่ง e และ m คือประจุและมวลของอิเล็กตรอน ทำการหาค่าผลรวม (summation) ครอบคลุมทุกแถบพลังงาน i และ j โดยที่ $i \neq j$ และทำการอินทิเกรตทั่วทั้งบริลลันโซน สำหรับ $f_{ij}^a(\vec{k})$ คือความแข็งแรงของออสซิลเลเตอร์ของการย้ายสถานะพลังงานระหว่าง แถบพลังงาน i และ j ในทิศทางโพลาไรซ์ α จากสมการที่ 2.54 สามารถทำการประมาณได้สอง แบบเพื่อหาค่าพารามิเตอร์ซึ่งเป็นค่าทำการทดลองวัดได้จริงโดยการประมาณแบบที่หนึ่งคือค่าคงที่ ไดอิเล็กตริกสถิตซึ่งจะพิจารณาที่ความถี่ของแสงเท่ากับศูนย์ ส่วนประมาณแบบที่สองคือ ค่าคงที่ ไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับความถี่แสงที่อยู่ในย่านโปร่งแสงเช่น $\omega < \omega_{ij}$

เพนน์ (Penn) ได้แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสถิตของสารกึ่งตัวนำสามารถ คำนวณหาค่าได้โดยใช้แบบจำลอง อิเล็กตรอนอิสระในแบบไอโซโทรอปิกที่มีค่าช่องว่าง แถบพลังงาน E_g ถ้าประมาณให้ $\hbar\omega_{ij} \approx E_g$ แล้วสมการที่ (2.54) จะกลายเป็น

$$\epsilon_1(0) = 1 + \frac{e^2 \hbar^2}{\pi^2 m E_g^2} \sum'_{ij} \int_{BZ} d^3k f_{ij}^a(\vec{k}) \quad (2.55)$$

และ
$$\sum_j \int_{BZ} d^3k = 4\pi n_v \quad (2.56)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ n_v คือความหนาแน่นของอิเล็กตรอนวาเลนซ์ (effective density of valence electrons) แล้วสมการที่ 2.55 จะลดรูปได้เป็น

$$\epsilon_1(0) = 1 + \frac{(\hbar\omega_p)^2}{E_g^2} \quad (2.57)$$

เมื่อ $\omega_p^2 = 4\pi n_v e^2 / m$ คือความถี่พลาสมาของอิเล็กตรอนวาเลนซ์ในการคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับความถี่สูง ถ้ากำหนดให้แถบนำและแถบวาเลนซ์มีอย่างละหนึ่งแถบ (single group of valence and conduction band) แล้วสมการที่ (2.54) สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m\Omega} \sum_{\vec{k}} \frac{f_{cv}^a(\vec{k})}{\omega_{cv}^2(\vec{k}) - \omega^2} \quad (2.58)$$

เมื่อ Ω คือปริมาตรของผลึก ส่วน c และ v คือแถบนำและแถบวาเลนซ์ ถ้าประมาณว่าการย้ายสถานะพลังงานระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบนำในบริลลันโซนเกิดเป็นออสซิลเลเตอร์และอิเล็กตรอนวาเลนซ์หนึ่งตัวจะทำให้เกิดเป็นออสซิลเลเตอร์หนึ่งตัว ดังนั้นจะประมาณสมการที่ (2.58) ได้ว่าเป็น

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \omega_p^2 \sum_n \frac{f_n}{(\omega_n^2 - \omega^2)} \quad (2.59)$$

เมื่อ f_n คือ ความแข็งแรงของออสซิลเลเตอร์ของไดโพลทางไฟฟ้าที่สังสรรค์กับการย้ายสถานะพลังงานที่สอดคล้องกับความถี่ ω_n การหาผลรวม (summation) ให้ครอบคลุมทุกออสซิลเลเตอร์ที่สอดคล้องกับความถี่ ω_n (โดยที่ $\omega < \omega_n$) สามารถทำได้โดยแบ่งออกเป็นสองส่วน ซึ่งส่วนแรกคือออสซิลเลเตอร์ตัวที่หนึ่งซึ่งมีค่า $f_1/(\omega_1^2 - \omega^2)$ และส่วนที่สองคือ

$$\sum_{n \neq 1} (f_n/\omega_n^2)(1 + \omega^2/\omega_n^2) \quad (2.60)$$

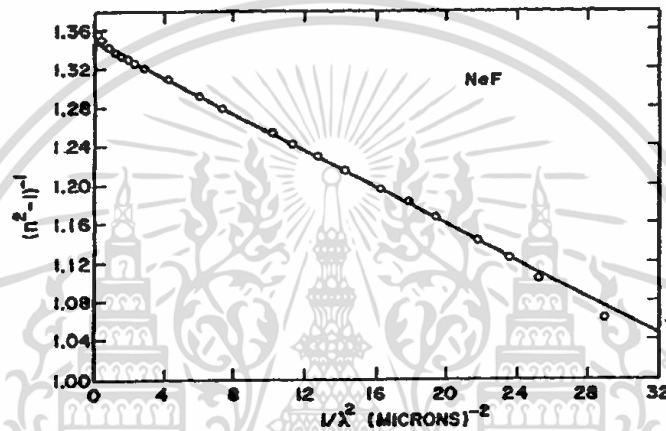
ทำการรวมส่วนที่หนึ่งและส่วนที่สองเข้าด้วยกันโดยที่ยังคงรักษาพจน์ ω^2 จะทำให้ได้ว่าการประมาณแบบออสซิลเลเตอร์เดี่ยวมีค่าดังนี้คือ

$$\epsilon_1(\omega) - 1 \approx \frac{F}{[E_g^2 - (\hbar\omega)^2]} \quad (2.61)$$

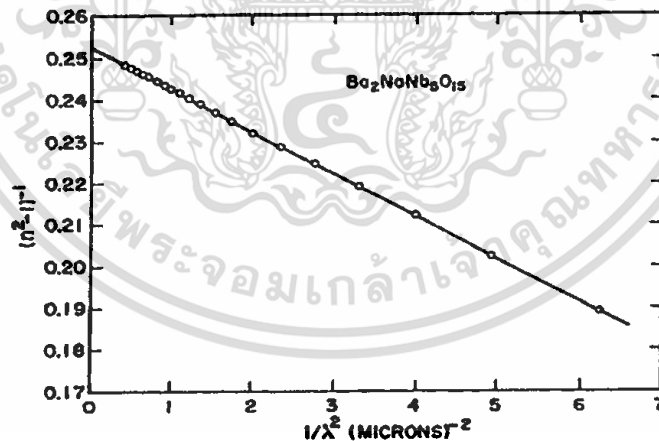
ซึ่งพารามิเตอร์ E_g และ F จะสัมพันธ์กับ f_n และ ω_n ของสมการที่ (2.60) จากสมการที่ (2.61) จะทำให้สามารถประมาณหาค่าพารามิเตอร์สองตัวได้ที่พลังงาน $\hbar\omega < \hbar\omega_g$ สมการที่ (2.61) จะมีประโยชน์หรือไม่ขึ้นอยู่กับแบบจำลองออสซิลเลเตอร์เดี่ยวจะให้ผลสอดคล้องดีกับสมบัติทางแสงของวัสดุโดยส่วนใหญ่หรือไม่ และพารามิเตอร์ E_g และ F ที่ได้จากการทดลองสามารถสร้างมุมมองใหม่ๆเกี่ยวกับสมบัติทางแสงของวัสดุต่างๆได้หรือไม่ แวมเพิล-โคโคเมนนิโคได้ทำการทดลองกับวัสดุมากกว่า 50 ชนิดทั้งที่เป็นผลึกไอออนิกและผลึกโควาเลนซ์ของสารประกอบที่ไม่ใช่โลหะอีกทั้งยังได้แสดงถึงความสัมพันธ์ของพารามิเตอร์ $E_g = F/E_g$ ซึ่งสอดคล้องกันดีกับการประมาณแบบออสซิลเลเตอร์เดี่ยว สมการที่ (2.61) สามารถเขียนอยู่ในรูปพลังงานดิสเพอร์ชัน (E_g) ดังนี้คือ

$$n^2(\omega) - 1 = \frac{E_d E_o}{[E_o^2 - (\hbar\omega)^2]} \quad (2.62)$$

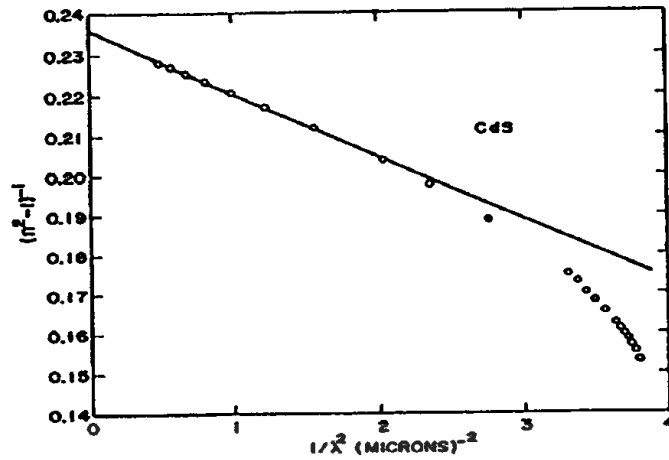
จากสมการที่ (2.62) ถ้าเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(n^2 - 1)^{-1}$ กับ ω^2 แล้วจะได้ความสัมพันธ์คือ $1/E_d E_o$ ส่วนจุดตัดแกน y คือ E_o/E_d ตัวอย่างสมการที่ (2.38) ของสารประกอบ NaF, $Ba_2NaNb_5O_{15}$ และ CdS จะแสดงดังรูป 2.3-2.5 ที่ความยาวคลื่นยาว (long wavelength) เส้นกราฟจะเบี่ยงเบนไปจากแนวเส้นตรงเนื่องจากการสั่นไหวของแลตทิซที่ส่งผลต่อค่าดัชนีหักเหของ NaF สำหรับความยาวคลื่นสั้นเส้นกราฟจะเบี่ยงเบนไปจากแนวเส้นตรงในลักษณะที่มีความโค้งอีกแบบหนึ่งเนื่องจากการดูดกลืนแสงของช่องว่างแถบพลังงานหรือเนื่องมาจากเอ็กซิตอน ดังปรากฏในสารประกอบ CdS



รูปที่ 2.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(n^2 - 1)^{-1}$ กับ λ^{-2} ของ NaF



รูปที่ 2.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(n^2 - 1)^{-1}$ กับ λ^{-2} ของ $Ba_2NaNb_5O_{15}$



รูปที่ 2.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(n^2-1)^{-1}$ กับ λ^{-2} ของ CdS

ความเชื่อมโยงระหว่างพารามิเตอร์ E_0 กับ E_d ของออสซิลเลเตอร์เดี่ยวกับสเปกตรัมของ $\epsilon_2(\omega)$ ได้จากสมการที่ (2.62) กับสมการที่ (2.52) ผลของความสัมพันธ์ดังกล่าวจะแสดงอยู่ในพจน์ของโมเมนต์ของสเปกตรัม $\epsilon_2(\omega)$ ได้มีการนิยามโมเมนต์ที่ r ของสเปกตรัมทางแสงดังนี้คือ

$$M_r = (2/\pi) \int_{E_t} E^r \epsilon_2(E) dE \quad (2.63)$$

เมื่อ $E \equiv \hbar\omega$ ส่วน E_t คือพลังงานดูดกลืนแสงขีดเริ่ม พารามิเตอร์ E_0 และ E_d จะสัมพันธ์กับโมเมนต์ของสเปกตรัมทางแสงดังนี้คือ

$$E_0^2 = \frac{M_{-1}}{M_{-3}} \quad (2.64)$$

และ
$$E_d^2 = \frac{M_{-1}^3}{M_{-3}} \quad (2.65)$$

พลังงานออสซิลเลเตอร์ E_0 จะไม่ขึ้นกับ $\epsilon_2(\omega)$ และ E_0 นี้คือค่าเฉลี่ยของช่องว่างแถบพลังงานในขณะที่ E_d จะขึ้นอยู่กับ $\epsilon_2(\omega)$ และ E_d จะทำหน้าที่เป็นพารามิเตอร์แสดงความแข็งแกร่งของการย้ายสถานะพลังงานระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบนำ เนื่องจากโมเมนต์ที่ -1 กับโมเมนต์ที่ -3 จะเกี่ยวข้องกับ E_0 และ E_d การให้น้ำหนักแก่สเปกตรัม $\epsilon_2(\omega)$ จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเข้าใกล้ขอบการดูดกลืนแสงขีดเริ่ม จากการเปรียบเทียบสมการที่ (2.64) และ (2.65) กับสมการที่มีปริมาณ $\hbar\omega_p$ และ E_g ของแบบจำลองฟิลิปส์แล้วพบว่า

$$(\hbar\omega_p)^2 = M_1 \quad (2.66)$$

และ
$$E_g^2 = \frac{M_1}{M_{-1}} \quad (2.67)$$

ดังนั้นค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิลิปส์ (E_g) คืออัตราส่วนของโมเมนต์ที่ 1 ต่อโมเมนต์ -1 (ดังสมการที่ (2.67)) ในแบบจำลองของฟิลิปส์ความแข็งแกร่งของการย้ายสถานะพลังงานระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบนำจะอธิบายโดยพลังงานพลาสมา M_1 แต่สำหรับแบบจำลองออสซิลเลเตอร์

เดี่ยวนจะใช้ M_1^3/M_3 เพื่ออธิบายความแข็งแรงของการย้ายสถานะพลังงานระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบนำดังกล่าว

โฮปฟิลด์ (Hopfield) ได้พัฒนาวิธีการใหม่ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางแสงของวัสดุกับลักษณะการกระจายของประจุ ภายในหนึ่งหน่วยเซลล์และโฮปฟิลด์ได้นำเสนอพารามิเตอร์ E_s โดยนิยามว่า

$$E_s^2 = M_3/M_1 \quad (2.68)$$

และยังแสดงให้เห็นว่าพลังงาน E_s นี้ จะสัมพันธ์กับอินทิกรัลของผลคูณระหว่างลาปลาเซียนของศักย์ไฟฟ้าของผลึกกับความแปรปรวนของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ค่า E_o , E_g และ E_s จะแสดงความสมมาตรได้อย่างชัดเจนดังสมการที่ (2.64), (2.67), (2.68) และยังแสดงให้เห็นว่า

$$E_i < E_o < E_g < E_s \quad (2.69)$$

เมื่อมีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเคลื่อนที่เข้ามาในวัสดุตัวกลาง (media) อิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอมจะโหลาริธตามสนามไฟฟ้าในลักษณะที่ออสซิลเลตรอบๆ ไอออนแกนกลาง (ion core) โดยประมาณว่าทุกๆ อะตอมของผลึกมีการออสซิลเลตของอิเล็กตรอนในลักษณะเดียวกันหมดราวกับว่าพฤติกรรมการตอบสนองของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของวัสดุตัวกลางอธิบายได้ด้วยออสซิลเลเตอร์ชนิดเดียวกันก็เพียงพอกจากแบบจำลองของเวมเพิลและโคโดเมนนิโค (Wemple-DiDomenico) ในย่านพลังงานต่ำกว่าค่าช่องว่างแถบพลังงาน พลังงานคิสเทอร์ชันของค่าดัชนีหักเหจะแสดงได้ดังสมการ

$$n^2 = 1 + \frac{E_o E_d}{E_o^2 - (hv)^2}$$

หรือ

$$\frac{1}{(n^2 - 1)} = \frac{E_o}{E_d} - \frac{1}{E_o E_d} (hv)^2 \quad (2.70)$$

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของสมการที่ (2.70) จะเป็นแบบเชิงเส้นเมื่อพิจารณาในช่วงพลังงานต่ำกว่าค่าช่องว่างแถบพลังงาน

$$\text{ความชัน} = \frac{1}{E_o E_d} \quad (2.71)$$

$$\text{และ จุดตัดแกน } y = \frac{E_o}{E_d} \quad (2.72)$$

จากสมการที่ (2.71) และ (2.72) สามารถที่จะหาค่า E_o และ E_d ได้โดยที่ E_o คือพลังงานของออสซิลเลเตอร์ (oscillator energy) สำหรับการเคลื่อนย้ายสถานะทางพลังงาน ซึ่งจะบอกถึงค่าเฉลี่ยของช่วงช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ส่วน E_d คือพลังงานคิสเทอร์ชัน ซึ่งจะบอกถึงความแข็งแรงของการเคลื่อนย้ายสถานะระหว่างแถบพลังงาน (strength of interband transition) ซึ่ง

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e \quad (2.73)$$

เมื่อ

$$\beta = 0.26 \pm 0.03 \text{ eV}$$

N_c = เลขโคออร์ดิเนตของแคตไอออนที่อยู่ล้อมรอบอย่างใกล้ชิดที่สุดกับแอนไอออน
(number of the cation nearest neighbor to anion)

Z_a = วาเลนซ์ของแอนไอออน (the formal chemical valency of anion) ซึ่งกรณีจึงค์เบลนค์
จะมีค่าเท่ากับ 2

N_e = จำนวนอิเล็กตรอนวาเลนซ์ต่อหนึ่งแอนไอออน (the total number of valence electrons
per anion) ซึ่งกรณีจึงค์เบลนค์จะมีค่าเท่ากับ 8

และ $f = E_0 E_d$ คือความแข็งแรงของออสซิลเลเตอร์ (oscillator strength) รวมทั้งโมเมนต์
ลำดับที่ r ของสเปกตรัมทางแสง (r^{th} moments of the optical spectra) จะสัมพันธ์กับ $E_0 E_d$ ดังนี้ คือ

$$E_0^2 = \frac{M_{-1}}{M_{-3}} \quad (2.74)$$

$$E_d^2 = \frac{M_{-1}^2}{M_{-3}} \quad (2.75)$$

เมื่อ M_{-1} และ M_{-3} คือโมเมนต์ลำดับที่ -1 และ -3 ของสเปกตรัมเชิงแสงตามลำดับ จำนวนเชิงซ้อน
ของดัชนีหักเห (n) จะสัมพันธ์กับจำนวนเชิงซ้อนของไดอิเล็กตริกคือ

$$n^* = \sqrt{\epsilon^*} \quad (2.76)$$

$$\text{เมื่อ } n^* = n - ik \quad (2.77)$$

เมื่อ n = ค่าดัชนีหักเห

k = สัมประสิทธิ์การสูญเสีย (extinction coefficient)

$$\epsilon^* = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (2.78)$$

$$\text{โดยที่ } \epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.79)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (2.80)$$

รวมทั้งมีการนิยามจำนวนเชิงซ้อนของสภาพนำแสง (optical conductivity, σ) ไว้ดังนี้ คือ

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 \quad (2.81)$$

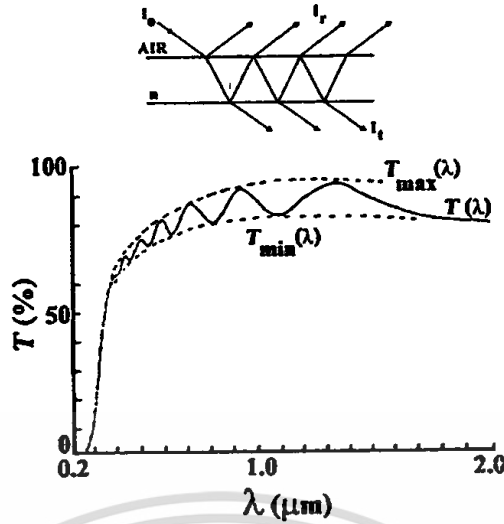
เมื่อ

$$\sigma_1 = \omega \epsilon_2 \epsilon_0$$

และ

$$\sigma_2 = \omega \epsilon_1 \epsilon_0 \quad (2.82)$$

เมื่อแสงตกกระทบกับฟิล์มบาง จะมีแสงส่วนหนึ่งสะท้อนที่ผิวหน้าและแสงอีกส่วนจะ
ส่งผ่านเข้ามาในฟิล์มบาง หลังจากนั้นจะเกิดการสะท้อนที่ผิวทั้งสองด้านของฟิล์มบางและทะลุผ่าน
ออกจากฟิล์มบาง โดยแสงที่สะท้อนและหักเหออกไปจากฟิล์มนี้ก็จะเกิดการแทรกสอดแบบ
เสริมกัน (constructive interference) และการแทรกสอดแบบหักล้างกัน (destructive interference)
ทำให้เกิดรูปร่างของการแทรกสอดดังภาพที่ 2.14 จากความสัมพันธ์นี้สามารถนำมาคำนวณหาขนาด
ความหนาของฟิล์มบางได้ดังสมการที่ (2.47)



ภาพที่ 2.18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงกับความยาวคลื่นที่พิจารณาถึงรีฟลักซ์ของฟิล์มบาง

$$t = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)} \quad (2.83)$$

เมื่อ M คือ จำนวนลูกคลื่นที่อยู่ระหว่างคลื่นสองลูกที่ถูกเลือกพิจารณา ($M = 1$ สำหรับ สันคลื่นหรือท้องคลื่นที่อยู่ติดกัน)

λ_1, λ_2 คือ ความยาวคลื่นของสันคลื่นหรือท้องคลื่นที่ถูกเลือกพิจารณา

$n(\lambda_1), n(\lambda_2)$ คือ ดัชนีหักเหของฟิล์มบางที่ตำแหน่งสันคลื่นหรือท้องคลื่นที่ถูกเลือกพิจารณา (ประมาณว่ามีค่าเท่ากัน)

ถ้าดัชนีหักเหของฟิล์มบางสามารถหาได้จากสมการที่ (2.46)

$$n^2 = \frac{n_a^2 + n_g^2}{2} + 2n_a n_g T^a + \left[\frac{(n_a^2 + n_g^2 + 4n_a n_g T^a)^2}{4} - n_a^2 n_g^2 \right]^{1/2} \quad (2.84)$$

โดยที่ $T^a = (T_{\max} - T_{\min}) / (T_{\max} + T_{\min}) \quad (2.85)$

เมื่อ n คือ ดัชนีหักเหของฟิล์มบาง

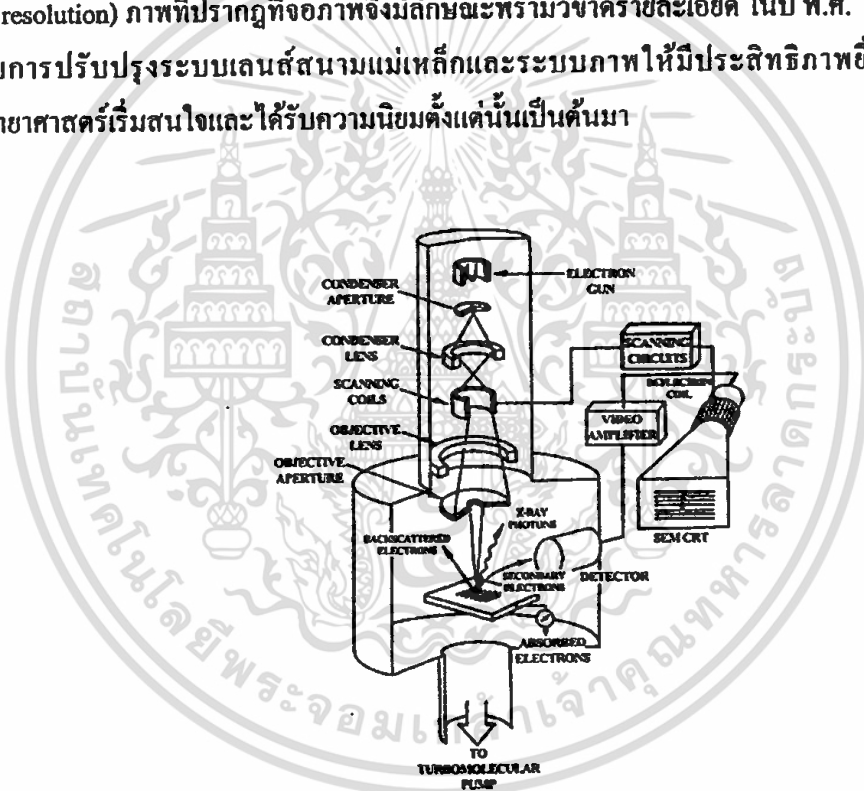
n_a คือ ค่าดัชนีหักเหของอากาศ (=1)

n_g คือ ค่าดัชนีหักเหของกระจก (=1.51)

$T_{\max}$ และ $T_{\min}$ คือ ตำแหน่งของรีเวอร์การแทรกสอดสูงสุดและต่ำสุดซึ่งแสดงในสมการที่ 2.45 และมีค่าสูงสุดเป็น 1

2.8 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [15-17]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) ถูกใช้ในการศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคมีหลักการทำงาน คือ ใช้ลำแสงอิเล็กตรอนฉายหรือส่องกราดไปบนผิวหน้าของสารตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวทางกายภาพปรากฏเป็นภาพขยายที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า ภาพที่เกิดจาก SEM มีลักษณะเป็นภาพสามมิติ SEM ถูกประดิษฐ์ขึ้นในช่วงปี พ.ศ. 2472-2474 แต่ไม่ได้รับความนิยมเนื่องจากอุปกรณ์ที่รวบรวมสัญญาณที่เกิดจากลำแสงอิเล็กตรอนกระทบผิวของตัวอย่างยังไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอ มีการแจกแจงรายละเอียดต่ำ (low resolution) ภาพที่ปรากฏที่จอภาพจึงมีลักษณะพรำมัวขาดรายละเอียด ในปี พ.ศ. 2508 SEM ได้รับการปรับปรุงระบบเลนส์สนามแม่เหล็กและระบบภาพให้มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้นทำให้นักวิทยาศาสตร์เริ่มสนใจและได้รับความนิยมดังเดิมนั้นเป็นต้นมา



ภาพที่ 2.19 แสดงส่วนประกอบของเครื่องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด

หลักการทำงานของ SEM เริ่มจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ซึ่งกลุ่มอิเล็กตรอนถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าช่วง 1-40 กิโลโวลต์ ใช้เลนส์รวมแสง (condenser lens) เป็นตัวกำหนดทิศทางของกลุ่มอิเล็กตรอนและทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนเป็นลำ ใช้เลนส์วัตถุ (objective lens) เป็นตัวโฟกัสภาพลำอิเล็กตรอนจะกราดไปยังพื้นผิวของสารตัวอย่าง โดยขดลวดสนามแม่เหล็ก (scanning coils) บนระนาบ x-y เพื่อทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

(secondary electron : SE) อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกตรวจจับโดยเซนเซอร์ (sensor) และแปลงเป็นสัญญาณไฟฟ้าแล้วนำไปขยายสัญญาณเพื่อส่งต่อให้ระบบสร้างภาพบนจอคาโทด (cathode ray tube : CRT)

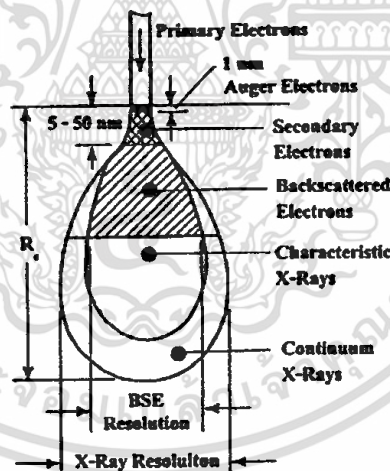
ปัจจัยสำคัญสำหรับการใช้งาน SEM มีดังนี้

1. ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางปลายลำอิเล็กตรอน (electron probe diameter : d_p)
2. กระแสของลำอิเล็กตรอน (electron probe current : i_p)
3. มุมการกระเจิงของลำอิเล็กตรอน (electron probe convergence : α_p)

ปัจจัยทั้ง 3 มีความสำคัญต่อการศึกษาค้นคว้าโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคด้วย SEM ซึ่งปัจจัยทั้ง 3 มีความสัมพันธ์กัน โดย d_p แปรผันตรงกับ i_p แต่แปรผกผันกับ α_p ตัวอย่างเช่น เมื่อ d_p มีขนาดลดลง i_p จะมีค่าน้อยลงแต่ α_p จะมีค่ามากขึ้น

อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับสารตัวอย่าง

อันตรกิริยาของอิเล็กตรอนที่ตกกระทบบนพื้นผิวของสารตัวอย่างจะกำเนิดสัญญาณต่าง ๆ ดังภาพที่ 2.20 ซึ่งสามารถแบ่งอันตรกิริยาของการชนเป็นสองลักษณะคือการชนแบบยืดหยุ่นและการชนแบบไม่ยืดหยุ่นซึ่งการชนทั้งสองลักษณะนี้จะให้ผลหรือสัญญาณที่แตกต่างกัน



ภาพที่ 2.20 อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับผิวของสารตัวอย่าง

การชนแบบยืดหยุ่น (elastic scattering)

ในกรณีการชนแบบยืดหยุ่นอิเล็กตรอนปฐมภูมิจะสูญเสียพลังงานบางส่วน (น้อยมาก) ให้กับอะตอมของตัวอย่างที่ตกกระทบและมีการเปลี่ยนทิศทางการเคลื่อนที่ มีการกระเจิงกลับจากผิวของสารตัวอย่าง อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับส่วนนี้เรียกอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (backscatter electron

: BE) ภายในห้องใส่ตัวอย่างจะมีหัววัดสัญญาณ (detector) ติดตั้งไว้เพื่อนำสัญญาณ BE นี้ไปสร้างเป็นสัญญาณภาพแสดงผลบนจอ CRT

การชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic scattering)

ในกรณีการชนแบบไม่ยืดหยุ่นอิเล็กตรอนปฐมภูมิจะถ่ายโอนพลังงานจนทำให้กับอิเล็กตรอนของสารตัวอย่างและทำให้อะตอมของสารตัวอย่างที่อยู่ในระดับลึกจากผิวตัวอย่างได้รับอันตรกิริยาที่แตกต่างกันซึ่งหลังจากการชนชนิดนี้จะกำเนิดสัญญาณหลายชนิดหลังจากการชนชนิดนี้ เช่น อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electrons) ออเจิเล็กตรอน (Auger electrons) รังสีเอกซ์เฉพาะธาตุ (characteristic X-ray) รังสีเอกซ์ชนิดต่อเนื่อง (continuum x-rays, Bremsstrahlung) การเรืองแสงคาโทด (Cathodo luminescence) เป็นต้น จะเห็นว่าการชนในลักษณะนี้จะเกิดสัญญาณหลายชนิด โดยแต่ละชนิดก็จะบ่งบอกองค์ประกอบของตัวอย่างที่แตกต่างออกไปทั้งลักษณะของภาพจากสัญญาณ SE จนถึงการใช้วิเคราะห์เชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative) ของธาตุในสารตัวอย่างจากสัญญาณของรังสีเอกซ์อื่นจะทำให้ทราบชนิดและปริมาณของธาตุในตัวอย่างนั้น ๆ

อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron)

การถ่ายโอนพลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิของสารตัวอย่างไปยังบริเวณชั้นอิเล็กตรอนหรืออิเล็กตรอนของสารตัวอย่างได้รับพลังงานสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอม อิเล็กตรอนจึงหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ซึ่งสัญญาณชนิดนี้มีความสำคัญมากในการศึกษาลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่าง ซึ่งจะใช้ภาพของสัญญาณ SE เป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้โอกาสในการเกิดสัญญาณ SE ยังขึ้นอยู่กับความลึกที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะสามารถเคลื่อนผ่านลงไปบนเนื้อของสารตัวอย่าง ซึ่งถ้าความลึกของอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีค่ามากโอกาสที่จะเกิด SE นั้นก็จะน้อยลง หมายถึง สัญญาณ SE ที่หลุดออกมาจากสารตัวอย่างส่วนใหญ่จะออกมาจากบริเวณผิวของสารตัวอย่าง ทั้งนี้สามารถอธิบายได้จากสัญญาณ SE เป็นอิเล็กตรอนที่มีพลังงานต่ำ ดังนั้นเมื่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิลงไปกระตุ้นอะตอมของตัวอย่างในบริเวณลึกจากผิวของสารตัวอย่าง โอกาสที่ SE จะหลุดออกมาจากชั้นที่อยู่ในระดับลึกนั้นมีน้อยเพราะสัญญาณ SE จะถูกดูดกลืนโดยอะตอมบนผิวก่อนที่จะเล็ดลอดออกมา

รังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์ที่เกิดจากการกระตุ้นโดยอิเล็กตรอนปฐมภูมิแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่ รังสีเอกซ์ชนิดต่อเนื่องและรังสีเอกซ์เฉพาะธาตุ

รังสีเอกซ์ชนิดต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิทำอันตรกิริยากับอะตอมที่บริเวณสนามถูกลมบีบอัดนิวเคลียสเกิดการเปลี่ยนทิศทางและสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วจึงคายพลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic field) ซึ่งจะมีพลังงานตั้งแต่ค่าสูงสุดของพลังงาน

อิเล็กตรอนปฐมนุก่อนทำอันตรกิริยาค่าพลังงานของอิเล็กตรอนปฐมนุก่อนทำอันตรกิริยาสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์ (กรณี $E_0 > E_1$)

$$E_0 - E_1 = \Delta E = h\nu \quad (2.86)$$

เมื่อ	E_0	คือ	พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมนุก่อนทำอันตรกิริยา
	E_1	คือ	พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมนุก่อนทำอันตรกิริยา
	h	คือ	ค่าคงที่ของเพลงค์ (Planck constant)
	ν	คือ	ความถี่ของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น

รังสีเอกซ์เฉพาะธาตุเกิดจากอิเล็กตรอนปฐมนุก่อนทำอันตรกิริยากับอะตอมบริเวณชั้นโคจรของอิเล็กตรอนของอะตอม ถ้าอิเล็กตรอนในชั้นโคจรใดได้รับพลังงานสูงกว่าแรงยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้นโคจรนั้นก็หลุดออกจากวงโคจร ทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในอะตอม ดังนั้นอิเล็กตรอนในวงโคจรถัดไปก็จะเข้ามาแทนที่ แต่เนื่องจากอิเล็กตรอนในวงโคจรนอกจะมีพลังงานมากกว่า จึงต้องลดระดับพลังงานโดยคายพลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เช่นอิเล็กตรอนปฐมนุก่อนทำอันตรกิริยากับวงโคจรชั้น K แล้วอิเล็กตรอนในชั้น L ก็เข้ามาแทนที่พร้อมทั้งคายพลังงานออกมา ซึ่งพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยมานี้จะเป็นพลังงานเฉพาะระดับชั้นโคจร (electron shell) ของอิเล็กตรอนจากธาตุนั้นจึงเรียกคลื่นแม่เหล็กชนิดนี้ว่ารังสีเอกซ์เฉพาะธาตุ

เนื่องจากระดับพลังงานในชั้นโคจรของอิเล็กตรอนสำหรับแต่ละธาตุนั้นมีค่าไม่เท่ากันจึงสามารถนำความแตกต่างของระดับพลังงานเป็นตัวจำแนกชนิดของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างซึ่งเป็นการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ และนอกจากนั้นความเข้มของรังสีเอกซ์บ่งบอกถึงปริมาณของธาตุในเนื้อตัวอย่างได้อีกด้วย ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ

ออเจิเล็กตรอน (auger electron)

ออเจิเล็กตรอนเกิดจากอิเล็กตรอนปฐมนุก่อนทำอันตรกิริยากับตัวอย่างและเหนี่ยวนำให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะธาตุของชั้นโคจรใด ๆ รังสีเอกซ์ที่ปลดปล่อยจากอันตรกิริยานี้มีโอกาสดำรงอยู่ พลังงานให้กับอิเล็กตรอนชั้นโคจรถัดออกไปทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากวงโคจร ซึ่งการวิเคราะห์พลังงานออเจิเล็กตรอนนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์พื้นผิวของตัวอย่าง เช่น การวัดปริมาณของธาตุที่ฉาบอยู่บนผิวที่บางมาก

การเรืองแสงคาโทด

เป็นลักษณะเรืองแสงจากตัวอย่างซึ่งแสงที่เรืองนี้เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่ตามองไม่เห็นเกิดจากอะตอมของตัวอย่างได้รับพลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิทำให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอกถูกกระตุ้นและเมื่อกลับเข้าสู่ภาวะปกติอิเล็กตรอนจะคายพลังงานออกมาในลักษณะของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเนื่องจากสภาวะกระตุ้นสภาวะปกติมีช่วงพลังงานไม่ห่างกันมากเมื่อคายพลังงานออกมาแล้วทำให้ความถี่หรือความยาวคลื่นอยู่ในช่วงที่ตามองเห็นได้

การกำเนิดภาพของสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

เมื่ออิเล็กตรอนจากขดลวดฟิลาเมนต์ (filament) ถูกควบคุมให้เป็นลำอิเล็กตรอนและโฟกัสด้วยเลนส์แม่เหล็กลงบนผิวของตัวอย่างและลำอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยชุดขดลวดสนามแม่เหล็กซึ่งเป็นขดลวดที่สร้างสนามแม่เหล็กเพื่อควบคุมการกระจัดของลำอิเล็กตรอน ไปบนผิวของสารตัวอย่าง ซึ่งการกระจัดบนผิวของสารตัวอย่างนี้จะทำให้ได้สัญญาณต่าง ๆ สัญญาณควบคุมการกระจัดบนพื้นผิวนี้อาจทำงานเข้าจังหวะกับชุดควบคุมการแสดงผลการสแกนของจอภาพ CRT จุดต่อจุดและเส้นต่อเส้นในขณะที่เดียวกันสัญญาณอิเล็กตรอนจะถูกนำไปควบคุมปริมาณความมืด-สว่างบนจอ CRT เกิดเป็นภาพขึ้นตามระนาบการกระจัดของอิเล็กตรอนใน SEM เนื่องจากพื้นที่แสดงจอภาพ CRT ใหญ่กว่าพื้นที่สแกนบนผิวของตัวอย่างโดยลำอิเล็กตรอนใน SEM ดังนั้นจึงสามารถหาความสัมพันธ์เพื่อหาค่าถึงขยายของภาพได้ดังนี้

$$\text{กำลังขยาย} = \text{พื้นบน CRT} / \text{พื้นที่ของการกระจัดบนสารตัวอย่างของลำอิเล็กตรอน}$$

ชุดของขดลวดสนามแม่เหล็กเป็นตัวควบคุมพื้นที่ของการกระจัดตัวอย่างของลำอิเล็กตรอนและนอกจากควบคุมพื้นที่ในการกระจัดแล้วยังควบคุมความเร็วในการกระจัดอีกด้วยโดยที่ลักษณะของความเร็วในการกระจัดนี้จะทำให้ภาพออกมามีความละเอียดแตกต่างกัน ถ้าเราใช้ความเร็วในการกระจัดมีความเร็วสูงเราจะได้ภาพที่มีความละเอียดต่ำกว่าใช้ความเร็วในการกระจัดต่ำ

2.9 การเตรียมฟิล์มบาง[14-15, 22-24, 35]

เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางในปัจจุบันมีหลายวิธีที่นิยมใช้กัน โดยเราสามารถแบ่งตามลักษณะการเตรียมได้ดังนี้

1. กระบวนการเตรียมฟิล์มบางในระบบสุญญากาศ (vacuum processes)

- การระเหยสารเคมีในสุญญากาศ (Evaporation, PVD, TE)
- เทคนิคผนังร้อน (Hot wall technique, HWT)

- การระเหิดในระยะประชิด (Close spaced sublimation, CSS)
- สเป็คเตอร์ (Sputter deposition, SD)

2. กระบวนการเติมฟิล์มที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีจากสถานะแก๊ส (Processes with chemical reactions from the gas phase)

- ซีวีดี (Chemical vapour deposition, CVD)
- พลาสมาซีวีดี (Plasma enhanced CVD, PECVD)
- เอ็มโอซีวีดี (Metal-organic CVD, MOCVD)
- ซีเอสวีที (Close spaced vapour transport, CSVT)

3. เทคนิคการเตรียมอื่น ๆ (Other techniques)

- การพ่นละอองสารเคมี (Spray pyrolysis, SPL)
- การอาบสารละลายเคมี (Chemical bath deposition, CBD)
- การเตรียมโดยวิธีไฟฟ้าเคมี (Electrodeposition, ED)
- เตรียมฟิล์มโดยทำให้เป็นชั้น ๆ ของสาร (Stacked layer reaction, SLR)
- วิธีการพิมพ์สกรีน (Screen printing and sintering, SP)

ในงานวิจัยนี้เราเลือกใช้กระบวนการเตรียมฟิล์มบางในระบบสุญญากาศ โดยวิธีการระเหิดสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ (Thermal Evaporation Method: TE) เนื่องจากฟิล์มที่เตรียมได้ มีคุณภาพดี เหมาะสำหรับนำมาศึกษาสมบัติพื้นฐานของฟิล์มบาง

2.9.1 การเตรียมฟิล์มบาง โดยวิธีการระเหิดสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ

เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางโดยวิธีการระเหิดสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศนั้น เป็นวิธีการเตรียมฟิล์มบางวิธีหนึ่งของการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการระเหิดสาร ซึ่งต้องเตรียมในสุญญากาศที่ระดับความดันประมาณ 10^{-5} - 10^{-7} ทอร์ วัตถุประสงค์ของการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีนี้ คือ การควบคุมการเคลื่อนย้ายอะตอมจากแหล่งกำเนิดความร้อนไปยังฐานรองรับที่ห่างออกไปแล้ว เกิดเป็นฟิล์มบาง

2.9.1.1 อัตราการระเหิดสาร

จากการทดลองของ Hertz และ Knudsen พบว่าอัตราการไหลของอะตอมหรือโมเลกุลในสุญญากาศ จากแหล่งกำเนิดความร้อน (heat source) คือ

$$\Phi_0 = \frac{3.513 \cdot 10^{22}}{(MT)^{1/2}} P_0 \quad \text{โมเลกุลต่อตารางเซนติเมตร-วินาที} \quad (2.87)$$

เมื่อ Φ_e	คือ	ฟลักซ์ของจำนวนอะตอมหรือโมเลกุลของสารที่ระเหยต่อหน่วยพื้นที่ต่อเวลา
P_e	คือ	ความดันสมดุล (equilibrium pressure) มีหน่วยเป็นทอร์
M	คือ	มวลโมเลกุล
T	คือ	อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน

อัตราการระเหยมวลสาร (mass evaporation rate : Γ_e) สามารถหาได้จาก

$$\Gamma_e = 5.84 \cdot 10^{-2} (M/T)^{1/2} P_e \quad \text{กรัมต่อตารางเซนติเมตร-วินาที} \quad (2.88)$$

ที่ความดัน 10^{-2} ทอร์ ค่าของ Γ_e ในธาตุจำนวนมากจะมีค่าประมาณ 10^{-4} กรัมต่อตารางเซนติเมตร-วินาที ดังนั้นสิ่งที่มีความสำคัญต่ออัตราการระเหยสาร คือ อุณหภูมิเพราะมีผลกระทบอย่างมากต่อความดันสมดุล

2.9.1.2 ความดันไอของธาตุ (vapor pressure of the elements)

ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ และความดันไอ แสดงได้ดังสมการ

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H(T)}{T \Delta V} \quad (2.89)$$

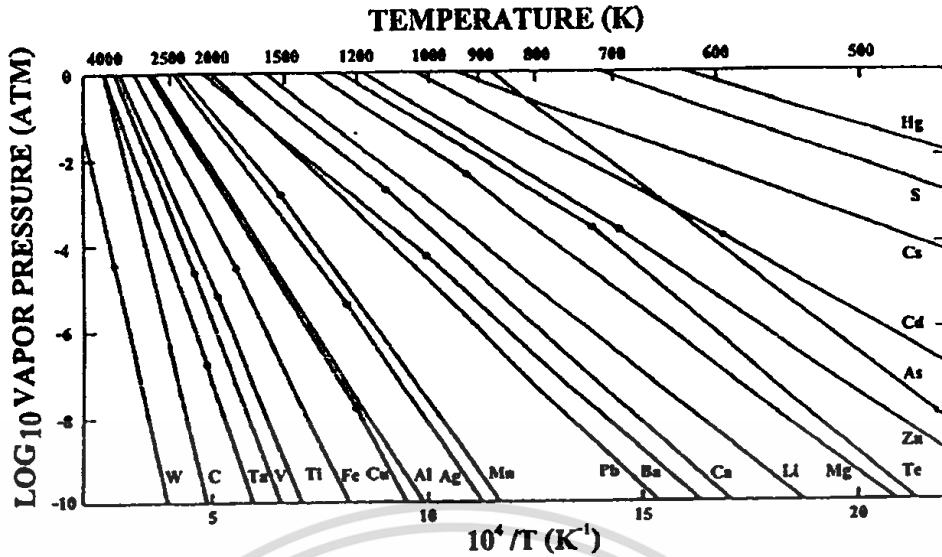
ถ้าให้ ΔV มีค่าเท่ากับปริมาตรของไอ (V_v) และเมื่อแก๊สเป็นแก๊สในอุดมคติแล้ว V_v จะมีค่าเป็น RT/P ดังนั้น เขียนสมการที่ (2.89) ใหม่ได้เป็น

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta H(T)}{RT^2} \quad (2.90)$$

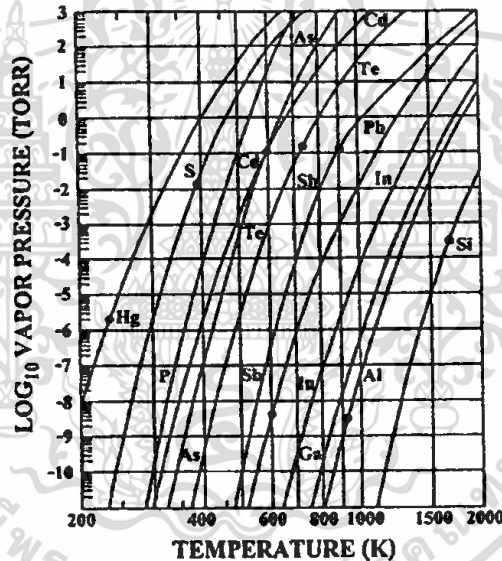
ถ้าประมาณให้ $\Delta H(T)$ มีค่าเท่ากับ ΔH_e (ความร้อนของสารในการระเหย) ในกรณีนี้ จะได้

$$\ln P \cong -\frac{\Delta H_e}{RT} + I \quad \text{หรือ} \quad P = P_0 \exp -\frac{\Delta H_e}{RT} \quad (2.91)$$

เมื่อ I (หรือ $P_0 = \exp I$) เป็นค่าคงที่ของการอินทิเกรต



ภาพที่ 2.21 กราฟแสดงค่าความดันไอของธาตุ โดยจุดต่างๆจะสัมพันธ์กับ จุดหลอมเหลว



ภาพที่ 2.22 กราฟแสดงค่าความดันไอของธาตุในสารกึ่งตัวนำโดยจุดต่างๆจะสัมพันธ์กับ จุดหลอมเหลว

2.9.1.3 การระเหยสารประกอบ (evaporation of compound)

เนื่องจากสารประกอบจะมีไอออนขนาดใหญ่กว่าโลหะ ดังนั้นเมื่อสารประกอบระเหิดกลายเป็นไอแล้ว ส่วนประกอบของไอจะต่างไปจากสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งหรือของเหลว ตัวอย่างเช่น การระเหยสารประกอบกึ่งตัวนำหมู่ II-VI ได้แก่ CdS, CdTe และ CdSe เป็นต้น เมื่อระเหยเป็นไอจะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวออก (dissociation) ดังนี้ $MX_{(s)} \rightarrow M_{(g)} + \frac{1}{2}X_{2(g)}$

โดยที่ X คือ S, Te และ Se และเมื่อเกาะลงบนผิวของฐานรองรับแล้วจะทำการจัดรูปแบบใหม่เป็น MX_n เหมือนเช่นเดียวกับสารตั้งต้นในการระเหย แสดงได้ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงปฏิกิริยาการระเหยสารประกอบ

ชนิดของปฏิกิริยา	ปฏิกิริยาทางเคมี	สารตัวอย่าง
การระเหยโดยไม่มีการแตกตัว	$MX(\text{หรือ}l) \rightarrow MX(g)$	SiO, GeO, SnO, AlN, CaF_2 , MgF_2
การแยกส่วนประกอบ	$MX(s) \rightarrow M(s) + 1/2 X_2(g)$ $MX(s) \rightarrow M(l) + 1/n X_n(g)$	Ag_2S , Ag_2Se สารกึ่งตัวนำกลุ่ม III-IV
การระเหยโดยการแตกตัว	$MX(s) \rightarrow M(g) + 1/2 X_2(g)$	
(ก) ชาลโคไจไนต์	$X = S, Se, Te$	CdS , $CdTe$, $CdSe$
(ข) ออกไซด์	$MO_2(s) \rightarrow MO(s) + 1/2 O_2(g)$	SiO_2 , GeO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2

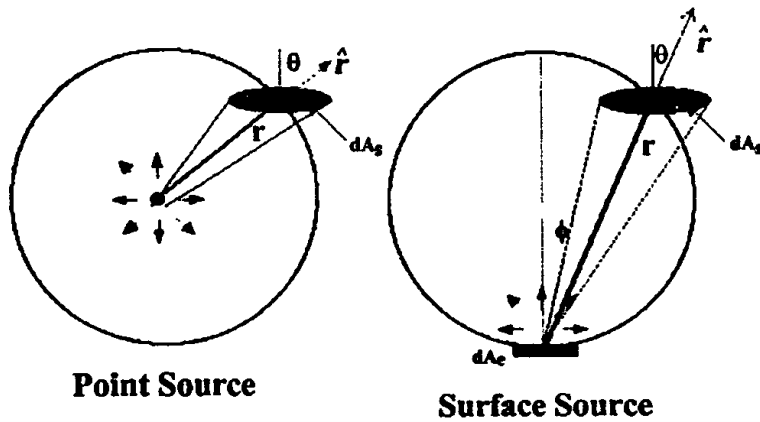
M = โลหะ X = อโลหะ

2.9.1.4 อิทธิพลของโครงสร้างเชิงเรขาคณิตต่อระบบการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการระเหยสาร (deposition geometry)

การเตรียมฟิล์มบางนั้นจะต้องพิจารณาประเภทของแหล่งกำเนิดสารที่ใช้ในการระเหย รวมถึงฐานรองรับที่อะตอมของสารจะมาตกกระทบด้วย สมมติว่าการระเหยสารเกิดขึ้นในระบบการไหลของโมเลกุล พิจารณาการระเหยสารจากแหล่งกำเนิดแบบจุด (point source) มวลรวมของสารจากการระเหย (total evaporation mass : $\bar{M}_e$) สามารถวัดได้จากน้ำหนักของสารก่อนและหลังระเหยแต่เมื่อพิจารณาแหล่งกำเนิดจากพื้นผิว (surface source) มวลรวมของสารจากการระเหยจะหาได้จาก

$$\bar{M}_e = \int_0^t \int_{A_s} \frac{M}{N_A} \Phi_e dA_e dt = \int_0^t \int_{A_s} \Gamma_e dA_e dt \quad (2.92)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.23 แสดงรูปแบบการระเหยของสาร

โดยที่ A_g คือ พื้นที่ผิวของสารที่ใช้ระเหย ปริมาณของมวล $d\bar{M}_s$ ที่ตกลงบนฐานรองเป็นพื้นที่ dA_s จากรูปที่ 2.23 dA_c คือ พื้นที่ผิวของทรงกลม จะได้ว่า $dA_c = dA_s \cos \theta$ ดังนั้น จะมีค่าเป็น

$$d\bar{M}_s = dA_s \left(\frac{\bar{M}_c \cos \theta}{4\pi^2} \right) \quad (2.93)$$

เมื่อ r คือ ระยะระหว่างแหล่งกำเนิดถึงฐานรอง

เมื่อพิจารณาการระเหยสารจากแหล่งกำเนิดที่มีผิวเรียบมวลตกกระทบบนพื้นที่เล็กน้อย dA_c โดยทำมุมกับพื้นผิวแหล่งกำเนิด ϕ และอยู่ห่างเป็นระยะ r จะได้

$$d\bar{M}_s(\phi, r) = (\cos \phi) d\bar{M}_s(0, r) dA_c$$

แฟกเตอร์ $\cos \phi$ เป็นฟังก์ชันของ ϕ เรียกว่า การกระจายของฟลักซ์แบบโคไซน์ (cosine flux distribution) เป็นผลมาจากระบบการไหลของโมเลกุลเพื่อประมาณค่า $\frac{d\bar{M}_s(\phi, r)}{dA_c}$ ทำการอินทิเกรตตลอดครึ่งทรงกลมรัศมี r จะได้

$$\bar{M}_c = \int_0^{\pi/2} \left(\frac{d\bar{M}_s(0, r)}{dA_c} \right) (\cos \phi) 2\pi (\sin \phi) r d\phi$$

จากการประมาณค่าอินทิเกรตข้างต้นจะพบว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{d\overline{M}_s(0,r)}{dA_c} = \frac{\overline{M}_c}{\pi^2}$$

ดังนั้น

$$\frac{d\overline{M}_s(\phi,r)}{dA_c} = \frac{\overline{M}_c}{\pi^2} \cos \phi$$

จาก

$$dA_c = dA_s \cos \theta$$

จะได้

$$\frac{d\overline{M}_s(\phi,\theta,r)}{dA_s} = \frac{\overline{M}_c \cos \phi \cos \theta}{\pi^2} \quad (2.94)$$

และสามารถเขียนเป็นสมการทั่วไปได้ดังนี้ คือ

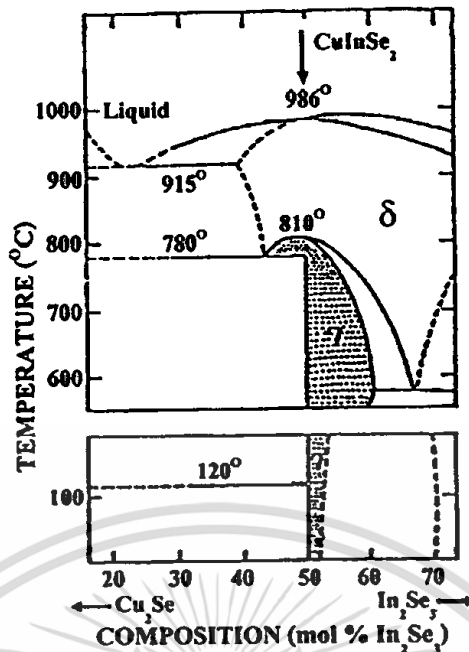
$$\frac{d\overline{M}_s(\phi,\theta,r)}{dA_s} = \overline{M}_c \frac{(n+1) \cos^n \phi \cos \theta}{2\pi^2} \quad (n \geq 0) \quad (2.95)$$

เมื่อ $n=1$ สมการนี้จะเป็นการกระจายของฟลักซ์แบบโคซายน์ ถ้า $n > 1$ อธิบายได้ว่า มีทิศทางของฟลักซ์หลายทิศทาง (more forward directed) หรือถ้า $n < 1$ จะเกิดการกระจายแบบ เดียวกัน (more uniform distribution) และสำหรับ $n = 0$ การกระจายของฟลักซ์จะเหมือน แหล่งกำเนิดแบบจุด

2.10 เฟสไดอะแกรมของสารประกอบ Cu-In-Se [12-13, 15]

สารประกอบ CuInSe_2 ส่วนใหญ่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นโดยตรง (direct synthesis) ระหว่างธาตุ Cu, In และ Se โดยสัดส่วนอะตอม 1 : 1 : 2 การศึกษาสารประกอบระหว่างธาตุทั้งสาม ในสัดส่วนต่าง ๆ พบว่าสัดส่วนดังกล่าวหรือที่เรียกว่า สโตยคิโอเมตริกและสัดส่วนใกล้เคียงกัน (near-stoichiometry) สารประกอบนี้จะอยู่ในเฟสเดียวกัน

เฟสไดอะแกรมของสารประกอบ Cu-In-Se ได้รับการศึกษามาแล้วค่อนข้างละเอียดโดย อาศัยเฟสไดอะแกรมเชิงคู่เทียม (pseudo-binary phase diagram) ระหว่าง Cu_2Se กับ In_2Se_3 ดังแสดง ในภาพที่ 2.24



ภาพที่ 2.24 แสดงเฟสไดอะแกรมของสารประกอบ Cu-In-Se

ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 986 องศาเซลเซียส CuInSe_2 จะเปลี่ยนสภาพจากหลอมเหลวเป็นของแข็งที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบซิงค์เบลน (δ -phase) หรือที่เรียกว่า โครงสร้างผลึกแบบคิวบิกเทียม (pseudo phase) แคทไอออน (cation) ประกอบด้วย Cu กับ In จะเรียงตัวไม่เป็นระเบียบในตำแหน่งซับแลตทิซของแคทไอออน (cation sublattice) แต่จะอยู่ในลักษณะกระจายแบบสุ่ม (random) ที่อุณหภูมิ 810 องศาเซลเซียส โครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนจากซิงค์เบลนไปเป็นซาลโคไฟไรท์ (γ -phase) สารตัวอย่างที่เตรียมได้อาจเป็นชนิดเอ็นหรือที จากรายงานของเบคเคอร์และแวกเนอร์ (Becker & Wagner) ที่ศึกษาสารประกอบ CuInSe_2 โดยวิธี DTA (differential thermal analysis) ได้รายงานว่าจะมีการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิ 810 องศาเซลเซียส และ 665 องศาเซลเซียส แต่โครงสร้างผลึกที่แท้จริงของสารประกอบในช่วงอุณหภูมิ 665-810 องศาเซลเซียส ยังไม่เป็นที่ยืนยัน สำหรับช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 665 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์

2.10.1 การเกิดฟิล์มบาง CuInSe_2 [12-13, 15, 23, 32-51]

2.10.1.1 เทอร์โมไดนามิกส์ของวัสดุ

สิ่งที่จะเป็นตัวบ่งบอกถึงการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารว่าเกิดได้หรือไม่ได้ เกิดเร็วหรือช้า คือ พลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free-energy function)

$$G = H + TS$$

(2.96)

เมื่อ H = เอนทาลปี (enthalpy)
 T = อุณหภูมิมีหน่วยเป็นเคลวิน
 S = เอนโทรปี (entropy)

ตารางที่ 2.3 แสดงค่าพลังงานอิสระของกิบส์ของสารประกอบบางชนิด

สารประกอบ	G° (kJ/mole)
Cu	-9.9
In	-17.2
Se	-12.6
Mo	-8.5
MoSe ₂	-180.2
Cu ₂ Se	-103.9
Cu ₇ Se ₄	-351.0
Cu ₃ Se ₂	-173.0
CuSe	-65.2
CuSe ₂	-81.0
In ₂ Se ₃	-360.0
InSe	-130.0
In ₃ Se ₄	-416.5
Cu ₁₁ In ₉	-410.0
Cu ₂ In	-61.5
CuInSe ₂	-280.0

ถ้าระบบเกิดการเปลี่ยนจาก เริ่มต้น (initial) → สุดท้าย (final) (ขณะที่อุณหภูมิคงที่) แล้วจะทำให้
พลังงานอิสระเกิดการเปลี่ยนแปลงดังนี้

$$\Delta G = G_f - G_i$$

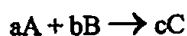
(2.97)

โดยที่ $\Delta G = H + T\Delta S$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากกฎข้อสองของเทอร์โมไดนามิกส์ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous) ที่อุณหภูมิคงที่ (หรือความดันคงที่) เมื่อ $\Delta G < 0$ ซึ่งหมายความว่าปฏิกิริยามีแนวโน้มที่พลังงานอิสระจะลดลงต่ำสุดและเข้าสู่สมดุลเมื่อ $\Delta G = 0$

จากปฏิกิริยาเคมีของสาร A, B และ C



จะได้ว่า $\Delta G = cG_C - aG_A - bG_B$ (2.98)

เมื่อ a, b และ c เป็น สัมประสิทธิ์ของสัดส่วนผสมทางเคมีที่เป็นไปตามสโตยคิโอเมตริก (stoichiometric coefficient)

ตัวอย่างเช่น CuInSe_2 มีสัดส่วนผสมทางเคมีแบบสโตยคิโอเมตริกเป็น 1:1:2 ดังนั้น $a = 1$, $b = 1$ และ $c = 2$

G_C, G_A, G_B เป็น พลังงานอิสระกิบส์ของสาร A, B และ C ตามลำดับ

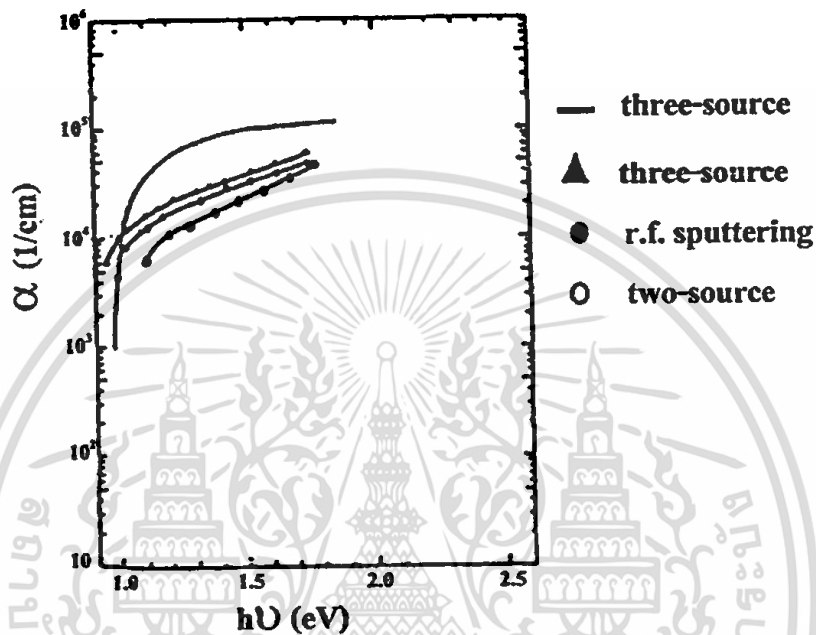
ตารางที่ 2.4 แสดงสมการการเกิดปฏิกิริยาเคมี ค่าผลต่างของพลังงานเอนทาลปี (ΔH) และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

ปฏิกิริยาเคมี	ΔH (kJ/mol)	อัตราการเกิดปฏิกิริยา
1. $\text{CuSe} + \text{InSe} \rightarrow \text{CuInSe}_2$	-44	ช้า
2. $\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{Se} + \text{InSe} + \frac{1}{2}\text{Se} \rightarrow \text{CuInSe}_2$	-55	เร็ว
3. $\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{Se} + \frac{1}{2}\text{In}_2\text{Se}_3 - \frac{1}{2}\text{Se} \rightarrow \text{CuInSe}_2$	-39	เกิดใน PVD
4. $\text{CuSe} + \frac{1}{2}\text{In}_2\text{Se}_3 - \frac{1}{2}\text{Se} \rightarrow \text{CuInSe}_2$	-29	ช้า

