

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  โดยเทคนิคเคลือบสเปรย์  
 $\text{CuInS}_2$  thin film solar cells deposited by spray coating technique



ชื่อผู้วิจัย

นายสุวิชัย ชัยสิทธิ์ศักดิ์

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2554

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2554 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2553 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2554



RCA  
TA  
4189  
.TAS  
ศ ๑๘๔๗  
ด. ๒

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน...**121349**  
รับ เดือน ปี...**3 ก.ค. 2555**

b. **121 000๔๑**  
i. ....

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทคัดย่อภาษาไทย

ฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ ( $\text{CuInS}_2$ , CIS) เป็นวัสดุดูดซับแสงที่เป็นความหวังมากที่สุดตัวหนึ่งสำหรับประยุกต์ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูงและราคาถูกรายงานนี้นำเสนอการปลูกฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  ที่มีความสม่ำเสมอบนฐานรองกระจก ด้วยวิธีเคลือบสเปรย์ที่ใช้ต้นทุนต่ำ จากสารละลายคอปเปอร์คลอไรด์, อินเดียมคลอไรด์ และไทโอยูเรีย งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลกระทบของ ชนิดของสารตั้งต้นอินเดียม ( $\text{InCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$ ), ชนิดของแก๊สนำพา (Air,  $\text{N}_2$ ), ระยะห่างของหลุมพ่น, อุณหภูมิของฐานรอง ( $250\text{--}400^\circ\text{C}$ ) และความเข้มข้นของสารตั้งต้น ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม โดยทำการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและคุณสมบัติของฟิล์ม ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (Scanning Electron Microscope; SEM), เทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-ray; EDX) และสเปกตรัมการส่งผ่านแสง นอกจากนี้ยังได้สร้างรอยต่อแบบเฮเทอโร (heterojunction)  $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$  บนฐานรองกระจก  $\text{SnO}_2:\text{F}$  เพื่อประเมินคุณสมบัติของความเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ เซลล์ขนาดเล็กที่มีประสิทธิภาพสูงสุดอยู่ที่  $5.4 \times 10^{-6} \%$  มีค่าแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร ( $V_{oc}$ ) 158 mV, ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร ( $J_{sc}$ )  $1.11 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$  และฟิลแฟกเตอร์ (FF) 0.31 ภายใต้การฉายด้วยแสงอาทิตย์จำลอง (AM 1.5;  $100 \text{ mW/cm}^2$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทคัดย่อภาษาอังกฤษ (Abstract)

Copper indium disulfide ( $\text{CuInS}_2$ , CIS) thin film is one of the most promising absorber materials for high efficient and low-cost photovoltaic applications. This paper reports the successful deposition of uniform  $\text{CuInS}_2$  films on a glass substrate by the cost effective method of spray pyrolysis from the aqueous solutions of copper chloride, indium chloride and Thiourea. The effects of types of indium source ( $\text{InCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$ ), types of carrier (Air,  $\text{N}_2$ ), pulse length, substrate temperature (250–400°C) and chemical precursor composition on the film microstructures are discussed. The microstructures and properties of the as-deposited films are characterized using a combination of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDX), and UV transmittance spectra. A  $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$  heterojunction is also fabricated onto an  $\text{SnO}_2:\text{F}$  glass substrate to evaluate the photovoltaic property of the film. The highest efficiency of  $5.4 \times 10^{-6} \%$  is achieved for a small cell with an open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of 158 mV, a short-circuit current density ( $J_{sc}$ ) of  $1.11 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$  and a fill factor (FF) of 0.31 under illumination of a sun simulator (AM 1.5;  $100 \text{ mW/cm}^2$ ). The result shows that spray pyrolysis is a very promising technique to produce  $\text{CuInS}_2$  films with low cost.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญเรื่อง (Table of Contents)

กิตติกรรมประกาศ (ACKNOWLEDGEMENT) .....	i
บทคัดย่อภาษาไทย .....	ii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ (ABSTRACT) .....	iii
สารบัญเรื่อง (TABLE OF CONTENTS) .....	iv
สารบัญตาราง (LIST TABLES) .....	vi
สารบัญภาพ (LIST OF ILLUSTRATIONS) .....	vii

## บทที่ 1 บทนำ (INTRODUCTION)..... 1

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา .....	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัย .....	1
1.3 ทฤษฎีและและกรอบแนวความคิดของ โครงการวิจัย .....	2
1.4 วิธีการดำเนินการวิจัยโดยสรุป .....	5
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับเมื่อเสร็จสิ้นโครงการ .....	5

## บทที่ 2 วิธีการดำเนินการวิจัย (MATERIALS & METHOD)..... 7

2.1 หลักการปลูกฟิล์มบางด้วยวิธีเคลือบสเปรย์ .....	7
2.2 ระบบเคลือบสเปรย์ที่ใช้ .....	8
2.2.1 หัวสเปรย์ที่เหมาะสม .....	8
2.2.2 การควบคุมจังหวะการพ่นสเปรย์โดยใช้โปรแกรม LabView® .....	10
2.3 ขั้นตอนการพ่นสเปรย์ .....	10
2.4 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายและการเตรียมแผ่นฐานรอง .....	11
2.4.1 ขั้นตอนการเตรียมสารละลาย .....	11
2.4.2 ขั้นตอนการเตรียมแผ่นฐานรองกระจก .....	13
2.5 ขั้นตอนการสร้างชั้นฟิล์มบาง TiO <sub>2</sub> โดยวิธีสกรีน .....	13
2.6 การสร้างขั้วไฟฟ้าโดยการระเหย .....	14
2.7 การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบางและการวัดเซลล์แสงอาทิตย์ .....	15

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
2.7.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) .....

ไม่วารณใด ๆ ทั้งสน อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน .....	16
2.7.3 การวัดการทะลุผ่านของแสง .....	17
2.7.4 การวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ .....	18
2.7.5 การวัดความต้านทานด้วยวิธีสี่ขั้วตามแนวเส้นตรง .....	19
2.7.6 การวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ .....	20
<b>บทที่ 3 ผลการวิจัยและข้อวิจารณ์ ((RESULTS AND DISCUSSIONS)).....</b>	<b>21</b>
3.1 ผลกระทบของระยะเวลาในช่วงขณะพ่นสเปรย์ .....	21
3.2 ผลกระทบของชนิดของสารตั้งต้นอินเดียม ( $\text{InCl}_2$ และ $\text{InCl}_3$ ) .....	22
3.3 ผลกระทบของอุณหภูมิและชนิดของแก๊สนำพาขณะพ่นสเปรย์ .....	24
3.4 ผลกระทบของสัดส่วนของสารละลายเริ่มต้น (ซัลเฟอร์) .....	27
3.5 ผลการทดลองใช้ฟิล์มบาง CIS ที่ปลูกได้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ .....	29
<b>บทที่ 4 สรุปและข้อเสนอแนะ .....</b>	<b>32</b>
4.1 สรุปผลการวิจัย .....	32
4.2 ข้อเสนอแนะ .....	32
<b>เอกสารอ้างอิง(References) .....</b>	<b>34</b>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง (List tables)

ตารางที่ 3.1	เงื่อนไขการปลูกฟิล์มที่ใช้ $\text{In(II)Cl}_2$ และ $\text{In(III)Cl}_3$ เป็นสารตั้งต้นที่อุณหภูมิฐานรองต่างๆ และผลของ $R_s$ $E_g$ และความหนาของฟิล์มที่วัดได้.....	23
ตารางที่ 3.2	เงื่อนไขการปลูกฟิล์มบาง CIS บนกระจก โดยใช้ $\text{In(III)Cl}_3$ เป็นสารตั้งต้นและใช้ใน โตรเจนเป็นแก๊สพาหะ ที่อุณหภูมิต่างๆ และผลของ $E_g$ และความหนาของฟิล์มที่วัดได้.....	24
ตารางที่ 3.3	เงื่อนไขการปลูกฟิล์มบาง CIS บนกระจกที่อัตราส่วนของซัลเฟตในสารละลายสเปรย์ค่าต่างๆ และผลของ $R_s$ $E_g$ และความหนาของฟิล์มที่วัดได้.....	27



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญภาพ (List of illustrations)

รูปที่ 2.1	(ก) วิธีการปลูกฟิล์มบาง CuInS <sub>2</sub> ด้วยวิธีเคลือบสเปรย์ และ (ข) ตัวอย่างชิ้นงานบนกระจก (4 แผ่น แต่ละแผ่นมีขนาด 2.5cm x2.5cm).....	7
รูปที่ 2.2	ระบบพ่นสเปรย์ที่ได้ออกแบบไว้ประกอบไปด้วย (1) ตู้พ่นระบบปิด (2) ระบบสเปรย์ (รูปถ่ายซ้ายบน) (3) ระบบให้ความร้อน (รูปถ่ายซ้ายล่าง) (4) ระบบจ่ายสารเคมี และระบบระบายอากาศ.....	8
รูปที่ 2.3	หัวสเปรย์สี่ชนิดที่ทดสอบ: Spray paint หรือ Spray Gun, Airbush หรือ หัวแบบปากา, Spray nozzle แบบสแตนเลส และ Spray nozzle แบบพลาสติก.....	9
รูปที่ 2.4	ส่วนประกอบของหัวสเปรย์ชนิด Spray nozzle แบบสแตนเลส .....	9
รูปที่ 2.5	หน้าต่าง โปรแกรมควบคุมเขียนคำสั่งด้วย โปรแกรม LabView® .....	10
รูปที่ 2.6	การกระจายตัวของอุณหภูมิบนแท่นฮีตเตอร์ขณะทำการตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 300°C .....	11
รูปที่ 2.7	ข้อเปรียบเทียบระหว่าง In(II)Cl <sub>2</sub> และ In(III)Cl <sub>3</sub> ที่ใช้ในการทดลอง.....	12
รูปที่ 2.8	การละลายของ In(II)Cl <sub>2</sub> ในน้ำ (ก) เมื่ออุณหภูมิขึ้นจากอุณหภูมิห้องไป 30 นาที และ (ข) เมื่อทำการปั่นที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 5 ชม .....	12
รูปที่ 2.9	สารละลายทั้ง 3 ชนิดก่อนผสม (ก) และ หลังผสมรวมกัน (ข).....	13
รูปที่ 2.10	กระจกที่ได้ทำความสะอาดแล้ว พร้อมใช้งานขนาด 2.5 X 2.5 cm <sup>2</sup> .....	13
รูปที่ 2.11	(ก) เจล TiO <sub>2</sub> , (ข) บล๊อคสกรีน และแท่นรอง, (ค) โครงสร้างของชิ้นงานที่ผ่านการสกรีน .....	14
รูปที่ 2.12	(ก) ระบบระเหยภายใต้สุญญากาศสำหรับสร้างขั้วไฟฟ้า (ข) ภาพตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างขึ้นจากฟิล์มบาง CIS ที่ทำการต่อขั้วอะลูมิเนียมแล้ว .....	14
รูปที่ 2.13	ไทม์แฮรมของระบบคิฟเฟอโรโทมิเตอร์ และ เครื่อง X-ray Diffractometer ที่ใช้.....	15
รูปที่ 2.14	ตัวอย่างรูปแบบของการเลี้ยวเบนของสารประกอบ .....	16
รูปที่ 2.15	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนที่ใช้.....	17
รูปที่ 2.16	เครื่อง UV-Visible Spectroscopy ที่ใช้.....	17
รูปที่ 1.17	ตัวอย่าง (ก) ผลการวัดค่าความส่องผ่านของแสง และ (ข) กราฟคำนวณจากสมการที่ 5 หาว่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบาง CIS .....	19
รูปที่ 2.18	การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีสี่ขั้วตามแนวเส้นตรง.....	20
รูปที่ 2.19	ระบบวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์และ Solar simulator ที่ใช้.....	20
รูปที่ 3.1	ภาพถ่ายชิ้นงานและลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มบาง CIS ที่ปลูกบนกระจก FTO โดยใช้เวลาหน่วงหยุดพ่น 8 และ 16 วินาที/คาบ .....	21
รูปที่ 3.2	ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มบาง CIS ที่เตรียมบนกระจก (หรือบนกระจกเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า FTO) ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ (ก) In(II)Cl <sub>2</sub> และ (ข) In(III)Cl <sub>3</sub> เป็นสารตั้งต้น .....	23

รูปที่ 3.3	ฟิล์มบาง CIS ที่ปลูกขึ้นบนฐานรองกระจกที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ $\text{In(III)Cl}_3$ เป็นสารตั้งต้น และใช้ในโตรเจนเป็นแก๊สพาหะ (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM), (ข) ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) และ (ค) ผลการวิเคราะห์ EDX.....	25
รูปที่ 3.4	สัดส่วนของ $\text{In/Cu}$ , $\text{S/(Cu+In)}$ และปริมาณของธาตุ O และธาตุ Cl ในเนื้อฟิล์มบาง CIS เปรียบเทียบระหว่างฟิล์มที่เตรียมโดยใช้อากาศและใช้ในโตรเจนเป็นแก๊สพาหะ (จากผลการวิเคราะห์ EDX) .....	26
รูปที่ 3.5	ฟิล์มบาง CIS ที่ปลูกขึ้นบนฐานรองกระจกที่อัตราส่วนของซัลเฟตในสารละลายสเปรย์ค่าต่างๆ โดยใช้ $\text{In(III)Cl}_3$ เป็นสารตั้งต้นและใช้ในโตรเจนเป็นแก๊สพาหะ (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM), (ข) ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD), และ (ค) ผลการวิเคราะห์ EDX .....	28
รูปที่ 3.6	ตัวอย่างภาพพื้นผิว SEM (ก) กำลังขยายต่ำ และ (ข) กำลังขยายสูง ของฟิล์ม CIS บนฐานรองกระจก FTO (CIS/FTO/Glass) (*30s/60s).....	29
รูปที่ 3.7	(ก) ตัวอย่างลักษณะเฉพาะระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ไฟฟ้า (I-V) ภายใต้แสง $100 \text{ mW/cm}^2$ และ (ข) ตัวอย่างภาพตัดขวาง SEM ที่ได้จากโครงสร้าง CIS/FTO/Glass.....	30
รูปที่ 3.8	ตัวอย่างภาพพื้นผิว SEM (ก) กำลังขยายต่ำ และ (ข) กำลังขยายสูง ของฟิล์ม CIS บนฐานรอง $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ (CIS/ $\text{TiO}_2$ /FTO/Glass).....	30
รูปที่ 3.9	(ก) ตัวอย่างลักษณะเฉพาะระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ไฟฟ้า (I-V) ภายใต้แสง $100 \text{ mW/cm}^2$ และ (ข) ตัวอย่างภาพตัดขวาง SEM ที่ได้จากโครงสร้าง CIS/ $\text{TiO}_2$ /FTO/Glass.....	31

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1 บทนำ (Introduction)

## 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ในปีหนึ่งๆ ประเทศไทยของเราต้องสั่งนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศปีละมหาศาล ทั้งนี้เนื่องจากเราไม่มีแหล่งพลังงานเป็นของตนเองเพียงพอ และความต้องการพลังงานเพื่อใช้ในการพัฒนาประเทศก็มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเป็นลำดับ ในสถานะที่ประเทศไทยต้องพึ่งพาพลังงานจากต่างประเทศ ดังนั้น ความมั่นคงด้านพลังงาน (Energy security) จึงเป็นพื้นฐานที่สำคัญต่อนโยบายเศรษฐกิจของประเทศ [1] การเกิดวิกฤตการณ์ขาดแคลนน้ำมันเชื้อเพลิงและวิกฤตการณ์ราคาน้ำมัน เป็นบทเรียนที่สำคัญสำหรับประเทศไทย ที่จะต้องให้ความสำคัญต่อการพัฒนาพลังงานของประเทศให้เป็นอย่างยั่งยืนมากยิ่งขึ้น แม้ว่ารัฐบาลจะทำการสำรวจและพัฒนาแหล่งพลังงานในประเทศมาใช้ประโยชน์มากขึ้นกว่าในอดีต แต่เนื่องจากประเทศไทยมีแหล่งสำรองพลังงานไม่มากนัก จึงยังต้องพึ่งพาพลังงานจากภายนอกประเทศ ปัจจุบันประเทศส่วนใหญ่ซึ่งรวมถึงประเทศไทยมีแนวโน้มที่จะพึ่งพาก๊าซธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้ามากขึ้น เพื่อลดผลกระทบที่เกิดจากวิกฤตการณ์น้ำมันและวิกฤตการณ์ราคาน้ำมันที่มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม ราคาก๊าซธรรมชาติก็ยังคงต้องอิงกับราคาเชื้อเพลิง ทำให้ขาดเสถียรภาพทางด้านราคา ทั้งนี้เนื่องจากก๊าซธรรมชาติและน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นแหล่งพลังงานที่มีปริมาณที่จำกัด ทำให้มีการคาดการณ์กันว่าอาจจะมีโอกาสหมดไปจากโลกในอีกไม่กี่ปีข้างหน้า ดังนั้น นโยบายด้านพลังงานทดแทน (Renewable energy) ซึ่งจะช่วยลดปัญหาการขาดแคลนพลังงานได้ จึงเป็นอีกหนึ่งนโยบายที่มีความสำคัญต่อการพัฒนาพลังงานของประเทศให้เป็นอย่างยั่งยืน

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

## 1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัย

มุ่งศึกษา วิจัยและพัฒนาวิธีการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ (CuInS<sub>2</sub>; CIS) โดยใช้เทคนิคเคลือบสเปรย์ที่ไม่ใช้ระบบสุญญากาศ เพื่อประยุกต์ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ต้นทุนต่ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

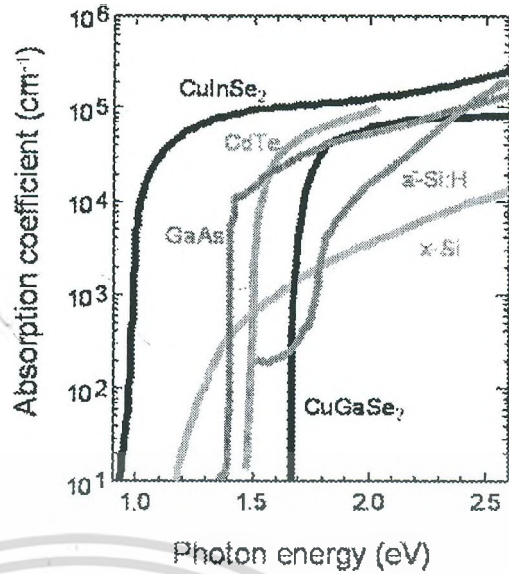
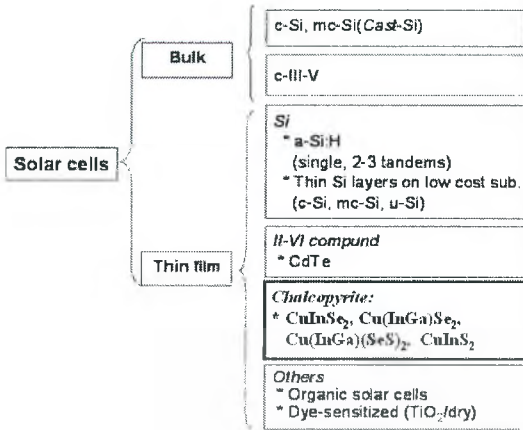
### 1.3 ทฤษฎีและและกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

โดยทั่วไป เซลล์แสงอาทิตย์สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิดใหญ่ๆ คือ 1) ชนิดบัลค์ (Bulk) และ 2) ชนิดฟิล์มบาง (Thin-film) ดังแสดงในรูปที่ 1 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดบัลค์ส่วนใหญ่ทำมาจากซิลิคอน (Si) แผ่นซิลิคอนที่ใช้ดูดซับแสงอาทิตย์นั้นได้จากการสไลด์แท่งผลึกซิลิคอนบัลค์ให้เป็นแผ่นบางๆ โดยจะต้องมีความหนาไม่ต่ำกว่า 300  $\mu\text{m}$  เพื่อให้สามารถดูดซับแสงอาทิตย์ได้ทั้งหมด ทั้งนี้เนื่องจากซิลิคอนมีสัมประสิทธิ์การดูดซับแสงที่ต่ำ ถึงแม้ว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดบัลค์จะมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงให้เป็นพลังงานไฟฟ้า (Conversion efficiency) ที่สูงก็ตาม แต่เนื่องจากกระบวนการผลิตที่ต้องใช้เครื่องจักรและวัสดุที่มีราคาสูง ทำให้ต้นทุนการผลิตของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดบัลค์สูงตาม ในขณะที่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางเช่น amorphous Si (a-Si), CdTe หรือ  $\text{CuInX}_2$  (โดยที่ X=Se, Te, S) นั้นมีความหนาของฟิล์มที่ใช้เพียงแค่ 1-10  $\mu\text{m}$  เท่านั้น ยิ่งไปกว่านั้น เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางยังสามารถปลูกผลึกบนแผ่นฐานรองที่มีราคาถูก เช่น แผ่นกระดาษ แผ่นพลาสติกหรือแผ่นโพลีเมอร์ ได้อีกด้วย ซึ่งเหตุผลดังกล่าวทำให้ต้นทุนการผลิตของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนั้นต่ำกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดบัลค์ นอกจากนี้แล้ว เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง ยังมี EPT (Energy payback time) ที่น้อยกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดบัลค์ [3] อีกด้วย

ปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางมีอยู่หลายชนิด (รูปที่ 1) เซลล์แสงอาทิตย์ฟิล์มบางที่สร้างจากสารประกอบที่อยู่ในกลุ่ม I-III-VI<sub>2</sub>, ชนิด  $\text{CuInX}_2$  (โดยที่ X = Se, Te, S) ก็เป็นฟิล์มบางตัวหนึ่งที่มีความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยทั่วโลก [3, 4-5] ทั้งนี้เนื่องจากฟิล์มบางดังกล่าวมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (Absorption coefficient) สูงมากๆ ประมาณ  $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$  (รูปที่ 2) เมื่อเทียบกับของซิลิคอนที่อยู่ประมาณ  $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$  ดังนั้นฟิล์มบาง  $\text{CuInX}_2$  ที่มีความหนาเพียง 1~2  $\mu\text{m}$  ก็สามารถดูดซับโฟตอนได้ถึง 90% ยิ่งไปกว่านั้น ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด  $\text{CuInX}_2$  ยังไม่เสื่อมถอยเมื่อถูกใช้ไปเป็นเวลานานๆ ดังเช่นที่เกิดกับ a-Si [6] และยังมีเสถียรแม้จะอยู่ในสถานะของรังสีหรือโฟตอนพลังงานสูงในอวกาศ อีกด้วย

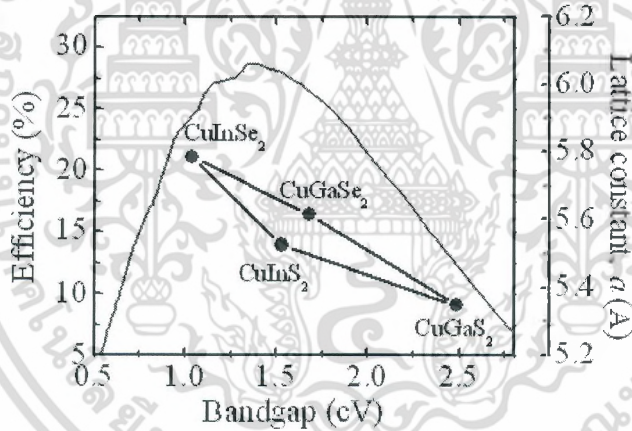
สารประกอบหลายผลึก (Polycrystalline) คอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ (Copper indium disulfide;  $\text{CuInS}_2$ ; CIS) นอกจากจะมีค่าประสิทธิภาพการดูดซับแสงที่สูงแล้ว ยังเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดแถบพลังงานแบบตรง (Direct band-gap) ที่มีค่าช่องว่างพลังงาน (Energy band-gap;  $E_g$ ) อยู่ที่ประมาณ 1.5 eV [7] ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ [8] แต่ก็ยังสามารถปรับเพิ่มหรือลดค่าช่องว่างพลังงานได้โดยการเติมแกเลียมหรือเซลเลเนียม ได้อีกด้วย (รูปที่ 3) ปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างจากฟิล์ม  $\text{CuInS}_2$  ด้วยเทคนิคการระเหยสารภายใต้สุญญากาศมีประสิทธิภาพสูงสุดถึง  $\sim 12\%$  [9-10] ซึ่งสารประกอบที่อยู่ในกลุ่มเดียวกัน ฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ก็แสดงประสิทธิภาพที่สูงถึง  $\sim 19\%$  (ค่าช่องว่างพลังงาน:  $\sim 1.2 \text{ eV}$ ) [11] อย่างไรก็ตาม ค่าช่องว่างพลังงาน 1.5 eV ของ  $\text{CuInS}_2$  ก็เป็นค่าที่ตรงกับค่าทางอุณหพลศาสตร์สำหรับใช้เป็นชั้นดูดซับแสงในเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อเดี่ยว (a single band-gap junction cell) นอกจากนี้ สารประกอบ  $\text{CuInS}_2$  ยังทนต่อรังสีได้ดีกว่า สารประกอบ  $\text{CuInGaSe}_2$  ดังนั้นจึงเหมาะที่จะใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ในอวกาศมากกว่า [12] และยังสามารถใช้เป็นเซลล์บน (Top cells) ในเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Tandem ร่วมกับ  $\text{CuInGaSe}_2$  ได้อีกด้วย [13] และยังมีความปลอดภัยที่มากกว่าสารประกอบที่มีเซลเลเนียม (Selenium) เป็นส่วนประกอบอีกด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1 ชนิดของเซลล์แสงอาทิตย์

รูปที่ 2 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ  $CuInX_2$  เปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำที่นำมาใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์อื่น ๆ [6]



รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ (Lattice constant) กับค่าช่องว่างพลังงาน (Bandgap) ของ CIS และสารประกอบที่เกี่ยวข้อง และประสิทธิภาพทางอุดมคติ สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อเดี่ยว

ถึงแม้ว่าคุณสมบัติหลายอย่างของ  $CuInS_2$  จะคล้ายกับของ  $CuInSe_2$  แต่องค์ความรู้ที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบเซลล์โฟลด์กลับมีน้อยกว่าเมื่อเทียบกับสารประกอบซีลีเนียม นอกจากนี้แล้ว จนถึงปัจจุบันก็ยังไม่สามารถไขความลับซับซ้อนในเรื่องของจุดบกพร่อง (Defects) ที่อยู่ในสารประกอบ  $CuInS_2$  ได้อย่างกระจ่าง ดังนั้น การหาวิธีการสร้างฟิล์มบาง  $CuInS_2$  แบบใหม่ที่ไม่สลับซับซ้อน เพื่อตรวจสอบคุณสมบัติต่างๆของฟิล์มที่สร้างขึ้น จึงถือเป็นแนวทางในการศึกษาและพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้เป็นอย่างยิ่ง

ปัจจุบันวิธีการเตรียมฟิล์มบาง  $CuInS_2$  มีอยู่หลายวิธี ทั้งที่ใช้หลักการของปฏิกิริยาเชิงเคมีและที่ใช้หลักการเชิงฟิสิกส์ มีทั้งที่ใช้และไม่ใช้ระบบสุญญากาศ เช่น วิธเหอพิแทกซ์ลำโมเลกุล (Molecular beam epitaxy) ที่ใช้แหล่งไมวาร์ณโคโรนา ทั้งส่น อีกทั้งห้ามมิให้เกิดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงลงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มาไป

กำหนดสามแหล่ง [14], วิธี sulphurisation กับสารตั้งต้นที่เป็นโลหะ [15], วิธีการระเหย (Evaporation) [16], วิธีการสปัตเตอร์ (Sputtering) [17], วิธีซีวีดี (CVD) [18], วิธี Ion layer gas reaction (ILGAR) จากสารละลายเคมี [19], วิธีการอบทางเคมี (Chemical bath deposition; CBD) [20], วิธีเคลือบด้วยไฟฟ้า (Electro-deposition) [21], วิธีการเคลือบเจล (Sol-gel spin-coating) [22] และวิธีสเปรย์ (Spray pyrolysis) [23-32] เป็นต้น ปัจจุบันวิธีการระเหยสารภายใต้ความดันสุญญากาศเป็นเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  ได้ดีที่สุด โดยประสิทธิภาพสูงสุดที่ได้อยู่ที่ ~12% [9-10] อย่างไรก็ตาม ในมุมมองของการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์  $\text{CuInS}_2$ เชิงพาณิชย์ วิธีที่ต้องเตรียมที่ต้องใช้ความดันที่สุญญากาศอาจเป็นวิธีที่ไม่เหมาะสำหรับการสร้างเซลล์ที่มีขนาดพื้นที่ใหญ่ เนื่องจากเครื่องจักรสุญญากาศมีราคาแพง ในบรรดาวิธีการสร้างฟิล์มบางที่กล่าวมาแล้ว วิธีสเปรย์เป็นวิธีที่มีข้อดีหลายอย่าง เช่น วิธีการไม่ยุ่งยาก ค่าใช้จ่ายด้านเครื่องจักรและพลังงานที่ใช้ในการผลิตที่ต่ำ และที่สำคัญเป็นวิธีที่สามารถผลิตแผงเซลล์แสงอาทิตย์ขนาดใหญ่สำหรับเชิงพาณิชย์ได้ อย่างไรก็ตาม เป็นที่น่าสังเกตว่า ไม่ว่าจะใช้เทคนิคใดในการเตรียม  $\text{CuInS}_2$  ก็ตาม ปัญหาที่มักจะพบคือ ปัญหาที่สัดส่วนของธาตุในสารประกอบไม่เป็นไปตามปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometry) และปัญหาการเกิดสารประกอบอื่นๆที่ไม่ต้องการ ซึ่งปัญหาดังกล่าวก็เป็นสาเหตุของจุดบกพร่องในเนื้อฟิล์ม ซึ่งจะส่งผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างขึ้นตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิควิธีการเตรียมอื่นๆ วิธีที่ใช้หลักการของปฏิกิริยาเชิงเคมีจะสามารถควบคุมปริมาณสัมพันธ์ได้ง่ายกว่า อย่างไรก็ตาม ฟิล์ม  $\text{CuInS}_2$  ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีสเปรย์จากสารละลายเคมี มักจะมีส่วนประกอบของซัลเฟตน้อยกว่าปริมาณสัมพันธ์ [23] กลุ่มวิจัยของ Bihri and Abd-Lefdil ได้พัฒนาวิธีการเตรียม  $\text{CuInS}_2$  ที่มีส่วนประกอบใกล้เคียงกับปริมาณสัมพันธ์โดยการเพิ่มอัตราส่วนของซัลเฟตในสารละลายสเปรย์ให้สูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากซัลเฟต (โดยส่วนมากใช้ thiourea:  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) ละเอียดง่าย [24] กลุ่มวิจัยของ S. Chaudhuri ได้สังเคราะห์อนุภาค  $\text{CuInS}_2$  ที่มีส่วนประกอบใกล้เคียงกับปริมาณสัมพันธ์ โดยการควบคุมค่า pH ด้วยการเติมสารละลายแอมโมเนียลงในสารละลายสเปรย์ [25] นอกจากนี้ ผิวของฟิล์ม  $\text{CuInS}_2$  ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีสเปรย์ก็มักจะพบว่ามีส่วนประกอบของอินเดียมที่มากเกินไป [23] และมีรายงานว่ามีการออกซิเจนในเนื้อฟิล์ม ซึ่งจะรวมตัวกับอินเดียมเกิดเป็นสารประกอบ  $\text{In}_2\text{O}_3$  ที่บริเวณระหว่างผลึก [26] ซึ่งสารประกอบที่นำไฟฟ้าดังกล่าวสามารถกำจัดออกได้ด้วยวิธีการบำบัดด้วยสารละลาย ammonium persulfate [27] นอกจากนี้ ยังพบสารประกอบของทองแดง (มักเป็น copper sulfide) บนผิวของฟิล์ม  $\text{CuInS}_2$  โดยสารประกอบทองแดงก็มักพบที่ผิวของ  $\text{CuInSe}_2$  เช่นกัน อย่างไรก็ตาม สารประกอบทองแดงนี้ก็สามารถกำจัดออกได้โดยง่ายด้วยการกัดด้วย KCN

รายงานผลการวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาวิธีการเตรียมฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  ให้ได้ส่วนประกอบใกล้เคียงกับปริมาณสัมพันธ์ ในขณะที่รายงานที่แสดงถึงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  เป็นชั้นดูดซับแสงยังมีอยู่น้อยมาก โดยประสิทธิภาพของเซลล์ส่วนใหญ่อยู่ในระดับไม่เกิน 2% [28] ทั้งนี้เนื่องจากปัญหาด้านคุณภาพของชั้นดูดซับแสง  $\text{CuInS}_2$  อย่างไรก็ตาม ฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  ที่ผ่านการบำบัดด้วยกระบวนการทางเคมีสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์ให้สูงขึ้นในระดับ ~2% ได้ (โครงสร้าง:  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInS}_2$ ) ได้ [29] ยิ่งไปกว่านั้น กลุ่มวิจัยในประเทศอินเดียได้รายงานประสิทธิภาพที่สูงถึง 9.5% จากรอยต่อระหว่างฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  กับ  $\text{In}_2\text{S}_3$  (โครงสร้าง:  $\text{ITO}/\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ , พื้นที่ของเซลล์มีขนาดเล็กมากๆ:  $0.009 \text{ cm}^2$ ) [30] อย่างไรก็ตาม ภายหลังจากการรายงานดังกล่าวก็ไม่พบว่ามีการวิจัยกลุ่มใดสามารถสร้างเซลล์ที่มีประสิทธิภาพเทียบเท่ากับรายงานดังกล่าวได้เลย การปรับเปลี่ยนโครงสร้างของเซลล์หรือการใช้คุณสมบัติของไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุภาคระดับนาโนเมตรก็เป็นอีกพารามิเตอร์หนึ่งในการเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์ให้สูงขึ้น มีรายงานว่าเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีโครงสร้างร่วมกับ ZnO nanorod (โครงสร้าง: ITO/ZnO (nanorod)/‘InS’ (blocking layer)/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (buffer layer)/CIS (absorber layer)) มีประสิทธิภาพสูงสุดถึง 2.5% [31] นอกจากนี้ การใช้ CuInS<sub>2</sub> ที่อยู่ในรูปของอนุภาคระดับนาโนเมตร (Nanocomposite) ร่วมกับ TiO<sub>2</sub> (โครงสร้าง ETA (Extremely Thin Absorber) [32]: TiO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(buffer layer)/(p) nc-CuInS<sub>2</sub>) แสดงประสิทธิภาพสูงสุดประมาณ 5% [33]

จากผลการวิจัยข้างต้นสรุปได้ว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CuInS<sub>2</sub> เป็นวัสดุทางเลือกตัวหนึ่งที่สามารถแทนเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิกอนที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันได้ อย่างไรก็ตาม จากผลของการวิจัยที่ผ่านมาทำให้ทราบว่า ปัญหาของฟิล์มบาง CuInS<sub>2</sub> ที่จำเป็นต้องได้รับการแก้ไขมีอย่างน้อย 3 ประการคือ 1) เทคนิคการสร้างชั้นฟิล์มบาง CuInS<sub>2</sub> ที่มีประสิทธิภาพ เพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีคุณภาพสูง 2) การควบคุมคุณภาพของรอยต่อระหว่างชั้นต่างๆของฟิล์ม เพื่อลดการสูญเสียที่รอยต่อ และ 3) การคิดโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ๆ เพื่อให้ได้เซลล์ที่มีประสิทธิภาพที่สูงสุด

#### 1.4 วิธีการดำเนินการวิจัยโดยสรุป

งานวิจัยนี้เป็นการสร้างชั้นฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ (CuInS<sub>2</sub>; CIS) ด้วยวิธีเคลือบสเปรย์โดยใช้เครื่องเคลือบสเปรย์ที่สร้างขึ้นเอง ซึ่งประกอบด้วยหัวสเปรย์สำหรับพ่นละอองสารละลายตั้งต้น ฮีตเตอร์และระบบควบคุมอุณหภูมิของแผ่นฐานรองให้คงที่ และระบบควบคุมการป้อนสารละลายตั้งต้นเข้าสู่หัวสเปรย์แบบสลับพ่นสารละลายตั้งต้นที่ใช้ประกอบไปด้วย CuCl<sub>2</sub> เป็นสารตั้งต้นของทองแดง, SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> เป็นสารตั้งต้นของซัลเฟอร์ และ InCl<sub>3</sub> และ InCl เป็นสารตั้งต้นของอินเดียม ฐานรองที่ใช้เป็นแผ่นกระจกซึ่งมีราคาถูก โดยศึกษาเทคนิคการพ่นสเปรย์แบบสลับพ่นเพื่อให้ได้ฟิล์มที่สม่ำเสมอ ศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆที่มีผลต่อคุณภาพของฟิล์ม เช่น ความเข้มข้นตั้งต้นของสารละลายและอุณหภูมิขณะเคลือบ เป็นต้น เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการสร้างฟิล์มบาง CIS ทำการวิเคราะห์ฟิล์มบางที่สร้างขึ้นด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (Scanning Electron Microscope; SEM) เพื่อวิเคราะห์ลักษณะที่พื้นผิวของฟิล์มและที่รอยต่อ, วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-ray Analyzer (EDX), วัดค่าการส่งผ่านแสง (Transmittance) เพื่อคำนวณช่องว่างพลังงานทางแสง (Optical energy-band gap; E<sub>g</sub>), วิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์ม และวัดความหนาด้วยเครื่อง Step-profile เพื่อศึกษาอัตราการเกิดฟิล์มบาง และทำการศึกษาผลของโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ โดยฟิล์ม CuInS<sub>2</sub> ที่เตรียมได้จะถูกใช้เป็นส่วนดูดซับแสงร่วมกับหน้าชั้นต่างรับแสง TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> เป็นโครงสร้างแบบ Superstrate โดยวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์จากคุณสมบัติ I-V ภายใต้แสง AM 1.5 มาตรฐานที่ความเข้มแสง 100mW/cm<sup>2</sup>

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับเมื่อเสร็จสิ้นโครงการ

ผลงานจากการวิจัยนี้ นอกจากจะได้ต้นแบบระบบสเปรย์สำหรับปลูกชั้นฟิล์มบางที่เป็นสารประกอบและต้นแบบเซลล์แสงอาทิตย์ในระดับห้องปฏิบัติการแล้ว คณะผู้วิจัยยังได้พัฒนาวิธีการและศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสร้างฟิล์ม CuInS<sub>2</sub> ด้วยวิธีเคลือบสเปรย์ ซึ่งเป็นเทคนิคการสร้างฟิล์มบางที่มีต้นทุนต่ำเนื่องจากไม่ต้องใช้ระบบสุญญากาศรวมทั้งศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างผลึก คุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าของฟิล์ม CuInS<sub>2</sub> ที่สร้างขึ้นและ

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประเมินเซลล์แสงอาทิตย์ในเบื้องต้น ซึ่งสิ่งต่างๆเหล่านี้เป็นความรู้ความเข้าใจที่สามารถถ่ายทอด ไม่ว่าจะเป็น การ ออกแบบระบบต้นแบบ เทคนิคการทดลองและการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ ให้กับผู้ที่สนใจและต้องการที่จะพัฒนา งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางและในสาขาที่เกี่ยวข้องได้ ซึ่งถ้าผลงานวิจัยและพัฒนานี้ได้รับการ เผยแพร่อย่างกว้างขวางแล้ว เชื่อว่าจะมีส่วนช่วยสร้างองค์ความรู้ทางด้านเซลล์แสงอาทิตย์ขึ้นในประเทศให้ มากขึ้นทั้งทางด้านคุณภาพและปริมาณ รวมทั้งเป็นการผลิตและพัฒนาบุคลากรผู้เชี่ยวชาญทางด้านเทคโนโลยีการ สร้างเซลล์แสงอาทิตย์ต้นทุนต่ำ ป้อนสู่ภาครัฐและเอกชน เพื่อเสริมสร้างศักยภาพในการแข่งขันทางวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและเศรษฐกิจของประเทศ



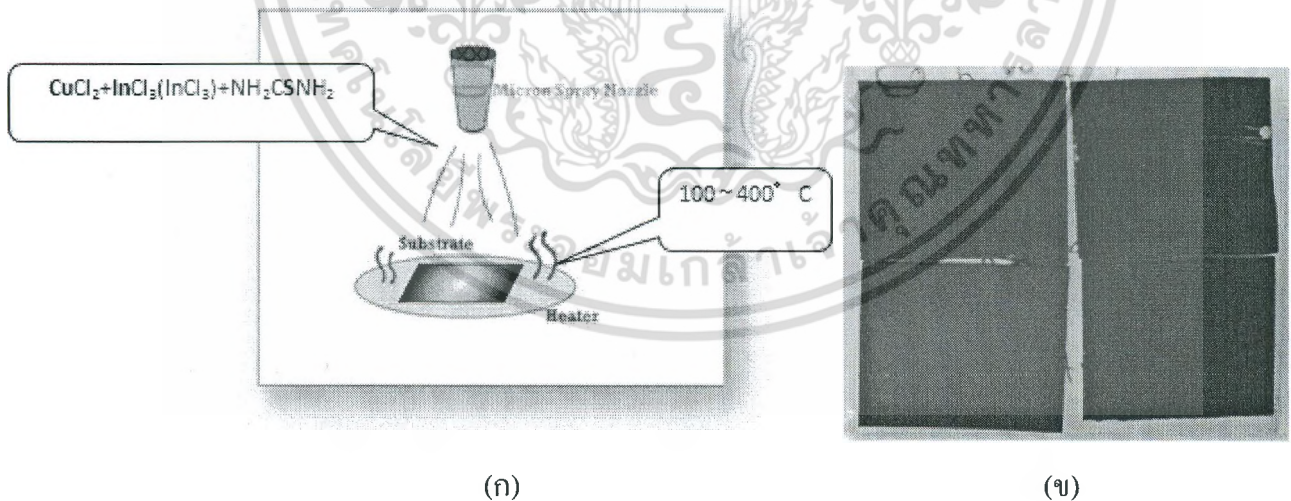
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2 วิธีการดำเนินการวิจัย (Materials & Method)

### 2.1 หลักการปลูกฟิล์มบางด้วยวิธีเคลือบสเปรย์

การเตรียมฟิล์มบาง คอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ ( $\text{CuInS}_2$ ; CIS) มีอยู่หลายวิธี ทั้งที่ใช้หลักการของปฏิกิริยาเชิงเคมีและที่ใช้หลักการเชิงฟิสิกส์ มีทั้งที่ใช้และที่ไม่ใช้ระบบสุญญากาศ เช่น วิธีเอพิแทกซ์ลำโมเลกุล (Molecular beam epitaxy) ที่ใช้แหล่งกำเนิดสามแหล่ง, วิธี sulphurisation กับสารตั้งต้นที่เป็นโลหะ, วิธีการระเหย (Evaporation), วิธีการสปัตเตอร์ (Sputtering), วิธี CVD (Chemical vapor deposition), วิธีการอบทางเคมี (CBD; Chemical bath deposition), วิธีเคลือบด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition), วิธีการเคลือบเจล (Sol-gel spin-coating) และวิธีสเปรย์ (Spray pyrolysis) เป็นต้น ในงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงการปลูกฟิล์มบางด้วยวิธีการพ่นสเปรย์เคมี (รูปที่ 2.1) ซึ่งเป็นวิธีการที่ประหยัด เหมาะสำหรับการสร้างเซลล์บนพื้นที่ขนาดใหญ่สำหรับผลิตในเชิงพาณิชย์ได้ เนื่องจากไม่ต้องใช้เครื่องจักรสุญญากาศที่มีราคาสูง

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

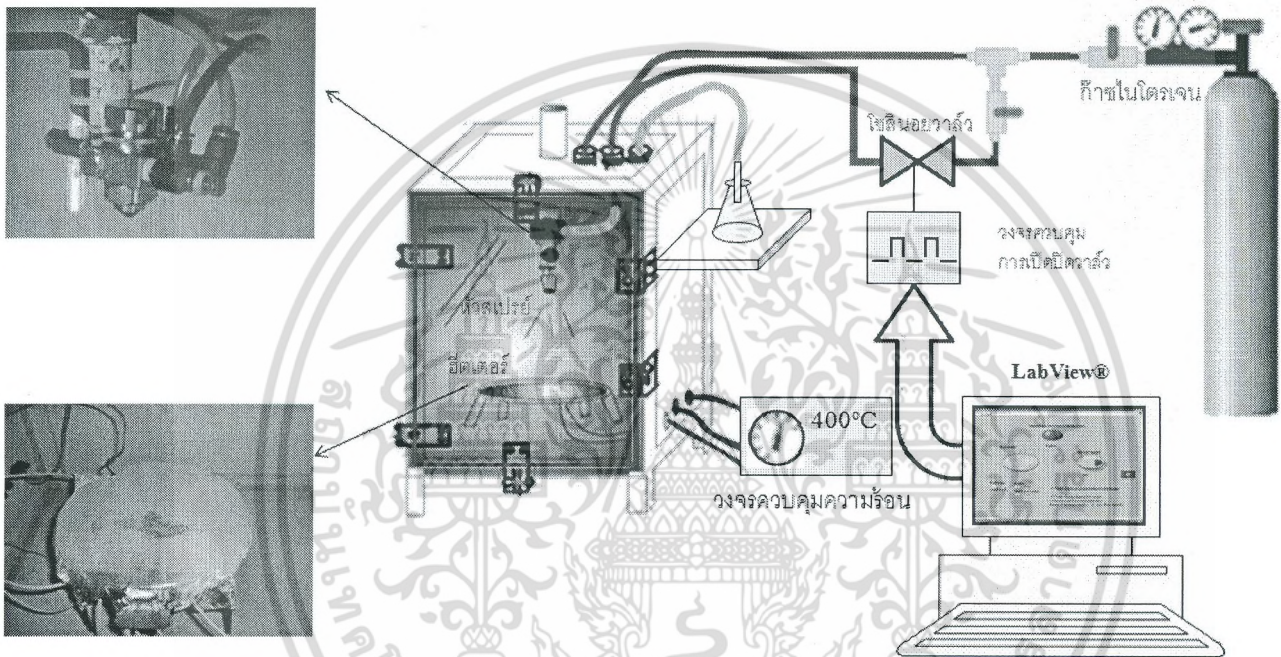


รูปที่ 2.1 (ก) วิธีการปลูกฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  ด้วยวิธีเคลือบสเปรย์ และ (ข) ตัวอย่างชิ้นงานบนกระจก (4 แผ่น แต่ละแผ่นมีขนาด  $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2 ระบบเคลือบสเปรย์ที่ใช้

การปลูกฟิล์มนั้นจำเป็นต้องคำนึงถึงตัวแปรต่าง ๆ ที่อาจส่งผลกระทบต่อคุณภาพของชิ้นงานที่ได้ ทั้งจากปัจจัยแวดล้อมภายนอก เช่น อากาศโดยรอบขณะทำการสเปรย์ รวมทั้งปัจจัยทางด้านระบบ เช่น ความละเอียดและความสม่ำเสมอของละอองสเปรย์ อัตราการสิ้นเปลืองของสารเคมี ซึ่งทั้งหมดนี้ทำให้เราต้องออกแบบระบบพ่นสเปรย์ให้เป็นระบบกึ่งปิด กล่าวคือ ระบบจะถูกปิดกันทุกทิศทาง (โดยออกแบบให้มีท่อดูดอากาศออกและสามารถปล่อยเฉพาะก๊าซที่ต้องการเข้าไปในระบบได้) ซึ่งจะช่วยลดผลกระทบจากอากาศภายนอก นอกจากนี้ยังช่วยให้ละอองสเปรย์ไม่ฟุ้งกระจายซึ่งอาจเป็นอันตรายต่อร่างกายผู้ปฏิบัติงาน ระบบเคลือบสเปรย์ที่สร้างขึ้นแสดงได้ดังรูปที่ 2.2



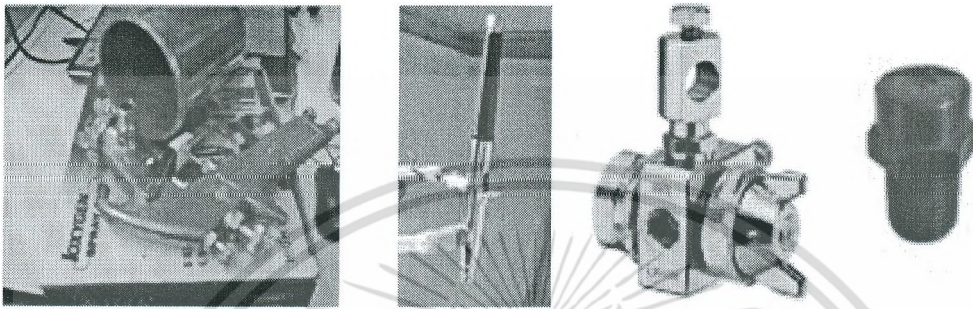
รูปที่ 2.2 ระบบพ่นสเปรย์ที่ได้ออกแบบไว้ประกอบไปด้วย (1) ตู้พ่นระบบปิด (2) ระบบสเปรย์ (รูปถ่ายซ้ายบน) (3) ระบบให้ความร้อน (รูปถ่ายซ้ายล่าง) (4) ระบบจ่ายสารเคมี และระบบระบายอากาศ

### 2.2.1 หัวสเปรย์ที่เหมาะสม

หัวสเปรย์เป็นอุปกรณ์สำคัญที่ทำหน้าที่แตกสารละลายตั้งต้นให้เป็นละอองขนาดเล็กๆ ก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีบนฐานรองกระຈก ในการทดลองนี้ได้ทดลองใช้หัวสเปรย์ 4 ชนิด ซึ่งสามารถหาซื้อได้ภายในประเทศ (รูปที่ 2.3) สรุปผลได้ดังนี้

- *Spray paint* หรือ *Spray Gun*: เป็นหัวสเปรย์ที่ใช้พ่นสีตามท้องตลาด ราคาถูกที่สุด แต่หลังจากได้ทดลองพ่นสารเคมี พบว่า การกระจายตัวของละอองกว้างและไม่สม่ำเสมอเท่าที่ควร และยังมีคราบสนิมค้างอยู่ที่ทางเดินน้ำยาในตัวปืน ทั้งนี้เนื่องจากตัวบอลดีส์สเปรย์เป็นโลหะรูปที่ไม่ทนต่อการกัดกร่อน

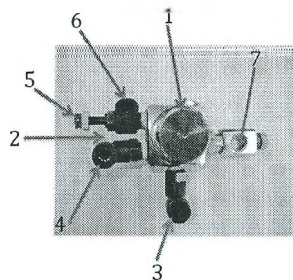
- *Airbush* หรือ หัวแบบปากกา: ละอองที่ได้มีขนาดเล็กและสม่ำเสมอ แต่รัศมีของการพ่นแคบ ทำให้ไม่สามารถเคลือบแผ่นฐานรองที่มีขนาดใหญ่ได้
- *Spray nozzle* แบบพลาสติก: เนื่องจากหัวสเปรย์ทำจากพลาสติก จึงทนต่อการกัดกร่อนได้ดี แต่ละอองสเปรย์มีขนาดใหญ่และรัศมีของการสเปรย์ไม่สม่ำเสมอเท่าที่ควร
- *Spray nozzle* แบบสแตนเลส: มีรุ่นให้เลือกหลายหลาย ไม่ว่าจะเป็นขนาดของละอองและรัศมีของการพ่นทนต่อการกัดกร่อนพอควร ซึ่งเหมาะสมที่จะนำมาใช้งานทดลองมากที่สุด แต่มีราคาแพง



รูปที่ 2.3 หัวสเปรย์ชนิดที่ทดสอบ: *Spray paint* หรือ *Spray Gun*, *Airbush* หรือ หัวแบบปากกา, *Spray nozzle* แบบสแตนเลส และ *Spray nozzle* แบบพลาสติก

ส่วนประกอบของหัวสเปรย์ชนิด *Spray nozzle* แบบสแตนเลสที่ใช้ในการทดลองนี้ แสดงได้ดังรูปที่ 2.4 โดยมีรายละเอียดดังนี้

- 1) หมายเลข 1 เป็นส่วนที่ใช้ในการหมุนปรับระดับความสูงของหัวเข็ม สามารถดูจำนวนรอบโดยมองตรงไปทางหมายเลข 2
- 2) หมายเลข 3 เป็นช่องสำหรับต่อสายลม ซึ่งจะทำหน้าที่ในการยกหัวเข็ม
- 3) หมายเลข 4 เป็นช่องสำหรับต่อสายสารละลาย
- 4) หมายเลข 5 ทำหน้าที่ควบคุมแรงดันลมที่จะออกจากหัวสเปรย์
- 5) หมายเลข 6 เป็นช่องสำหรับต่อสายลม ซึ่งสายลมที่ต่อกับช่องนี้จะถูกเชื่อมต่อกับโซลินอยด์วาล์วที่ทำการควบคุมโดยโปรแกรม LabView® เพื่อทำการควบคุมจังหวะการพ่นสเปรย์
- 6) หมายเลข 7 เป็นที่ยึดสำหรับยึดตำแหน่งหัวสเปรย์

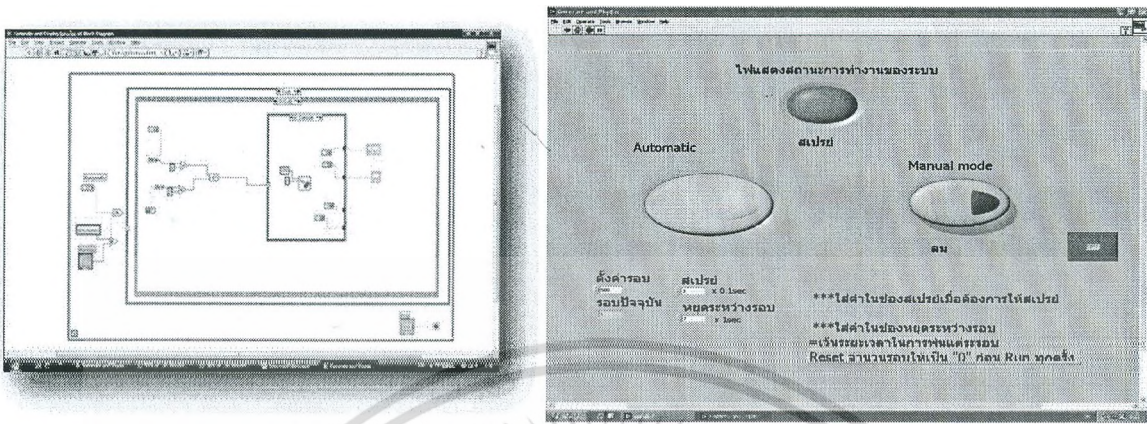


รูปที่ 2.4 ส่วนประกอบของหัวสเปรย์ชนิด *Spray nozzle* แบบสแตนเลส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2.2 การควบคุมจังหวะการพ่นสเปรย์โดยใช้โปรแกรม LabView®

ระบบพ่นสเปรย์ที่ใช้ถูกออกแบบให้สามารถพ่นเป็นจังหวะเป็นคาบได้ โดยใช้โซลินอยด์วาล์วและใช้โปรแกรม LabView® (รูปที่ 2.5) ในควบคุมการไหลของสารละลายและการไหลของอากาศ (แก๊ส)



รูปที่ 2.5 หน้าต่างโปรแกรมควบคุมเขียนคำสั่งด้วยโปรแกรม LabView®

โดยที่หน้าต่างโปรแกรมจะมีปุ่มเลือกโหมดใช้งาน 1) โหมด Manual: สามารถควบคุมได้อย่างอิสระ และ 2) โหมดอัตโนมัติ: ควบคุมได้ด้วยการตั้งเวลาและจำนวนรอบ โหมดอัตโนมัติมีขั้นตอนการทำงานดังนี้

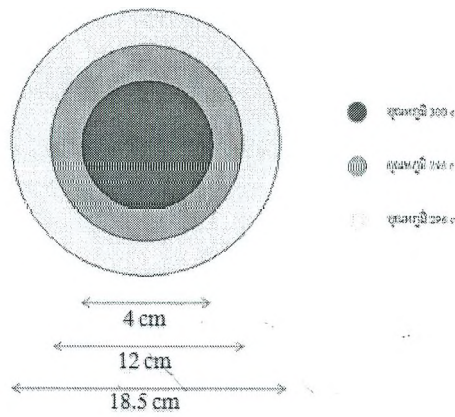
- 1) ตั้งรอบการทำงานของระบบ โดยใส่จำนวนรอบของการพ่นลงในช่อง “ตั้งค่ารอบ”
- 2) ตั้งระยะเวลาการพ่นสเปรย์ในแต่ละรอบ (S)
- 3) ตั้งระยะเวลาหน่วงหยุดระหว่างรอบ (P)
- 4) เมื่อกดปุ่ม “Automatic” โปรแกรมจะควบคุมโซลินอยด์วาล์วให้พ่นสเปรย์ตามที่ตั้งค่าไว้

## 2.3 ขั้นตอนการพ่นสเปรย์

- 1) ทำการปรับระดับหัวเข็มของหัวสเปรย์เพื่อปรับปริมาณสารเคมีที่ต้องการจะพ่น และปรับ Regulator ให้สุด
- 2) นำหัวสเปรย์ไปติดตั้งในตู้ (รูปที่ 2.2) แล้วนำสายอากาศ (แก๊ส) และสายสารละลายมาต่อเข้ากับหัวสเปรย์ โดยสายอากาศ (แก๊ส) ที่ต่อเข้ากับ Regulator จะต่อโซลินอยด์วาล์วที่เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ ควบคุมจังหวะพ่นสเปรย์โดยทำการตั้งค่าจังหวะการพ่นสเปรย์ที่โปรแกรม LabView®
- 3) ตั้งอุณหภูมิฮีตเตอร์ไว้ที่ 300°C โดยจะควบคุมฮีตเตอร์ด้วยอุณหภูมิที่แม่นยำ เพื่อความสะดวกของชิ้นงานและเพื่อป้องกันการลดอุณหภูมิขณะพ่น
- 4) นำฐานรองกระจกที่ตัดแล้วมาวางบนฮีตเตอร์ เมื่ออุณหภูมิถึงที่กำหนดแล้ว รอประมาณ 30 นาทีจึงเริ่มทำการพ่นสเปรย์

หมายเหตุ: เมื่อทำการตั้งอุณหภูมิฮีตเตอร์ไว้ที่ 300°C แล้วทำการวัดอุณหภูมิทุกตำแหน่งบนแท่นฮีตเตอร์ พบว่าฮีตเตอร์ที่ใช้สามารถควบคุมอุณหภูมิทุกจุดได้เกือบใกล้เคียงกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.6 โดยมีค่าความผิดพลาดไม่เกิน +/- 2% ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 การกระจายตัวของอุณหภูมิบนแท่นฮีตเตอร์ขณะทำการตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 300°C

## 2.4 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายและการเตรียมแผ่นฐานรอง

### 2.4.1 ขั้นตอนการเตรียมสารละลาย

1) เตรียมสารเคมีที่ใช้ในการสเปรย์ ดังนี้

- ◆  $\text{CuCl}_2$ ,                      ◆  $\text{Ni}_2\text{CSNH}_2$ ,                      ◆  $\text{InCl}_3$  หรือ  $\text{InCl}_2$

2) จากนั้นนำสารแต่ละสารมาผสมกับ  $\text{H}_2\text{O}$  ตามอัตราส่วนที่ได้คำนวณไว้ โดย  $\text{CuCl}_2$  มีสีฟ้าอ่อนๆเมื่อถูกอากาศหรือความชื้น และมีสีเขียวเมื่อผสมด้วย  $\text{H}_2\text{O}$ , ส่วนสาร  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$  และ  $\text{InCl}_3$  เมื่อผสมกับ  $\text{H}_2\text{O}$  แล้วจะไม่มีสี, ขณะที่  $\text{InCl}_2$  หลังการปั่นด้วยความร้อนจะเป็นสีขาวขุ่น

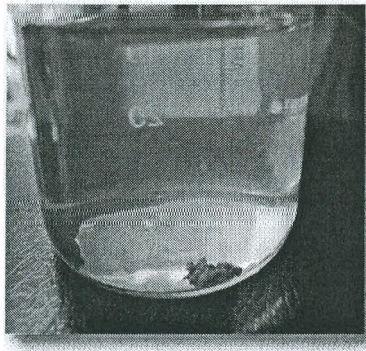
หมายเหตุ: รูปที่ 2.7 สรุปข้อเปรียบเทียบระหว่าง  $\text{In(II)Cl}_2$  และ  $\text{In(III)Cl}_3$  จากการทดลองพบว่า  $\text{InCl}_3$  สามารถละลายในน้ำได้ดี ในขณะที่  $\text{InCl}_2$  ละลายในน้ำได้ยากกว่า แต่ก็สามารถละลายได้ด้วยการปั่นด้วยความร้อน 5 ชม. ที่อุณหภูมิ 100°C ดังรูปที่ 2.8



