

การศึกษาฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอทที่ในออกไซด์เมตริกซ์ด้วยวิธีโซล-เจล
สำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์

นางสาวกรรณิกา ชุนชนะ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2555

**STUDY OF NANO-SILICON DOTS THIN FILMS IN ITS
OXIDE MATRIX BY USING SOL-GEL TECHNIQUE
FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS**

Kannika Kunchana

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Electrical Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2012**

การศึกษาฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอทในออกไซด์เมตริกซ์ด้วยวิธีโซล-เจล
สำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(ผศ. ดร.อนันต์ อุ่นศิริไธย์)

ประธานกรรมการ

(ผศ. ดร.ทิพย์วรรณ พึ่งสุวรรณรักษ์)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(ผศ. ดร.ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์)

กรรมการ

(รศ. ดร.กิตติ อรรถกิจมงคล)

กรรมการ

(อ. ดร.นิมิต ชมนาวัง)

กรรมการ

(ศ. ดร.ชูกิจ ลิ้มปีจ่างค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

กรรมวิธี ขุนชนะ : การศึกษาฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในออกไซด์เมตริกซ์ด้วยวิธี
โซล-เจล สำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ (STUDY OF NANO-SILICON
DOTS THIN FILM IN ITS OXIDE MATRIX BY USING SOL-GEL TECHNIQUE FOR
PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์
ดร.ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์, 97 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นการผลิตฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอต (nc-Si dots) ในเฟสของซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2) ด้วยวิธีโซล-เจล เพื่อหาแนวทางการนำไปใช้เป็นหน้าต่างรับแสงต้นทุ่นต่ำให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่จากการเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยงด้วยสารละลายเจลแขวนลอยตั้งต้นสำหรับ SiO_2 และผลึกนาโนซิลิคอน (nc-Si) เทคนิคการผลิตฟิล์มบางนี้ใช้อุณหภูมิอบความร้อนต่ำ และจากการไม่พึ่งพากระบวนการสุญญากาศพิเศษส่งผลให้ต้นทุนผลิตต่ำจึงเหมาะกับการผลิตเชิงพาณิชย์ ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างจุลภาค ทางไฟฟ้า และอิเล็กทรอนิกส์ทางแสงของฟิล์ม คุณภาพของฟิล์ม SiO_2 ที่ผลิตได้ศึกษาจากสมบัติทางเคมีด้วยเทคนิคฟลูออริเมตริกอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี พบสเปกตรัมแสดงการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่างอะตอมของ Si-O-Si คุณภาพของผลึก nc-Si ทดสอบจากเทคนิคไมโครรามานสเปกโตรสโคปี พบการเลื่อนตำแหน่งของยอดแหลมสเปกตรัม รามานจาก 521 cm^{-1} เป็น 511 cm^{-1} ซึ่งบ่งบอกถึงลักษณะโครงสร้างอะตอมของนาโน และจากการทดสอบวัดด้วยเทคนิคโฟโตมิสชันสเปกโตรสโคปีได้พบสเปกตรัม PES ที่ระดับพลังงาน 187 eV สัมพันธ์กับการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่างอะตอม B-Si

นอกจากนี้ได้ศึกษาการผลิตฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟสของพอสฟอซิลิเกตออกไซด์ (PSG) เพื่อให้มีค่าความนำไฟฟ้าชนิดเอ็นสูงขึ้น โดยเติมส่วนผสมของกรดพอสฟอริกในสารละลายเจลแขวนลอย ค่าความนำไฟฟ้าของฟิล์มนี้สูงขึ้นจากเดิมประมาณ 5.64 เท่า กระแสไฟฟ้าโฟโตเพิ่มขึ้นถึง 10^3 เท่า เมื่อเทียบกับกระแสไฟฟ้ามืด และได้ศึกษาผลกระทบของความหนาแน่น nc-Si โดยควบคุมปริมาณการเติมผลึก nc-Si เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 0.03g 0.06g และ 0.10 g ฟิล์มที่ผลิตนี้มีความหนาเพิ่มขึ้นจาก $0.95 \mu\text{m}$ ถึง $1.36 \mu\text{m}$ ผลทดสอบวัดสเปกตรัมการทะลุผ่านแสงและการสะท้อนแสงด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ในย่านแสงตั้งแต่อัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงมองเห็น พบว่าฟิล์มให้ค่าสเปกตรัมการทะลุผ่านแสงลดลง กับมีค่าสเปกตรัมการสะท้อนแสงกลับที่ผิวสูงขึ้นตามความหนาแน่น nc-Si มากขึ้น เมื่อนำข้อมูลที่วัดได้คำนวณหาค่าช่องว่างพลังงานทางแสงของฟิล์มด้วยความสัมพันธ์ของการพล็อตแบบแทงค์ พบว่าฟิล์มมีช่องว่างพลังงานทางแสงเพิ่มขึ้นจาก 1.1 eV และมากที่สุดเท่ากับ 1.4 eV ในเงื่อนไขความหนาแน่น nc-Si เท่ากับ 0.06g

ในการศึกษานี้ได้หาแนวทางการนำฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มาใช้เป็นชั้นเอ็น แต่ฟิล์มที่ผลิตได้นั้นมีค่าความนำไฟฟ้าต่ำมากประมาณ $5.60 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ เนื่องจากการเกิดรอยร้าวที่ผิวฟิล์ม

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้เคลือบฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนชั้นรอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน โดยมีโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ Al-Ag/nc-Si dots/n-Si/p-Si substrate/Al และพื้นที่เซลล์เท่ากับ 1 cm^2 ผลการวัดค่าประสิทธิภาพทางแสงด้วยเครื่องวัดกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าภายใต้แสงเทียมมาตรฐาน 100 mW/cm^2 (AM1.5G) ให้ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานประมาณ 2.35% ซึ่งมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับเซลล์ที่ไม่มีชั้นฟิล์มบาง nc-Si dots เนื่องจากฟิล์มบาง nc-Si dots มีการทะลุผ่านแสงต่ำทำให้เกิดการผลิตพาหะได้น้อยลง อย่างไรก็ตาม จากผลการวิจัยนี้ถือว่าประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ภายใต้กระบวนการผลิตต้นทุนต่ำให้มีสมบัติทางแสงที่ดี และทราบถึงปัญหาค่าความนำไฟฟ้าที่ต่ำเพื่อนำไปสู่การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตชนิดใหม่ได้ในอนาคต

สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า

ปีการศึกษา 2555

ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม _____

KANNIKA KUNCHANA : STUDY OF NANO-SILICON DOTS THIN FILMS IN ITS OXIDE MATRIX BY USING SOL-GEL TECHNIQUE FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. THIPWAN FUNGSUWANNARAK, Ph.D., 97 PP.

NANO-SILICON DOTS/ ENERGY BAND GAP/PHOSPHOSILICATE GLASS/
SOL-GEL/SOLAR CELL

In this thesis, the thin film of nano-silicon dots (nc-Si dots) in its silicon dioxide (SiO_2) is synthesized by using a sol-gel spin coating technique to approach the low-cost emitter layer for solar cell. The prepared films do not rely on a high vacuum system and the as-deposited films were treated at low annealing temperature. The microstructural, electrical, and optoelectronic characteristics of the prepared films, were examined in this study. Fourier transform infrared spectroscopy measurement provided the results implying the quality of SiO_2 film as a medium phase of nc-Si films. FTIR peaks can be implied to Si-O-Si bonding. The nc-Si quality and chemical composition were verified by a micro-Raman spectroscopy, respectively. It was found that 511 cm^{-1} peak of Raman spectrum shifted from 521 cm^{-1} that indicated the formation of Si nanostructure. The incorporation of boron atom in Si structure associating with B-Si bonding was measured by a photoemission spectroscopy.

In addition, The conductivity of the n-type nc-Si dots film that consists of nc-Si phase embedded in phosphosilicate glass (PSG) is prepared by using phosphoric acid in the suspension. The film is higher conductivity by 5.64 times. Photocurrent is stepped up by 10^3 times as compared with the dark current. Furthermore, the film with the different nc-Si densities were fabricated by adding the amount of nc-Si

powder of 0.03g, 0.06g and 0.10g in the sol-gel solution. The film thickness increased from 0.95 μm to 1.36 μm . The spectral of transmittance (T%) and reflectance (R%) were examined in the range from UV to visible wavelength by a spectrophotometer. The density of nc-Si dots in the films increased with decreasing T% while the R% increased with increasing nc-Si density. The optical band gap was estimated from the T% and R% calculation by using the Tauc's plot technique. It was found that the value of optical band gap increased from 1.1 eV as compared with that of a c-Si and it can be extended to 1.4 eV with nc-Si density of 0.06g.

In this study, the nc-Si dots embedded in its dielectric film exhibited the low conductivity about 5.60×10^{-6} S/cm due to some small cracks in the film surface. Therefore, it is necessary to have p-n junction underneath the nc-Si dots layer forming the solar cell structure of Ag-Al/nc-Si dots/n-Si/p-Si substrate/Al. The cell efficiency is about 2.35% with the cell area of 1 cm^2 light intensity with AM1.5 standard. The efficiency of the cell with the layer of nc-Si dots in PSG phase is lower than that of the cell with single p-n junction because low T% of the nc-Si dots layer results in the low carrier generation within the p-n junction. However, this attempt has the successful synthesis for nc-Si dots film under a low-cost preparation technique. It has not only the good optical properties but also the technical obstacle with the low conductivity of the film to be revealed in order to sustainably develop nc-Si dots film for a new generation solar cell.

School of Electrical Engineering

Academic Year 2012

Student's Signature_____

Advisor's Signature_____

Co-Advisor's Signature_____

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้ได้รับทุนวิจัยจากแหล่งทุนภายนอก (OROG) หรือทุนพระดาบส จากกองทุนสนับสนุนการวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ซึ่งทำให้วิทยานิพนธ์นี้ดำเนินการสำเร็จลุล่วงด้วยดี ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ บุคคล และกลุ่มบุคคลต่างๆ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ รวมทั้งได้ให้ความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง ทั้งในด้านวิชาการ และด้านการดำเนินงานวิจัย รวมถึงหน่วยงานต่างๆ ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัย อาทิ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า ที่ให้คำปรึกษา แนะนำ และแนะแนวทางอันเป็นประโยชน์ยิ่งต่องานวิทยานิพนธ์ รวมถึงช่วยตรวจทาน และแก้ไขรายงานวิทยานิพนธ์เล่มนี้ จนทำให้เกิดความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น รวมทั้งเป็นกำลังใจ และเป็นแบบอย่างที่ดีในการดำเนินชีวิตให้กับผู้วิจัยเสมอมา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยตรวจทานวิธีการคำนวณปริมาณสารผสมทางเคมี และแก้ไขรายงานวิทยานิพนธ์เล่มนี้ จนทำให้เกิดความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น รวมถึงช่วยเหลือด้านการใช้เครื่องมือภายในศูนย์วิจัย (F6-2) ซึ่งได้แก่ Spin coater, Tube furnace และ Vecstar furnace ให้กับผู้วิจัย

คณาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า สำนักวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีทุกท่าน ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และความรู้ทางด้านวิชาการอย่างดียิ่งมาโดยตลอด

ดร.อนุรัตน์ วิศิษฐ์สรอรรถ นักวิจัยประจำห้องปฏิบัติการนาโนอิเล็กทรอนิกส์และเครื่องกลจุลภาค ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ ช่วยเหลือทางด้านวิชาการ และด้านการใช้เครื่องมือภายในศูนย์วิจัยซึ่งได้แก่ Sputter machine, Spectroscopic ellipsometry และ 4-point probe ให้กับผู้วิจัยเป็นอย่างดี

Dr.Hideki Nakajima นักวิจัยและผู้ช่วยวิจัย ประจำศูนย์ปฏิบัติการ (Beamline 3.2a : PES) สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาทางด้านวิชาการ และให้การสนับสนุนการใช้เครื่องมือภายในศูนย์วิจัยซึ่งได้แก่ Photoemission spectroscopy (PES) ให้กับผู้วิจัย

ดร.รุ่งเรือง พัฒนากุล นักวิจัยและผู้ช่วยวิจัย ประจำศูนย์ปฏิบัติการ (Beamline 6a : DXL) สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลือทั้ง

ในด้านวิชาการ และด้านการใช้เครื่องมือภายในศูนย์วิจัยซึ่งได้แก่ Evaporator machine และ Optical profiler ให้กับผู้วิจัย

คุณอุลลภ ตรีทอง นักวิทยาศาสตร์ ประจำศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (NANOTEC) ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา และให้การสนับสนุนการใช้เครื่องมือภายในศูนย์วิจัยซึ่งได้แก่ Atomic force microscope (AFM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) และ micro-Raman Spectroscopy ให้กับผู้วิจัย

คุณอุสุมา นาคนิคม นักวิทยาศาสตร์ ประจำกรมวิทยาศาสตร์บริการ ที่ได้กรุณาให้การสนับสนุนใช้เครื่องมือภายในศูนย์วิจัยซึ่งได้แก่ Spectrophotometer (UV-Visible) ให้กับผู้วิจัย

คุณบุญส่ง กองสุข นักวิทยาศาสตร์ ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา และให้การสนับสนุนการใช้เครื่องมือภายในศูนย์วิจัยซึ่งได้แก่ Scanning electron microscope (SEM) ให้กับผู้วิจัย

คุณสงคราม ยาวะประภาส บุคลากร ประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยี 6 (F6-1) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้กรุณาให้ใช้เครื่องมือภายในศูนย์วิจัยซึ่งได้แก่ Optical microscope ให้กับผู้วิจัย รวมทั้งคุณอัญชุลี รักด่านกลาง คุณภัทราวรรณ สิทธิกวินกุล และบุคลากร ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีทุกท่าน ที่ช่วยอำนวยความสะดวก ให้ความรู้ ชี้แนะปัญหาต่างๆ ในการดำเนินงานของข้าพเจ้า

คุณกิตติศักดิ์ อมรสุรินทวงศ์ ที่คอยให้ความช่วยเหลือ ดูแล ห่วงใย และเป็นกำลังใจให้มาโดยตลอด คุณณัฐพงศ์ ผิวผา คุณใจเพชร แก้วโกคา และคุณนวลละออง สระแก้ว เพื่อนร่วมเรียนระดับบัณฑิตศึกษาที่ให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือในงานวิจัยโดยตลอด

ขอขอบพระคุณศูนย์ปฏิบัติการ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่สนับสนุนเครื่องมือวิจัยและสถานที่ทำวิจัย

ท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ผู้สอนทุกท่าน ที่ประสิทธิ์ประสาทความรู้ทางด้านต่างๆ ทั้งในอดีตและปัจจุบัน และขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา รวมถึงญาติพี่น้องของผู้วิจัยทุกท่านที่ได้ให้ความรัก ความอบอุ่น ความห่วงใย การอบรมเลี้ยงดู และให้การสนับสนุนทางด้านการศึกษาย่างดียิ่งมาโดยตลอด รวมทั้งเป็นกำลังใจที่ยิ่งใหญ่ในยามที่ผู้วิจัยท้อและท้อแท้ใจ ช่วยให้มีพลังเข้มแข็งพร้อมเผชิญกับปัญหาอุปสรรคต่างๆ จนทำให้ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในชีวิตเรื่อยมา และตลอดไป

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ฐ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ต
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	4
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	4
1.4.1 แนวทางการดำเนินงานวิจัย.....	4
1.4.2 สถานที่ทำการวิจัย.....	5
1.4.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	5
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	6
2 ปรีทัศน์วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	7
2.1 บทนำ.....	7
2.2 หลักการของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกนาโนซิลิคอน.....	7
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	11
2.4 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิคอนแบบรอยต่อพี-เอ็น (P-N junction solar cells).....	14

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.5	เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอน (Silicon nanostructured cells) และวิศวกรรมแถบพลังงานของซิลิคอนควอนตัมคอต (Band gap engineering of silicon quantum dot).....	16
2.5.1	การจำกัดระดับพลังงานควอนตัม (Quantum confinement effect).....	19
2.5.2	โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเทนเดมซิลิคอน (Silicon tandem cells).....	20
2.6	สรุป.....	23
3	การผลิตฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสออกไซด์ด้วยเทคนิคโซล-เจล และการวัดสมบัติทางโครงสร้าง แสง และไฟฟ้า.....	24
3.1	บทนำ.....	24
3.2	หลักการของกลไกการเกิด โซล-เจล.....	25
3.2.1	กระบวนการเคลือบหมุนเหวี่ยง (spin coating).....	28
3.3	การผลิตฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของออกไซด์ด้วยเทคนิค โซล-เจล.....	29
3.3.1	กระบวนการผลิตผงนาโนซิลิคอนด้วยวิธีการบด (grinding technique).....	31
3.3.2	ฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของซิลิคอนไดออกไซด์.....	35
3.3.3	ฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์.....	46
3.4	การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนมีผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์.....	51
3.4.1	ความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนมีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์.....	52
3.4.2	ความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนมีผลต่อโครงสร้างทางพื้นผิวของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์.....	55
3.4.3	ความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนมีผลต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์.....	57
3.5	สรุป.....	65

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์	67
และการสร้างรอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน.....	67
4.1 บทนำ.....	67
4.2 ความต้านทานไฟฟ้าที่รอยสัมผัสของชั้นฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์.....	67
4.3 โครงสร้างฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์.....	69
4.4 การออกแบบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์.....	72
4.4.1 การสร้างรอยต่อพี-เอ็นบนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพีด้วยเทคนิค Spin on doped (SOD).....	72
4.4.2 การออกแบบแผ่นโฟโตมาสก์ (Photomask).....	75
4.2.3 การทำแม่พิมพ์เพื่อพิมพ์ลาย (print-screen) ขั้วไฟฟ้า.....	76
4.5 สรุป.....	78
5 ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์	80
5.1 บทนำ.....	80
5.2 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพี-เอ็น ด้วยวิธี SOD และผลการทดสอบไดโอด.....	80
5.2.1 ทฤษฎีพื้นฐาน และหลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์.....	83
5.2.2 ข้อจำกัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์.....	85
5.3 การทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ด้วยเครื่องจำลองแสงเทียม.....	86
5.4 ผลตอบสนองสเปกตรัมแสง และประสิทธิภาพเชิงควอนตัม.....	89
5.5 สรุป.....	93
6 สรุปงานวิจัย และข้อเสนอแนะ	94
6.1 สรุปงานวิจัย.....	94

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

6.1.1	ผลลัพธ์จากการผลิตฟิล์มซิลิคอนไดออกไซด์ให้มีคุณภาพที่ดี โดยศึกษาจากสมบัติทางโครงสร้าง และทางเคมี.....	94
6.1.2	ผลลัพธ์จากการผลิตผงนาโนซิลิคอนชนิดพี.....	95
6.1.3	ผลลัพธ์จากการผลิตฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของ ซิลิคอนไดออกไซด์ โดยใช้ผงนาโนซิลิคอนชนิด.....	95
6.1.4	ผลลัพธ์จากการผลิตฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของ ซิลิคอนไดออกไซด์ โดยใช้ผงนาโนซิลิคอนของบริษัท American elements ศึกษาจากสมบัติทางไฟฟ้า.....	95
6.1.5	ผลลัพธ์จากการปรับปรุงฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของ ฟอสฟอซิลิเกตไดออกไซด์.....	96
6.1.6	ผลลัพธ์จากการปรับเปลี่ยนความหนาแน่นของผงนาโนซิลิคอน ในฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตไดออกไซด์ ที่มีต่อช่องว่างพลังงานทางแสง.....	96
6.1.7	ผลลัพธ์จากการผลิตฟิล์มบางชั้นเอ็น หรือชั้นอิมิตเตอร์ เพื่อสร้างรอยต่อพี-เอ็น บนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพี.....	97
6.1.8	วิเคราะห์ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตไดออกไซด์ ด้วยเครื่องจำลองแสงเทียม.....	97
6.2	ข้อเสนอแนะ.....	97
	รายการอ้างอิง.....	98
	ภาคผนวก	
	ภาคผนวก ก. การทำความสะอาดแผ่นฐานรองด้วยหลักการ Radio Corporation of America และอัตราส่วนสารละลายกรดบัพเฟอร์ไฮโดรฟลูออริก.....	101
	ภาคผนวก ข. คุณลักษณะของผลึกนาโนซิลิคอนจากบริษัท American elements.....	103
	ภาคผนวก ค. การคำนวณปริมาณสารละลายเจลดั้งต้นสำหรับฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO ₂ และฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG.....	108

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ภาคผนวก ง. การคำนวณปริมาณสารละลายที่ใช้สำหรับสังเคราะห์ฟิล์มชั้นอิมิตเตอร์	
การหาความลึกของการแพร่สารเจือ และกราฟต่างๆ ที่ใช้ในการคำนวณ.....	112
ภาคผนวก จ. หลักการทำงานของเครื่องมือวัดชนิดต่างๆ.....	120
ภาคผนวก ฉ. บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่.....	134
ประวัติผู้เขียน.....	146

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1	ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล ชนิดซิลิกอนไดออกไซด์ (สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์).....26
3.2	สารเคมีที่ใช้ในการผลิตสารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับซิลิกอนไดออกไซด์ และการทำความสะอาดแผ่นฐาน.....30
3.3	สัดส่วนที่ใช้สังเคราะห์สารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับซิลิกอนไดออกไซด์.....37
3.4	เงื่อนไขที่ใช้ศึกษาฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO ₂ บนแผ่นฐานซิลิกอน โดยใช้ผงนาโนซิลิกอนบด.....37
3.5	สัดส่วนที่ใช้สังเคราะห์สารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์.....46
3.6	พารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการวัดสมบัติทางแสงของฟิล์มบางนาโนซิลิกอนคอต ในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์บนแผ่นฐานควอตซ์ผิวเรียบ.....57
4.1	สารละลายที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ (PSG).....73
5.1	พารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ ชนิดฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG และรอยต่อพี-เอ็น ซิลิกอน.....87

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1	แนวโน้มการพัฒนาประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนในแต่ละรุ่น (Green, M. A., 2007).....3
2.1	โครงสร้างซูเปอร์แลตทิซแบบกักขังพาหะในมิติต่างๆ และลักษณะความหนาแน่นของสเตต (ก) 1 มิติ เรียกว่าควอนตัมเวลล์ (quantum well) (ข) 2 มิติ เรียกว่าควอนตัมไวร์ (quantum wire) และ (ค) 3 มิติ เรียกว่าควอนตัมดอท (quantum dot).....9
2.2	โครงสร้างพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดควอนตัมดอท (ก) Schottky cell (ข) Depleted heterojunction cell (ค) Hybrid polymer cells และ (ง) Quantum dot sensitized cell.....10
2.3	การสูญเสียประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนแบบหนึ่งรอยต่อ.....15
2.4	การเกิดแถบมินิแบนด์ของวัสดุนาโนที่ฝังในวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีช่องว่างพลังงานกว้างขึ้นในโครงสร้างซูเปอร์แลตทิซ.....16
2.5	การเกิดระดับพลังงานควอนไตซ์จากปรากฏการณ์ควอนตัมไซซ์ของ SiQDs/SiO ₂17
2.6	การดูดกลืนพลังงานของผลึกสารกึ่งตัวนำแถบพลังงานแบบไม่ตรง.....18
2.7	(ก) ไดอะแกรมภาพตัดขวางของผลึกนาโนซิลิคอนที่ฝังอยู่ในฉนวน และ (ข) การเกิดระดับพลังงานควอนไตซ์.....19
2.8	การเปล่งแสงโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่อุณหภูมิห้อง (295 K) ของซิลิคอนควอนตัมดอทในออกไซด์เมตริกซ์ (Takeoka, S., 2000).....20
2.9	โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนาโนซิลิคอนเทนเดมเซลล์.....21
2.10	ลักษณะการตอบสนองของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเทนเดมที่มีช่องว่างพลังงานบริเวณรอยต่อต่างๆ (Green, M.A., 2009).....22
2.11	ไดอะแกรมของโครงสร้างเทนเดมซิลิคอนที่มี 2 เซลล์ โดยใช้ซูเปอร์แลตทิซซิลิคอนควอนตัมดอทเป็นระดับมินิแบนด์ (Green, M.A., 2009).....22
3.1	การเปลี่ยนแปลงสถานะจากของเหลว (sol) เป็นเจล (Brinker and Scherer, 1990).....25
3.2	การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคหมุนเหวี่ยง.....28

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.3	ผงนาโนซิลิกอน (ก) ผลิตขึ้นเอง และ (ข) จากบริษัท American elements.....31
3.4	ภาพตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงนาโนซิลิกอน (ก) การบด และ (ข) จากบริษัท American elements.....33
3.5	สเปกตรัมรามานของผงนาโนซิลิกอนบด และของบริษัท American elements เทียบกับผลึกเดี่ยวซิลิกอน.....34
3.6	ขั้นตอนการสังเคราะห์สารละลายเจลดั้งต้นสำหรับซิลิกอนไดออกไซด์ ด้วยวิธี โซล-เจล.....36
3.7	ภาพถ่ายผิวหน้าของฟิล์มบาง SiO ₂ โดยใช้เวลาบ่มเจล 1 วัน อบด้วยอุณหภูมิ 50°C นาน 20 นาที.....38
3.8	ภาพถ่ายผิวหน้าของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO ₂ โดยใช้เวลาบ่มเจล 1 วัน อบความร้อนด้วยอุณหภูมิ (ก) 50°C (ข) 100°C และ (ค) 400°C นาน 20 นาที.....39
3.9	สเปกตรัม PES มีระดับพลังงาน Si2p และ B2s ของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO ₂ อบความร้อนอุณหภูมิ 60°C 100°C และ 400°C.....40
3.10	สเปกตรัม PES ของ B2s ที่มีความละเอียดเป็น 0.2 eV ของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO ₂ อบความร้อนอุณหภูมิ 400°C.....40
3.11	ภาพถ่ายโครงสร้างผิวของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO ₂ ที่อุณหภูมิอบความร้อน (ก) 60°C (ข) 100°C และ (ค) 400°C.....41
3.12	ภาพถ่ายฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO ₂ โดยใช้ผงผลึกนาโนซิลิกอนจากบริษัท American elements เท่ากับ 0.10g อบความร้อนอุณหภูมิ 50°C นาน 20 นาที.....43
3.13	แผนภาพแสดงระบบการวัดสมบัติทางไฟฟ้า.....43
3.14	เปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าในสภาวะมีดของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO ₂ กับฟิล์มบาง SiO ₂ (รูปแทรก) โดยสังเคราะห์จากสารละลายเจลดั้งต้น สำหรับ SiO ₂45
3.15	ขั้นตอนการสังเคราะห์สารละลายเจลดั้งต้นสำหรับ PSG ด้วยวิธี โซล-เจล.....47

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
3.16	ภาพถ่ายของฟิล์มที่ (ก) มี nc-Si 0.10g (ข) ไม่มี nc-Si โดยผลิตจากสารละลายเจลด ตั้งต้นสำหรับ PSG.....	48
3.17	เปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าในสภาวะมืดของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG (o) กับฟิล์มบาง PSG (Δ) โดยผลิตจากสารละลายเจลดตั้งต้น สำหรับ PSG.....	49
3.18	เปรียบเทียบสเปกตรัม FTIR ของฟิล์มบาง SiO ₂ และฟิล์มบาง PSG เทียบกับ แผ่นฐานควอตซ์ โดยใช้อุณหภูมิอบ 50°C นาน 20 นาที.....	50
3.19	ภาพถ่ายฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เมื่อความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอน เท่ากับ (ก) 0.03g (ข) 0.06g และ (ค) 0.10g อบความร้อนด้วยอุณหภูมิ 50°C นาน 20 นาที.....	52
3.20	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า และแรงดันไฟฟ้าในสภาวะสว่างของ ฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนแผ่นฐานควอตซ์ผิวไม่เรียบในเงื่อนไข ความหนาแน่นต่างๆ.....	53
3.21	กราฟเคมี-ลือกของกระแสไฟฟ้า และแรงดันไฟฟ้าในสภาวะมืด-สว่างของ ฟิล์มบาง PSG และฟิล์ม nc-Si dots ในเฟส PSG บนแผ่นฐานรองควอตซ์.....	54
3.22	ภาพถ่ายโครงสร้างผิวจากกล้องจุลทรรศน์ของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนแผ่นฐานรองควอตซ์ผิวไม่เรียบ ซึ่งอบความร้อนด้วยอุณหภูมิ 50°C นาน 20 นาที เมื่อผลึกนาโนซิลิคอนมีความหนาแน่น (ก) 0.03g (ข) 0.06g และ (ค) 0.10g.....	55
3.23	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG โดยที่ผลึกนาโนซิลิคอนมีความหนาแน่น (ก) 0.03g (ข) 0.06g และ (ค) 0.10g อบความร้อน 50°C นาน 20 นาที.....	56
3.24	สเปกตรัมการ (ก) ทะลุแสง (ข) สะท้อนแสง บนแผ่นฐานควอตซ์เทียบกับฟิล์มบาง PSG และฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่ความหนาแน่นตั้งแต่ 0.03g ถึง 0.10g ภายใต้อุณหภูมิอบความร้อน 50°C นาน 20 นาที.....	58

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.25	เปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงระหว่างผลึกเดี่ยวซิลิคอนกับฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่ความหนาแน่นต่างๆ ภายใต้การอบความร้อน อุณหภูมิ 50°C นาน 20 นาที.....	61
3.26	การประมาณค่าช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดแถบพลังงานแบบไม่ตรงของฟิล์มบาง PSG.....	62
3.27	เปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงระหว่างฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG กับผลึกเดี่ยวซิลิคอนที่ความยาวคลื่นต่างๆ.....	63
3.28	สเปกตรัมค่าคงที่ทางแสงของผลึกเดี่ยวซิลิคอนเทียบกับฟิล์มบาง PSG และฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่ความหนาแน่นต่างกัน (ก) ดัชนีหักเหแสง และสัมประสิทธิ์การสูญหาย (ข) ค่าไดอิเล็กทริกพจน์จริง และพจน์จินตภาพ.....	64
4.1	เส้นลายแถบโลหะสำหรับการวัดค่าความต้านไฟฟ้าที่รอยสัมผัสด้วยวิธี TLM (ก) แบบเส้นลายแถบ โลหะ และ (ข) เส้นลายแถบ โลหะบนผิวฟิล์มบาง nc-SiQDs ในเฟส PSG.....	68
4.2	แผนภาพการทดสอบวัดด้วยเทคนิค TLM และการพล็อตกราฟความต้านทานรวมเทียบกับระยะห่างของขั้วโลหะ.....	69
4.3	ภาพถ่ายของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนแผ่นฐานรองลักษณะผิวไม่เรียบ แถวบน (ก) ควอตซ์ และแถวล่าง (ข) ซิลิคอน.....	69
4.4	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนแผ่นฐานผิวไม่เรียบ โดยที่ทางซ้ายมือ คือ ควอตซ์ และทางขวามือ คือ ซิลิคอน.....	70
4.5	ภาพถ่ายโครงสร้างผิวหน้าจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนแผ่นฐานซิลิคอนผิวไม่เรียบ.....	71
4.6	การผลิตฟิล์มฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ (PSG).....	73
4.7	แบบโฟโตมาสก์ที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้า (ก) ด้านรับแสง และ (ข) ด้านหลัง ผู้ออกแบบ : คุณณัฐพงศ์ ผิวผา.....	75
4.8	แผนภาพขั้นตอนการทำแม่พิมพ์ คัดแปลงมาจาก : บริษัท ชัยบูรณ์ บราเดอร์ส จำกัด.....	76
4.9	ลักษณะแม่พิมพ์ขั้วโลหะด้าน (ก) รับแสง และ (ข) หลัง ของเซลล์แสงอาทิตย์.....	77

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.10	โครงสร้างพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็น (ก) ไดโอด และ (ข) เซลล์ต้นแบบฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG.....	78
5.1	(ก) เซลล์รอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน และ (ข) ฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG.....	80
5.2	เครื่องทดสอบรอยต่อพี-เอ็น.....	81
5.3	ลักษณะสมบัติกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าของเซลล์รอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน และเซลล์ต้นแบบที่มีชั้นฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG.....	82
5.4	วงจรมูลของเซลล์แสงอาทิตย์.....	84
5.5	ลักษณะสมบัติเอาท์พุทของเซลล์แสงอาทิตย์.....	85
5.6	(ก) ระบบการวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยการจำลองแสงเทียม (ข) วงจรมูลของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG.....	87
5.7	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า และแรงดันไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ ชนิดฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่มีความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอน ต่างกัน และเซลล์รอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน.....	89
5.8	เปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างผลรวมของสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง ประสิทธิภาพ ควอนตัมภายใน และภายนอก ของเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อพี-เอ็น กับเซลล์โครงสร้างฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 380 nm ถึง 1100 nm.....	91
5.9	ผลตอบสนองเชิงสเปกตรัมของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG และเซลล์รอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน.....	92

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

A	=	พื้นที่
d_i	=	ระยะห่างของแถบ
D_n, D_p	=	ค่าคงที่การแพร่ของอิเล็กตรอน (โฮล)
e	=	ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน
E_c, E_v	=	แถบพลังงานคอนดักชัน (วาเลนซ์)
E_F	=	แถบพลังงานเฟอร์มิ
E_{Fn}, E_{Fp}	=	แถบพลังงานเฟอร์มิของอิเล็กตรอน (โฮล)
E_g	=	ช่องว่างพลังงาน
ΔE_g	=	ผลต่างช่องว่างพลังงาน
E_i	=	ช่องว่างพลังงานของสารบริสุทธิ์
FF	=	ฟิลล์แฟคเตอร์
F_m	=	ระดับพลังงานเฟอร์มิ
F_{ph}	=	ความหนาแน่นฟลักโฟตอน
h	=	ความหนาแน่นของโฮล
h	=	ค่าคงที่ของ Planck
G	=	อัตราการเกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล
I	=	กระแสไฟฟ้า
I_0	=	กระแสไฟฟ้าอิ่มตัวย้อนกลับ
I_D	=	กระแสไฟฟ้าไดโอด
I_{max}	=	กระแสไฟฟ้าสูงสุด
I_{sc}	=	กระแสไฟฟ้าลัดวงจร
J	=	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า
J_0	=	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอิ่มตัวย้อนกลับ
J_n, J_h	=	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของอิเล็กตรอน (โฮล)
$J_{n,Diff}, J_{p,Diff}$	=	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการแพร่ของอิเล็กตรอน (โฮล)
$J_{n,Drift}, J_{p,Drift}$	=	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการพัดพาของอิเล็กตรอน (โฮล)
J_{sc}	=	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

k	=	ค่าคงที่ของ Boltzmann
L_e, L_h	=	ระยะการแพร่ของอิเล็กตรอน (โฮล)
L_T	=	ระยะทางการถ่ายโอน
n	=	ดัชนีการหักเหแสง
n_i	=	ความหนาแน่นของพาหะบริสุทธิ์
N_A	=	อะตอมสารเจือผู้ให้
N_D	=	อะตอมสารเจือผู้รับ
p	=	ความเข้มข้นของโฮล
q	=	ประจุไฟฟ้าของอิเล็กตรอน
R	=	ความต้านทานไฟฟ้า
R_B	=	ความต้านทานไฟฟ้าที่เนื้อวัสดุ
R_C	=	ความต้านทานไฟฟ้าที่รอยสัมผัส
R_S	=	ความต้านทานไฟฟ้าอนุกรม
R_{Sh}	=	ความต้านทานไฟฟ้าขนาน
R_T	=	ความต้านทานไฟฟ้ารวม
%R	=	สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง
S	=	การรวมตัวของพาหะ
S_{eff}	=	การรวมตัวของพาหะที่ผิวด้านหลัง
t	=	เวลา
T	=	อุณหภูมิสัมพัทธ์ (°K)
%T	=	สัมประสิทธิ์การทะลุผ่านแสง
V	=	แรงดันไฟฟ้า
V_{max}	=	แรงดันไฟฟ้าสูงสุด
V_{oc}	=	แรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร
V_T	=	แรงดันศักย์ไฟฟ้า
W	=	ความกว้าง
Z	=	ความยาวของแถบโลหะ
α	=	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

Φ_{Ag}, Φ_{Si}	=	ฟังก์ชันทำงานของเงิน (ซิลิคอน)
ϵ	=	สนามไฟฟ้า
ϵ_{max}	=	สนามไฟฟ้าสูงสุด
λ	=	ความยาวคลื่น
η	=	ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน
ρ_c	=	สภาพความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ
ρ_s	=	สภาพความต้านทานไฟฟ้าแผ่น
σ	=	ความนำไฟฟ้า
v	=	ความเร็ว
AFM	=	กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม
Al	=	อลูมิเนียม
AM 1.5G	=	Air mass 1.5 Global
AR	=	ชั้นป้องกันการสะท้อน
BSF	=	สนามไฟฟ้าที่ผิวด้านหลัง
CH ₃ COOH	=	กรดอะซิติก
CVD	=	Chemical vapor deposition
Cz	=	Czochralski growth method for crystalline silicon
c-Si	=	ผลึกเดี่ยวซิลิคอน
DI water	=	น้ำกลั่นบริสุทธิ์
EQE	=	ประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายนอก (External quantum efficiency)
EtOH	=	เอทานอล
FTIR	=	ฟลูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี
HCl	=	กรดไฮโดรคลอริก
HF	=	กรดไฮโดรฟลูออริก
HNO ₃	=	กรดไนตริก
H ₂ O ₂	=	ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
H ₃ PO ₄	=	กรดฟอสฟอริก
IPA	=	ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

IQE	=	ประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายใน (Internal quantum efficiency)
LED	=	ไดโอดเปล่งแสง (Light-emitting diode)
NH ₃	=	แอมโมเนีย
N ₂	=	ก๊าซไนโตรเจน
nc-Si	=	ผลึกนาโนซิลิคอน
nc-SiQDs	=	ผลึกนาโนซิลิคอนคอต
P _{max}	=	กำลังไฟฟ้าสูงสุด
PECVD	=	Plasma enhanced chemical vapor deposition
PES	=	โฟโตมิสชันสเปกโตรสโคปี
PSG	=	ฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ (Phosphosilicate glass)
RCA	=	Radio Corporation of America
RF Sputter	=	เครื่องสเปตเตอร์ในโหมดคลื่นวิทยุ
PV	=	โฟโตโวลต์เทอิก
p ⁺ -Si	=	ซิลิคอนชนิดพีความเข้มข้นสูง
p-n	=	รอยต่อพี-เอ็น
SEM	=	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
Si	=	ซิลิคอน
SiO ₂	=	ซิลิคอนไดออกไซด์
SiO _x	=	Silicon-rich oxide
SOD	=	Spin on doped
SR	=	สเปกตรัมการตอบสนอง
TEM	=	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
TEOS	=	เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต
WR	=	Weighted reflectance
UV	=	อัลตราไวโอเล็ต
UV-Visible	=	สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer)

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันประเทศไทยมีแนวโน้มใช้พลังงานมากขึ้นจึงได้มีการพัฒนาแหล่งพลังงานทางเลือกอื่นๆ เช่น พลังงานน้ำ พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น ซึ่งพลังงานเหล่านี้ล้วนแต่เป็นพลังงานที่สะอาดปราศจากมลพิษจึงถูกนำมาทดแทนการใช้พลังงานจากน้ำมัน ดังนั้นจึงมีการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับพลังงานทดแทนกันมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งพลังงานจากเซลล์แสงอาทิตย์ เนื่องจากเป็นสิ่งประดิษฐ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สามารถแปลงพลังงานแสงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง ซึ่งงานวิจัยส่วนใหญ่จะให้ความสนใจในวัสดุสารกึ่งตัวนำซิลิคอน เนื่องจากเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีมากบนพื้นโลกและมีราคาถูกสามารถผลิตได้จากแร่ควอตซ์หรือทราย ผ่านขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์ตลอดจนการผลิตเป็นผลึกซิลิคอน เซลล์แสงอาทิตย์ได้ถูกพัฒนาให้มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงขึ้นโดยสามารถแบ่งออกเป็น 3 รุ่น (generation) คือ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอน (first generation) เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิคอน (second generation) และเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอน (third generation) (Green, M. A., 2000)

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอน เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดแรกที่ถูกสร้างขึ้นมาในปี ค.ศ. 1984 (พ.ศ. 2527) โดยเชปปีน ฟลูเลอร์ และเพียสัน แห่งเบลล์เทเลโฟน (bell telephone) ทั้ง 3 ท่านนี้ได้ค้นพบเทคโนโลยีการสร้างรอยต่อพี-เอ็น (p-n) ของสารกึ่งตัวนำแบบใหม่จากการแพร่สารเจือเข้าไปในเนื้อผลึกของซิลิคอนจนกระทั่งได้เซลล์แสงอาทิตย์ชิ้นแรกของโลก และให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานเพียง 6% แต่ในปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์ได้ถูกพัฒนาขึ้นอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งมีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงถึง 23-25% ในทางทฤษฎีเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอนมีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงสุดแค่ 29% (Green, M. A., 2001) เท่านั้น เนื่องจากเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหนึ่งรอยต่อทำให้มีข้อจำกัดทางด้านช่องว่างพลังงานที่ค่าสูงสุด ค่าๆ หนึ่ง คุณสมบัติเด่นของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอน คือ มีโครงสร้างอะตอมเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ไม่มีขอบเขตของเกรน (grain boundary) ความหนาแน่นของซิลิคอนมีค่าน้อย ทำให้มีน้ำหนักเบา เป็นวัสดุที่แข็งแรงทนต่อแรงเค้นได้ดี ถึงแม้ว่าจะมีความหนาเพียง 50 μm แต่ยังคงมีสภาพต้านทานไฟฟ้าแผ่นที่ดี และให้ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานดีกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกหลายรูปซิลิคอน และเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิคอน

นอกจากนี้ยังมีเสถียรภาพทางด้านการใช้งานยาวนานถึง 20 ปี สามารถแปลงพลังงานไฟฟ้าได้ดี โดยสามารถใช้ในสถานที่ที่ไม่มีระบบไฟฟ้าสายส่งเข้าถึง เช่น ปรากฏการณ์ ดาวเทียม เป็นต้น อีกทั้งมีคุณสมบัติทางแสง ทางอิเล็กทรอนิกส์ และทางไฟฟ้า แตกต่างไปจากก้อนผลึกเดี่ยวซิลิคอนจึงอาจนำไปสู่วัตถุกรรมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ได้

เซลล์แสงอาทิตย์ผลึกหลายรูปซิลิคอนมีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานต่ำ และมีกระบวนการผลิตน้อยกว่าผลึกเดี่ยวซิลิคอน ประกอบด้วยส่วนของผลึกเดี่ยวหลายๆ ระนาบ เช่น ระนาบ (100) (111) และ (211) เป็นต้น หากมองด้วยตาเปล่าจะเห็นความแตกต่างของสี และระนาบอย่างชัดเจน พร้อมกับเรียกอาณาเขตของผลึกในแต่ละระนาบนี้ว่าเกรน (grain) โดยที่เกรนแต่ละเกรนจะมีรูปร่างไม่เหมือนกันหรือไม่แน่นอน ปัจจุบันเทคโนโลยีในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกหลายรูปซิลิคอนได้พัฒนาให้มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงถึง 15-17% (Saga, T., 2010)

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิคอน ได้ถูกพัฒนาขึ้นเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1976 (พ.ศ. 2519) โดย Carlson, D. E. และ Wronski, C. R. ที่บริษัท RCA ประเทศสหรัฐอเมริกา โดยเริ่มจากโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบชอตต์กีแบร์เรียส มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานประมาณ 2.4% และต่อมาได้พัฒนาเป็นโครงสร้างแบบพี-ไอ-เอ็น (p-i-n) ซึ่งมีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงถึง 12% เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้นักวิจัยทั้งหลายต่างให้ความสนใจกันอย่างมาก เนื่องจากมีราคาถูกกว่าผลึกเดี่ยวซิลิคอน และสามารถผลิตเป็นฟิล์มบางได้จึงทำให้ประหยัดวัสดุกว่า อีกทั้งผลิตเป็นพื้นที่ขนาดใหญ่ได้ และมีน้ำหนักเบา

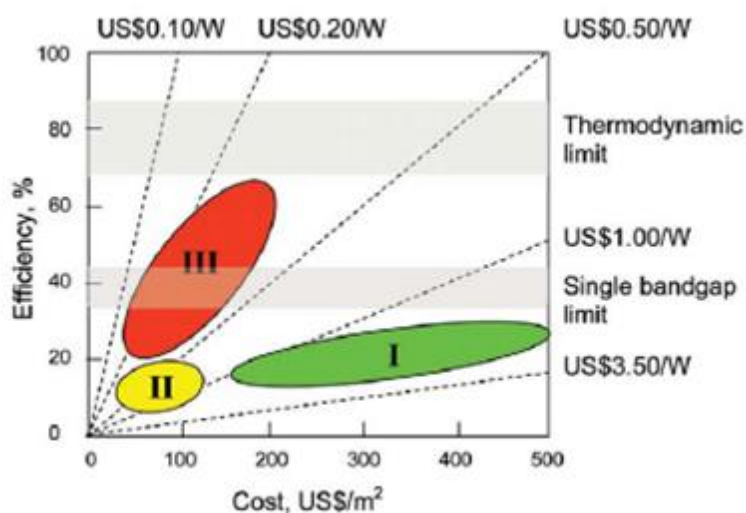
จากแนวคิดที่ต้องการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ให้มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงเช่นเดียวกับเซลล์ผลึกเดี่ยวซิลิคอนแต่มีต้นทุนการผลิตต่ำ และใช้ปริมาณเนื้อสารน้อยเช่นเดียวกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิคอน ทำให้นักวิทยาศาสตร์จำนวนมากต่างทำการศึกษาค้นคว้าโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกนาโนซิลิคอนในออกไซด์เมตริกซ์ที่เรียกว่า เฮอร์ดเจเนเนอรัชัน (3rd generation) จากโครงสร้างนี้พบว่าซิลิคอนไดออกไซด์มีช่องว่างพลังงานแสงสูงกว่าก้อนผลึกซิลิคอน และทำให้เกิดโครงสร้างของแถบพลังงานเล็กๆ ขึ้นซึ่งเรียกว่ามินิแบนด์ (mini-band) หรือซับแบนด์ (sub-band) จากหลักการนี้จะทำให้เกิดปรากฏการณ์จำกัดระดับพลังงานควอนตัม (quantum confinement effect หรือ quantized effect) ที่แถบพลังงานของผลึกนาโนซิลิคอนเป็นผลให้เกิดช่องว่างพลังงานของซิลิคอนจากเดิมเท่ากับ 1.1 eV เพิ่มขึ้นหรือกว้างขึ้น (Hao, X. J., 2009) และทำให้เกิดคุณลักษณะการดูดกลืนแสงแบบกึ่งตรง (quasi-direct bandgap) (Hao, X. J., 2009) โดยคาดการณ์ว่าเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้างของผลึกนาโนซิลิคอนน่าจะมีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิคอน เนื่องจากไม่อยู่ภายใต้ข้อจำกัดทางด้านประสิทธิภาพการแปลงพลังงานที่ขึ้นอยู่กับช่องว่างพลังงานคงที่ของซิลิคอนเท่ากับ 1.1 eV รูปที่ 1.1 กราฟแสดงความเป็นไปได้ของการพัฒนาประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ใน

เทคโนโลยี 3rd generation โดยเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิคอนและฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิคอน

Tinted areas:

67 - 87% representing thermodynamic limit

31 - 41% representing single bandgap limit



รูปที่ 1.1 แนวโน้มการพัฒนาประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนในแต่ละรุ่น (Green, M. A., 2007)

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสังเกตเห็นว่าวัสดุนาโนซิลิคอนเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำในกลุ่ม IV มีความน่าสนใจมากเนื่องจากต้นทุนการผลิตฟิล์มบางซิลิคอนต่ำ สามารถตอบสนองความยาวคลื่นแสงที่กว้างขึ้น และดูดกลืนแสงได้มากขึ้นซึ่งถือว่าเป็นคุณสมบัติพิเศษของวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้นมาให้มีโครงสร้างนาโนซิลิคอน เทคนิคที่ใช้ในการผลิตพวงนาโนซิลิคอน คือ เทคนิคการบด (grinding technique) โดยนำแผ่นฐานผลึกซิลิคอนชนิดพี ระบาย (100) มาบดให้ละเอียดจนกระทั่งได้ผงซิลิคอนที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ในส่วนของการสังเคราะห์ฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของซิลิคอนออกไซด์ได้ใช้วิธีโซล-เจล ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิต่ำ โดยได้จากการเตรียมสารละลายเจลาตั้งต้นสำหรับซิลิคอนไดออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอะตอมของฟอสฟอรัส ก่อนนำมาผสมกับพวงนาโนซิลิคอนจากนั้นทำการเคลือบฟิล์มบางนาโนซิลิคอนควอนตัมคอต (silicon quantum dots : Si QDs) ด้วยวิธีเคลือบหมุนเหวี่ยง (spin coater) ลงบนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพี เพื่อให้มีโครงสร้างเป็นนาโนซิลิคอนคอตในเมตริกซ์ของซิลิคอนออกไซด์ ทำให้มีคุณสมบัติพิเศษของการดูดกลืนแสงแบบใหม่ พร้อมกับศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางเคมี ทางแสง และทางไฟฟ้า

เพื่อนำไปสู่การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีลักษณะซ้อนทับกัน ซึ่งเรียกว่าโครงสร้างหลายรอยต่อ หรือ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเทนเดม (tandem)

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสงและทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิลิคอน ไดออกไซด์
- 2) เพื่อศึกษาคุณสมบัติของการเติมอะตอมสารเจือลงในผลึกนาโนซิลิคอน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงานให้กับเซลล์แสงอาทิตย์
- 3) เพื่อประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวิธี โซล-เจล ที่มีโครงสร้างผลึกนาโนซิลิคอน ควอนตัมดอท

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1) ศึกษาการเตรียมชั้นของผลึกนาโนซิลิคอนดอทในออกไซด์เมตริกซ์ (nc-Si/SiO₂) ด้วยวิธี โซล-เจล
- 2) ศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางเคมี ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอทในออกไซด์เมตริกซ์ในเงื่อนไขการเตรียมต่างๆ
- 3) ศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้างซิลิคอนควอนตัมดอท (Si QD) ด้วยวิธี โซล-เจล

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1.4.1 แนวทางการดำเนินงานวิจัย

- 1) ดำเนินการปฐมนิเทศและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์
- 2) หาเงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ ค่าพีเอช (pH) และ อัตราส่วน โมลาร์ที่เหมาะสม
- 3) ศึกษาการเตรียมสารละลายจากสารประกอบเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกตเพื่อให้ได้คุณภาพของฟิล์มที่ดี
- 4) ศึกษาความเป็นผลึกของพวงนาโนซิลิคอน เพื่อเตรียมผสมในสารประกอบเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกตให้ได้คุณภาพที่ดีโดยการทดสอบวัดคุณสมบัติทางเคมี เช่น ไมโครรามานสเปกโตรสโคปี (micro-Raman spectroscopy) และโฟโตอิมิซชันสเปกโตรสโคปี (Photoemission spectroscopy : PES)

5) ศึกษาการเติมอะตอมสารเจือลงในผงผลึกนาโนซิลิคอนด้วยสารละลายกรดฟอสฟอริก

6) ศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้า และทางแสงของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนควอนตัมดอทที่เติมสารเจือฟอสฟอรัส

7) เตรียมการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ประกอบด้วยชั้นนาโนซิลิคอนควอนตัมดอทในซิลิคอนออกไซด์ เพื่อให้มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน

8) วิเคราะห์ และสรุปผลที่ได้เพื่อทำการปรับปรุงแก้ไขในส่วนที่บกพร่องต่อไป

1.4.2 สถานที่ทำการวิจัย

1) อาคารศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 1 (F1) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2) อาคารศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 5 (F5) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

3) อาคารศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 6 (F6) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

4) อาคารศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 9 (F9) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

5) ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

6) สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)

7) ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์ และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC)

8) ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (NANOTEC)

1.4.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

1) คอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล Intel Core i5, 2.19 GHz, 2.5 Gbytes RAM, 220 Gbytes HD

2) Atomic force microscope (AFM) รุ่น SPA 400 บริษัท SII

3) Digital scale รุ่น AND GF-300 บริษัทดิจิตอล สเกลและเอ็นจิเนียริง จำกัด

4) DI water รุ่น Water Pro Plus บริษัท Labconco

5) Ellipsometry บริษัท J.A. Wollam Company

6) Evaporator machine

7) Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) รุ่น 6700 บริษัท Nicolet

8) Hood รุ่น FUME HOOD CUPBOARD บริษัท Genconlab

9) Hot plate รุ่น C-MAG HS-7 บริษัท IKA

- 10) Ion sputtering device รุ่น JEC 1100E บริษัท JEOL
- 11) micro-Raman Spectroscopy รุ่น NT-MDT บริษัท Ntegra Spectra
- 12) Optical microscope รุ่น Axio Imager A1m Cam MRc5 บริษัท ZEISS
- 13) Optical profiler รุ่น WYKO NT1100 บริษัท Veeco
- 14) Oven natural air temp up to 250°C รุ่น UNE400 บริษัท Memmert
- 15) Photoemission spectroscopy (PES)
- 16) Scanning electron microscope (SEM) รุ่น 1450VP บริษัท LEO
- 17) Source meter รุ่น 2400 บริษัท Keithley
- 18) Spectrophotometer (UV-Visible) รุ่น SPECORD 250-222P133 บริษัท AJUK
- 19) Spin Coater รุ่น WS-400B-8NPP/LITE บริษัท Laurell technologies corporation
- 20) DC sputtering machine
- 21) Stereometer microscope รุ่น SMZ-U ZOOM 1:10 บริษัท Nikon
- 22) Super solar simulator รุ่น WXS-155S-L2, AM 1.5GMM บริษัท WACOM
- 23) Transmission electron microscope (TEM) รุ่น JEM 2010 บริษัท JEOL
- 24) Tube furnace รุ่น TMH 15/90/610-2408CP+2216 บริษัท Elite Thermal Systems
- 25) Ultramicrotome รุ่น MTX75500 บริษัท Research & Manufacturing
- 26) Ultrasonic cleaner รุ่น UC-1050 บริษัท TPC advanced technology
- 27) Vecstar furnaces รุ่น VF2 บริษัท Scientific promotion

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ได้องค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับกระบวนการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ และแนวทางการพัฒนาเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ให้สูงขึ้น
- 2) ได้ผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ ที่มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานด้วยเทคนิคที่ใช้อุณหภูมิต่ำ เพื่อเป็นแนวทางนำไปสู่การผลิตเชิงพาณิชย์ และในอุตสาหกรรมการผลิต
- 3) ได้เผยแพร่บทความวิจัยระดับชาติ หรือนานาชาติ

บทที่ 2

ปริทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 บทนำ

วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือ การสังเคราะห์ฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของซิลิคอนออกไซด์ด้วยเทคนิคโซล-เจล สำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องดำเนินการสำรวจปริทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง เพื่อให้ทราบถึงแนวทางการวิจัย ระเบียบวิธีที่เคยมีการใช้งานมาก่อน รวมถึงผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะต่างๆ จากคณบดีนักวิจัยตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน โดยใช้ฐานข้อมูลที่เป็นแหล่งสะสมรายงานวิจัยและวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอันได้แก่ฐานข้อมูลจาก American Institute of Physics and American Physical Society (AIP), American Physical Society (APS), Wiley online library และ Science direct เป็นต้น ผลการสำรวจสืบค้นงานวิจัยดังกล่าวจะใช้เป็นแนวทางสำหรับการประยุกต์และพัฒนาเข้ากับงานวิจัยนี้

2.2 หลักการของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกนาโนซิลิคอน

ในปัจจุบันอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์สารกึ่งตัวนำที่สามารถเปล่งแสงได้ (emission) ผลิตจากสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างพลังงานแบบตรง และได้มีการนำผลึกซิลิคอนขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรมาใช้งานร่วมกับการผลิตฟิล์มบางเพื่อให้เกิดการเปล่งแสงในย่านแสงมองเห็นได้ (visible light) จากคุณสมบัติการขยายช่องว่างพลังงานทางแสงของผลึกนาโนซิลิคอนทำให้เกิดงานวิจัยเกี่ยวกับเซลล์ชนิดซิลิคอนควอนตัมคอตขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยส่วนใหญ่ใช้กระบวนการผลิตที่ต้องพึ่งพากระบวนการสุญญากาศพิเศษ และผ่านกระบวนการอบความร้อนภายใต้อุณหภูมิสูง ดังนั้นวิธีการผลิตผลึกนาโนซิลิคอนโดยใช้วิธีระบบเทคโนโลยีอันซับซ้อนนี้ นับว่าเป็นสิ่งที่ท้าทายอย่างมากสำหรับการพัฒนาประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนาโนควอนตัมคอตให้สูงขึ้น และสามารถนำไปสร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ได้ งานวิจัยสิ่งประดิษฐ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์ที่มุ่งเน้น คือ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนควอนตัมคอต (nano quantum dots thin films for solar cells) ในทางทฤษฎีได้พบว่าโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงถึง 66% แต่ในทางปฏิบัติยังคงทำได้แค่ 5-10% เท่านั้น เนื่องจากขาดเสถียรภาพทางด้านโครงสร้าง และการนำไปประยุกต์ใช้งาน

เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีโครงสร้างผลึกในระดับนาโนสามารถแบ่งตามลักษณะการกักขังพาหะ (quantum confinement) ลักษณะนี้เรียกว่า เซลล์แสงอาทิตย์แบบซูเปอร์แลตทิซ (superlattice solar cell) มีโครงสร้างของชั้นสารกึ่งตัวนำที่มีความบางๆ ต่างชนิดกันให้ซ้อนทับกันแบบหลายชั้น (multi-layers) ในโครงสร้างซูเปอร์แลตทิซเช่นนี้จะเกิดปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์ ทางไฟฟ้า และทางแสงที่ต่างไปจากธรรมชาติ คือ การเกิดชั้นแบนด์ การเกิดระดับพลังงานควอนไตซ์ ซึ่งเป็นระดับพลังงานควอนตัมพิเศษในบ่อพลังงาน (quantized energy levels) การกักพาหะแบบ 1 มิติ และ 2 มิติ ทำให้เกิดการดูดกลืนแสง และการเปล่งแสงอย่างแรงในเวลาต่อมา คุณสมบัติพิเศษต่างๆ เหล่านี้ได้ถูกนำไปประยุกต์ทางด้านสิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ไดโอดเปล่งแสง (Light emission diode : LED) โฟโตดีเท็คเตอร์ (Photodetector) เลเซอร์ เป็นต้น เซลล์แสงอาทิตย์แบบซูเปอร์แลตทิซสามารถแบ่งตามลักษณะการกักขังพาหะได้เป็น 3 ชนิด คือ เซลล์แสงอาทิตย์แบบซูเปอร์แลตทิซชนิด 1 มิติ 2 มิติ และ 3 มิติ เซลล์แสงอาทิตย์แบบซูเปอร์แลตทิซชนิด 1 มิติ เรียกว่าควอนตัมเวลล์ (quantum well) เป็นการกักขังพาหะแบบ 2 มิติ ดังนั้นพาหะสามารถเคลื่อนที่ได้ 1 มิติ เดียว ดังแสดงโครงสร้างในรูปที่ 2.1 (ก)

เซลล์แสงอาทิตย์แบบซูเปอร์แลตทิซชนิด 2 มิติ เรียกว่าควอนตัมไวร์ (quantum wire) เป็นการกักขังพาหะไว้ในแนวแกน z ซึ่งพาหะสามารถเคลื่อนที่ได้ในแนวระนาบ xy

เซลล์แสงอาทิตย์แบบซูเปอร์แลตทิซชนิด 3 มิติ เรียกว่าควอนตัมดอท (quantum dot) หรือควอนตัมบ็อกซ์ (quantum box) พาหะถูกกักขังทั้ง 3 มิติ นั่นคือพาหะไม่สามารถเคลื่อนที่ได้เลย

สิ่งที่คาดหวังในการเกิดควอนตัมไวร์ และควอนตัมดอทนี้ จะเกิดปรากฏการณ์ที่น่าสนใจหลายอย่างอาทิเช่น เกิดการเปล่งแสงที่มีความสว่างมาก ความคล่องตัวของพาหะในควอนตัมไวร์มีค่าสูงมาก และช่องว่างพลังงานกว้างขึ้น (คูสิต เครื่องาม, 2542) เป็นต้น

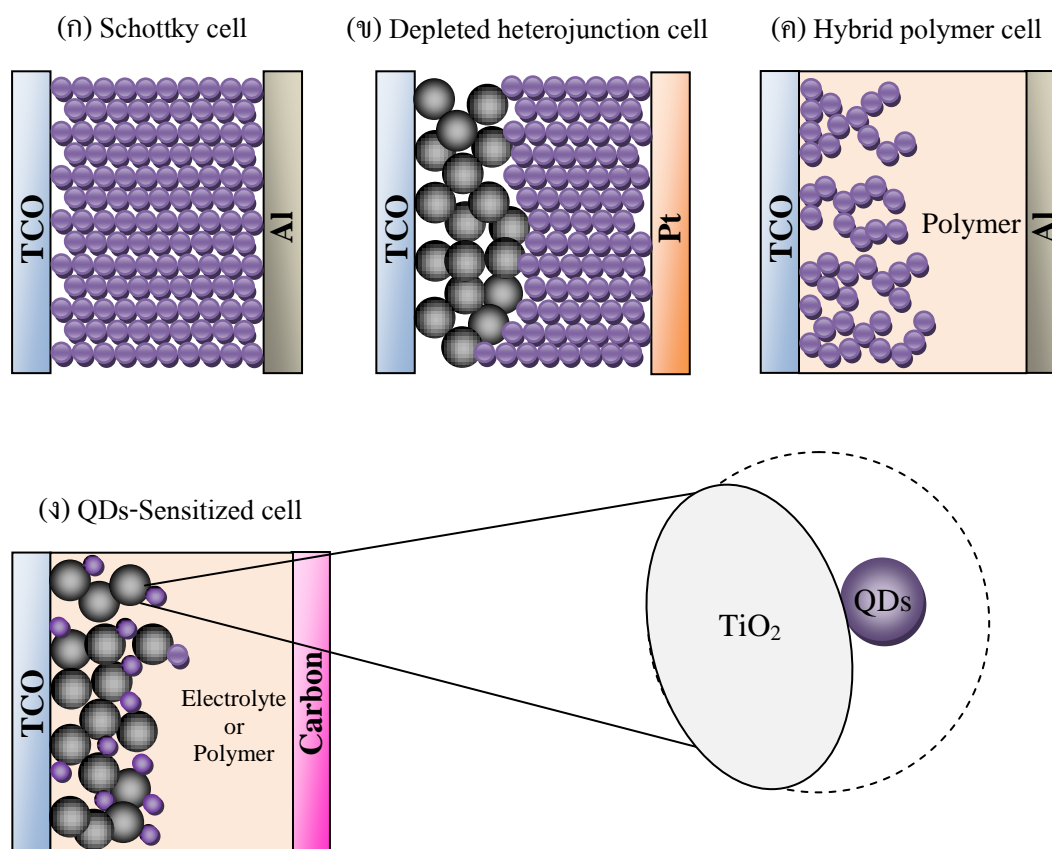
ความหนาแน่นของสแตตในควอนตัมไวร์แสดงดังรูปที่ 2.1 (ข) เมื่อพาหะถูกกักขังในแกน y และ z ซึ่งเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในแกน x ให้ควอนตัมไวร์มีขนาด $L_y = L_z = L$ ในกรณีเช่นนี้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในควอนตัมไวร์ คือ

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \frac{1}{L_x^2} n_x^2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \frac{1}{L^2} (n_y^2 + n_z^2) = E_x + E_{yz} \quad (2.1)$$

และฟังก์ชันความหนาแน่นของสแตตในควอนตัมไวร์ คือ

$$D(E) = \frac{\sqrt{2m^*}}{L^2 \hbar \pi} \cdot E_x^{-1/2} = \frac{\sqrt{2m^*}}{L^2 \hbar \pi} (E - E_{yz})^{-1/2} \quad (2.2)$$

1. เซลล์แสงอาทิตย์นาโนควอนตัมคอตชนิดชอตต์กี (Schottky solar cell) คือ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตจากสารกึ่งตัวนำชนิดเดียวกัน
2. เซลล์แสงอาทิตย์นาโนควอนตัมคอตชนิดเฮเทอโร (Depleted heterojunction solar cell) คือ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตจากสารกึ่งตัวนำต่างชนิดกัน
3. เซลล์แสงอาทิตย์นาโนควอนตัมคอตชนิดไฮบริดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ (Hybrid organic-inorganic solar cell) คือ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตจากพอลิเมอร์และสารกึ่งตัวนำ
4. เซลล์แสงอาทิตย์นาโนควอนตัมคอตชนิดโฟโต (Quantum dot sensitized solar cell) คือ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตจากพอลิเมอร์และสารกึ่งตัวนำ ซึ่งใช้กระบวนการผลิตจากปฏิกิริยาเคมี รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์ควอนตัมคอตชนิดต่างๆ



รูปที่ 2.2 โครงสร้างพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดควอนตัมคอต (ก) Schottky cell (ข) Depleted heterojunction cell (ค) Hybrid polymer cells และ (ง) Quantum dot sensitized cell

ในรูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างทั่วไปของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดควอนตัมดอท โดยที่โครงสร้างนี้สามารถเกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า multiexciton generation (MEG) ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงานให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ แม้กระนั้นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดชนิดชอตต์ก็จะมีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานได้สูงถึง 32% เนื่องจากมีข้อจำกัดทางด้านช่องว่างพลังงาน (Shovkley และ Queisser, 1961) และเมื่อไม่นานมานี้หลายๆ งานวิจัยได้ศึกษาโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพี-เอ็น จากสารกึ่งตัวนำต่างชนิดกันซึ่งนิยมเรียกว่าเซลล์รอยต่อเฮเทโร และยังสามารถผสมผสานฟิล์มบางโครงสร้างควอนตัมดอท เพื่อให้เกิดระดับพลังงานควอนตัมเป็นเหตุให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงขึ้น อย่างไรก็ตามจุดบกพร่องของฟิล์มบางควอนตัมดอทมีผลอย่างมากต่อการลดลงของประสิทธิภาพการแปลงพลังงานเช่นเดียวกัน ดังนั้นเราอาจกล่าวได้ว่าคุณภาพที่ดีของฟิล์มบางควอนตัมดอทขึ้นอยู่กับเงื่อนไขการสังเคราะห์ฟิล์มนั่นเอง

2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สำหรับงานวิจัยนี้ จะมุ่งเน้นการผลิตฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของซิลิคอนออกไซด์ด้วยเทคนิคโซล-เจล ภายใต้การอบความร้อนอุณหภูมิต่ำ และใช้วิธีเคลือบฟิล์มบางแบบหมุนเหวี่ยง ฟิล์มที่ผลิตได้นี้มีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง สามารถผลิตโครงสร้างนาโนได้หลากหลายชนิด ขึ้นตอนการผลิตไม่ซับซ้อน และที่สำคัญไม่ต้องพึ่งพากระบวนการสุญญากาศแบบพิเศษ จึงสามารถลดต้นทุนในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตลงได้ เอกสารที่เกี่ยวข้องกับการผลิตฟิล์มบางดังกล่าวสามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

Apuzzo, M. D'. และคณะ (2000) ได้ทำการศึกษาวิธีการผลิตฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมฟอสฟอรัสด้วยวิธีโซล-เจล สารละลายเจลดั้งเดิมที่ใช้เตรียมซิลิคอนไดออกไซด์คือเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต และสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของฟอสฟอรัสเพนตะออกไซด์ (P_2O_5) คือ ฟอสฟอริกคลอไรด์ (phosphoryl chloride : $POCl_3$) โดยมีเงื่อนไขการเตรียมของสารละลายทั้งสองชนิด คือ $10P_2O_5$ - $90SiO_2$ (10P) และ $30P_2O_5$ - $70SiO_2$ (30P) ใช้เวลาบ่มเจลดาน 14 วัน และ 10 วัน ตามลำดับ ภายใต้การอบฟิล์มให้แห้งในสภาวะบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ $100^{\circ}C$ เป็นเวลา 1 วัน พร้อมกับปรับเปลี่ยนอุณหภูมิอบความร้อนสูงตั้งแต่ $300^{\circ}C$ $400^{\circ}C$ และ $1000^{\circ}C$ หลังจากนำไปวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมล (Differential thermal analysis : DTA) พบว่าเงื่อนไข 30P เกิดขอยคสเปกตรัม endothermic ที่อุณหภูมิ $300^{\circ}C$ แสดงถึงการเผาไหม้ในอากาศของการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่างอะตอม P-O ทำให้อะตอมไม่สามารถเกาะเกี่ยวกันได้อย่างสมบูรณ์ จึงสรุปได้ว่าเงื่อนไข 30P ไม่เหมาะสมสำหรับผลิตฟิล์มบางชนิดนี้ ต่อมาได้นำเงื่อนไข 10P ไปผ่านการอบความร้อนสูง $1000^{\circ}C$ ส่งผลให้การเกาะเกี่ยวพันธะระหว่างอะตอม P-O-P เกิดการแตกออกและสลายไปในที่สุด ซึ่งการทดลองดังกล่าวนี้ได้สอดคล้องกับผลงานวิจัยของ

Apuzzo, M. D'. และคณะ (2000) ดั่งนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับผลิตฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์ที่เจือสารฟอสฟอรัสนั้นอยู่ระหว่างอุณหภูมิ 300°C ถึง 500°C

Massiot, Ph. และคณะ (2001) ทำศึกษาการผลิตฟิล์มบางซิลิกอนไดออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมฟอสฟอรัสด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้สารละลายเจลดั้งเดิมจากสารประกอบเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต และกรดฟอสฟอริก อบความร้อนฟิล์มให้แห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 120 นาที เพื่อทำการระเหยตัวทำละลายออกก่อนนำไปผ่านกระบวนการอื่นๆ ต่อมาทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิอบความร้อนสูงตั้งแต่ 350°C 500°C 800°C และ 1000°C เป็นเวลานาน 120 นาที หลังจากนั้นไปวิเคราะห์สมบัติทางเคมีด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์ฟอสฟอรัสอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี พบว่าที่อุณหภูมิ 800°C กับ 1000°C ไม่พบยอดสเปกตรัมที่บ่งบอกถึงการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่างอะตอม Si-O-P โดยที่ยอดสเปกตรัมนี้มาจากการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่างอะตอมของ Si-O-Si และ P-O-P ซึ่งเป็นผลของอุณหภูมิที่สูงเกินกว่า 800°C ทำให้พันธะระหว่างอะตอม P-O-P สลายพันธะออกไป และจะเหลือแต่เพียงพันธะคู่ระหว่างอะตอม P=O ดั่งนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมกับการเจืออะตอมฟอสฟอรัส คือ 350°C ถึง 500°C

Švrcek, V. และคณะ (2002) ได้ทำการศึกษาคุณสมบัติการเปล่งแสงในเนื้อวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดใหม่ที่เรียกว่า ผลึกนาโนซิลิกอน ซึ่งเป็นผลึกที่มีเกรนขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร สามารถผลิตขึ้นเองได้ง่าย และมีต้นทุนต่ำ โดยการนำแผ่นฐานรองซิลิกอนมาบด (puzzling) ให้ละเอียดก่อนที่จะนำไปผ่านกระบวนการสกัดทางเคมี (electrochemical etching) อีกครั้ง ด้วยอัตราส่วนผสมของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก และเอทานอลเท่ากับ 1 : 3 เพื่อลดขนาดของเกรนผลึกซิลิกอนที่ผลิตขึ้นให้เล็กลง จากนั้นนำผลึกซิลิกอนที่ได้ไปสกัดเป็นเวลานาน 120 นาที ทำการศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าเกรนของผลึกนาโนซิลิกอนมีค่าประมาณ 2 nm ถึง 5 nm จากนั้นทดสอบการเปล่งที่อุณหภูมิห้องด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต พบว่าเกิดยอดสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่นแสงสีฟ้าหรือความยาวคลื่นสั้น (blue wavelength) เป็นการบ่งบอกว่าผลึกนาโนซิลิกอนที่ผลิตขึ้นมานั้น มีคุณสมบัติพิเศษ คือ สามารถเปล่งแสงที่อุณหภูมิห้องได้ ซึ่งแตกต่างจากพฤติกรรมของก้อนผลึกซิลิกอนที่ไม่สามารถเปล่งที่อุณหภูมิห้องได้ ลักษณะการเปล่งแสงเช่นนี้เป็นผลมาจากการเกิดควอนไตซ์ของระดับพลังงาน และพบในโครงสร้างนาโน

Švrcek, V. และคณะ (2004) ทำการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการผลิตผลึกนาโนจากแผ่นฐานรองซิลิกอนชนิดผลึกเดี่ยวและผลึกหลายรูป พบว่าเกรนของผลึกนาโนซิลิกอนที่ผลิตขึ้นมานั้นมีขนาดของเกรนเท่ากับ 2 nm ถึง 5 nm และทดสอบคุณภาพของผลึกด้วยเทคนิคไมโครรามานสเปกโตรสโคปี พบการเลื่อนตำแหน่งยอดสเปกตรัมรามานจาก 520 cm^{-1} เป็น 512 cm^{-1} ซึ่งบ่งบอกถึงลักษณะโครงสร้างเป็นผลึกนาโน และการเลื่อนตำแหน่งของสเปกตรัมเป็นการบ่งบอกว่าผลึกนาโน

ซิลิคอนนี้ มีพฤติกรรมจำกัดระดับพลังงานควอนตัมอันเนื่องจากปรากฏการณ์ควอนไตซ์ ส่งผลให้ยอดสเปกตรัมเลื่อนต่ำกว่า 520 cm^{-1} จากนั้นได้นำผลึกนาโนที่สังเคราะห์ขึ้นมานั้นไปผสมลงในสารละลายเจลาตินตั้งต้นสำหรับซิลิคอนไดออกไซด์ ทำการผสมสารละลายเจลาตินให้เป็นอย่างดีก่อนที่จะนำไปเคลือบหมุนเหวี่ยงลงบนแผ่นฐานควอตซ์จนกระทั่งได้ฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอกทีนออกไซด์เมตริกซ์ นอกจากนี้ยังได้ทำการเติมสารเจือฟอสฟอรัส เพื่อปรับปรุงโครงสร้างอะตอมของนาโนซิลิคอนเพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าชนิดเอ็น และสามารถเปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงสั้นได้ พร้อมกับปรับเปลี่ยนการสังเคราะห์ฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ที่มีการเติมสารเจือ (phosphorus doped spin on glass : SOD) และไม่เติมสารเจือ (spin on glass : SOG) ผลก็คือ ฟิล์ม SOG ที่มีความหนาแตกต่างกันจะมีการเปล่งแสงของโฟโตลูมิเนสเซนส์ลดต่ำลง เนื่องจากฟิล์มที่มีความบางมากๆ ย่อมมีความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนลดน้อยลง ในที่สุดฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอกทีนนี้ให้การดูดกลืนแสงที่น้อยลง สำหรับฟิล์ม SOD นี้จะมีปริมาณความเข้มข้นของสารเจือสูงกว่าฟิล์ม SOG เป็นผลให้การเปล่งแสงโฟโตลูมิเนสเซนส์ของผลึกนาโนซิลิคอนสามารถเกิดขึ้นได้ในช่วงความยาวคลื่นแสงสั้น และให้ผลเหมือนกับการเพิ่มความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนด้วยเช่นกัน อย่างไรก็ตามหากสารเจือมีปริมาณความเข้มข้นมากเกินไปย่อมเกิดการรวมตัวของพาหะแบบออเจ (Auger recombination)

Švrcek, V. และคณะ (2004) ศึกษาถึงการประยุกต์ใช้งานของฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ที่ผ่านการเจืออะตอมของฟอสฟอรัสด้วยวิธีโซล-เจล พบว่าฟิล์มดังกล่าวสามารถเปล่งได้สูงสุดที่ความยาวคลื่นแสงประมาณ 650 nm และมีขนาดฐานของสเปกตรัมกว้าง 130 nm จึงได้นำไปประยุกต์ใช้งานกับอุปกรณ์ขยายสัญญาณภายใต้ femtosecond (100 fs , 395 nm) ทำให้เกิดอัตราขยายสัญญาณได้สูงสุดประมาณ 25 cm^{-1}

Anastasescu, M. และคณะ (2006) ศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมฟอสฟอรัสด้วยวิธีโซล-เจล สารละลายเจลาตินตั้งต้นสำหรับซิลิคอนไดออกไซด์ ได้จากสารประกอบเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต สารละลายตั้งต้นที่ใช้เตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของฟอสฟอรัสเพนตะออกไซด์ มีทั้งหมด 3 ชนิด คือ ไตรเอทิลฟอสเฟต (triethylphosphate : TEP) ไตรเอทิลฟอสไฟต์ (triethylphosphite : TEPI) และกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid : H_3PO_4) ฟิล์มบางที่ผลิตได้นี้เรียกว่าฟิล์มบางฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ โดยมีเงื่อนไขอัตราส่วนผสมสารละลายตั้งต้น คือ $90\% \text{ SiO}_2 - 10\% \text{ P}_2\text{O}_5$ นำฟิล์มที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80°C ใช้เวลา 15 นาที และอบความร้อนสูงด้วยอุณหภูมิตั้งแต่ 200°C 300°C และ 500°C เป็นเวลานาน 60 นาที หลังจากที้นำฟิล์มบางทั้งหมดไปทดสอบสมบัติทางเคมี พบว่าฟิล์มที่ผ่านการอบความร้อนอุณหภูมิ 500°C ไม่แสดงการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่างอะตอม P-O-P เนื่องจากที่อุณหภูมิ 500°C มีผลทำให้อะตอมของพันธะ P-O-P แตกสลายออกไป สำหรับฟิล์มที่ผลิตจากกรดฟอสฟอริก เมื่อนำไปอบ

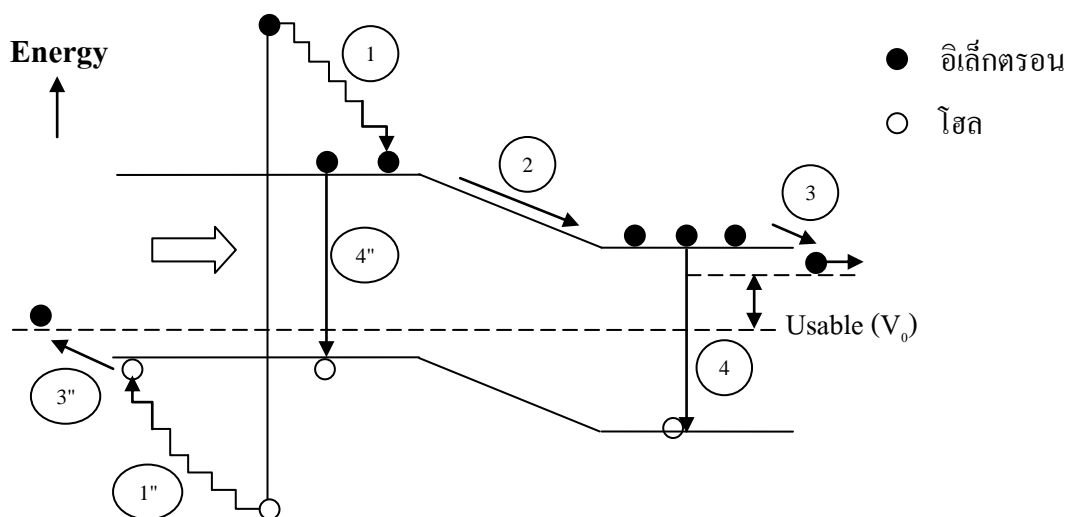
ความร้อนด้วยอุณหภูมิ 200°C และ 300°C พบว่ามีปริมาณความเข้มข้นของฟอสฟอรัสเพนตะออกไซด์เท่ากับ 8.39% และ 8.98% ตามลำดับ สังเกตได้ชัดว่าฟิล์มทั้งสองเงื่อนไขมีปริมาณความเข้มข้นฟอสฟอรัสเพนตะออกไซด์ใกล้เคียงกับอัตราส่วนของสารละลายผสมตั้งต้น แต่ฟิล์มที่เตรียมจากไตรเอทิลฟอสเฟต และไตรเอทิลฟอสไฟต์นั้น ไม่พบปริมาณความเข้มข้นของฟอสฟอรัสเพนตะออกไซด์ปนอยู่เลย และเมื่อนำฟิล์มชนิดนี้ไปอบความร้อนด้วยอุณหภูมิ 200°C และ 300°C ไปวัดค่าดัชนีการหักเหแสง (n) ด้วยเครื่องอิลิปโซเมตรี (ellipsometry) พบว่าการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 300°C ให้ค่าดัชนีหักเหแสงใกล้เคียงกับ 1.47 มากที่สุด ซึ่งเป็นค่ามาตรฐานของการผลิตฟิล์มซิลิคอนไดออกไซด์ทั่วไปที่ได้จากเทคนิคระบบสุญญากาศแบบพิเศษ