ค่าพลังงานอิสระของกิบส์ของสารประกอบบางชนิดที่ใช้สำหรับในงานวิจัยนี้แสดงในตารางที่ 2.3 และสำหรับแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาเคมีกลายเป็น CuInSe_2 ได้แสดงไว้ดังตารางที่ 2.4 จะเห็นว่าปฏิกิริยาที่น่าจะเป็นไปได้มากที่สุด คือ ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดในข้อ 2 ในตารางจะเห็นได้ว่า เอนทาลปีของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ -55 กิโลจูลต่อโมล และเมื่อคำนวณค่าพลังงานอิสระกิบส์จะมีค่าเท่ากับ -95.75 กิโลจูลต่อโมล พบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็ว เราจึงนำปฏิกิริยาการเกิดในข้อ 2 นี้มาพิจารณา

2.10.1.2 ฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไคซีลีไนต์

ฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไคซีลีไนต์นี้สามารถเตรียมได้จากกระบวนการต่าง ๆ เช่น การระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในสุญญากาศ สเป็คเตอร์ริง การพ่นละอองสารเคมี เป็นต้น โดยโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไคซีลีไนต์จัดอยู่ในพวกผลึกพหุพันธ์ (polycrystalline) มีสัมประสิทธิ์การดูดกลืนสูง $> 10^4$ ต่อเซนติเมตร และช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรงประมาณ 1.00 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังแสดงในภาพที่ 2.25



ภาพที่ 2.25 กราฟแสดงการเปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง CuInSe_2 ที่เตรียมได้แต่ละวิธี

ในกรณีฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไคซีลีไนต์ที่เตรียมขึ้นโดยมีสัดส่วนอะตอมต่างไปจากสโตยคิโอมตรีเล็กน้อย (small deviations from stiocheometry) ก็ยังคงรักษาโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์อยู่ โดยสัดส่วนของอะตอมที่ต่างไปเล็กน้อยนี้จะเกิดเป็นจุดบกพร่องขึ้นในผลึก โดยลักษณะจุดบกพร่องมีได้ดังนี้คือ

1. การเกิดที่ว่างในตำแหน่งของโครงผลึก โดยมีอยู่ 3 แบบคือ V_{Cu} , V_{In} , V_{Se} ซึ่งหมายถึงการเกิดที่ว่างขึ้นในตำแหน่งของอะตอมของธาตุ Cu, In, Se ตามลำดับ
2. ความไม่เป็นระเบียบในแคตไอออนซับแลตทิซ (antisite disorder in cation sublattice) หมายความว่า ในโครงสร้างเป็นแบบซาลโคไพไรท์มีธาตุเป็นแคตไอออนอยู่ 2 ชนิด อยู่ที่ซับแลตทิซ A และ B ลักษณะข้อบกพร่องนี้มีได้ 2 รูปแบบคือ Cu_{In} , In_{Cu} หมายถึง การที่อะตอมของธาตุ Cu เข้าไปอยู่ที่ตำแหน่งซับแลตทิซของ In และ อะตอมของธาตุ In เข้าไปอยู่ที่ตำแหน่งซับแลตทิซของอะตอมของธาตุ Cu ตามลำดับ

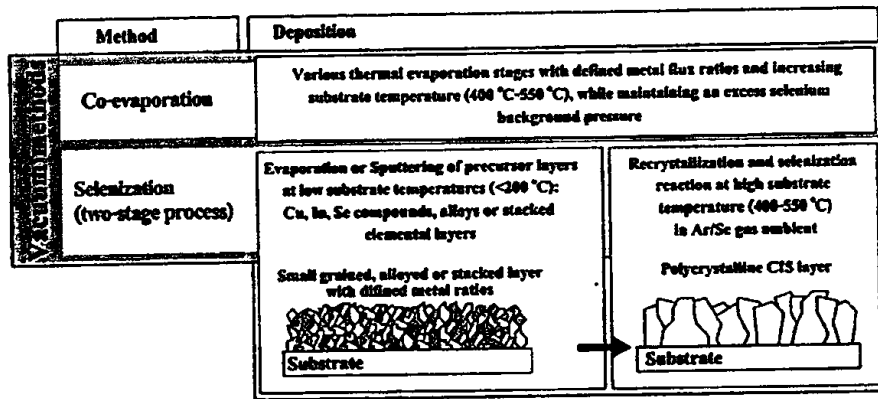
3. ความไม่เป็นระเบียบของแคทไอออนกับแอนไอออน (cation-anion disorder) หมายถึง ในตำแหน่งแลตทิซของแคทไอออนมีอะตอมของธาตุที่เป็นแอนไอออนปรากฏอยู่ ณ ตำแหน่งนั้นหรือในทางกลับกัน มีได้ทั้งหมด 4 ชนิดคือ Se_{In} , Se_{Cu} , In_{Se} , Cu_{Se} หมายถึง การที่อะตอมของธาตุ Se ไปอยู่ที่ตำแหน่งแลตทิซของอะตอมของธาตุ In, Cu และการอะตอมของธาตุที่ In และอะตอมของธาตุ Cu ไปอยู่ที่ตำแหน่งแลตทิซของอะตอมของธาตุ Se ตามลำดับ

จุดบกพร่องดังกล่าวจะส่งผลโดยตรงกับสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงชนิดการนำไฟฟ้า จำนวนพาหะอิสระ เช่น ถ้ามี Se มากกว่า ($\text{Cu}+\text{In}$) เล็กน้อยจะได้สารกึ่งตัวนำชนิดพี และถ้ามี ($\text{Cu}+\text{In}$) มากกว่าอะตอมของธาตุ Se เล็กน้อยจะได้สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น สำหรับสารกึ่งตัวนำ p-CuInSe_2 ถ้า Cu/In มากกว่า 1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะต่ำ แต่ถ้า Cu/In น้อยกว่า 1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะสูง

ดังนั้นกระบวนการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 จะเป็นตัวกำหนดสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำในขั้นต้น ส่วนการแอนนัลจะเป็นการปรับสมบัติเชิงไฟฟ้าเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีสมบัติสำหรับทำสิ่งประดิษฐ์ เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น

2.11 กระบวนการซีลีไนเซชัน [12-13, 15, 23, 32-51]

กระบวนการซีลีไนเซชัน คือ กระบวนการเติมธาตุซีลีเนียมลงในฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 เนื่องจากในระหว่างการเตรียมฟิล์มบาง ได้มีธาตุซีลีเนียมบางส่วนหลุดหายไป จึงทำให้ฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้ไม่เป็นสัดส่วนทางเคมี การทำซีลีไนเซชันนั้นจะกระทำได้โดยนำฟิล์มบางไปแอนนัลในบรรยากาศของธาตุซีลีเนียม โดยผลที่ได้ก็จะทำให้ฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 เป็นไปตามสัดส่วนผสมทางเคมีแบบสโตยคิโอเมตรี แล้วผลที่ได้จากการซีลีไนเซชัน คือ จะทำให้ขนาดของเกรนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 มีขนาดที่โตขึ้นด้วย



(ก)

Precursor Deposition (low substrate temperature)		Selenization/Annealing/Recrystallization (high substrate temperature 400-450 °C)	
Methods	Materials		Selenization
Electrodeposition	Cu, In Stacked elemental layers, alloys or compounds with Se		Recrystallization or Selenization in inert gas ambient
Spray pyrolysis	Cu, In, Se compounds		Recrystallization
Past coating	Cu, In, Se compounds		Selenization reaction Se/S, H ₂ Se/S gas ambient

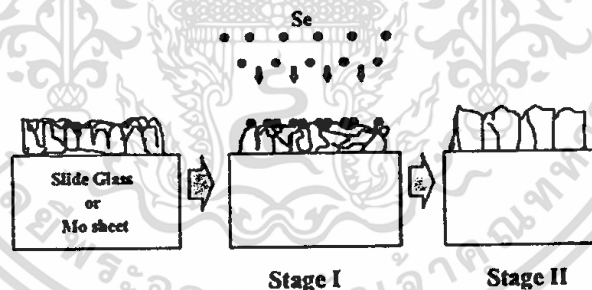
Small grained, alloyed or stacked layer with defined metal ratios



polycrystalline CIS layer



(ข)



As-deposited CuInSe₂ films on slide glass or Mo sheet substrate

Se incorporation into the films

Formation and crystallization of CuInSe₂ films at 400 - 550 °C

(ค)

ภาพที่ 2.26 แสดงการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe₂

- กระบวนการซีลีไนเซชันเมื่อทำการเตรียมฟิล์มบางในระบบสุญญากาศ
- กระบวนการเตรียมฟิล์มบางในบรรยากาศ
- แบบจำลองของการเกิดกระบวนการซีลีไนเซชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 สามารถเตรียมได้ในระบบสุญญากาศ ดังแสดงในภาพที่ 2.26 (ก) จากรูป คือ วิธีการระเหยธาตุตั้งต้นพร้อม ๆ กัน (co-evaporation) โดยให้อุณหภูมิแก่แผ่นฐานรองรับและทำการเตรียมโดยให้อยู่ในบรรยากาศของธาตุซีลีเนียม หรือว่าจะทำการเตรียมโดยวิธีสองขั้นตอน (two-stage process) คือ ทำการเตรียมฟิล์มบางโดยให้อุณหภูมิของฐานรองรับต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส หรือไม่ทำการให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับ หลังจากนั้นนำไปทำการซีลีไนเซชันเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่สมบูรณ์ ในภาพที่ 2.26 (ข) เป็นวิธีการเตรียมฟิล์มบางในบรรยากาศและทำการให้อุณหภูมิกับฐานรองรับต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส หรือไม่ทำการให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับ หลังจากนั้นก็นำไปเข้าสู่กระบวนการซีลีไนเซชันต่อไปเพื่อทำให้ฟิล์มบางที่ได้มีความสมบูรณ์มากขึ้น ส่วนในภาพที่ 2.26 (ค) เป็นรูปแสดงปฏิกิริยาการเกิดกระบวนการซีลีไนเซชัน โดยจะนำฟิล์มบางที่เตรียมได้มาทำการซีลีไนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของซีลีเนียมก็จะทำให้ซีลีเนียมที่อยู่รอบ ๆ เกิดการรวมตัวเข้ากับฟิล์มที่ยังไม่ป็นสัดส่วนทางเคมีแบบสโตยคิโอเมตริก กลายเป็นฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และยังทำให้ขนาดเกรนของฟิล์มบางมีขนาดที่โตขึ้นด้วย



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การวิจัย [14-15, 23]

3.1.1 การเตรียมแผ่นฐานรองรับเพื่อใช้เตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์

1. แผ่นกระจกใสขนาด 9×9 ตารางมิลลิเมตร
2. ปีกเกอร์ขนาด 200 มิลลิตร
3. เครื่องสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิก
4. เครื่องเป่าลมร้อน
5. แก๊สไนโตรเจน
6. นาฬิกาจับเวลา
7. ปากกีสบ
8. เตาอบ
9. สารเคมี
 - น้ำยาล้างจาน
 - น้ำปลอศประจุ
 - อะซีโตน
 - เอทธานอล

3.1.2 การเตรียมก้อนผลึกเดี่ยวคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์

1. หลอดแก้วควอทซ์ 2 ชั้นที่บรรจุสารตั้งต้น Cu, In และ Se
2. เครื่องควบคุมอุณหภูมิของ SHIMADEN รุ่น PID FP21 พร้อมเทอร์โมคัปเปิล
3. เตาเผาสาร
4. แท่งเซรามิกสีขาว 1 เมตร
5. ปากกาสำหรับจับวัตถุ (clamp)

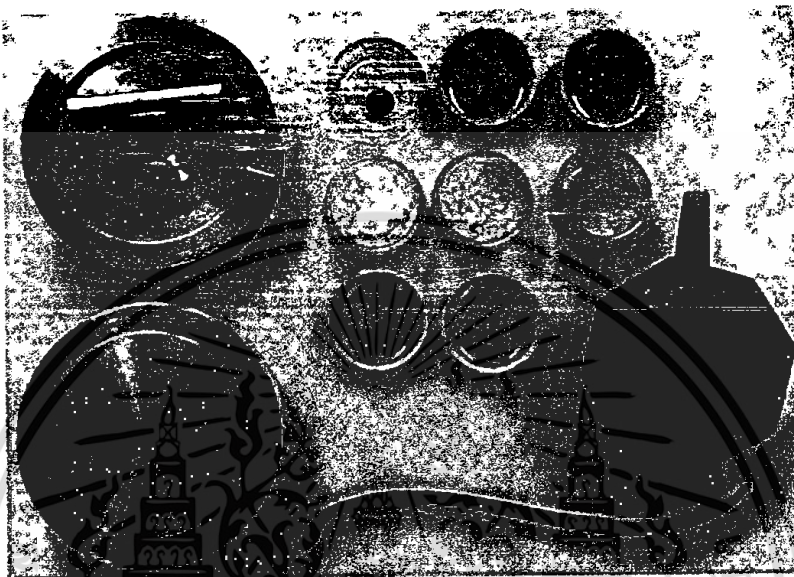
3.1.3 การเตรียมสารตั้งต้นคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ที่เจือด้วยอะตอมของธาตุโซเดียม

1. สารตั้งต้น CuInSe_2 ที่เป็นก้อนผลึกเดี่ยว
2. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่งของ sartorius
3. อุปกรณ์บดสาร (agate mortar)
4. เครื่องอัดเม็ดสารตั้งต้น

5. ที่ตั้งสารเคมี

6. สารเจือที่เป็นสารประกอบของ

- โซเดียมซัลไฟด์ ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
- โซเดียมไทโอซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- โซเดียมไทโอไซยาเนต (NaSCN)



ภาพที่ 3.1 แสดงอุปกรณ์การเตรียมสารตั้งต้น CuInSe_2 ที่เจือด้วยอะตอมของธาตุ โซเดียม

3.1.4 การเตรียมฟิล์มบางด้วยการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ

1. ระบบระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศที่ออกแบบและติดตั้งโดย ดร. ขาววิทย์ จิตบุษการ
2. สารตั้งต้น CuInSe_2 ที่เป็นก้อนผลึกเดี่ยวและเม็ดสาร CuInSe_2 ที่เจือด้วยอะตอมของธาตุ โซเดียมจากสารประกอบ โซเดียมซัลไฟด์ ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
3. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่งของ sartorius
4. ปากคีบ
5. เมทธานอล

3.1.5 การทำกระบวนการซีดีในเซชันฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำกอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนต์

1. แท่งแก้วควอทซ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 30 มิลลิเมตร และมีความยาวประมาณ 330 มิลลิเมตร
2. เครื่องควบคุมอุณหภูมิของ SHIMADEN รุ่น PID FP21 พร้อมเทอร์โมคัปเปิล
3. เม็ดสารซีลีเนียม บริสุทธิ์ 99.999 %

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. แก๊สอาร์กอนบริสุทธิ์ 99.999 %
5. ปัมกลโรตารี (rotary pump)
6. กล้องแก๊สไฟฟ้า
7. เตาแอนนูล
8. เมทธานอล

3.1.6 การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์

3.1.6.1. การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาค

เอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตรมิเตอร์ (XRD) ของ Bruker รุ่น D8 Advance ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ 1.5418 อังสตรอม โดยใช้กระแส 40 มิลลิแอมป์ และความต่างศักย์ 40 กิโลโวลต์

3.1.6.2. การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาค

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) ของ JOEL รุ่น JSM-6400

3.1.6.3. การศึกษาสมบัติทางแสง

ทำการวัดการส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 2500 นาโนเมตร โดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิล-เนียร์อินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS-NIR spectrophotometer) ของ Shimadzu รุ่น 3101PC

3.2. ขั้นตอนการเตรียมก้อนผลึกเดี่ยวของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ [12-13]

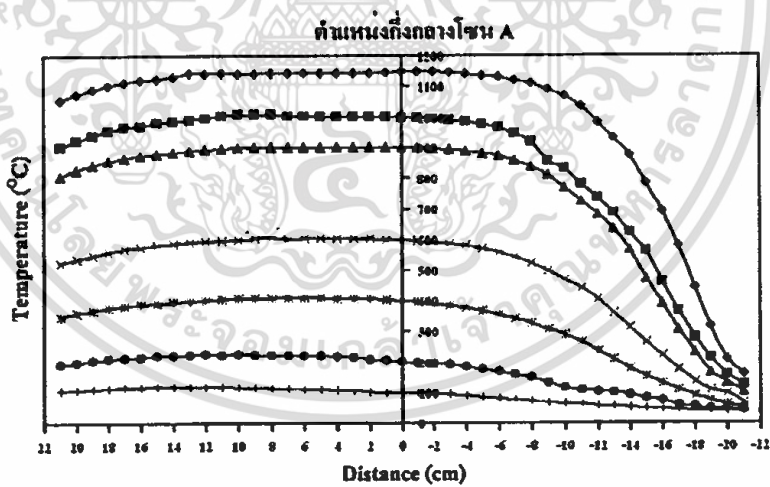
การเตรียมก้อนผลึกเดี่ยวของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์เพื่อใช้ในการวิจัยครั้งนี้ ทำการเตรียมแบบไดเรกชันนัล ฟรีซซิง (directional freezing) โดยวิธีลดอุณหภูมิในเตาเพียง 5 องศาเซลเซียส ด้วยการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิให้กับเตาแบบอัตโนมัติ เตาที่ใช้ในการเตรียมก้อนผลึกเดี่ยวของสารกึ่งตัวนำ CuInS_2 เป็นเตา 2 โซนที่ทำการกั้นระหว่างโซนด้วยเซรามิกสไฟเบอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.2 เป็นภาพแสดงเตาเผาสาร แบบจำลองเตาเผาสารและโปรไฟล์เตาที่ใช้ในการเตรียมผลึก



(ก)



(ข)

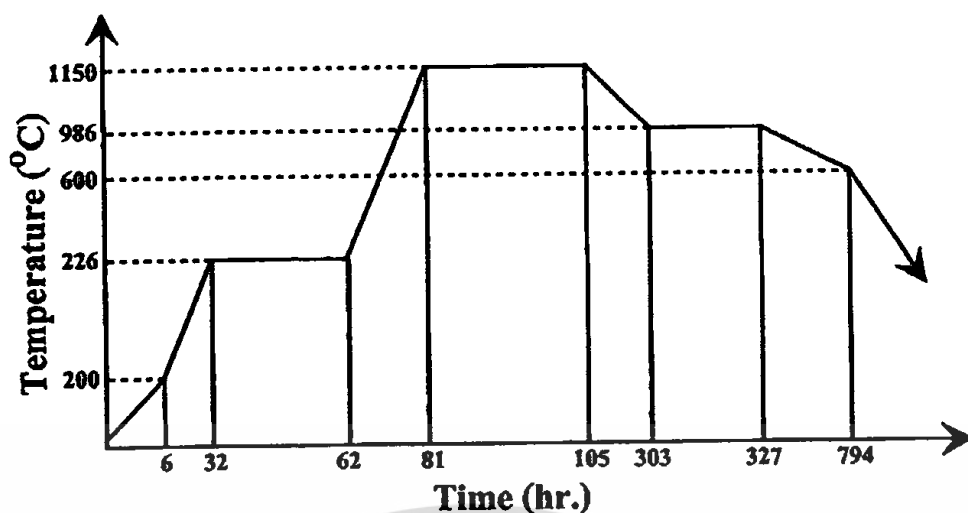


(ค)

ภาพที่ 3.2 แสดงระบบเตาที่ใช้ในการเตรียมผลึกของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2

- ก. แสดงเตาหลอม 2 โซนที่ใช้ในการเตรียมผลึกของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2
- ข. แสดงแผนภาพของเตาหลอม 2 โซนและหลอดแก้ววอท์ซ์ที่บรรจุสารตั้งต้น
- ค. แสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตาโซน A

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.3 แสดงขั้นตอนการตั้งโปรแกรมอุณหภูมิและการตั้งเวลาที่ใช้ในการเตรียมผลึกของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2

3.2.1. ขั้นตอนการเตรียม

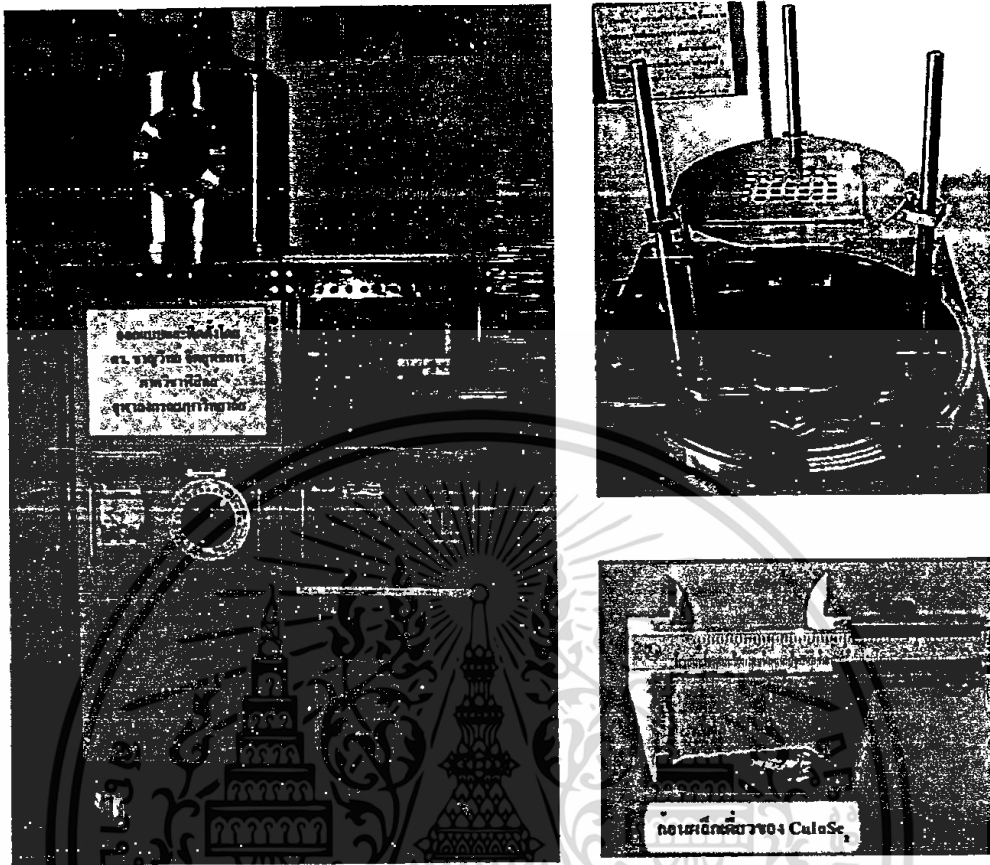
นำเอาหลอดแก้วควอทซ์สองชั้นที่บรรจุสารไว้ภายในเรียบร้อยแล้ว วางไว้ตรงตำแหน่งกึ่งกลางโซนที่ทำการเลือก คือ ตรงตำแหน่งประมาณที่ 22 เซนติเมตร จากปากทางเข้าเตา (ดูจากเครื่องหมายที่ทำไว้บนแท่งเซรามิกส์ที่ยาวประมาณ 90 เซนติเมตร ที่ใช้เลื่อนหลอดสารเข้าไปภายในเตา) ที่ตั้งเฉียง 5 องศา กับแนวราบ แล้วทำการอุดปลายท่อด้วยเซรามิกส์ไฟเบอร์เพื่อป้องกันไม่ให้อากาศภายนอกซึ่งเย็นกว่าไหลผ่านเข้าไปในเตา อันเป็นเหตุให้อุณหภูมิภายในเตาไม่คงที่ตามที่ตั้งไว้ จากนั้นนำเทอร์โมคัปเปิลที่ต่อเข้ากับเครื่องควบคุมอุณหภูมิเสียบไว้ตรงตำแหน่งกลางเตาที่บริเวณหลอดแก้วควอทซ์บรรจุสารวางอยู่ แล้วจึงทำการกดสวิทช์การทำงานของเครื่องควบคุมอุณหภูมิให้เริ่มการทำงาน โดยจะทำการเพิ่มอุณหภูมิให้กับเตาอย่างช้า ๆ ในอัตราที่เหมาะสม โดยตั้งอุณหภูมิให้เพิ่มขึ้นทุก ๆ 50 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง จนถึงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ก็จะทำการตั้งให้อุณหภูมิค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างอัตโนมัติในอัตราเท่ากับ 226 องศาเซลเซียสต่อวัน แล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 1 วัน เพื่อให้ปฏิกิริยาระหว่างธาตุ In กับ Se เกิดขึ้นอย่างช้า ๆ และเพื่อป้องกันหลอดระเบิดแตกอันเกิดเนื่องมาจากความดันไภายในหลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุสารต่าง ๆ สูงมากเกินไป ต่อจากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 50 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง จนถึง 1150 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นค่าอุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวสูงสุดของธาตุที่ใช้เตรียมประมาณ 100 องศาเซลเซียส และปล่อยให้ธาตุต่าง ๆ หลอมเหลวเป็นระยะเวลาหนึ่งโดยในการทดลองนี้ปล่อยทิ้งไว้ประมาณ 24 ชั่วโมง ในระหว่างนี้ ต้องหมุนหลอดบรรจุสารด้วยแท่งเซรามิกส์ยาวประมาณ 90 เซนติเมตร เชี่ยวหลอดคลึงไปมาเป็นระยะ ๆ ห่างกันประมาณทุก ๆ 6 ชั่วโมงเพื่อให้อะตอมของธาตุ Cu, In, Se ในหลอดแก้วควอทซ์หลอมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดียิ่งขึ้น อีกทั้งยังช่วยไม่ให้เกิดช่องว่างเล็ก ๆ (voids)

ภายในเนื้อสารด้วย เพราะขณะที่หมุนหลอดแก้วควอทซ์ไปธาตุต่าง ๆ ที่อยู่ในสภาวะหลอมเหลวภายในหลอดก็จะไหลลงตามไปด้วย การหมุนจะหมุนหลอดแก้วควอทซ์ไปในทิศทางเข็มนาฬิกา และตามเข็มนาฬิกาสลับกันไปมาเพื่อไม่ให้หลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุสารเลื่อนไปจากตำแหน่งเดิม เมื่อหลอมสารเป็นระยะเวลาหนึ่งแล้วจึงทำการลดอุณหภูมิตัวอย่างช้า ๆ โดยตั้งอุณหภูมิให้ลดลงในอัตรา 20 องศาเซลเซียสต่อวัน เพื่อจะทำให้อะตอมของธาตุ Cu, In และ Se ที่กำลังหลอมเหลวนี้นี้อยู่ ๆ เย็นลงช้า ๆ อย่างสม่ำเสมอ จนถึงอุณหภูมิ 986 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นจุดหลอมเหลวของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 แล้วจึงทำการทิ้งให้สารอยู่ที่ค่าอุณหภูมินี้เป็นระยะเวลา 1 วัน ค่อยจากนั้นจึงเริ่มลดอุณหภูมิด้วยอัตราเร็วประมาณ 20 องศาเซลเซียสต่อวันเช่นเดิม ขณะที่ทำการลดอุณหภูมินี้อะตอมต่าง ๆ ในผลึกจะเรียงตัวเป็นระเบียบอยู่ในตำแหน่งที่ถูกต้องมากขึ้น จนกระทั่งถึงสภาวะสมดุล ใช้เวลาทั้งหมดอีกประมาณ 20 วันอุณหภูมิของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้จะต่ำกว่า 600 องศาเซลเซียส อันเป็นค่าอุณหภูมิที่ผลึกมีลักษณะโครงสร้างแบบเตตระโกนัลซาลโคไฟไรท์แน่นอน (จากเฟสไดอะแกรมพบว่าที่ค่าอุณหภูมิต่ำกว่า 600 องศาเซลเซียส ผลึกสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 จะมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลซาลโคไฟไรท์แน่นอน) จึงทำการปิดสวิทช์เครื่องควบคุมอุณหภูมิเพื่อหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเตา ทิ้งไว้ประมาณ 1 วันจนอุณหภูมิภายในเตาเท่ากับอุณหภูมิห้องจึงนำเอาหลอดแก้วควอทซ์บรรจุสารออกมาจากเตา ดังนั้นเวลาทั้งหมดที่ใช้ในการเตรียมผลึกสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ประมาณ 33 วัน ดังแสดงในภาพที่ 3.3

3.3. ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซีไนด์ [14, 15, 23]

3.3.1. การเตรียมและการทำความสะอาดแผ่นกระจกสไลด์เพื่อเป็นฐานรองรับ

1. นำแผ่นกระจกสไลด์ขนาด 25×75 ตารางมิลลิเมตร ไปแช่น้ำที่ผสมน้ำยาล้างจานเป็นเวลา 24 ชม. เพื่อทำการล้างคราบไขมันและสิ่งสกปรก
2. ล้างแผ่นกระจกสไลด์ด้วยน้ำป้อนประจุ
3. นำแผ่นกระจกสไลด์ไปแช่ในอะซิโตนเป็นเวลา 10 นาที
4. นำแผ่นกระจกสไลด์ไปแช่ในเอทานอลเป็นเวลา 10 นาที
5. ล้างแผ่นกระจกสไลด์ด้วยน้ำป้อนประจุ 3 ครั้ง ๆ ละ 10 นาที
6. ทำการเป่าแห้งแผ่นกระจกสไลด์ด้วยเครื่องเป่าลมร้อนและทำการตัดเป็นแผ่นเล็ก ๆ ขนาด 9×9 ตารางมิลลิเมตร
7. ทำการล้างด้วยน้ำป้อนประจุเป็นเวลา 10 นาที โดยขั้นตอนในข้อ 2-7 จะนำปิกเกอร์ไปใส่ในเครื่องสั่นด้วยคลื่นอัตราโซนิก
8. ทำการเป่าแห้งด้วยเครื่องเป่าลมร้อน
9. นำแผ่นกระจกสไลด์ที่ได้จากในข้อ 8 นำไปอบแห้งที่ 95 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที



ภาพที่ 3.4 แสดงอุปกรณ์การเตรียมฟิล์มบาง โดยการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในสุญญากาศ โดยใช้สารตั้งต้นชนิดผลึกเดี่ยวของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2

3.3.2 การเตรียมสารตั้งต้นคอปเปอร์อินเดียมไดเซลิไนด์ที่เจือด้วยอะตอมของธาตุโซเดียม

1. นำก้อนผลึกเดี่ยวของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 นำมาชั่งให้ได้น้ำหนักประมาณ 0.5 กรัม
2. นำสารเจืออะตอมของธาตุ Na จากสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบของโซเดียมซัลไฟด์ ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) โซเดียมไทโอซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) และโซเดียมไทโอไซยาเนต (NaSCN) ไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อทำการระเหยน้ำที่มีอยู่ออกไปให้หมด
3. ทำการชั่งน้ำหนักสารเจือที่ทำการอบแห้งแล้วให้ได้อัตราส่วนโดยน้ำหนัก $\text{CuInSe}_2:\text{Na} = 1\text{wt} \%$
4. นำสารตั้งต้นที่เป็นก้อนผลึกเดี่ยวและสารเจือที่ทำการชั่งแล้ว มาใส่ในกรอบคานสาร แล้วทำการบดนานประมาณ 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารเจือและสารตั้งต้นผสมกันได้ทั่ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. นำสารตั้งต้นที่ได้จากข้อ 4 นำไปทำการอบอีกครั้งเพื่อไล่ความชื้นออกที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
6. หลังจากนั้นจึงนำเอาสารออกมาใส่ในเครื่องอัดเม็ดสาร แล้วทำการอัดเม็ดสารที่ความดันประมาณ 100 เมกะปาสกาล
7. นำเม็ดสารที่ได้ไปเก็บในภาชนะควบคุมความชื้นหรือนำไปทำการทดลองต่อไป

3.3.3 การเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไคไรต์ในค

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางโดยวิธีระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ โดยมีวิธีการดังนี้

1. ทำความสะอาดระบบระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในสุญญากาศโดยทำการขจัดสิ่งปนเปื้อนต่าง ๆ เช่น คราบไขมันและผงฝุ่น ด้วยอะซิโตนและเมทานอล
2. ทำการติดตั้งระบบต่าง ๆ ภายในระบบระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในสุญญากาศให้ครบถ้วน
3. ทำการชั่งสารตั้งต้นที่เป็นก้อนผลึกเดี่ยวของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 หรือเม็ดสารตั้งต้นของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ทำการเจือด้วยสารประกอบโซเดียม ให้ได้น้ำหนักประมาณ 0.2-0.3 กรัมและตัดให้พอดีกับขนาดของภาชนะระเหย แล้วนำมาบรรจุลงภาชนะระเหยที่เป็นโลหะทั้งสแตน
4. นำแผ่นกระจกสไลด์ที่ทำการเตรียมไว้แล้ว วางลงบนหน้าฉากซึ่งทำจากแผ่นอลูมิเนียมเจาะเป็นช่องตามแบบและขนาดที่ต้องการ หลังจากนั้นปิดห้องสุญญากาศ (chamber) ให้เรียบร้อย
5. ตรวจสอบระบบระเหยสารเคมีว่าวาล์วสุญญากาศออกและวาล์วปล่อยอากาศเข้าให้อยู่ในตำแหน่งที่ปิดเรียบร้อยแล้ว
6. ทำการเปิดปั๊มกลโรตารีจากนั้นเปิดวาล์วสุญญากาศออกจนได้ความดันประมาณ 3×10^{-3} มิลลิบาร์ แล้วจึงเปิดปั๊มเทอร์โบจนได้ความดันตามต้องการในการทดลองนี้ใช้ความดันช่วง $5 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-6}$ มิลลิบาร์
7. เริ่มทำการระเหยสารเคมีโดยมีแผ่นกระจกสไลด์เป็นฐานรองรับ โดยการเปิดสวิทช์เครื่องกำเนิดไฟฟ้า 10 โวลต์ 200 แอมแปร์ จากนั้นทำการปรับศักย์ไฟฟ้าของหม้อแปลงไฟฟ้า (variable transformer) อย่างช้าๆ จนกระทั่งได้ค่ากระแสอยู่ที่ประมาณ 100-130 แอมแปร์ แล้วแต่กรณี เมื่อมวลของเม็ดสารตั้งต้นเริ่มลดลงแล้วเริ่มทำการเปิดแผ่นกั้นการระเหย (shutter)
8. เมื่อได้ความหนาของฟิล์มตามที่ต้องการแล้ว ให้ปิดชุดเตอร์และทำการปิดแวนรีแอค

9. ให้ระบบทำงานต่อไปอีกประมาณ 45 นาที เพื่อให้อุณหภูมิของห้องสุญญากาศลดลง แล้วปิดปั๊มเทอร์โบ จากนั้นให้ระบบทำงานต่อไปอีกประมาณ 1 ชั่วโมง แล้วปิดวาล์วสุญญากาศและปั๊มกลโรตารี
10. รอจนอุณหภูมิภายในห้องสุญญากาศมีอุณหภูมิเท่ากับภายนอก จึงค่อยทำการเปิดวาล์วปล่อยอากาศเข้าภายในห้องสุญญากาศอย่างช้า ๆ โดยใช้เวลาประมาณ 15 นาที
11. นำแผ่นกระจกที่เคลือบฟิล์มบางแล้วออกมาจากห้องสุญญากาศ นำไปตรวจสอบสภาพผิวหน้าของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์ หลังจากนั้นจึงนำไปเก็บในภาชนะควบคุมความชื้น (desiccator)

3.3.4 กระบวนการซีลีไนเซชัน (selenization) [12-15, 23]

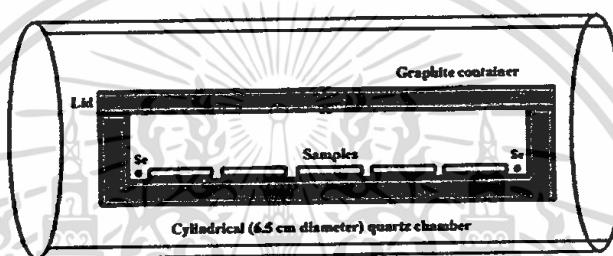
ฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศจะมีโครงสร้างผลึกไม่สมบูรณ์ดังผลจากการตรวจสอบด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จึงจำเป็นต้องปรับปรุงโครงสร้างของฟิล์มบางด้วยวิธีการซีลีไนเซชันโดยการแอนนیلฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ในกล่องแกรไฟต์ภายใต้บรรยากาศของธาตุซีลีเนียมที่มากเกินไป

โดยมีวิธีการทำดังนี้

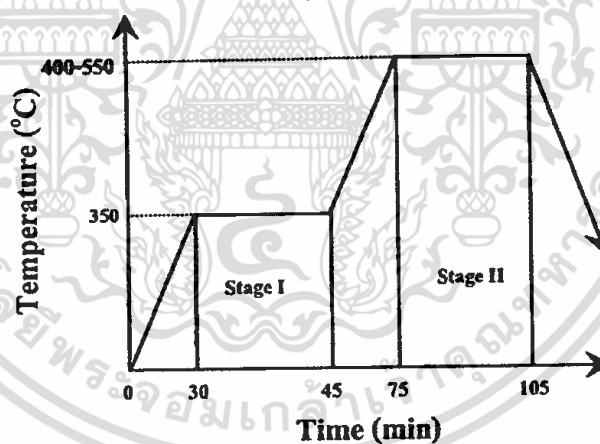
1. นำแผ่นกระจกที่เคลือบฟิล์มแล้วมาทำการแบ่งกลุ่มๆละประมาณ 5-6 ชิ้น แล้วนำไปใส่ในกล่องแกรไฟต์ โดยมีเม็ดของธาตุซีลีเนียมบรรจุอยู่ประมาณ 1-2 เม็ด (ซีลีเนียมมีน้ำหนัก ≈ 0.06 กรัม ต่อ 1 เม็ด)
2. นำกล่องแกรไฟต์ไปใส่ในท่อแก้วควอทซ์ที่อยู่ในเตาแอนนิล แล้วทำการปิดท่อแก้วควอทซ์



(ก)



(ข)



(ค)

ภาพที่ 3.5 แสดงระบบเตาที่ใช้ในกระบวนการซีลีโนเซชัน

- ก. แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการซีลีโนเซชันในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน
- ข. แสดงแผนภาพของกล่องแกรไฟต์ที่ใช้ในกระบวนการซีลีโนเซชัน
- ค. แสดงขั้นตอนการตั้งโปรแกรมอุณหภูมิเตาและการตั้งเวลาที่ใช้ในกระบวนการซีลีโนเซชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ทำการอีแวก-รีฟิล (evac-refill) โดยการดูดอากาศภายในท่อแก้วควอทซ์ออกแล้วเติมแก๊สอาร์กอนเข้าไปจนกระทั่งมีความดันเกือบเท่ากับความดันบรรยากาศแล้วทำการดูดเอาแก๊สอาร์กอนออกจากท่อแก้วควอทซ์ ทำซ้ำกันอีก 3 ครั้ง เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีแก๊สออกซิเจนหลงเหลืออยู่
4. ทำการแอนนิตเป็น 2 ช่วงอุณหภูมิ คือที่ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที เพื่อที่จะทำให้เม็ดธาตุซีลีเนียมระเหยหมด และในช่วงอุณหภูมิของการซีลีไนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
5. ปิดเครื่องควบคุมอุณหภูมิ แล้วรอนจนถึงอุณหภูมิห้อง เพื่อป้องกันอันตรายจากไอของอะตอมของธาตุซีลีเนียม แล้วจึงนำฟิล์มบางที่เตรียมได้จากกระบวนการซีลีไนเซชันออกมาและนำไปเก็บไว้ในภาชนะควบคุมความชื้น

3.4 การศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์พื้นฐานของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียม

ไดซีดีไนต์ [14-15]

3.4.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาค

นำฟิล์มบางที่เตรียมได้ทั้งหมดไปศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จากเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ Bruker รุ่น D8 Advance ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ 1.5418 อังสตรอม โดยใช้กระแส 40 มิลลิแอมป์ และความต่างศักย์ 40 กิโลโวลต์

3.4.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาค

นำฟิล์มบางที่เตรียมได้ทั้งหมดไปศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) ของ JEOL รุ่น JSM-6400

3.4.3 การศึกษาสมบัติทางแสง

นำฟิล์มบางที่เตรียมได้ทั้งหมดไปศึกษาคุณสมบัติทางแสง ด้วยการวัดค่าการส่งผ่านแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล-เนียร์อินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS-NIR spectrophotometer) ของ Shimadzu รุ่น 3101PC โดยใช้ความยาวคลื่น 300 ถึง 2500 นาโนเมตร

3.4.4 การศึกษาพารามิเตอร์ทางแสงต่างๆโดยการจำลองแบบ

3.4.4.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการจำลองแบบ

- คอมพิวเตอร์ PC
- คู่มือการใช้งานโปรแกรมPuma
- คู่มือการรันโปรแกรมบนLinux

3.5 ขั้นตอนการ simulation ของข้อมูลของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}$ [15]

3.5.1 วิธีการใช้ PUMA

1. เปิด excel ข้อมูลนำเข้าข้อมูลจากภายนอกนำเข้าข้อมูล (เลือกไฟล์ที่จะ simulation)
2. เอาค่า $\%T \div 100$
3. copy ค่า λ กับ $(\%T \div 100)$ ไปวางใน excel หน้าใหม่
4. copy ข้อมูลจาก excel ไปวางใน notepad
5. ลบข้อความออกให้เหลือเฉพาะค่าของ λ และ $(\%T \div 100)$
6. นับจำนวนข้อมูลตั้งแต่ค่าเริ่มต้นจนถึงค่าสุดท้ายแล้วพิมพ์ไว้บนสุดของหน้ากระดาษ (ต้องพิมพ์เป็นตัวเลข 4 หลัก)
7. คลิก แฟ้ม $\longrightarrow$ save as / drives c / puma / บันทึกเป็นนามสกุล -dat.inf แล้วปิดโปรแกรม
8. เปิด command prompt
9. พิมพ์


```
cd\
cd puma
puma ชื่อไฟล์ที่บันทึกไว้ 4 10 T 100 0800 2000 0010 0200 10 0800
2000 100 3000 1e+100 0 3 5 1 3 5 1 0.10 0.10 0.05
```

 (พิมพ์ทั้งหมดเสร็จแล้วกด Enter)

note :

4 : จำนวนชั้น (มี 4 ชั้น คือ อากาศชั้นแรก + ฟิล์ม + กระจกสไลด์ + อากาศชั้นสุดท้าย)

10 : ฐานรอง (กระจกเบอร์ 7059)

T : ชนิดของข้อมูล (เป็นการส่งผ่าน)

100 : nobs (เป็นค่าที่ยอมรับ)

0800 : ความยาวคลื่นของจุดเริ่มต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2000 : ความยาวคลื่นของจุดสุดท้าย (note : ความยาวคลื่นที่น้อยที่สุดคือ 1 และความยาวคลื่นที่มากที่สุดคือ 5000)

0010 : ความหนาต่ำสุด

0200 : ความหนาสูงสุด

10 : วัดความหนาไปกี่ครั้งละ 10

0800 : infle ต่ำสุด

2000 : infle สูงสุด

100 : วัด infle ไปกี่ครั้งละ 100

3000 : maxit

1e+100 : quad

0 : init หมายถึงค่าตอนแรกที่คาดคะเนไว้

3 : noini , 5 : nofin , 1 : nostep , 3 : nfini , 5 : nffin , 1 : nfstep

10. จะได้ output ที่แสดงอยู่ในไฟล์ (ชื่อที่เราบันทึกครั้งแรก)-inf.txt → เปิดไฟล์นี้ขึ้นมา

11. เปิด command prompt

12. พิมพ์ puma ชื่อไฟล์ที่บันทึก 4 10 T 100 0800 2000 0050 0150 01 0800
0800 100 5000 6.429645e-03 9

note :

- จากไฟล์จะได้ความหนาครั้งใหม่เป็น 100 แล้วนำมา +/- 50 จะได้คั้งข้อมูลข้างต้น
- ลด step การวัดความหนาลงให้เหลือครั้งละ 1
- ค่า infle ต่ำสุด = infle สูงสุด = 800 (ดูได้จาก λ ของไฟล์ (?) -inf.txt)
- เพิ่มจำนวนการทำซ้ำจาก 3000 เป็น 5000
- ค่า quad จาก “previous quadratic error” = 6.429645e-03 (อยู่ล่างสุดของไฟล์)
- กำหนดค่า init = ?

13. เมื่อโปรแกรมรันเสร็จข้อมูลทั้งหมดก็จะไปแทนที่ในไฟล์เดิม (เมื่อจะเริ่มรันโปรแกรมต้องปิดไฟล์ (?) -inf.txt ก่อน)

14. เปิดไฟล์ (?) -inf.txt และเปิด command prompt

15. พิมพ์ puma ชื่อไฟล์ที่บันทึก 4 10 T 100 0800 2000 0097 0097 01 0800
0800 100 50000 2.656153e-04 9

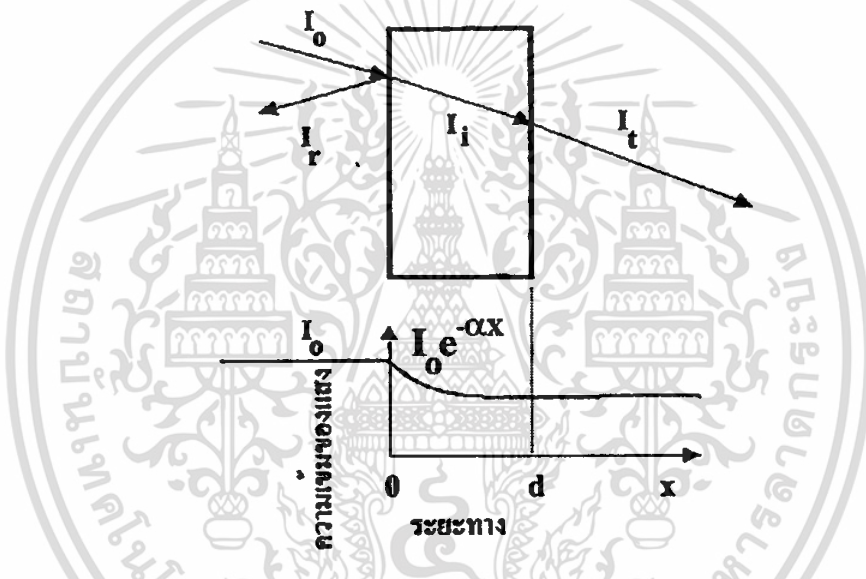
note :

- จากไฟล์ได้ความหนาครั้งใหม่เป็น 97 นาโนเมตร เราจะกำหนด ความหนาต่ำสุด = ความหนาสูงสุด = 97
- ค่า infile ต่ำสุด = infile สูงสุด = 800
- เพิ่มจำนวนการทำซ้ำจาก 5000 เป็น 50000
- ค่า quad จาก “previous quadratic error” = $2.656153e-04$ (อยู่ต่ำสุดของไฟล์)

16. รันโปรแกรมตามปกติ เมื่อโปรแกรมรันเสร็จสิ้นก็จะไปแทนที่ไฟล์เดิม

3.6 วิธีการวัดสมบัติเชิงแสงของฟิล์มบางจากการวัดสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง [14-15, 23]

3.6.1 วิธีการหาช่องว่างแถบพลังงาน



ภาพที่ 3.6 แสดงภาพจำลองเมื่อแสงตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบาง

เมื่อ	I_0	คือ	ความเข้มแสงตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบาง
	I_r	คือ	ความเข้มแสงสะท้อนจากฟิล์มบาง
	I_t	คือ	ความเข้มแสงส่งผ่านออกมาจากฟิล์มบาง
	I_i	คือ	ความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบาง
	R	คือ	สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง (reflectivity)
	T	คือ	สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง (transmittance)
	α	คือ	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient)
	d	คือ	ระยะทางที่แสงเดินทางในแผ่นฟิล์มบาง

สัมประสิทธิ์การสะท้อนของแสงมีค่าเท่ากับ

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad (3.1)$$

หรือ

$$I_r = RI_0 \quad (3.2)$$

เพราะฉะนั้น ความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบางมีค่า

$$I_i = I_0 - I_r = I_0 - RI_0 = (1 - R)I_0 \quad (3.3)$$

เมื่อแสงนี้เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบางจะถูกดูดกลืนทำให้ความเข้มแสงภายในแผ่นฟิล์มบางลดลงแบบเอกซ์โพเนนเชียลตามระยะทาง ดังนั้นความเข้มแสงที่ส่งผ่านฟิล์มบางมีค่าดังสมการ

$$I_t = I_i e^{-\alpha d} = (1 - R)I_0 e^{-\alpha d} \quad (3.4)$$

ถ้าไม่มีการสะท้อนแสงที่ผิวด้านหลังสัมประสิทธิ์การส่งผ่านของแสงจะมีค่าเท่ากับ

$$T = \frac{I_t}{I_0} = (1 - R) e^{-\alpha d} \quad (3.5)$$

$$T = e^{-\alpha d} \quad (3.6)$$

ดังนั้น

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T \quad (3.7)$$

ที่กล่าวมา เป็นการคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงจากสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง โดยไม่คิดถึงการสะท้อนของแสงสำหรับกรณีการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง เนื่องจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนแสดงเป็นกราฟความถี่ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับค่าช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งมีลักษณะเป็นพาราโบลาช่องว่างแถบพลังงานของแผ่นฟิล์มบางประมาณได้ โดยการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ซึ่งจะถูกดูดกลืนเมื่อแสงที่ตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบางมีค่าพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าของแถบพลังงานต้องห้ามที่ขอบของการดูดกลืนค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนจะมีค่าเป็น

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3.8)$$

เมื่อ A คือ ค่าคงที่ และสมการที่ (3.8) ใช้กับสารที่มีสถานะพลังงานแบบตรง

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (3.9)$$

เมื่อ B คือ ค่าคงที่ และสมการที่ (3.9) ใช้กับสารที่มีสถานะพลังงานแบบเฉียง

3.6.2 วิธีการหาค่าดัชนีหักเหและค่าคงที่ไดอิเล็กตริกทางแสง

จาก

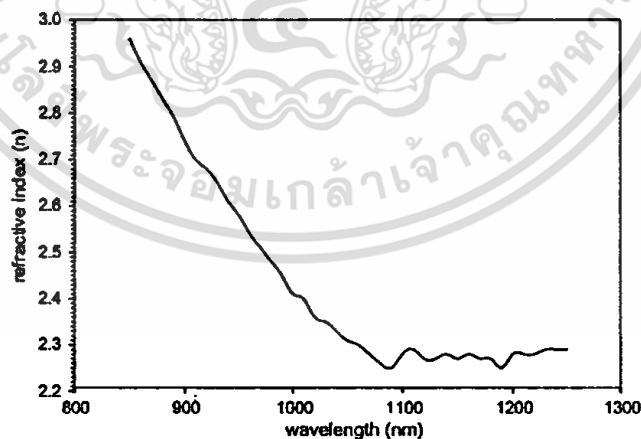
$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.10)$$

ที่ T คือค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง, α คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง, ค่า d คือ ความหนาของฟิล์มบางและ R คือ สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงซึ่งสัมพันธ์กับค่าดัชนีหักเหเชิงซ้อน n^* ดังนี้คือ

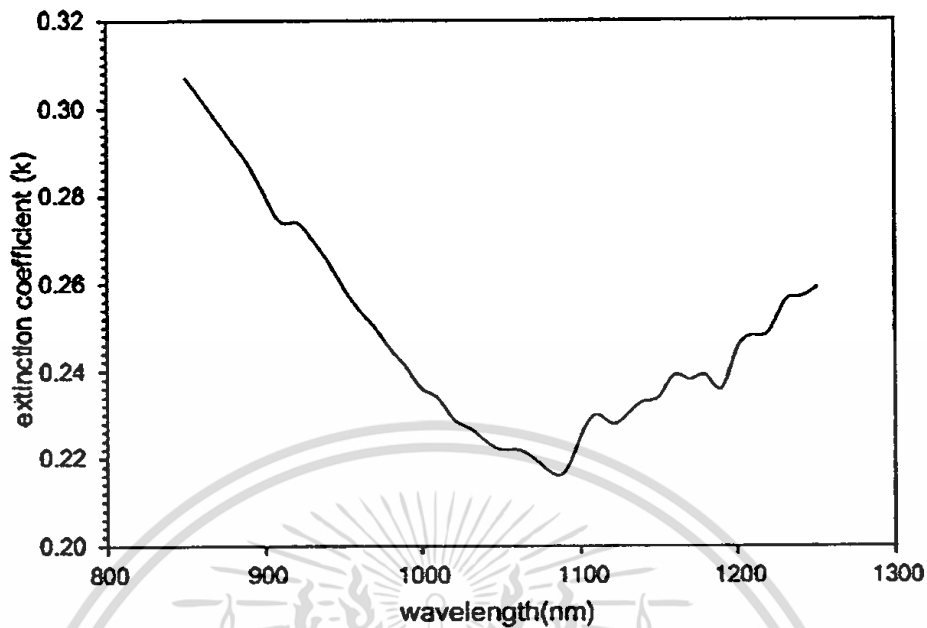
$$R = (n-1)^2 + k^2 / (n+1)^2 + k^2 \quad (3.11)$$

เมื่อ n และ k คือจำนวนจริงและจำนวนจินตภาพของค่าดัชนีหักเหเชิงซ้อนตามลำดับ

ภาพที่ 3.7(ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) กับความยาวคลื่นแสง (λ) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe₂ และภาพที่ 3.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ความสูญเสียทางแสง (k) กับค่าความยาวคลื่นของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe₂



ภาพที่ 3.7 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) กับความยาวคลื่น(λ)



ภาพที่ 3.8 แสดงกราฟความสัมพัทธ์ค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียทางแสง (k) กับค่าความยาวคลื่น (λ)

เมื่อได้ค่าดัชนีหักเห (n) มาแล้วสามารถที่จะหาค่า E_0 , E_d และ M_{-1} , M_{-3} โดยการเขียนกราฟระหว่าง $(n^2-1)^{-1}$ กับ $(\ln)^2$ และจะได้ค่า E_0E_d จากสมการ

$$\text{slope} = \frac{1}{E_0E_d} \quad (3.12)$$

และ จุดตัดแกน y

$$y = \frac{E_0}{E_d} \quad (3.13)$$

และจะได้ค่า M_{-1} , M_{-3} จากสมการ

$$E_0^2 = \frac{M_{-1}}{M_{-3}} \quad (3.14)$$

$$E_d^2 = \frac{M_{-1}^3}{M_{-3}} \quad (3.15)$$

เมื่อได้ค่าค่าดัชนีหักเห (n) และ ค่าสัมประสิทธิ์ความสูญเสียทางแสง (k) มาแล้วสามารถที่จะหาค่าจริงของค่าไดอิเล็กตริก (ϵ_1) และค่าจินตภาพของค่าไดอิเล็กตริก (ϵ_2) โดยหามาจากการคำนวณจากสมการ

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3.16)$$

และ

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (3.17)$$

ผลที่ได้ออกมาจะสามารถเขียนกราฟระหว่างค่าจินตภาพของไดอิเล็กตริก (ε_2) กับค่าความยาวคลื่น (λ) ได้

เมื่อได้ค่า ε_1 และ ε_2 มาแล้วสามารถที่จะหาค่าจริงของสภาพนำไฟฟ้าเชิงแสง (σ_1) และค่าจินตภาพของสภาพนำไฟฟ้าเชิงแสง (σ_2) โดยหาจากการคำนวณจากสมการ

$$\sigma_1 = \omega \varepsilon_2 \varepsilon_0 \quad (3.18)$$

ซึ่งผลที่ได้จะสามารถเขียนกราฟระหว่างค่าจริงของสภาพนำไฟฟ้าเชิงแสง (σ_1) กับค่าความยาวคลื่น (λ) และ

$$\sigma_2 = -\omega(\varepsilon_1 - 1)\varepsilon_0 \quad (3.19)$$

ผลที่ได้ออกมาจะสามารถเขียนกราฟระหว่างค่าจินตภาพของสภาพนำไฟฟ้าเชิงแสง (σ_2) กับค่าความยาวคลื่น (λ)



บทที่ 4

ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

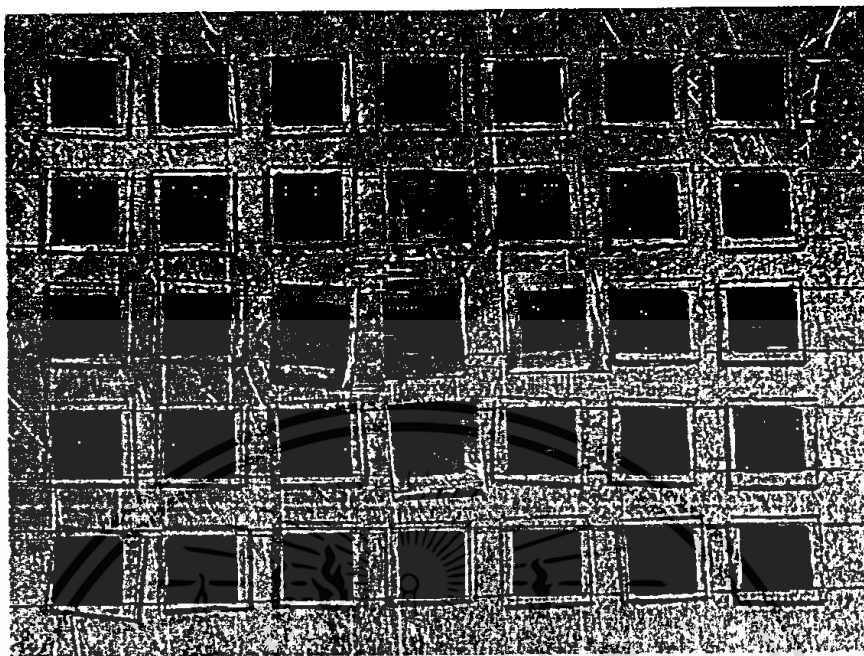
ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิของการทำซีลีในเซชันที่มีต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เป็นชั้นดูดกลืนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ ที่เตรียมได้จากระบวนการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศโดยไม่ให้อุณหภูมิแก่แผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์

และเนื่องจากมีงานวิจัยในต่างประเทศมากมายได้ทำการศึกษาและค้นพบว่าปัจจัยหนึ่งที่ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์มีประสิทธิภาพสูง ส่วนหนึ่งมีผลจากอะตอมของธาตุ Na โดยพบว่าอะตอมของธาตุ โซเดียมแพร่ออกมาจากแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์[42] ในการทดลองนี้ก็ได้ทำการศึกษาผลของอะตอมของธาตุ โซเดียมต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่อุณหภูมิของการซีลีในเซชันต่าง ๆ โดยทำการเจืออะตอมของธาตุโซเดียมเข้าไปในสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 เมื่ออะตอมของธาตุโซเดียมที่ทำการเจือเข้าไปนั้น ได้มาจากสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบของ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

เนื้อหาในบทที่ 4 นี้แบ่งออกเป็น 5 ส่วนหลัก ๆ คือ ส่วนแรกเป็นการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ไม่ได้ทำการเจือด้วยอะตอมของธาตุโซเดียมและทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส ส่วนที่สองเป็นการศึกษาผลของอะตอมของธาตุโซเดียมที่ได้จากการเจือสารประกอบ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ และส่วนสุดท้ายเป็นการวิเคราะห์ผลของอะตอมของธาตุโซเดียมต่อฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2

4.1 ลักษณะของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชัน

ฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทั้งที่ไม่มีการเจือและมีการเจือด้วยด้วยสารประกอบของ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ที่เตรียมอยู่บนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ ด้วยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศโดยไม่ให้อุณหภูมิแก่แผ่นฐานรองรับ จะพบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นสีดำแวววาว มีความเรียบสม่ำเสมอ เกาะติดบนแผ่นฐานรองรับได้ดีไม่หลุดร่อนง่าย ลักษณะของฟิล์มบางที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้ แสดงดังในภาพที่ 4.1

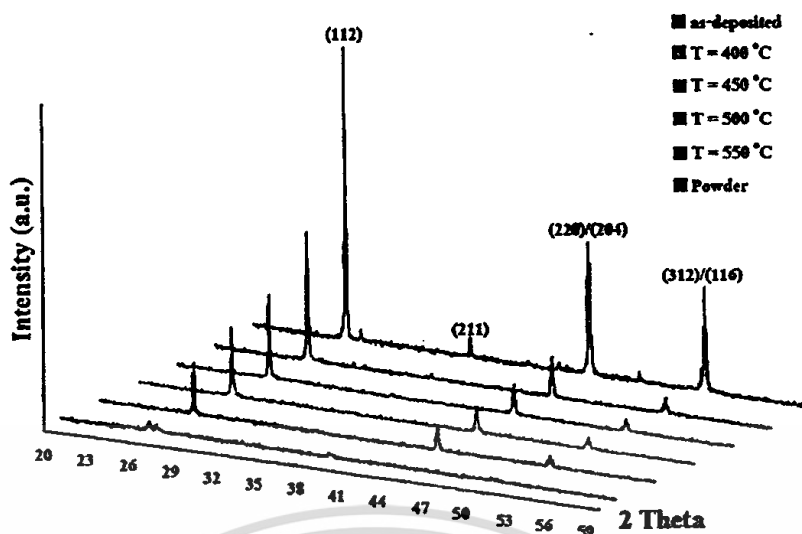


ภาพที่ 4.1 แสดงฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชัน

4.2 การศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์พื้นฐานของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2

4.2.1 ผลการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

การศึกษการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นวิธีการที่ใช้ในตรวจสอบ โครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 พบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีโครงสร้างของ โครงผลึกเป็นแบบใด นอกจากนั้นยังสามารถบอกถึงคุณภาพความเป็นผลึกของฟิล์มบางได้



ภาพที่ 4.2 แสดงพิกัดความเข้มของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและเมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

จากภาพที่ 4.2 เป็นการศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ไม่มีการเจือด้วยอะตอมของธาตุของ โซเดียม ด้วยเทคนิควิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบซาลโคไฟไรท์ โดยจะปรากฏระนาบการเลี้ยวเบน (112) ที่มุม $2\theta \approx 26$ องศา (220)/(204) ที่มุม $2\theta \approx 44$ องศา และ (312)/(116) ที่มุม $2\theta \approx 52$ องศา เมื่อนำระนาบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางมาเปรียบเทียบกับของผลึก พบว่าระนาบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เตรียมได้มีระนาบที่ตรงกัน เป็นการบ่งบอกว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางมีลักษณะใกล้เคียงกับของผลึกสมบูรณ์และพบว่าพิกัดของระนาบการเลี้ยวเบน (112) จะปรากฏเด่นชัดที่สุดและเมื่ออุณหภูมิของการซีลีในเซชันเพิ่มขึ้นพบว่าความสูงของพิกัดของระนาบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะเพิ่มขึ้นด้วย สิ่งนี้จะเป็นการบ่งชี้ว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางมีคุณภาพดีขึ้นและสามารถบ่งบอกได้ว่าขนาดของเกรนมีขนาดที่โตขึ้นและมีการจัดเรียงระนาบผลึก (preferential orientation) ที่สูงขึ้นด้วย ในงานวิจัยนี้พบว่าความสูงพิกัดของระนาบการเลี้ยวเบน (112) มีความเข้มสูงที่สุด ที่อุณหภูมิของการซีลีในเซชันที่ 550 องศาเซลเซียสและค่าความสูงของพิกัดของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงดังภาพที่ 4.2