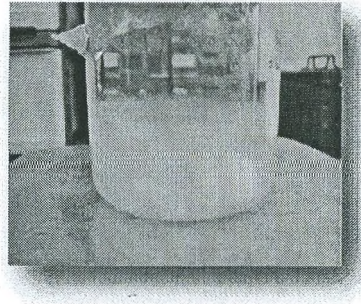
ข้อเปรียบเทียบ	$\text{In(II)Cl}_2$	$\text{In(III)Cl}_3$
ขั้นตอนการผสม	ปั่นด้วยความร้อน	Ultrasonic
เวลา	ใช้เวลานาน	ใช้เวลาน้อย
ตะกอน	เกิดตะกอน	เกิดตะกอน
Ultrasonic(อย่างเดียว)	ไม่ละลาย	ละลาย

รูปที่ 2.7 ข้อเปรียบเทียบระหว่าง  $\text{In(II)Cl}_2$  และ  $\text{In(III)Cl}_3$  ที่ใช้ในการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก)



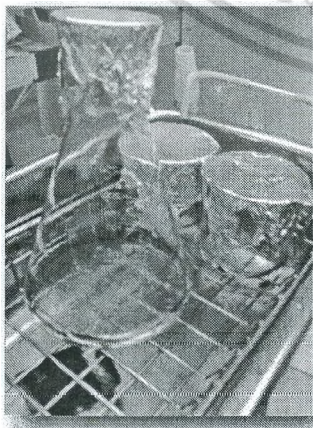
(ข)

รูปที่ 2.8 การละลายของ  $In(II)Cl_2$  ในน้ำ (ก) เมื่ออัลตราโซนิกเวลาผ่านไป 30 นาที และ (ข) เมื่อทำการปั่นที่ความร้อน  $100^\circ C$  เป็นเวลา 5 ชม

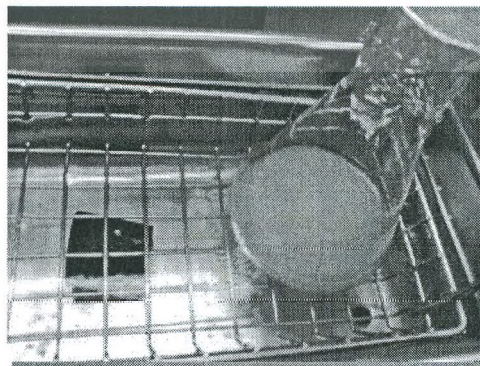
หมายเหตุ: ในกรณีที่ใช้  $InCl_2$ , Cu: In: S = 1: 1: 2, ความเข้มข้นในสารละลาย 0.01 M, ค่า pH ของสารละลายแต่ละตัว เป็นดังนี้

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

- 3) เมื่อได้สารละลายทั้ง 3 แล้ว จึงนำสารละลายทั้ง 3 มาแยกอัลตราโซนิก (Ultrasonic) เป็นเวลา 30 นาที ดังในรูปที่ 2.9 (ก)
- 4) จากนั้นนำสารละลายทั้งหมดผสมรวมกัน หลังจากทำการ Ultrasonic ซ้ำเป็นเวลาอีก 30 นาที ก็จะได้สารละลายที่ได้มีสีขาวขุ่นพร้อมใช้งาน ดังแสดงในรูปที่ 2.9 (ข)



(ก)



(ข)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับครูใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
รูปที่ 2.9 สารละลายทั้ง 3 ชนิดก่อนผสม (ก) และ หลังผสมรวมกัน (ข)  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามเผยแพร่ต่อคนนอก และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.4.2 ขั้นตอนการเตรียมแผ่นฐานรองกระจก

- 1) ใช้ปากกาเพชรตัดแผ่นกระจก (Borosilicate SCHOTT®) หรือกระจก FTO ขนาดประมาณ  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$
- 2) เมื่อได้กระจกขนาดที่ต้องการแล้วจะนำไปทำความสะอาดด้วยวิธีการอุลตราโซนิคด้วยอะซิโตน (Acetone) 20 นาที แล้ว และตามด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethanol) อีก 30 นาที
- 3) จากนั้นเป่าด้วยก๊าซไนโตรเจนจนแห้งสนิทก็จะได้ฐานรองกระจกพร้อมใช้งานดังในรูปที่ 2.10

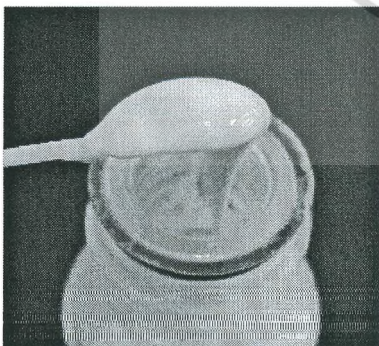


รูปที่ 2.10 กระจกที่ได้ทำความสะอาดแล้ว พร้อมใช้งานขนาด  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$

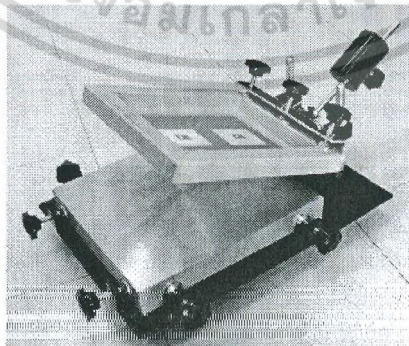
## 2.5 ขั้นตอนการสร้างชั้นฟิล์มบาง $\text{TiO}_2$ โดยวิธีสกรีน

เจลไทเทเนียมไดออกไซด์โซลที่ใช้ในการทดลองนี้จะประกอบไปด้วย Titanium dioxide (P25) จากบริษัท Aldich, Ethyl cellulose จากบริษัท Aldich และ Terpineol จากบริษัท SAFC

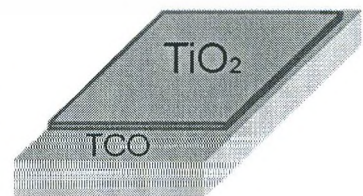
1. ทำความสะอาดอุปกรณ์ต่างๆที่ใช้ในการสกรีนด้วยเอทิลแอลกอฮอล์
2. นำบล็อกสกรีนวางบนแท่นรอง แล้วลือคให้เรียบร้อย โดยใช้บล็อกสกรีนเฉพาะของ  $\text{TiO}_2$  (รูปที่ 2.11)
3. นำกระจก FTO ที่ทำการพ่นสเปรย์แล้ว (หรือชิ้นงาน) วางบนแท่นรองด้านล่างบล็อก ตามตำแหน่งที่มีการทำเครื่องหมายไว้แล้ว



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 2.11 (ก) เจล  $\text{TiO}_2$ , (ข) บล็อกสกรีน และแท่นรอง, (ค) โครงสร้างของชิ้นงานที่ผ่านการสกรีน

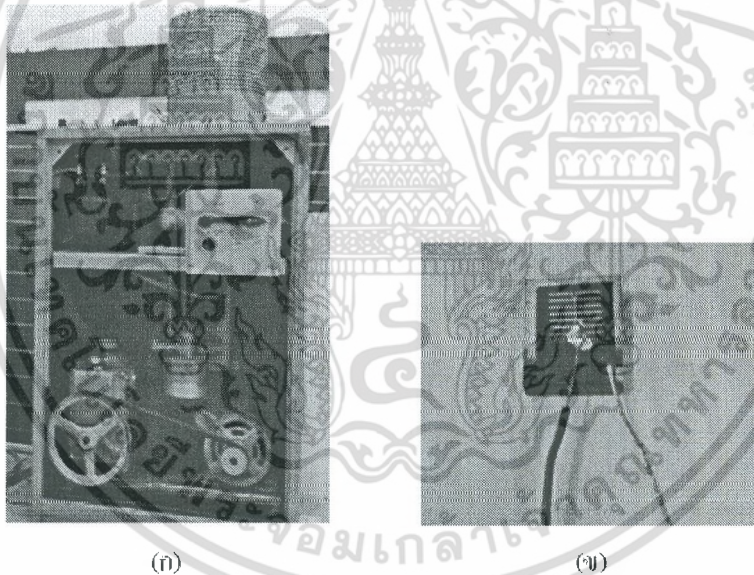
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ใช้ซ็อนต์กเจล  $\text{TiO}_2$  ให้มีปริมาณพอเหมาะกับขนาดของกระจก แล้วป้ายลงบนบล็อค จากนั้นก็ทำการสกรีนให้  $\text{TiO}_2$  อยู่ทั่วทั้งแผ่นกระจกอย่างสม่ำเสมอและเรียบติดกับกระจก
5. นำกระจกที่ทำการสกรีนแล้วไปอุ่นให้ร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเป็นเวลา 30 นาที
6. สกรีนรอบ 2 โดยทำซ้ำขั้นตอนในข้อ 4-5
7. นำไปอบร้อยขั้นสุดท้ายที่อุณหภูมิ 450 องศาเป็นเวลา 30 นาที แล้วทำการปิดสวิทช์ของฮีตเตอร์ รอจนกว่าอุณหภูมิจะต่ำกว่า 100 องศา จึงหยิบชิ้นงานออก

หมายเหตุ สาเหตุที่ต้องรอให้อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศา ก็เพราะว่า การเอาชิ้นงานออกขณะที่อุณหภูมิชิ้นงานยังสูงอยู่ จะให้ชิ้นงานกระจกแตกเสียหายได้

## 2.6 การสร้างขั้วไฟฟ้าโดยการระเหย

กระบวนการสร้างขั้วไฟฟ้าด้วยอะลูมิเนียมจะใช้วิธีการระเหย (Evaporation) ในสุญญากาศ โดยระบบที่ใช้ (รูปที่ 2.12 (ก)) ประกอบด้วยแชมเบอร์ (Chamber) เป็นกรอบแก้วรูปทรงระฆังคว่ำและระบบปั๊มดูดอากาศออกด้วย Mechanical pump ร่วมกับ Diffusion pump รูปที่ 2.12 (ข) แสดงภาพตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างขึ้นจากฟิล์มบาง CIS ที่ทำการต่อขั้วอะลูมิเนียมแล้ว



รูปที่ 2.12 (ก) ระบบระเหยภายใต้สุญญากาศสำหรับสร้างขั้วไฟฟ้า (ข) ภาพตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างขึ้นจากฟิล์มบาง CIS ที่ทำการต่อขั้วอะลูมิเนียมแล้ว

## 2.7 การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบางและการวัดเซลล์แสงอาทิตย์

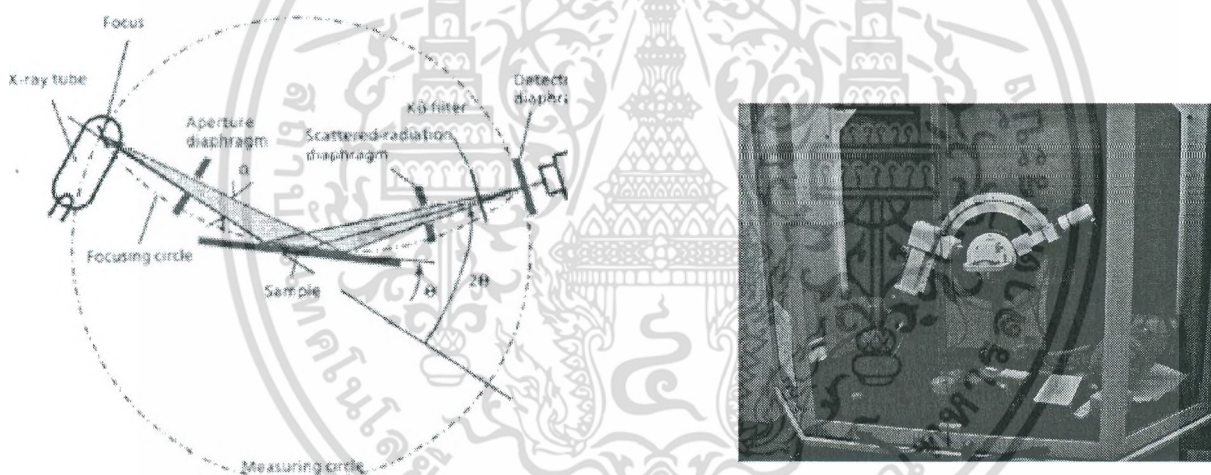
### 2.7.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

รังสีเอ็กซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานสูง มีความยาวคลื่นสั้น มีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 0.2-2 Å ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไม่มีประจุ ไม่เบี่ยงเบนในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า มีอันตรกิริยากับสารน้อยมาก มีอำนาจทะลุทะลวงสูง จึงเหมาะสำหรับนำมาใช้ประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาค คือ เป็นการพิจารณาในระดับการเรียงตัวของอะตอมในโครงผลึก

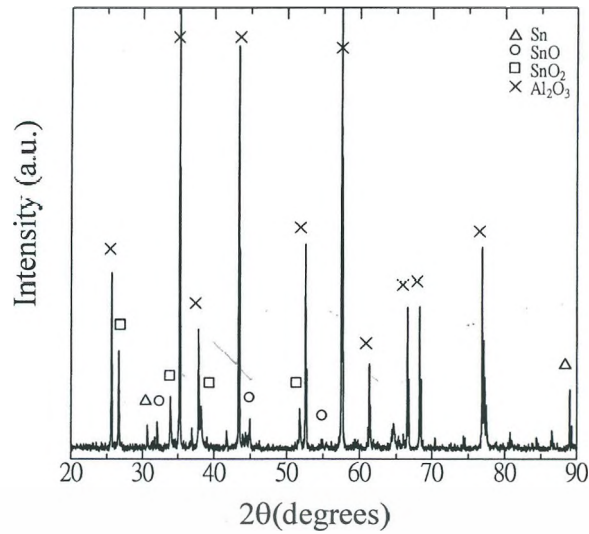
การศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ใช้วิธี  $\theta$ - $2\theta$  ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ ( $\theta$ - $2\theta$  Diffractometer Method) เทคนิคนี้ใช้รังสีเอ็กซ์ความยาวคลื่นเดี่ยว (CuK $\alpha$ ; ความยาวคลื่น  $\lambda = 0.1542$  nm) ตกกระทบตัวอย่าง ซึ่งอาจเป็นผลึกเดี่ยวหรือวัสดุหลายผลึกก็ได้ ซึ่งตัวอย่างจะหมุนไปเป็นมุม  $\theta$  (มุมตกกระทบ) ในขณะที่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณรังสีเอ็กซ์ (X-ray detector) จะเคลื่อนที่ไปเป็นมุม  $2\theta$  (มุมเลี้ยวเบน) เพื่อให้การเลี้ยวเบนสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ (Bragg's law:  $n\lambda=2d\sin(\theta)$  โดยที่  $d$  คือระยะห่างระหว่างระนาบ) โดยอะแกรมของระบบดิฟแฟรกโทมิเตอร์และลักษณะของเครื่องมือที่ใช้เป็นดังรูปที่ 2.13

ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์และมุมเลี้ยวเบน เรียกว่า รูปแบบของการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) ซึ่งสำหรับธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกันก็จะมี Diffraction pattern ต่างกัน ซึ่งสังเกตได้จากยอด (peak) ใน Diffraction pattern รูปที่ 2.14 แสดงตัวอย่างของรูปแบบของการเลี้ยวเบนของสารประกอบชนิดหนึ่ง



รูปที่ 2.13 อะแกรมของระบบดิฟแฟรกโทมิเตอร์ [<http://epswww.unm.edu/xrd/xrdclass/01-XRD-Intro.pdf>] และ เครื่อง X-ray Diffractometer ที่ใช้

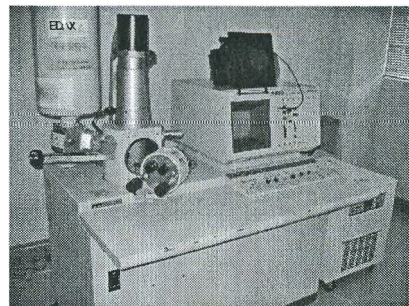
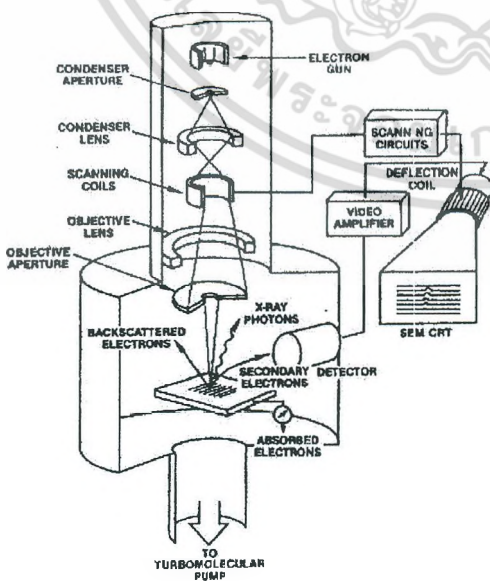
สำหรับการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกนั้น สามารถทำได้โดยการคำนวณ หรือตรวจสอบข้อมูลที่ได้จาก Diffraction pattern กับ Powder Diffraction File (PDF) ซึ่งเป็นฐานข้อมูลเกี่ยวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุที่ได้ จากการรวบรวมรายงานการศึกษาและวิเคราะห์วัสดุด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction) โดยข้อมูลส่วนใหญ่จะมาจากเอกสารทางวิชาการต่าง ๆ ก่อนจะตีพิมพ์ในหนังสือ หรือ CD-ROM เป็นประจำทุกปี เพื่อใช้เป็นข้อมูลมาตรฐานสำหรับการอ้างอิงศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.14 ตัวอย่างรูปแบบของการเลี้ยวเบนของสารประกอบ

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

พิจารณารูปที่ 2.15 สามารถอธิบายการทำงานของกล้อง SEM ได้ง่าย ๆ ดังนี้ แหล่งกำเนิดของอิเล็กตรอน (Electron gun) ซึ่งขั้วแคโทด มีอยู่ 2 ชนิด คือ ทังสเตน และ Field emission จะทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอน และเร่งกลุ่มอิเล็กตรอนด้วยสนามไฟฟ้าในช่วง 1-40 kV และกลุ่มอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกบีบให้เป็นลำอิเล็กตรอนโดย Condenser lens และปรับโฟกัสโดย Objective lens และถ้าต้องการให้ลำอิเล็กตรอนกวาดไปทั่วผิวของตัวอย่างก็สามารถควบคุมได้โดยใช้ Scanning coils ซึ่งจะกวาดบนระนาบ x-y ทำให้เกิดสัญญาณขึ้นมา แล้วหัววัดจะวัดสัญญาณที่เกิดขึ้นและถูกแปลงเป็นข้อมูลที่เราต้องการโดยชุดระบบทางอิเล็กทรอนิกส์



รูปที่ 2.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนที่ใช้

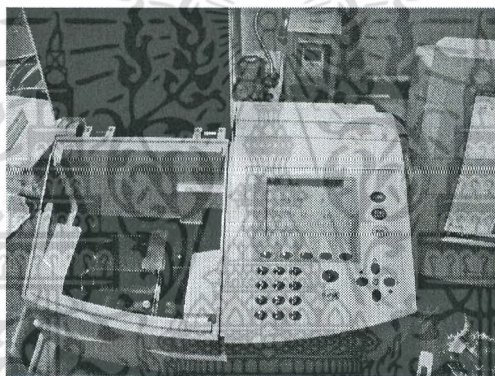
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

เมื่อลำอิเล็กตรอนที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน โฟกัสลงบนผิวของตัวอย่าง จะทำให้เกิดอันตรกิริยากันระหว่างอิเล็กตรอนที่ถูกยิงลงมาและอะตอมของตัวอย่าง ผลของอันตรกิริยา ดังกล่าว ทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ซึ่งเราสามารถนำมาใช้ศึกษาลักษณะของพื้นผิว ขนาดของผลึกของตัวอย่างซึ่งเป็นฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  ได้ นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์สัดส่วนอะตอมด้วยฟังก์ชัน EDX (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer) ที่อยู่ในเครื่อง SEM ได้อีกด้วย