Elisa, M. และคณะ (2010) ศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมฟอสฟอรัสด้วยวิธีโซล-เจล จากสารละลายเจตตั้งต้นสำหรับซิลิคอนไดออกไซด์ คือ เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต สารละลายตั้งต้นที่ใช้เตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของฟอสฟอรัสเพนตะออกไซด์ คือ ไตรเอทิลฟอสเฟต และกรดฟอสฟอริก ทำการอบฟิล์มให้แห้งที่อุณหภูมิ 100°C จากนั้นอบความร้อนสูงที่อุณหภูมิ 600°C และ 900°C เป็นเวลานาน 120 นาที พบว่าเจลที่ถูกเตรียมด้วยไตรเอทิลฟอสเฟตใช้เวลาในการบ่มเจตนานถึง 18 วัน ถึง 21 วัน และเมื่อนำฟิล์มที่ผลิตจากไตรเอทิลฟอสเฟตไปผ่านการอบความร้อนสูงด้วยอุณหภูมิ 600°C และ 900°C ก่อนนำไปวิเคราะห์หาสารประกอบเชิงซ้อนของซิลิคอนฟอสเฟต (siliconphosphate) ต่างๆ อาทิเช่น $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$ และ SiP_2O_7 ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-Ray Diffraction : XRD) พบว่ายอดสเปกตรัมที่แสดงตำแหน่งของสารประกอบซิลิคอนฟอสเฟตเจือปน และมีปริมาณความเข้มข้นเล็กน้อย สังเกตจากยอดสเปกตรัมมีขนาดเล็กไม่สูงมาก ส่วนฟิล์มที่ผลิตจากกรดฟอสฟอริกนั้น พบยอดสเปกตรัมที่แสดงตำแหน่งของสารประกอบเชิงซ้อนซิลิคอนฟอสเฟตได้ทั้งหมด ขั้นตอนต่อมาศึกษาโครงสร้างทางผิวระดับจุลภาคของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าที่อุณหภูมิ 900°C ฟิล์มเกิดรูพรุนขนาดใหญ่ประมาณ 50 nm ถึง 500 nm ขณะที่อุณหภูมิ 600°C รูพรุนมีขนาดค่อนข้างเล็กกว่า และเมื่อสังเกตที่ผิวหน้าของฟิล์มที่อุณหภูมิ 600°C พบว่ามีลักษณะเรียบ ไม่สม่ำเสมอมากกว่าอุณหภูมิ 900°C ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับการวัดด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน

2.4 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิคอนแบบรอยต่อพี-เอ็น (P-N junction solar cells)

โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิคอนแบบรอยต่อพี-เอ็น สามารถแปลงพลังงานแสงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง เมื่อความยาวคลื่นแสง ($h\nu$) ที่ตกกระทบมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างพลังงาน (E_g) ทำให้เกิดกระแสโฟโตเนื่องจากการการไหลของอิเล็กตรอนและโฮล ที่ได้รับการกระตุ้นจากแสง และเกิดความต่างศักย์ภายในรอยต่อ เนื่องจากเกิดความต่างศักย์ภายในรอยต่อ (V_0) โดยที่ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (6.625×10^{-34} J·s) ν คือ ความเร็วแสงในสุญญากาศ (3×10^8 m/s)

E_g คือ ช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำ (eV) แม้กระนั้นเซลล์แสงอาทิตย์จะมีการสูญเสียพลังงานได้เมื่อความยาวคลื่นแสงมีค่ามากกว่าช่องว่างพลังงานในรูปของความร้อนในโครงผลึก



รูปที่ 2.3 การสูญเสียประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนแบบหนึ่งรอยต่อ

ในกรณีที่ความยาวคลื่นแสงน้อยกว่าเซลล์แสงอาทิตย์นั้นจะทำให้เซลล์ไม่สามารถดูดกลืนแสงได้ และไม่สามารถเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า เราสามารถแบ่งประเภทการสูญเสียพลังงานภายในเซลล์แสงอาทิตย์ได้เป็น 4 ประเภท แสดงดังรูปที่ 2.3

1. การสูญเสียเชิงความร้อน เนื่องจากพลังงานโฟตอนที่ดูดกลืนนั้นมากกว่าช่องว่างพลังงานของวัสดุสารกึ่งตัวนำ ทำให้เกิดอิเล็กตรอน-โฮลที่ได้รับการกระตุ้นด้วยพลังงานโฟตอนที่สูงกว่าขอบของแถบคอนดักชันและแถบวาเลนซ์มาก ทำให้อิเล็กตรอนและโฮลเกิดการคลายพลังงานและตกกลับออกมาที่ชั้นคอนดักชันต่ำสุด ในกรณีของอิเล็กตรอนและโฮลจะตกมายังชั้นวาเลนซ์สูงสุด พลังงานที่คลายออกมานั้นเรียกว่า “โฟนอน” แสดงกลไกในหมายเลข 1 และ 1’

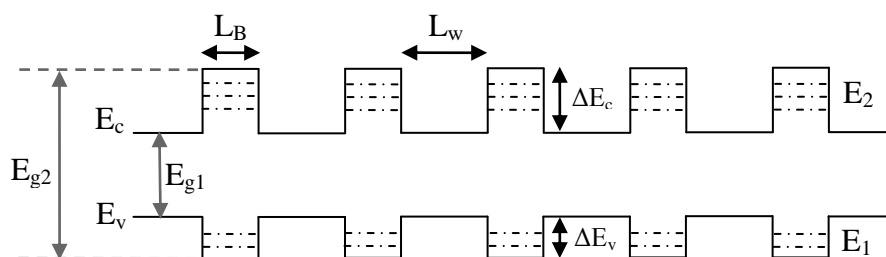
2. การสูญเสียที่รอยต่อพี-เอ็น เนื่องจากการเคลื่อนที่ของพาหะบริเวณรอยต่อด้วยกระแสไฟฟ้าแบบพัดพา (drift) ของสนามไฟฟ้าและเมื่อพาหะเคลื่อนที่ออกนอกรอยต่อเข้าสู่เนื้อวัสดุของเซลล์ เมื่อพาหะอิเล็กตรอน-โฮล เคลื่อนที่ด้วยกระแสไฟฟ้าแบบแพร่ (diffusion) เนื่องจากไม่มีสนามไฟฟ้านอกบริเวณรอยต่อ จึงเกิดการสูญเสียพาหะไปบางส่วนจากการจับ (trap) เนื่องจากมีจุดบกพร่องในเนื้อวัสดุและที่ผิว กลไกดังกล่าวแสดงในหมายเลข 2

3. การสูญเสียแรงดันไฟฟ้าที่ขั้วโลหะสัมผัส เนื่องจากมีความต้านทานไฟฟ้าระหว่างรอยสัมผัส และขั้วโลหะ กลไกนี้แสดงในหมายเลข 3 และ 3’

4. การสูญเสียจากการรวมตัวใหม่ของพาหะ (recombination) ที่ได้รับการกระตุ้นจากแสงโฟตอน แต่ไม่เสถียรขณะเดินทางไปยังขั้วไฟฟ้าทำให้พาหะเหล่านั้นตกกลับ หรือเรียกว่าการรวมตัวใหม่ แสดงกลไกกลนี้ในหมายเลข 4 และ 4'

2.5 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอน (Silicon nanostructured solar cells) และวิศวกรรมแถบพลังงานของซิลิคอนควอนตัมดอท (Band gap engineering of silicon quantum dot)

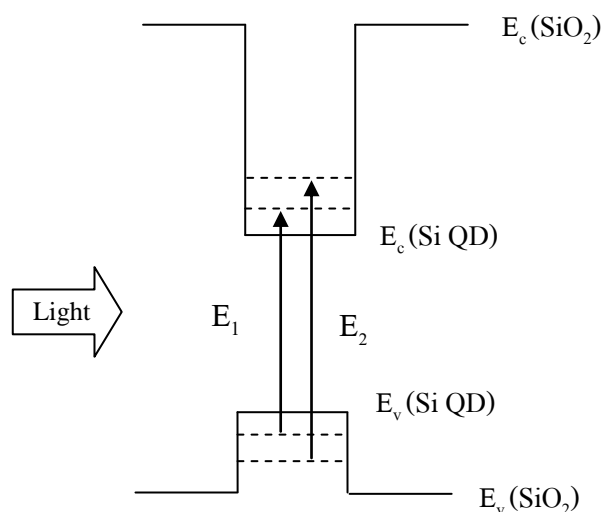
เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอน ถูกพัฒนามาจากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิคอนที่มีโครงสร้างของวัสดุแบบอสัณฐาน แต่ฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิคอนมีข้อจำกัดเกี่ยวกับปริมาณจุกบพร่องของวัสดุจำนวนมาก จึงให้ประสิทธิภาพต่ำและไม่เสถียรภาพ ดังนั้นจึงมีการศึกษาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอนเพื่อให้มีโครงสร้างซูเปอร์แลตทิซ โดยการปลูกฟิล์มที่มีความบางมากๆ ในลักษณะซ้อนทับกัน จากการศึกษาโครงสร้างนี้พบว่าเกิดปรากฏการณ์ทางแสง และทางไฟฟ้าผิดแปลกไปจากธรรมชาติของก้อนวัสดุสารกึ่งตัวนำ (bulk) เช่น การเกิดระดับพลังงานเล็กๆ ขึ้นภายในช่องว่างพลังงาน ซึ่งเรียกว่ามินิแบนด์หรือซับแบนด์ แสดงในรูปที่ 2.4 โดยระดับพลังงานนี้จะมีค่าระดับพลังงานที่ต่างกันเป็นขั้น ๆ และไม่ต่อเนื่องกันเรียกว่า ควอนไทเซชัน (quantization) โดยที่ ΔE_c คือ กำแพงศักย์ของอิเล็กตรอน ΔE_v คือ กำแพงศักย์ของโฮล E_1 คือ ระดับพลังงานสถานะพื้น L_B คือ ความหนาของชั้นกำแพง L_w คือ ความหนาของชั้นบ่อ E_2 คือ ระดับพลังงานกระตุ้น และ E_{g1}, E_{g2} คือ ช่องว่างพลังงานทางแสงของสารกึ่งตัวนำต่างชนิดกัน



รูปที่ 2.4 การเกิดแถบมินิแบนด์ของวัสดุนาโนที่ฝังในวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีช่องว่างพลังงานกว้างขึ้นในโครงสร้างซูเปอร์แลตทิซ

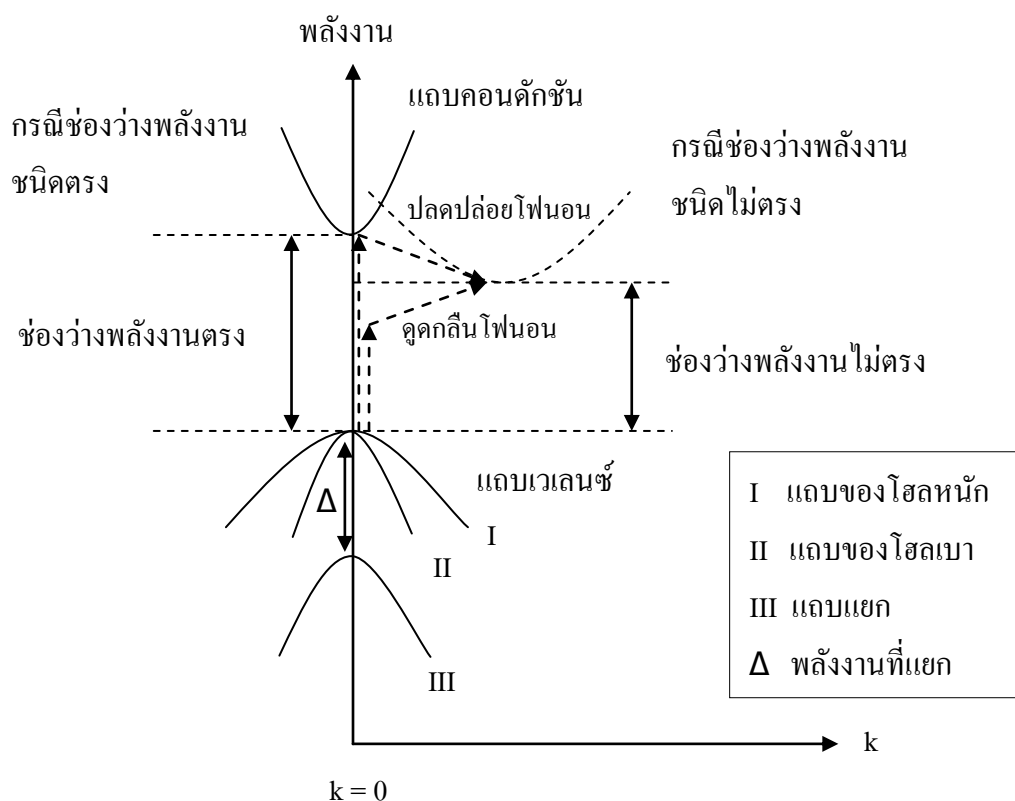
ในรูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างซูเปอร์แลตทิซของซิลิคอนควอนตัมดอท (Silicon quantum dots : SiQDs) ฝังอยู่ในซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO₂) ที่มีช่องว่างพลังงานแตกต่างกันมาก

ส่งผลให้เกิดระดับพลังงานควอนไทซ์ ลักษณะนี้เรียกว่าปรากฏการณ์ควอนตัมไซส์ (quantum size effect)



รูปที่ 2.5 การเกิดระดับพลังงานควอนไทซ์จากปรากฏการณ์ควอนตัมไซส์ของ SiQDs/SiO₂

การดูดกลืนแสงที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจากยอดสูงสุดของแถบเวเลนซ์ขึ้นไปจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชันในกรณีฉนวนและสารกึ่งตัวนำเรียกว่า การดูดกลืนแสงพื้นฐาน (fundamental absorption) และเรียกตำแหน่งหรือความยาวคลื่นของสเปกตรัมมีการดูดกลืนแสงนี้ว่า ขอบของการดูดกลืนแสงพื้นฐาน (absorption edge) การดูดกลืนแสงชนิดนี้มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำมาก ซึ่งบางครั้งจำเป็นต้องแสดงลักษณะแถบพลังงานเป็นฟังก์ชันเลขคลื่น (wave number : k) ของอิเล็กตรอน และมีความหมายแสดงถึงโมเมนตัมของอิเล็กตรอนซึ่งมีค่าเท่ากับ $p = \hbar k$ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 เมื่อเขียนลักษณะของแถบพลังงานในรูปฟังก์ชันของ k จะได้แถบพลังงานที่มีรูปร่างสูงเป็นเส้นโค้งต่างๆ ไม่ได้เป็นเส้นตรงเสมอไป ในกรณีที่ยอดสูงสุดของแถบเวเลนซ์อยู่ตรงกับจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชันที่ตำแหน่งของ $k = 0$ พอดี และเรียกสารกึ่งตัวนำที่มีลักษณะส่งผ่านพลังงานแบบตรง หรืออาจเรียกว่าแถบพลังงานแบบตรง (direct bandgap) ส่วนในกรณียอดสูงสุดของแถบเวเลนซ์อยู่ในตำแหน่งที่ไม่ตรงกับจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชัน เราเรียกสารกึ่งตัวนำที่มีลักษณะการถ่ายโอนพลังงานแบบไม่ตรงนี้อาจเรียกว่าแถบพลังงานแบบไม่ตรง (indirect bandgap)



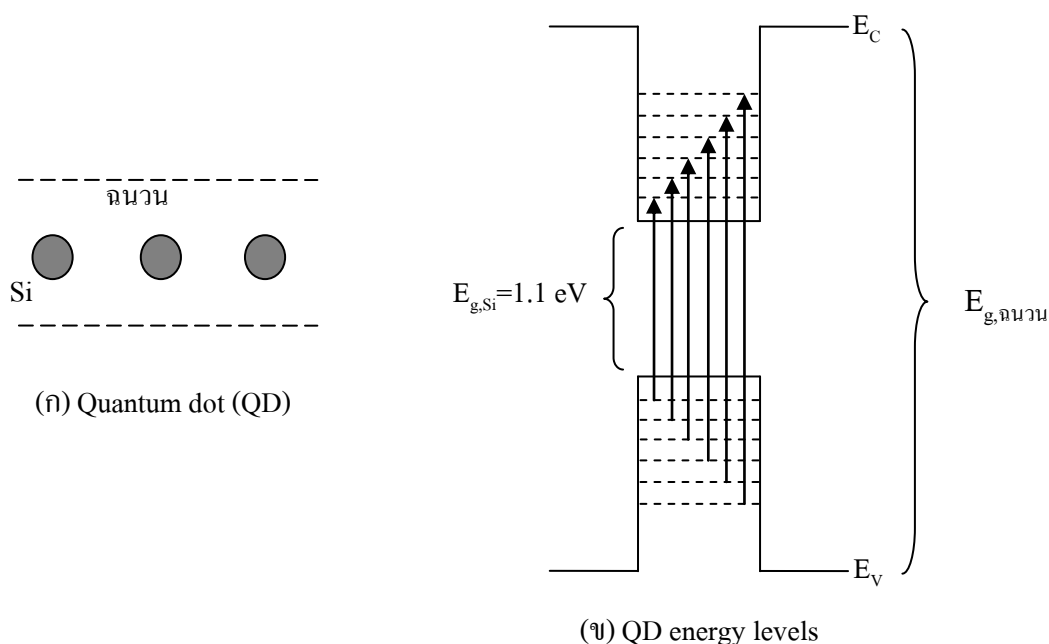
รูปที่ 2.6 การดูดกลืนพลังงานของผลึกสารกึ่งตัวนำชนิดแถบพลังงานแบบไม่ตรง

ในการเปลี่ยนสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนนั้นมักอยู่ข้อหนึ่งเรียกว่า กฎการอนุรักษ์โมเมนตัม (momentum conservative rule) ซึ่งมีใจความว่า “ในการเปลี่ยนสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนนั้น โดยลำพังแล้วอิเล็กตรอนจะต้องไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนตัม หรือค่า k คงที่” ดังนั้นการดูดกลืนแสงในแถบพลังงานแบบตรงจึงอยู่ในแนวตั้งและเป็นการรักษาโมเมนตัมโดยปริยาย (คูสิต เครื่องาม, 2542)

แต่การดูดกลืนแสงในแถบพลังงานแบบไม่ตรงนั้น เนื่องจากจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชันไม่ได้อยู่ในแนวตั้งกับจุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์ จึงไม่มีสถานะพลังงานใดๆ ที่จะรองรับอิเล็กตรอนข้างบนในแนวตั้ง ดังนั้นอิเล็กตรอนจึงกระโดดขึ้นไปสู่แถบคอนดักชันได้ก็ต่อเมื่ออิเล็กตรอนกระโดดขึ้นไปแล้วเปลี่ยนค่าโมเมนตัมโดยการมีอันตรกิริยากับโครงผลึก (lattice) ซึ่งได้แก่การรับหรือถ่ายเทโมเมนตัมให้กับโครงผลึกที่กำลังสั่นอยู่ในปรากฏการณ์นี้ค่าโมเมนตัมของระบบจะยังรักษาให้คงที่ไว้ได้ จึงทำให้การดูดกลืนแสงในแถบพลังงานแบบไม่ตรงเกิดขึ้นได้

2.5.1 การจำกัดระดับพลังงานควอนตัม (Quantum confinement effect)

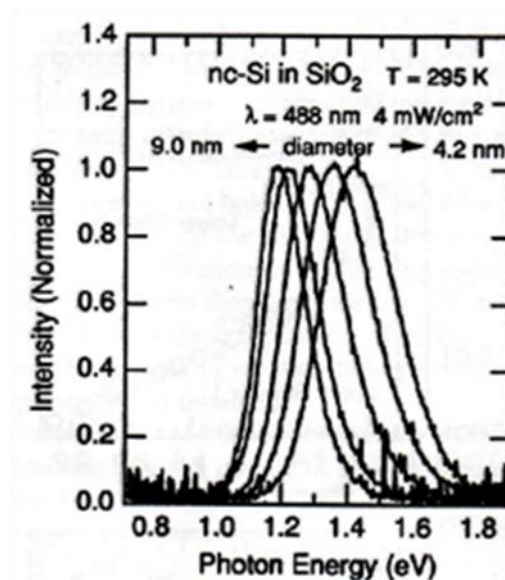
การกักขังพาหะในผลึกนาโนซิลิคอน แสดงในรูปที่ 2.7 (ก) ส่งผลให้เกิดระดับการส่งผ่านพลังงานที่ไม่ต่อเนื่อง หรือเกิดเป็นพลังงานแบบควอนไทซ์ ดังรูปที่ 2.7 (ข) ลักษณะการเกิดระดับพลังงานควอนไทซ์ของควอนตัมดอทส่งผลให้ค่าระดับพลังงานของอิเล็กตรอนภายในควอนตัมดอทสามารถควบคุมให้แปรเปลี่ยนไปตามขนาดของควอนตัมดอท ซึ่งจะพบว่าควอนตัมดอทที่มีขนาดโครงสร้างเล็ก จะมีช่วงของช่องว่างระหว่างแถบพลังงานอิเล็กตรอนของระดับพลังงานที่กว้างมากกว่าควอนตัมดอทที่มีขนาดโครงสร้างใหญ่กว่า และโครงสร้างของควอนตัมดอทที่มีขนาดเล็กกว่าจะมีค่า Exciton Bohr Radius ที่มากกว่าโครงสร้างควอนตัมดอทที่มีขนาดใหญ่



รูปที่ 2.7 (ก) ไดอะแกรมภาพตัดขวางของผลึกนาโนซิลิคอนที่ฝังอยู่ในฉนวน และ (ข) การเกิดระดับพลังงานควอนไทซ์

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีโครงสร้างควอนตัมดอทสามารถเปล่งแสงได้ที่อุณหภูมิห้องโดยการวัดค่าการเปล่งแสงโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (photoluminescence : PL) แสดงในรูปที่ 2.8 ซึ่งยอดของสเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์เลื่อนไปทาง

ช่องว่างพลังงานที่กว้างขึ้น เมื่อผลึกนาโนซิลิคอนมีขนาดเล็กลง ในช่วงพลังงานดังกล่าวเป็นช่วงแถบความยาวคลื่นที่มองเห็นได้



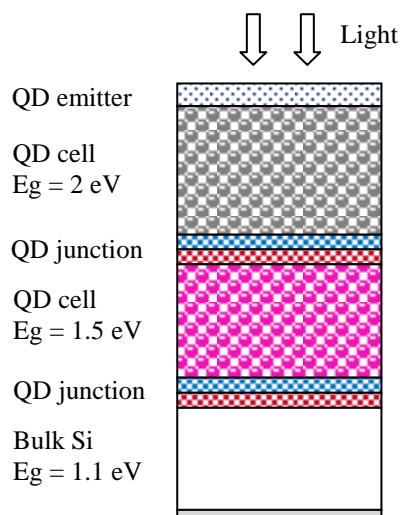
รูปที่ 2.8 การเปล่งแสงโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่อุณหภูมิห้อง (295 K) ของซิลิคอนควอนตัมคอตในออกไซด์เมตริกซ์ (Takeoka, S., 2000)

2.5.2 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเทนเดมซิลิคอน (Silicon tandem cells)

จากคุณสมบัติการดูดกลืนแสงในระดับพลังงานกว้างของวัสดุสารกึ่งตัวที่ประกอบด้วยผลึกนาโนขนาดเล็กฝังอยู่ในวัสดุฉนวน ทำให้มีการศึกษาถึงความเป็นไปได้ของการใช้วัสดุโครงสร้างนาโนควอนตัมคอตมาเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเทนเดมซิลิคอนที่มีโครงสร้างซ้อนทับกันหลายๆ ชั้น แสดงดังรูปที่ 2.9 จะทำให้ได้แรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร (V_{oc}) สูงขึ้นประมาณ 0.8 V ถึง 0.9 V ซึ่งมีค่าสูงกว่ากรณีเซลล์ชนิดผลึกซิลิคอน ($V_{oc} = 0.5$ V ถึง 0.6 V) และเรียกเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีโครงสร้างเช่นนี้ว่า “โครงสร้างเทนเดม (tandem structure)” โครงสร้างของซิลิคอนควอนตัมคอตนี้จะช่วยแก้ไขให้รอยต่อพี-เอ็น มีจุดบกพร่องน้อยที่สุด

การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนแบบหนึ่งรอยต่อไม่เพียงแต่จะมีค่าช่องว่างพลังงานค่าหนึ่งเท่ากับ 1.1 eV เท่านั้น ทำให้ถูกจำกัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานอยู่ในระดับต่ำหรือเท่ากับ 29 % (Green, M. A., 2001) ในปัจจุบันได้มีการวิจัยและพัฒนาเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ให้สูงขึ้น เช่น การเคลือบวัสดุลดการสะท้อนแสงที่ผิวหน้า การทำโครงสร้างพื้นผิวขรุขระเพื่อเพิ่มพื้นที่รับแสง และการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์

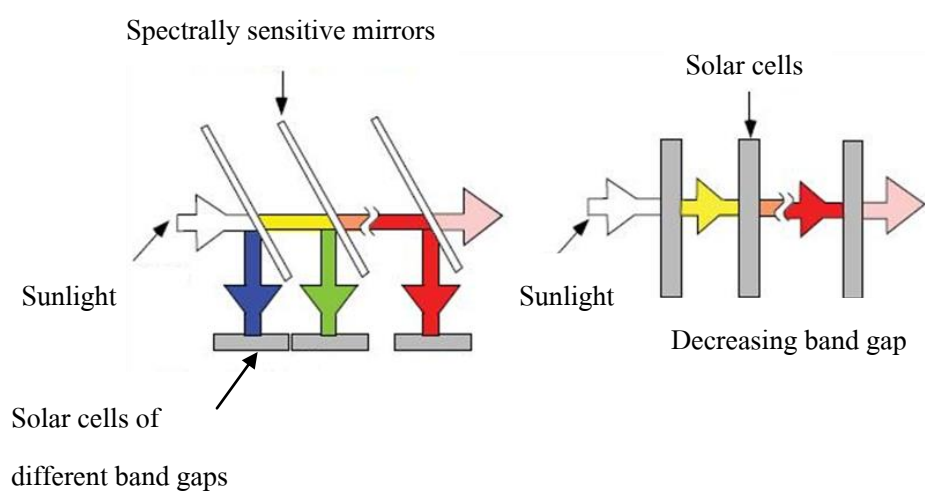
แบบซ้อนทับกัน ซึ่งจะส่งผลให้เซลล์แสงอาทิตย์มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานเพิ่มขึ้นกว่าเดิมร้อยละ 13 ถึง ร้อยละ 18 จากงานวิจัยของ (Park, S., 2009) ที่ผ่านมาสามารถผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอน โครงสร้างแทนเดมที่ประกอบไปด้วย 2 เซลล์ และ 3 เซลล์ โดยมีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานเท่ากับ 42.5% และ 47.5% สำหรับ 2 เซลล์ และ 3 เซลล์ ตามลำดับ



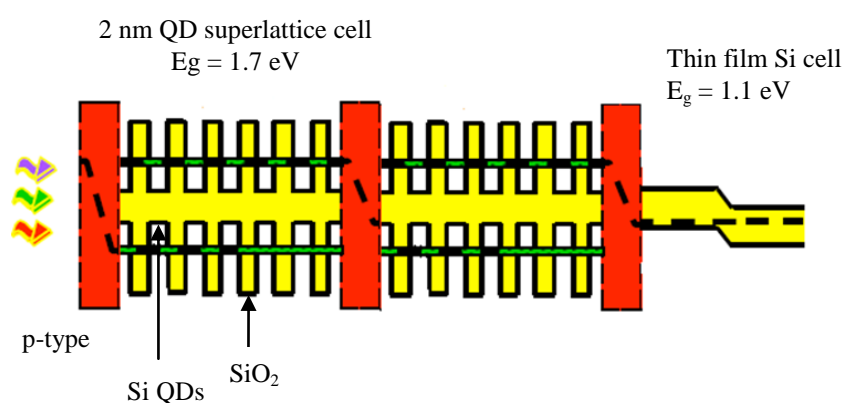
รูปที่ 2.9 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนาโนซิลิคอนแทนเดมเซลล์

รูปที่ 2.9 แสดงลักษณะโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนาโนซิลิคอนแทนเดมเซลล์ที่ประกอบไปด้วยเซลล์ที่ซ้อนทับกัน 2 ชั้น โดยควบคุมให้ช่องว่างพลังงานแคบลงจาก 2 eV 1.5 eV และ 1.1 eV ตามลำดับ เมื่อเรียงจากด้านบนแสงลงมา สำหรับความหนาของชั้นพีและเอ็นนั้นกำหนดให้คงที่ ส่วนชั้นบนสุดเป็นชั้นเอ็นหรือชั้นอิมิตเตอร์ (emitter layer) ซึ่งเป็นชั้นที่มีระดับพลังงานเฟอร์มิอยู่ใกล้แถบพลังงานคอนดักชัน และมีสภาพนำไฟฟ้าสูงมากจึงทำให้แรงดันไฟฟ้าเอาต์พุตของเซลล์แสงอาทิตย์มีค่ามากขึ้น ส่วนกระแสไฟฟ้าลัดวงจรจะถูกกำหนดโดยเซลล์แสงอาทิตย์ตัวที่ให้กระแสไฟฟ้าเอาต์พุตน้อยที่สุด เนื่องจากเซลล์แสงอาทิตย์ชั้นที่หนึ่งจะได้รับความเข้มแสงมากที่สุด ในขณะที่เซลล์แสงอาทิตย์ที่อยู่ลึกเข้าไปด้านล่างจะได้รับความเข้มแสงลดลงอย่างเอกซ์โพเนนเชียล เนื่องจากการสูญเสียพาหะขณะข้ามรอยต่อ จากวิธีการดังกล่าวนี้สามารถทำให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้างแทนเดมสูงขึ้น ลักษณะเด่นของเซลล์โครงสร้างแทนเดมก็คือการที่มีแรงดันไฟฟ้าเอาต์พุตสูง ดังนั้นหากผลิตให้มีพื้นที่ใหญ่พอเหมาะก็จะสามารถป้อนกระแสไฟฟ้าในกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้ ในทำนองเดียวกันถ้าหากกำหนดให้ช่องว่างพลังงานของชั้นฉนวน (QD cell) ให้มีค่าเท่ากันทุกชั้น ก็จะทำให้

สเปกตรัมผลตอบสนองของเซลล์ทุกชั้นเหมือนกันหมด นั่นคือ ไม่สามารถดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นยาวได้ รูปที่ 2.10 แสดงแผนภาพของแถบพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเทนเดมเซลล์ เมื่อเซลล์ได้รับพลังงานแสงที่มีความยาวคลื่นยาวจะได้รับการตอบสนองในบริเวณรอยต่อของเซลล์ที่มีช่องว่างพลังงานกว้างกว่าชั้นอื่นๆ ส่วนความยาวคลื่นแสงสั้นกว่าจะทะลุผ่านไปยังรอยต่อที่สอง การเกิดในลักษณะเช่นนี้จะส่งผลให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าสูงขึ้น



รูปที่ 2.10 ลักษณะการตอบสนองของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเทนเดมที่มีช่องว่างพลังงานบริเวณรอยต่อต่างๆ (Green, M.A., 2009)



รูปที่ 2.11 ใคอะแกรมของโครงสร้างเทนเดมซิลิคอนที่มี 2 เซลล์ โดยใช้ซูเปอร์แลตทิซซิลิคอนควอนตัมคอตเป็นระดับมินิแบนด์ (Green, M.A., 2009)

รูปที่ 2.11 ลักษณะไดอะแกรมของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเทนเดมซิลิคอนที่มี 2 เซลล์ จากหลักการดังกล่าวสามารถนำมาออกแบบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนาโนซิลิคอนควอนตัมคอตได้ดังแสดงในรูปที่ 2.9

2.6 สรุป

ในบทที่ 2 นี้ได้นำเสนอวรรณกรรมและการวิจัยในรูปแบบต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยที่จะดำเนินการ โดยค้นคว้าจากฐานข้อมูล Science direct, American Physical Society (APS) และ American Institute of Physics and American Physical Society (AIP) และอื่น ๆ ทำให้ทราบถึงผลการดำเนินงานวิจัย จุดประสงค์ และแนวทางการวิจัยของผู้วิจัยอื่นๆ ซึ่งจะถูกใช้เป็นข้อมูลอ้างอิงและเป็นแนวทางสำหรับดำเนินงานวิจัยต่อไป จากการสืบค้นปริทัศน์และวรรณกรรมเห็นได้ชัดว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดโครงสร้างนาโนซิลิคอนคอตในออกไซด์เมตริกซ์กำลังเป็นที่สนใจอย่างมาก เนื่องจากให้คุณสมบัติเด่นของการดูดกลืนแสงที่ดีในช่วงพลังงานโฟตอนที่กว้างขึ้น แสดงถึงการมีช่องว่างพลังงานทางแสงกว้างกว่าก่อนผลึกซิลิคอนทั่วไป โดยโครงสร้างนี้อาจส่งผลของการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเทนเดมได้ ดังนั้นงานวิจัยฉบับนี้จึงได้เริ่มทำการวิจัยขึ้นเพื่อศึกษาคุณสมบัติต่างๆ เช่น คุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางเคมี ทางไฟฟ้า และทางแสงของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในตัวกลางของออกไซด์ เพื่อนำข้อมูลมาทำการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์โดยใช้เทคนิคโซล-เจล รายละเอียดดังกล่าวจะได้อธิบายในบทที่ 3

บทที่ 3

การผลิตฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสออกไซด์ด้วยเทคนิคโซล-เจล และการวัดสมบัติทางโครงสร้าง แสง และไฟฟ้า

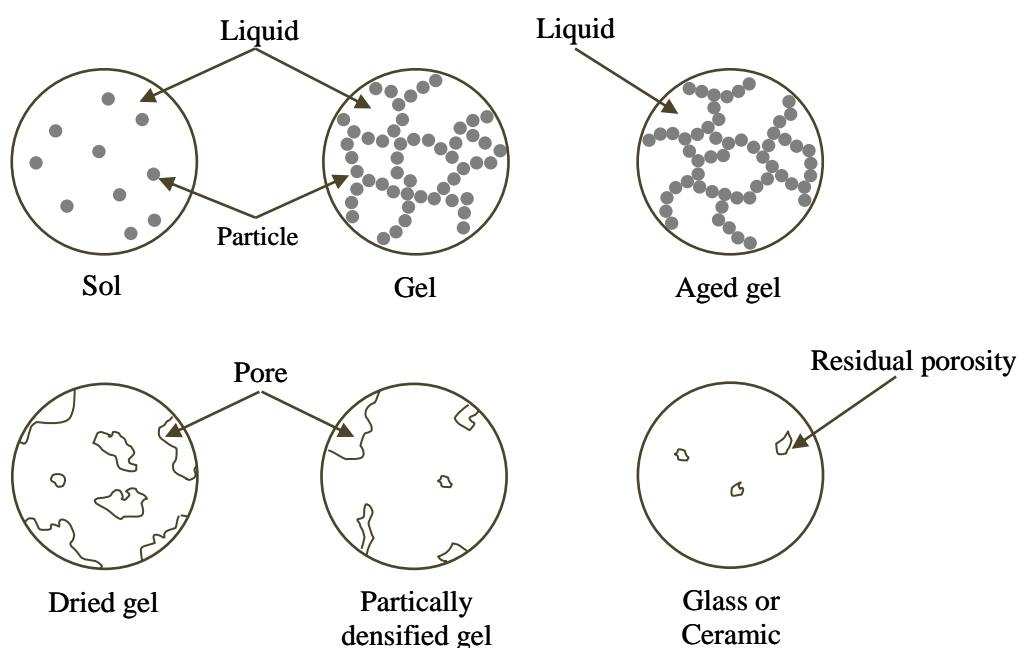
3.1 บทนำ

การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ในปัจจุบันส่วนใหญ่ต่างให้ความสนใจและศึกษาการใช้ประโยชน์จากเทคโนโลยีผลึกนาโนซิลิคอน (nanosilicon crystalline : nc-Si) บนแนวคิดของโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกนาโนซิลิคอนฝังในเฟสของตัวกลางออกไซด์ (nc-Si dots ในเฟส oxide) เพื่อเกิดแถบพลังงานแบบมินิแบนด์หรือซบแบนด์ขึ้น จากผลของปรากฏการณ์จำกัดระดับพลังงานควอนตัม หรือพลังงาน ควอนไตน์ ทำให้เกิดช่องว่างพลังงานของซิลิคอนจากเดิมเท่ากับ 1.1 eV เพิ่มขึ้นหรือกว้างขึ้น นอกจากนี้ในงานวิจัยต่างๆ ยังมุ่งเน้น และให้ความสำคัญเกี่ยวกับการศึกษาถึงปัญหาข้อจำกัดของเซลล์แสงอาทิตย์ รวมถึงการคิดค้นเทคนิคใหม่ๆ ที่จะช่วยลดต้นทุนการผลิตในอุตสาหกรรม และเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงานให้กับเซลล์แสงอาทิตย์

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการผลิตฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของซิลิคอนไดออกไซด์ (nc-Si dots ในเฟส SiO₂) ด้วยวิธีโซล-เจล เป็นเทคนิคที่ใช้อุณหภูมิต่ำในการผลิตฟิล์มบาง และสามารถเคลือบฟิล์มต่างชนิดกันซ้อนทับกันได้หลายชั้น ส่งผลให้ต้นทุนการผลิตต่ำ จากการไม่พึ่งพากระบวนการสุญญากาศพิเศษซึ่งเหมาะกับการผลิตเชิงพาณิชย์ อย่างไรก็ตามฟิล์มบางที่ผลิตด้วยวิธีโซล-เจล นั้นมีเงื่อนไขหรือปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับคุณภาพของฟิล์มที่ผลิตได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จำเป็นต้องศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ ทางไฟฟ้า ทางแสง อุณหภูมิการอบ และสภาวะแวดล้อมของการผลิตฟิล์มบาง ส่วนผง nc-Si ที่ใช้สำหรับการศึกษานี้ได้จากบริษัท American elements และผลิตขึ้นเองด้วยเทคนิคการบด (grinding technique) แผ่นฐานซิลิคอน เพื่อหาแนวทางการผลิตได้เองภายในประเทศ การศึกษาสมบัติต่างๆ ของฟิล์มบาง อาทิเช่น โครงสร้างระดับจุลภาค ทางเคมี ทางแสง และทางไฟฟ้า เพื่อหาเงื่อนไขและคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ โครงสร้าง nc-Si dots อีกทั้งในการศึกษานี้ยังได้พัฒนาสูตรผลิตโซล-เจล ด้วยการเจือสารฟอสฟอรัสเพื่อให้ได้ฟิล์มบางนาโนซิลิคอนในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ (nc-Si dots ในเฟส PSG) และได้ศึกษาผลของความหนาแน่น nc-Si โดยควบคุมปริมาณการเติมผง nc-Si เพิ่มขึ้นจาก 0.03 g ถึง 0.10 g เพื่อหาแนวทางการผลิตที่เหมาะสมเพื่อให้สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เพิ่มขึ้น ส่งผลต่อช่องว่างพลังงานทางแสงของผลึกซิลิคอนเปลี่ยนไปจากเดิม

3.2 หลักการของกลไกการเกิดโซล-เจล

กระบวนการผลิตโซล-เจล (Brinker and Scherer, 1990) คือ กระบวนการเตรียมสารละลายเพื่อเป็นสารตั้งต้นในการผลิตแก้วและเซรามิก และสามารถผลิตฟิล์มบางที่ต้องการความบริสุทธิ์สูงได้อีกด้วย โดยทั่วไปแล้วสารละลายโซล-เจล มีกลไกการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเรียกว่า “โซล” ส่วนมากอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน ไม่เป็นของแข็ง เรียกว่า “เจล” แสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 การเปลี่ยนแปลงสถานะจากของเหลว (sol) เป็นเจล (Brinker and Scherer, 1990)

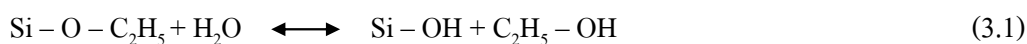
กลไกการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล มี 3 กลไก คือ กลไกการเกิดไฮโดรไลซิส (hydrolysis) กลไกการควบแน่นที่ผลิตน้ำ (water condensation) และกลไกการควบแน่นที่ผลิตแอลกอฮอล์ (alcohol condensation) ตามสมการที่ (3.1)-(3.3) ตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล ได้แก่ ความเป็นกรด-ด่าง ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโมลของน้ำกับโลหะ อุณหภูมิ เป็นต้น รายละเอียดแสดงในตารางที่ 3.1 ดังนั้นตัวแปรเหล่านี้จะมีผลต่อเจลที่ได้มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน

ตารางที่ 3.1 ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล ชนิดซิลิกอน ไดออกไซด์
(สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์)

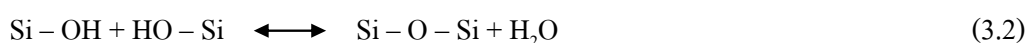
ตัวแปร	ผล
สารตั้งต้น	อัตราการย่อยสลายลดลงเมื่อขนาดของ โมเลกุลแอลกอฮอล์ใหญ่ขึ้น
ความเข้มข้นของสารตั้งต้น	ความหนาแน่นของ โมเลกุลแอลกอฮอล์ (Si-O-Si) ลดลงทำให้เวลาในการเกิดเจลเร็วขึ้น
ตัวเร่งปฏิกิริยา	เมื่อใช้สารละลายกรดเวลาในการย่อยสลายมากขึ้น ทำให้อัตราการเกิดเจลลดลงในระยะแรก และเมื่อปริมาณกรดเพิ่มขึ้นส่งผลให้อัตราการเกิดเจลเป็นศูนย์ เมื่อใช้สารละลายเบส ปฏิกิริยาจะเกิดตรงข้ามกับที่กล่าวไว้ข้างต้น
สภาวะแวดล้อม	ในระบบเปิดสารละลายตั้งต้นจะเกิดเจลได้เร็วกว่าในระบบปิด เนื่องจากในระบบเปิดผลิตภัณฑ์บางตัว เช่น แอลกอฮอล์ และน้ำ สามารถระเหยไปได้ทำให้เกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น
ความชื้น	จะเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นได้เร็วขึ้น
อุณหภูมิ	เวลา ที่ใช้ในการเกิดเจลสั้นลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น
เวลา	เมื่อเวลาในการบ่มเจตนานขึ้น สารละลายเจลจะมีความหนืดมากขึ้น
ความหนืด	เมื่อความหนืดมากขึ้นส่งผลต่อขนาดของเส้นใยพอลิเมอร์ และความหนาของฟิล์ม
พีเอช (pH)	เวลาในการเกิดเจลต่างกัน โดยพีเอช ที่แสดงของกรด > กลาง > เบส
อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อแอลกอฮอล์ (R)	สารละลายที่เป็นเบส เวลาในการเกิดเจลลดลงเมื่อ R เพิ่มขึ้น สารละลายที่เป็นกรด เวลาในการเกิดเจลลดลงเมื่อ R เพิ่มขึ้น
ตัวแปรเชิงกล	การกวน ส่งผลทำให้เกิดอัตราเจลมากขึ้น ขนาดของอนุภาค การจับตัวกัน แต่การใช้อุลตราโซนิก ทำให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกัน และมีการกระจายตัวของสารละลายสูงขึ้น