จากข้อมูลที่ได้จากการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถนำไปคำนวณหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกได้ จากตารางที่ 4.1 เป็นผลของการคำนวณหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เตรียมลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ พบว่าค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกที่คำนวณได้มีค่า

$a \approx 5.784\text{-}5.788$ อังสตรอม และ $c \approx 11.576\text{-}11.619$ อังสตรอม จะเห็นได้ว่าค่าที่ได้มีขนาดใกล้เคียงกับของผลึกเดี่ยว [43-44] และมีอัตราส่วนของค่าคงที่โครงผลึก $c/a \approx 2.002\text{-}2.009$

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าคงที่ของโครงผลึกของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

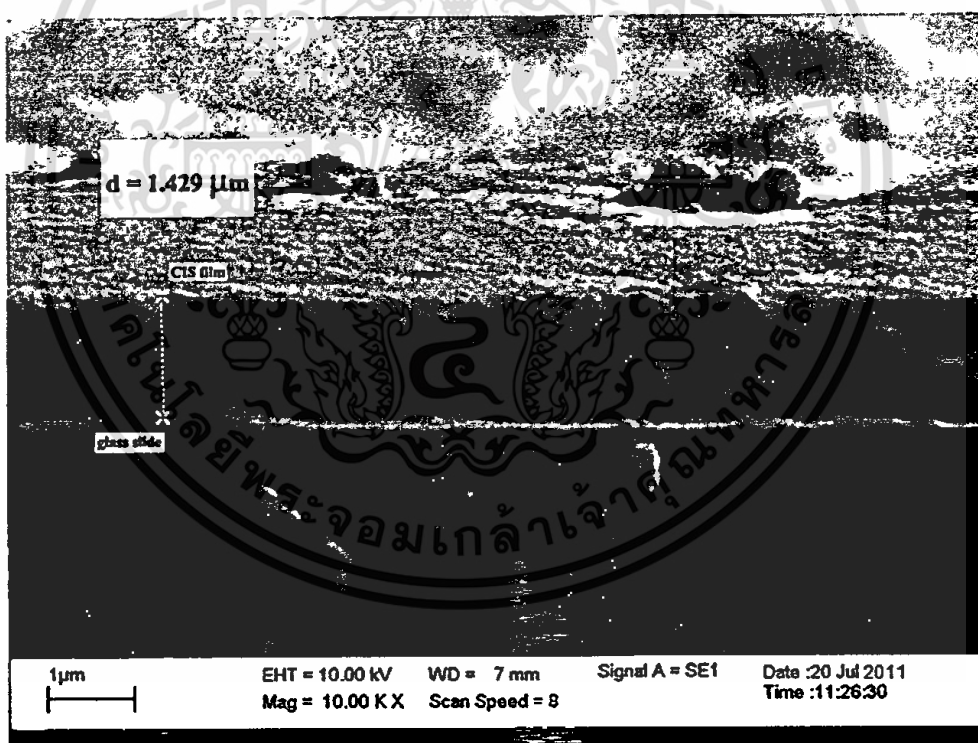
Selenization Temperature (°C)	Lattice Constant (Å)		c/a	Grain Size from XRD (nm.)
	a	c		
400	5.784	11.576	2.002	126
450	5.788	11.604	2.005	131
500	5.784	11.576	2.002	134
550	5.784	11.619	2.009	135

ขนาดของเกรนของฟิล์มบางที่เตรียมด้วยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ โดยไม่ให้อุณหภูมิแก่แผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์และทำการซีลในเซชันในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนและซีลีเนียม ที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ของเชอร์เรอร์ (Scherrer's formula) โดยใช้ข้อมูลของระนาบการเลี้ยวเบน (112) โดยผลที่ได้จากการคำนวณจะแสดงดังตารางที่ 4.1 และภาพที่ 4.2 โดยขนาดของเกรนจะมีค่าอยู่ระหว่าง 126-135 นาโนเมตร ขนาดของเกรนของฟิล์มบางที่ทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสจะมีค่าประมาณ 126 นาโนเมตร และจะพบว่าเมื่ออุณหภูมิของการซีลในเซชันเพิ่มขึ้นขนาดของเกรนของฟิล์มบางจะมีขนาดเพิ่มขึ้นด้วย โดยจะมีค่าขนาดของเกรนของฟิล์มบางสูงสุดเท่ากับ 135 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิการซีลในเซชันเท่ากับ 550 องศาเซลเซียส

4.2.2 ผลการทดลองที่ได้จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีไนเซชันและเมื่อทำการซีลีไนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

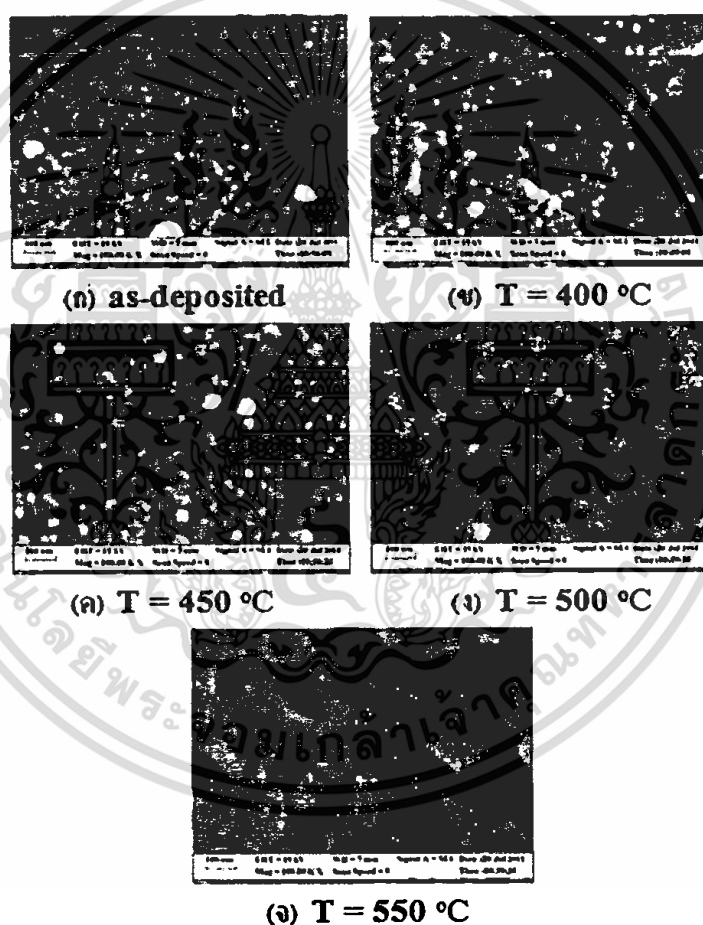
การศึกษาโครงสร้างเชิงมหภาคของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นการศึกษาถึงลักษณะของสภาพพื้นผิวหน้าของฟิล์มบางและจากภาพถ่าย SEM ยังสามารถบอกถึงขนาดของเกรนของฟิล์มบางได้

จากภาพที่ 4.3 แสดงภาพถ่าย SEM ภาคตัดขวางของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ยังไม่ได้ทำการซีลีไนเซชัน พบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีความหนาประมาณ 1.429 ไมโครเมตร และจากรูปจะสังเกตเห็นได้ว่าฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 มีความหนาสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่น



ภาพที่ 4.3 แสดงภาพถ่าย SEM ภาคตัดขวางของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีไนเซชัน

ภาพถ่าย SEM ผิวหน้าของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมโดยการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศโดยไม่ให้อุณหภูมิแก่แผ่นฐานรอง ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์แสดงดังภาพที่ 4.4 จากภาพถ่าย SEM พบว่าขนาดของเกรนจะมีขนาดที่โตขึ้นเมื่อทำการการจึลในเซชันที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยจากภาพถ่าย SEM ขนาดของเกรนของฟิล์มบางที่เตรียมลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์และเมื่อทำการจึลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส มีขนาดประมาณ 50-130 นาโนเมตร ขนาดของเกรนจะมีขนาดใหญ่ที่สุดที่อุณหภูมิของการจึลในเซชันที่ 550 องศาเซลเซียส โดยมีค่าประมาณ 130 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.2

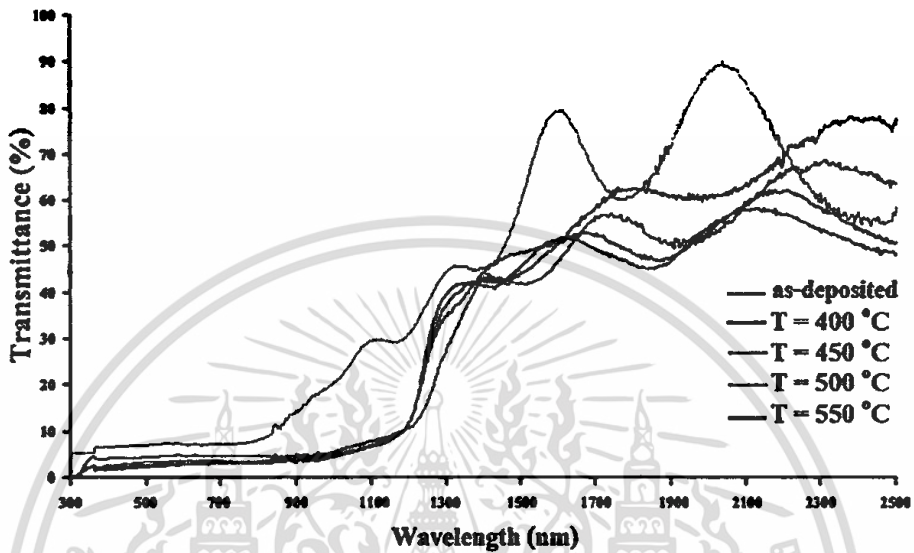


ภาพที่ 4.4 แสดงภาพถ่าย SEM ของผิวหน้าฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ เมื่อยังไม่ได้ทำการจึลในเซชันและเมื่อทำการจึลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดของเกรนที่หาได้จากภาพถ่าย SEM ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีไนเซชันและเมื่อทำการซีลีไนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

Selenization Temperature (°C)	Grain Size from SEM (nm.)
	CuInSe_2 / slide glass
as-deposited	50
400	60
450	70
500	90
550	120

4.2.3 ผลการศึกษาการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีไนเซชันและเมื่อทำการซีลีไนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที



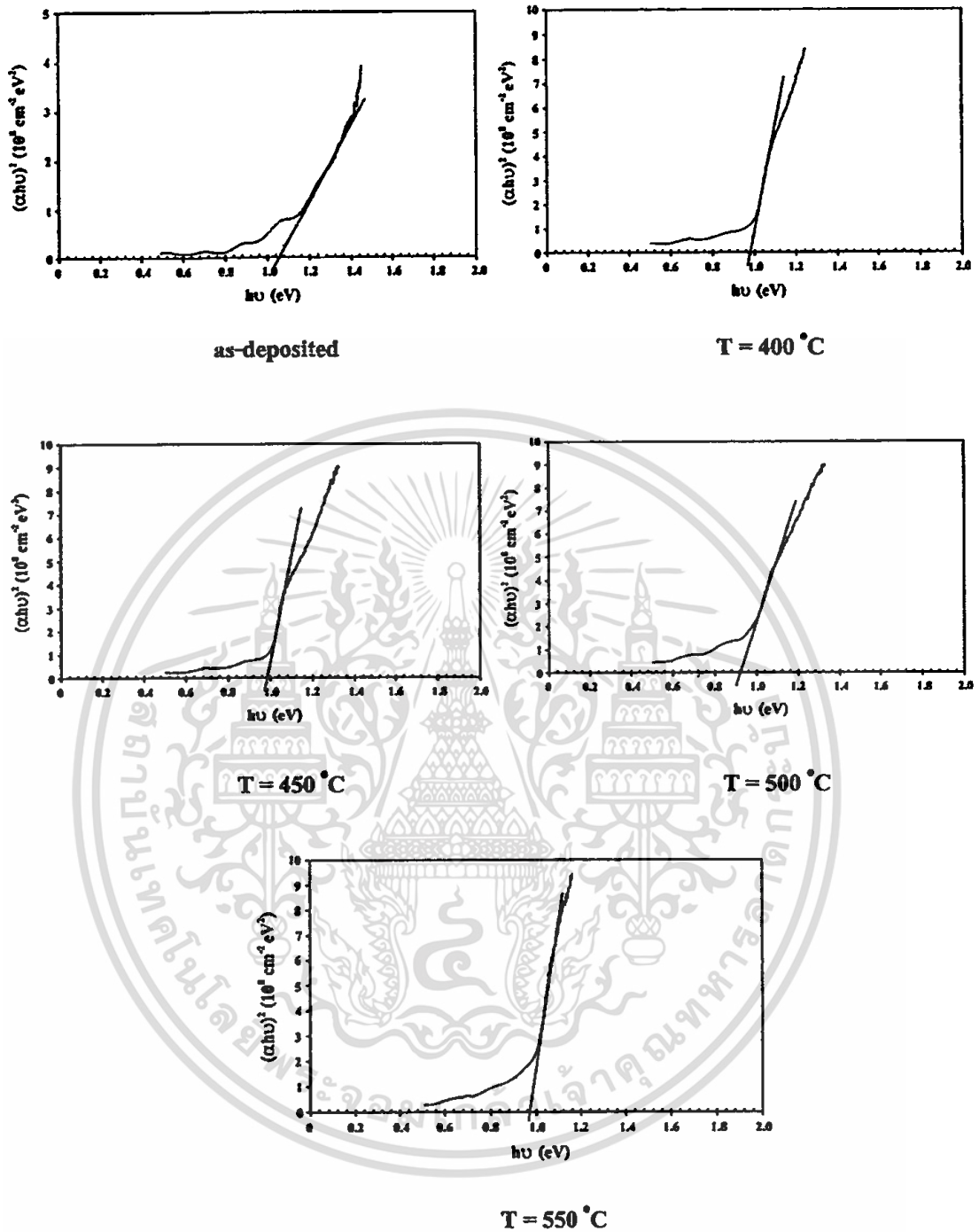
ภาพที่ 4.5 แสดงสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีไนเซชันและเมื่อทำการซีลีไนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

ในภาพที่ 4.5 แสดงสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ทำการเตรียมลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ พบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีการส่งผ่านแสงอยู่ในย่านความยาวคลื่นใกล้แสงอินฟราเรดและมีการส่งผ่านแสงประมาณ 40-50 เปอร์เซ็นต์ จากภาพที่ 4.5 ยังเกิดได้ว่าฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ยังไม่ได้ทำการซีลีไนเซชันจะมีขอบการดูดกลืนแสงอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 800 นาโนเมตร และเมื่ออุณหภูมิของการซีลีไนเซชันเพิ่มขึ้นขอบการดูดกลืนจะเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่สูงขึ้นโดยมีค่าประมาณ 1150 นาโนเมตร และข้อมูลที่ได้จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงยังสามารถนำไปคำนวณหาขนาดค่าช่องว่างแถบพลังงาน ความหนาและค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.3 โดยการหาขนาดค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบางจะนำข้อมูลที่ได้นามาวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงยกกำลังสอง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน $(h\nu)$

แล้วทำการลากเส้นตรงหาค่าคาดหมาย (extraporation) ของกราฟในส่วนที่เป็นเชิงเส้นไปตัดกับแกนพลังงานโฟตอน จุดที่ตัดแกน คือ ค่าช่องว่างแถบพลังงาน จะแสดงดังภาพที่ 4.6 มีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ระหว่าง 0.92-1.07 อิเล็กตรอนโวลต์พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับที่เคยมีรายงานไว้แล้ว [45] ส่วนความหนาของฟิล์มบางที่ได้จากการจำลองแบบ โดยใช้โปรแกรมpumaจะมีค่าดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน ความหนาของฟิล์มบางที่หาได้จากกราฟสเปกตรัมการส่งผ่านแสง ขนาดของเกรนจากภาพถ่าย SEM และค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe₂ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีไนเซชันและเมื่อทำการซีลีไนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

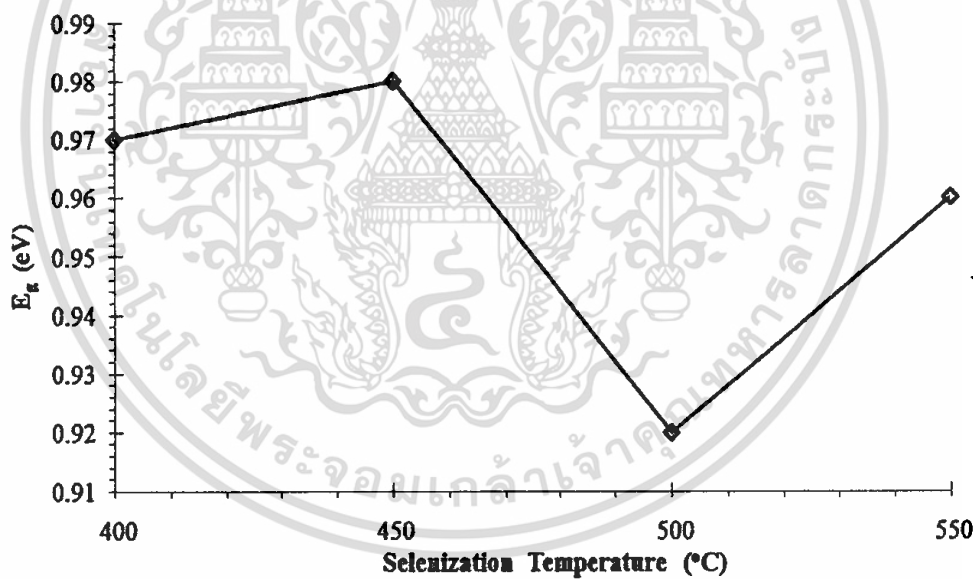
Selenization Temperature (°C)	Energy Gap (eV)	Thickness (μm) (from T(%))
as-deposited	1.07	1.39
400	0.97	1.44
450	0.98	1.47
500	0.92	1.25
550	0.96	1.24



ภาพที่ 4.6 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและเมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

Selenization Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	E_g (eV)
as-deposited	1.07
400	0.97
450	0.98
500	0.92
550	0.96



ภาพที่ 4.7 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

4.2.4 การหาค่าพารามิเตอร์ทางแสงจากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการฉีลในเซชันและเมื่อทำการฉีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ทำการเตรียมลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ และข้อมูลที่ได้จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงยังสามารถนำไปคำนวณหาขนาดค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ได้ จากการคำนวณหาค่าพารามิเตอร์จากสมการของคอซี (Cauchy) ดังนี้

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} \quad (4.1)$$

เมื่อ a และ b คือค่าคงที่ ดังแสดงในตารางที่ 4.6

จากทฤษฎีของเวมเพิล-โคโคเมนนิโคที่ใช้แบบจำลองออสซิลเลเตอร์เดี่ยว (single oscillator model) อธิบายถึงค่าคงที่โคอีเล็คทริกที่ขึ้นกับความถี่เพื่อคำนวณหาค่าพลังงาน E_d และ E_0 จากแบบจำลองออสซิลเลเตอร์จะได้ว่า

$$\left(n^2 - 1\right)^{-1} = \frac{E_0^2 - (hv)^2}{E_0 E_d} \quad (4.2)$$

เมื่อ E_0 คือ พลังงานออสซิลเลเตอร์

E_d คือ พลังงานดิสเพอร์ชัน

จากสมการที่ (4.2) จะได้เป็นสมการเส้นตรง โดยมีค่าชันเท่ากับ $(E_0 E_d)^{-1}$ และจุดตัดแกน $(n^2 - 1)^{-1}$ เท่ากับ E_0 / E_d ดังแสดงในตารางที่ 4.6 และดังแสดงในภาพที่ 4.11

ภาพที่ 4.13-4.14 และภาพที่ 4.15-4.16 แสดงค่าคงที่โคอีเล็คทริกและสภาพนำไฟฟ้าทางแสงที่ขึ้นกับอุณหภูมิแอนนีลต่างๆของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ตามลำดับ

ส่วนหางของแถบพลังงาน (band tail) สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ของเฮร์บัก (Urbach) ในช่วงพลังงานต่ำกว่าค่าช่องว่างแถบพลังงาน ดังสมการนี้

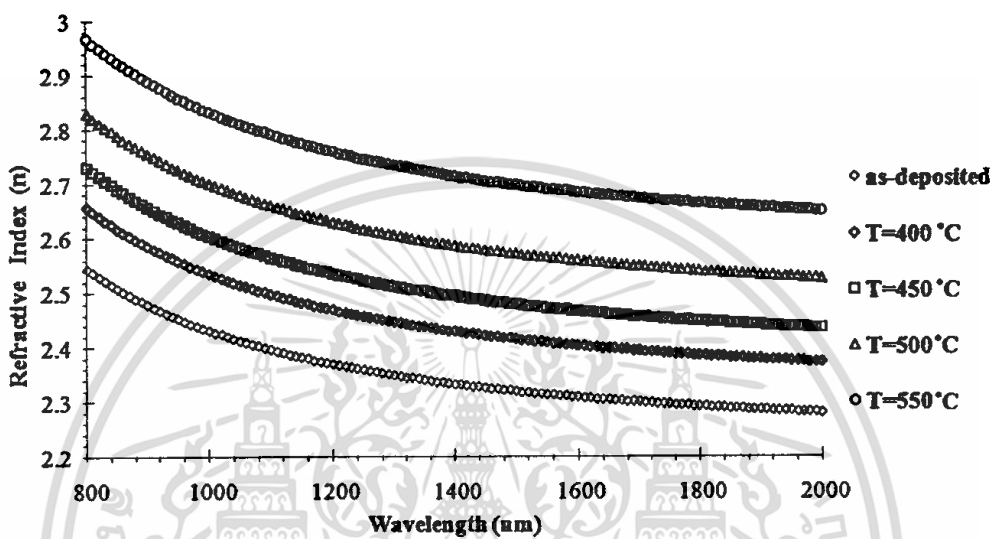
$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{hv}{E_t} \right) \quad (4.3)$$

เมื่อ E_t คือ ส่วนหางของแถบพลังงาน และหาได้จากความชันกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \alpha$ กับ hv จากสมการที่ (4.3) ดังค่าในตารางที่ 4.6

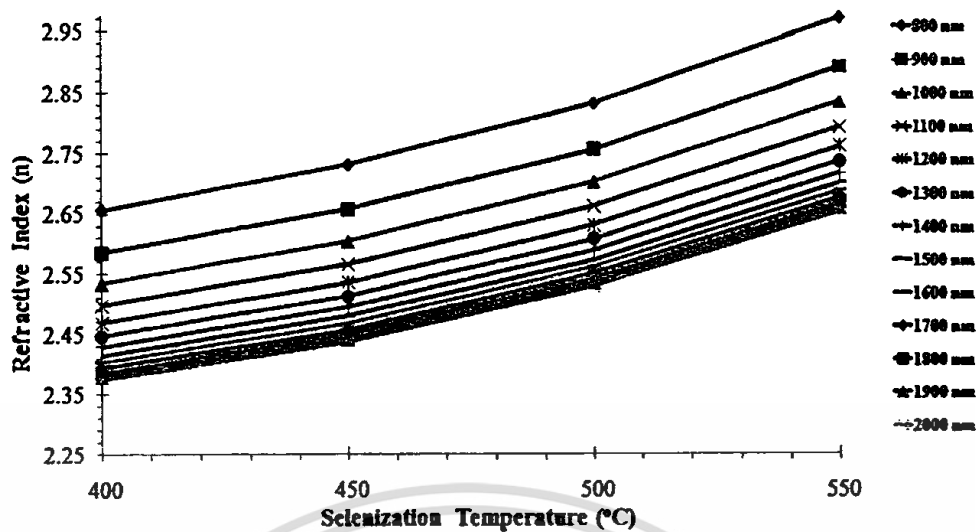
ส่วนค่าความแข็งแรงของการออสซิลเลเตอร์ (f) สามารถหาเมื่อได้ค่าพลังงานออสซิลเลเตอร์ (E_o) และค่าพลังงานคิสเพอร์ชัน (E_d) จะแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการนี้

$$f = E_o E_d \tag{4.4}$$

จากสมการที่ 4.4 จะได้ค่าความแข็งแรงของการออสซิลเลเตอร์ (f) ดังแสดงในตารางที่ 4.6



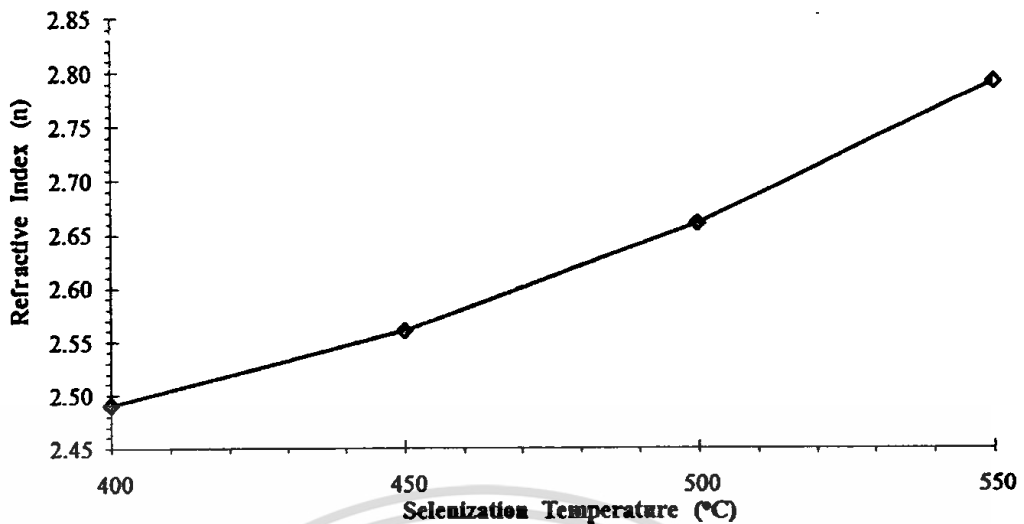
ภาพที่ 4.8 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) กับความยาวคลื่นของแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีโนเซชันและทำการซีลีโนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที



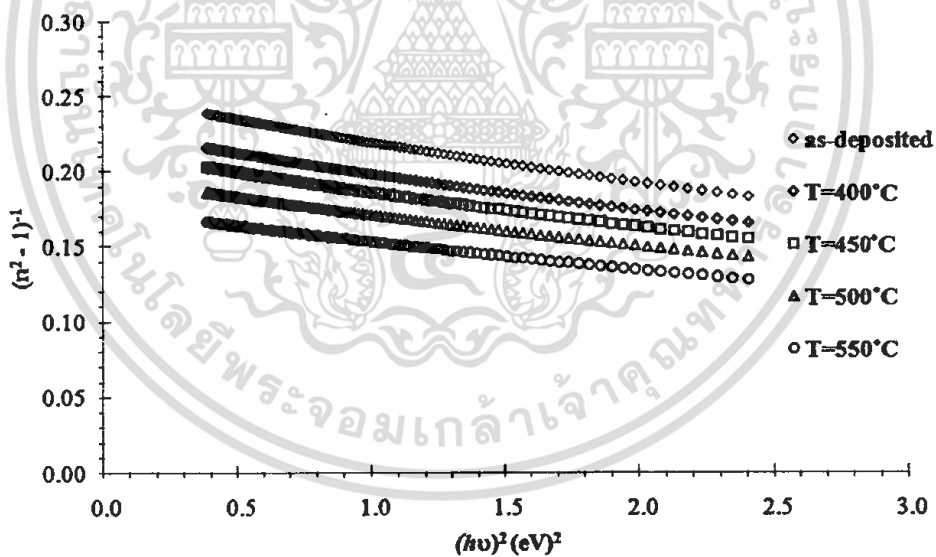
ภาพที่ 4.9 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) กับอุณหภูมิซีลีเนียมในเซชัน (°C) ของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีเนียมในเซชันและทำการซีลีเนียมในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าดัชนีหักเห (n) ที่ความยาวคลื่น 1100 นาโนเมตร ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีเนียมในเซชันและทำการซีลีเนียมในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

Selenization Temperature (°C)	Refractive Index (n)
as-deposited	2.39
400	2.49
450	2.56
500	2.66
550	2.79

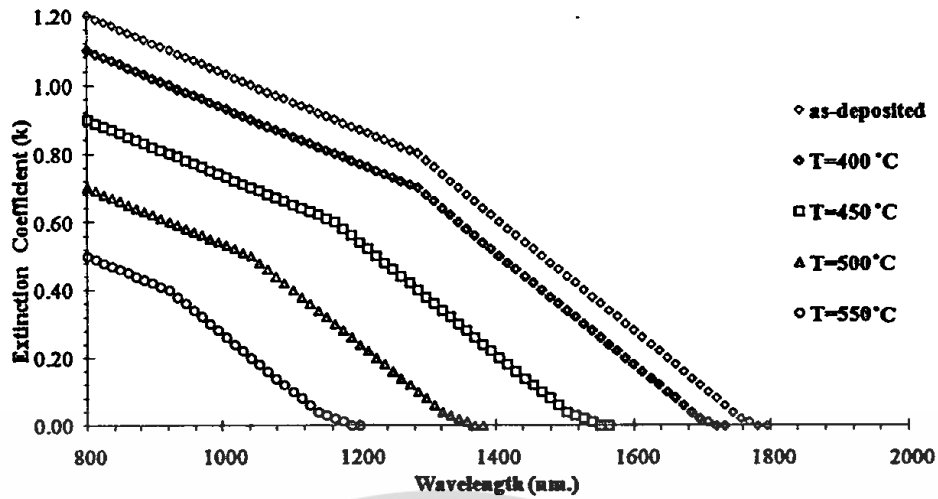


ภาพที่ 4.10 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีโนเซชันและทำการซีลีโนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

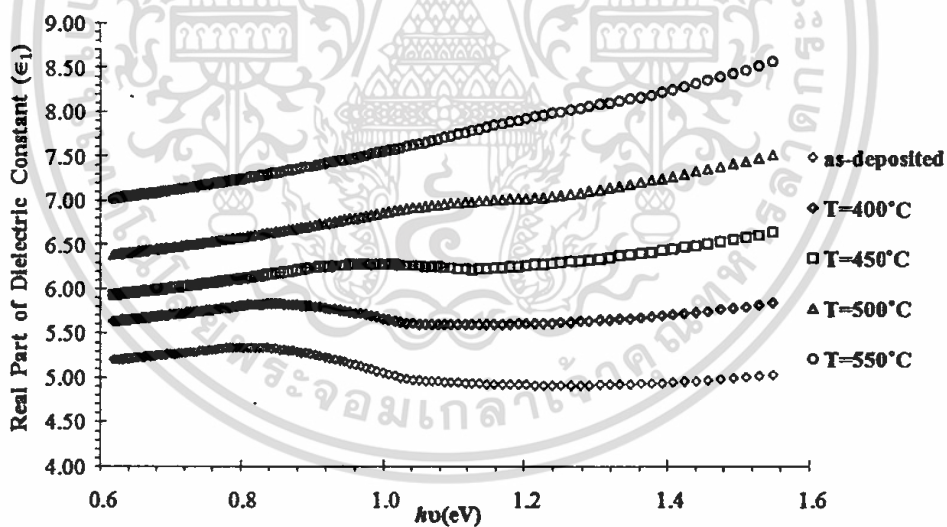


ภาพที่ 4.11 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(n^2 - 1)^{-1}$ กับ $(\hbar\nu)^2$ เพื่อคำนวณหาค่าพลังงานออกซิเดเตอร์ (E_g) และพลังงานดิสเพอร์ชัน (E_p) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีโนเซชันและทำการซีลีโนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