### 2.7.3 การวัดการทะลุผ่านของแสง (UV-Visible Spectroscopy)

UV-Visible Spectroscopy (รูปที่ 2.16) เป็นการวัดพลังงานที่ดูดกลืนเข้าไปเมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้น เนื่องจากปรากฏการณ์เรื่ออิเล็กตรอน สามารถวัดได้ทั้งสารตัวอย่างที่เป็นสารละลายหรือเป็นฟิล์มก็ได้ เครื่องที่ใช้วัดโดยทั่วไปจะวัดในช่วง Near-Ultraviolet Region และ Visible Region โดยจะวัดแสงที่ความยาวคลื่นในช่วง 200-1100 nm ซึ่งสามารถวัดได้ในโหมดค่าความส่งผ่านของแสง (Transmittance) ได้ ตัวอย่างของผลการวัดค่าความส่งผ่านของแสงของฟิล์มบาง CIS แสดงได้ดังในรูปที่ 2.17 (ก)



รูปที่ 2.16 เครื่อง UV-Visible Spectroscopy ที่ใช้

### 2.7.4 การวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ

ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำหาได้จากการวัดค่าความส่งผ่านของแสงที่ทะลุผ่าน (Transmission; T) โดยให้แสงที่ตกกระทบเป็น ( $I_0$ ) ในสารหรือฟิล์มที่จะวัดมีความหนา  $d$  และแสงส่งผ่านออกมาเป็น ( $I_t$ ) ในฟังก์ชันกับความยาว ( $\lambda$ ) ค่าความสะท้อน (R) และค่าความส่งผ่านของแสง (T) จะหาได้จากสมการดังนี้

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

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

โดยที่

$I_t$  คือ ความเข้มแสงที่ส่งผ่าน,  $I_0$  คือ ความเข้มแสงที่ตกกระทบ,  $n$  อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$d$  คือ ความหนาของสารตัวอย่าง,  $I_t$  คือ ความเข้มแสงที่สะท้อน,

$n$  คือ ดัชนีหักเห,

$k$  คือ สัมประสิทธิ์การสูญเสีย (extinction coefficient)

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

$$T = I/I_t = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3)$$

โดยที่

$T$  คือ สัมประสิทธิ์การส่งผ่าน,  $R$  คือ สัมประสิทธิ์การสะท้อน,

$\alpha$  คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

ในการทดลองการดูดกลืนแสงนั้น การเปลี่ยนแปลงของค่าความส่งผ่านของแสงจะเปลี่ยนแปลงไปน้อยมากในช่วงความยาวคลื่นที่เราสนใจ ดังนั้นจะประมาณได้ว่าเทอม  $(1-R)^2$  มีค่าคงที่และสมการที่(3) สามารถเขียนได้ใหม่เป็น

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln(I/I_t) \quad (4)$$

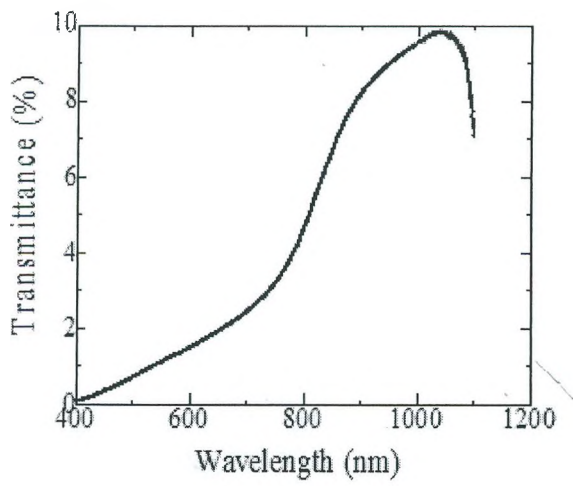
ค่าคงที่ในสมการที่ (4) มีผลจากความเข้มแสงที่สะท้อนเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ดังนั้นจะได้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่สูงเกินจริง เราจึงต้องนำค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงพื้นหลัง ( $\alpha_0$ ) มาลบออกจากค่า  $\alpha$  จึงจะได้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนที่ถูกต้อง เพื่อให้ง่ายในการปฏิบัติเราจะหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนได้ในสมการที่ (1) และ (4) และยังสามารถหาค่า  $E_g$  ได้จากสมการต่อไปนี้

$$(\alpha - \alpha_0) h\nu = A (h\nu - E_g)^2 \quad \text{สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิด Direct band-gap} \quad (5)$$

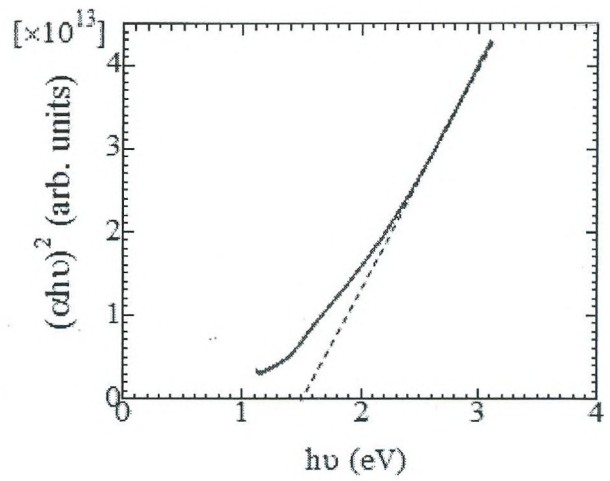
$$(\alpha - \alpha_0) h\nu = A (h\nu - E_g)^3 \quad \text{สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิด Indirect band-gap} \quad (6)$$

สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิด Direct band-gap เช่น  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  หรือ  $\text{CdS}$  ต้องใช้สมการที่ (5) ในการหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน จากกราฟการส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง เราต้องคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ( $\alpha$ ) ก่อน จากนั้นแล้วนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงยกกำลังสองกับพลังงานโฟตอน ( $h\nu$ ) และจากกราฟดังกล่าวก็จะหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ได้ โดยการลากเส้นตรงหาค่าคาดหมาย (extrapolation) ของส่วนของกราฟที่เป็นเชิงเส้นไปตัดแกนของพลังงาน โฟตอน ซึ่งจุดตัดที่ได้จะเป็นค่าช่องว่างพลังงานของฟิล์มบางนั่นเอง รูปที่ 2.17 (ข) แสดงตัวอย่างการพล็อตสมการที่ 5 เพื่อหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบาง CIS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก)

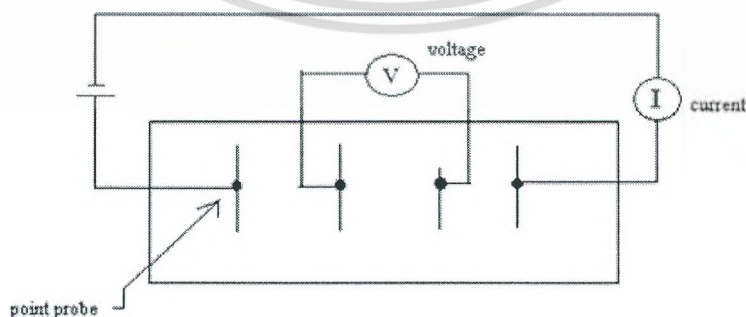


(ข)

รูปที่ 1.17 ตัวอย่าง (ก) ผลการวัดค่าความส่องผ่านของแสง และ (ข) กราฟคำนวณจากสมการที่ 5 หาค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบาง CIS

### 2.7.5 การวัดความต้านทานด้วยวิธีสี่ขั้วตามแนวเส้นตรง (Linear Four-Point Probe method)

วิธีนี้ใช้กันอย่างกว้างขวางในโรงงานอุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำเพราะเป็นวิธีที่ไม่ก่อให้เกิดความเสียหายให้กับชิ้นสารตัวอย่างที่นำมาวัด ยกเว้นกรณีออกแรงกดขั้วสัมผัสมากเกินไป อาจเป็นเหตุให้ผิวหน้าของสารตัวอย่างเสียหาย วิธีนี้ใช้ขั้วสัมผัสสี่ขั้ววางเรียงอยู่ในแนวเส้นตรงเส้นเดียวกันให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วสัมผัสคู่ นอก ส่วนขั้วสัมผัสคู่ในทำหน้าที่วัดความต่างศักย์ที่เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.18 วิธีนี้จะไม่มีปัญหาเรื่องความต้านทานของรอยต่อ และความต้านทานจะคำนวณได้จากกฎของโอห์ม และถ้ารู้ขนาดของฟิล์มก็จะสามารถคำนวณหาสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity) ได้ ส่วนใหญ่แล้วมักจะรายงานค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในเทอมความต้านทานแผ่น (sheet resistance) ซึ่งมีหน่วยเป็น  $\Omega/\square$

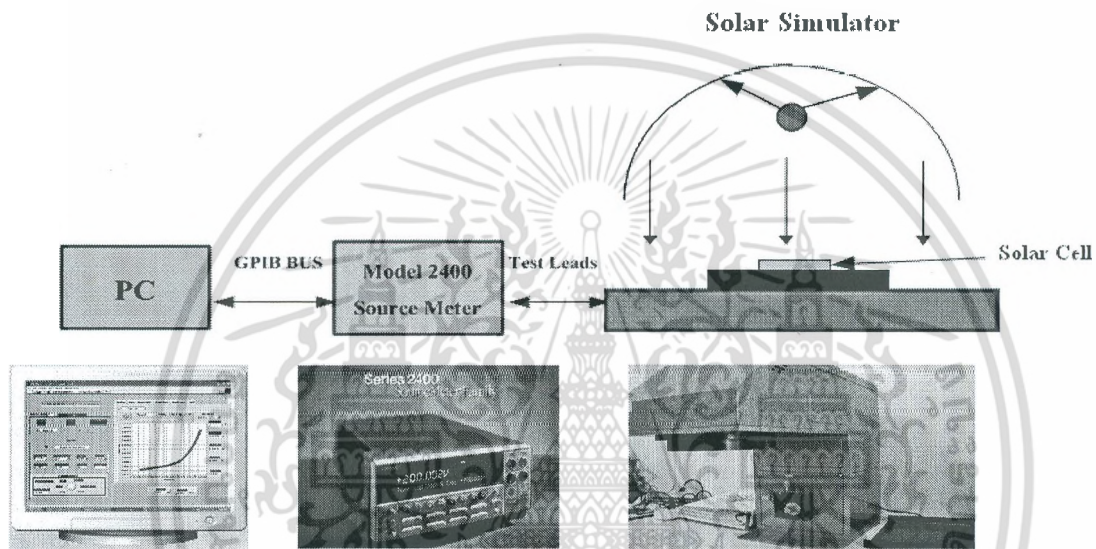


รูปที่ 2.18 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีสี่ขั้วตามแนวเส้นตรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.7.6 การวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์

การวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์โดยใช้แสงอาทิตย์จำลอง (Solar simulator) จากหลอด Xenon lamp (500W) สเปคตรัมของแสงที่ใช้คือ AM 1.5 ก่อนทำการวัดทุกครั้งจะทำการสอบเทียบ เพื่อให้ได้กำลังแสงที่ตกกระทบพื้นที่เซลล์ที่  $100 \text{ mW/cm}^2$  โดยใช้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอนเป็นเซลล์อ้างอิง ซึ่งเซลล์อ้างอิงที่ใช้นี้ได้ผ่านการวัดประสิทธิภาพจากศูนย์ทดสอบผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (PTEC) การวัดคุณสมบัติ I-V โดยการไบอัสเซลล์แสงอาทิตย์และวัดกระแสแสงของเซลล์แสงอาทิตย์โดยใช้เครื่อง Keithley Sourcemeter® Model 2400 ต่อระบบอินเตอร์เฟซกับเครื่องคอมพิวเตอร์และควบคุมการทำงานผ่านทางโปรแกรมแบบจำลอง Labview® แสดงดังรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 ระบบวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์และ Solar simulator ที่ใช้

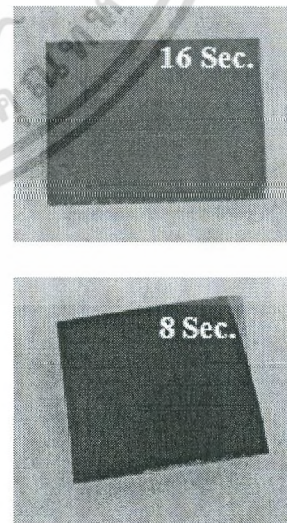
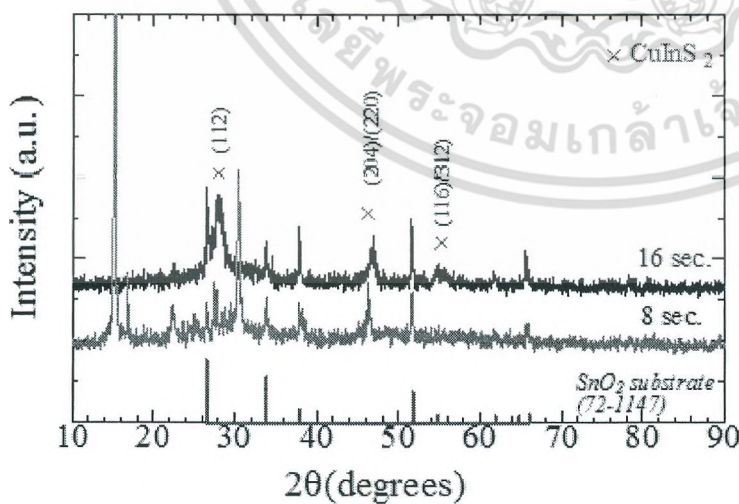
# บทที่ 3 ผลการวิจัยและข้อวิจารณ์ ((Results and discussions)

## 3.1 ผลกระทบของระยะเวลาแห้งขณะพ่นสเปรย์

ระบบพ่นสเปรย์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ถูกออกแบบให้สามารถพ่นสารละลายสารตั้งต้นเป็นจิงหะคาบได้ โดยใช้โซลินอยด์วาล์วและโปรแกรม LabView® (รายละเอียดของระบบพ่นและวิธีการทดลองอยู่ในบทที่ 2) คาบของการพ่นสเปรย์จะประกอบไปด้วย ระยะเวลาในการพ่นสารละลาย (S) และระยะเวลาแห้งขณะพ่น (P) ซึ่งเป็นตัวควบคุมปริมาณสารเคมีที่ไปตกลงบนแผ่นฐานรอง และ เป็นตัวควบคุมอุณหภูมิบนแผ่นฐานรองให้คงที่ ตามลำดับ

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของระยะเวลาในการพ่นสารละลาย (S) และระยะเวลาแห้งขณะพ่น (P) ที่มีต่อการก่อตัวของผลึกบนแผ่นฐานรอง โดยทำการเปลี่ยนระยะเวลาแห้งขณะพ่น (P) ที่ 8 วินาที/คาบ และที่ 16 วินาที/คาบ ขณะที่ระยะเวลาในการพ่น (S) คงที่ 0.2 วินาที/คาบ และใช้ตัวทำละลายที่ใช้ H<sub>2</sub>O 100 ml, อัตราส่วนของ Cu:In:S คงที่ 1:1:2 (สารตั้งต้นอินเดียมใช้ InCl<sub>3</sub>), อุณหภูมิของแผ่นฐานรองคงที่ 300°C, และพ่นสเปรย์จำนวน 500 รอบ ด้วยแก๊สไนโตรเจน ฐานรองที่ใช้คือ FTO (SnO<sub>2</sub>:F)/Glass รูปที่ 3.1 แสดงกราฟของผลลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มที่เวลาแห้งขณะพ่น 8 และ 16 วินาที/คาบ และภาพถ่ายชิ้นงาน (หมายเหตุ: วิเคราะห์ XRD ภายหลังจากการปลูก 4 สัปดาห์)

จากการสังเกตชิ้นงานหลังการปลูก (รูปที่ 3.1) พบว่า ลักษณะภายนอกของฟิล์มทั้งสองจะมีสีดำนี้อาจแตกต่างกันเล็กน้อย แต่สีของชิ้นงานที่ทำการแห้งขณะพ่นสเปรย์ที่ 16 วินาที/คาบจะมีความสม่ำเสมอมากกว่าชิ้นงานที่ปลูกที่ 8 วินาที/คาบ เล็กน้อย อย่างไรก็ตาม จากการทดลองซ้ำๆ หลายๆ ครั้ง พบว่า ฟิล์มที่ปลูกขึ้นที่เวลาแห้งขณะพ่นที่



รูปที่ 3.1 ภาพถ่ายชิ้นงานและผลลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มบาง CIS ที่ปลูกบนกระจก FTO โดยใช้ระยะเวลาแห้งขณะพ่น 8 และ 16 วินาที/คาบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่ำกว่า 16 วินาที/คาบ มักจะเปลี่ยนสีจากสีดำเป็นสีดำนับเขียวหลังจากทิ้งไว้ในอากาศเป็นระยะเวลาสั้น (ประมาณ 2 สัปดาห์ขึ้นไป) แต่สำหรับฟิล์มที่ปลูกขึ้นที่เวลาหน่วงหยุดพื้นที่ตั้งแต่ 16 วินาที/คาบ ขึ้นไป จะไม่พบการเปลี่ยนสีแต่อย่างใด ซึ่งน่าจะเกิดจากความไม่สมบูรณ์ของการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวกระจก และจากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกจากผลึกการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง (รูปที่ 3.1) พบว่า ชีงงานปลูกขึ้นที่เวลาหน่วงหยุดพื้นที่ต่ำกว่า 16 วินาที/คาบ (เช่น ชีงงานที่ปลูกขึ้นที่เวลาหน่วง 8 วินาที/คาบ) จะปรากฏพีคของ  $\text{CuInS}_2$  (CIS) ไม่ชัดเจน และมักจะมีพีคของสารประกอบอื่นๆ เช่น Sulfur ( $22.5^\circ$ ),  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $31.8^\circ$ ) หรือ  $\text{CuSCN}$  ( $15^\circ$ ) เป็นต้น ปนอยู่ด้วยเสมอ (ทั้งนี้จะมีมากหรือน้อยยังขึ้นกับเงื่อนไขอื่นๆ เช่น อุณหภูมิ และสัดส่วนของซัลเฟอร์ อีกด้วย) ในขณะที่ชีงงานที่ปลูกขึ้นที่เวลาหน่วงหยุดพื้นที่ 16 วินาที/คาบ หรือมากกว่า จะปรากฏพีคของระนาบ (112), (220)/(204) และ (116)/(312) ของ CIS (JCPDS No. 75-0106) อย่างชัดเจน

ดังนั้น ระยะเวลาหน่วงหยุดพื้นที่ (ซึ่งก็คือ ระยะเวลาในการให้ความร้อนกับชีงงานเพื่อให้อุณหภูมิคงที่) ที่เหมาะสมนั้น ควรจะต้องมีไม่น้อยกว่า 16 วินาที/คาบ (อย่างไรก็ตาม สามารถปลูกฟิล์ม CIS ด้วยระยะเวลาหน่วงหยุดพื้นที่สั้นกว่านี้ได้ แต่ต้องเพิ่มอุณหภูมิที่ฐานรองให้สูงขึ้นหรือลดปริมาณสารละลายที่ออกจากหัวสเปรย์ให้น้อยลง ซึ่งก็จะส่งผลต่ออัตราการเกิดฟิล์มตามมา)

### 3.2 ผลกระทบของชนิดของสารตั้งต้นอินเดียม ( $\text{InCl}_2$ และ $\text{InCl}_3$ )

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลกระทบของสารตั้งต้นอินเดียมสองชนิด  $\text{In(II)Cl}_2$  และ  $\text{In(III)Cl}_3$  เพื่อหาสารตั้งต้นที่เหมาะสมที่สุดในการทดลองต่อไป โดยในการทดลองนี้ได้ใช้  $\text{H}_2\text{O}$  100 ml เป็นตัวทำละลายสาร, อัตราส่วนของ  $\text{Cu:In:S}$  อยู่ระหว่าง 1:1:2~3, อุณหภูมิของแผ่นฐานรองอยู่ระหว่าง  $250\sim 400^\circ\text{C}$  และระยะเวลาในการพ่น (S)/หน่วงหยุดพื้นที่ (P) 0.2~0.5 วินาที/6~8 วินาที โดยใช้อากาศเป็นแก๊สนำพา รายละเอียดของเงื่อนไขที่ใช้ในการพ่นสเปรย์ รวมทั้งผลการทดลองบางส่วน (Rs, Eg, ความหนาของฟิล์ม) และผลึกการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มที่ได้จากการทดลองนี้ แสดงได้ในตารางที่ 3.1 และรูปที่ 3.2 ตามลำดับ