การผสมสารตั้งต้น (precursor) กับน้ำ เป็นขั้นตอนแรกที่มีความสำคัญ สารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการ โซล-เจล เป็นสารประกอบโลหะ หรือสารกึ่งตัวนำบางชนิดที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา สำหรับโลหะแอลกอฮอล์ (metal alkoxide) นั้นเป็นสารตั้งต้นที่ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดี ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้สารประกอบเตตระเอทิลออร์ซิเลต (TEOS) เป็นสาร

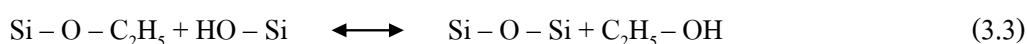
ตั้งต้นตัวหนึ่งสำหรับสังเคราะห์ฟิล์มบาง nc-Si dots โดยแสดงเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำดังสมการที่ (3.1)



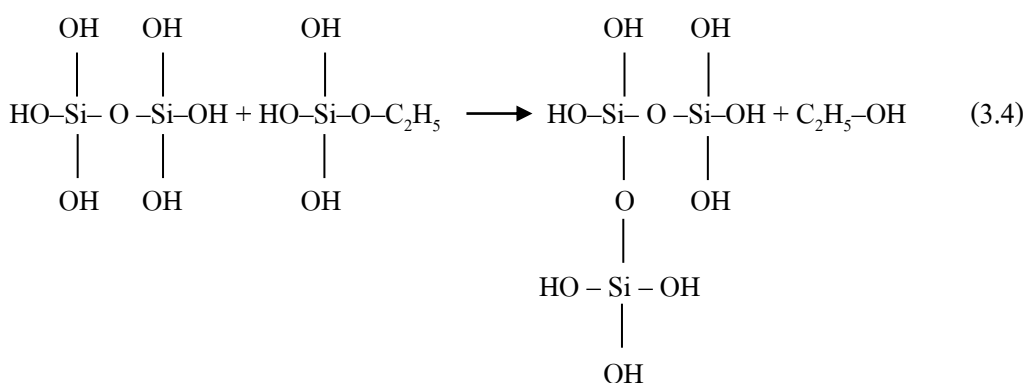
ต่อมาได้เกิดปฏิกิริยาควบนั่นที่ผลิตน้ำแสดงในสมการที่ (3.2)



หรือได้เกิดปฏิกิริยาควบนั่นที่ผลิตแอลกอฮอล์แสดงในสมการที่ (3.3)



สารประกอบที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาควบนั่นต่อไปจนกลายเป็นโครงร่างตาข่ายซิลิกาอยู่ในสถานะที่เรียกว่าเจล จึงเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวว่า ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบนั่นดังสมการที่ (3.4)



ในกระบวนการผลิตทั้งจากสถานะที่เป็นโซล หรือเจล เมื่อเข้าสู่สถานะแห้งเป็นของแข็งจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น เส้นใย (fiber) แอโรเจล (aerogel) ซีโรเจล (xerogel) ผง (powder) และฟิล์มบาง (thin film) ซึ่งใช้เป็นวัสดุพิเศษสำหรับอุตสาหกรรมต่างๆ สำหรับการนำเทคโนโลยีโซล-เจล มาใช้ประโยชน์สามารถทำได้หลายรูปแบบ เช่น แก้ว สารเคลือบป้องกันการสึกกร่อน การสะท้อนแสง และการเกาะติดผิวของน้ำ เป็นต้น

กระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการผลิตฟิล์มบางด้วยวิธีโซล-เจล มีดังนี้

1. การเตรียมสารละลาย (solution) สำหรับงานวิจัยนี้สารตั้งต้น คือ TEOS ละลายในตัวทำละลายเอทานอล (EtOH)

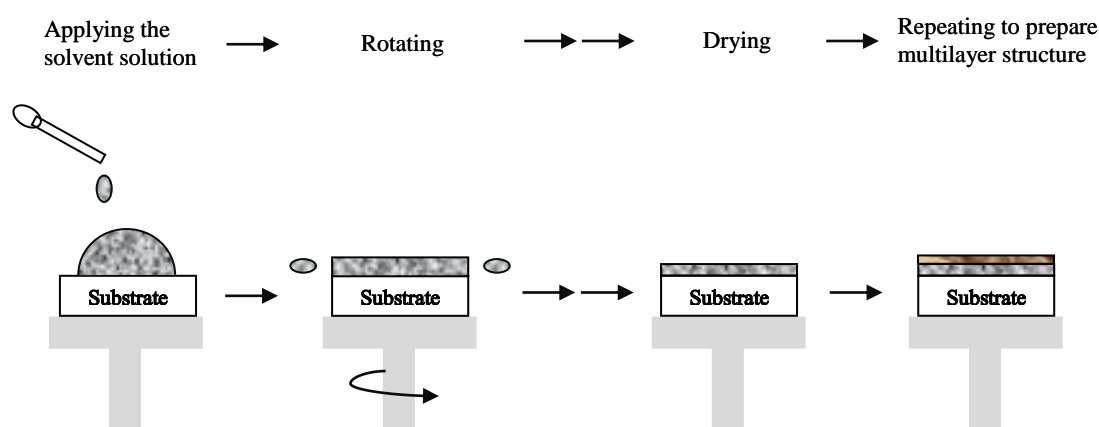
2. การบ่ม (aging) เมื่อปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันก็จะนำไปสู่การเกิดเจล และเป็นของแข็งในที่สุดเมื่อเวลาผ่านไปเนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดการแพร่ผ่านและจับโครงสร้างเป็นตาข่ายหลักและมีความแข็งแรงมากยิ่งขึ้น

3. การเกิดเจล (gelation) เมื่อผสมสารตั้งต้นเข้าด้วยกันแล้วปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่วงนี้ยังเป็นปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและควบแน่นทำให้ความหนืดของสารละลายสูงขึ้น

4. การอบให้ฟิล์มแห้ง (drying) เป็นการลดเวลาทำให้ฟิล์มแห้งเร็วขึ้นจากการระเหยตัวทำละลาย และยังช่วยให้ฟิล์มยึดเกาะผิวที่แผ่นฐานรองดีขึ้น ไม่หลุดเมื่อทำการเคลือบชั้นต่อไป

3.2.1 กระบวนการเคลือบหมุนเหวี่ยง (Spin coating)

การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเป็นวิธีการเคลือบอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตฟิล์มบางอย่างง่าย โดยการหยดสารละลายเจลาบบนจุดศูนย์กลางของวัสดุฐานและเหวี่ยงด้วยความเร็วสูง ความแรงสู่ศูนย์กลางทำให้สารเคลือบกระจายทั่วแผ่นฐานรอง สุดท้ายจะเกิดฟิล์มบางเคลือบบนวัสดุฐานแสดงในรูปที่ 3.2 สำหรับคุณภาพของฟิล์มจะเกี่ยวข้องกับปัจจัยหรือตัวแปรต่างๆ เช่น ความหนา ความหนืด สมบัติของสารละลายเจล อัตราการทำให้แห้ง (rate of drying) เปรอร์เซ็นต์ของแข็ง และแรงตึงผิว (surface tension) เป็นต้น ปัจจัยเบื้องต้นที่มีผลต่อความหนาของฟิล์มในกระบวนการหมุนเหวี่ยง คือ ความเร็วของการหมุน เวลาในการหมุน ความหนืดของสารละลายเจล เป็นต้น



รูปที่ 3.2 การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคหมุนเหวี่ยง

3.3 การผลิตฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอทในเฟสของออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล

กระบวนการผลิตฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส oxide มีอยู่ด้วยกันหลายวิธี อาทิเช่น ion-implantation, molecular beam epitaxy (MBE), radio-frequency (RF) reactive magnetron sputtering และ pulsed laser ablation supersonic expansion เป็นต้น เทคนิคดังกล่าวล้วนแต่ใช้เครื่องมือที่มีประสิทธิภาพสูงควบคุมภายใต้ระบบสุญญากาศทำให้มีต้นทุนการผลิตสูง และมีตัวแปรควบคุมการผลิตที่ซับซ้อน สำหรับงานวิจัยนี้เลือกใช้เทคนิคการผลิตฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 ด้วยวิธีโซล-เจล ประกอบไปด้วยส่วนของผง nc-Si และสารละลายเจลตั้งต้นสำหรับ SiO_2 ซึ่งเป็นผสมตัวกลางที่สำคัญ ในการศึกษานี้ได้ทำการทดลองผลิตผง nc-Si ขึ้นเองในห้องปฏิบัติการด้วยวิธีการบด รายละเอียดแสดงในหัวข้อ 3.3.1 เพื่อนำมาเปรียบเทียบกับผง nc-Si ที่ผลิตใช้ในอุตสาหกรรม ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาการสังเคราะห์สารละลายเจลตั้งต้นสำหรับผลิตฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟสออกไซด์ทั้งหมด 2 สูตร คือ

สูตรที่ 1 ประกอบด้วย TEOS : EtOH : H_2O : HCl อัตราส่วนโดยโมล 1 : 2 : 2.35 : 0.05

สูตรที่ 2 ประกอบด้วย TEOS : EtOH : H_3PO_4 : H_2O : HCl อัตราส่วนโดยโมล 1 : 3 : 0.09 : 2 : 0.001

สารละลายตั้งต้นสูตรที่ 1 และสูตรที่ 2 นี้ ใช้สำหรับผลิตฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2) และฟิล์มบางฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ (PSG) ตามลำดับ โดยมีสัดส่วนการเตรียมสารละลายเจลตั้งต้นทั้งสองสูตร แสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์สารละลายเจลดั้งต้นสำหรับซิลิคอนไดออกไซด์ และการทำความสะอาดแผ่นฐาน

สารเคมี	สูตรเคมี	สัญลักษณ์	มวลโมเลกุล (g/mol)	ความเข้มข้น (%)	ความหนาแน่น (g/cm ³)	บริษัท
เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต	Si(OEt) ₄	TEOS	208.33	99 (v/v)	0.933	Merck
เอทานอล	C ₂ H ₅ OH	EtOH	46.07	99.9 (v/v)	0.79	Prolabo
กรดไฮโดรคลอริก	HCl	HCl	36.5	37 (w/v)	1.19	Merck
กรดฟอสฟอริก	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	98	85 (w/w)	1.69	Ajax
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	34.01	29-32 (w/w)	1.10	Ajax
แอมโมเนีย	NH ₃	NH ₃	17.03	28-30	0.892-0.898	Panreac
กรดไฮโดรฟลูออริก	HF	HF	20	48-51 (w/w)	-	Ajax

3.3.1 กระบวนการผลิตผงนาโนซิลิกอนด้วยวิธีการบด (grinding technique)

กระบวนการผลิตผงผลึกซิลิกอนนั้นสามารถทำได้โดยการนำแผ่นฐานซิลิกอนชนิดพี (1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$) หลังผ่านการทำความสะอาดแผ่นฐานรองด้วยหลักการ Radio Corporation of America หรือ RCA (Kern, W., และ Vossen, J., 1978) และ (Kern, W., 1993) โดยแสดงรายละเอียดในภาคผนวก ก. แล้วบดให้ละเอียดตั้งชั้นตอนต่อไปนี้

- นำชิ้นผลึกซิลิกอนขนาดเล็กผสมลงในเอทานอลซึ่งบรรจุอยู่ในขวดพลาสติกชนิดพีที่ภายในขวดมีลูกบด (ball mill) ประมาณครึ่งขวด
- นำขวดพลาสติกดังกล่าวไปใส่ในเครื่องบด (milling) เป็นเวลานาน 1 สัปดาห์
- เมื่อได้ผงผลึกซิลิกอนมีขนาดเล็กในระดับหนึ่งแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 70°C นาน 2 วัน เพื่อไล่เอทานอลออกให้หมด
- นำผลึกซิลิกอนมาบดอีกครั้งในโถรงเพื่อแยกผงผลึกออกจากกัน แล้วร่อนผ่านตะแกรง (sieve) ขนาด 45-90 μm จะได้ผงผลึกซิลิกอนตามต้องการ ดังรูปที่ 3.3 (ก)

ผงผลึกซิลิกอนที่ได้ใช้ในการศึกษานี้มีอยู่ 2 ชนิด คือ ผงผลึกซิลิกอนที่ผลิตขึ้นเองนั้นมีสีดำ และผงนาโนซิลิกอนจากบริษัท American elements มีสีน้ำตาล (แสดงรายละเอียดในภาคผนวก ข.) แสดงในรูปที่ 3.3 (ข)

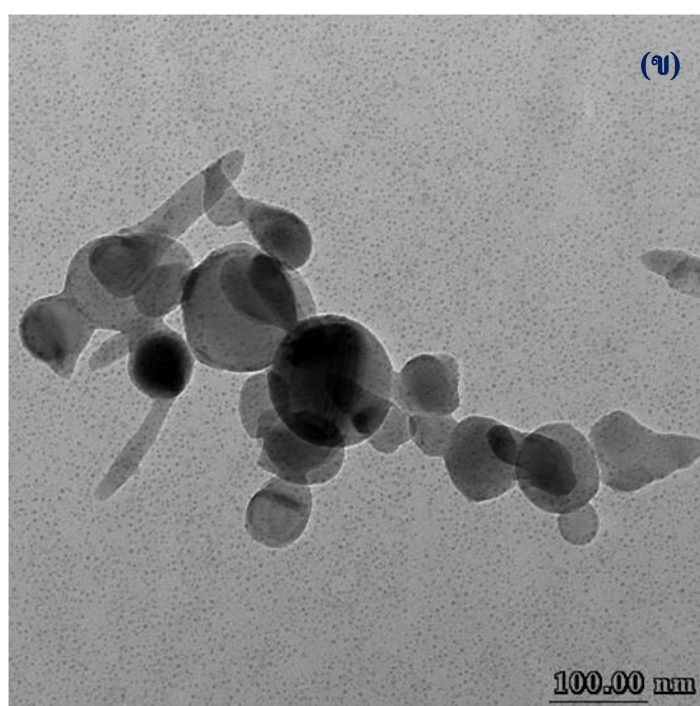
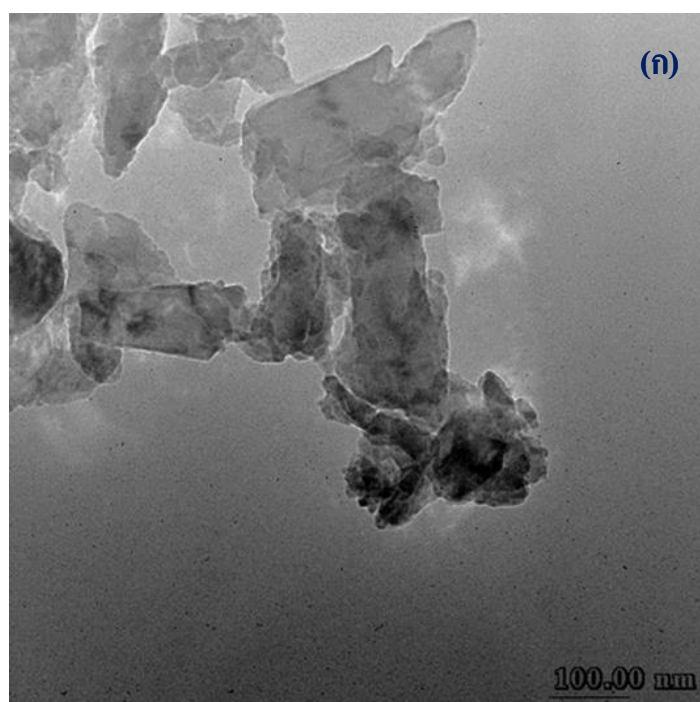


รูปที่ 3.3 ผงนาโนซิลิกอน (ก) ผลิตขึ้นเอง และ (ข) จากบริษัท American elements

การตรวจสอบคุณลักษณะของผงนาโนซิลิกอนด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope : TEM)

ในการศึกษานำลักษณะโครงสร้างของผงผลึกซิลิกอนบดและจากบริษัท American elements นั้น เริ่มจากการนำผงผลึกตัวอย่างไปผสมในเอทานอล แล้วสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิค เพื่อให้ผงผลึกซิลิกอนเกิดการกระจายตัวที่ดี จากนั้นนำผงผลึกตัวอย่างใส่กริดขนาด 1 mm อบความร้อนแห้งก่อนนำไปส่องคุณลักษณะโครงสร้างและขนาดของผงผลึกซิลิกอนทั้งสองชนิดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน อัตราการขยาย 25000 เท่า รุ่น JEM - 2010 บริษัท JEOL ผลจากภาพถ่ายแสดงในรูปที่ 3.4 (ก) ลักษณะของผงผลึกซิลิกอนที่บดขึ้นมีรูปร่างไม่แน่นอน รูปทรงเหลี่ยมๆ มีขนาดประมาณ 200 nm แต่ผงผลึกซิลิกอนจากบริษัท American elements มีขนาดเล็กกว่ามากประมาณ 50 nm ถึง 100 nm ดังรูปที่ 3.4 (ข) และมีลักษณะทรงกลมสม่ำเสมอ ใดๆก็ตามงานวิจัยนี้ได้มีความสนใจในผงผลึกซิลิกอนบดซึ่งคาดว่ามีส่วนประกอบเป็นอนุภาคพื้นฐานซิลิกอนชนิดที่ และน่าจะเป็นการเพิ่มความนำไฟฟ้าให้กับผงผลึกซิลิกอนบดอีกด้วย

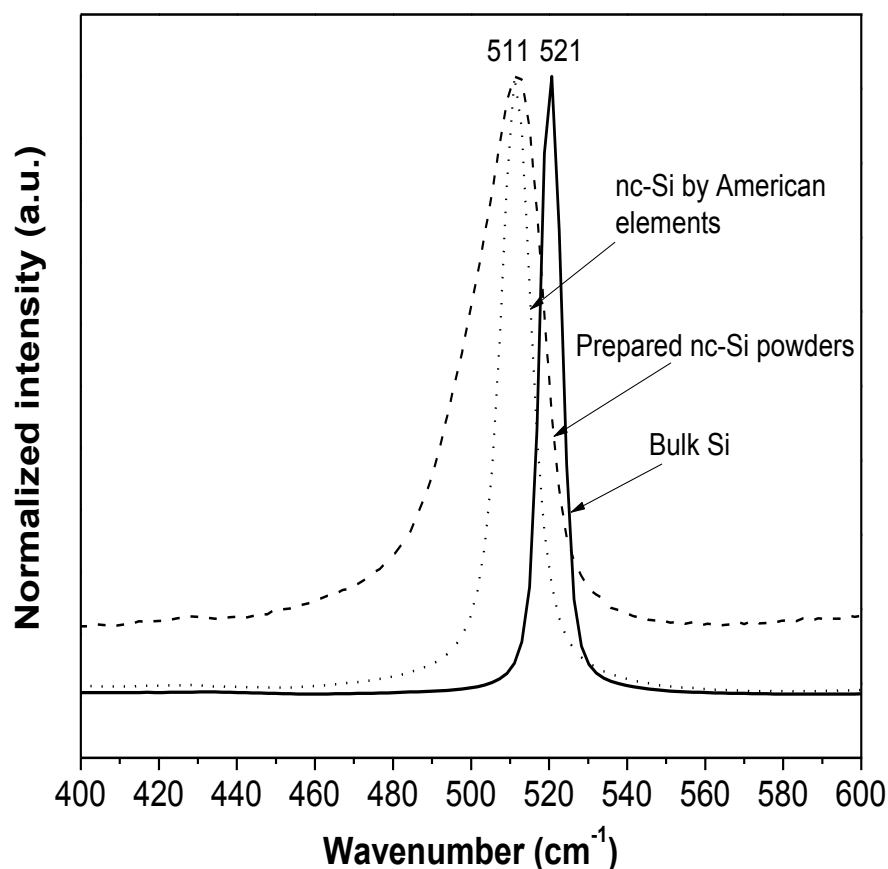
ดังนั้นจึงได้นำผงผลึกดังกล่าวมาทดสอบผสมลงในสารละลายเจลเพื่อศึกษาองค์ประกอบทางเคมี และอะตอมของธาตุต่างๆ ซึ่งพบในฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ จากเทคนิคการวัดโฟโตอิมิตชันสเปกโตรสโคปี (Photoemission spectroscopy : PES) และศึกษาคุณภาพของผงผลึกซิลิกอนทั้งสองชนิดจากเทคนิคไมโครรามานสเปกโตรสโคปี (micro-Raman spectroscopy) ดังจะได้กล่าวรายละเอียดต่อไป



รูปที่ 3.4 ภาพตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงนาโนซิลิกอน
(ก) การบด และ (ข) บริษัท American elements

การตรวจสอบคุณภาพของผงนาโนซิลิคอนด้วยเทคนิคไมโครรามานสเปกโตรสโคปี (micro-Raman spectroscopy)

ในการศึกษาคุณภาพทางเคมีของผงนาโนซิลิคอนบดและจากบริษัท American elements เราสามารถศึกษาได้จากเครื่องไมโครรามานสเปกโตรสโคปี รุ่น NT-MDT บริษัท Ntegra Spectra ในช่วงความถี่หรือ wavenumber ตั้งแต่ $200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ โดยมีความละเอียดในการสแกน 2 cm^{-1} ซึ่งอาศัยหลักการสั้นของโมเลกุลเป็นผลให้อะตอมเคลื่อนที่ และเกิดชนกันในลักษณะกระเจิงแบบทินดอลล์ (tyndall scattering) ปรากฏเป็นสเปกตรัมรามานในตำแหน่งความถี่ต่างๆ ขึ้นอยู่กับชนิดของโมเลกุล หรืออะตอมนั้นๆ



รูปที่ 3.5 สเปกตรัมรามานของผงนาโนซิลิคอนบด และของบริษัท American elements เทียบกับผลึกเดี่ยวซิลิคอน

โดยทั่วไปแล้วการตรวจสอบคุณภาพของผลึกซิลิคอนที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรจะนิยมใช้เทคนิคไมโครรามานสเปกโตรสโคปี เนื่องจากสเปกตรัมรามานในโหมด first-order

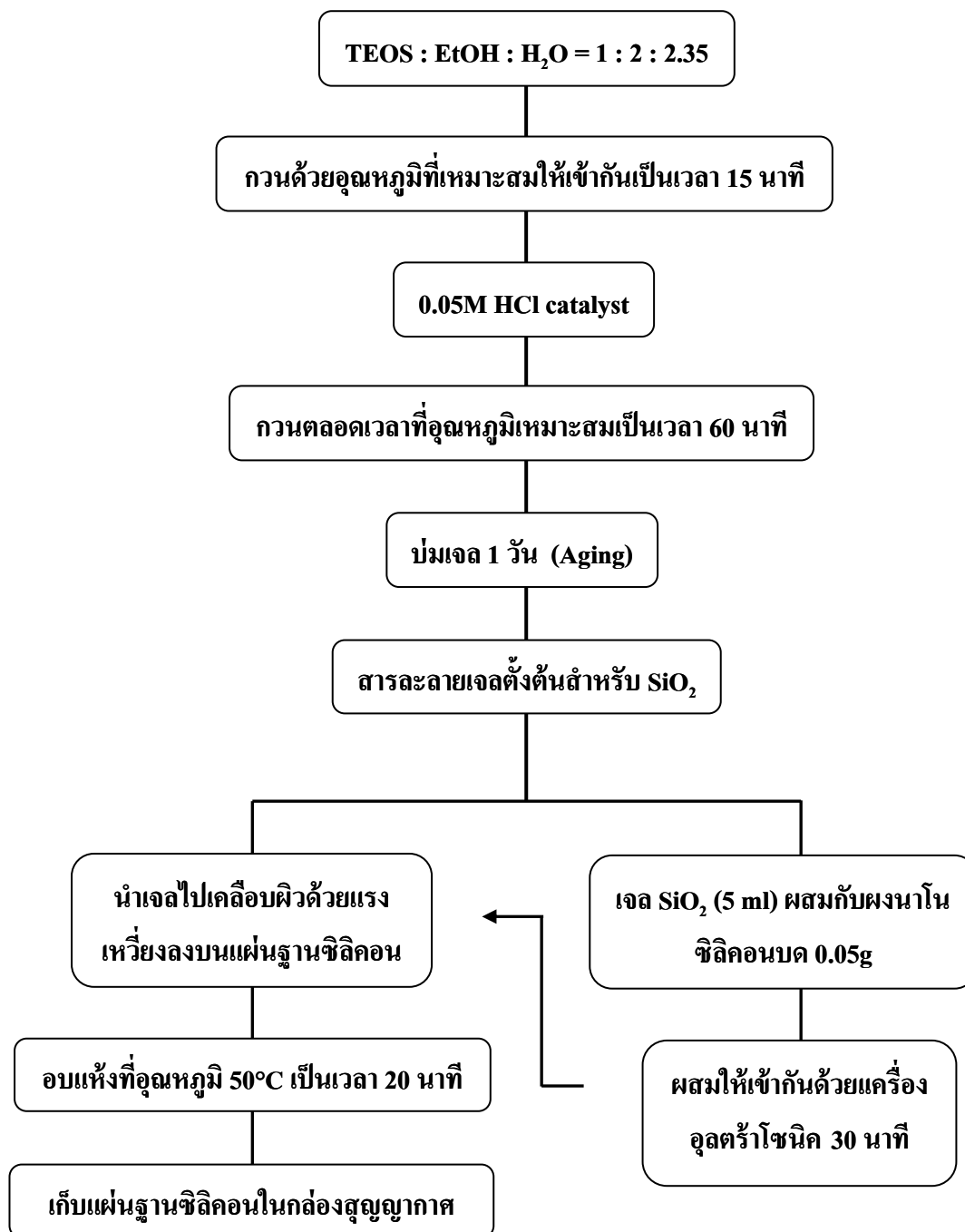
(ITO mode) สามารถตอบสนองได้ดีต่อโครงสร้างอะตอม จากผลการทดสอบวัดสเปกตรัมรามานในโหมด ITO พบว่าผลึกซิลิคอนขนาดแสดงสเปกตรัมรามานในตำแหน่งความถี่ 511 cm^{-1} (เส้นประ) และมีฐานสเปกตรัมกว้าง (width) แสดงในดั่งรูปที่ 3.5 ขณะที่สเปกตรัมรามานของผลึกเดี่ยวซิลิคอนเกิดขึ้นตำแหน่ง 520 cm^{-1} หรือ 521 cm^{-1} (เส้นทึบ) เท่านั้น ซึ่งเป็นตำแหน่งมาตรฐานที่พบได้ทั่วไป และฐานของสเปกตรัมแคบมากมีค่า Full width at half maximum (FWHM) ประมาณ 4 cm^{-1} ถึง 6 cm^{-1} ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าผลึกซิลิคอนที่บดขึ้นนี้เป็นผลึกซิลิคอนที่มีโครงสร้างอะตอมลักษณะนาโน และอาจเรียกว่า ผลึกนาโนซิลิคอนบด (nc-Si by grinding)

สำหรับสเปกตรัมรามานของผลึกซิลิคอนจากบริษัท American elements เกิดขึ้นในตำแหน่ง 511 cm^{-1} (เส้นดอท) เช่นเดียวกับผลึกซิลิคอนบด แต่มีฐานแคบ (broad) กว่า และมีรูปทรงสมมาตรแสดงถึงผลึกนาโนซิลิคอนจากบริษัทที่มีความสมบูรณ์ของผลึกมาก

จากงานวิจัยของ Loechelt, G. H., และคณะ (1995) ได้กล่าวว่าการเลื่อนตำแหน่งของสเปกตรัมรามานไปทางซ้ายมือ และต่ำกว่าตำแหน่ง 521 cm^{-1} รวมทั้งมีฐานสเปกตรัมแคบสาเหตุจากความเค้นและความเครียดของฟิล์มอย่างไรก็ตามการจำกัดระดับพลังงานควอนตัมในโมเมนตัมของโฟนอนนั้นถือเป็นเหตุผลที่สำคัญอย่างหนึ่งที่ทำให้ยอดสเปกตรัมรามานในโหมด ITO เลื่อนต่ำลงและฐานสเปกตรัมแคบลง (Richter, H., Wang, Z. P., and Ley, L., 1981)

3.3.2 ฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอทในเฟสของซิลิคอนไดออกไซด์

ในกระบวนการสังเคราะห์สารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับ SiO_2 ได้ใช้อัตราส่วนปริมาตรของสารละลาย TEOS : EtOH : H_2O : HCl เท่ากับ 11.82 : 6.05 : 1.87 : 0.26 ml (แสดงรายละเอียดการคำนวณในภาคผนวก ค.) และมีอัตราส่วนโดยโมลตามตารางที่ 3.3 ในหัวข้อนี้ได้ศึกษาการใช้ผลึกนาโนซิลิคอนบดและจากบริษัท American elements สัดส่วนของสารละลายที่ใช้ประกอบด้วยเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตปริมาณ 11.82 ml เป็นสารตั้งต้นละลายใน เอทานอล ปริมาตร 6.05 ml เติมน้ำกลั่นปริมาตร 1.87 ml แล้วกวนส่วนผสมที่อุณหภูมิห้องให้เข้ากัน 10 นาที จากนั้นหยดกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ซึ่งมีปริมาตร 0.26 ml แล้วกวนผสมอย่างต่อเนื่องจนครบ 90 นาที จากนั้นจะได้สารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับ SiO_2 หลังจากบ่มสารละลายดังกล่าวนาน 1 วัน ให้เปิดสารละลายเจลปริมาณ 5 ml เพื่อเป็นตัวอย่างผสมลงในผลึกนาโนซิลิคอนบดปริมาณ 0.05 g และกวนผสมภายใต้อุณหภูมิห้องนาน 30 นาที จึงได้สารละลายแขวนลอย nc-Si dots และเรียกฟิล์มบางสังเคราะห์จากสารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับ SiO_2 ว่าฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดั่งรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารละลายเจลดังต้นสำหรับซิลิกอนไดออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล

ตารางที่ 3.3 สัดส่วนที่ใช้สังเคราะห์สารละลายเจ็ดตั้งต้นสำหรับซิลิคอน ไดออกไซด์

สารละลาย	สารเคมี	อัตราส่วนโดย		ความเข้มข้น (%)	บริษัท
		*โมล (mol)	ปริมาตร (ml)		
ซิลิคอน ไดออกไซด์	TEOS	1	11.82	99	Merck
	EtOH	2	6.05	99.9	Peace
	H ₂ O	2.35	1.87	-	-
	HCl	0.05	0.26	37	Merck

หมายเหตุ * Fardad, M. A. *et al.*, (2000)

ในการเคลือบฟิล์มบาง SiO₂ ใช้วิธีการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงลงบนแผ่นฐานรองซิลิคอนชนิดพี ระบาย (100) หน้า 300 μm ขนาด 1.2 cm × 1.2 cm ก่อนการเคลือบต้องทำความสะอาดแผ่นฐานด้วยหลักการ RCA จากนั้นนำแผ่นฐานไปเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.99% และทำการเคลือบสารละลายเจ็ดตั้งต้นสำหรับ SiO₂ แบบหมุนเหวี่ยงลงบนแผ่นฐานซิลิคอนด้วยความเร็วรอบ 4000 rpm 30s พร้อมกับนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 20 นาที

สำหรับการเคลือบฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ นั้นได้ใช้เคลือบบนแผ่นฐานรองควอตซ์ (quartz) หน้า 1 mm ขนาด 1.2 cm × 1.2 cm ใช้ความเร็วรอบเท่ากับ 2500 rpm 30s โดยทำการเคลือบฟิล์มบาง SiO₂ ก่อนเพื่อต้องการเป็นชั้นฉนวน จากนั้นอบความร้อนอีกครั้ง ก่อนนำไปเคลือบฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ ชั้นต่อไปรายละเอียดเงื่อนไขการผลิตฟิล์มดังกล่าวตามตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 เงื่อนไขที่ใช้ศึกษาฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ บนแผ่นฐานซิลิคอน โดยใช้ผงนาโนซิลิคอนบด

Drying (°C)	* Spin buffer	Spin nc-Si	Aging
50	4000 rpm 30s	2500 rpm 30s	1
100			
400			

หมายเหตุ * ชั้น buffer คือ ชั้นฟิล์มบาง SiO₂

การตรวจสอบคุณลักษณะของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของออกไซด์จาก
ผลึกนาโนซิลิคอนบด

การวัดสมบัติโครงสร้างทางผิวฟิล์มซิลิคอนไดออกไซด์ด้วยเทคนิค **Optical microscope**

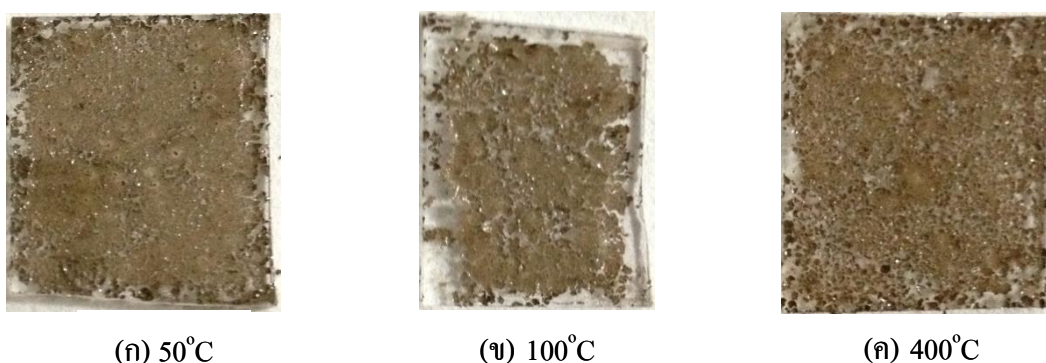
หลังจากได้ฟิล์มตามขั้นตอนการผลิตที่กล่าวไว้ข้างต้น เราจึงทำการศึกษา
โครงสร้างฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดถ่ายภาพ (Optical microscope) อัตราการขยาย 50 เท่า รุ่น
Axio Imager A1m Cam MRc5 บริษัท ZEISS ผลการถ่ายภาพแสดงดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 ภาพถ่ายผิวหน้าของฟิล์มบาง SiO₂ โดยใช้เวลาบ่มเจล 1 วัน อบด้วยอุณหภูมิ 50°C
นาน 20 นาที

โครงสร้างภาพถ่ายผิวหน้าของฟิล์มบาง SiO₂ หลังบ่มเจล 1 วันแสดงในรูปที่ 3.7 พบว่าฟิล์มไม่มีรอยแตกหลังผ่านการอบด้วยอุณหภูมิ 50°C นาน 20 นาที ถึงแม้ว่าฟิล์มจะมีสีรุ้งซึ่งบ่งบอกความหนาของฟิล์มไม่สม่ำเสมอ อย่างไรก็ตามเป้าหมายของงานวิจัยนี้ คือ ต้องการฟิล์มที่ไม่เกิดรอยแตกและมีการยึดเกาะดีเพื่อหวังผลทดสอบทางไฟฟ้า ดังนั้นจึงถือได้ว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นจากสารละลายเจลดั้งต้นสำหรับ SiO₂ นี้มีคุณภาพทางผิวดีในระดับหนึ่ง และมีเงื่อนไขการอบฟิล์มที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 20 นาที

แม้กระนั้นงานวิจัยนี้มีความสนใจเกี่ยวกับสารเจือโบรอนในแผ่นฐานผลึกซิลิคอนชนิดพีจึงได้ทำการเคลือบฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ โดยใช้ผลึกนาโนซิลิคอนบด มีเงื่อนไขการเคลือบฟิล์มตามตารางที่ 3.4 พร้อมทั้งศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อฟิล์มดังกล่าวแสดงในรูปที่ 3.8 จากการทดสอบวัดเทคนิคโฟโตอิมิตชันสเปกโตรสโคปี (Photoemission spectroscopy : PES)

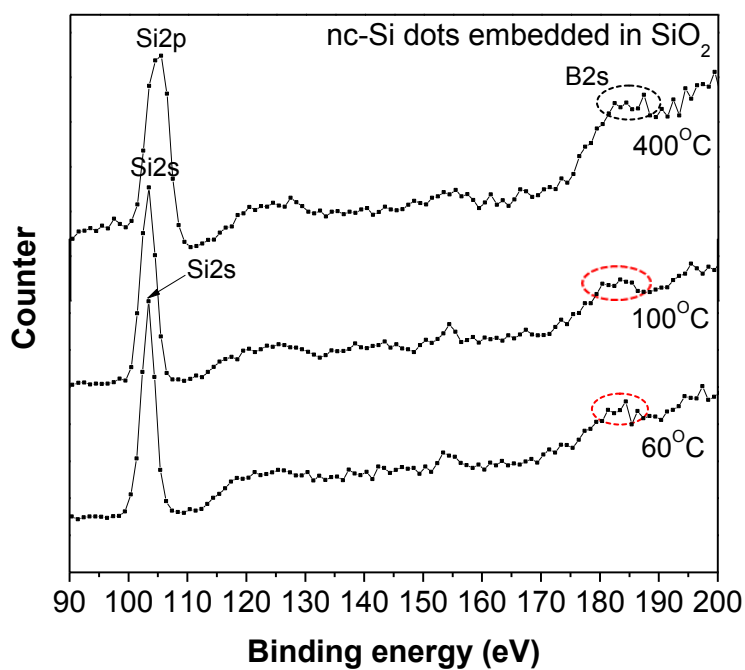


รูปที่ 3.8 ภาพถ่ายผิวหน้าของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ โดยใช้เวลาบ่มเจด 1 วัน
อบความร้อนด้วยอุณหภูมิ (ก) 50°C (ข) 100°C และ (ค) 400°C นาน 20 นาที

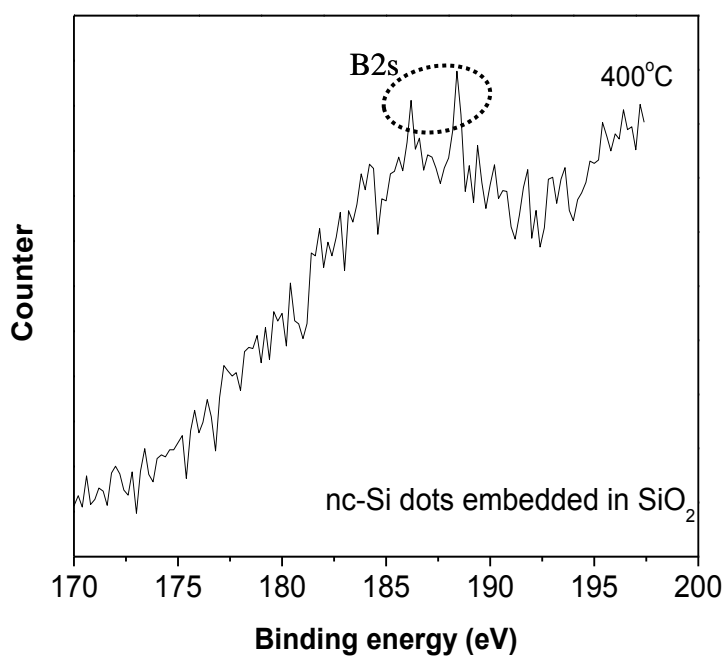
การวิเคราะห์ธาตุของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอกทำในออกไซด์ด้วยเทคนิคโฟโตอิมิต ชันสเปกโตรสโคปี

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาวิเคราะห์ธาตุ ชนิดของธาตุ หรือสารประกอบของวัสดุ
ต่างๆ ของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ โดยก่อนทำการวัดได้ทำความสะอาดตัวอย่างด้วยวิธี
plasma cleaning ภายในแชมเบอร์สุญญากาศเป็นเวลา 10 นาที ซึ่งใช้เทคนิคโฟโตอิมิตชันสเปก
โตรสโคปี ตั้งแต่ระดับพลังงาน 20 eV ถึง 160 eV สำหรับวิเคราะห์ธาตุซิลิคอน และระดับพลังงาน
20 eV ถึง 257 eV สำหรับวิเคราะห์ธาตุโบรอน ความละเอียดในการสแกน 1 eV โดยแสดงผลการ
ทดสอบวัดในรูปที่ 3.9 และ 3.10