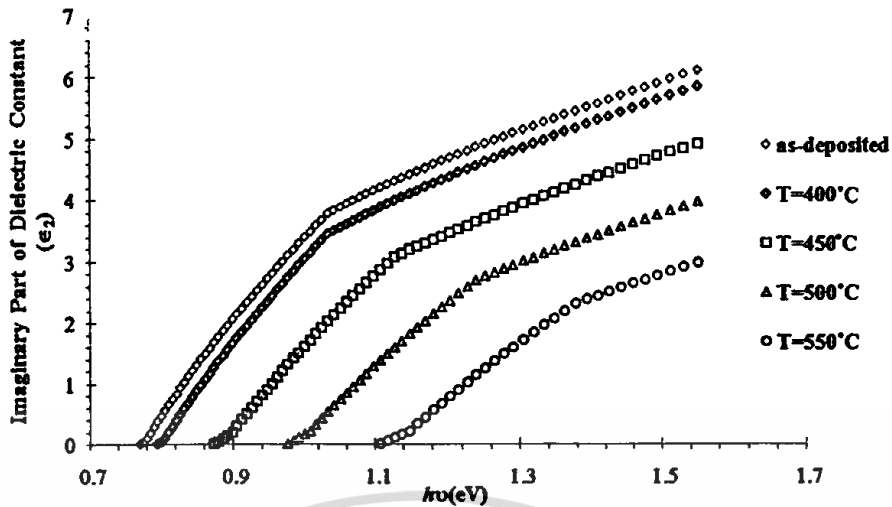


ภาพที่ 4.12 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียทางแสง (k) กับความยาวคลื่นของแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกใสได้เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

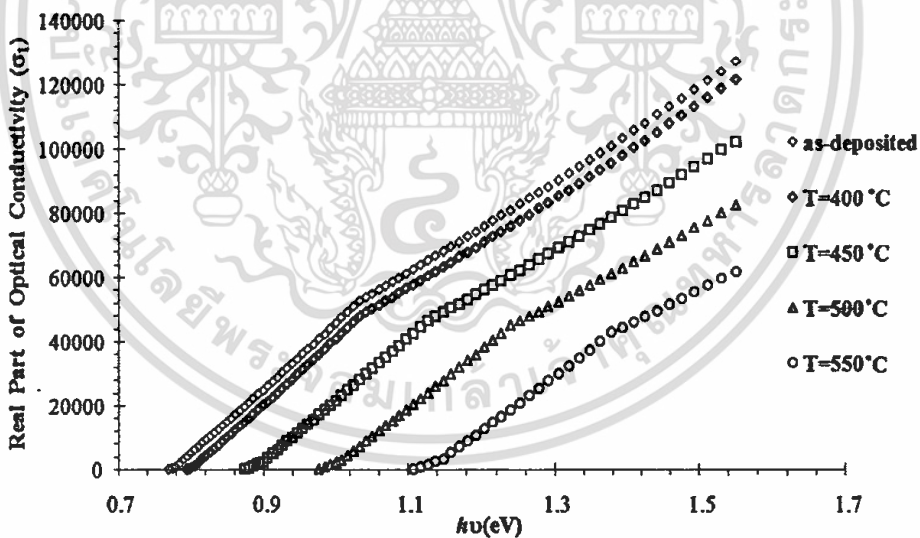


ภาพที่ 4.13 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนจริงของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_1) กับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกใสได้เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

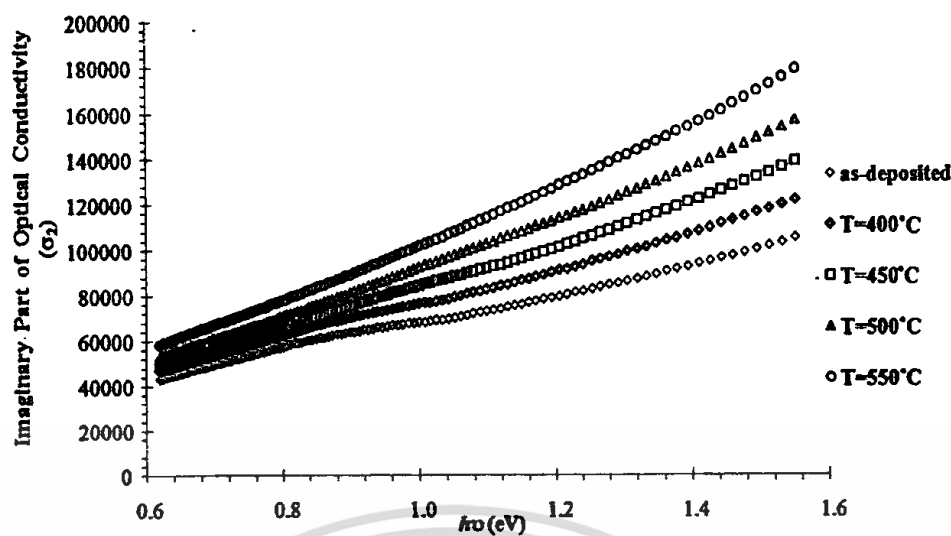
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.14 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนจินตภาพของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_2) กับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที



ภาพที่ 4.15 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_1) กับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที



ภาพที่ 4.16 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนจินตภาพของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_2) กับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีไนเซชันและทำการซีลีไนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

ตารางที่ 4.6 แสดงค่าพารามิเตอร์ทางแสงที่หาได้โดยการสังเคราะห์แบบคอรีและแบบเวมเพิล-ไดโดเมนนิโคของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีไนเซชันและทำการซีลีไนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

Selenization Temperature (°C)	Cauchy Analysis		Wemple-DiDomenico Analysis						E_g (eV)	E_i (eV)
	a	b (nm) ²	E_0 (eV)	E_d (eV)	(ϵ_∞)	M_1 (eV) ²	M_3	f (eV) ²		
as-deposited	2.23	2.10e+05	2.970	12.024	5.048	4.048	0.458	35.714	1.07	0.330
400	2.32	2.15e+05	2.993	13.363	5.464	4.464	0.498	40.000	0.97	0.531
450	2.38	2.24e+05	2.965	14.052	5.739	4.739	0.539	41.666	0.98	0.260
500	2.47	2.30e+05	3.031	15.707	6.181	5.181	0.563	47.619	0.92	0.666
550	2.59	2.42e+05	3.008	17.492	6.813	5.813	0.642	52.631	0.96	0.336

จากการนำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ไปศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคด้วยเทคนิควิธีการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ พบว่าเมื่อนำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ไปทำการจึลในเซชันแล้วจะมีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไทไรท์ โดยมีระนาบ (112) อยู่ที่มุม $2\theta \approx 26$ องศา ระนาบ (220)/(204) อยู่ที่มุม $2\theta \approx 44$ องศา และ (312)/(116) อยู่ที่มุม $2\theta \approx 52$ องศา และระนาบ (112) จะมีความเข้มปรากฏเด่นชัดที่สุด จากการคำนวณหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์พบว่าค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกที่คำนวณได้มีค่า $a \approx 5.784\text{-}5.788$ อังสตรอม และ $c \approx 11.576\text{-}11.619$ อังสตรอม จะเห็นได้ว่าค่าที่ได้มีขนาดใกล้เคียงกับของผลึกเดี่ยว [43-44] และเมื่ออุณหภูมิของการจึลในเซชันเพิ่มขึ้นขนาดของเกรนและสัมประสิทธิ์การจึลยิ่งยวระนาบผลึกจะมีค่าเพิ่มขึ้น

เมื่อนำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ไปศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าขนาดของเกรนจะมีขนาดที่โตขึ้นเมื่อทำการการจึลในเซชันที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยจากภาพถ่าย SEM ขนาดของเกรนของฟิล์มบางที่เตรียมลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อทำการจึลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส มีขนาดประมาณ 50-130 นาโนเมตร ขนาดของเกรนจะมีขนาดใหญ่มากที่สุดที่อุณหภูมิของการจึลในเซชันที่ 550 องศาเซลเซียส โดยมีค่าประมาณ 130 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.2

จากการศึกษาสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ทำการเตรียมลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ พบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีการส่งผ่านแสงอยู่ในย่านความยาวคลื่นใกล้แสงอินฟราเรดและมีการส่งผ่านแสงประมาณ 40-50 เปอร์เซ็นต์ จากภาพที่ 4.5 สังเกตได้ว่าฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ยังไม่ได้ทำการจึลในเซชันจะมีขอบการดูดกลืนแสงอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 800 นาโนเมตร และเมื่ออุณหภูมิของการจึลในเซชันเพิ่มขึ้นขอบการดูดกลืนจะเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่สูงขึ้นโดยมีค่าประมาณ 1150 นาโนเมตร และข้อมูลที่ได้จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงยังสามารถนำไปคำนวณหาขนาดค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 จะแสดงดังภาพที่ 4.6 มีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ระหว่าง 0.92-1.07 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิจึลในเซชันเพิ่มขึ้น จากสมการคอชีจะได้อัตราการหักเห (n) และค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียทางแสง (k) ตามมาพบว่าค่าดัชนีหักเห (n) นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิจึลในเซชันที่เพิ่มขึ้นตามจะแสดงดังภาพที่ 4.8 ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียทางแสง (k) จะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิจึลในเซชันเพิ่มมากขึ้นจะแสดงดังภาพที่ 4.9 และจากทฤษฎีของเวมเพิล-โคโคเมนนิโคสามารถหาค่าพลังงานออสซิลเลเตอร์ (E_0) มีค่าเท่ากับ 2.9-3.03 อิเล็กตรอนโวลต์ และพลังงานคิสเพอร์ชัน (E_d) มีค่าเท่ากับ 12.02-17.49 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งค่าพลังงานทั้งสองมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิจึลในเซชันมากขึ้น และค่าโมเมนต์

ลำดับที่ -1 และ -3 จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิซิลิในเซชันที่เพิ่มมากขึ้น ส่วนค่าความแข็งแรงของการออกซิเลเตอร์จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซิลิในเซชันเพิ่มมากขึ้นดังแสดงในตารางที่ 4.6 จากความสัมพันธ์ของ n และ k ที่เปลี่ยนไปตาม λ จะสามารถคำนวณหาค่า ϵ_1 และ ϵ_2 ได้จากสมการ

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2$$

$$\text{และ } \epsilon_2 = 2nk$$

ส่วนสภาพนำทางแสง σ_1 และ σ_2 จะคำนวณได้จากสมการ

$$\sigma_1 = \omega \epsilon_2 \epsilon_0$$

$$\text{และ } \sigma_2 = -\omega(\epsilon_1 - 1)\epsilon_0$$

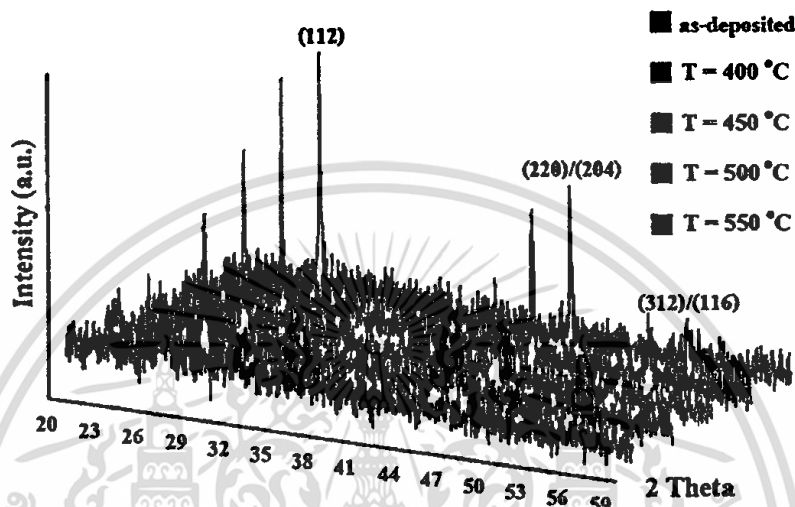
ซึ่งจากการวิจัยก่อนหน้านี้มีงานวิจัยที่แสดงให้เห็นได้ว่า ค่าดัชนีหักเห (n) และ ค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียทางแสง (k) มีแนวโน้มใกล้เคียงกับงานวิจัยที่ศึกษานี้[46] อีกทั้งจะเห็นได้ว่าจากงานวิจัยนั้น ค่าดัชนีหักเห (n) จะแปรผกผันกับค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ที่เกิดขึ้นซึ่งมีทฤษฎีที่ได้กล่าวถึงไว้ก่อนหน้านี้ทั้งความสัมพันธ์ของมอสส์ (Moss relation) และเอ็น เอ็ม ราวินดรา (N.M. Ravindra) [47-48]

สำหรับจำนวนจริงของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_1) นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้นด้วย ส่วนจำนวนจินตภาพของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_2) นั้นมีค่าลดลงตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้นจะแสดงในภาพที่ 4.13-4.14 และค่าความนำทางแสง จำนวนจริงของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_1) นั้นมีค่าลดลงตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้น ส่วนจำนวนจินตภาพของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_2) นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มมากขึ้นด้วยจะแสดงในภาพที่ 4.15-4.16

จากการศึกษาทั้งหมดนี้สามารถวิเคราะห์จากผลการทดลองที่ได้ออกมาได้ว่าการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 อาจจะทำให้สัดส่วนอะตอมต่างไปจากสโตยคิโอมेटรีเล็กน้อย (small deviations from stiocheometry) ก็ยังคงรักษาโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์อยู่ คือ ระหว่างการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 อาจเกิดที่ว่างในตำแหน่งของโครงผลึกของอะตอมของซีลีเนียม เมื่อเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 แล้วก็ทำการซีลีในเซชัน ซึ่งกระบวนการซีลีในเซชัน คือ กระบวนการเติมอะตอมของธาตุซีลีเนียมลงในฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 การทำซีลีในเซชันนั้นจะกระทำได้โดยนำฟิล์มบางไปแอนนัลในบรรยากาศของธาตุซีลีเนียม โดยผลที่ได้ก็จะทำให้ฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 เป็นไปตามสัดส่วนผสมทางเคมีแบบสโตยคิโอมेटรี แล้วผลที่ได้จากการซีลีในเซชัน คือ จะทำให้ขนาดของเกรนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 มีขนาดที่โตขึ้นด้วย

4.3 การศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์พื้นฐานของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$

4.3.1 ผลการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและเมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที



ภาพที่ 4.17 แสดงฟิสิกส์ความเข้มของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ

$\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและเมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

ในภาพที่ 4.17 แสดงผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ทำการเจือด้วยสารประกอบ Na_2S ด้วยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศโดยไม่ให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ และเมื่อทำการซีลีในเซชันในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนและซีลีเนียมที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที พบว่าฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบซาลโคไฟไรต์ ที่มีระนาบการเลี้ยวเบน (112) อยู่ที่มุม $2\theta \approx 26$ องศา ระนาบการเลี้ยวเบน (220)/(204) อยู่ที่มุม $2\theta \approx 44$ องศา และระนาบการเลี้ยวเบน (312)/(116) อยู่ที่มุม $2\theta \approx 52$ องศา โดยที่ระนาบการเลี้ยวเบน (112) มีความเข้มสูงที่สุดและความสูงของพีคระนาบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะเพิ่มเมื่ออุณหภูมิของการซีลีในเซชันเพิ่มขึ้น แสดงว่าระนาบผลึกของฟิล์มบางมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่

4.17

เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เตรียมลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์มาทำการคำนวณหาค่าคงที่ของโครงผลึก พบว่าค่าคงที่ของโครงผลึกที่คำนวณได้มีค่า $a \approx 5.746\text{-}5.759$ อังสตรอม และ $c \approx 11.408\text{-}11.541$ อังสตรอม และมีอัตราส่วนค่าคงที่ของโครงผลึก $c/a \approx 1.985\text{-}2.004$ ดังแสดงในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 แสดงค่าคงที่ของโครงผลึกของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

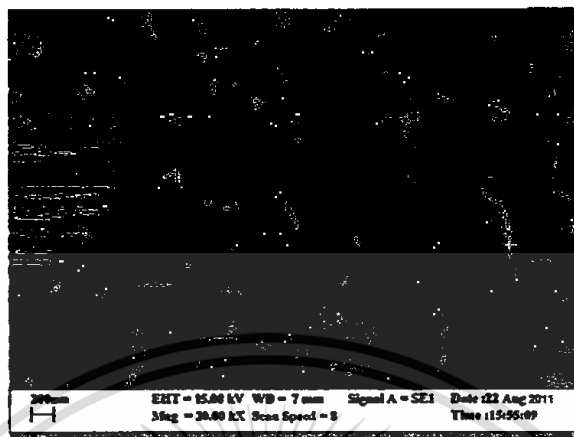
Selenization Temperature (°C)	Lattice Constant (Å)		c/a	Grain Size from XRD (nm.)
	a	c		
400	5.759	11.541	2.004	69
450	5.746	11.408	1.985	90
500	5.756	11.474	1.993	118
550	5.747	11.499	2.001	154

ขนาดของเกรนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์พบว่าเมื่ออุณหภูมิของการซีลีในเซชันเพิ่มขึ้นขนาดของเกรนก็เพิ่มขึ้นด้วยจากการคำนวณพบว่าเกรนมีขนาดประมาณ 69-155 นาโนเมตร

4.3.2 ผลการทดลองที่ได้จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและเมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

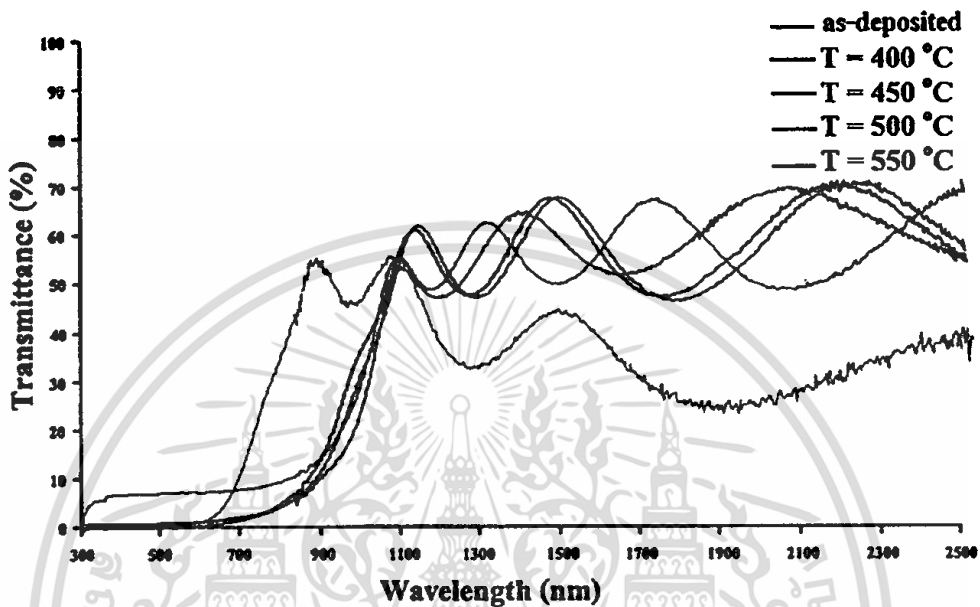
ขนาดของเกรนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ โดยไม่ได้ให้อุณหภูมิแก่แผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์และทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนและซีลีเนียม แสดงดังภาพที่ 4.18 พบว่าขนาดของเกรนของฟิล์มบางมีขนาด

ประมาณ 300 นาโนเมตร และขนาดของเกรนแต่ละเกรนค่อนข้างที่จะมีขนาดสม่ำเสมอเท่ากันทุกเกรน



ภาพที่ 4.18 แสดงภาพถ่าย SEM ของผิวหน้าฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

4.3.3 ผลการศึกษาการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้ โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการจี้ลิโนเซชันและเมื่อทำการจี้ลิโนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที



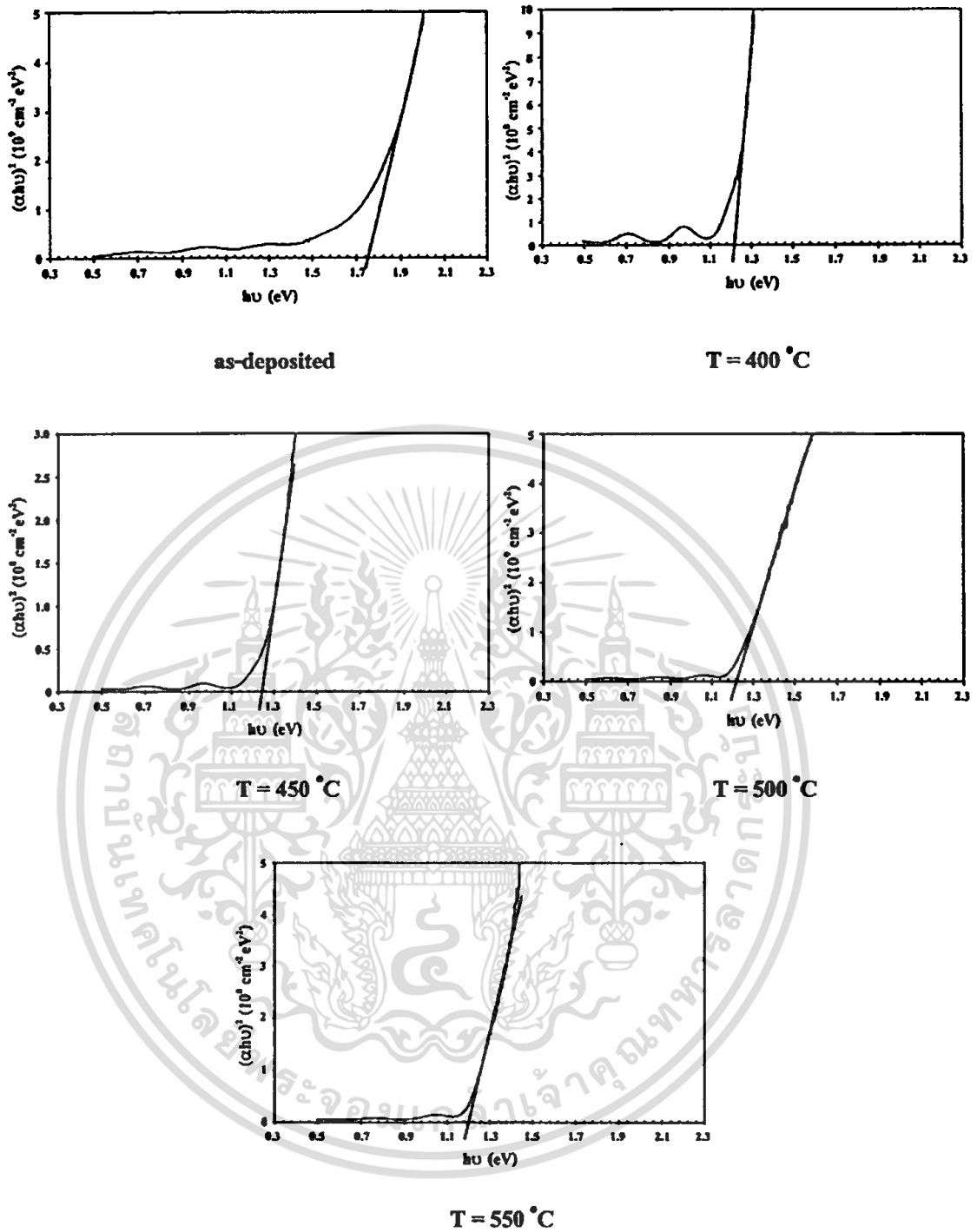
ภาพที่ 4.19 แสดงกราฟสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการจี้ลิโนเซชันและเมื่อทำการจี้ลิโนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

จากการศึกษาการส่งผ่านแสงพบว่าฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ มีการส่งผ่านแสงประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในรูปที่ 4.18 จากรูปจะสังเกตเห็นได้ว่าของขอบการดูดกลืนของฟิล์มบางจะมีลักษณะที่ชันการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางจะลดลงอย่างรวดเร็วและมีรูปร่างแทรกสอดปรากฏให้เห็น แสดงว่าฟิล์มบางมีคุณภาพผลึกที่ดี ขอบการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางที่ไม่ได้ทำการจี้ลิโนเซชันจะอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 650 นาโนเมตร และเมื่ออุณหภูมิของการจี้ลิโนเซชันสูงขึ้นขอบการดูดกลืนจะเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่สูงขึ้น จากภาพขอบการดูดกลืนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่ทำการจี้ลิโนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส จะอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 900 นาโนเมตร

เมื่อทำการคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน ความหนาและค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางโดยใช้ข้อมูลที่ได้จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสง โดยค่าของช่องว่างแถบพลังงานจะทำการหาโดยการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงยกกำลังสอง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน $(h\nu)$ ดังภาพที่ 4.20 พบว่ามีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ระหว่าง 1.20-1.75 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังปรากฏดังตารางที่ 4.8 ซึ่งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซีลีในเซชันเพิ่มขึ้น ส่วนความหนาพบว่ามีความหนาอยู่ระหว่าง 0.74-1.19 ไมโครเมตร และค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางมีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 2.50-3.40 ดังแสดงในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน ความหนาของฟิล์มบางที่ได้จากกราฟสเปกตรัมการส่งผ่านแสง ความหนาและค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและเมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

Selenization Temperature (°C)	Energy Gap (eV)	Thickness (μm) (from T(%))
as-deposited	1.75	0.83
400	1.22	1.19
450	1.25	0.82
500	1.24	0.74
550	1.20	0.88

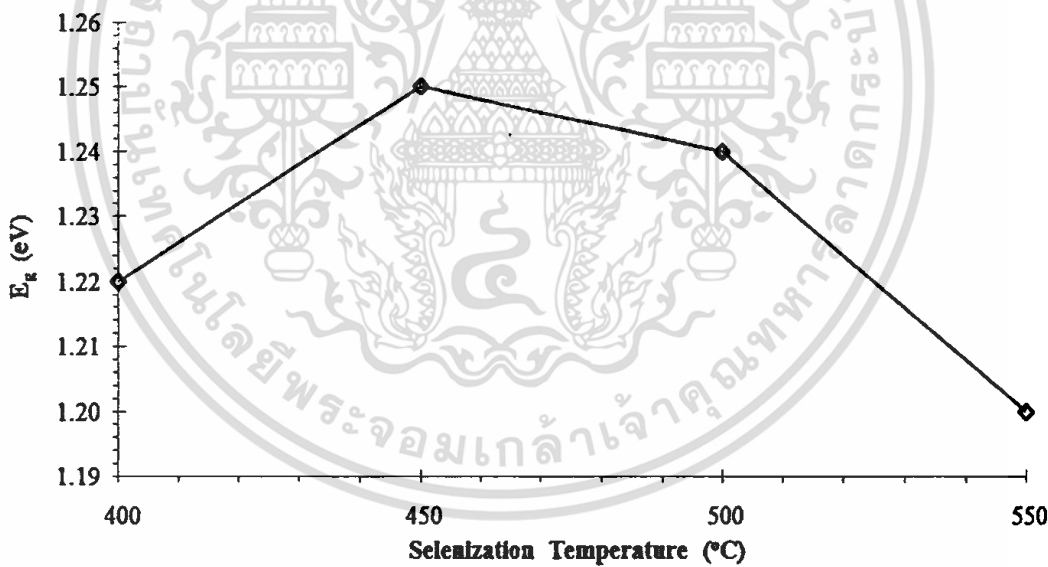


ภาพที่ 4.20 แสดงกราฟการหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

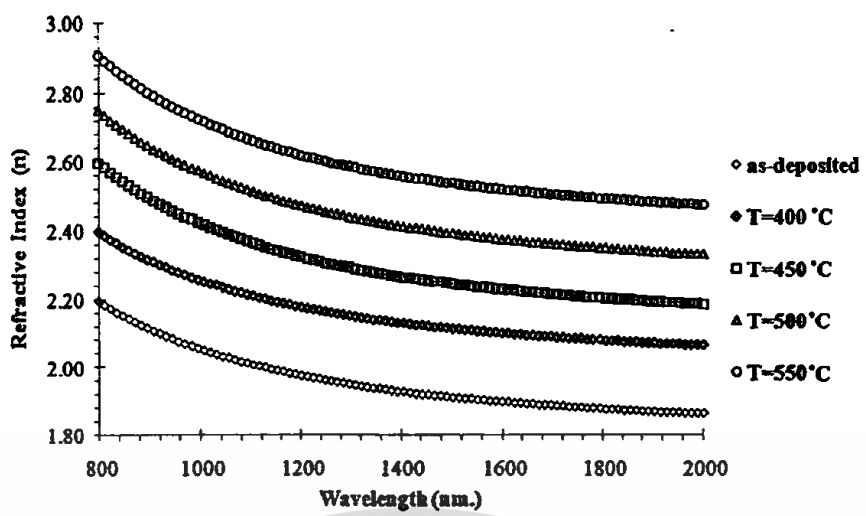
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.9 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

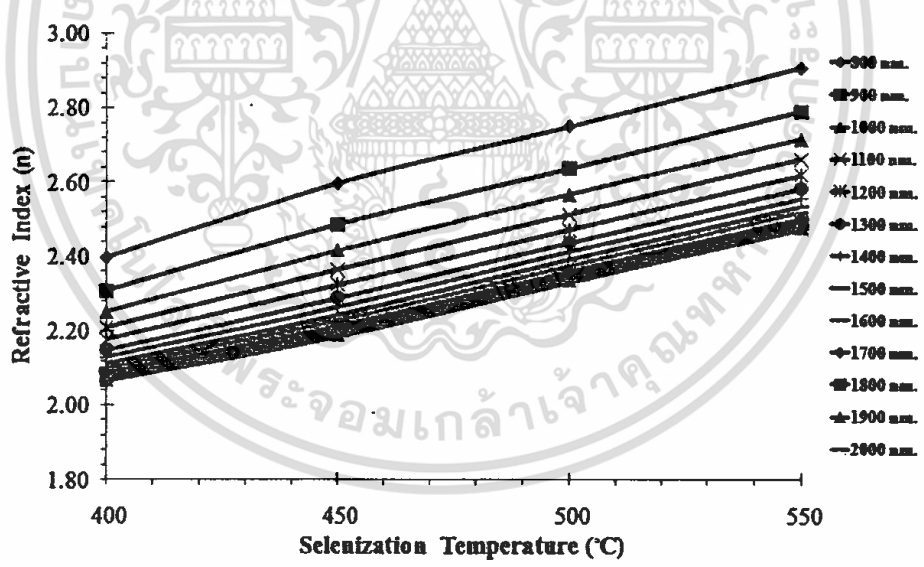
Selenization Temperature (°C)	E_g (eV)
as-deposited	1.75
400	1.22
450	1.25
450	1.25
500	1.24
550	1.20