จากการทดลองพบว่า  $\text{InCl}_3$  สามารถละลายในน้ำได้ดี ในขณะที่  $\text{InCl}_2$  ละลายในน้ำได้ยากกว่า แต่สามารถละลายได้ด้วยการปั่นร่วมกับการให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ  $100^\circ\text{C}$  (รายละเอียดของวิธีการดูได้ในบทที่ 2) โดยสารละลายหลังการผสมระหว่างสารตั้งต้นตัวอื่นๆกับ  $\text{InCl}_2$  ที่ผ่านการปั่นด้วยความร้อน และ  $\text{InCl}_2$  นั้นไม่แตกต่างกันเมื่อสังเกตด้วยสายตา (หมายเหตุ: ความบริสุทธิ์ของสาร  $\text{In(II)Cl}_2$  และ  $\text{In(III)Cl}_3$  อยู่ที่ 99.9% และ 98% ตามลำดับ)

จากลักษณะภายนอกของชีงงานที่ถูกสเปรย์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่า ชีงงานที่ปลูกขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง  $250$  จนถึง  $300^\circ\text{C}$  จากสารตั้งต้นทั้งสองชนิดจะมีสีออกก่อนข้างดำเหมือนกัน และเมื่อปลูกที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น (ตั้งแต่  $300^\circ\text{C}$  ขึ้นไป) พบว่า ความดำของชีงงานจะเริ่มจางลง ซึ่งสอดคล้องกับความหนาของฟิล์มที่ลดลง สำหรับชีงงานที่ปลูกขึ้นด้วย  $\text{InCl}_2$  ที่  $400^\circ\text{C}$  สีจะออกไปทางสีน้ำตาลไหม้ ในขณะที่ชีงงานที่ปลูกขึ้นด้วย  $\text{InCl}_3$  ที่  $400^\circ\text{C}$  นั้นแทบจะไม่มีฟิล์มติดที่กระจกเลย จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกจากผลึกการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางที่ได้โดยเทียบกับการ์ด JCPDS No. 75-0106 (รูปที่ 3.2) พบว่า ฟิล์มทุกเงื่อนไขแสดงตัวเป็นผลึกแบบหลายผลึก (polycrystalline) โดยแสดงพีคของผลึกในระนาบ (112), (220)/(204) และ (116)/(312) และพบว่า เมื่ออุณหภูมิของ

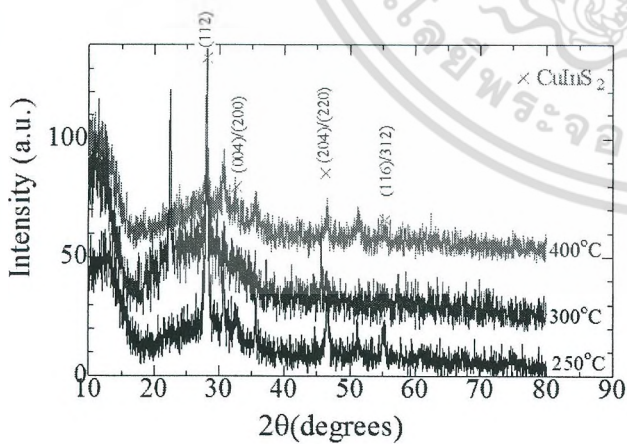
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฐานรองสูงขึ้น ความกว้างของพีค เช่น พีค (112) ที่ตำแหน่ง  $\sim 28^\circ$  จะแคบลง ซึ่งแสดงถึงความเป็นผลึกดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิของฐานรองสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม สำหรับฟิล์มที่ปลูกขึ้นด้วย  $\text{InCl}_2$  มักจะพบพีคของผลึกอื่นนอกเหนือจาก CIS เช่น ที่  $2\theta$  ประมาณ  $31.8^\circ$  เป็นพีคของผลึก  $\text{In}_2\text{O}_3$  และพีคที่ประมาณ  $35.6^\circ$  (ยังไม่ทราบแน่ชัดว่าพีคของอะไร) ปนอยู่ด้วยเสมอ ซึ่งผลึกแปลกปลอมที่ปนอยู่ในเนื้อฟิล์มเหล่านี้จะส่งผลต่อคุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม ทำให้ค่า  $E_g$  คาดเคลื่อนไปจากค่าที่ควรจะเป็น ในขณะที่ฟิล์มที่ปลูกขึ้นด้วย  $\text{InCl}_3$  ที่อุณหภูมิฐานรองต่างๆ จะไม่ปรากฏพีคของผลึกแปลกปลอมแต่อย่างใด และที่สำคัญ ในกรณีของ  $\text{InCl}_3$  สัดส่วนของสารตั้งต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งซัลเฟอร์ยังมีผลต่อการเกิดสารประกอบของซัลเฟอร์ในฟิล์ม (พีคที่  $2\theta$  ประมาณ  $22.5^\circ$ ) น้อยกว่าเมื่อเทียบกับกรณีของ  $\text{InCl}_2$  อีกด้วย

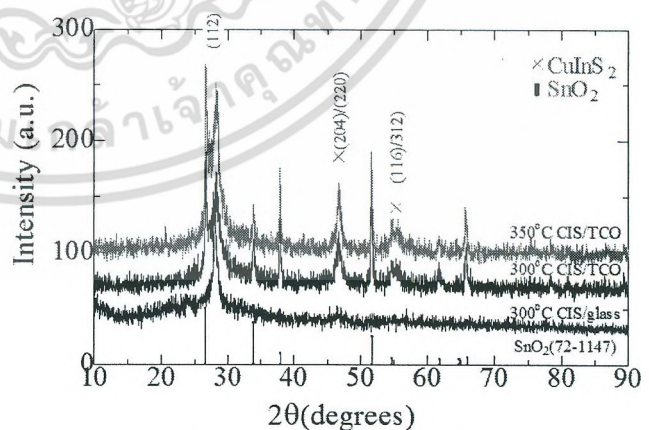
ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มที่ใช้  $\text{In(II)Cl}_2$  และ  $\text{In(III)Cl}_3$  เป็นสารตั้งต้นที่อุณหภูมิฐานรองต่างๆ และผลของ  $R_s$ ,  $E_g$  และความหนาของฟิล์มที่วัดได้

Indium source	Substrate	Cu:In:S, Molar ratio	Temperature ( $^\circ\text{C}$ )	Spray loop (S/P) $\times$ cycles, in Air	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	$E_g$ (eV)
$\text{In(II)Cl}_2$	Glass	1:1:2	250	0.2s/6s $\times$ 900	9K	1.9	1.3
	Glass	1:1:3	300	0.5s/8s $\times$ 800	-	1.3	1.7
	Glass	1:1:2	400	0.5s/7s $\times$ 900	54M	0.8	1.8
$\text{In(III)Cl}_3$	Glass	1:1:2	300	0.2s/8s $\times$ 500	-	-	-
	FTO	1:1:3	300	0.2s/8s $\times$ 500	-	1.0	1.5
	FTO	1:1:3	350	0.2s/8s $\times$ 500	-	0.9	1.6

หมายเหตุ: จังหวะการสเปรย์ ฟัน S วินาที หยุด P วินาที /รอบ



(ก)  $\text{In(II)Cl}_2$



(ข)  $\text{In(III)Cl}_3$

รูปที่ 3.2 ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มบาง CIS ที่เตรียมบนกระจก (หรือบนกระจก FTO) ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ (ก)  $\text{In(II)Cl}_2$  และ (ข)  $\text{In(III)Cl}_3$  เป็นสารตั้งต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการทดลองนี้จึงสามารถสรุปได้ว่า  $\text{InCl}_3$  เหมาะที่จะเป็นสารตั้งต้นในการปลูกฟิล์ม CIS ด้วยวิธีสเปรย์มากกว่า ทั้งในด้านของกรรมวิธีในการเตรียมสารละลายและผลของฟิล์มที่ได้ ดังนั้น การทดลองต่อจะนี้จะใช้  $\text{InCl}_3$  เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมฟิล์ม

### 3.3 ผลกระทบของอุณหภูมิและชนิดของแก๊สนำพาขณะพ่นสเปรย์

เนื่องจากอุณหภูมิต่ำบนแผ่นฐานรองและสภาพของอากาศโดยรอบขณะพ่นสเปรย์ก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของสารละลายสเปรย์บนแผ่นฐานรอง ซึ่งจะส่งผลต่อการก่อตัวของชั้นฟิล์มและคุณสมบัติของชั้นฟิล์มที่เกิดขึ้น ดังนั้น ในการทดลองนี้จึงได้ทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิของแผ่นฐานรอง และใช้ในโตรเจนเป็นแก๊สนำพาแทนอากาศ โดยจะเปรียบเทียบกับผลการทดลองในหัวข้อที่ผ่านมาที่ใช้อากาศ

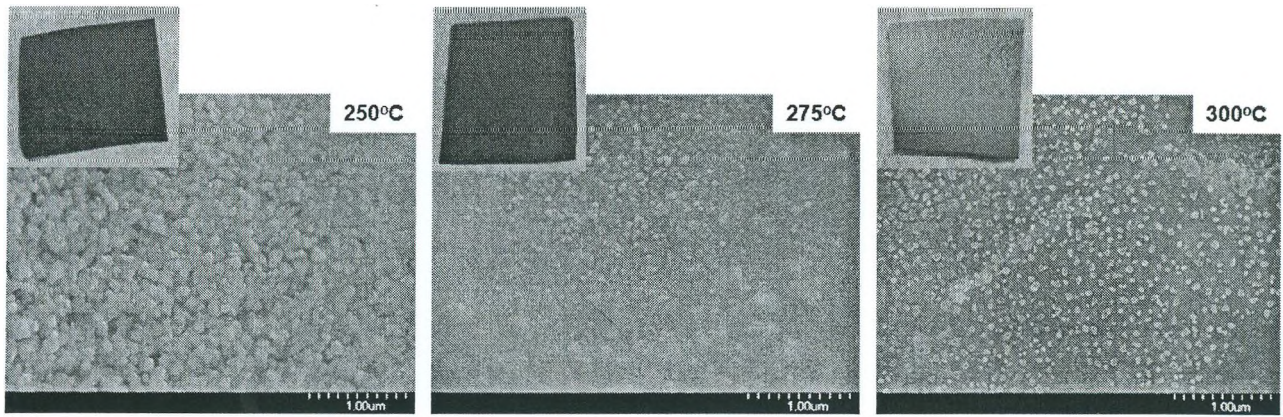
ในการทดลองนี้ใช้ตัวทำละลาย  $\text{H}_2\text{O}$  100 ml, อัตราส่วนของสารตั้งต้น Cu:In:S คงที่ที่ 1:1:5 เปลี่ยนเฉพาะอุณหภูมิของแผ่นฐานรองกระจกที่ 250, 275 และ 300°C, ระยะเวลาในการพ่น (S)/หยุดพ่นคงที่ (P) 0.2/16 วินาที โดยใช้ในโตรเจนเป็นแก๊สนำพา รายละเอียดของเงื่อนไขการทดลอง รวมทั้งผลการทดลองบางส่วน (Eg, ความหนาของฟิล์ม) แสดงไว้ในตารางที่ 3.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด, ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) และ ผลการวิเคราะห์ EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) ของฟิล์มที่ได้แสดงในรูปที่ 3.3

ลักษณะภายนอกของชิ้นงานที่ถูกสเปรย์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 275°C จะออกสีดำสนิท แต่เมื่อปลูกที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น สีของชิ้นงานจะอ่อนลงออกไปทางสีดำปนน้ำตาลเข้ม เนื่องจากความหนาของฟิล์มที่ลดลง ซึ่งข้อสังเกตเดียวกันนี้ก็พบในการทดลองก่อนหน้าที่ปลูกโดยใช้อากาศเป็นแก๊สนำพา ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกจากลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มที่ได้ในรูปที่ 3.3 (ข) พบว่า ฟิล์มที่ปลูกขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ 250°C แสดงตัวเป็นผลึกแบบหลายผลึกของ CIS แต่ผลึกที่ได้ยังมีขนาดเล็ก ซึ่งสังเกตได้จากภาพถ่ายพื้นผิว SEM ในรูปที่ 3.3 (ก) อย่างไรก็ตาม ขนาดของผลึกในเนื้อฟิล์มมีแนวโน้มใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของฐานรองให้สูงขึ้น สังเกตได้จากพีคหลัก (112) ที่ความสูงของพีคเพิ่มขึ้นและความกว้างของพีคที่ความสูงครึ่งหนึ่ง (Full width at half maximum) ของพีคที่แคบลงเมื่ออุณหภูมิของฐานรองเพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม อุณหภูมิที่เหมาะสมมากกว่า 275°C เนื่องจากที่อุณหภูมิฐานรองที่ต่ำกว่าอุณหภูมินี้มักจะปรากฏพีคของ  $\text{CuSCN}$  (15°) นอกจากนี้แล้ว ฟิล์มที่ปลูกขึ้นที่อุณหภูมิ

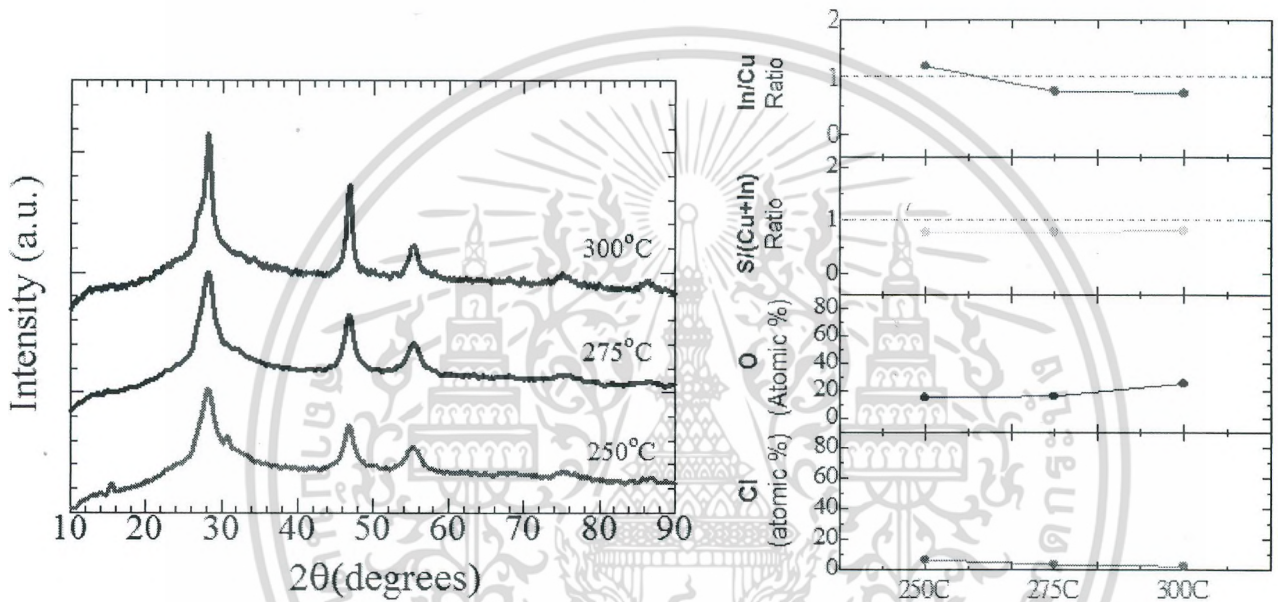
ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มบาง CIS บนกระจก โดยใช้  $\text{In(III)Cl}_3$  เป็นสารตั้งต้นและใช้ในโตรเจนเป็นแก๊สพาหะ ที่อุณหภูมิต่างๆ และผลของ  $E_g$  และความหนาของฟิล์มที่วัดได้

Indium source	Substrate	Cu:In:S, Molar ratio	Temperature (°C)	Spray loop (S/P) × cycles, in $\text{N}_2$	Thickness (um)	$E_g$ (eV)
$\text{In(III)Cl}_3$	Glass	1:1 :5	250	0.2s/16s×500	-	-
	Glass	1:1 :5	270	0.2s/16s×500	-	-
	Glass	1:1 :5	300	0.2s/16s×500	1.0	1.45

เอกสารหมายเหตุ: จังหวะการสเปรย์ พ่น S วินาที หยุด P วินาที /รอบ เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก)



(ข)

(ค)

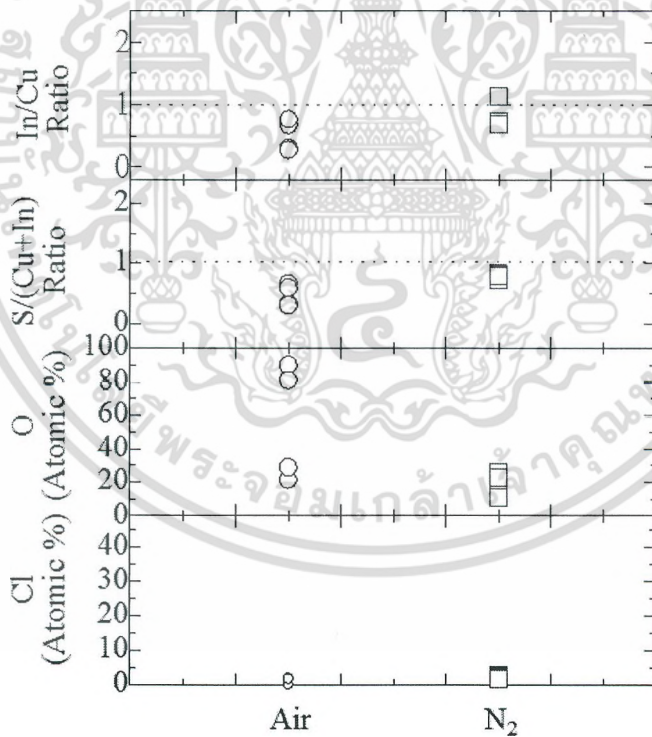
รูปที่ 3.3 ฟิล์มบาง CIS ที่ปลูกขึ้นบนฐานรองกระจกที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้  $In(III)Cl_2$  เป็นสารตั้งต้นและใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สพาหะ (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM), (ข) ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) และ (ค) ผลการวิเคราะห์ EDX

สูงที่ 300°C ก็ไม่ปรากฏพีคของสารประกอบออกไซด์แต่อย่างใด อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น ความหนาของฟิล์มจะลดลง และอุณหภูมิตั้งแต่ 400°C ขึ้นไป ฟิล์มที่ได้จะไม่สม่ำเสมอและบางเงื่อน ไชก็แทบจะไม่ติดที่ฐานรองกระจกเลย จากผลการวิเคราะห์ EDX ในรูปที่ 3.3 (ค) พบว่า มีธาตุคลอรีน (Cl) ในฟิล์มในระดับที่ต่ำกว่า 2.5 Atomic % และมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกเพิ่มขึ้น แต่ในทางกลับกันธาตุออกซิเจน (O) กลับมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ สัดส่วนของ In/Cu ของฟิล์มที่ปลูกขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ 250°C มีค่ามากกว่า 1 แต่มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องจากสารตั้งต้นของอินเดียมเป็นสารที่ระเหยตัวได้ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ง่ายที่อุณหภูมิสูง ขณะที่สัดส่วนของ S/(Cu+In) ของทุกชิ้นงานมีค่าต่ำกว่าปริมาณสัมพัทธ์ของ CIS และพบว่าไม่ขึ้นกับอุณหภูมิในช่วงที่ศึกษา (250~300°C) (อย่างไรก็ตาม จากการทดลองหลายๆเงื่อนไขพบว่า ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 400°C จะทำให้สัดส่วนของซัลเฟอร์ลดลงอย่างมาก ซึ่งอาจเป็นเหตุผลที่ทำให้ฟิล์ม CIS ไม่ก่อตัวบนกระจก)

ถึงแม้ว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มเมื่อใช้ใน โตรเจนเป็นแก๊สนำพา (รูปที่ 3.3 (ข)) และเมื่อปลูกโดยใช้อากาศเป็นแก๊สนำพา (รูปที่ 3.2 (ข)) จะมีแนวโน้มที่คล้ายกันก็ตาม แต่เมื่อวิเคราะห์สัดส่วนของธาตุที่อยู่ในฟิล์มในเชิงปริมาณ จากข้อมูล EDX (รูปที่ 3.4) พบว่า ฟิล์มที่ปลูกขึ้นโดยใช้ใน โตรเจนเป็นแก๊สนำพาจะมีปริมาณธาตุออกซิเจนในเนื้อฟิล์มในอัตราส่วนที่น้อยกว่ามากเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ปลูกขึ้นโดยใช้อากาศเป็นแก๊สนำพา (อัตราส่วนของธาตุออกซิเจนโดยเฉลี่ยลดลงจาก ~55 Atomic % เป็น ~20 Atomic%) นอกจากนี้แล้ว การใช้แก๊สใน โตรเจนยังสามารถควบคุมสัดส่วนของ In/Cu และ S/(Cu+In) ในเนื้อฟิล์มได้ง่ายกว่าและมีค่าใกล้เคียงกับปริมาณสัมพัทธ์ของมากกว่าอีกด้วย *หมายเหตุ:* งานวิจัยนี้ไม่สามารถวัด EDX ได้ทันทีที่ปลูกฟิล์มเสร็จ แต่จะวัดหลังจากปลูกฟิล์มเสร็จประมาณ 1~2 เดือน ซึ่งอาจจะเป็นสาเหตุที่ทำให้มีปริมาณธาตุออกซิเจนในเนื้อฟิล์มสูง ทั้งนี้เนื่องจากขนาดของผลึก CIS มีขนาดเล็ก ทำให้ออกซิเจนแทรกซึมผ่านรอยต่อระหว่างผลึกได้ง่าย