รูปที่ 3.9 แสดงผลการวัดสเปกตรัม PES พบว่า B2s ปรากฏที่ระดับพลังงาน 185
eV ถึง 190 eV พันธะ Si-O หรือ SiO₂ พบที่ 103 eV เป็นระดับพลังงาน Si2p และที่ระดับพลังงาน
Si2s ประมาณ 99 eV ไม่พบธาตุซิลิคอน เนื่องจากผลึกนาโนซิลิคอนมีการตอบสนองในช่วง
พลังงานที่ต่ำมากจึงไม่พบยอดสเปกตรัมของผลึกนาโนซิลิคอน หลังจากนำฟิล์มไปผ่านการอบ
ความร้อนแล้วพบการเกาะเกี่ยวของพันธะ B-B และ B-Si ที่ระดับพลังงาน 187 eV โดยยอด
สเปกตรัมมีขนาดเล็กมาก เนื่องจากแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพีมีสภาพต้านทานต่ำมาก มีค่าเท่ากับ 1-10
 $\Omega \cdot \text{cm}$ หรืออาจกล่าวว่ามีปริมาณความเข้มข้นของสารเจือชนิดพีประมาณ $1.47 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^3$ ถึง
 $6.55 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^3$ (แสดงรายละเอียดในภาคผนวก ง.) ผลกระทบของอุณหภูมิอบความร้อน
400°C ส่งผลให้การเกาะเกี่ยวระหว่างอะตอมของพันธะ B-O ที่ระดับพลังงาน 193 eV แยกหรือขาด
ออกจากกันแสดงดังรูปที่ 3.10 สเปกตรัม PES ที่มีความละเอียดในการสแกน 0.2 eV

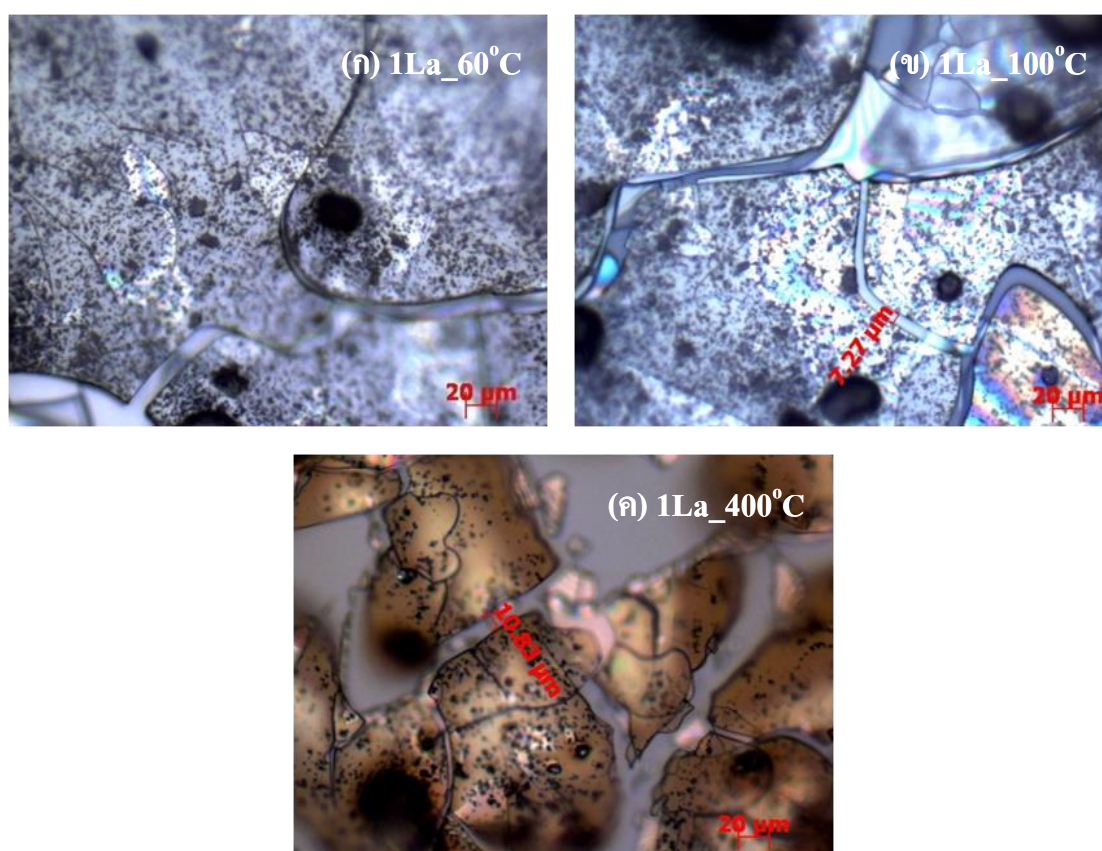


รูปที่ 3.9 สเปกตรัม PES มีระดับพลังงาน Si2p และ B2s ของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ อบอุ่นอุณหภูมิ 60°C 100°C และ 400°C



รูปที่ 3.10 สเปกตรัม PES ของ B2s ที่มีความละเอียดเป็น 0.2 eV ของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ อบอุ่น 400°C

จากผลของสเปกตรัม PES ที่พบการเกาะเกี่ยวระหว่างพันธะ B-O สามารถสรุปได้ว่าพวงนาโนซิลิคอนบนนี้มีอะตอมของธาตุโบรอนเจือปนอยู่ด้วย ขนาดของพวงผลึกเล็กได้ถึงระดับนาโนเมตร และเป็นผลึกที่ไม่มีโครงสร้างของอะมอร์ฟัสซิลิคอน ซึ่งยืนยันจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และเทคนิคไมโครรามานสเปกโตรสโคปี และการทดสอบต่อมา คือ การดูลักษณะทางโครงสร้างของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ ด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดถ่ายภาพอัตราขยาย 20 เท่า แสดงภาพถ่ายดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 ภาพถ่ายโครงสร้างผิวของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ ที่อุณหภูมิอบความร้อน (ก) 60°C (ข) 100°C และ (ค) 400°C

รูปที่ 3.11 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างระดับจุลภาคของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ พบว่าอุณหภูมิอบความร้อนมีผลกระทบต่อโครงสร้างทางผิวของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ นั่นคือ การที่อบความร้อนด้วยอุณหภูมิสูงตั้งแต่ 400°C ทำให้ฟิล์มเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้ม เนื่องจากการไหม้ไม่สมบูรณ์ และเกิดรอยแตกกว้างประมาณ 5 μm ถึง 20 μm ดังรูปที่ 3.11 (ค) ขณะที่อุณหภูมิต่ำๆ ฟิล์มยังคงมีรอยแตกถึงแม้ว่าจะมีขนาดเล็กกว่า แสดงในรูปที่ 3.11 (ก-

ข) อย่างไรก็ตามเราไม่สามารถหลีกเลี่ยงแรงดึงผิวระหว่างของเหลวกับก๊าซได้ จึงเป็นสาเหตุให้ฟิล์มหลุด และความเค้น หรือแม้แต่ความเคียดขึ้นได้ในเวลาต่อมา ดังนั้นในการอบความร้อนสำหรับฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ นี้ไม่ควรใช้อุณหภูมิที่สูงถึง 400°C เพราะจะทำให้ฟิล์มใหม่ หรือมีโครงสร้างอะตอมเสียรูปไป หรืออาจเกิดปฏิกิริยาของอะตอมคาร์บอนจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์

สำหรับฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ ที่ผลิตขึ้นในสารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับ SiO₂ นี้ ไม่สามารถวัดผลทางไฟฟ้าได้ เนื่องจากผลของผิวหน้าฟิล์มที่เกิดขึ้นนั้นมีรอยแตกกว้างถึง 20 μm และการยึดเกาะของฟิล์มไม่ค่อยดี ร้อนหลุดออกได้ง่ายหลังผ่านการอบความร้อน สังเกตได้จากภาพถ่ายในรูปที่ 3.8 ดังนั้นจึงได้แก้ปัญหาดังกล่าวนี้โดยการอบความร้อนที่อุณหภูมิต่ำเพียง 50°C นาน 20 นาทีเท่านั้น เพื่อคาดหวังผลของสมบัติทางไฟฟ้า รวมทั้งควรเลือกใช้ผงผลึกนาโนซิลิคอนจากบริษัท American elements แทนการใช้ผงผลึกนาโนซิลิคอนบด โดยคาดว่าจะทำให้ผลึกนาโนซิลิคอนยึดเกาะกันแน่นขึ้น และเหมาะต่อการประยุกต์ใช้งานต่อไปได้ในอนาคต เนื่องจากมีรูปทรงสม่ำเสมอ และขนาดไม่แตกต่างกันมาก

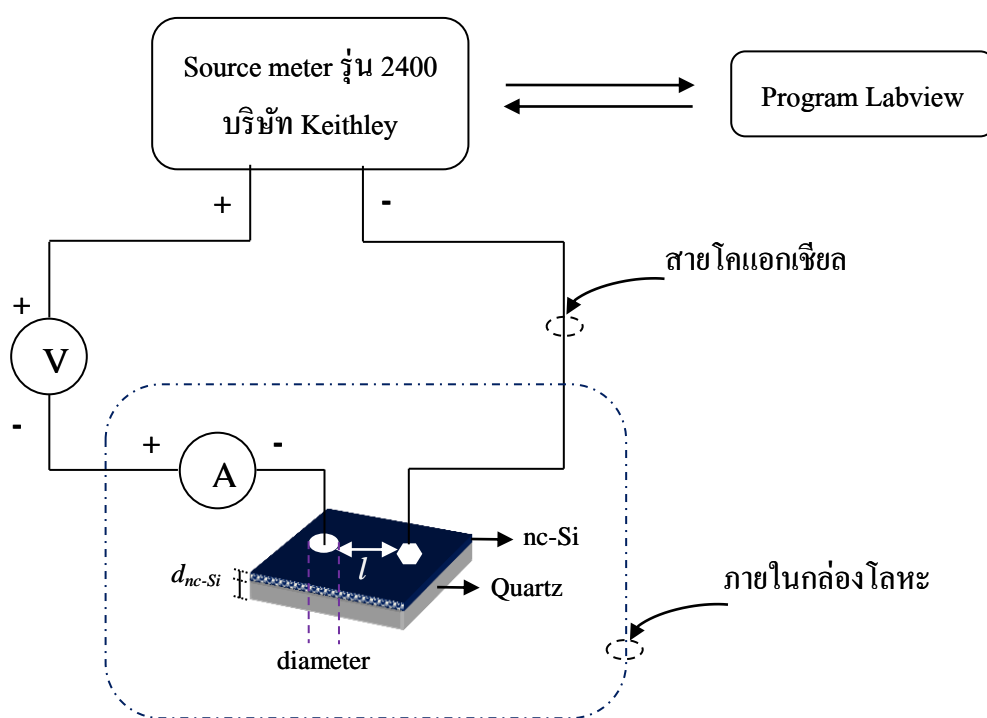
ดังนั้นจึงได้ทดลองผสมผงผลึกนาโนซิลิคอนจากบริษัทลงในสารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับ SiO₂ อีกครั้ง โดยเพิ่มปริมาณผงผลึกนาโนซิลิคอนเป็น 0.10 g และลดปริมาณสารละลายเจลด SiO₂ เหลือเพียง 2 ml เพื่อให้ต้องการให้ฟิล์มมีความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนมากยิ่งขึ้น ขณะเดียวกันได้เปลี่ยนวิธีการเคลือบฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ ใหม่ด้วยการไม่มีชั้น buffer หรือกล่าวอีกอย่าง คือ เคลือบฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ เพียงชั้นเดียวเท่านั้น ใช้ความเร็วรอบเท่ากับ 2500 rpm 20s พร้อมอบความร้อนอุณหภูมิ 50°C นาน 20 นาที ซึ่งคาดว่าฟิล์มจะยึดเกาะกับแผ่นฐานได้ดี

สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของซิลิคอนไดออกไซด์ โดยใช้ผงผลึกนาโนซิลิคอนของบริษัท American elements

การทดสอบวัดกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าในสภาวะมืดได้ใช้เครื่อง Source meter รุ่น 2400 บริษัท Keithley เพื่อทดสอบวัดตัวอย่างฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ แสดงดังภาพถ่ายรูปที่ 3.12 และฟิล์มบาง SiO₂ บนแผ่นฐานควอตซ์ภายใต้กล่องโลหะ (shielded metal box) โดยมีแผนภาพแสดงระบบการวัดผลทางไฟฟ้าในรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.12 ภาพถ่ายฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ โดยใช้ผงผลึกนาโนซิลิคอนจากบริษัท American elements เท่ากับ 0.10g อบความร้อนอุณหภูมิ 50°C นาน 20 นาที



รูปที่ 3.13 แผนภาพแสดงระบบการวัดสมบัติทางไฟฟ้า

การคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสในที่มีด

$$J = \frac{I}{A} = \frac{I}{\text{diameter} \times d_{\text{thickness}}} \quad (\text{A/cm}^2) \quad (3.4)$$

$$R = \frac{V}{I} = \frac{\rho l}{A} \quad (\Omega) \quad (3.5)$$

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (3.6)$$

โดยที่ J คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density : A/cm^2)

I คือกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านรอยสัมผัส (Current : A)

A คือพื้นที่หน้าตัดของรอยสัมผัส (Area of contact : cm^2)

R คือความต้านทานไฟฟ้า (Resistance : Ω)

V คือ แรงดันไฟฟ้า (Voltage : V)

ρ คือความต้านทานจำเพาะ (Resistivity : $\Omega \cdot \text{cm}$)

l คือ ระยะห่างระหว่างรอยสัมผัส (Length of contact : cm)

การคำนวณหาค่าความนำไฟฟ้าในที่มีด

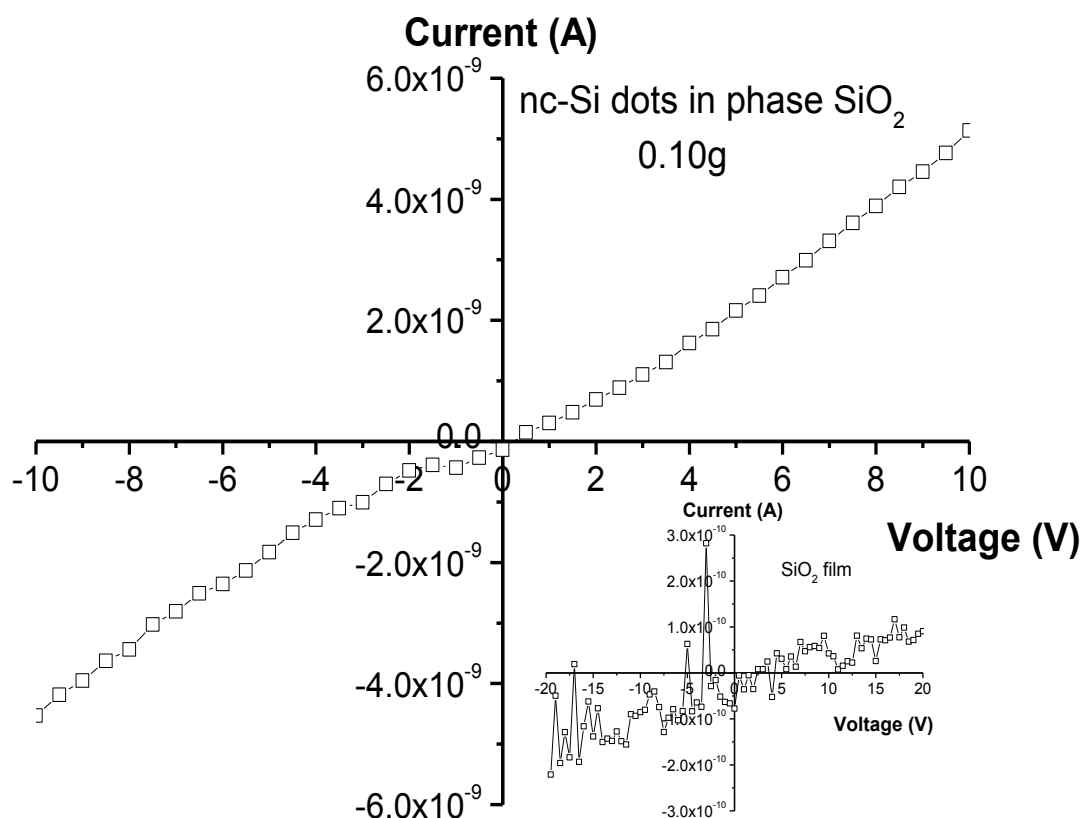
$$\sigma_{\text{Dark}} = \frac{1}{\rho_{\text{Dark}}} = \frac{I \cdot l}{V \cdot d \cdot W} \quad (\text{S}/\text{cm}) \quad (3.7)$$

โดยที่ σ คือความนำไฟฟ้า (Conductivity : S/cm)

d คือความหนาของชั้นฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 (cm)

W คือขนาดของขั้วสัมผัสโลหะ

k คือค่าคงที่ Boltzmann ($1.3805 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)



รูปที่ 3.14 เปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าในสภาวะมีดของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 กับฟิล์มบาง SiO_2 (รูปแทรก) โดยสังเคราะห์จากสารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับ SiO_2

เมื่อนำข้อมูลมาพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 จะได้กราฟที่มีลักษณะเป็นเส้นตรงดังรูปที่ 3.14 ลักษณะเช่นนี้แสดงถึงพฤติกรรมทางไฟฟ้าแบบโอห์มมิก และเป็นการบ่งบอกถึงการใส่โลหะผสมระหว่างอลูมิเนียม-เงิน (Al-Ag) นั้นมีความเหมาะสม เนื่องจากระดับ work function ของเงินมีค่าสูงกว่าซิลิคอน ($\Phi_{\text{Ag}} > \Phi_{\text{Si}}$) โดยที่ Φ_{Ag} เท่ากับ 4.85 eV และ Φ_{Si} เท่ากับ 1.10 eV เราสามารถหาค่าความนำไฟฟ้าในสภาวะมีดของฟิล์มตัวอย่างได้จากการคำนวณความชันของกราฟความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า โดยพบว่าฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 ให้ค่าความนำไฟฟ้าเท่ากับ 1.19×10^{-6} S/cm ซึ่งสูงกว่าฟิล์มบาง SiO_2 ใดๆก็ตามค่าความนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 ยังคงมีค่าต่ำอยู่มาก เนื่องจากโครงสร้างผิวของฟิล์มนี้มีรอยแตกกว้างมากกว่า 20 μm ดังนั้นจึงได้มีการปรับปรุงส่วนผสมของสารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับ SiO_2 ขึ้นใหม่ โดยการเพิ่มสารละลายกรดฟอสฟอริก เพื่อให้ฟิล์มมีความนำไฟฟ้าสูงขึ้น รายละเอียดการผลิตจะได้กล่าวในหัวข้อที่ 3.3.3

3.3.3 फिल्मบางนาโนซิลิคอนดอทในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์

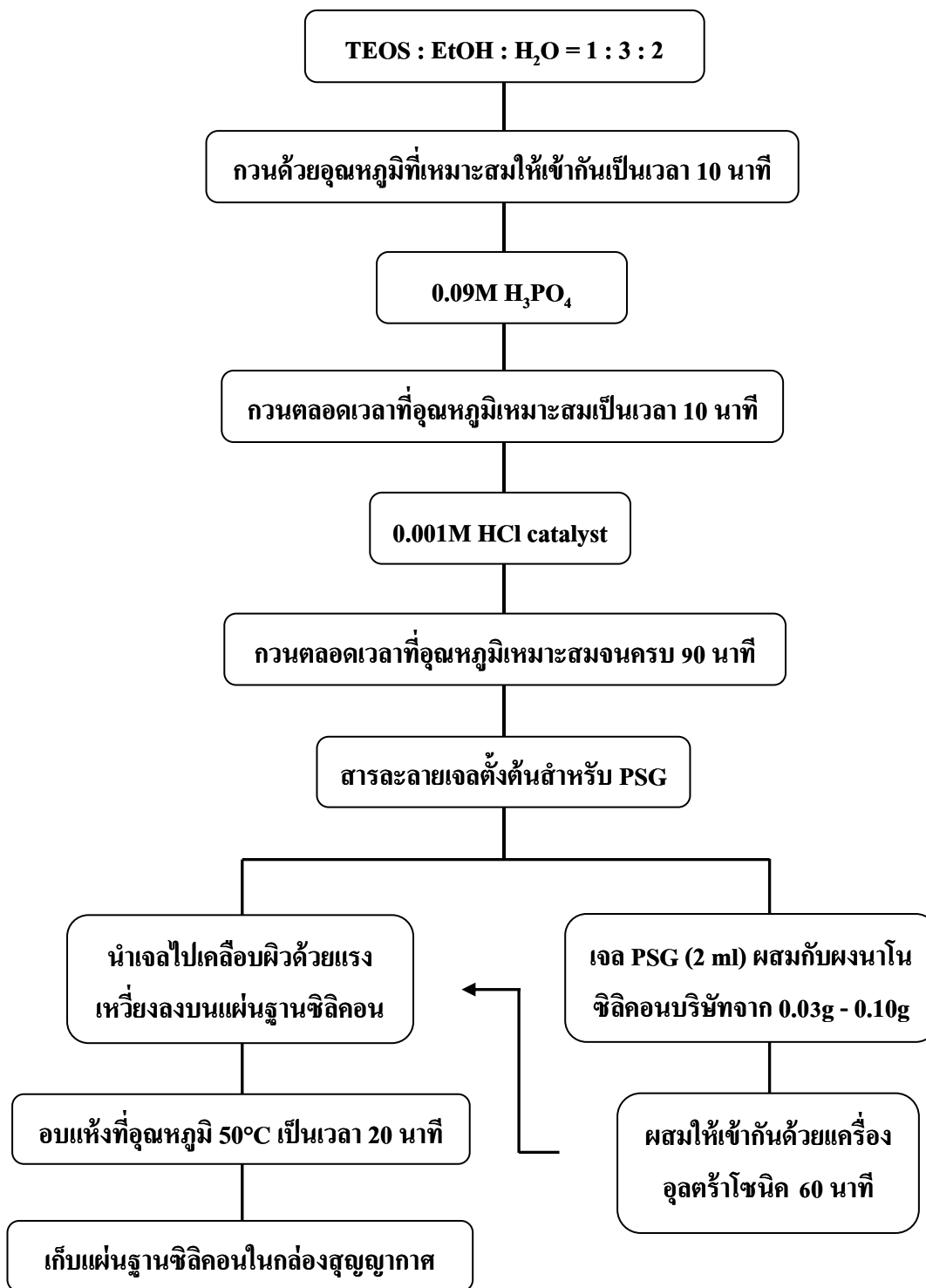
ในการปรับปรุงค่าความนำไฟฟ้าให้กับฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 นี้ได้มีการเพิ่มสารละลายกรดฟอสฟอริกเข้าไปใช้เป็นส่วนผสม ดังนั้นจึงต้องเปลี่ยนอัตราส่วนปริมาตรของสารละลาย TEOS : EtOH : H_3PO_4 : H_2O : HCl เท่ากับ 9.98 : 8.07 : 0.27 : 1.67 : 0.005 ml ดังตารางที่ 3.5 โดยทำการเปิดเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตปริมาณ 9.98 ml เป็นสารตั้งต้นละลายในเอทานอล ปริมาตร 8.07 ml และเติมน้ำกลั่นลงไป 1.67 ml แล้วนำมาผสมให้เข้ากัน 10 นาที จากนั้นเติมกรดฟอสฟอริกปริมาตร 0.27 ml กวนต่ออีก 10 นาที พร้อมหยดกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.001 โมลาร์ ซึ่งมีปริมาตร 0.005 ml แล้วกวนที่อุณหภูมิห้องจนครบ 90 นาที จากนั้นจะได้สารละลายเจลดั้งต้นสำหรับฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ (PSG)

ตารางที่ 3.5 สัดส่วนที่ใช้สังเคราะห์สารละลายเจลดั้งต้นสำหรับฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์

สารละลาย	สารเคมี	อัตราส่วนโดย		ความเข้มข้น (%)	บริษัท
		โมล (mol)	ปริมาตร (ml)		
ฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์	เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต	1	9.98	99	Merck
	เอทานอล	3	8.07	99.9	Peace
	กรดฟอสฟอริก	0.09	0.27	85	Ajax
	น้ำกลั่นบริสุทธิ์	2	1.67	-	-
	กรดไฮโดรคลอริก	0.001	0.005	37	Merck

ต่อมาให้เปิดเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตเจลดั้งต้นสำหรับ PSG มาอย่างละ 2 ml เพื่อเป็นตัวกลางผสมลงในผงผลึกนาโนซิลิคอนของบริษัท American elements ปริมาณ 0.03g 0.06g และ 0.10g แล้วอุลตราโซนิกเป็นเวลานาน 60 นาที จึงได้สารละลายแขวนลอย nc-Si dots ในเฟส PSG สำหรับใช้สังเคราะห์ฟิล์มบางที่เรียกว่าฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG แผนภาพขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 3.15

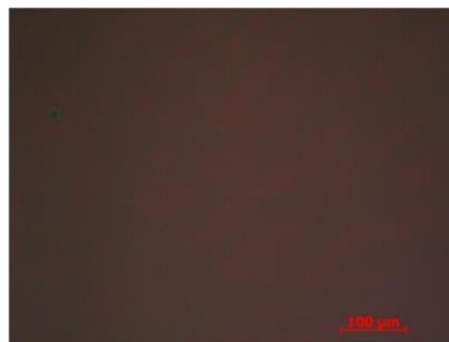
ในการเคลือบฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ด้วยการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงบนแผ่นฐานรองควอตซ์ และแผ่นฐานรองซิลิคอนชนิดพี ขนาด 1.2 cm × 1.2 cm โดยทำการเคลือบสารละลายแขวนลอย nc-Si dots ในเฟส PSG แบบหมุนเหวี่ยงลงบนแผ่นฐานรองทั้งสองด้วยความเร็วรอบ 2500 rpm 30s และนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 20 นาที



รูปที่ 3.15 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารละลายเจดตั้งต้นสำหรับ PSG ด้วยวิธีโซล-เจล



(ก) nc-Si 0.10g

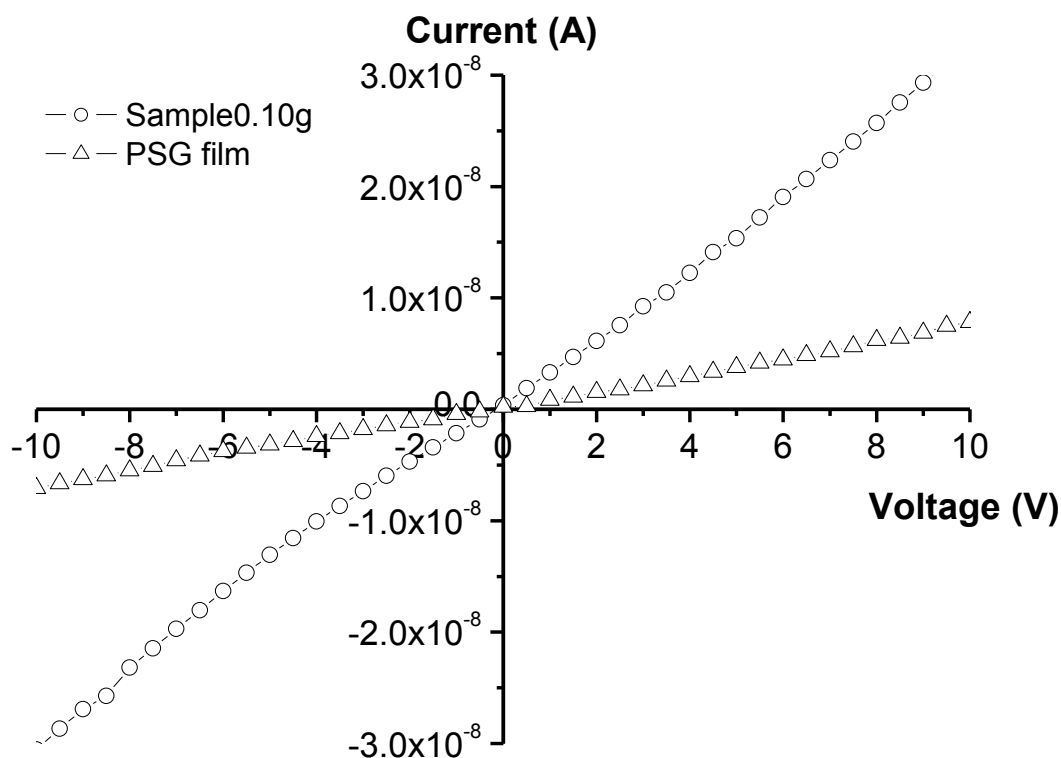


(ข) ไม่มี nc-Si

รูปที่ 3.16 ภาพถ่ายของฟิล์มที่ (ก) มี nc-Si 0.10g (ข) ไม่มี nc-Si โดยสังเคราะห์จากสารละลาย เจลตั้งต้นสำหรับ PSG

รูปที่ 3.16 แสดงภาพถ่ายของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG พบว่าผลึกนาโนซิลิคอนมีความหนาแน่นมากขึ้นดังรูปที่ 3.16 (ก) และยึดเกาะกับแผ่นฐานได้ดีกว่าฟิล์มบางสังเคราะห์จากสารละลายเจลตั้งต้นสำหรับ SiO_2 ดังรูปที่ 3.13 เมื่อใช้ปริมาณผงผลึกนาโนซิลิคอนเท่ากับ 0.10 g ในส่วนนี้ถือว่าเป็นที่น่าพอใจอย่างยิ่ง และเป็นไปได้ว่าความนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง PSG นี้จะเพิ่มสูงขึ้น ขณะที่ฟิล์มบาง PSG นั้นมีสีม่วงเข้มและเป็นเนื้อเดียวกันแสดงในรูปที่ 3.16 (ข) และไม่เกิดรอยแตกจึงถือว่าเป็นคุณภาพทางวิศวกรรมที่ได้จากการวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าในสภาวะมีดของฟิล์มทั้งสองชนิดแสดงดังรูปที่ 3.17 พบว่าค่าความนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG (o) ต่ำกว่าฟิล์มบาง PSG (Δ) เมื่อนำไปพล็อตกราฟระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าจะได้ค่าสภาพนำไฟฟ้า และกราฟมีลักษณะเป็นเส้นตรงเช่นกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นจากสารละลายเจลตั้งต้นสำหรับ PSG มีสมบัติไอห้มิกเช่นเดียวกับสารละลายเจลตั้งต้นสำหรับ SiO_2

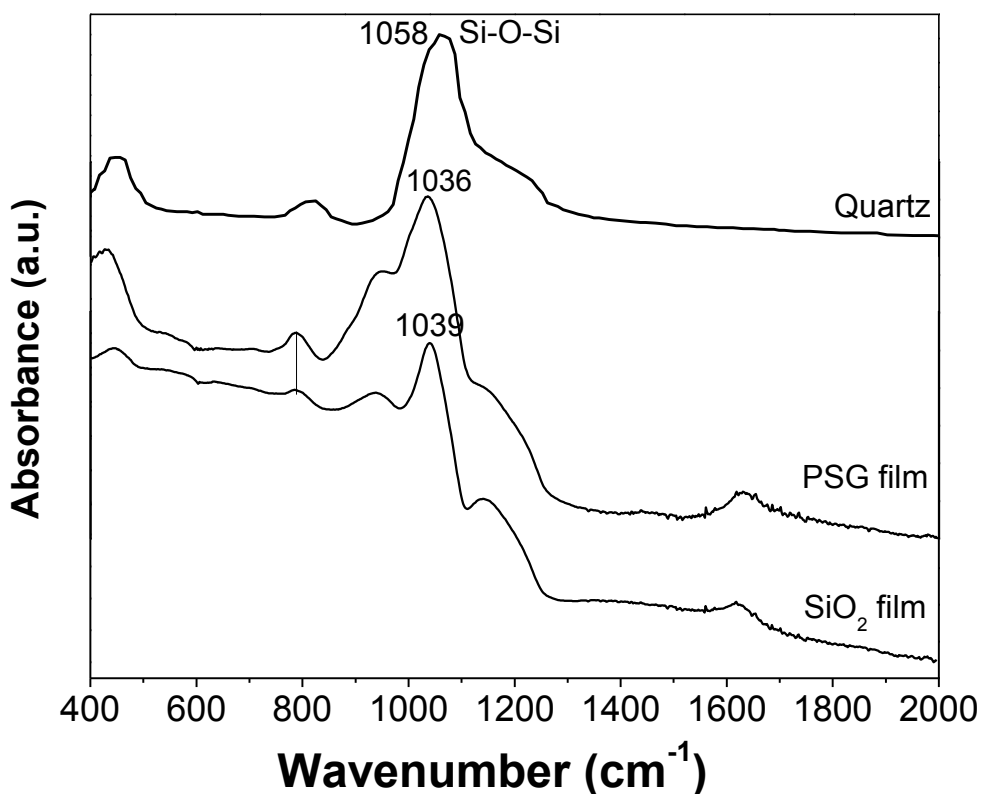
สังเกตได้ว่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง PSG ให้ค่าสูงถึง 8.34×10^{-6} S/cm และยิ่งสูงกว่าฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG รวมทั้งฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 ที่สังเคราะห์จากสารละลายเจลตั้งต้นสำหรับ SiO_2 สาเหตุเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างเจลซิลิคอนไดออกไซด์กับกรดฟอสฟอริกจนกระทั่งได้สารประกอบเชิงซ้อนขึ้นใหม่ ซึ่งเรียกว่าฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ (Phosphosilicate glass : PSG) (Prakash, S. et al., 2008) และ (Uma, Y. and Nogami, M., 2006) เสมือนเป็นการเพิ่มสารเจือฟอสฟอรัสลงในสารละลายเจลตั้งต้นสำหรับ SiO_2 ส่งผลให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระหรืออะตอมผู้ให้ และมีผลให้ฟิล์มบางที่สังเคราะห์ขึ้นจากสารละลายเจลตั้งต้นสำหรับ PSG มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type)



รูปที่ 3.17 เปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าในสภาวะมีดของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG (o) กับฟิล์มบาง PSG (Δ) โดยผลิตจากสารละลายเจดตั้งต้นสำหรับ PSG

การตรวจสอบคุณภาพของฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์และฟิล์มบางฟอสฟอซิลิกไดออกไซด์ด้วยเทคนิคโซล-เจล

การศึกษาคุณภาพของฟิล์มบาง SiO_2 และฟิล์มบาง PSG ด้วยเทคนิคโซล-เจล นี้ได้ จากเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy : FT-IR) รุ่น 6700 (Attenuated total reflectance mode : ATR) บริษัท Nicolet ในช่วงความยาวคลื่น 5 μm ถึง 50 μm หรือ wavenumber ตั้งแต่ 400 cm^{-1} ถึง 4000 cm^{-1} มีความละเอียดในการสแกน 2 cm^{-1} และเป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการดูดกลืนแสงของสารในช่วงคลื่นอินฟราเรด พร้อมกันนี้ได้นำมา เปรียบเทียบกับการผลิตฟิล์มด้วยเทคนิคอื่น เช่น sputtering thermal-oxidation เป็นต้น โดยที่เทคนิค สเปกโตรสโกปีอินฟราเรด FTIR ที่แสดงพันธะของ Si-O-Si เกิดขึ้นในตำแหน่ง 1068 cm^{-1} ลักษณะของกราฟมีความสมมาตร ซึ่งบ่งบอกถึงการเกาะเกี่ยวอะตอมของออกซิเจนว่ามีมากหรือน้อย แต่ฟิล์มที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซล-เจล พบยอดสเปกตรัมของ Si-O-Si ต่ำกว่า 1068 cm^{-1} แสดงว่ามีการเกาะเกี่ยวอะตอมของออกซิเจนน้อย หรือฟิล์มมีความเป็นออกไซด์น้อย



รูปที่ 3.18 เปรียบเทียบสเปกตรัม FTIR ของฟิล์มบาง SiO_2 และฟิล์มบาง PSG เทียบกับแผ่นฐานควอตซ์ โดยใช้อุณหภูมิอบ 50°C นาน 20 นาที

จากผลการวัดสเปกตรัม FTIR ของฟิล์มบาง SiO_2 ด้วยเทคนิคโซล-เจล แสดงในรูปที่ 3.18 พบว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นทั้ง 2 สูตร มียอดสเปกตรัมที่แสดงตำแหน่งพันธะ Si-O-Si stretch mode อยู่ในช่วงความถี่ $1036\text{-}1039\text{ cm}^{-1}$ และต่ำกว่าแผ่นฐานอ้างอิงหรือควอตซ์มีค่าเท่ากับ 1058 cm^{-1} เนื่องจากการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SiO_2 ด้วยเทคนิคโซล-เจล นั้นจะมีปริมาณน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสระหว่างสารตั้งต้นกับตัวทำละลายส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ของอะตอมออกซิเจนในโหมด out of phase เพื่อไปแทนที่อะตอมของซิลิคอนทำให้ยอดสเปกตรัมของพันธะ Si-O-Si stretch mode เลื่อนมาทางซ้าย ซึ่งอธิบายสาเหตุได้หลากหลายเหตุผล เช่น เกิดการ spit band และ shoulder band ในช่วงความถี่ $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (Kirk, C. T., 1988) ทั้งสองแถบพลังงานนี้มีความสัมพันธ์กับการเคลื่อนที่ของอะตอมออกซิเจนในโหมด out of phase เพื่อไปแทนที่อะตอมของซิลิคอนเนื่องจากกลไกการคู่ควบ (mechanical coupling) ของโหมดการสั่นระหว่าง longitudinal optic (LO) และ transverse optic (TO) ขณะเดียวกันการเพิ่มกรดฟอสฟอริกลงในสารละลายตั้งต้นสำหรับ PSG เพื่อให้ได้ฟิล์มบาง PSG นั้นมีผลต่อตำแหน่งพันธะ Si-O-Si stretch mode อย่างมากเช่นกัน

การอบฟิล์มด้วยอุณหภูมิ 50°C ขอดสเปกตรัม FTIR มีแนวโน้มนคล้ายกัน ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ SiO_x ทำให้เกิดขอดสเปกตรัมที่ตำแหน่ง 460 cm^{-1} (Si-O rocking mode) 800 cm^{-1} (Si-O bending mode) $1000\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ (Si-O-Si stretch mode with adjacent O-atoms in phase) และ $1150\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ (Si-O-Si stretch mode with adjacent O-atoms out of phase) (Lehmann, A., Schunmann, L., and Huebner, K., 1983) นอกจากนี้ความถี่ใกล้ 800 cm^{-1} สามารถบ่งบอกการเกาะเกี่ยวของอะตอมเอทานอล

เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีนอกจากจะทราบพันธะและองค์ประกอบทางเคมีแล้ว ยังสามารถหาค่า X-composition ของฟิล์มบาง SiO_x ได้อีกด้วย โดยคำนวณจากการทดลองของ J. U. Schmidt (Schmidt, J. U., and Schmidt, B., 2003) ทำการศึกษาและวิจัยจนกระทั่งได้เทคนิคการประมาณค่า X-composition ด้วยวิธี elastic recoil detection (ERD) แสดงความสัมพันธ์ในสมการที่ (3.1)

$$V = 978.72 + 30.63x \quad (3.1)$$

โดยที่ v คือ ตำแหน่งของขอดสเปกตรัมความถี่ (cm^{-1}) และ x คือ ค่า X-composition ของฟิล์มบาง SiO_x (ไม่มีหน่วย)

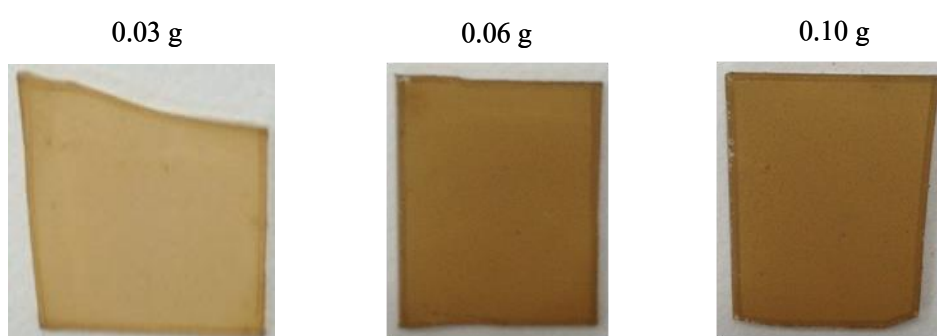
เมื่อกำหนดค่า X-composition ของฟิล์มบาง SiO_x ด้วยวิธี โซล-เจล พบว่ามีค่าอยู่ระหว่าง $1 < x < 2$ ซึ่งสอดคล้องกับฟิล์มบาง SiO_2 มาตรฐานทั่วไป

3.4 การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนมีผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอทในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์

ในการศึกษานี้ได้ทำการปรับเปลี่ยนความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนตั้งแต่ 0.03g 0.06g และ 0.10g แสดงในรูปที่ 3.19 ว่ามีผลต่อสมบัติต่างๆ ของชั้นฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG อย่างไรก็ตามได้จำลองโครงสร้างของแผ่นฐานควอตซ์เสมือนกับแผ่นฐานซิลิคอนผิวไม่เรียบมากที่สุด เนื่องจากการเคลือบฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG นั้น งานวิจัยนี้ได้ทดลองเคลือบลงบนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพี ระนาบ (100) ผิวมันวาว และบนโครงสร้างผิวพีระมิดแบบสุ่มของซิลิคอนมาแล้ว ผลปรากฏว่าฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มีการยึดเกาะกับแผ่นฐานรองซิลิคอนทั้งสองโครงสร้างผิวที่ต่างกัน ได้ไม่ดี และสามารถร่อนหลุดออกได้ง่าย ดังนั้นจึงมีการเปลี่ยนมาใช้แผ่นฐานซิลิคอนผิวไม่เรียบแทน โดยพบว่าฟิล์มบาง nc-Si dots ยึดเกาะกับแผ่นฐานได้ดียิ่งขึ้น ด้วยเหตุนี้จึงทำการปรับปรุงโครงสร้างแผ่นฐานควอตซ์ให้ขรุขระเล็กน้อยเพื่อให้เกิด