ภาพที่ 4.21 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที



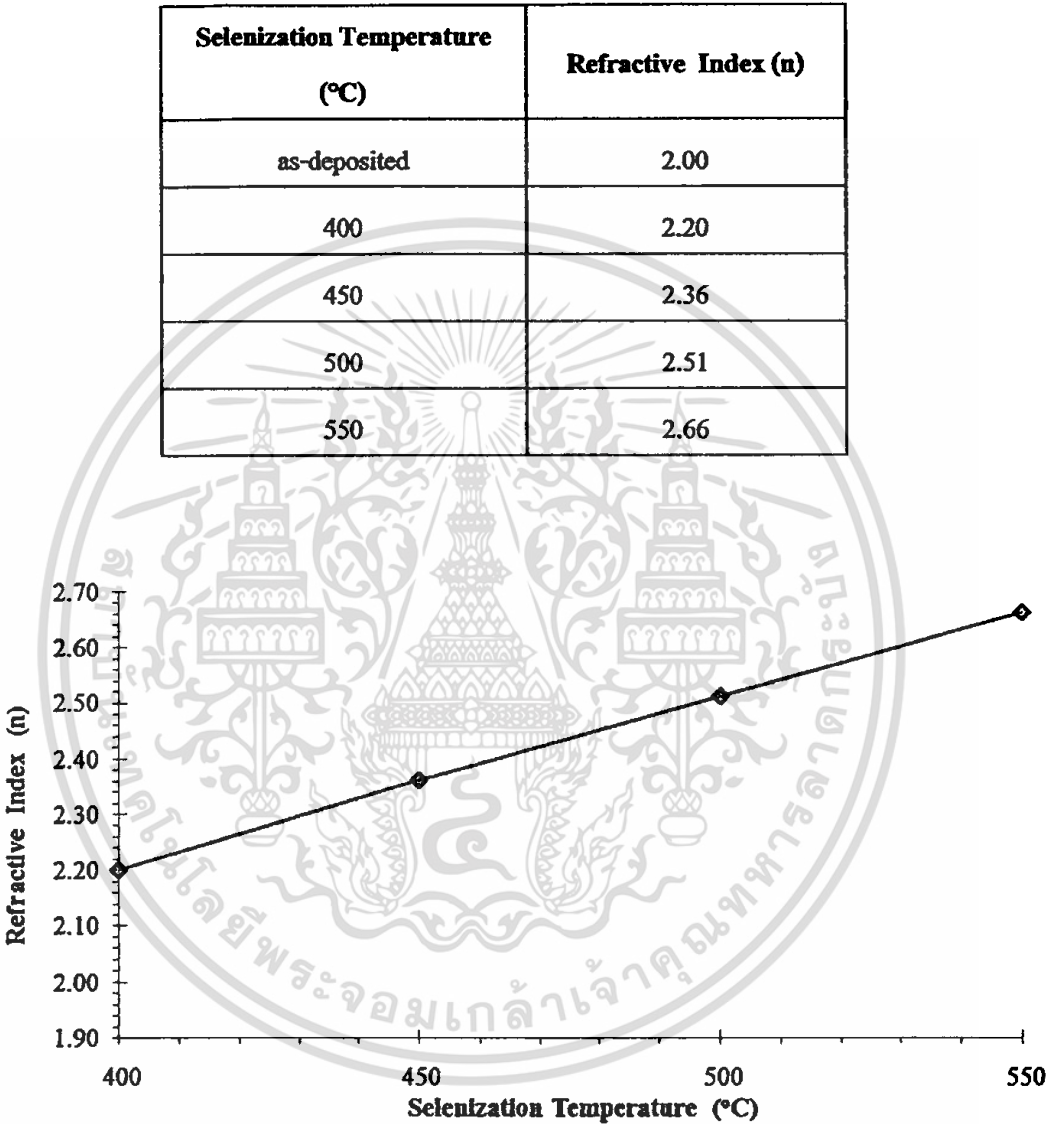
ภาพที่ 4.22 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) กับความยาวคลื่นแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีไนเซชันและเมื่อทำการซีลีไนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที



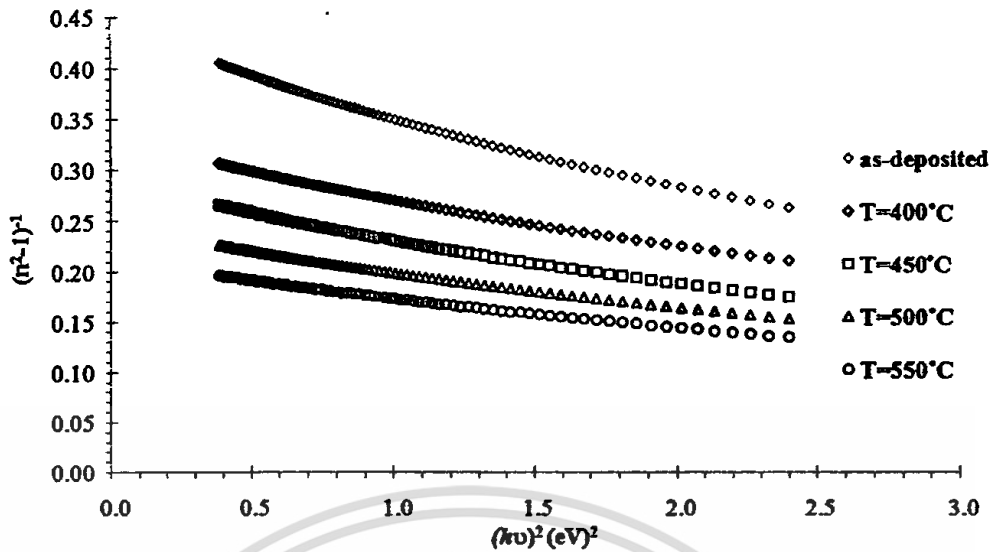
ภาพที่ 4.23 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) กับอุณหภูมิซีลีไนเซชันของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีไนเซชันและเมื่อทำการซีลีไนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

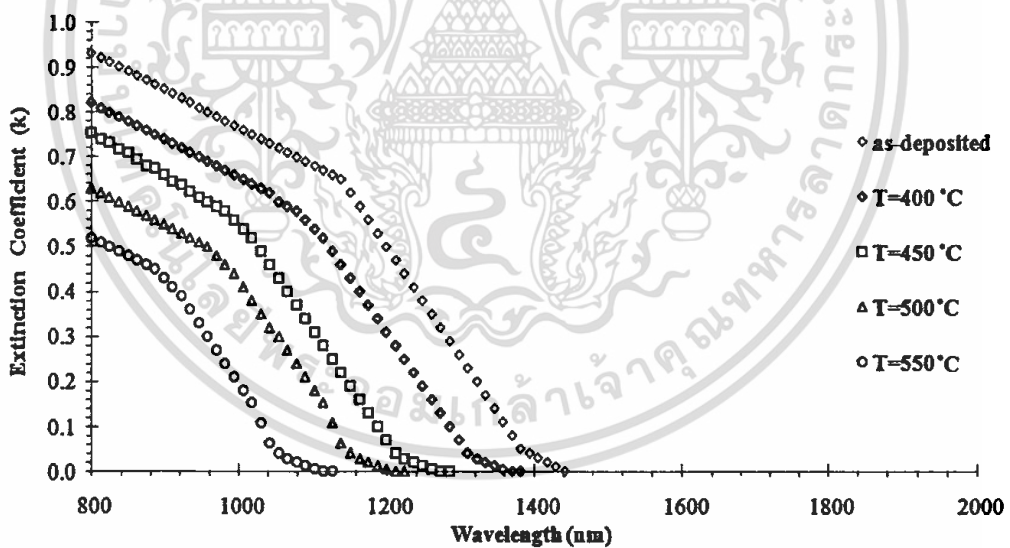
ตารางที่ 4.10 แสดงค่าดัชนีหักเห (n) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและเมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที



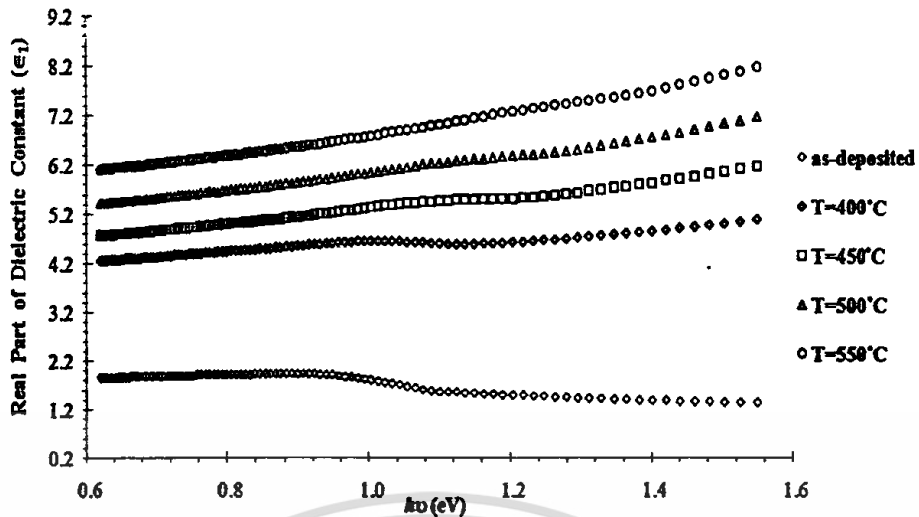
ภาพที่ 4.24 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและเมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที



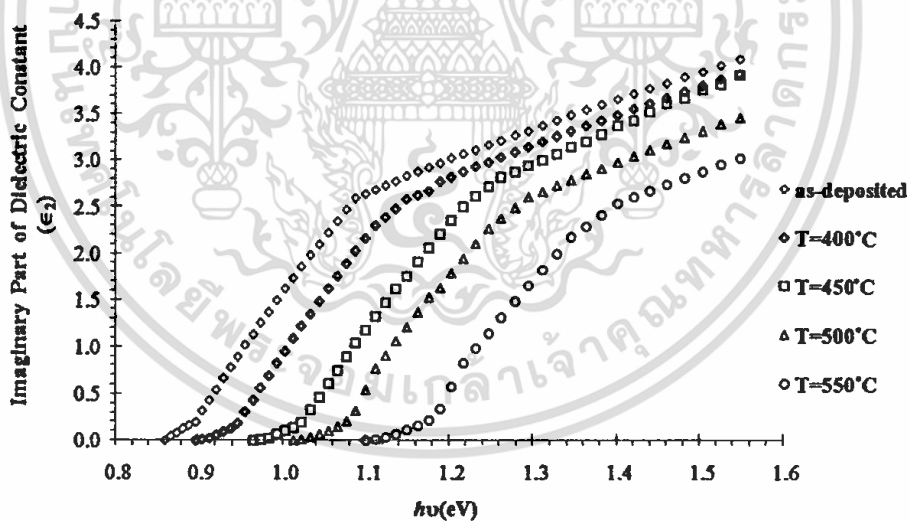
ภาพที่ 4.25 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(k^2)^{-1}$ กับ $(hv)^2$ ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที



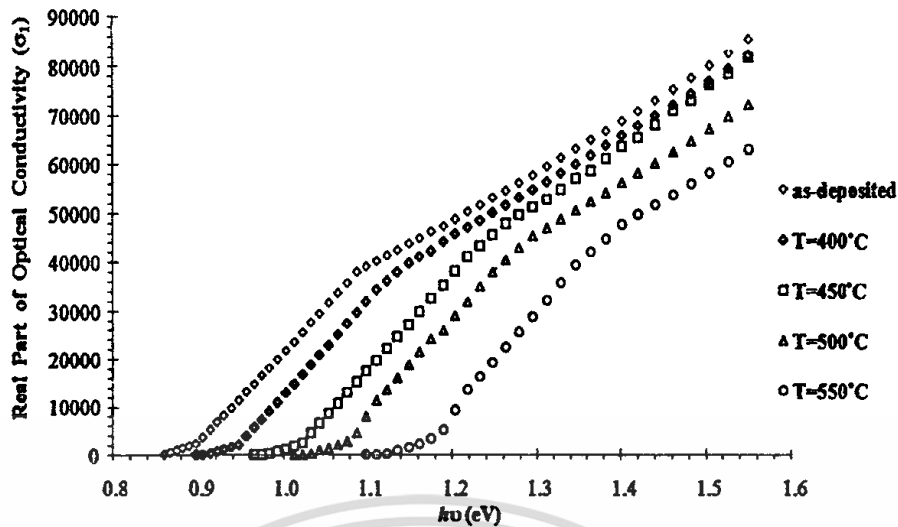
ภาพที่ 4.26 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียทางแสง (k) กับความยาวคลื่นของแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที



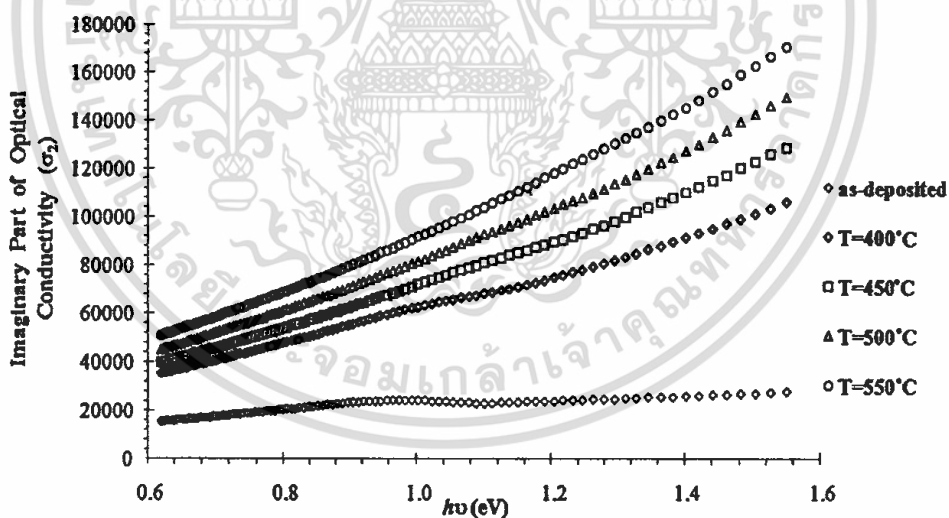
ภาพที่ 4.27 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนจริงของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_1) กับ พลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที



ภาพที่ 4.28 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนจินตภาพของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_2) กับ พลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลในเซชันและเมื่อทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที



ภาพที่ 4.29 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนจริงของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_1) กับ พลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและเมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที



ภาพที่ 4.30 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนจริงของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_2) กับ พลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2:\text{Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันและเมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

ตารางที่ 4.11 แสดงค่าพารามิเตอร์ทางแสงโดยการสังเคราะห์แบบคอกซีและแบบเวมเพิล-ไดโดเมนนิโคของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เมื่อยังไม่ได้ทำการซีลีไนเซชันและเมื่อทำการซีลีไนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

Selenization Temperature (°C)	Cauchy Analysis		Wemple-DiDomenico Analysis						E_g (eV)	E_i (eV)
	a	b (nm) ²	E_0 (eV)	E_d (eV)	(ϵ_∞)	M_1 (eV) ²	M_3	f (eV) ²		
as-deposited	1.80	2.52e+05	2.404	5.619	3.336	2.336	0.403	13.513	1.75	0.458
400	2.00	2.54e+05	2.549	7.891	4.095	3.095	0.476	20.120	1.22	0.620
450	2.10	3.14e+05	2.434	8.683	4.566	3.566	0.601	21.141	1.25	0.365
500	2.25	3.20e+05	2.506	10.526	5.199	4.199	0.668	26.385	1.24	0.176
550	2.39	3.30e+05	2.552	12.397	5.856	4.856	0.745	31.645	1.20	0.204

จากสมการคอกซี (Cauchy) จะได้ค่าดัชนีหักเห (n) และค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียทางแสง (k) ตามมา พบว่าค่าดัชนีหักเห (n) นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิซีลีไนเซชันที่เพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพที่ 4.22 และภาพที่ 4.23 และตารางที่ 4.10 ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียทางแสง (k) จะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิซีลีไนเซชันเพิ่มมากขึ้นจะแสดงในภาพที่ 4.26 และจากทฤษฎีของเวมเพิล - ไดโดเมนนิโคสามารถหาค่าพลังงานออสซิลเลเตอร์ (E_0) มีค่าเท่ากับ 2.40 - 2.55 อิเล็กตรอนโวลต์ และพลังงานดิสเพอร์ชัน (E_d) มีค่าเท่ากับ 5.60 - 12.39 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งค่าพลังงานทั้งสองมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซีลีไนเซชันมากขึ้น และค่าโมเมนต์ลำดับที่ -1 และ -3 จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิซีลีไนเซชันที่เพิ่มมากขึ้น ส่วนค่าความแข็งแรงของการออสซิลเลเตอร์จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซีลีไนเซชันเพิ่มมากขึ้นจะแสดงในตารางที่ 4.11

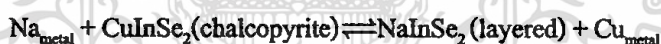
ในการศึกษาจำนวนจริงของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_1) และจำนวนจินตภาพของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_2) และจำนวนจริงของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_1) และจำนวนจินตภาพของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_2) ซึ่งกราฟได้แสดงผลระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าความนำทางแสงทั้งในส่วนจริงและส่วนจินตภาพกับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ พบว่าจำนวนจริงของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_1) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้นด้วยดังแสดงในภาพที่ 4.27 ส่วนจำนวนจินตภาพของไดอิเล็ก

ดริคเชิงซ้อน (ϵ_2) นั้นมีค่าลดลงตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพที่ 4.28 และค่าสภาพนำทางแสง พบว่าจำนวนจริงของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_1) นั้นมีค่าลดลงตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพที่ 4.29 ส่วนจำนวนจินตภาพของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_2) นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มมากขึ้นด้วยดังแสดงในภาพที่ 4.30

จากการศึกษาคุณสมบัติทางแสงทั้งหมดของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่มีการเจือด้วยสารประกอบ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ เราจะสามารถวิเคราะห์พฤติกรรมของอะตอมของธาตุโซเดียมที่มีต่อฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 [42] ซึ่งได้มีงานวิจัยหลาย ๆ งานวิจัยได้ทำการศึกษาผลของอะตอมของธาตุโซเดียมต่อฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และในงานวิจัยเหล่านั้นก็ได้มีการรายงานไว้ว่าอะตอมของธาตุโซเดียมได้ทำให้สมบัติของฟิล์มบางหรือประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ดีขึ้น เช่น อาจจะทำให้ผิวหน้าดีขึ้น หรือเกิดการเพิ่มของความต่างศักย์วงจรเปิด (open-circuit voltage) ฟิลแฟคเตอร์ (fill factor) และความหนาแน่นของโฮล (hole density) หรือขนาดของเกรนที่โตขึ้น แต่ก็ยังไม่มีรายงานใดให้ความสนใจกับกลไกพฤติกรรมของอะตอมของธาตุโซเดียมต่อฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ได้ดี ในที่นี้ได้ทำการรวบรวมพฤติกรรมของอะตอมของธาตุโซเดียมที่มีรายงานอยู่ในการทดลองต่าง ๆ แบ่งออกเป็นข้อ ๆ ดังนี้ [42]

1. ผลที่เกิดจากการเจือด้วยอะตอมของธาตุโซเดียมในปริมาณมากมาย

เมื่อทำการเจืออะตอมของธาตุโซเดียมในปริมาณมากมาย จะทำให้เกิดอีกสถานะหนึ่งของสารขึ้นมา ดังสมการเคมี



เมื่อเกิดขึ้นมาแล้วจะมีผลตามมดังนี้:

- ทำให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานเพิ่มขึ้นโดยสัมพันธ์กับฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 เช่น ถ้า 1/8 ของอะตอมของธาตุ Cu ในฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ถูกแทนที่ด้วยอะตอมของธาตุโซเดียม ค่าช่องว่างแถบพลังงานจะเพิ่มขึ้น 0.11 อิเล็กตรอนโวลต์ การเพิ่มขึ้นของค่าช่องว่างแถบพลังงานจะทำให้ค่าความต่างศักย์วงจรเปิดเพิ่มขึ้น
- เมื่อดูที่ระนาบของผลึกตามแนวแกน c ในทิศทาง $[111]$ ($[112]_{\text{tetra}}$ ในโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนัล (tetragonal lattice)) จะพบว่ามีการประกอบ NaInSe_2 ในฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 โดยทำการปรับพื้นผิวของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ให้เป็นไปตามระนาบ $(112)_{\text{tetra}}$ ทำให้ความสูงของระนาบ (112) เพิ่มขึ้น

2. การเกิดข้อบกพร่องผลึกในกรณีที่มีปริมาณอะตอมของธาตุไอเดียมเล็กน้อย

ปริมาณอะตอมของธาตุไอเดียมที่มีปริมาณเล็กน้อย จะทำให้เกิดข้อบกพร่องผลึกแบบจุดขึ้นมากกว่าที่จะทำให้ความเป็นผลึกดีขึ้น โดยจะพบความเป็นไปได้สองอย่าง

- อะตอมของธาตุไอเดียมในตำแหน่งของอะตอมของธาตุคอปเปอร์ Na_{Cu} : ที่สภาวะสมดุลเชิงความร้อนแวนเดอวาล์วของอะตอมของธาตุคอปเปอร์ในฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 จะหายไปเนื่องจากการเข้าไปแทนที่ของอะตอมของธาตุไอเดียม ซึ่งพบว่า Na_{Cu} ไม่ปรากฏสถานะทางพลังงานจึงไม่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสาร
- อะตอมของธาตุไอเดียมในตำแหน่งของอะตอมของธาตุอินเดียม Na_{In} : ข้อบกพร่องผลึกนี้คาดว่าเกิดเมื่อมีอะตอมของธาตุไอเดียมปริมาณเล็กน้อย ระดับพลังงานของ Na_{In} อยู่ต่ำกว่า Cu_{In} จะบอกได้ว่า Na_{In} ในฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 จะทำให้เกิดการเพิ่มความหนาแน่นของโฮล และการเกิดของ Na_{In} จะส่งผลหลัก ๆ คือ อะตอมของธาตุไอเดียมจะแยกข้อบกพร่องผลึก In_{Cu} และผลที่ได้คือจะเพิ่มความหนาแน่นของโฮล การลดลงของ In_{Cu} พร้อม ๆ กับ V_{Cu} โดยอะตอมของธาตุไอเดียมจะไปลดค่าของข้อบกพร่องผลึก $(2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$ นั่นก็คือการไประงับการเกิดข้อบกพร่องผลึกของสารประกอบที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมแบบเป็นระเบียบ (ordered defect compounds)

3. อะตอมของธาตุไอเดียมทำให้เกิดข้อบกพร่องผลึกแบบจุดของอะตอมของธาตุออกซิเจน (oxygen point defects)

อะตอมของธาตุไอเดียมเป็นตัวลดค่าแวลูฟังก์ชันของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CIGS และส่วนพันธะระหว่างอะตอมของธาตุ O-O ของโมเลกุลของออกซิเจนจะเป็นพันธะแบบอ่อน แล้วอะตอมของธาตุไอเดียมก็เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแตกตัวเป็นอะตอมของธาตุ O เมื่อเกิดการแตกตัวเป็นอะตอมของธาตุออกซิเจนแล้ว ก็จะสามารถหลุดออกมาตามแลทธิสของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 พบว่าอะตอมของธาตุออกซิเจนสามารถลดแวลูฟังก์ชันของอะตอมของธาตุซีลีเนียมได้ (V_{Se}) [44]



แบบจำลองอะตอมของธาตุออกซิเจน บอกว่าจะทำให้ความหนาแน่นของโฮลเพิ่มขึ้นโดยการทำให้แวลูฟังก์ชันของอะตอมของธาตุซีลีเนียม (V_{Se}) เป็นกลางทางไฟฟ้า

สรุปผลกระทบเนื่องจากอะตอมของธาตุไอเดียมที่มีต่อฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CIS เมื่อความเข้มข้นอะตอมของธาตุไอเดียมน้อย อย่างแรกอะตอมของธาตุไอเดียมจะไปกำจัดข้อบกพร่องผลึกแบบ In_{Cu} โดยอะตอมของธาตุไอเดียมโดยตรง ($\text{Na}_{\text{In}_{\text{Cu}}}$) หรือการแยกอะตอมของธาตุออกซิเจน

และต่อมาที่เข้าไปแทนที่แวนเดอวัลส์ของอะตอมของธาตุซีลีเนียม ($O_{V_{Se}}$) จะทำให้ไปลดผลของข้อบกพร่องผลึกแบบอะตอมผู้ให้ (donor) และจะทำให้ความหนาแน่นของโฮลเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อความเข้มข้นของโฮลเพิ่มขึ้นในจำนวนที่ทำให้ข้อบกพร่องผลึกแบบ In_{Cu} หายไปทั้งหมด จะทำให้เกิดการหายไปของข้อบกพร่องผลึกแบบ V_{Cu} ในระดับพลังงานผู้รับ จะทำให้ความหนาแน่นของโฮลลดลง เพราะฉะนั้นอาจบอกได้ว่าปริมาณอะตอมของธาตุโฮลที่มากเกินไปในฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ก็ไม่ส่งผลดีต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ การแพร่ของอะตอมของธาตุโฮลในฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ และโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $NaInSe_2$ จะเป็นไปตามโครงสร้างผลึกแบบ (112)_{crs} ของผลึกของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในบทที่ 5 นี้เป็นการสรุปผลการดำเนินงานวิจัยตั้งแต่การศึกษาวิธีการเตรียมฟิล์มบาง การวัดสมบัติทางแสงต่าง ๆ ของฟิล์มบาง การวิเคราะห์ผล พร้อมทั้งปัญหาที่พบและข้อเสนอแนะเพื่อเป็นแนวทางในการทำการวิจัยขั้นต่อไป

สรุปผลการศึกษาวิธีการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทั้งที่ไม่มีการเจือและมีการเจือด้วยสารเคมีอะตอมของธาตุ Na ที่ได้จากสารตั้งต้น $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ โดยไม่ให้อุณหภูมิแก่แผ่นฐานรอง

ฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 นี้เราใช้ก้อนผลึกเดี่ยวของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมและในการเตรียมฟิล์มบางที่เจือด้วยอะตอมของธาตุโซเดียม เราใช้ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, เป็นสารตั้งต้น โดยจะมีเปอร์เซ็นต์การเจือฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 :Na เท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในการเตรียมแต่ละครั้งใช้น้ำหนักของสารตั้งต้นประมาณ 0.3 กรัม แล้วทำการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศจนสารตั้งต้นหมดจากภาชนะระเหยแล้ว ฟิล์มบางที่เตรียมได้มีคุณภาพดี ฟิล์มยึดติดกับแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ได้ดี มีความเรียบสม่ำเสมอ มีลักษณะเป็นสีดำ, แฉวาวและทึบแสง หลังจากนั้นจึงนำฟิล์มบางที่เตรียมได้มาทำการซีลในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที หลังการซีลในเซชันแล้วฟิล์มบางจะลักษณะสีเทาดำและความวาวลดลง

สรุปผลการศึกษาสมบัติของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2

จากการนำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ไปศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคด้วยเทคนิควิธีการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ พบว่าเมื่อนำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ไปทำการซีลในเซชันแล้วจะมีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไทไรท์ โดยมีระนาบ (112) อยู่ที่มุม $2\theta \approx 26$ องศา ระนาบ (220)/(204) อยู่ที่มุม $2\theta \approx 44$ องศา และ (312)/(116) อยู่ที่มุม $2\theta \approx 52$ องศา และระนาบ (112) จะมีความเข้มปรากฏเด่นชัดที่สุด จากการคำนวณหาค่าคงที่ของโครงผลึกของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมบนฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์เราพบว่าค่าคงที่ของโครงผลึกที่คำนวณได้มีค่าประมาณ $a \approx 5.784$ - 5.788 อังสตรอม และ $c \approx 11.576$ - 11.619 อังสตรอม จะเห็นได้ว่าค่าที่ได้มีขนาดใกล้เคียงกับของผลึกเดี่ยว [43-44] และมีอัตราส่วนค่าคงที่ของโครงผลึก $c/a \approx 2.002$ - 2.009 และเมื่ออุณหภูมิของการซีลในเซชันเพิ่มขึ้นขนาดของเกรน เมื่อนำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ไปศึกษาโครงผลึกเชิงมหภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2

เตรียมได้มีความหนาประมาณ 1.4 ไมโครเมตร ขนาดของเกรนมีขนาดใหญ่ที่สุดเมื่อทำการซีลีในเซชันที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส โดยมีขนาดประมาณ 130 นาโนเมตร เมื่อเตรียมบนฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์

จากการศึกษาสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ทำการเตรียมลงบนฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ พบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีการส่งผ่านแสงอยู่ในย่านความยาวคลื่นเนียร์อินฟราเรดและมีการส่งผ่านแสงประมาณ 40-50 เปอร์เซ็นต์ สังเกตได้ว่าฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ยังไม่ได้ทำการซีลีในเซชันจะมีขอบการดูดกลืนแสงอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 800 นาโนเมตร และเมื่ออุณหภูมิของการซีลีในเซชันเพิ่มขึ้นขอบการดูดกลืนจะเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่สูงขึ้นโดยมีค่าประมาณ 1150 นาโนเมตร และข้อมูลที่ได้จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงยังสามารถนำไปคำนวณหาขนาดค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 มีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ระหว่าง 0.92-1.07 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซีลีในเซชันเพิ่มขึ้น จากสมการคอชิจจะได้อัตราการหักเห (n) และค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียทางแสง (k) ตามมา พบว่าค่าดัชนีหักเห (n) นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิซีลีในเซชันที่เพิ่มขึ้นตาม ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียทางแสง (k) จะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิซีลีในเซชันเพิ่มมากขึ้น และจากทฤษฎีของเวมเพิล-โคโคเมนนิโคสามารถหาค่าพลังงานออสซิลเลเตอร์ (E_0) มีค่าเท่ากับ 2.9-3.03 อิเล็กตรอนโวลต์ และพลังงานดิสเพอร์ชัน (E_d) มีค่าเท่ากับ 12.02-17.49 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งค่าพลังงานทั้งสองมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซีลีในเซชันมากขึ้น และค่าโมเมนต์ลำดับที่ -1 และ -3 จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิซีลีในเซชันที่เพิ่มมากขึ้น ส่วนค่าความแข็งแรงของการออสซิลเลเตอร์จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซีลีในเซชันเพิ่มมากขึ้น และในการศึกษาจำนวนจริงของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_1) และในส่วนจำนวนจินตภาพของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_2) และจำนวนจริงของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_1) และในส่วนจำนวนจินตภาพของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_2) ซึ่งกราฟได้แสดงผลระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเชิงซ้อนและค่าสภาพนำทางแสงเชิงซ้อนทั้งในส่วนจริงและส่วนจินตภาพกับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 พบว่าจำนวนจริงของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_1) นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้นด้วย ส่วนจำนวนจินตภาพของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_2) นั้นมีค่าลดลงตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้น และค่าสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน พบว่าจำนวนจริงของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_1) นั้นมีค่าลดลงตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้น ส่วนส่วนจำนวนจินตภาพของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_2) นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มมากขึ้นด้วย

สรุปผลการศึกษาสมบัติของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่มีการเจือด้วยอะตอมของธาตุ Na ที่ได้จากสารตั้งต้น $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคด้วยเทคนิควิธีการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เจือด้วยสารตั้งต้น Na_2S ที่เตรียมลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ พบว่าเมื่อนำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ไปทำการจี้ลิในเซชันแล้วจะมีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ โดยมีระนาบ (112) อยู่ที่มุม $2\theta \approx 26$ องศา ระนาบ (220)/(204) อยู่ที่มุม $2\theta \approx 44$ องศา และระนาบ (312)/(116) อยู่ที่มุม $2\theta \approx 52$ องศา และระนาบการเลี้ยวเบนที่ (112) จะมีความเข้มปรากฏเด่นชัดที่สุด จากการคำนวณหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เจือด้วยอะตอมของธาตุ Na ที่ได้จากสารตั้งต้น Na_2S พบว่ามีค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เตรียมลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ มีค่าประมาณอยู่ในช่วง $a \approx 5.75\text{-}5.78$ อังสตรอม และ $c \approx 11.40\text{-}11.60$ อังสตรอม โดยมีอัตราส่วนของค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกมีค่าประมาณอยู่ในช่วง $c/a \approx 1.99\text{-}2.00$ เมื่ออุณหภูมิของการจี้ลิในเซชันเพิ่มขึ้นขนาดของเกรน

เมื่อนำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เจือด้วยสารตั้งต้น $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ไปศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าขนาดของเกรนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เจือด้วยสารตั้งต้น $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ เมื่อทำการจี้ลิในเซชันที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส จะมีขนาดประมาณ 300 นาโนเมตร