จากผลการทดลองนี้สามารถสรุปได้ว่า การปลูกฟิล์มโดยใช้วิธีสเปรย์สามารถเตรียมฟิล์มบาง CIS ได้แม้ที่อุณหภูมิฐานรองที่ต่ำ โดยอุณหภูมิบนที่เหมาะสมอยู่ที่ประมาณ 250~300°C และควรใช้ใน โตรเจนเป็นแก๊สพาหะ



รูปที่ 3.4 สัดส่วนของ In/Cu, S/(Cu+In) และปริมาณของธาตุ O และธาตุ Cl ในเนื้อฟิล์มบาง CIS เปรียบเทียบระหว่างฟิล์มที่เตรียมโดยใช้อากาศและใช้ใน โตรเจนเป็นแก๊สพาหะ (จากผลการวิเคราะห์ EDX)

### 3.4 ผลกระทบของสัดส่วนของสารละลายเริ่มต้น (ซัลเฟอร์)

เนื่องจากซัลเฟอร์ (ในการทดลองนี้ใช้ Thiourea;  $CS(NH_2)_2$  เป็นสารตั้งต้น) จะเข้าได้ง่ายแม้ที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องหาปริมาณของซัลเฟอร์ในสารละลายสเปรย์ให้เหมาะสมกับอุณหภูมิของฐานรองที่ใช้ขณะพ่นสเปรย์ ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาผลกระทบของสัดส่วนของ Thiourea ในสารละลายตั้งต้นที่มีต่อคุณสมบัติต่างๆของฟิล์ม โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกฟิล์มคงที่ที่  $300^{\circ}C$  และเลือกเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดเพื่อนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

โดยในการทดลองนี้ได้ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย, อุณหภูมิที่ใช้ปลูกฟิล์ม  $300^{\circ}C$ , เปลี่ยนอัตราส่วนของซัลเฟอร์ที่ค่าต่างๆ Cu:In:S = 1:1:3, 1:1:4, 1:1:5 และ 1:1:8, ระยะเวลาในการพ่น (S)/หยุดพ่นคงที่ (P) = 0.2/16 วินาทีโดยใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สนำพา รายละเอียดของเงื่อนไขการทดลอง รวมทั้งผลการทดลองบางส่วน (Eg, ความหนาของฟิล์ม) แสดงได้ในตารางที่ 3.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด, ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ และ ผลการวิเคราะห์ EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) ของฟิล์มที่ได้แสดงในรูปที่ 3.5

จากภาพถ่าย SEM ในรูปที่ 3.5 (ก) พบว่า ปริมาณ Thiourea ในสารละลายมีผลต่อความสม่ำเสมอของฟิล์มที่เกาะบนแผ่นกระจก โดยจะมองเห็นเป็นรอยจุดเล็กๆทั่วแผ่นฟิล์มเมื่อปริมาณ Thiourea ที่ใช้เพิ่มขึ้น และรอยจุดบนฟิล์มนี้ก็มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนรอบสเปรย์เพิ่มขึ้น (ซึ่งน่าจะเกิดจากการตะกอนของสารละลายขณะทำการพ่นสเปรย์ เนื่องจากความร้อนที่สะสม) อย่างไรก็ตาม จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกจากลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางดังกล่าว (รูปที่ 3.5 (ข)) พบว่า ความเข้มข้นของ Thiourea ในสารละลายตั้งต้นไม่มีผลต่อโครงสร้างผลึกมากนัก โดยฟิล์มที่ได้ทั้งหมดเป็นผลึกแบบหลายผลึก (polycrystalline) มีผลึกในระนาบ (112), (220)/(204) และ (116)/(312) มีการจัดเรียงตัวแบบ Random (เนื่องจากสัดส่วนความเข้มของพีค (112)/(204) มีค่าใกล้เคียงกับค่าคำนวณของผง CIS) นอกจากนี้ ไม่มีพีค (103) ที่แสดงโครงสร้างแบบชาลโคไพไรท์ (chalcopyrite) ที่ประมาณ  $29^{\circ}$  ทำให้สรุปได้ว่าฟิล์มทั้งหมดเป็น CIS ที่มีโครงสร้างแบบ sphalerite (zinc-blend)

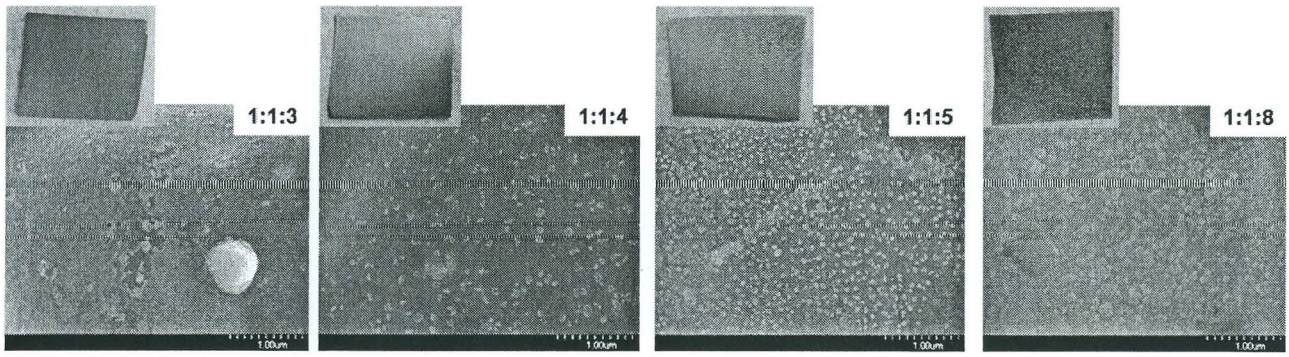
(หมายเหตุ: ในกรณีที่ใช้  $In(III)Cl_3$  เป็นสารตั้งต้นแทนจะพบว่า ฟิล์มที่ปลูกที่อัตราส่วนของ Thiourea ตั้งแต่ 3 ขึ้นไป จะเริ่มเปลี่ยนสีไปทางค่อนข้างเหลืองซึ่งเป็นสีของซัลเฟอร์ และสามารถสังเกตทิศของซัลเฟอร์จากข้อมูล

ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มบาง CIS บนกระจกที่อัตราส่วนของซัลเฟอร์ในสารละลายสเปรย์ค่าต่างๆ และผลของ  $R_s$ ,  $E_g$  และความหนาของฟิล์มที่วัดได้

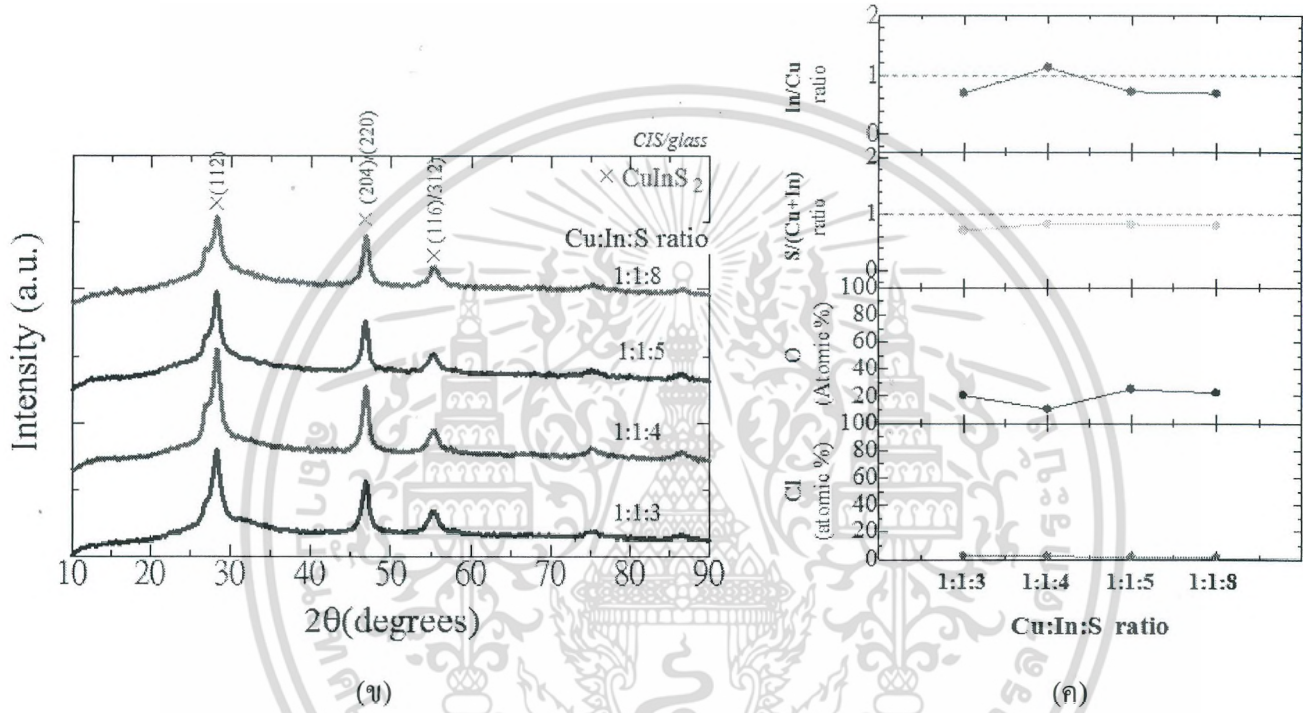
Indium source	Substrate	Cu:In:S, Molar ratio	Temperature ( $^{\circ}C$ )	Spray loop (S/P) $\times$ cycles, in $N_2$	Thickness (nm)	$E_g$ (eV)
$In(III)Cl_3$	Glass	1:1:3	300	0.2s/16s $\times$ 500	1.4	1.4
	Glass	1:1:4	300	0.2s/16s $\times$ 500	-	-
	Glass	1:1:5	300	0.2s/16s $\times$ 500	1.0	1.45
	Glass	1:1:8	300	0.2s/16s $\times$ 500	1.3	1.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้ซึ่งในสิ่งที่ปรากฏเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
หมายเหตุ: จังหวะการสเปรย์ พ่น S วินาที หยุด P วินาที /รอบ

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก)



(ข)

(ค)

รูปที่ 3.5 ภาพ SEM ของฟิล์ม CIS ที่ปลูกขึ้นบนฐานรองกระจกที่อัตราส่วนของซัลเฟอิดในสารละลายสเปรย์ค่าต่างๆ โดยใช้  $In(III)Cl_3$  เป็นสารตั้งต้นและใช้ในโตรเจนเป็นแก๊สพาหะ (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM), (ข) ผลการวิเคราะห์เชิงเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD), และ (ค) ผลการวิเคราะห์ EDX

XRD ได้ชัดเจน แต่การเปลี่ยนสีจะไม่พบในกรณีที่ใช้  $In(III)Cl_3$  เป็นสารตั้งต้น อย่างไรก็ตาม จากการวิเคราะห์ข้อมูล XRD พบว่า พีคของซัลเฟอิด (~22.5°) มีแนวโน้มปรากฏขึ้นเมื่ออัตราส่วนของ Thiourea ตั้งแต่ 8 ขึ้นไป จากผลการวิเคราะห์ EDX ในรูปที่ 3.5 (ค) พบว่า การเพิ่มความเข้มข้นของ Thiourea มีผลทำให้สัดส่วนของซัลเฟอิดต่อโลหะ (S/(Cu+In)) เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และฟิล์มทั้งหมดมีค่า S/(Cu+In) ต่ำกว่าปริมาณสัมพัทธ์ของ CIS นอกจากนี้ ปริมาณธาตุคลอรีนในเนื้อฟิล์มมีแนวโน้มลดลง ขณะที่ปริมาณธาตุออกซิเจนไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาณ Thiourea ในสารละลายเพิ่มขึ้น

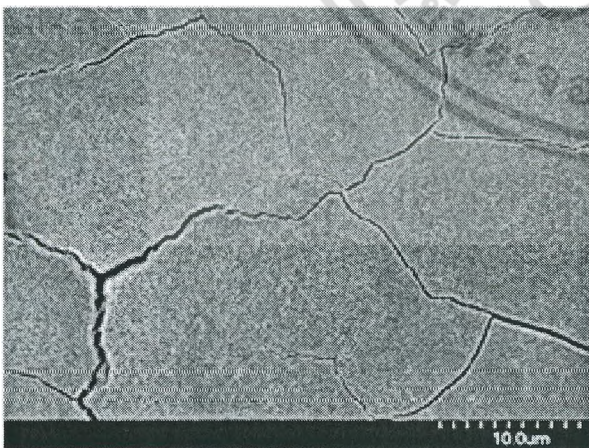
ดังนั้น จากผลการทดลองนี้สามารถสรุปได้ว่า อัตราส่วนของ Thiourea ที่เหมาะสมในการสเปรย์ที่อุณหภูมิ 300°C คือ ประมาณ 3~5 เท่าของ  $Cu(In)$  กับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5 ผลการทดลองใช้ฟิล์มบาง CIS ที่ปลูกได้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์

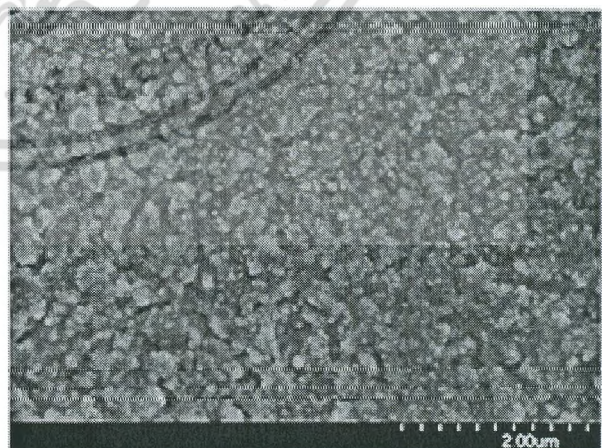
จากผลการทดลองที่ผ่านมา สามารถสรุปเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสร้างฟิล์มบาง CIS ด้วยวิธีสเปรย์ได้ดังนี้ อุณหภูมิในการปลูกฟิล์ม 250~300°C, อัตราส่วน Cu:In:S = 1:1:3~1:1:5, ระยะเวลาหน่วงหยุดฟังก์ที่ (P) มากกว่า 16 วินาที โดยใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สนำพา ภายใต้เงื่อนไขนี้ ฟิล์มที่ได้จะเป็นผลึกแบบหลายผลึก โดยมีโครงสร้าง Sphalerite (zinc-blend.) ด้วยระนาบจัดเรียงแบบ Random, มีค่าช่องว่างพลังงานทางแสงโดยประมาณอยู่ในช่วง 1.4 ~ 1.6 eV และมีสัดส่วนของอินเดียมต่อทองแดง (In/Cu) และ ซัลเฟอร์ต่อโลหะ (S/(Cu+In)) อยู่ที่ 0.7~1.1 และ 0.7~0.8 ตามลำดับ

รูปที่ 3.6 แสดงตัวอย่างของภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม CIS บนฐานรองกระจก FTO (CIS/FTO/Glass, หมายเหตุ: กระจก FTO ที่ใช้เป็นชนิด N-type มีค่า  $R_s \sim 30 \Omega/\square$  และหนา ~650 nm) จากการทดลองพบว่า ฟิล์มส่วนใหญ่ที่ปลูกขึ้นบนกระจกมักจะมีรอยแตกร้าวบนผิวหน้าฟิล์ม (เช่น ในรูปที่ 3.6 (ก)) โดยรอยแตกร้าวนี้จะไม่ปรากฏเมื่อความหนาของฟิล์มต่ำ แต่จะชัดเจนมากขึ้นเมื่อฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้น โดยสาเหตุของรอยร้าวนี้ น่าจะเกิดจากความแตกต่างระหว่างสัมประสิทธิ์การขยายตัวจากความร้อน (Coefficient of thermal expansion) ของกระจกและของชั้นฟิล์ม นอกจากนี้ ฟิล์มที่ได้ยังมีผิวหน้าที่ค่อนข้างจะขรุขระ และมีขนาดผลึกที่ค่อนข้างเล็ก (รูปที่ 3.6 (ข)) ภาพถ่ายตัดขวางในรูปที่ 3.7 (ข) แสดงให้เห็นว่า ขนาดของผลึกมีขนาดเล็ก (ต่ำกว่า 50 nm) เมื่อเทียบกับฟิล์ม CIS ที่ปลูกขึ้นภายใต้สภาวะอากาศ (ขนาดผลึกมากกว่า 1  $\mu\text{m}$ ) อย่างไรก็ตาม ฟิล์ม CIS ที่ได้มีความหนาค่อนข้างสม่ำเสมอตลอดทั้งแผ่นฐานรอง เนื้อฟิล์มตลอดความสูงหนาแน่น (ไม่รู้อากาศขนาดใหญ่) และยึดติดกับฟิล์ม FTO ที่เป็นฐานรองได้ดี

ผลจากการประเมินลักษณะเฉพาะระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ไฟฟ้า (I-V) ของชิ้นงานที่มีโครงสร้าง CIS/FTO/Glass ข้างต้นภายใต้การฉายแสง AM 1.5 มาตรฐาน (ความเข้มแสง 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) ที่อุณหภูมิห้องในรูปที่ 3.7 (ก) พบว่า การนำไฟฟ้าผ่านรอยต่อ CIS/FTO นั้นเป็นแบบโห้หมึก (Ohmic) ไม่แสดงพฤติกรรมเป็นเซลล์แสงอาทิตย์



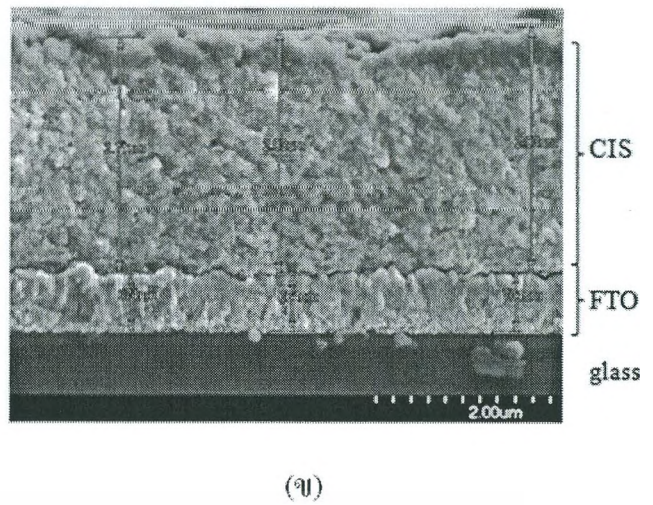
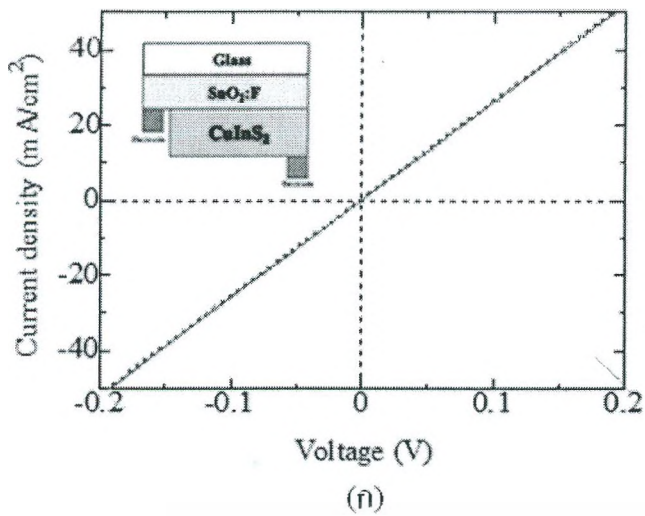
(ก)