โครงสร้างผิวไม่เรียบเช่นเดียวกันกับแผ่นฐานซิลิคอนผิวไม่เรียบ ด้วยกระบวนการสกัดทางเคมี ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ทำความสะอาดแผ่นฐานควอตซ์ด้วยกระบวนการ RCA1 และ RCA2
2. เตรียมสร้างผิวของแผ่นฐานควอตซ์ให้มีโครงสร้างผิวไม่เรียบ ด้วยวิธีการสกัดทางเคมี โดยแช่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้น 5% นาน 5 นาที
3. เคลือบฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ด้วยวิธีเคลือบหมุนเหวี่ยงในเงื่อนไขการเติมผงผลึกนาโนซิลิคอนเพิ่มขึ้นจาก 0.03g 0.06g และ 0.10g
4. อบฟิล์มในเตาด้วยอุณหภูมิ 50°C นาน 20 นาที ภายใต้บรรยากาศปกติ

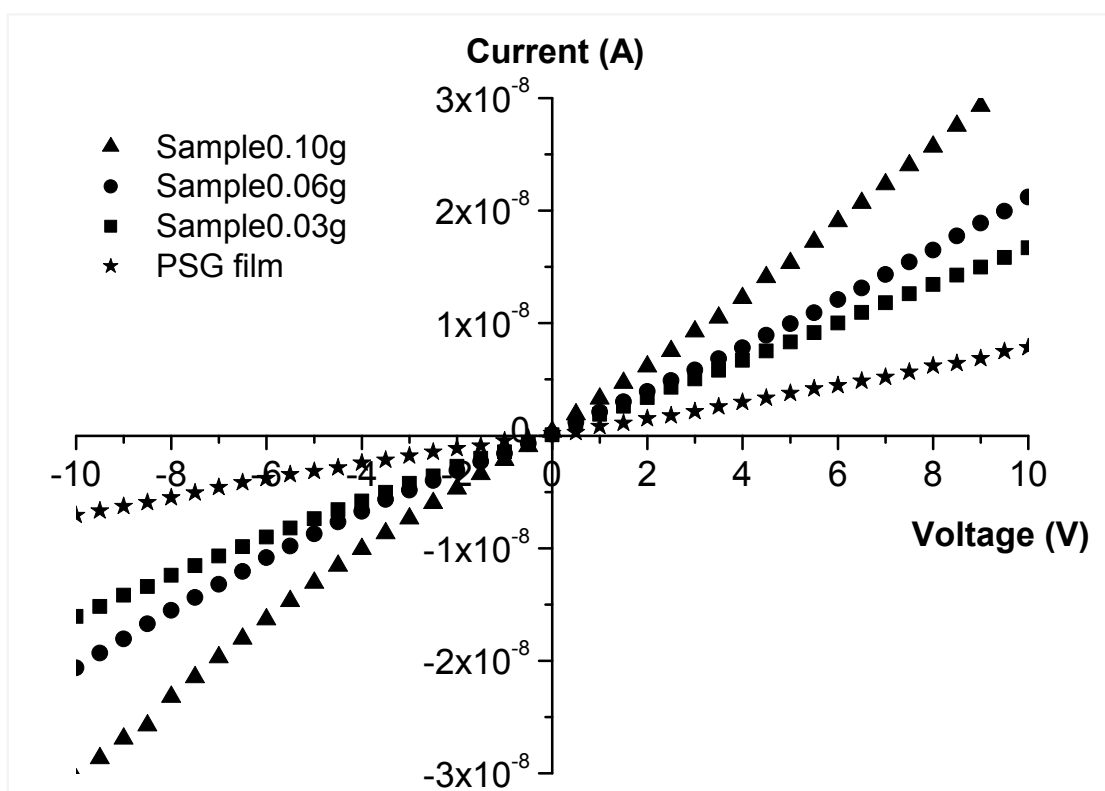


รูปที่ 3.19 ภาพถ่ายฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เมื่อความหนาแน่นของผลึกนาโนเท่ากับ (ก) 0.03g (ข) 0.06g และ (ค) 0.10g อบความร้อนด้วยอุณหภูมิ 50°C นาน 20 นาที

3.4.1 ความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนมีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอกในเฟสของในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์

รูปที่ 3.20 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า และแรงดันไฟฟ้าของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ในเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณผงผลึกนาโนซิลิคอนตั้งแต่ 0.03g 0.06g และ 0.10g ซึ่งผ่านการอบความร้อนภายใต้อุณหภูมิต่ำ 50°C เป็นเวลา 20 นาที พบว่าค่าความนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนที่สูงขึ้น หลังจากนำข้อมูลไปพล็อตกราฟระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าจะได้ค่าสภาพนำไฟฟ้า และลักษณะกราฟเป็นเส้นตรงนั่นคือขั้วโลหะบนฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มีสมบัติเป็นโอห์มิก และมีค่าอยู่ระหว่าง 5.60×10^{-6} S/cm ถึง 6.71×10^{-6} S/cm ซึ่งต่ำกว่าฟิล์มบาง PSG ประมาณ 1.5 เท่า เนื่องจากโครงสร้างผิวของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เกิดรอยร้าวขนาดประมาณ 2 μm ถึง 3 μm

จากผลการวัดพบว่าฟิล์มบาง PSG ที่ผลิตจากเทคนิคโซล-เจล สามารถนำไฟฟ้าได้สูง เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบาง SiO_2 เนื่องจากผลของอะตอมฟอสฟอรัสในที่เกิดขึ้นฟิล์มบาง PSG แม้กระนั้นการปรับปรุงคุณภาพผิวของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ด้วยวิธีโซล-เจล ถือว่าสำคัญเป็นอย่างยิ่ง ซึ่งคาดว่าจะส่งผลให้ความนำไฟฟ้าของฟิล์มสูงขึ้นได้

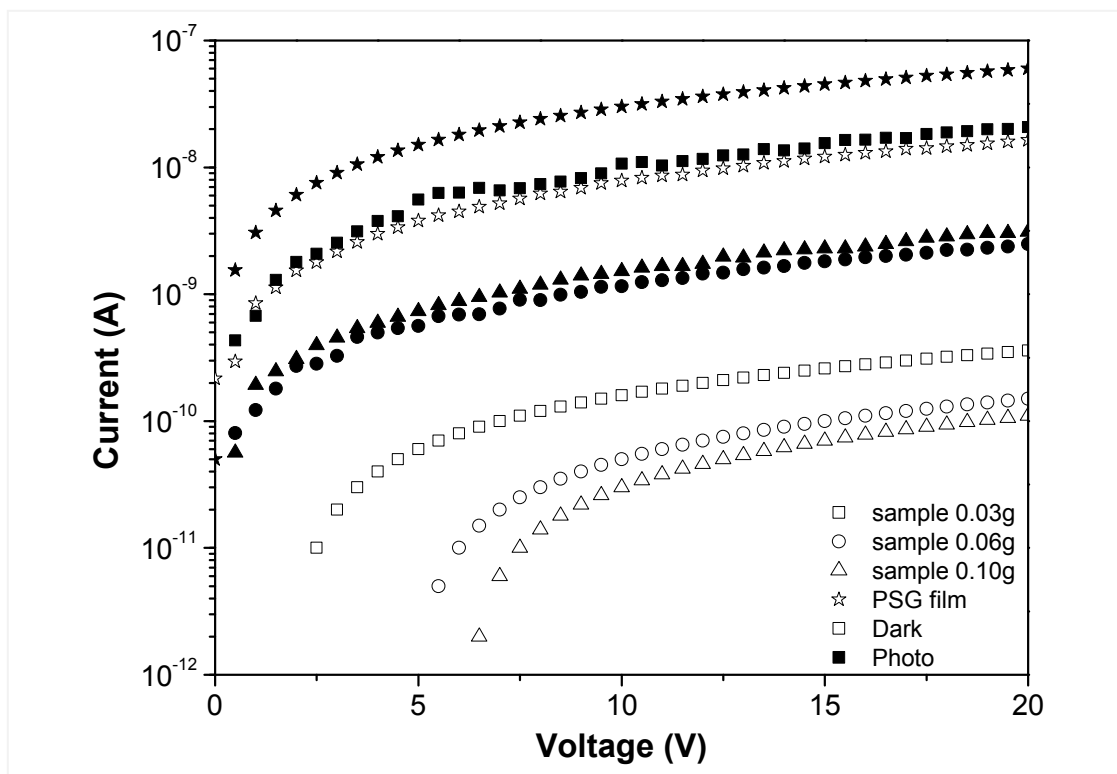


รูปที่ 3.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า และแรงดันไฟฟ้าในสถานะสว่างของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนแผ่นฐานควอตซ์ผิวไม่เรียบในเงื่อนไขความหนาแน่นต่างๆ

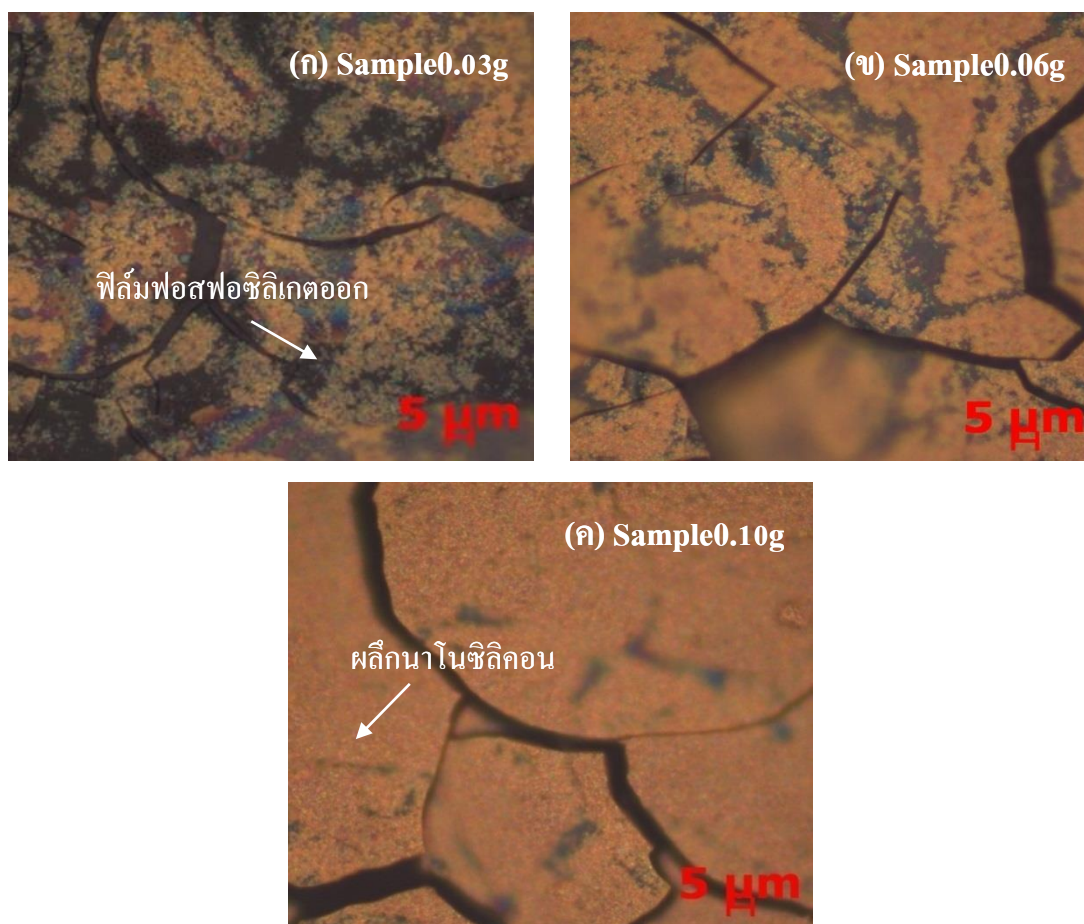
รูปที่ 3.21 แสดงกราฟเคมี-ล็อกของความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าในสถานะมืด-สว่าง ของฟิล์มบาง PSG เปรียบเทียบกับฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เมื่อปริมาณความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนที่ต่างกัน โดยพบว่าฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ให้ค่ากระแสไฟโตสูงขึ้นถึง 10^3 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับกระแสไฟฟ้ามืดซึ่งเป็นลักษณะที่ดีของวัสดุที่สารกึ่งตัวนำที่สามารถนำไปประยุกต์เป็นอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ได้

ต่อมานำฟิล์มดังกล่าวมาตรวจดูโครงสร้างระดับจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์ด้วยอัตราขยาย 20 เท่า แสดงถ่ายภาพในรูปที่ 3.22 พบว่าลักษณะผิวหน้าด้านบนของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนแผ่นฐานรองควอตซ์ผิวไม่เรียบ หลังผ่านการอบความร้อนด้วยอุณหภูมิ 50°C

นาน 20 นาที ฟิล์มมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง การกระจายตัวของผลึกนาโนซิลิคอนดีขึ้นกว่าฟิล์มบนแผ่นฐานควอตซ์ผิวเรียบดังรูปที่ 3.12 และเมื่อเพิ่มความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนสังเกตได้ชัดว่าฟิล์มมีสีเข้มขึ้น ลักษณะเช่นนี้แสดงถึงความหนาของฟิล์มดังกล่าวน่าจะเพิ่มขึ้นด้วย



รูปที่ 3.21 กราฟเซมิ-ล็อกของกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าในสภาวะมืด-สว่างของฟิล์มบาง PSG และฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนแผ่นฐานรองควอตซ์



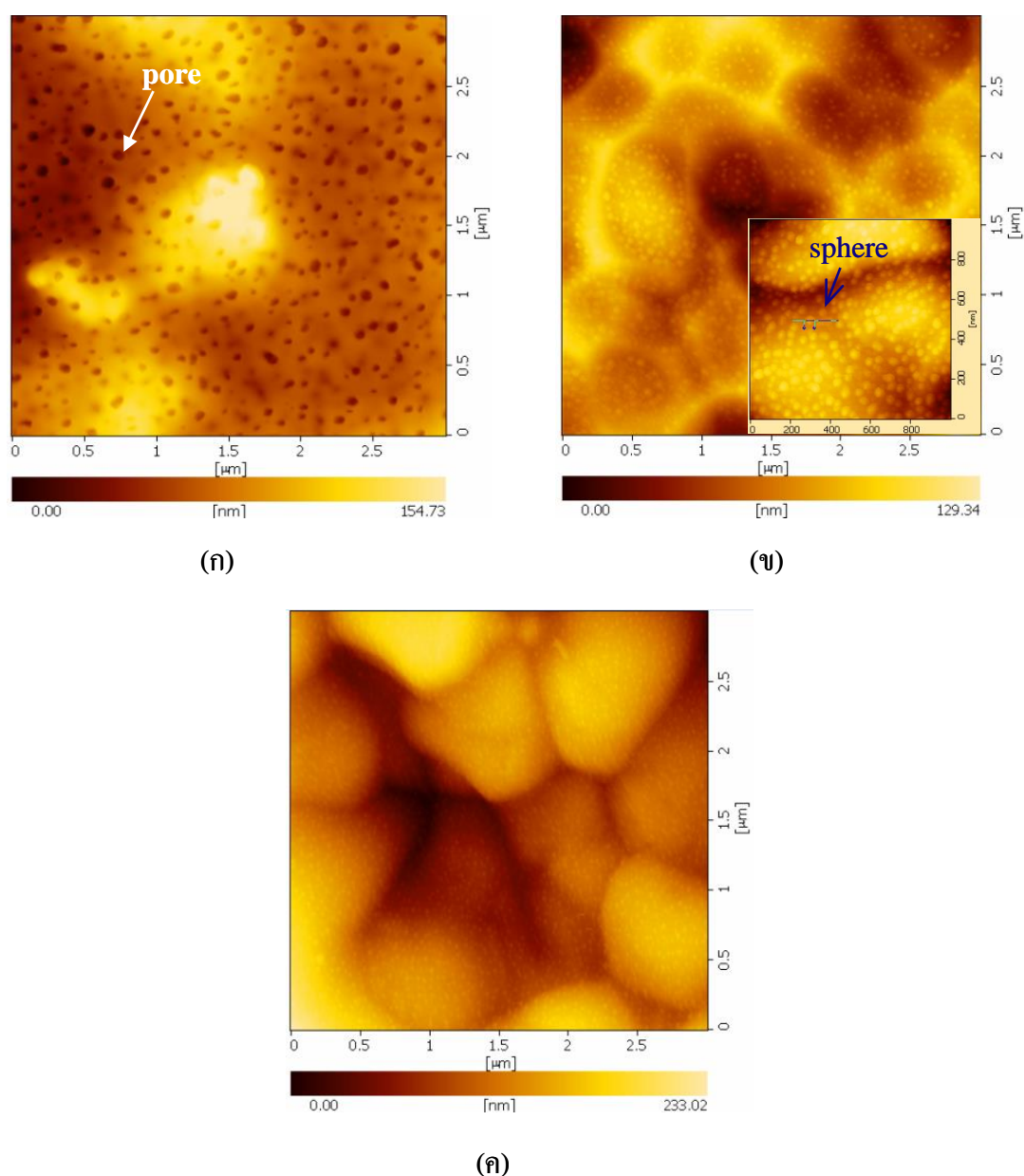
รูปที่ 3.22 ภาพถ่ายโครงสร้างผิวจากกล้องจุลทรรศน์ของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนฐานรองควอตซ์ผิวไม่เรียบ ซึ่งอบความร้อนด้วยอุณหภูมิ 50°C นาน 20 นาที เมื่อผลึกนาโนซิลิคอนมีความหนาแน่น (ก) 0.03g (ข) 0.06g และ (ค) 0.10g

3.4.2 ความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนมีผลต่อโครงสร้างทางพื้นผิวของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิกเกตออกไซด์

หัวข้อนี้เป็นการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างพื้นผิวของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ได้จากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope : AFM) รุ่น SPA – 400 (Non contact Mode) บริษัท SII เพื่อตรวจวัดความขรุขระ และรูพรุนของพื้นผิวฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นฐานควอตซ์ผิวเรียบ

รูปที่ 3.23 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม พบว่าโครงสร้างทางพื้นผิวของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เกิดขึ้นบนแผ่นฐานรองควอตซ์ผิวเรียบในเงื่อนไขความหนาแน่น 0.03 g รูพรุนมีขนาดใหญ่ที่สุดประมาณ 50 nm ถึง 70 nm และพบได้ในเฟสของ PSG การเกิดรูพรุนในลักษณะเช่นนี้สอดคล้องกับผลการทดลองของ Fardad, M. A., 2000 เหตุผล

ดังกล่าวมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไฮโดรคลอริกและกรดฟอสฟอริกที่ทำให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสเร็วยิ่งขึ้น ในทางตรงกันข้ามที่ความหนาแน่น 0.06 g และ 0.10 g รูพรุนมีขนาดเล็กลงเหลือประมาณ 50 nm ลักษณะรูทรงกลมโดยสังเกตจากภาพแทรกรูปที่ 3.23 (ข) จากผลการเพิ่มความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิกอนนี้ส่งผลให้ลดขนาดรูพรุนที่เกิดขึ้นในเฟสของ PSG ลงได้แสดงในรูปที่ 3.23 (ข) และ (ค) และขนาดของผลึกนาโนซิลิกอนมีค่าประมาณ 50 nm



รูปที่ 3.23 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เมื่อความหนาแน่นของผลึกนาโน (ก) 0.03g (ข) 0.06g และ (ค) 0.10g อบความร้อน 50°C 20 นาที

3.4.3 ความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนมีผลต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์

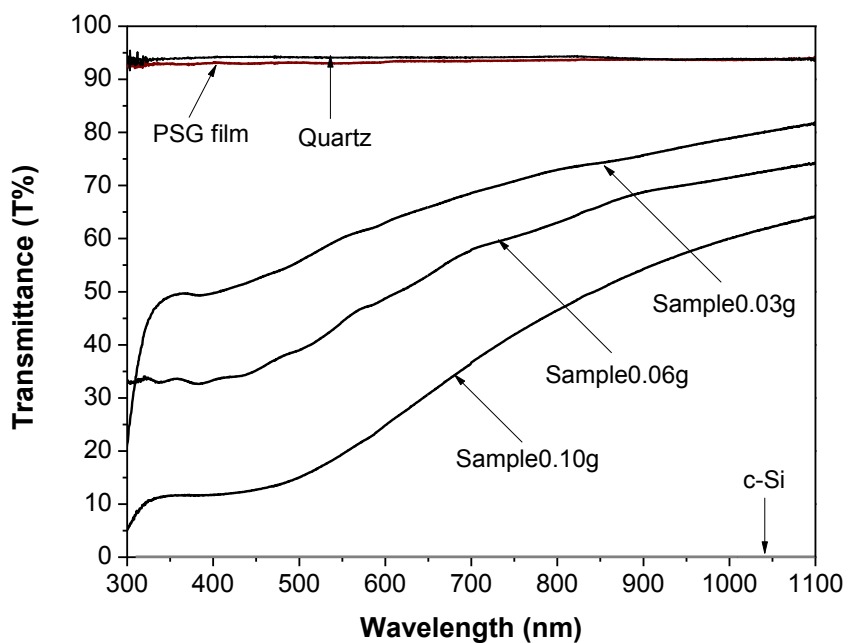
ในการศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เพื่อวัดค่าสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านแสง (Transmittance : T) และสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง (Reflectance : R) ที่ความยาวคลื่น 200 nm ถึง 1100 nm โดยมีความละเอียดในการสแกนเป็น 1 nm ด้วยเครื่องยูวีวิสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS Spectrophotometer) รุ่น SPECORD 250-222P133 บริษัท AJUK พร้อมกับการใช้ Integrating Sphere แบบ Specular included mode เพื่อทดสอบหาปริมาณร้อยละของการทะลุผ่านแสง (%T) และการสะท้อนแสง (%R) ของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่เกิดขึ้นบนแผ่นฐานควอตซ์ผิวเรียบซึ่งมีลักษณะใส โดยเทียบกับแผ่นฐานอ้างอิงหรือควอตซ์เพื่อนำไปสู่การคำนวณหาค่าช่องว่างพลังงานทางแสง ในส่วนของการวัดความหนาของฟิล์มบางนี้ได้จากเครื่อง optical profiler สรุปผลการวัดพารามิเตอร์ต่างๆ ดังในตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 พารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการวัดสมบัติทางแสงของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์บนแผ่นฐานควอตซ์ผิวเรียบ

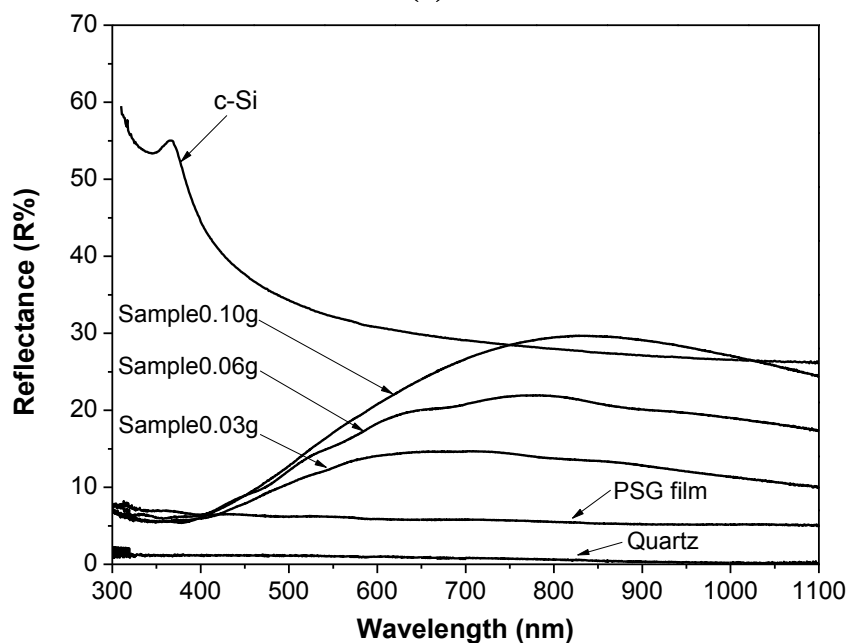
Film for Si-nc embedded in SiO ₂ matrix	Si-nc powder (g)	Thickness (μ m)	T _{avg.} (%) Visible range	R _{avg.} (%) Visible range	E _g (eV)
Sample0.03g	0.03	0.915	60.3	11.8	1.30
Sample0.06g	0.06	1.348	45.8	15.2	1.40
Sample0.10g	0.10	1.553	20.47	15.97	1.28
PSG film	-	0.283	93.17	6.12	3.45
c-Si	-	300	-	26.05	1.10

ลักษณะสเปกตรัมการทะลุผ่านแสง และสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 200 nm ถึง 1100 nm โดยผลการวัดสามารถแสดงความสัมพันธ์ในฟังก์ชันของความยาวคลื่นในกราฟรูปที่ 3.24 นั้น คือ ฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG โดยเทียบกับแผ่นฐานควอตซ์อ้างอิง และเพิ่มความหนาแน่นผลึกนาโนซิลิคอนจาก 0.03 g ถึง 0.10 g ภายใต้อุณหภูมิอบความร้อน 50°C นาน 20 นาที ในรูปที่ 3.24 (ก) แสดงแนวโน้มการทะลุผ่านแสงเพิ่มขึ้นในช่วงความยาวคลื่นยาว โดยฟิล์มที่มีความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนน้อยแสดงการทะลุผ่านแสงสูง เนื่องจากความหนาของฟิล์มลดลง (Thiyagu, S. et al., 2012) ขณะที่สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงของฟิล์ม

ผลึกนาโนซิลิคอนลดลงตามความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนและสังเกตได้ชัดว่าการสะท้อนแสงจะลดลงอย่างมากในช่วงความยาวคลื่นน้อยกว่า 500 nm แสดงดังรูปที่ 3.24 (ข)



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.24 สเปกตรัมการ (ก) ทะลุแสง (ข) สะท้อนแสง บนแผ่นฐานควอตซ์เทียบกับฟิล์มบาง PSG และฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่ความหนาแน่นตั้งแต่ 0.03g ถึง 0.10g ภายใต้ อุณหภูมิอบความร้อน 50°C นาน 20 นาที

จากผลการวัดปริมาณแสงของการทะลุผ่านแสงและการสะท้อนแสงสามารถคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient : α (cm⁻¹)) ที่ความยาวคลื่นต่างๆได้ตามรูปที่ 3.25 โดยคำนวณจากสมการที่ (3.9) (Globus, T. et al., 1997) สามารถอธิบายการตกกระทบของพลังงานโฟตอนตามสมการที่ (3.10) เนื่องจากการดูดกลืนแสงแถบพลังงานแบบไม่ตรงและเรียกสมการที่ (3.10) ว่าสมการ Tauc's plot (Pankove, J. I.,1971) ซึ่งใช้สำหรับคำนวณหาช่องว่างพลังงานแสงของสารกึ่งตัวนำ (optical bandgap : E_g^{opt})

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \left(\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right) \quad (3.9)$$

โดยที่ t คือ ความหนาของฟิล์ม (cm)

T คือ ร้อยละของการทะลุผ่านของแสง (%T)

R คือ ร้อยละของการสะท้อนของแสง (%R)

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g^{opt})^n \quad (3.10)$$

โดยที่ $h\nu$ คือ พลังงานโฟตอน (eV)

C คือ ค่าคงที่ของสารกึ่งตัวนำ ในกรณีนี้มีค่าเท่ากับ 1

n คือ 1/2, 2, 3/2 และ 3 เมื่อฟิล์มมีคุณสมบัติเป็น allowed direct, allowed indirect, forbidden direct และ forbidden indirect ตามลำดับ

กรณีของผลึกเดี่ยวซิลิคอนและซิลิคอนไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดแถบพลังงานแบบไม่ตรงสามารถคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงได้จากสมการที่ (3.11)

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = C(h\nu - E_g^{opt}) \quad (3.11)$$

การหาค่าการดูดกลืนแสงที่ระดับพลังงานต่างๆ

การคำนวณสเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorption : A) ตามสมการที่ (3.12) นั้นสามารถอธิบายผลการตกกระทบแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีผลต่อฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG

$$A = 1 - R - T \quad (3.12)$$

การหาค่าคงที่ทางแสงของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิกเกตออกไซด์

การออกแบบสิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์นั้นจะต้องคำนึงถึงปริมาณทางฟิสิกส์ที่สำคัญ คือ ค่าคงที่ทางแสง ซึ่งได้แก่ ดัชนีหักเหแสง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สัมประสิทธิ์การสูญหาย เป็นต้น ในส่วนนี้จะกล่าวถึงวิธีการคำนวณค่าคงที่ทางแสงของสารกึ่งตัวนำ โดยเริ่มจากการวัดสเปกตรัมสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านแสงและสัมประสิทธิ์การสะท้อนผ่านแสง แล้วนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาค่าคงที่ทางแสง

โดยทั่วไป ดัชนีหักเหแสงเชิงซ้อน (complex refractive index) ของวัสดุมีค่าดังนี้

$$N = n - ik \quad (3.13)$$

โดยที่ n คือ ดัชนีหักเหแสง และ k คือ สัมประสิทธิ์การสูญหาย (extinction coefficient)

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเชิงซ้อน (complex relative dielectric constant: ϵ) มีค่าดังนี้

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad (3.14)$$

โดยที่ ϵ_1, ϵ_2 คือ พจน์จริงและพจน์จินตภาพของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ ตามลำดับ

จากสมการที่ (3.13) และ (3.14) จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3.15)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (3.16)$$

และค่าเหล่านี้มีความสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ดังนี้

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = \frac{2\pi}{n\lambda} \epsilon_2 \quad (3.17)$$

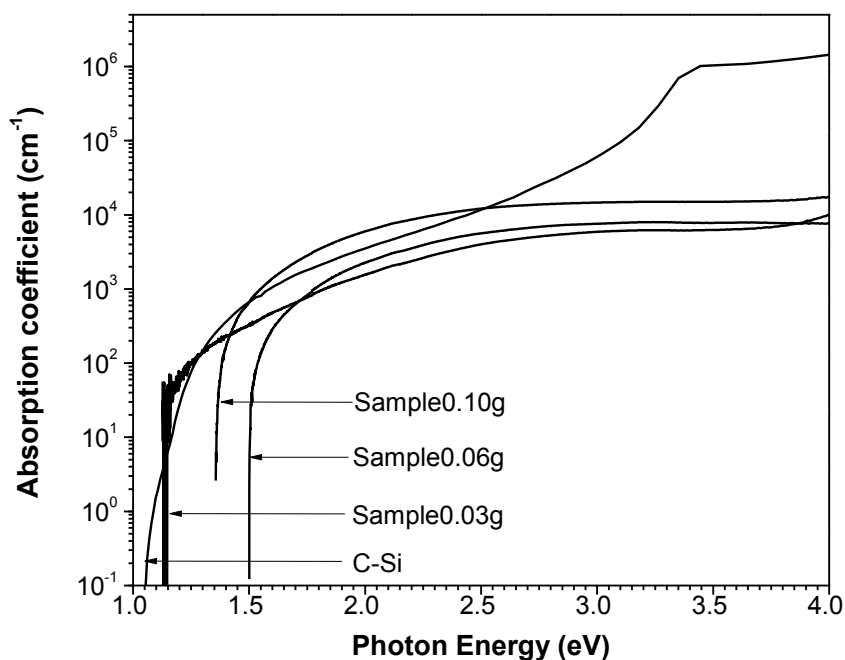
สัมประสิทธิ์การสูญหายมีค่าดังนี้

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (3.18)$$

ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงที่วัดได้ในการทดลองนี้มีความสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงของเฟรเนล r ดังนี้

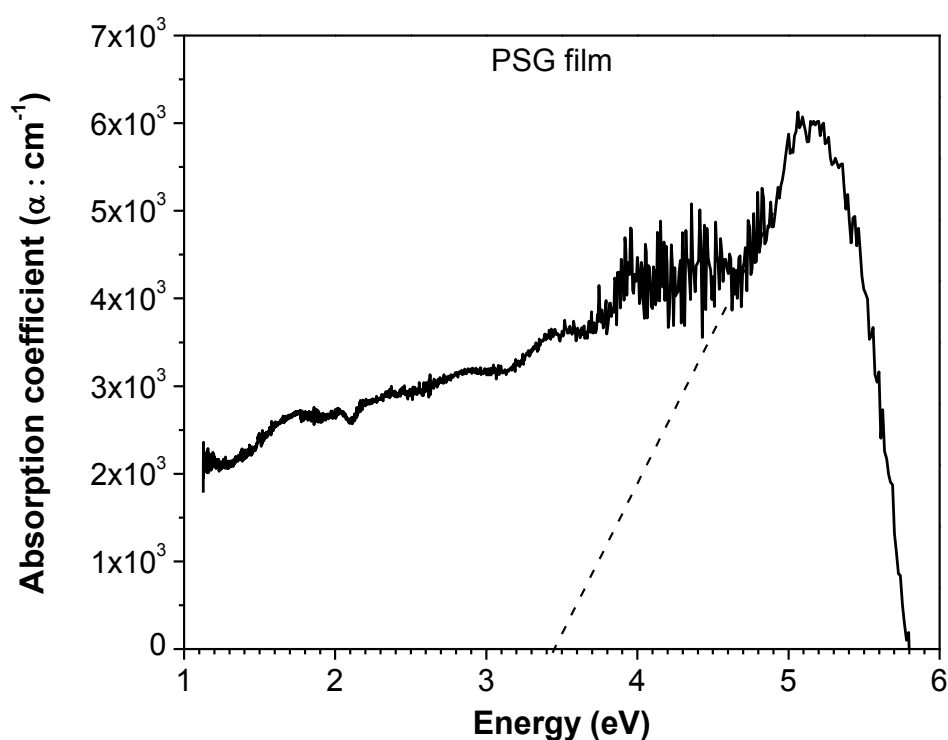
$$R = |r|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3.19)$$

จากสมการที่ (3.11) แสดงสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำชนิดแถบพลังงานแบบไม่ตรงที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น เราสามารถประมาณค่าช่องว่างพลังงานของฟิล์มบาง PSG ได้ โดยการเขียนกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^{1/2}$ และ hv ดังรูปที่ 3.26 ข้อมูลของเส้นกราฟจะอยู่บนเส้นตรง และเมื่อเรลากต่อเส้นตรงให้ไปตัดกับแกนนอน ค่าช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำ ก็คือค่าพลังงานโฟตอนที่เส้นตรงไปตัดกับแกนนอน



รูปที่ 3.25 เปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงระหว่างผลึกเดี่ยวซิลิคอนกับฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่ความหนาแน่นต่างๆ ภายใต้การอบความร้อนอุณหภูมิ 50°C นาน 20 นาที

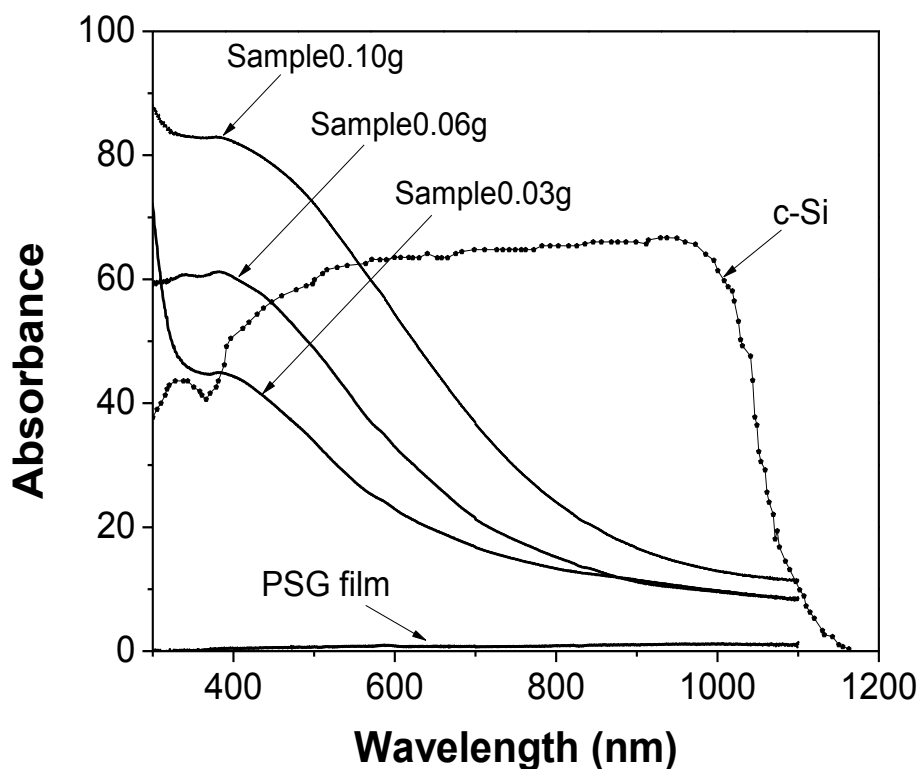
รูปที่ 3.25 แสดงการดูดกลืนแสงจะเริ่มเกิดขึ้นใกล้กับช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำ (Pankove, J. L., 1971) ในที่นี้เป็นผลึกเดี่ยวซิลิคอนมีช่องว่างพลังงานคงที่เท่ากับ 1.1 eV และสามารถดูดกลืนแสงได้สูงสุดที่ระดับพลังงานระหว่าง 2.5 eV ถึง 1.1 eV อย่างไรก็ตามการเพิ่มความหนาแน่นของผลึกนาโนนี้ได้ส่งผลกระทบต่อารดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เป็นอย่างมาก คือ ผลึกนาโนซิลิคอนสามารถดูดกลืนแสงมากขึ้น และดูดกลืนแสงได้ดีเมื่อเข้าใกล้ขอบพลังงานโฟตอนของผลึกเดี่ยวซิลิคอนจาก 1.1 eV ถึง 1.4 eV ในรูปที่ 3.26 แสดงการประมาณค่าช่องว่างพลังงานของฟิล์มบาง PSG ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลให้ค่าสูง 3.45 eV ถึงแม้ว่าจะน้อยกว่าฟิล์มบาง SiO₂ มาตรฐานที่ผลิตได้ทั่วไป โดยมีช่องว่างพลังงานแสงเท่ากับ 9 eV



รูปที่ 3.26 การประมาณค่าช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดแถบพลังงานแบบไม่ตรงของฟิล์มบาง PSG

รูปที่ 3.27 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG จะมีค่าสูงช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 300 nm ถึง 500 nm ขณะที่ฟิล์มบาง PSG นั้นแถบจะไม่มี การดูดกลืนแสงเกิดขึ้นเลย แต่ฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่มีความหนาแน่นสูงสามารถดูดกลืนแสงได้ดีกว่าผลึกนาโนฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เนื่องจากความหนาแน่นต่ำ และสังเกตได้ชัดว่าให้การดูดกลืนแสงสูงสุดย่านความยาวคลื่นต่ำกว่า 500 nm ลักษณะเช่นนี้คล้ายกับผลึกเดี่ยว

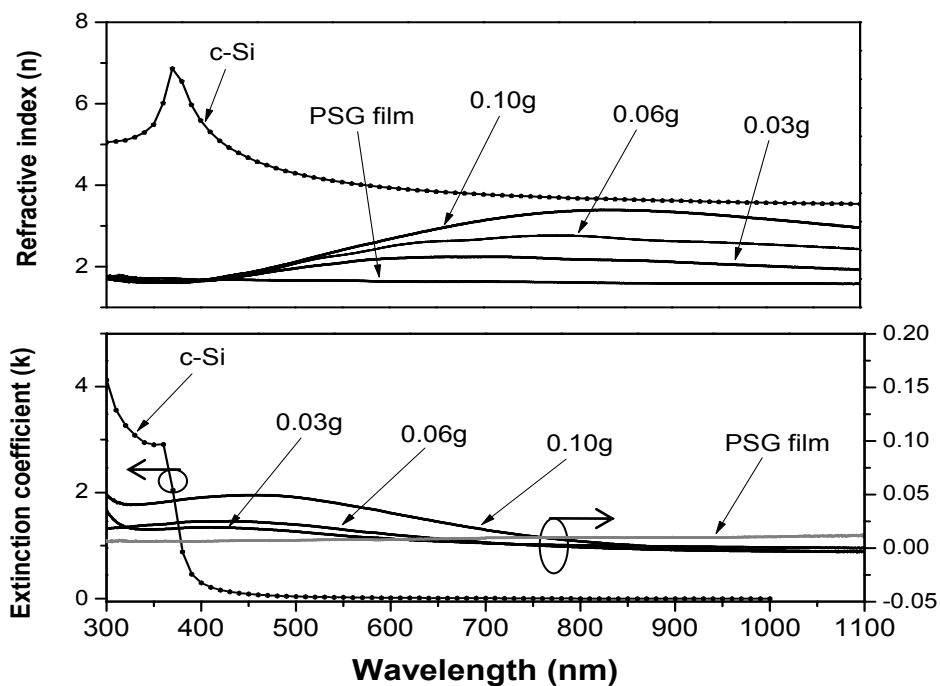
ซิลิคอน เมื่อผ่านการอบความร้อนฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG กลับมีแนวโน้มดูดกลืนแสงได้ลดลงอย่างช้าๆ ซึ่งเป็นผลจากการออกซิไดซ์ของผลึกนาโนซิลิคอน (Li, W. et al., 2003) หรือเกรนผลึกมีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร จนกระทั่งเกิดระดับพลังงานควอนไตซ์ทำให้อุดกลืนพลังงานโฟตอนได้สูงยิ่งขึ้น