จากการศึกษาการส่งผ่านแสงพบว่าฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ มีการส่งผ่านแสงประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์ จะสังเกตได้ว่าของขอบการดูดกลืนของฟิล์มบางจะมีลักษณะที่ชันการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางจะลดลงอย่างรวดเร็วและมีรูปร่างการแทรกสอดปรากฏให้เห็น แสดงว่าฟิล์มบางมีคุณภาพผลึกที่ดี ขอบการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางที่ไม่ได้ทำการจี้ลิในเซชันจะอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 650 นาโนเมตร และเมื่ออุณหภูมิของการจี้ลิในเซชันสูงขึ้นขอบการดูดกลืนจะเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่สูงขึ้น จากรูปขอบการดูดกลืนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ ที่ทำการจี้ลิในเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส จะอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 900 นาโนเมตรและข้อมูลที่ได้จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงยังสามารถนำไปคำนวณหาขนาดค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ จะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ระหว่าง 1.20 - 1.75 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิจี้ลิในเซชันเพิ่มขึ้น จากสมการคอซีจะได้ค่าดัชนีหักเห (n) และค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียทางแสง (k) ตามมา พบว่าค่าดัชนีหักเห (n) นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิจี้ลิในเซชันที่เพิ่มขึ้นส่วนค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียทางแสง (k) จะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิจี้ลิในเซชันเพิ่มมากขึ้นและจากทฤษฎีของเวมเพิล-ไดโคเมนนิโคสามารถหาค่าพลังงานออสซิลเลเตอร์ (E_0) มีค่าเท่ากับ 2.40 - 2.55 อิเล็กตรอนโวลต์

และพลังงานคิสเทอร์ชัน (E_g) มีค่าเท่ากับ 5.60 - 12.39 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งค่าพลังงานทั้งสองมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซิลิในเซชันมากขึ้น และค่าโมเมนตัมลำดับที่ -1 และ -3 จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิซิลิในเซชันที่เพิ่มมากขึ้น ส่วนค่าความแข็งแรงของการออสซิลเลเตอร์จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซิลิในเซชันเพิ่มมากขึ้น

จากการศึกษาจำนวนจริงของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_1) และในส่วนของจินตภาพของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_2) และค่าจำนวนจริงของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_1) และในส่วนของจินตภาพของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_2) ซึ่งกราฟได้แสดงผลระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเชิงซ้อนและค่าสภาพนำทางแสงเชิงซ้อนทั้งในส่วนจริงและส่วนจินตภาพกับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่มีการเจือด้วยอะตอมของธาตุ Na ที่ได้จากสารตั้งต้น $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ พบว่าค่าจำนวนจริงของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_1) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2\text{:Na}_2\text{S}$ นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้นด้วย ส่วนส่วนของจินตภาพของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน (ϵ_2) นั้นมีค่าลดลงตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้น และค่าความนำไฟฟ้าทางแสง พบว่าค่าจำนวนจริงของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_1) นั้นมีค่าลดลงตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้น ส่วนค่าจำนวนจินตภาพของสภาพนำทางแสงเชิงซ้อน (σ_2) นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มมากขึ้น

ประโยชน์ที่ได้รับ

จากการศึกษาวิธีการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทำให้ทราบถึงเทคนิคการเตรียมเพื่อให้ได้ฟิล์มบางเพื่อนำไปใช้ในการทดลองได้ ตลอดจนทราบถึงแนวทางในการหาค่าคงที่ของโครงสร้าง ขนาดช่องว่างแถบพลังงาน สัมประสิทธิ์การจัดเรียงระนาบผลึก ค่าความเครียด ความหนาแน่นคิสโตเคชัน ความน่าจะเป็นของสัมประสิทธิ์การจัดเรียงระนาบผลึกลำดับ ชนิดการนำไฟฟ้า สภาพต้านทานไฟฟ้า ความหนาแน่นของพาหะและสภาพคล่องของพาหะของสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้ และจากการศึกษาความต้านทานที่ขึ้นกับอุณหภูมิทำให้ทราบถึงชนิดของข้อบกพร่องผลึกที่เกิดขึ้นในฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ในแง่ของการประยุกต์ใช้นั้นเป็นไปได้ที่จะนำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้ไปใช้เป็นแผ่นฐานรองรับสำหรับฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CdS ได้เป็นสิ่งประดิษฐ์แบบรอยต่ออวิวิธพันธุ์ เพื่อใช้ในการทำเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ในโอกาสต่อไป

จากการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทั้งที่ยังไม่ได้ทำการเจือและทำการเจือด้วยสารประกอบโซเดียม พบว่าอุณหภูมิของการซิลิในเซชันที่ดีที่สุดที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง คือที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เพราะว่าจากผลการศึกษาสมบัติของฟิล์มบางพบว่า สัมประสิทธิ์การจัดเรียงระนาบผลึกและขนาดของเกรนจะมีค่าสูงที่สุด ส่วนค่า

ความเครียด ความหนาแน่นดิสโลเคชันและความน่าจะเป็นของสัมประสิทธิ์การจัดเรียงระนาบผิวด้านล่างพบว่ามีค่าน้อยที่สุด และจากสมบัติของชั้นดูดกลืนแสงที่ดี คือ ต้องมีสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่สูง มีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ในช่วงบริเวณความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น และความต้านทานแผ่นและสภาพต้านทานไฟฟ้าต้องมีค่าน้อย จากการศึกษาพบว่าฟิล์มบางที่ทำการเตรียมที่อุณหภูมิของการจี้ลิไนเซชัน 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่สูง $> 10^4$ ต่อเซนติเมตร มีขอบการดูดกลืนแสงอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 1150 นาโนเมตร ซึ่งตรงกับค่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่าประมาณ 1 อิเล็กตรอนโวลต์ และจากการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเราพบว่าความต้านทานแผ่นและสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าน้อยเมื่อทำการจี้ลิไนเซชันที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เพราะเมื่อนำมาประจิมรู้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์แล้วจะส่งผลให้ความต้านทานอนุกรมของเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าต่ำซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าสูงขึ้นเนื่องจากกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นไม่ได้สูญเสียไปในความต้านทานอนุกรม และจากขบวนการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เป็นแบบชนิดพี จะเกิดจากข้อบกพร่องผลึกแบบ V_{Cu} โดยอยู่ที่ระดับพลังงาน 10-50 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์

ปัญหาและข้อเสนอแนะ

ในการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ด้วยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ เพื่อประยุกต์ใช้เป็นชั้นดูดกลืนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ ในการเตรียมฟิล์มบางในงานวิจัยนี้พบปัญหาบางประการที่เป็นอุปสรรคในการเตรียมฟิล์มบาง จึงมีแนวทางแก้ไขพร้อมทั้งมีข้อเสนอแนะบางประการที่สามารถนำไปปรับปรุงหรือใช้ในการพัฒนาคุณภาพการเตรียมฟิล์มบางให้ดียิ่งขึ้นดังนี้

1. ในการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ พบปัญหาในเรื่องฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ไม่ติดบนแผ่นฐานรองรับพบว่าสาเหตุเนื่องมาจากแผ่นฐานรองรับที่ทำความสะอาดแล้วเก็บไว้เป็นเวลานานกว่าที่จะนำมาใช้งาน เพราะฉะนั้นไม่ควรที่จะเก็บไว้นานเกินไป ควรที่จะเมื่อทำความสะอาดแล้วก็นำเข้าระบบสุญญากาศแล้วทำการเตรียมฟิล์มบางเลย
2. ในการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่มีการเจือด้วยอะตอมของธาตุ Na ที่ได้จากสารตั้งต้น Na_2S ในงานวิจัยครั้งนี้ทำการเจือที่ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในการวิจัยครั้งต่อ ๆ ไปควรที่จะใช้ปริมาณของสารเจือให้มากกว่าหรือน้อยกว่านี้เพื่อที่จะได้สามารถเปรียบเทียบสมบัติของฟิล์มบางได้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น
3. ในงานวิจัยนี้ควรเตรียมฟิล์มบางลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกที่ไม่มีโซเดียมเป็นส่วนประกอบเพื่อเปรียบเทียบสมบัติของฟิล์มบางได้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

4. ในการบดสารเจือเข้ากับผลึกสารตั้งต้น CuInSe_2 พบว่าในการบดควรบดให้ต่อเนื่อง เพราะวสารเจือเป็นตัวตรวจจับความชื้นที่ดีถ้าทิ้งไว้จะทำให้บดได้ยากขึ้น หรือถ้าสามารถบดสารเจือในตู้ที่ควบคุมความชื้นได้ก็จะเป็นการดีมาก
5. ในการเตรียมฟิล์มบางครั้งนี้ไม่ได้ให้อุณหภูมิแก่แผ่นฐานรองรับ ถ้าเราสามารถทำการให้อุณหภูมิแก่แผ่นฐานรองรับได้จะทำให้ฟิล์มมีคุณภาพดีขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] ชงยุทธ เหล่าศิริถาวร, รัตติกร ชื่นนิรัญ. “ไอน์สไตน์กับพลังงานแสงอาทิตย์” วารสารฟิสิกส์
ไทย: **World Year of PHYSICSS 2005**. ปีที่ 22. ฉบับที่ 1. มีนาคม-พฤษภาคม 2548.
หน้า 22-25.
- [2] ดุสิต เครื่องาม. สิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ ฟิสิกส์ เทคโนโลยี และการใช้งาน เล่ม 1.
กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2542.
- [3] Gangopadhyay U., Kim K., Mangalaraj D., and Yi J. “Low Cost CBD ZnS Antireflection
Coating on Large Area Commercial Mono-Crystalline Silicon Solar Cells” **Applied
Surface Science**. vol 230. 2004. pp. 364-370.
- [4] Aberle A.G.. “Progress with Polycrystalline Silicon Thin-Film Solar Cells on Glass at
UNSW.” **Journal of Crystal Growth**. Vol 287. 2006. pp. 386-390.
- [5] Sonobe H., Sato A., Shimizu S., Matsui T., Kondo M., and Matsuda A. “Highly Stabilized
Hydrogenated Amorphous Silicon Solar Cells Fabricated by Triode-Plasma CVD.” **Thin
Solid Films**. vol 502. 2006. pp. 306-310.
- [6] Abderrahmane B., and Samira K. “Modelling of the Perimeter Recombination Effect in
GaAs-Based Micro-Solar Cell.” **Solar Energy Materials & Solar Cells**. vol 90. 2006.
pp. 1-14.
- [7] Khrypunov G., Romeo A., Kurdesau F., Bätzner D.L., and Zogg H., Tiwari A.N. “Recent
Developments in Evaporated CdTe Solar Cells.” **Solar Energy Materials & Solar
Cells**. vol 90. 2006. pp. 664-677.
- [8] Ramanathan K., Teeter G., Keane J.C., Noufi R. “Properties of High-Efficiency CuInGaSe₂
Thin Film Solar Cells.” **Solar Energy Materials & Solar Cells**. vol 90. 2006. pp. 664-
677.
- [9] Kazmerski L.L., White F.R., Morgan G.K. “Thin-Film CuInSe₂/CdS Heterojunction Solar
Cells.” **Applied Physics Letters**. vol 29. 1976. pp. 268-270.
- [10] Karlheinz S. **Semiconductor Physics : An Introduction**. 7th ed. Berlin : Springer. 1999.
- [11] Werner M. **Crystal Structure Determination**. 2nd ed. Berlin : Springer. 2004.
- [12] จูตินัย แก้วแดง. “การเตรียมและศึกษาสมบัติของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดเซลิไนด์
(CuInSe₂).” วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย. 2530.

- [13] งามนิศย์ วงษ์เจริญ. “การศึกษารอยต่อแบบโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ ของคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์.” วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2531.
- [14] งามนิศย์ แก้วแดง, ฐิตินัย แก้วแดง, ชัยสิงห์ ภูริรักษ์เกียรติ, ทิพรรัตน์ วงษ์เจริญ. “การเตรียมและการศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ เพื่อประจักษ์รูปเป็นเซลล์แสงอาทิตย์.” รายงานวิจัยเสนอต่อคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2545.
- [15] งามนิศย์ แก้วแดง, ฐิตินัย แก้วแดง, ทิพรรัตน์ วงษ์เจริญ, ชัยสิงห์ ภูริรักษ์เกียรติ. “การประจักษ์รูปฟิล์มบาง $CuInSe_2$ โดยวิธีซีลีโนเซชันเพื่อประยุกต์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์” รายงานวิจัยเสนอต่อคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2555.
- [16] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. 4th ed. New York : John Wiley & Sons Inc. 1971.
- [17] Runyan W.R. *Semiconductor Measurement and Instrument*. 3rd ed. New York : Mc Graw-Hill. 1975.
- [18] Sze S.M. *Physics of Semiconductor Devices*. New York : John Wiley & Sons. 1981.
- [19] แม้น อมรสิทธิ์, สมชัย อัครทิวา. วัสดุวิศวกรรม. กรุงเทพฯ : แมคกรอ-ฮิล. 2541.
- [20] Tilley R.J.D. *Understanding Solids : The Science of Materials*. Chichester : John Wiley & Sons. 2004.
- [21] อุปถัมภ์ นาครักษ์. “การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยฟลูออรีนและพลวงซึ่งเตรียมโดยวิธีพ่นละอองสารเคมี.” วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ บัณฑิตวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2548.
- [22] สุกฤษฎ์ เกิดแสง. “การเตรียมและศึกษาสมบัติของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ CdTe.” วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ บัณฑิตวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2547.
- [23] ปกรณ์ สิทธิเชตรกรณ์ “การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ที่เตรียมได้จากกระบวนการซีลีโนเซชัน” วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ บัณฑิตวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2549.
- [24] ชาญวิทย์ จิตบุทธการ. “การเตรียมและการศึกษาดัชนีเฉพาะทางไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์.” วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2538.

- [25] Eze F.C. "Oxygen Partial Pressure Dependence of the Structural Properties of CdO Thin Films Deposited by a Modified Reactive Vacuum Evaporation Process." **Materials Chemistry and Physics**, vol 89. 2005. pp. 205-210.
- [26] Hammond C. **The Basics of Crystallography and Diffraction**. New York : Oxford University Press Inc. 1997.
- [27] วีรัช ลิภา. "การศึกษาสมบัติฟิล์มบาง CdS-ZnS ซึ่งเตรียมโดยวิธีออบสาลระดาดเคมี." วิทยานพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ บัณฑิตวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2547.
- [28] Manificier J.C., Gasiot J., Fillard J.P. "A Simple Method for the Setermination of the Optical Constants n , k and the Thickness of a Weakly Absorbing Thin Film." **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, vol 9. 1976. pp. 1002-1004.
- [29] Zribi M., Kanzari M., Rezig B. "Optical Constants of Na-Doped CuInS₂ Thin Films." **Material Letters**. vol 60. 2005. pp. 98-103.
- [30] สมเกียรติ สุกเคช. เขมิกอนคักเคอร์ฟิสิกส์. แผนกคําราคณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2542.
- [31] Caballero R. and Guillén C. "Optical and Electrical Properties of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Thin Films Obtained by Selenization of Sequentially Evaporated Metallic Layers." **Thin Solid Films**. vol 431-432. 2003. pp. 200-204.
- [32] Rincón C. and Márquez R. "Defect Physics of the CuInSe₂ Chalcopyrite Semiconductor" **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. vol 60, 1999. pp. 1865-1873.
- [33] Zhang S. B., Wei S.H., Zunger A. and Katayama-Yoshida H. "Defect Physics of the CuInSe₂ Chalcopyrite Semiconductor" **Physical Review B**. vol 57, no 16, 1998. pp. 9642-9656.
- [34] Schroder D.K. **Semiconductor Material and Device Characterization**. New York : John Wiley & Sons. 1990.
- [35] Ohring M. **Materials Science of Thin Films : Deposition and Structure**. 2nd ed. San Diego : ACADEMIC PRESS. 2002.
- [36] Guillemoles J. F. "Stability of Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells: a Thermodynamic Approach." **Thin Solid Films**. vol 361-362. 2000. pp. 338-345.

- [37] Hergert F., Jost S., Hock R., Purwins M. "A Crystallographic Description of Experimentally Identified Formation Reactions of Cu(In,Ga)Se_2 ." **Journal of Solid State Chemistry**. vol 179. 2006. pp. 2361-2382.
- [38] Orbey N., Hichri H., Birkmire R.W., Russell T.W.F. "Effect of Temperature on Copper Indium Selenization." **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. vol 5. 1998. pp. 237-247.
- [39] Orbey N., Norsworthy G., Birkmire R.W., Russell T.W.F. "Effect of Temperature on Copper Indium Selenization." **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. vol 6. issue 2. 1998. pp. 79-86.
- [40] Kaelin M., Rudmann D. and Tiwari A.N. "Low Cost Processing of CIGS Thin Films Solar Cells." **Solar Energy**. vol 77. 2004. pp. 749-756.
- [41] Abou-Ras D., Kistorz G., Bremaud D., Kälén M., Kurdesau F.V., Tiwari A.N. and Dfbeli M. "Formation and Characterisation of MoSe_2 for Cu(In,Ga)Se_2 Based Solar Cells" **Thin Solid Films**. Vol 480-481, 2005, pp. 433-438.
- [42] Wei S.H., Zhang S.B., and Zunger A. "Effects of Na on the Electrical and Structural Properties of CuInSe_2 ." **Journal of Applied Physics**, vol 85, no 10, 1999, pp. 7214-7218.
- [43] Rega N., Siebentritt S., Beckers I.E., Beckmann J., Albert J. and Lux-Steiner M. "Defect Spectra in Epitaxial CuInSe_2 Grown by MOVPE" **Thin Solid Films**, vol 431-432, 2003, pp. 186-189.
- [44] Matsushita H. and Takizawa T. "Single Crystal Growth of CuInSe_2 by Selenization Horizontal Bridgman Method" **Journal of Crystal Growth**, vol 160, 1996, pp. 71-77.
- [45] Kannan M.D., Balasundaraprabhu R., Jayakumar S. and Ramanathaswamy P. "Preparation and Study of Structural and Optical Properties of CSVT Deposited CuInSe_2 Thin Films" **Solar Energy Materials & Solar Cells**, vol 81, 2004, pp. 379-395.
- [46] Reddy R.R., Nazeer Ahammed Y. "A study on the Moss relation" **Physics Technol**, vol. 36, 1995, pp. 825-830.
- [47] Ravindra N.M., Preethi Ganapathy, Jinsoo Choi "Energy gap-refractive index relations in semiconductors" **Physics & Technology**, vol. 50, 2007, pp. 21-29
- [48] Wemple S.H. and DiDomenico M. "Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials" **Physical Review B**, vol. 3, 1971, pp. 1338-1351.

- [49] Wemple S.H. "Refractive Index Behavior of Amorphous Semiconductors and Glasses"
Physical Review B, vol. 7, 1973, pp. 3767-3777.
- [50] Wemple S.H. and DiDomenico M. "Optical Dispersion and the Structure of Solids"
Physical Review B, vol. 23, 1969, pp. 1156-1160.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฟล์มาตรฐานของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

Pattern : 75-107		Radiation = 1.540600		Quality : Calculated						
Cu In Se ₂		2 θ	I	h	k	l				
Copper Indium Selenide		17.158	3	1	0	1				
		26.772	100	1	1	2				
		27.831	5	1	0	3				
		30.955	1	0	0	4				
		*30.955	1	2	0	0				
		34.716	<1	2	0	2				
		35.603	5	2	1	1				
		42.107	3	1	0	5				
		*42.107	3	2	1	3				
		44.337	58	2	0	4				
		*44.337	58	2	2	0				
		47.884	2	3	0	1				
		49.915	<1	3	1	0				
		52.531	31	1	1	6				
		*52.531	31	3	1	2				
		53.161	1	2	1	5				
		*53.161	1	3	0	3				
		55.054	<1	2	2	4				
		57.499	<1	2	0	6				
		58.116	<1	1	0	7				
		*58.116	<1	3	2	1				
		59.895	<1	3	1	4				
		62.804	2	3	0	5				
		*62.804	2	3	2	3				
		64.515	6	0	0	8				
		*64.515	6	4	0	0				
		66.753	<1	4	0	2				
		67.290	1	2	1	7				
		*67.290	1	4	1	1				
		71.115	9	3	1	6				
		*71.115	9	3	3	2				
		71.657	2	3	2	5				
		*71.657	2	4	1	3				
		73.271	<1	4	0	4				
		*73.271	<1	4	2	0				
		75.389	<1	4	2	2				
		75.899	<1	1	0	9				
		*75.899	<1	3	0	7				
		80.080	1	4	1	5				
		81.633	10	2	2	8				
		*81.633	10	4	2	4				
		83.684	<1	4	0	6				
		84.209	1	5	0	1				
		85.745	<1	3	1	8				
		*85.745	<1	5	1	0				
		87.787	5	3	3	6				
		*87.787	5	5	1	2				
		88.296	1	5	0	3				
ICSD COLLECTION CODE : 028740										
TEST FROM ICSD : Calc. density unusual but tolerable.										
TEST FROM ICSD : No R value given.										
TEST FROM ICSD : At least one TF missing.										
*Calculated from ICSD using POWD-12+ ⁺ , (1997) primary reference:										
*Z. Anorg. Allg. Chem., volume 271, page 153, (1953) :										
Hahn, H., Frank, W., Meyer, A.D., Stoerger, G.										
Radiation : CuK α		Filter : Not specified								
Lambda : 1.54060		d-sp: Calculated spacings								

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pattern : 80-535		Radiation = 1.540600		Quality : Calculated						
Cu In Se ₂		2th	I	h	k	l				
Copper Indium Selenide		17.125	9	1	0	1				
		26.672	100	1	1	2				
		27.780	2	1	0	3				
		30.895	1	0	0	4				
		*30.895	1	2	0	0				
		35.534	2	2	1	1				
		42.025	2	1	0	5				
		*42.025	2	2	1	3				
		44.253	60	2	0	4				
		*44.253	60	2	2	0				
		47.787	<1	3	0	1				
		52.424	33	1	1	6				
		*52.524	33	3	1	2				
		53.898	1	2	1	5				
		*53.898	1	3	0	3				
		54.944	<1	2	2	4				
		57.995	1	1	0	7				
		*57.995	1	3	2	1				
		62.673	1	3	0	5				
		*62.673	1	3	2	3				
		64.378	7	0	0	8				
		*64.378	7	4	0	0				
		67.155	1	2	1	7				
		*67.155	1	4	1	1				
		70.966	10	3	1	6				
		*70.966	10	3	3	2				
		71.585	1	3	2	5				
		*71.585	1	4	1	3				
		73.098	<1	2	0	8				
		*73.098	<1	4	2	0				
		75.738	<1	1	0	9				
		*75.738	<1	3	0	7				
		79.902	<1	4	1	5				
		81.448	12	2	2	8				
		*81.448	12	4	2	4				
		84.012	1	5	0	1				
		87.578	6	3	3	6				
		*87.578	6	5	1	2				
		88.086	<1	4	3	3				
ICSD COLLECTION CODE : 068334										
TEST FROM ICSD : Calc. density unusual but tolerable.										
TEST FROM ICSD : No R value given.										
TEST FROM ICSD : At least one TF missing.										
*Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997) primary reference:										
*Sae Mulli., volume 27, page 456, (1987) :										
Lee, D.W., Park, J.Y., Kim, H.S., Chang, B.H., Choi, I.H., Hong, C.Y.										
Radiation : CuKα1		Filter : Not specified								
Lambda : 1.54060		d-sp: Calculated spacings								

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pattern : 47-1698		Radiation = 1.540600		Quality : Indexed					
Na ₂ S		2th	I	h	k	l			
Sodium Sulfide		23.389	80	1	1	1			
		27.155	10	2	0	0			
		38.963	100	2	2	0			
		46.102	50	3	1	1			
		48.294	5	2	2	2			
		56.422	50	4	0	0			
		61.909	35	3	3	1			
		63.717	5	4	2	0			
		70.693	80	4	2	2			
		75.734	35	5	1	1			
		83.794	50	4	4	0			
		88.511	50	5	3	1			
		90.229	5	6	0	0			
		96.562	75	6	2	0			
		101.333	15	5	3	3			
		103.099	5	6	2	2			
		109.681	35	4	4	4			
		114.869	35	7	1	1			
		116.679	5	6	4	0			
		124.153	80	6	4	2			
		130.212	50	7	3	1			
		141.669	15	8	0	0			
		150.093	15	7	3	3			
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 78.04							
S.G. : Fm3m (225)		Volume [CD] = 277.93							
a = 6.52600	Z= 4	Dx = 1.865							
		Dm = 1.880							
SAMPLE PREPARATION : Prepared by addition of Na metal to a solution of S in liquid ammonia and annealed for 20-30 hours in vacuum at 120-250 C.									
GENERAL COMMENTS : Films used for intensity measurements had a 14um aluminum foil absorber.									
GENERAL COMMENTS : See also 23-441 (calculated pattern).									
GENERAL COMMENTS : See also 3-933 (calculated pattern).									
ADDITIONAL PATTERN : To replace 3-933.									
COLOR : White									
CAS: 1313-82-2									
*Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., volume 40, page 588, (1934)									
primary reference :									
Zintl, E., Harder, A., Dauth, B.									
Radiation : CuKa		Filter : Beta							
Lambda : 1.53900		d-sp : Debye-Scherrer							
SS/FOM : F23= 18(0.0570,23)		Internal standard : Ag							

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อมูลประวัติหัวหน้าคณะผู้วิจัย

ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล นางงามนิศย์ วงษ์เจริญ

ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์ ระดับ 9

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท.บ.	ฟิสิกส์	มหาวิทยาลัยศิลปากร นครปฐม	2526
วท.ม.	ฟิสิกส์	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ	2531

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา).....

.....ฟิสิกส์ของแข็ง ฟิสิกส์ของสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

1. T. Gaewdang, Ng. Wongcharoen and T. Wongcharoen “Characterization of CdS/CdTe Heterojunction Solar Cell by Current- Voltage Measurements at Various Temperatures under Illumination”, Energy Procedia, vol. 15, 2012, pp. 299-304.
2. Ng. Wongcharoen, T. Gaewdang and T. Wongcharoen “Electrical Properties of Al-Doped CdO films Prepared by Thermal Evaporation in Vacuum” Energy Procedia, vol. 15, 2012, pp. 361-370.
3. T. Gaewdang and Ng. Wongcharoen, W. Bunkua and C. Thaisatuen “Influence of Ramp Time of Close Spaced Sublimation on Crystal Structure, Optical and Electrical Properties of CdTe Thin Films” The 12th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design (ISEPD2011), January 8-11, 2011, The Empress Hotel Chaing Mai, Thailand, Proceedings, p. 164.
4. Ng. Wongcharoen, T. Gaewdang, C. Thaisatuen and W. Bunkua “Effect of Thickness on Microstructure Parameters and Optical Properties of CdTe Films” The 12th International

- Symposium on Eco-Materials Processing and Design (ISEPD2011), January 8-11, 2011, The Empress Hotel Chaing Mai, Thailand, Proceedings, p. 156.
5. Ng. Wongcharoen and T. Gaewdang, "Thermoelectric Properties of Ni-Doped CuAlO_2 " Physics Procedia, vol.2, 2009, pp.101-106.
 6. Wongcharoen, T. Gaewdang, P. Siripuddhaiwon and N. Promros "Influence of Substrate Temperature on Some Properties of Close-Spacing Thermal Evaporated CdTe Thin Films" Advanced Materials Research, Vol. 55-57, 2008, pp.881-884.
 7. Ng. Wongcharoen, T. Gaewdang, J. Wattananurak and C. Poo-Rakkiat "Structural and Electrical Properties of Ni-Doped CuAlO_2 " International Conference on Engineering, Applied Science and Technology (ICEAST 2007), November 21-23, 2007, Bangkok, Thailand, Proceedings, pp.885- 888.
 8. T. Gaewdang and Ng. Wongcharoen "Optical and Electrical Properties of Chemical Bath Co-Deposited CdS-ZnS Thin Films" ISES Solar World Congress 2007, September 18- 21, 2007, Beijing, China, Proceedings, pp.1299-1302.
 9. Ng. Wongcharoen and T. Gaewdang "Co-existence of F and Sb Dopant in Transparent Conducting SnO_2 Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method" ISES Solar World Congress 2007, September 18- 21, 2007. Beijing, China, Proceedings, pp.1269-1274.
 10. T. Gaewdang and Ng. Wongcharoen "Growth and Characterization of Co-Doped Fluorine and Antimony in Tin Oxide Thin Films Obtained by Ultrasonic Spray Pyrolysis" Journal of Solid Mechanics and Material Engineering, Vol. 1, No. 4, 2007, pp.592-601.
 11. T. Gaewdang and Ng. Wongcharoen "Investigations on Chemically Deposited $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ Thin Films With Low Zn Content" Materials Letters, Vol.59, 2005 pp. 3577- 3584.
 12. Ng. Wongcharoen and T. Gaewdang "Comparative Studies of Thermally Evaporated $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ Thin Films Prepared by Using Different Precursors" Technical Digest of the International PVSEC-15, 10-15 October 2005, Shanghai, RPC. pp.694- 695.
 13. T. Gaewdang and Ng. Wongcharoen "Optical and Electrical Properties of B-Doped $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Method" Technical Digest of the International PVSEC-15, 10-15 October 2005, Shanghai, RPC. pp.696- 697.

14. Ng. Gaewdang, T. Gaewdang, N. Promros, A. Nakaruk, W. Lipar and T. Chanyatham "Photochemical Deposition CdS Thin Films for Photovoltaic Applications" The First National Conference on Optics and Applications (NCOA-1), 9 January 2004, Bangkok, Thailand, pp.75-79.
15. Ng. Gaewdang , T. Gaewdang, S. Kirtsaeng, P. Sittketkorn and A. Nakaruk "Chareacterization of CdS Thin Films Grown by Thermal Evaporation Method" The First National Conference on Optics and Applications (NCOA-1), 9 January 2004, Bangkok, Thailand, pp.80-83.
16. Ng. Gaewdang and T. Gaewdang "Thickness Dependence of Structural, Optical and Electrical Properties of CdS and CdS:In Films Prepared by Thermal Evaporation" Technical Digest of the International PVSEC-14, Bangkok, Thailand. 2004, pp.581-582.
17. Ng. Gaewdang, T. Gaewdang and W. Lipar "Some Characterization of Chemical Bath Co-Deposited CdS- ZnS Thin Films" Technical Digest of the International PVSEC-14, Bangkok, Thailand. 2004, pp.583-584.
18. Ng. Gaewdang and T. Gaewdang CdS Thin Films Deposited by a Modified Chemical Bath Deposition Method KMITL Science Journal, Vol.3, No.3, 2003, pp.21-29.
19. Ng. Gaewdang and T. Gaewdang "Fabrication of CuInSe₂ Single Crystals From Melt Growth by Directional Freezing Method" KMITL SCIENCE JOURNAL, Vol. 1, No. 1, 2001, pp. 46-50.
20. Ng. Gaewdang and T. Gaewdang "Process and Characterization of Cadmium Sulfide Thin Films Suitable for Solar Cell Applications" The EECON-24, Proceeding, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand, 22-23 November 2001, pp. 632-636.
21. T. Gaewdang and Ng. Gaewdang, "Photoluminescence of Ce³⁺ in Some Fluoroindate Compounds", Thammasat Int. J. Sc. Tech. Vol. 4, No.1, 1999, pp. 54-59.
22. Ng. Gaewdang and T. Gaewdang, "Preparation and Some Properties of Cadmium Sulfide Semiconductor", Journal of Science Ladkrabang, Vol. 9, No.2, 1999, pp. 25-29.