(ข)

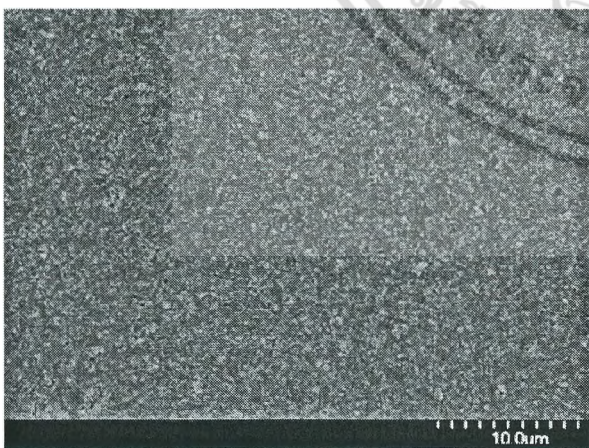
รูปที่ 3.6 ตัวอย่างภาพพื้นผิว SEM (ก) กำลังขยายต่ำ และ (ข) กำลังขยายสูง ของฟิล์ม CIS บนฐานรองกระจก FTO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับ (CIS/FTO/Glass) (\*30s/60s) นั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

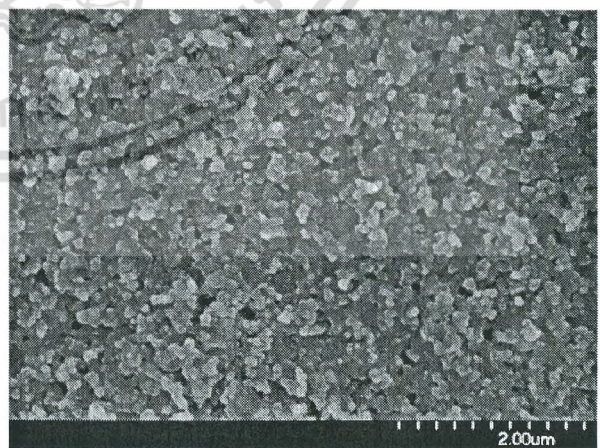


รูปที่ 3.7 (ก) ตัวอย่างลักษณะเฉพาะระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ไฟฟ้า ( $I-V$ ) ภายใต้แสง  $100 \text{ mW/cm}^2$  และ (ข) ตัวอย่างภาพตัดขวาง SEM ที่ได้จากโครงสร้าง CIS/FTO/Glass

รูปที่ 3.8 แสดงตัวอย่างของภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม CIS ที่ปลูกบนฐานรอง  $\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{Glass}$  (โครงสร้าง CIS/ $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ) โดยชั้นฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  ถูกสร้างขึ้นด้วยวิธีสกรีน (ดูรายละเอียดการทดลองในบทที่ 2) เป็นชนิด N-type และมีความหนาประมาณ  $3 \text{ μm}$  จากการทดลองพบว่า ฟิล์ม CIS ส่วนใหญ่ที่ปลูกขึ้นบนฐานรอง  $\text{TiO}_2$  จะมีรอยแตกร้าวตลอดและฟิล์มค่อนข้างจะมีรูพรุนและขรุขระเพิ่มขึ้น (รูปที่ 3.8) เมื่อเทียบกับฟิล์มที่ปลูกขึ้นบนฐานรอง FTO โดยตรง (รูปที่ 3.6) นอกจากนี้ ยังพบว่า ชั้นฟิล์ม CIS ที่ปลูกขึ้นด้วยเงื่อนไขเดียวกันบนฐานรอง  $\text{TiO}_2$  (รูปที่ 3.9 (ข)) จะมีความหนาของฟิล์มที่น้อยกว่าเมื่อปลูกบนฐานรอง FTO (รูปที่ 3.7 (ข)) ซึ่งอาจเกิดจากการซึมของสารละลายตั้งต้นเข้าไปในเนื้อฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  ซึ่งมีลักษณะเป็นรูพรุนขณะทำการสเปรย์



(ก)

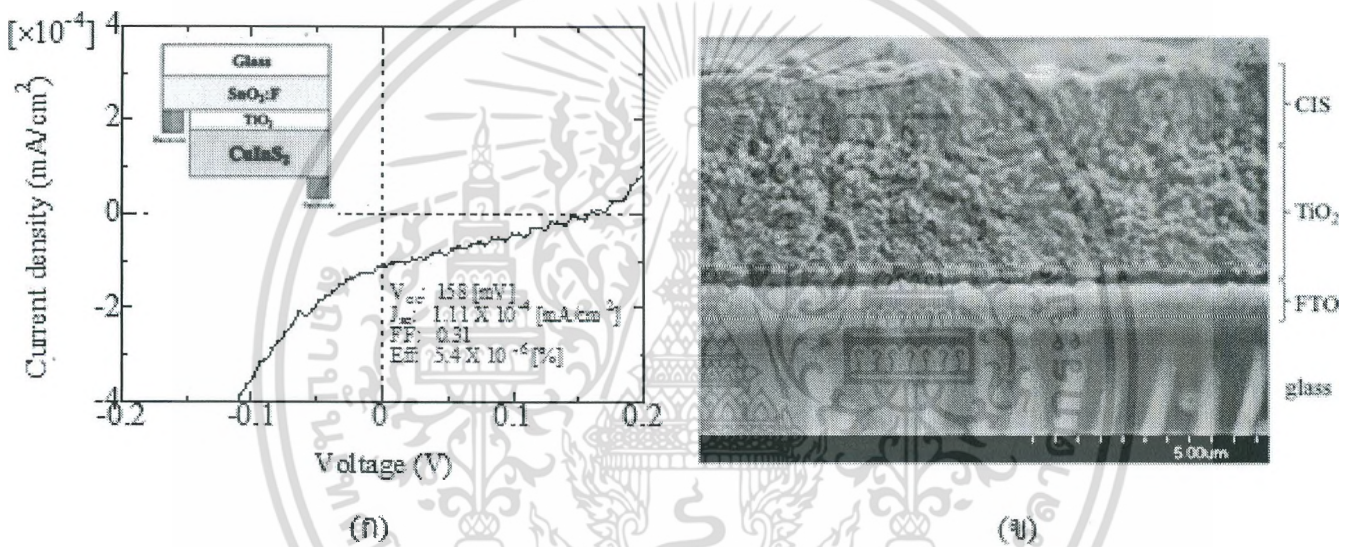


(ข)

รูปที่ 3.8 ตัวอย่างภาพพื้นผิว SEM (ก) กำจัดขยายต่ำ และ (ข) กำจัดขยายสูง ของฟิล์ม CIS บนฐานรอง  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  ( $\text{CIS}/\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{Glass}$ ) (\*30s/60s)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลจากการวัดชิ้นงานที่มีโครงสร้าง CIS/TiO<sub>2</sub>/FTO/Glass ข้างต้นภายใต้แสง AM 1.5 มาตรฐาน (ความเข้มแสง 100 mW/cm<sup>2</sup>) ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า โครงสร้าง CIS/TiO<sub>2</sub>/FTO/Glass นี้แสดงพฤติกรรมเป็นเซลล์แสงอาทิตย์รูปที่ 3.9 (ก) แสดงกราฟ I-V ของเซลล์ที่มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยมีค่าแรงดันไฟฟ้าวงจเปิด (V<sub>oc</sub>; Open circuit voltage) 158 mV, ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร (J<sub>sc</sub>; Short circuit current density) 1.11 x 10<sup>-4</sup> mA/cm<sup>2</sup>, ฟิลล์แฟกเตอร์ (FF; Fill factor) 0.31 และประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ (E<sub>ff</sub>; Efficiency) 5.4 x 10<sup>-6</sup> % (ขนาดของเซลล์ประมาณ 0.25 cm<sup>2</sup>) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การนำไฟฟ้าผ่านรอยต่อ CIS/TiO<sub>2</sub> เป็นแบบรอยต่อ PN โดยฟิล์ม P-CIS ทำหน้าที่เป็นชั้นดูดซับแสง (Absorber layer) และฟิล์ม N-TiO<sub>2</sub> ทำหน้าที่เป็นชั้นหน้าต่างรับแสง (Window layer) อย่างไรก็ตาม เซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างขึ้นจากฟิล์ม CIS นี้ยังมีประสิทธิภาพที่ต่ำ ทั้งนี้จะเกิดจากการรวมตัวกันของอิเล็กตรอน-โฮล อันเนื่องมาจากความไม่สมบูรณ์ (Defects) ที่รอยต่อระหว่างชั้นฟิล์ม เช่น CIS/TiO<sub>2</sub> และ TiO<sub>2</sub>/FTO และในชั้นฟิล์ม CIS ซึ่งจำเป็นต้องได้รับการแก้ไขต่อไป



รูปที่ 3.9 (ก) ตัวอย่างลักษณะเฉพาะระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ไฟฟ้า (I-V) ภายใต้แสง 100 mW/cm<sup>2</sup> และ (ข) ตัวอย่างภาพตัดขวาง SEM ที่ได้จากโครงสร้าง CIS/TiO<sub>2</sub>/FTO/Glass

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4 สรุปและข้อเสนอแนะ

พลังงานจากแสงอาทิตย์ เป็นแหล่งพลังงานที่มีมากมายมหาศาล กิ่งไม่หมด และยังเป็นพลังงานสะอาด ปัจจุบัน การผลิตพลังงานไฟฟ้าจากเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าใช้จ่ายที่สูง ทั้งนี้เนื่องจากต้นทุนการผลิตแผงเซลล์แสงอาทิตย์มีราคาสูง เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางสามารถปลูกลงบนแผ่นฐานรองที่มีราคาถูก เช่น แผ่นกระจกหรือแผ่นพลาสติกได้ ทำให้ต้นทุนการผลิตต่ำกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดบิลด์ซิลิกอนที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน ในบรรดาวิธีการเตรียมฟิล์มบางนั้น วิธีสเปรย์เป็นวิธีหนึ่งที่ไม่ยุ่งยาก มีค่าใช้จ่ายด้านเครื่องจักรและใช้พลังงานในการผลิตที่ต่ำ และที่สำคัญเป็นวิธีที่สามารถผลิตแผงเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีพื้นที่ขนาดใหญ่สำหรับเชิงพาณิชย์ได้

การวิจัยครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษา วิจัยและพัฒนาวิธีการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ ( $\text{CuInS}_2$ ; CIS) โดยใช้เทคนิคเคลือบสเปรย์ที่ไม่ใช้ระบบสุญญากาศ เพื่อประยุกต์ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ต้นทุนต่ำ

### 4.1 สรุปผลการวิจัย

ฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ ( $\text{CuInS}_2$ ; CIS) ถูกปลูกขึ้นด้วยวิธีเคลือบสเปรย์โดยใช้ระบบพ่นสเปรย์ที่สร้างขึ้นเอง สารละลายตั้งต้นถูกพ่นลงบนฐานรองกระจกเป็นจังหวะคาบโดยใช้ไมโครควบคุม สารละลายตั้งต้นที่ใช้ประกอบไปด้วยคอปเปอร์คลอไรด์ ( $\text{CuCl}_2$ ), ไทโอยูเรีย ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) และ อินเดียมคลอไรด์ ( $\text{InCl}_2/\text{InCl}_3$ ) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของทองแดง, ซัลเฟอร์และอินเดียม ตามลำดับ

จากการศึกษาผลของพารามิเตอร์ต่างๆ เช่น ระยะเวลาในการพ่น/หยุดพ่น, สัดส่วนและชนิดของสารตั้งต้น, อุณหภูมิฐานรองขณะเคลือบสเปรย์ ที่มีต่อคุณภาพของฟิล์ม โดยวิเคราะห์พื้นผิวด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (Scanning Electron Microscope; SEM), วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-ray Analyzer; EDX), วัดค่าการส่งผ่านแสง (Transmittance) เพื่อคำนวณช่องว่างพลังงานทางแสง (Optical energy-band gap) และวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) พบว่า  $\text{In(III)Cl}_3$  เหมาะที่จะเป็นสารตั้งต้นมากกว่า  $\text{In(II)Cl}_2$  ทั้งในด้านของกรรมวิธีในการเตรียมและผลของฟิล์มที่ได้ อุณหภูมิบนแผ่นฐานรองที่เหมาะสมอยู่ระหว่าง 250 ถึง 300°C, อัตราส่วนของสารตั้งต้น Cu:In:S คือ 1:1.3~1:1:5 โดยระยะเวลาหน่วงหยุดพ่น (P) ต้องมากกว่า 16 วินาที และใช้ในโตรเจนเป็นแก๊สนำพา ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสม ฟิล์มที่ได้แสดงตัวเป็นผลึกเฟสเดี่ยวของ  $\text{CuInS}_2$  (CIS) แบบหลายผลึก (polycrystalline) มีโครงสร้างแบบ Sphalerite (zinc-blend) การจัดเรียงตัวของระนาบเป็นแบบ Random ขนาดของผลึกค่อนข้างเล็กเรียงตัวอย่างหนาแน่นและมีผิวหน้าค่อนข้างจะขรุขระ สัดส่วนของอินเดียมต่อทองแดง (In/Cu) และ ซัลเฟอร์ต่อโลหะ (S/(Cu+In)) ของฟิล์มอยู่ที่ 0.7~1.1 และ 0.7~0.8 ตามลำดับ โดยมีธาตุคลอรีน (Cl) < 2.5 Atomic % และธาตุออกซิเจน (O) 10 ~ 20 Atomic % ปนอยู่ในเนื้อฟิล์ม ค่าประมาณของช่องว่างพลังงานทางแสงอยู่ในช่วง 1.4 ~ 1.6 eV

ผลจากการประเมินลักษณะเฉพาะระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ไฟฟ้า (I-V) พบว่า การนำไฟฟ้าผ่านรอยต่อ CIS/FTO ( $\text{SnO}_2/\text{F}$ ) เป็นแบบโห้หมึก (Ohmic) ในขณะที่การนำไฟฟ้าผ่านรอยต่อ CIS/ $\text{TiO}_2$  เป็นแบบรอยต่อไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PN โดยฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  ที่เตรียมได้ถูกใช้เป็นชั้นดูดซับแสงร่วมกับชั้นหน้าต่างรับแสง  $\text{TiO}_2$  ที่ถูกสร้างขึ้นด้วยวิธีสกรีนในเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง CIS/ $\text{TiO}_2$ /FTO/Glass แบบ Superstrate พบว่า เซลล์มีประสิทธิภาพสูงสุดที่  $5.4 \times 10^{-6} \%$  มีค่าแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร (Voc) 158 mV, ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร (Jsc)  $1.11 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ , ฟิลแฟกเตอร์ (FF) 0.31 บนพื้นที่  $\sim 0.25 \text{ cm}^2$  ภายใต้การฉายแสง AM 1.5 มาตรฐานที่อุณหภูมิห้อง

ผลการวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่า สามารถสร้างเซลล์แสงอาทิตย์บนฐานรองกระจกราคาถูกลงด้วยวิธีการเตรียมฟิล์มที่ไม่ต้องใช้ระบบสุญญากาศได้ อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพของเซลล์ที่ได้ยังต่ำ จึงมีความจำเป็นต้องได้รับการพัฒนาต่อ ทั้งนี้เพื่อเป็นแนวทางในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ต้นทุนต่ำสำหรับเชิงพาณิชย์ต่อไป

## 4.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการทดลองเกี่ยวกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง  $\text{CuInS}_2$  โดยเทคนิคเคลือบสเปรย์ในเบื้องต้น ยังคงให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานที่ต่ำ จึงควรมีการศึกษาตัวแปรอื่นๆต่อไปเพิ่มเติม เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIS ให้สูงขึ้น

1. เพิ่มขนาดของผลึก CIS ให้มีขนาดใหญ่ขึ้นด้วยการบำบัดภายหลังการปลูกด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศของซัลเฟอร์ เนื่องจากผลึก CIS ที่ได้จากวิธีการเคลือบสเปรย์ยังมีขนาดเล็ก
2. ปรับเปลี่ยนพารามิเตอร์ของชั้นดูดซับแสงและชั้นหน้าต่างรับแสงให้เหมาะสม เช่น ความหนาของชั้นฟิล์มแต่ละชั้น, เพิ่มชั้นบัฟเฟอร์ระหว่างชั้น CIS และชั้น  $\text{TiO}_2$ , การบำบัดผิวหน้าฟิล์มก่อนสร้างรอยต่อ เป็นต้น
3. หาโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ๆ เพื่อให้ได้เซลล์ที่มีประสิทธิภาพที่สูงสุด

## เอกสารอ้างอิง(References)

- [1] <http://www.eppo.go.th/vrs/VRS52-01-import.html>
- [2] ดร.เอกรินทร์ วาสนาส่ง, “พลังงานแสงอาทิตย์สำหรับยุคใหม่”, <http://www.energy.go.th/en/forumDetail.asp>
- [3] “*Thin-film solar cells -Fundamental and application*”, edited by M. Konagai (Ohm-sha, Tokyo, 2001).
- [4] J.L. Shay, J.H. Wernick, “Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications”, Pergamon, Oxford, 1975.
- [5] R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M. Luxsteiner, I. Luck, N. Meyer, U. Ruhle, Solar cells based on CuInS<sub>2</sub>—an overview, **Thin Solid Films** 480–481 (2005) 509– 514.
- [6] J. E. Jaffe and A. Zunger, **Phys. Rev. B** 29 (1984) 1882
- [7] K. Ernst, A. Belaidi, R. Konenkamp, **Semicond. Sci. Technol.** 18 (2003) 475.
- [8] J.J. Loferski, **J. Appl. Phys.** 27 (1956) 777.
- [9] J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Topper, R. Klenk, K. Ellmer and D. Braunig, A Tolerant Two Step Process for Efficient CuInS<sub>2</sub> Solar Cells, *Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, vol. I, European Commission, Luxemborg, 1998, pp. 537–540.
- [10] T. Ohashi, Y. Hashimoto, K. Ito, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 67 (2001) 225.
- [11] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward and A. Duba, Properties of 19.2 percent Efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cells, **Prog. Photovolt. Res. Appl.**, 11 (4) (2003) 225–230.
- [12] S.G. Bailey, and D.J. Flood, Space Photovoltaics, **Prog. Photovolt. Res. Appl.**, 6 (1) (1998), 1–14.
- [13] M.D. Archer, and R. Hill, “Clean Electricity from Photovoltaics”, Imperial College Press, Singapore, 2001, Chapt. 7.
- [14] H. Metzner, T. Hahn, J.H. Bremer, J. Conrad, **Appl. Phys. Lett.** 69 (1996) 1900.
- [15] H.J. Muffer, C.H. Fischer, K. Diesner, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 67 (2001) 121.
- [16] R. Scheer, I. Luck, M. Kanis, M. Matsui, T. Watanabe, T. Yamamoto, **Thin Solid Films** 392 (2001) 1.
- [17] T. Watanabe, M. Matsui, **Jpn. J. Appl. Phys.** 35 (1996) 1681.
- [18] J.S. McNatt, J.F. Dickman, A.F. Hepp, C.V. Kelly, M.H.C. Jin, K.K. Banger, *Conference Record of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Lake Buena Vista, Florida, January 3–7, 2005, p. 375.
- [19] C.-H. Fischer, H.-J. Muffler, M. Bar, T. Kropp, A. Schonmann, S. Fiechter, G. Barbar, M. Lux-Steiner, **J. Phys. Chem., B** 107 (2003) 7521.
- [20] H.M. Pathan, C.D. Lokhande, **Appl. Surf. Sci.** 239 (2004) 11.
- [21] S. Kuranouchi, T. Nakazawa, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 50 (1998) 31.
- [22] S. Lee, B. Park, **Thin Solid Films** 516 (2008) 3862–3864.
- [23] M.C. Zouaghi, T.B. Nasrallah, S. Marsillac, J.C. Bernede, S. Belgacem, Physico-chemical characterization of spray-deposited CuInS<sub>2</sub> thin films, **Thin Solid Films** 382 (2001) 39-46.
- [24] H. Bihri, M. Abd-Lefdil, Effect of an initially sulphur-rich sprayed solution on CuInS<sub>2</sub> thin films, **Thin Solid Films** 354 (1999) 5.
- [25] P. Guha, S. Gorai, D. Ganguli, S. Chaudhuri, Ammonia-mediated wet chemical synthesis of CuInS<sub>2</sub>, **Materials Letters** 57 (2003) 1786–1791.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์เพื่อการวิจัยเท่านั้น มิอนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้ประโยชน์ในการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

121349