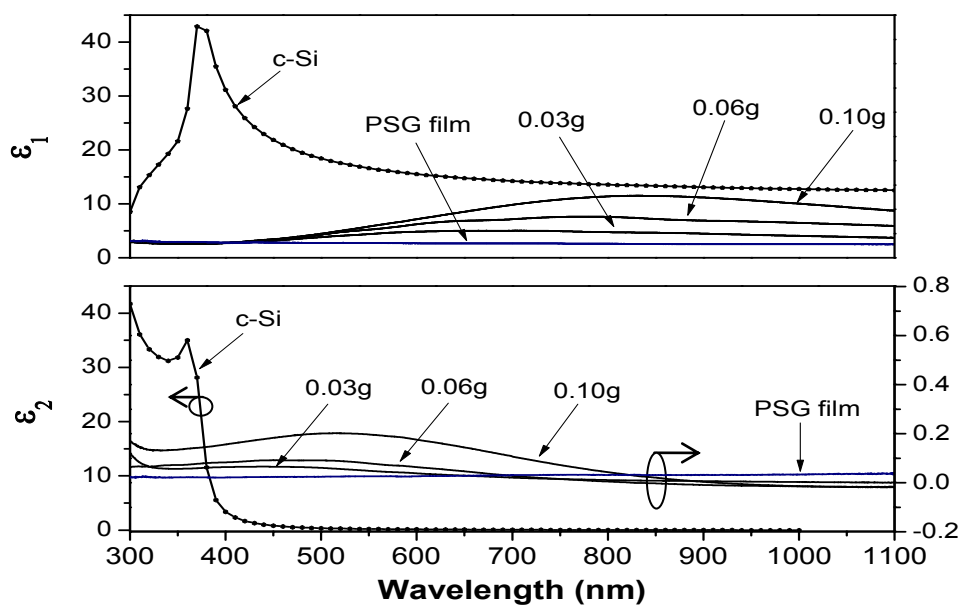
รูปที่ 3.27 เปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงระหว่างฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG กับผลึกเดี่ยวซิลิคอนที่มีความยาวคลื่นต่างๆ

รูปที่ 3.28 แสดงผลการคำนวณสเปกตรัมค่าคงที่ทางแสงต่างๆ ของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่ความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนต่างกัน คือ 0.03g 0.06g และ 0.10g ในงานวิจัยนี้ได้แสดงกรณีของฟิล์มบาง PSG และกรณีของผลึกเดี่ยวซิลิคอนไว้ด้วยเพื่อใช้สำหรับอ้างอิงดังแสดงในรูปที่ 3.28 (ก) พบว่าสเปกตรัมดัชนีหักเหแสงของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและเกือบจะใกล้เคียงกับผลึกเดี่ยวซิลิคอนที่ระดับพลังงานต่ำ ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การสูญหายของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับผลึกเดี่ยวซิลิคอน นอกจากนี้ยังสังเกตว่าสัมประสิทธิ์การสูญหายของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG กลับมี

ค่าสูงที่ความยาวคลื่นตามองเห็นสาเหตุเกิดจากการกระเจิงแสงของผลึกนาโนซิลิคอนในช่วงความยาวคลื่นตามองเห็นและอัลตราไวโอเล็ต



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.28 สเปกตรัมค่าคงที่ทางแสงของผลึกเดี่ยวซิลิคอนเทียบกับฟิล์มบาง PSG และฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่ความหนาแน่นต่างกัน(ก) ดัชนีหักเหแสงและสัมประสิทธิ์การสูญหาย (ข) ค่าไดอิเล็กทริกพจน์จริง และพจน์จินตภาพ

รูปที่ 3.28 (ข) ในรูปนี้พบว่าสเปกตรัมค่าคงที่ไดอิเล็กทริกพจน์จินตภาพนั้นเกี่ยวข้องกับสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงทำให้กราฟมีลักษณะเป็นภูเขา และพบว่าระดับพลังงานโฟตอนที่น้อยกว่า 1.1 eV ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกพจน์จินตภาพของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มีค่ามากกว่าของผลึกเดี่ยวซิลิคอน ทั้งนี้เนื่องจากผลึกซิลิคอนมีช่องว่างพลังงานทางแสงแบบไม่ตรง ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงจึงมีค่าน้อยเมื่อในช่วงพลังงานโฟตอนที่น้อยกว่า 1.1 eV

เมื่อพลังงานโฟตอนมีค่ามากขึ้น จะสังเกตเห็นว่าสเปกตรัมค่าคงที่ไดอิเล็กทริกพจน์จินตภาพของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มียอดสเปกตรัมอยู่ที่ระดับพลังงานประมาณ 3.0 eV ถึง 3.5 eV และใกล้เคียงกับยอดสเปกตรัมผลึกเดี่ยวซิลิคอน

โดยทั่วไปแล้วผลึกเดี่ยวซิลิคอนยอดสเปกตรัมค่าคงที่ไดอิเล็กทริกพจน์จินตภาพนั้นเกิดจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนแบบตรง (direct transition) ดังนั้นลักษณะยอดสเปกตรัมค่าคงที่ไดอิเล็กทริกพจน์จินตภาพของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เกิดขึ้นในระดับพลังงานใกล้เคียงกันนี้ อาจคาดคะเนได้ว่าในวัสดุนาโนซิลิคอนมีการรักษาความเป็นระเบียบของอะตอมในช่วงระดับพลังงานต่ำๆ เนื่องจากมีการเรียงตัวของอะตอมไม่เป็นระเบียบในช่วงระดับพลังงานสูง (คูตี เครื่องาม., 2542)

3.5 สรุป

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของซิลิคอนไดออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล ได้จากสารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับซิลิคอนไดออกไซด์โดยเตรียมจากสารประกอบเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตกับเอทานอล พร้อมกับปรับปรุงคุณภาพของเจลให้มีความเหมาะสมทางโครงสร้างผิว เพื่อให้ฟิล์มมีรอยแตกหลังผ่านการอบความร้อนน้อยที่สุด และได้ผลิตฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตด้วยเทคนิคการเคลือบผิวแบบหมุนเหวี่ยงจากสารละลายเจลงบนพื้นตั้งต้นที่มีตัวแปรควบคุมต่างๆ เช่น ระยะเวลาบ่มเจล อุณหภูมิอบความร้อน และการเจือสาร เป็นต้น

ต่อมาศึกษาคุณภาพของผงนาโนซิลิคอนที่ผลิตขึ้นเองด้วยวิธีการบด (grinding technique) และผงนาโนซิลิคอนจากบริษัท American elements คุณภาพของผงนาโนซิลิคอนทดสอบจากเทคนิคไมโครรามานสเปกโตรสโคปี พบว่ายอดแหลมของสเปกตรัมรามานเลื่อนลดลงจากตำแหน่ง 521 cm^{-1} เป็น 511 cm^{-1} ซึ่งบ่งบอกถึงลักษณะโครงสร้างของผลึกนาโน และผลจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านสามารถยืนยันได้ว่าขนาดของผงนาโนซิลิคอนบดมีค่าประมาณ 250 nm ลักษณะรูปทรงเหลี่ยม ไม่สม่ำเสมอกัน นอกจากนี้ยังได้พบอะตอมของธาตุโบรอนในผงนาโนซิลิคอนบดด้วยเทคนิคการวัดฟโตมิสชันสเปกโตรสโคปี ที่ระดับพลังงาน 187 eV มีการเกาะเกี่ยวอะตอมของพันธะ B-B และ B-Si และยังพบว่าอุณหภูมิอบความร้อนสูงเกิน 400°C ส่งผลให้ซิลิคอนเกิดออกซิไดซ์ที่ผิว สังเกตว่าไม่พบยอดสเปกตรัม PES ที่แสดงอะตอมของพันธะ Si-O แต่พบ

อะตอมของพันธะ Si-Si ที่ระดับพลังงาน 99 eV (Si2p) และระดับพลังงาน 103 eV (Si1s) บ่งบอกว่า มีลักษณะของผลึกซิลิคอนเกิดขึ้น ขณะที่พวงนาโนซิลิคอนของบริษัทเป็นรูปทรงกลม สม่ำเสมอ และมีขนาดประมาณ 50 nm ถึง 100 nm จึงเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์ทางด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์ได้

อีกทั้งได้ศึกษาการเติมสารเจือจางกรดฟอสฟอริกลงในสารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ เพื่อต้องการอะตอมของธาตุฟอสฟอรัสฝังในสารละลายเจลด โดยส่งผลให้ฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และสามารถนำไฟฟ้าได้สูงขึ้น นอกจากนี้ได้เพิ่มความหนาแน่นของพวงนาโนซิลิคอนตั้งแต่ 0.03g ถึง 0.10g ขณะที่ความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจาก 0.95 μm ถึง 1.36 μm เมื่อใช้อุณหภูมิอบความร้อน 50°C นาน 20 นาที ภายใต้บรรยากาศปกติ ปริมาณความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนนี้มีผลต่อสมบัติทางแสง ทางไฟฟ้า และทางโครงสร้างของฟิล์มบาง nc-Si dots ผลที่ได้จากการทดสอบวัดสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านแสง (%T) และสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง (%R) ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ในย่านความยาวคลื่นแสงตั้งแต่ย่านแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านแสงมองเห็น พบว่าฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่มีความหนาแน่นของพวงนาโนซิลิคอนสูงขึ้นนั้น ฟิล์มมีสีเข้มขึ้น ให้ค่าสเปกตรัมการทะลุผ่านแสงลดลง และมีสเปกตรัมการสะท้อนแสงกลับที่ผิวเพิ่มขึ้น เมื่อนำข้อมูลของ T% และ R% ไปคำนวณค่าเพื่อประมาณค่าช่องว่างพลังงานทางแสงด้วยความสัมพันธ์ของการพล็อตกราฟแบบทังค์ (Tauc's plot) พบว่าให้ค่าช่องว่างพลังงานทางแสงของฟิล์มบางเพิ่มขึ้นจาก 1.1 eV และมากที่สุดเท่ากับ 1.4 eV เมื่อความหนาแน่นเปลี่ยนแปลงจาก 0.03g เป็น 0.10g สำหรับสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG นี้ให้ค่าความนำไฟฟ้าสูงกว่าฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ ประมาณ 5.64 เท่า เนื่องจากฟิล์มมีรอยร้าวลดลงจากเดิม 10 μm เป็น 2 μm และผลทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม พบว่าโครงสร้างทางพื้นผิวของฟิล์มเกิดรูพรุนขนาดประมาณ 50 nm ถึง 70 nm รูพรุนนี้พบในเฟส PSG เท่านั้น โดยไม่ส่งผลต่อความนำไฟฟ้าของฟิล์ม

บทที่ 4

สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอกทในเฟสของ ฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ และการสร้างรอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน

4.1 บทนำ

เทคนิคการผลิตฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอกทในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขการอบความร้อนอุณหภูมิต่ำด้วยวิธีการเคลือบผิวแบบหมุนเหวี่ยงที่กล่าวในบทที่ 3 นั้นได้นำมาศึกษาหาแนวทางเพื่อสำหรับใช้เป็นหน้าต่างรับแสงต้นทูนต่ำให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ ในบทที่ 4 นี้จะกล่าวถึงสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มที่มีความสัมพันธ์กับซิลิคอนด้วยเทคนิค Spin on doping (SOD) ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้สารละลายเจลเป็นสารตั้งต้นเพื่อก่อรูปแบบเป็นฟิล์มบางของแข็งฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ (PSG) บนแผ่นซิลิคอน

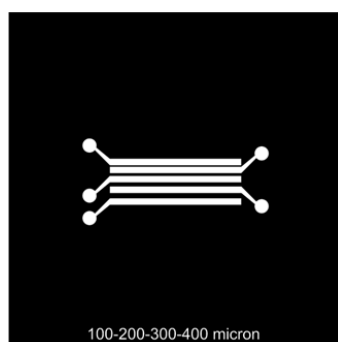
4.2 ความต้านทานไฟฟ้าที่รอยสัมผัสของชั้นฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอกทในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์

การสูญเสียทางไฟฟ้าที่รอยสัมผัสระหว่างฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG กับขั้วโลหะไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์เป็นส่วนสำคัญต้องคำนึงถึงเนื่องจากจะส่งผลให้ความต้านทานอนุกรม (series resistance : R_s) ในเซลล์แสงอาทิตย์นั้นมีค่าสูงขึ้นทำให้แรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร (V_{oc}) มีค่าลดลง ดังนั้นค่าความต้านทานไฟฟ้าที่รอยสัมผัส (contact resistance : R_c) ทั้งด้านบนและด้านหลังควรให้ค่าน้อยกว่าความต้านทานไฟฟ้าที่เนื้อวัสดุ (bulk resistance : R_b) ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าที่รอยสัมผัสระหว่างชั้นฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ใญ่ 0.03g กับขั้วไฟฟ้าโลหะผสมอลูมิเนียม-เงิน ด้วยวิธี transfer length method (TLM) แสดงได้จากสมการเส้นตรงของผลรวมของความต้านทานไฟฟ้า (total resistance : R_T) ระหว่างขั้วไฟฟ้า 2 แถบ ดังความสัมพันธ์ในสมการที่ (4.1)

$$R_T = \frac{\rho_s d_i}{z} + 2R_c \quad (4.1)$$

โดยที่ ρ_s คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าแผ่น (sheet resistance : Ω/\square)

ลักษณะโครงสร้างของขั้วโลหะไฟฟ้ามีระยะห่างของแถบเท่ากับ d_s ในการศึกษานี้ได้สร้างแถบขั้วไฟฟ้าผสมอลูมิเนียม-เงิน จำนวน 5 แถบขนานกันด้วยวิธีพิมพ์ลาย (screen) เพื่อให้ได้ลวดลายมีระยะห่างเท่ากับ 300 400 และ 700 μm ตามลำดับ ความยาวของแถบเงินยาว (Z) 1 cm ความกว้าง (W) เท่ากับ 0.5 mm เพื่อให้ได้ลักษณะของรอยสัมผัสโอห์มิกนั้นได้ขึ้นงานไปอบที่อุณหภูมิต่างๆ 70°C เป็นเวลานาน 60 นาที ลักษณะหน้าฉากช่องเปิดและโครงสร้างของแถบขั้วโลหะเพื่อใช้สำหรับการหาค่าความต้านทานที่รอยสัมผัส แสดงดังรูปที่ 4.1



(ก)

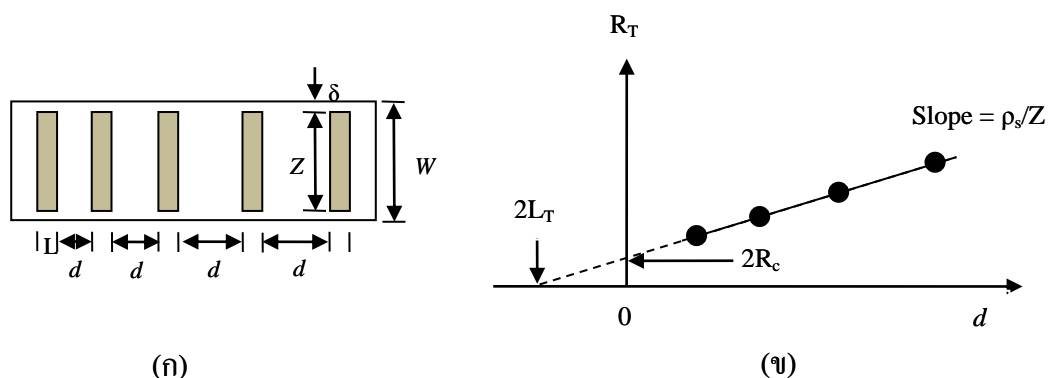


(ข)

รูปที่ 4.1 เส้นลายแถบโลหะสำหรับการวัดค่าความต้านไฟฟ้าที่รอยสัมผัสด้วยวิธี TLM

(ก) แบบเส้นลายแถบโลหะ และ (ข) เส้นลายแถบโลหะบนผิวฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG

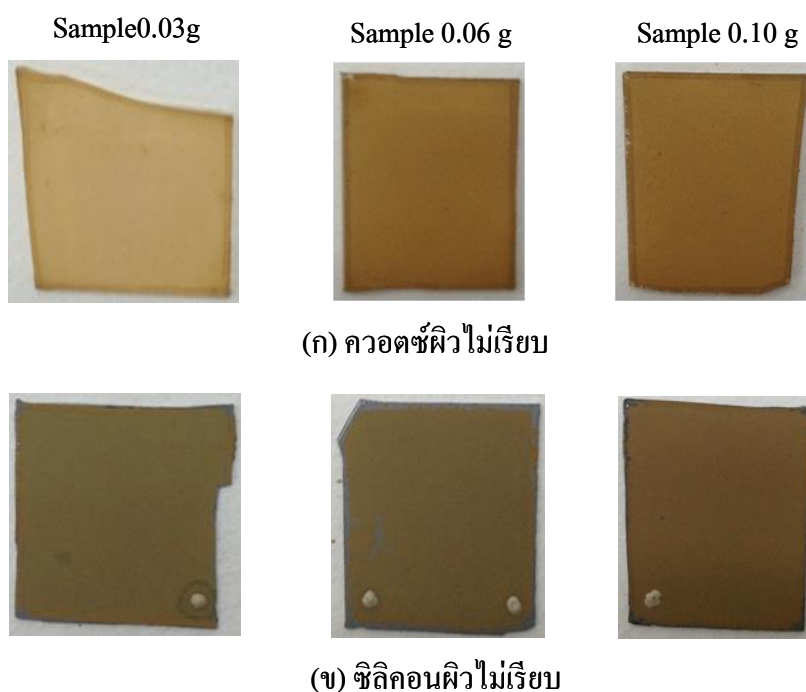
จากสมการที่ (4.1) เมื่อนำมาแสดงลักษณะการวัดได้ในรูปที่ 4.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างผลรวมของความต้านทานไฟฟ้า และระยะห่างของแถบโลหะ จุดตัดแกน y มีค่าเท่ากับ $2R_c$ จากหลักการนี้เราสามารถประมาณค่าความต้านทานไฟฟ้าที่รอยสัมผัสด้วยวิธี TLM นี้ได้ และผลการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าที่รอยสัมผัสของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ตัวอย่าง 0.03g ให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่รอยสัมผัสน้อยกว่าค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มอยู่ประมาณ 5.64 เท่า และประมาณหาค่าความต้านทานไฟฟ้าที่รอยสัมผัสเท่ากับ $5.02 \times 10^5 \Omega/\square$ เมื่อความต้านทานไฟฟ้าแผ่นของฟิล์มมีค่าประมาณ $3.93 \times 10^8 \Omega/\square$ จากผลดังกล่าวแสดงถึงรอยต่อสัมผัสระหว่างโลหะผสมอลูมิเนียม-เงิน กับฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG นั้นให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำสามารถใช้เป็นขั้วไฟฟ้าโลหะได้



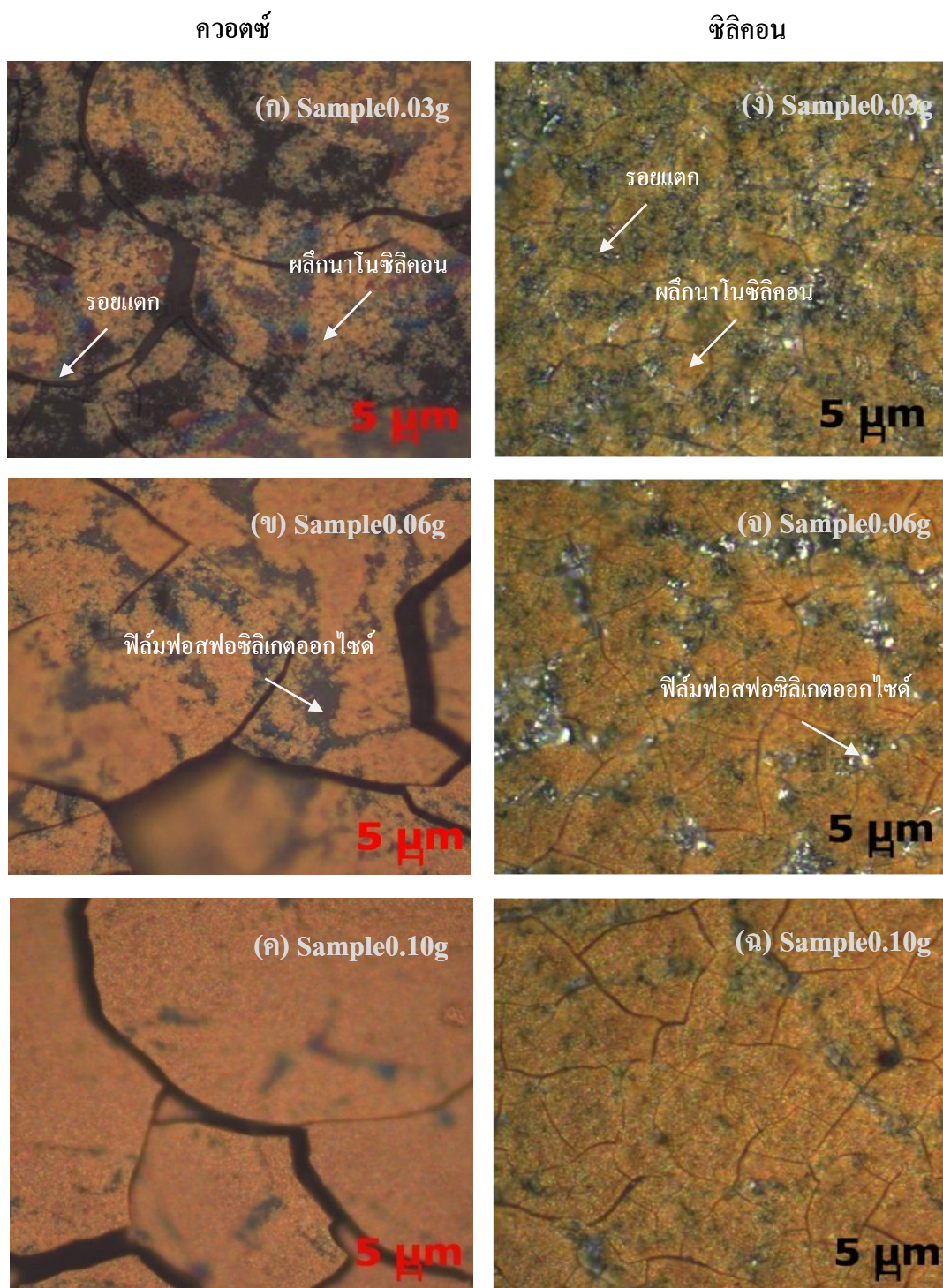
รูปที่ 4.2 (ก) แผนภาพการทดสอบวัดด้วยเทคนิค TLM และ (ข) การพล็อตกราฟความต้านทานไฟฟ้ารวม เทียบกับระยะห่างของขั้วโลหะ

4.3 โครงสร้างฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์

ในการศึกษานี้ได้ทำการเคลือบฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนแผ่นฐานต่างชนิดกัน โดยที่ทั้งสองชนิดนี้มีลักษณะผิวไม่เรียบ เพื่อให้ฟิล์มยึดเกาะกับแผ่นฐานดีขึ้น



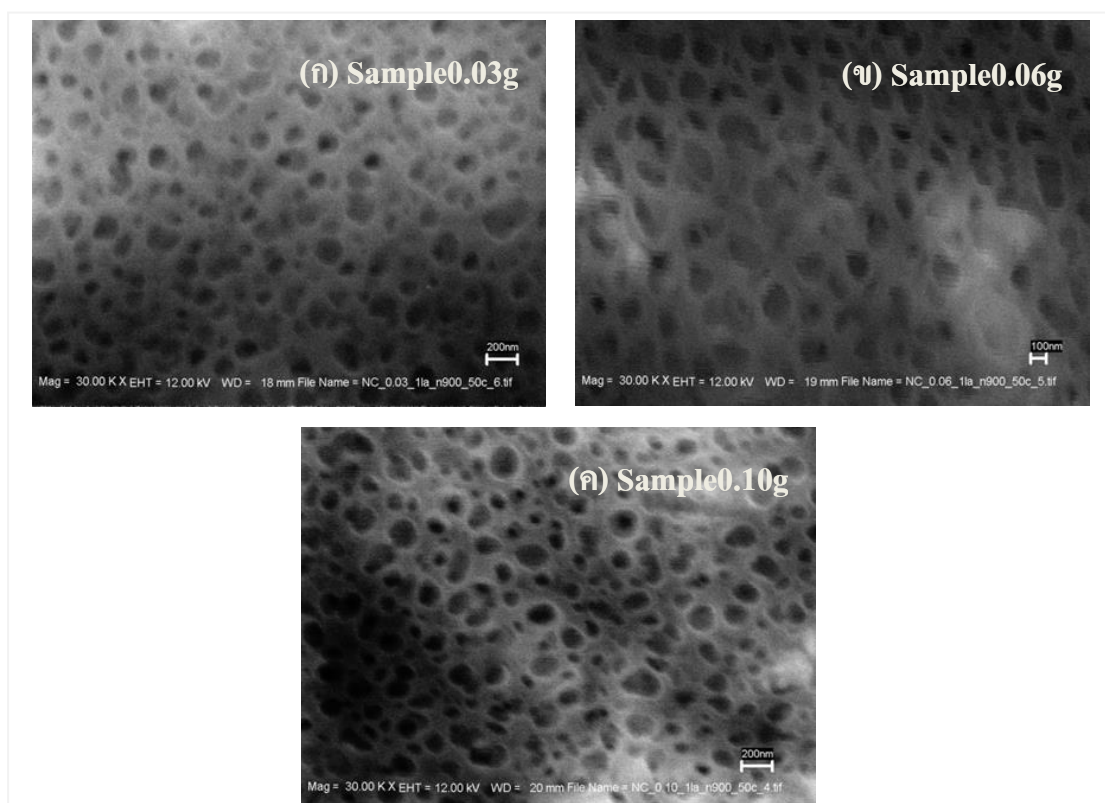
รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนแผ่นฐานรองลักษณะผิวไม่เรียบ แฉวบน (ก) ควอตซ์ และแฉวล่าง (ข) ซิลิคอน



รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนแผ่นฐานผิวไม่เรียบ โดยที่ทางซ้ายมือ คือ ควอตซ์ และทางขวามือ คือ ซิลิคอน

ภาพถ่ายของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่มีความหนาแน่นต่างกัน หลังผ่านการอบความร้อนด้วยอุณหภูมิ 50°C นาน 20 นาที แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าฟิล์มบนแผ่นฐานทั้งสองนี้มีการกระจายตัวของผลึกนาโนอย่างสม่ำเสมอทั่วแผ่นฐาน มีการยึดเกาะที่ดี ไม่หลุดออกง่าย ซึ่งถือว่าให้ผลเป็นที่น่าพอใจอย่างยิ่ง หลังจากที่เพิ่มปริมาณความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนแล้วนั้น สังเกตได้ว่าฟิล์มมีสีแตกต่างกันและเข้มขึ้นมาก ซึ่งสอดคล้องกับความหนาแน่นของผลึกที่สูงขึ้น ลักษณะเช่นนี้แสดงถึงความหนาของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เพิ่มขึ้นด้วย

จากภาพถ่ายโครงสร้างระดับจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์ อัตรากาการขยาย 20 เท่า แสดงในรูปที่ 4.4 เราพบว่ารอยแตกที่ผิวของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนแผ่นฐานซิลิคอนนั้นเล็กกว่าฟิล์มบนแผ่นฐานควอตซ์และมีค่าประมาณ 2 μm ขนาดเล็กลง สังเกตได้ชัดว่าฟิล์มบนแผ่นฐานซิลิคอนผิวไม่เรียบนี้มีพื้นที่บางส่วนเกิดเป็นจุดสีขาวๆ ลักษณะสะท้อนแสง ซึ่งคือฟิล์มบาง PSG และจะพบได้ในฟิล์มที่มีความหนาแน่นผลึกนาโนซิลิคอนเท่ากับ 0.03 g กับ 0.06 g ขณะที่เงื่อนไขความหนาแน่น 0.10 g พบเพียงเล็กน้อย แสดงว่าความหนาแน่นของผลึกยิ่งสูง โอกาสที่ทำให้ผลึกนาโนซิลิคอนจะปกคลุมทั่วผิวแผ่นฐานรองมากยิ่งขึ้น



รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายโครงสร้างผิวหน้าจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนแผ่นฐานซิลิคอนผิวไม่เรียบ

ผลที่ได้จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงในรูปที่ 4.5 ลักษณะโครงสร้างระดับจุลภาค อัตราการขยาย 30000 เท่า พบว่าโครงสร้างทางผิวของฟิล์มบางนาโน nc-Si dots ในเฟส PSG บนแผ่นฐานซิลิคอนด้านไม่เรียบ และผ่านการอบความร้อนด้วยอุณหภูมิ 50°C พบว่าฟิล์มตัวอย่างที่มีความหนาแน่น 0.03g รุพุนจะมีขนาดประมาณ 50 nm ถึง 70 nm และคล้ายกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ณะที่ความหนาแน่น 0.06g และ 0.10g มีรูพุนขนาดใหญ่ขึ้นประมาณ 100 nm ถึง 130 nm และลักษณะเช่นนี้ไม่พบในรูปที่ 3.23 เนื่องจากใช้แผ่นฐานต่างชนิดกันทำให้โครงสร้างทางผิวของฟิล์มต่างกัน อย่างไรก็ตามรูพุนนี้สามารถพบได้ในเฟสของ PSG (Fardad, M. A., 2000) การเกิดรูพุนนี้มาจากตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไฮโดรคลอริก และกรดฟอสฟอริก ซึ่งทำหน้าที่เร่งให้ม้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสเร็วยิ่งขึ้น โดยคาดว่ารูพุนนี้ไม่น่าจะส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มากเท่ากับการเกิดรอยร้าวที่ผิวของฟิล์ม และถ้าหากมีการปรับปรุงปัญหารอยแตกร้าวของฟิล์มได้ย่อมทำให้ฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG นี้มีค่านำไฟฟ้าสูงขึ้นได้

4.4 การออกแบบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์

หลังจากศึกษาสมบัติไฟฟ้า ทางแสง และทางโครงสร้างของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG แล้ว เราพบว่าฟิล์มให้สมบัติทางแสงที่ดี และมีค่ากระแสโฟโตสูงซึ่งมีความเป็นไปได้ในการผลิตเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบบนพื้นฐานการผลิตต้นทุนต่ำจากเทคนิคเคลือบหมุนเหวี่ยงด้วยวิธีโซล-เจล ในหัวข้อนี้ได้กล่าวถึงการสร้างรอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอนด้วยเทคนิค Spin on doped (SOD) ซึ่งเป็นเทคนิคการแพร่สารเจือด้วยความร้อนจากแหล่งฟิล์มของแข็งของ PSG โดยมีสารละลาย TEOS และ H_3PO_4 เป็นสารตั้งต้น เมื่อได้โครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอนของเซลล์แสงอาทิตย์แล้ว จะได้กล่าวถึงปัจจัยหรือพารามิเตอร์ต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับคุณภาพของเซลล์ที่ดี

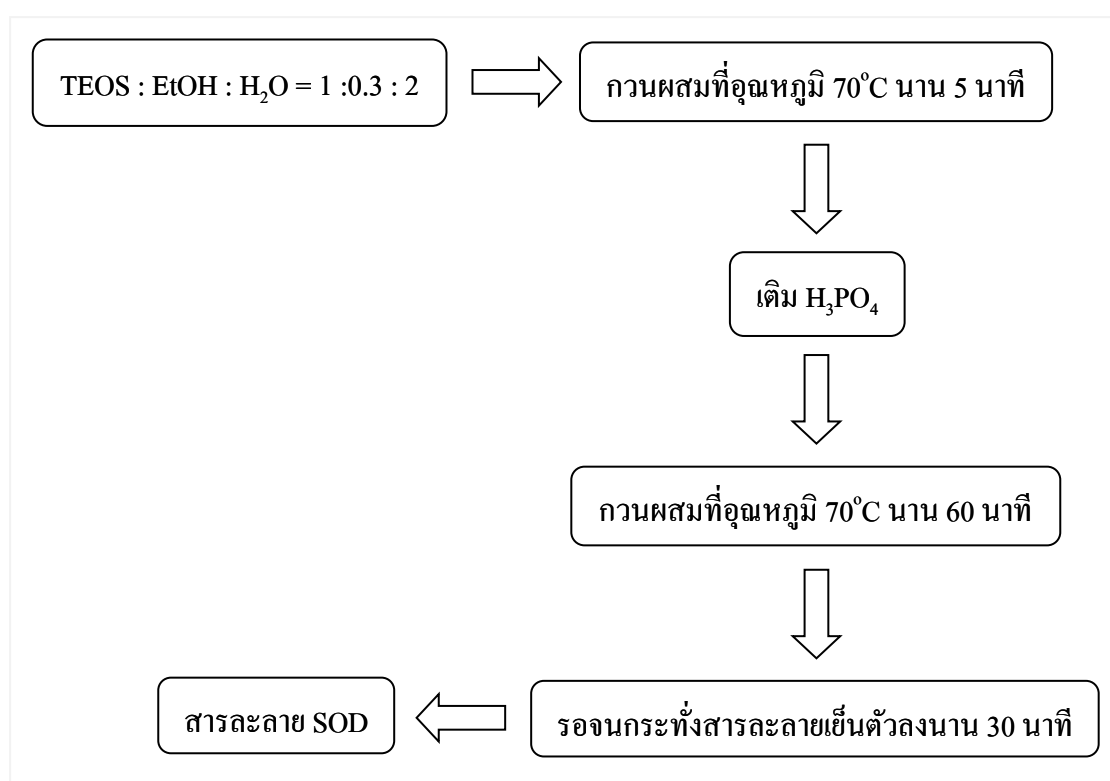
4.4.1 การสร้างรอยต่อพี-เอ็นบนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพีด้วยเทคนิค Spin on doped (SOD)

โดยทั่วไปแล้ว โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอนซึ่งเป็นรอยต่อพี-เอ็น อาจใช้แผ่นฐานซิลิคอนชนิดพีหรือเอ็นก็ได้ แต่เนื่องจากระยะเวลาทางการแพร่ของอิเล็กตรอนซึ่งเป็นพาหะข้างน้อยในซิลิคอนชนิดพีมีค่ามากกว่าระยะเวลาทางการแพร่ของโฮลซึ่งเป็นพาหะข้างน้อยในซิลิคอนชนิดเอ็น ดังนั้นจึงนิยมใช้แผ่นฐานซิลิคอนชนิดพีมากกว่า กระบวนการสร้างรอยต่อพี-เอ็นมีด้วยกันหลากหลายวิธี อาทิเช่น การแพร่ซึม การยิงอออน และวิธีอีพิแทกซี ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธีแพร่ซึมสารเจือฟอสฟอรัสภายใต้อุณหภูมิสูง $\sim 1000^\circ\text{C}$ อะตอมของธาตุฟอสฟอรัสจากฟิล์ม PSG

จะแพร่ซึมเข้าไปในผลึกซิลิคอนแผ่นฐานชนิดพี ที่บริเวณชั้นผิวตื้นๆ ของแผ่นฐานและจะได้ชั้นเอ็น (n-emitter layer) ในที่สุด ซึ่งวิธีนี้สอดคล้องกับการเตรียมสารตั้งต้นดังที่กล่าวในบทที่ 3 ทำให้ลดกระบวนการผลิตที่ซับซ้อนลง และคาดว่าจะมีต้นทุนต่ำกว่าวิธีการแพร่สารเจือทั่วไป สารละลายที่ใช้ในกระบวนการผลิตฟิล์ม PSG ด้วยวิธี SOD แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สารละลายที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ (PSG)

กระบวนการหลัก	สารเคมี	อัตราส่วนโดยปริมาตร (ml)
ฟิล์ม PSG	เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต 99.9% (TEOS)	5
	เอทานอล 99.9% (EtOH)	1.5
	กรดฟอสฟอริก 85% (H_3PO_4)	1.25
	น้ำกลั่นบริสุทธิ์ (DI water)	10



รูปที่ 4.6 การสังเคราะห์ฟิล์มฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ (PSG)

ปริมาณความเข้มข้นของสารเจือฟอสฟอรัสที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้จากอัตราส่วนผสมของสารละลายเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตกับกรดฟอสฟอริกมีค่าเท่ากับ 4 : 1 (Yujie, T. et al., 2012) และ

ให้อุณหภูมิการแพร่ซึมสารเจือเท่ากับ 1000°C เป็นเวลานาน 60 นาที แผนภาพการผลิตฟิล์ม PSG เพื่อเป็นแหล่งสารเจือชนิดอื่นแสดงในรูปที่ 4.6

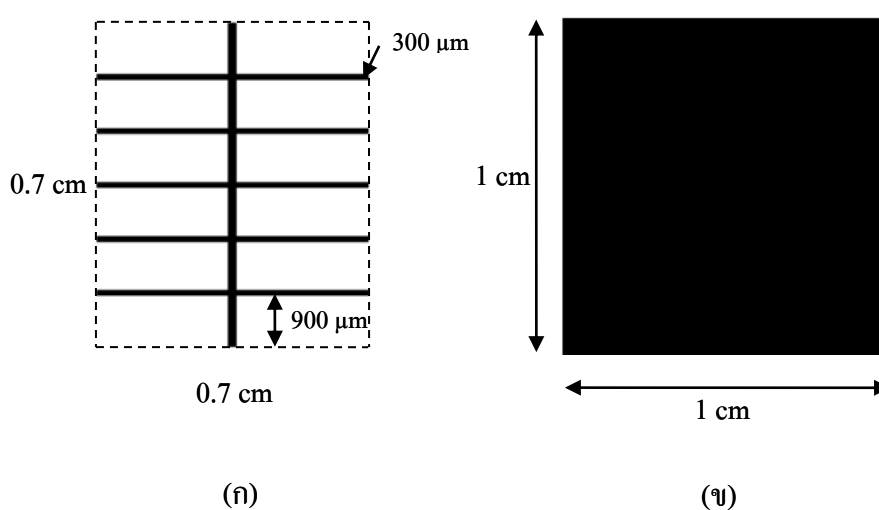
เมื่อได้ฟิล์ม PSG จากวิธี SOD แล้ว ในส่วนนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของขั้นตอนการผลิตรอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน ซึ่งการศึกษานี้ได้ใช้แผ่นฐานรองซิลิคอนชนิดพี ระบาย (100) เป็นตัวอย่าง ต้นแบบ ขนาด $1.2\text{ cm} \times 1.2\text{ cm}$ มีสภาพต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ $1\text{-}20\ \Omega\cdot\text{cm}$ และหนา $300\ \mu\text{m}$ โดยมีขั้นตอนการผลิตดังนี้

1. ทำความสะอาดแผ่นฐานรองซิลิคอนด้วยกระบวนการ RCA1 และ RCA2
2. สกัดชั้นออกไซด์ด้วยสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้น 5% นาน 1 นาที
3. เคลือบสารละลายเจลาตตั้งต้นสำหรับฟิล์มฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์หรือฟิล์มชั้นอิมิตเตอร์ ด้วยวิธีเคลือบหมุนเหวี่ยงความเร็วรอบ 2 จังหวะ คือ $1500\text{ rpm } 60\text{ sec}$ และ $3000\text{ rpm } 30\text{ sec}$ เพื่อสร้างฟิล์ม PSG
4. นำฟิล์ม PSG ที่ได้มาอบให้แห้ง (pre-bake) ภายใต้บรรยากาศปกติด้วยอุณหภูมิคงที่ 200°C นาน 20 นาที
5. ทำการแพร่สารเจือฟอสฟอรัสจากฟิล์ม PSG ให้แพร่ซึมเข้าไปในเนื้อซิลิคอนด้วยเตาเผาอุณหภูมิสูง 1000°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลานาน 60 นาที
6. สกัดชั้นฟิล์ม PSG ออกด้วยสารละลายกรดบัพเฟอร์ไฮโดรฟลูออริก (buffered hydrofluoric : BHF) นาน 1 นาที รายละเอียดของสูตรแสดงในภาคผนวก ก.
7. สุดท้ายจะได้แผ่นฐานซิลิคอนที่มีโครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น

เมื่อได้รอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอนแล้ว การตรวจสอบคุณภาพทางไฟฟ้าของชั้นเอ็นได้จากการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าแผ่นด้วยเครื่อง 4-point probe พบว่าสภาพต้านทานแผ่นไฟฟ้าแผ่นของชั้นเอ็นให้ค่าประมาณ $23\ \Omega/\square$ ซึ่งอยู่ในช่วง $10\text{-}100\ \Omega/\square$ และเป็นค่าที่เหมาะสมสำหรับชั้นเอ็นของเซลล์แสงอาทิตย์ โดยทั่วไปแล้วชั้นอิมิตเตอร์ต้องมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำมากประมาณ $5\text{-}10\ \Omega/\square$ บริเวณที่ผิว เพื่อให้เกิดสมบัติโอห์มมิกที่รอยต่อระหว่างชั้นเอ็นกับขั้วโลหะไฟฟ้า จากความต้องการดังกล่าวทำได้โดยอบความร้อนสูงหรือเรียกว่ากระบวนการไฟริง (firing) เพื่อให้อะตอมของโลหะผสมระหว่างอลูมิเนียม-เงิน แพร่ซึมที่ผิวชั้นจนเกิดเป็นชั้นเอ็นที่มีความเข้มข้นสูง (n^+) ทำให้ความต้านทานไฟฟ้าลดต่ำลง

4.4.2 การออกแบบแผ่นโฟโตมาสก์ (Photomask)

โดยทั่วไปเมื่อทำการทดสอบหรือจำลองการทำงานของรอยต่อพี-เอ็น แล้ว การสร้างขั้วไฟฟ้ากริดด้านบนของเซลล์แสงอาทิตย์รับแสงมีความสำคัญมากต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงหลักการออกแบบเบื้องต้นเกี่ยวกับลักษณะของขั้วไฟฟ้าด้านบนรับแสง รูปที่ 4.7 แสดงรูปแบบของขั้วโลหะที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ โดยมีขนาดเท่ากับ $0.7 \text{ cm} \times 0.7 \text{ cm}$ ลวดลายขั้วไฟฟ้าออกแบบโดยใช้โปรแกรม Layout



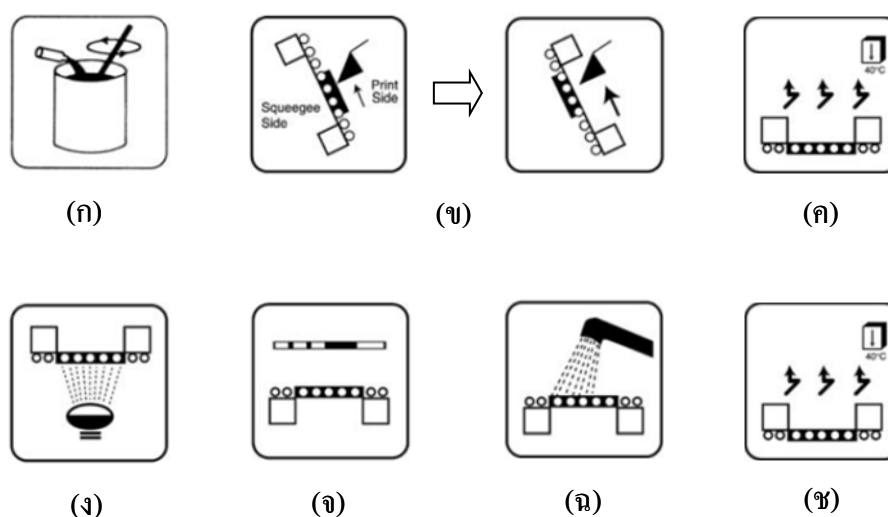
รูปที่ 4.7 แบบโฟโตมาสก์ที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้า (ก) ด้านรับแสง และ (ข) ด้านหลัง
ผู้ออกแบบ : คุณณัฐพงศ์ ผิวผา

ขั้วไฟฟ้าด้านบนรับแสงมีลักษณะเป็นลวดลายที่เว้นช่องว่างไว้เพื่อให้แสงตกกระทบผิวหน้ามากที่สุด ซึ่งแบ่งเส้นขั้วไฟฟ้าออกเป็น 2 ชนิด คือ

1. เส้นฟิงเกอร์ (Fingers) คือ เส้นที่มีขนาดเล็ก และมีจำนวนมาก ทำหน้าที่รวบรวมกระแสไฟฟ้าเพื่อผลิตอิเล็กทรอนิกส์ไปยังเส้นบัสบาร์
 2. เส้นบัสบาร์ (Bus bar) คือ เส้นที่มีขนาดใหญ่ และมีจำนวนไม่มาก มักจะออกแบบให้ตั้งฉากกับเส้นฟิงเกอร์ ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าศูนย์รวม และเพื่อต่อสายไปยังเซลล์อื่นๆ
- ระยะห่างของเส้นฟิงเกอร์ และเส้นบัสบาร์แต่ละเส้นอาจมีค่าคงที่ หรือเปลี่ยนแปลงตามความเหมาะสมของขนาดแผ่นเซลล์

4.4.3 การทำแม่พิมพ์เพื่อพิมพ์ลาย (print-screen) ขั้วไฟฟ้า

วิธีการพิมพ์ลายจำเป็นต้องสร้างลวดลายบนผิวหน้าของผ้าสกรีน และในงานวิจัยนี้ ได้ใช้ผ้าสกรีน รุ่น mesh ต่อมาเป็นการถ่ายแบบของลวดลายที่อยู่บนแผ่นโฟโตมาส์กให้ลงไปยังผิวหน้าของผ้าสกรีน โดยใช้กาวอัด 1606 สีชมพูเข้ม ของบริษัท วินสันสกรีน จำกัด สำหรับสร้างแม่พิมพ์ด้วยวิธีถ่ายทอดลวดลายด้วยแสง (direct photostencil) ได้ดี เมื่อกาวอัดแห้งแล้วสามารถมองเห็นทะลุผ่านได้ ทำให้สะดวกในการจัดตำแหน่งแบบถ่ายและการตั้งฉากในการพิมพ์ ให้ความคมชัด (definition) และเก็บรายละเอียด (resolution) ได้ดี ไม่มีมีลภาวะและสามารถย่อยสลายได้ เหมาะสำหรับงานพิมพ์ที่ต้องการความทนทาน และใช้ได้ดีกับงานพิมพ์ผ้า ซึ่งใช้หมึกพิมพ์ที่ต้องเคลือบด้วยน้ำยาแพทลี หรือฮาร์ดเดนเนออร์ ก่อนการทำแม่พิมพ์ ควรกระทำในห้องที่ปิดหลอดไฟสีเหลือง และมีแสงอัลตราไวโอเลตต่ำ ขั้นตอนการทำแม่พิมพ์สามารถเขียนเป็นแผนภาพแสดงในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 แผนภาพขั้นตอนการทำแม่พิมพ์ คัดแปลงมาจาก : บริษัท ชัยบูรณ์ บราเดอร์ส จำกัด

ขั้นตอนในการทำแม่พิมพ์วิธีกาวอัด (Outline of process) มีรายละเอียดดังนี้

1. ผสมกาวอัดกับน้ำยาไวแสง (photoresist หรือ resist) ด้วยอัตราส่วน 5 : 1 ลงในภาชนะพลาสติก โดยใช้แท่งพลาสติกหรือไม้คนผสมให้เข้ากันอย่างช้าๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.8 (ก) อย่างน้อย 10 นาที
2. ปาดกาวอัดเคลือบลงบนผ้าสกรีนที่เตรียมไว้ให้เรียบดูได้จากรูปที่ 4.8 (ข) และสม่ำเสมอ ต้องแน่ใจว่าทำความสะอาดผ้าสกรีนทั้งสองด้าน โดยปราศจากคราบไขมัน

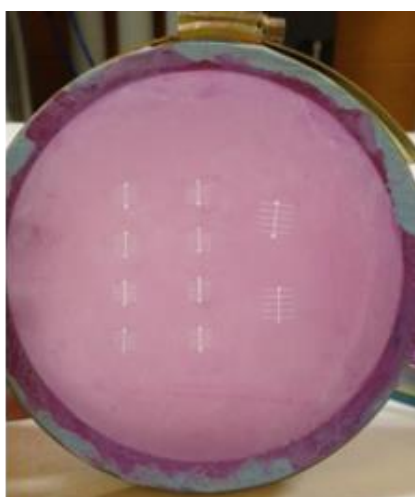
3. เป่าหรืออบให้แห้ง โดยหงายด้าน Squeegee side ขึ้นภายในห้องมืด หรือมีแสงสีเหลืองอ่อน อาจใช้ลมอุ่นเป่า หรือตู้อบความร้อน เพื่อเร่งให้กาวอัดแห้งได้ ตามรูปที่ 4.8 (ก) แต่ต้องใช้ด้วยความระมัดระวัง ที่จะไม่ให้เป่าฝุ่นผงลงบนกาวอัดที่กำลังแห้ง

4. ติดแบบถ่าย (Positive film) ให้ด้านของเนื้อฟิล์มสัมผัสกับสกรีนด้าน Prints side ยึดให้อยู่กับที่ด้วยการใช้เทป ต่อมาให้วางสกรีนในกรอบสุญญากาศแสดงดังรูปที่ 4.8 (ง) และต้องแน่ใจว่าการสัมผัสนั้น แนบสนิทก่อนการถ่ายด้วยแสง หากไม่แนบสนิทจะเกิดการหักเหของแสง และทำให้ได้ภาพที่ไม่คมชัด

5. จากนั้นนำไปถ่ายด้วยแสงเป็นเวลาประมาณ 30 นาที ดังรูปที่ 4.8 (จ) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของผ้าสกรีน ระยะทางระหว่างแหล่งกำเนิดแสงกับสกรีน และความเข้มของแสง งานวิจัยนี้ได้ทดลองใช้ผ้าสกรีนสีขาวเบอร์ 48 60 และ 90 โดยแต่ละเบอร์มีความละเอียดของผ้าสกรีนต่างกัน

6. แช่สกรีนลงในอ่าง และค่อยๆ ฉีดน้ำทั้งสองด้านด้วยน้ำเย็น หลังจาก 1-2 นาทีแล้วสามารถเพิ่มแรงฉีดขึ้นทีละน้อยๆ ได้ ไปจนกระทั่งภาพปรากฏคมชัดดังรูปที่ 4.8 (ฉ) ในกรณีที่เคลื่อนกาวอัดไว้หนาบนผ้าสกรีนชนิดหยาบควรแช่ทิ้งไว้ในน้ำประมาณ 2-3 นาที เพื่อให้กาวอัดอ่อนตัวเสียก่อน แล้วจึงใช้น้ำฉีด ควรจะทำสกรีนให้แห้งทันทีหลังจากล้างเก็บลายภาพเสร็จแล้ว โดยใช้ลมอุ่นเป่า หรือตู้อบความร้อนอีกครั้ง

7. สุดท้ายจะได้รูปภาพ หรือแม่พิมพ์ ซึ่งเป็นหน้ากากแสดงในรูปที่ 4.9 สำหรับกระบวนการสร้างในลำดับถัดไป



(ก)

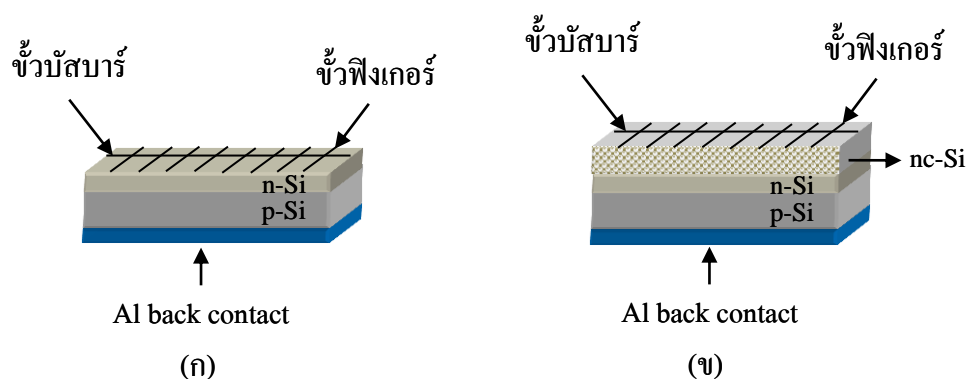


(ข)

รูปที่ 4.9 ลักษณะแม่พิมพ์ขี้วัวโลหะด้าน (ก) รับแสง และ (ข) หลัง ของเซลล์แสงอาทิตย์

การล้างกาวอัดทิ้ง (Reclaiming the screen) สามารถล้างออกด้วยสารละลายประเภทแอลกอฮอล์ โดยทำให้ทั่วทั้ง 2 ด้าน ทิ้งไว้ประมาณ 2-3 นาที แล้วใช้น้ำพ่นจนกระทั่งกาวอัดหลุดลอกออกหมด

การพัฒนาขั้วโลหะด้านรับแสง ให้มีขนาดเล็กเพื่อลดพื้นที่บังแสงจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ให้สูงขึ้น เทคนิคที่นำมาใช้ในการสร้างขั้วโลหะที่มีต้นทุนต่ำและนิยม คือวิธีการพิมพ์ลาย (screen printing) ซึ่งเป็นเทคนิคนิยมใช้ในอุตสาหกรรม ถึงแม้ว่าเป็นเทคโนโลยีตั้งแต่ปี ค.ศ. 1970 ก็ตาม เนื่องจากเป็นกระบวนการไม่ซับซ้อน สามารถผลิตได้จำนวนมากๆ ร่วมกับระบบอัตโนมัติ ที่สามารถทำได้ง่าย ที่สำคัญอุณหภูมิสำหรับอบขั้วโลหะไม่สูงมาก จึงเป็นเหตุผลหลักที่เลือกเทคนิคนี้มาสร้างขั้วโลหะในงานวิจัย รูปที่ 4.10 แสดงโครงสร้างพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็น และเซลล์ต้นแบบฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG



รูปที่ 4.10 โครงสร้างพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็น

(ก) ไลโอต และ (ข) เซลล์ต้นแบบฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG

4.5 สรุป

ในการศึกษานี้ได้ปรับปรุงการผลิตฟิล์มบาง nc-Si dots เพื่อให้ยึดเกาะกับแผ่นฐานรองดีขึ้น โดยเติมส่วนผสมของกรดฟอสฟอริกในสารละลายเจลแขวนลอยซึ่งทำให้เกิดสารเจือฟอสฟอรัสในโครงสร้างของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เป็นผลให้มีค่าความนำไฟฟ้าของฟิล์มบางสูงขึ้นจากเดิมประมาณ 10^3 เท่า และยังช่วยให้ฟิล์มสามารถยึดเกาะกับแผ่นฐานรองทั้งควอตซ์และซิลิคอนดีขึ้นกว่าเดิมมาก เมื่อทำการปรับเปลี่ยนความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 0.03 g ถึง 0.10 g พบว่าฟิล์มมีรอยร้าวลดลงจาก 10 μm เป็น 2 μm หลังจากนำฟิล์มมาเคลือบบนแผ่นฐานที่

มีลักษณะผิวไม่เรียบ ทั้งบนซิลิคอนและควอตซ์พบว่าให้ผล โครงสร้างทางผิวคล้ายกัน แต่ผลจากการวัด โครงสร้างในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สังเกตได้ชัดว่าฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ทุกเงื่อนไขความหนาแน่นเกิดรูพรุนในเฟสของ PSG อันเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสอย่างรวดเร็วระหว่างกรดไฮโดรคลอริก และกรดฟอสฟอริก โดยที่ผลการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าในขั้นตอนนี้ได้ผลเป็นที่น่าพอใจอย่างยิ่ง คือ ฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG นี้มีค่าความนำไฟฟ้าสูงขึ้น และมีแนวโน้มที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นหน้าต่างรับแสงให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ต่อไปได้ ถึงแม้ว่าจะยังคงมีรอยร้าวที่ผิวของฟิล์มอยู่ก็ตาม

นอกจากนี้ได้มีการศึกษาแนวทางการผลิตฟิล์มบาง PSG บนแผ่นฐานซิลิคอนด้วยวิธี Spin on doped (SOD) เพื่อต้องการสร้างรอยต่อพี-เอ็น โดยการแพร่ซึมแบบขับเคลื่อนของอะตอมสารเจือฟอสฟอรัสจากกรดฟอสฟอริกด้วยอัตราส่วนผสมของสารละลายเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตกับกรดฟอสฟอริกเท่ากับ 4 : 1 ให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าแผ่นเท่ากับ $23 \Omega/\square$ หลังจากได้นำรอยต่อนี้มาทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าสภาวะมืด เกิดแรงดันไฟฟ้าไบอัสเท่ากับ 0.5 V โดยมีลักษณะกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าที่แสดงให้เห็นว่าเป็น โครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น

บทที่ 5

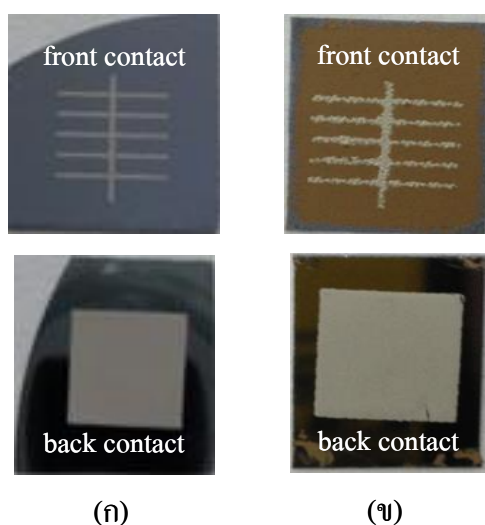
ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอต ในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์

5.1 บทนำ

ฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล ได้นำมาหา ประสิทธิภาพเพื่อชี้วัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานเมื่อนำไปผลิตเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ ตัวแปรที่ สำคัญ คือ ความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอน ช่องว่างพลังงานแสง สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง รวมทั้งคุณภาพฟิล์มบางนาโนซิลิคอน และคุณภาพของรอยต่อพี-เอ็นที่สร้างขึ้นด้วยเทคนิค Spin on doped (SOD)

5.2 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพี-เอ็น ด้วยวิธี SOD และผลการทดสอบไดโอด

จากหัวข้อ 4.5.1 ที่ได้กล่าวถึงการผลิตรอยต่อพี-เอ็น ด้วยวิธี SOD ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงการ ทดสอบวัดสมบัติทางไฟฟ้าในสภาวะมืดและสว่าง โดยการสร้างขั้วโลหะอลูมิเนียมด้านล่าง และ สร้างขั้วโลหะผสมระหว่างอลูมิเนียม-เงินด้านบน ตามด้วยการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศ ไนโตรเจนที่อุณหภูมิเกินจุดยูเทคติกของอลูมิเนียมเล็กน้อย ในที่นี้ใช้อุณหภูมิประมาณ 578 °C เป็น เวลานาน 30 นาที และอุณหภูมิ 50 °C นาน 60 นาที ตามลำดับ



รูปที่ 5.1 (ก) เซลล์รอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน และ (ข) ฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG

ภาพถ่ายของเซลล์รอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน และเซลล์ต้นแบบที่ประกอบด้วยชั้นของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนรอยต่อพี-เอ็น ที่ถูกสร้างเสร็จสมบูรณ์ได้แสดงดังรูปที่ 5.1 ในการทดสอบลักษณะสมบัติกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า (I-V characteristics) สภาวะมีดภายใต้กล้องโทรทรรศน์ด้วยเครื่อง Source meter รุ่น 2400 บริษัท Keithley แสดงในรูปที่ 5.2 จากผลการวัดพบว่าที่รอยต่อสัมผัสพี-เอ็น มีแรงดันไบอัส (Built in voltage : V_T) ประมาณ 0.2 V ถึง 0.6 V แสดงกราฟในรูปที่ 5.3 ฟิล์มบางตัวอย่างที่มีชั้น nc-Si dots ในเฟส PSG ให้ค่าแรงดันไฟฟ้าไบอัสเพิ่มขึ้นจาก 0.37 V ถึง 0.5 V ตามความหนาแน่นผลึกนาโนซิลิคอนสูงขึ้นตั้งแต่ 0.03g ถึง 0.10g โดยมีความสัมพันธ์ตามสมการไดโอดดังนี้

$$I_D = I_0 \exp \left[\frac{q(V_T - IR_S)}{kT} \right] - 1 \quad (5.1)$$

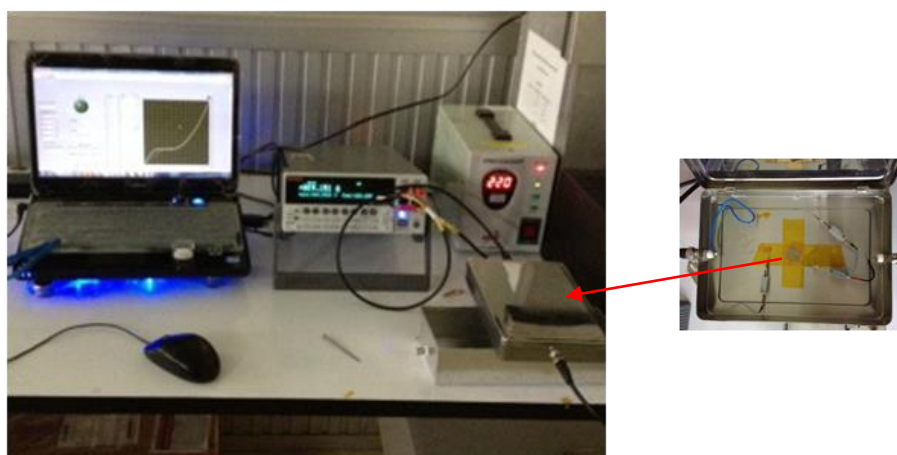
โดยที่ I_D คือกระแสไฟฟ้าไดโอด (A)

I_0 คือกระแสไฟฟ้าอิ่มตัวย้อนกลับ (A)

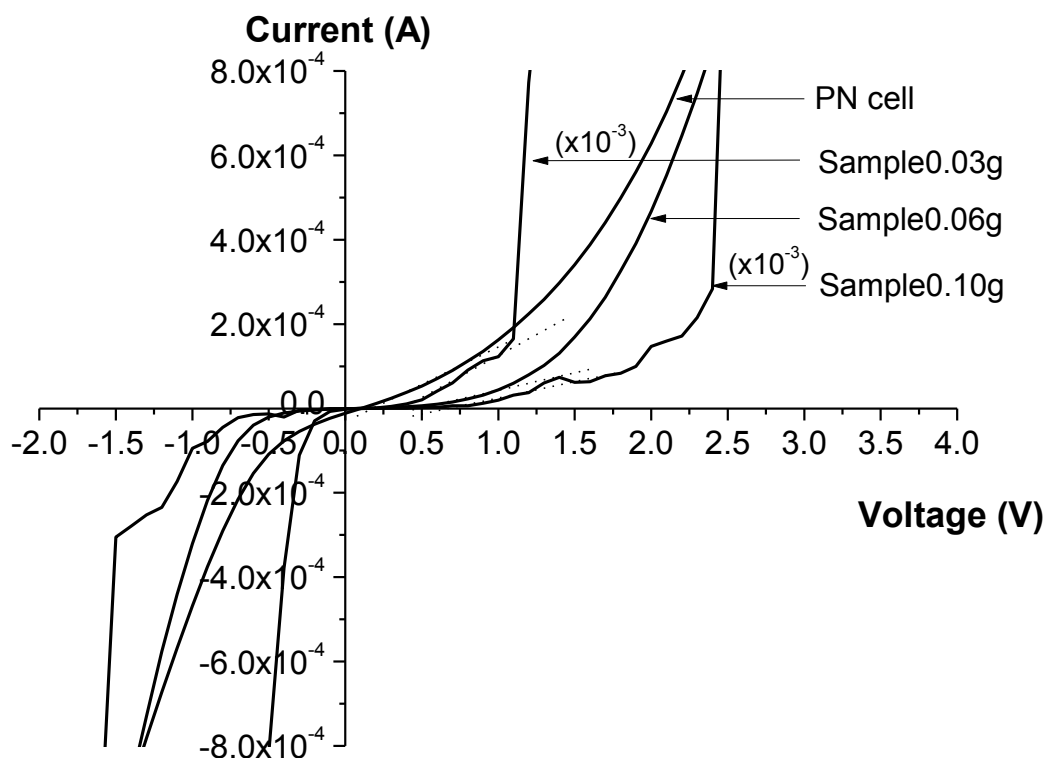
V_T คือแรงดันไฟฟ้าไบอัส (V)

R_S คือความต้านทานไฟฟ้าอนุกรม (Ω)

T คืออุณหภูมิสัมพัทธ์ ($^{\circ}\text{K}$)



รูปที่ 5.2 เครื่องทดสอบรอยต่อพี-เอ็น



รูปที่ 5.3 ลักษณะสมบัติกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าของเซลล์รอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน และเซลล์ต้นแบบที่มีชั้นฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG

ผลที่ได้จากการวัดกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าในรูปที่ 5.3 พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ โครงสร้าง Al-Ag/nc-Si dots/n-Si/p-Si substrate/Al และ โครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน ให้ค่าแรงดันไฟฟ้าไบอัสประมาณ 0.5 V และ 0.2 V ตามลำดับ และสังเกตว่าเซลล์ตัวอย่าง 0.06g มีค่ากระแสไฟฟ้าสูงใกล้เคียงกับเซลล์อ้างอิง คือ เซลล์พี-เอ็น ซิลิคอนซึ่งไม่มีชั้น nc-Si dots ขณะที่เซลล์ตัวอย่างเงื่อนไข 0.03 g และ 0.10 g ให้กระแสไฟฟ้าต่ำมากและยังต่ำกว่าเซลล์ตัวอย่าง 0.06 g ถึง 10^3 เท่า สาเหตุเช่นนี้เกิดได้หลากหลายกรณี คือ ฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มีโครงสร้างผิวที่ขรุขระ เกิดรอยแตก ส่งผลให้การสร้างลวดลายโลหะไม่เชื่อมต่อกัน และเกิดแรงดันเปิดวงจรบางส่วน จึงทำให้กระแสไฟฟ้าที่รวบรวมในอุปกรณ์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ดังนั้นการปรับปรุงคุณภาพทางโครงสร้างผิวของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG จึงเป็นสิ่งที่สำคัญอย่างยิ่งต่อทางไฟฟ้า ซึ่งคุณภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ดีต้องมีทั้งลักษณะทางไฟฟ้า และสมบัติการตอบสนองแสงที่ดี

5.2.1 ทฤษฎีพื้นฐาน และหลักการทํางานของเซลล์แสงอาทิตย์

พารามิเตอร์ที่สำคัญที่ใช้อธิบายลักษณะสมบัติเอาต์พุต (output characteristics) ของเซลล์แสงอาทิตย์เมื่อมีแสงตกกระทบ ดังนี้

1) ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (Energy conversion efficiency) คือ อัตราส่วนของกำลังไฟฟ้าเอาต์พุตสูงสุดต่อพลังงานของแสงที่ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (5.2)$$

2) กระแสไฟฟ้าลัดวงจร

รูปที่ 5.4 แสดงวงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์ทั่วไป ถ้าเซลล์แสงอาทิตย์ไม่ได้รับพลังงานแสงจะได้รับความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ามืด (I) และแรงดันไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ในสภาวะมืดเหมือนกับสมการกระแสไฟฟ้าของไดโอด ดังนี้

$$I = I_0 \exp \left[\left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (5.3)$$

โดยที่ $I_0 = qA \left(\frac{D_h p_n}{L_h} + \frac{D_e n_p}{L_e} \right)$ เรียกว่า กระแสไฟฟ้ามืดย้อนกลับ

n คือ ค่าแฟกเตอร์อุดมคติของไดโอด

A คือ พื้นที่รอยต่อพี-เอ็น (cm^2)

q คือ ค่าคงที่ประจุไฟฟ้า (Electronic charge) มีค่าเท่ากับ 1.602×10^{-19} คูลอมบ์

D_e, D_h คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion coefficient) ของอิเล็กตรอน และ โฮล

n_p, p_n คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และ โฮล ตามลำดับ

และ L_e, L_h คือ ระยะทางการแพร่ (Diffusion length) ของอิเล็กตรอน และ โฮล ตามลำดับ

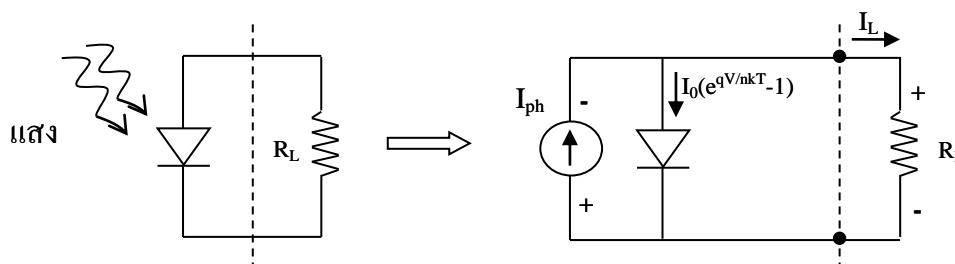
ดังนั้นกระแสไฟฟ้า ($I_{out} = I_L$) ที่ไหลออกสู่วงจรภายนอกจะเท่ากับผลต่างระหว่างกระแสไฟฟ้าไดโอด และกระแสไฟฟ้าโฟโต ($I_{ph} = I_{sc}$) ดังนี้

$$I_L = I_D - I_{ph} \quad (5.4)$$

เมื่อพิจารณาความต้านทานภายในของเซลล์แสงอาทิตย์ ประกอบด้วยความ

ต้านทานอนุกรม (series resistance : R_s) และความต้านทานขนาน (shunt resistance : R_{sh}) แล้วกระแสไฟฟ้าเอาต์พุตมีความสัมพันธ์กับ I_L ดังนี้

$$I_L = I_0 \left\{ \frac{q(V - IR_s)}{nkT} \right\} + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_{ph} \quad (5.5)$$



รูปที่ 5.4 วงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์

3) แรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร

ถ้าเอาต์พุตของเซลล์แสงอาทิตย์อยู่ในสภาพวงจรเปิด แรงดันไฟฟ้าที่วัดได้เรียกว่าแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร (open circuit voltage: V_{oc}) เมื่อ $I_L = 0$ แทนค่าในสมการที่ (5.4) จะได้ว่า

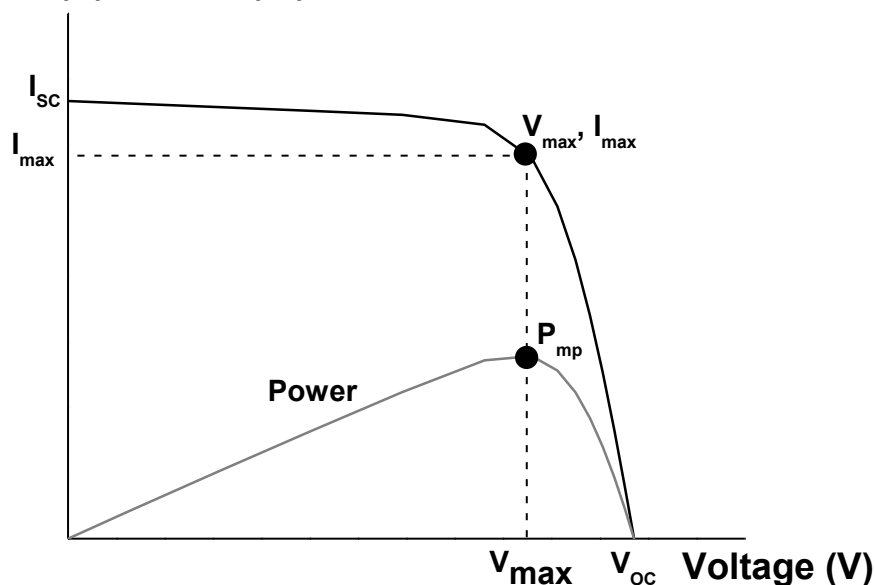
$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \quad (5.6)$$

รูปที่ 5.5 แสดงตัวอย่างลักษณะสมบัติเอาต์พุตของเซลล์แสงอาทิตย์จุดที่กราฟตัดแกนแรงดันไฟฟ้า คือ แรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร จุดที่กราฟตัดแกนกระแสไฟฟ้า คือ กระแสไฟฟาลัดวงจร ในการใช้งานเซลล์แสงอาทิตย์กำลังไฟฟ้าสูงสุด (maximum power : P_{max}) ที่เราจะได้จากเซลล์แสงอาทิตย์เท่ากับพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้าที่ใหญ่ที่สุดภายในกราฟ ลักษณะสมบัตินี้แสดงด้วยเส้นประในรูปที่ 5.5 ถ้าให้แรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร และกระแสไฟฟาลัดวงจร คือ แรงดันไฟฟ้าสูงสุด (maximum voltage : V_{max}) และกระแสไฟฟ้าสูงสุด (maximum current : I_{max}) ตามลำดับ

$$P_{max} = V_{max} \times I_{max} \quad (5.7)$$

เราสามารถคำนวณหาค่าแรงดันไฟฟ้าสูงสุดได้ด้วยการหาค่าอนุพันธ์ของกำลังไฟฟ้าสูงสุด เทียบกับแรงดันไฟฟ้าสูงสุด โดยกำหนดให้ $\frac{\partial P_{max}}{\partial V_{max}} = 0$ จะได้ว่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดจะมีค่ามาก เมื่อกระแสไฟฟ้าอิมิตัวย้อนกลับมีค่าน้อย และ n มีค่าน้อย

Current (A), Power (W)



รูปที่ 5.5 ลักษณะสมบัติเอาต์พุตของเซลล์แสงอาทิตย์

4) ฟิลล์แฟกเตอร์ (Fill factor : FF)

ฟิลล์แฟกเตอร์ เป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญอีกตัวหนึ่งใช้บ่งบอกถึงคุณภาพของรอยต่อพี-เอ็น และหาค่าต้านทานไฟฟ้าอนุกรมในเซลล์ ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ได้ในสมการที่ (5.8)

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (5.8)$$

5.2.2 ข้อจำกัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์

ผลการคำนวณค่าประสิทธิภาพสูงสุดของเซลล์แสงอาทิตย์ในอุดมคติ ซึ่งทำจากสารกึ่งตัวนำที่มีค่าพลังงานช่องว่างต่างกัน ณ อุณหภูมิต่าง ๆ ภายใต้การแผ่รังสีนอกระยะไกล ($P_{in} = 1000 \text{ W/m}^2$) ซึ่งจะเห็นว่าประสิทธิภาพของเซลล์ต่ำกว่า 100% เสมอ เนื่องจากโฟตอนที่ตกกระทบบนผิวเซลล์ทั้งหมดนี้จะมีโฟตอนบางส่วนที่ถูกดูดกลืน และสามารถเปลี่ยนพลังงานแสงให้

เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ อีกส่วนหนึ่งเกิดการสูญเสียภายในเซลล์แสงอาทิตย์ จึงเป็นสาเหตุทำให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ลดต่ำลง ดังจะได้อธิบายต่อไปนี้

1) การสูญเสียกระแสไฟฟ้าลัดวงจร มีสาเหตุดังนี้

- การสะท้อนแสงที่ผิวของเซลล์แสงอาทิตย์ เนื่องจากผิวที่รับแสงของสารกึ่งตัวนำนั้น โดยทั่วไปมีค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงที่สูงมาก ดังนั้นโฟตอนจำนวนมากจึงถูกสะท้อนกลับ โดยไม่ได้เดินทางเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ วิธีการลดการสะท้อนแสง คือ การสร้างผิวขรุขระให้แก่เซลล์ รวมถึงการเคลือบฟิล์มป้องกันการสะท้อนแสง (antireflection coating : AR) เช่น ฟิล์มซิลิคอนไดออกไซด์ หรือฟิล์มซิลิคอนไนไตรด์ (SiN_4) ซึ่งมีค่าดัชนีหักเหแสงมากกว่า 1.5

- ขั้วไฟฟ้าบนผิวรับแสง เช่น การเคลือบโลหะอลูมิเนียม
- โฟตอนบางตัวไม่ดูดกลืนแสง แต่สามารถเดินทางทะลุสารกึ่งตัวนำออกไปทางด้านหลังของเซลล์แสงอาทิตย์ เนื่องจากสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมีค่าไม่สูงมาก
- อิเล็กตรอนและโฮล เกิดการรวมตัวกันก่อนที่จะออกสู่ภายนอกเซลล์แสงอาทิตย์ ซึ่งจะเกิดบริเวณที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ และในเขตปลอดพาหะมากที่สุด

2) การสูญเสียแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร ส่วนใหญ่มาจากกระบวนการรวมตัวของพาหะในสารกึ่งตัวนำ และการรวมตัวที่ทำให้กระแสไฟฟ้าอ้อมตัวย้อนกลับเพิ่มขึ้น

3) การสูญเสียฟิล์มแพคเตอร์ มีหลายสาเหตุดังนี้

- เกิดจากค่าแพคเตอร์ n และแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร
- เกิดจากค่าความต้านทานอนุกรม และความต้านทานขนาน

4) การสูญเสียพลังงาน (Power dissipation) เนื่องจากความต้านทานภายในของเซลล์ เช่น ในเนื้อวัสดุ ขั้วโลหะไฟฟ้า เป็นต้น ดังนั้นวงจรสมมูลทางไฟฟ้าของเซลล์ในทางปฏิบัติจึงประกอบด้วยความต้านทานอนุกรม และความต้านทานขนาน

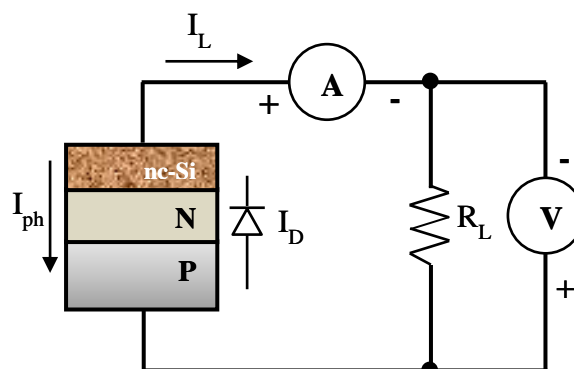
5.3 การทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอทในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ด้วยเครื่องจำลองแสงเทียม

เครื่องจำลองแสงเทียม (Super solar simulator) รุ่น WXS-155S-L2 AM 1.5GMM บริษัท WACOM เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ ดังรูปที่ 5.6 และยิ่งกว่านั้นสามารถตรวจสอบค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำ ซึ่งการทดสอบประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์นี้ใช้แสงที่มีความเข้มเท่ากับ 100 mW/cm^2 (AM 1.5G) ภายใต้อุณหภูมิ 25°C เซลล์แสงอาทิตย์ที่ถูกสร้างขึ้น

ในงานวิจัยนี้มีพื้นที่เท่ากับ 1 cm^2 ผลที่ได้จากการวัดแสดงดังรูปที่ 5.7 และสรุปพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ได้จากทดสอบในตารางที่ 5.1



(ก)



(ข)

รูปที่ 5.6 (ก) ระบบการวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยการจำลองแสงเทียม

(ข) วงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG

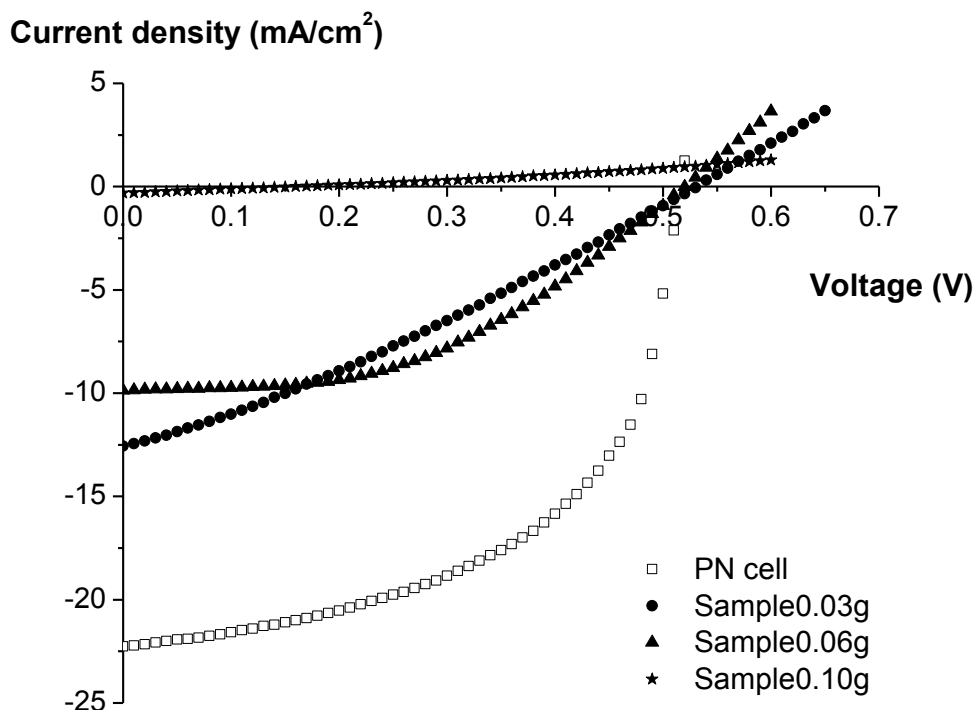
ตารางที่ 5.1 พารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG และรอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน

Cell parameters	Unit	Name of Sample			
		PN cell	0.03g	0.06g	0.10g
Device area (A)	cm^2	1			
Open circuit voltage (V_{oc})	V	0.52	0.53	0.52	0.16
Short circuit current density (I_{sc})	mA/cm^2	22.27	12.55	9.86	0.32
Fill factor (FF)	-	0.55	0.29	0.46	0.25
Efficiency (η)	%	6.34	1.96	2.35	0.01
Shunt resistance (R_{sh})	$\Omega \text{ cm}^2$	176.99	96.62	1052.63	526.32
Series resistance (R_s)	$\Omega \text{ cm}^2$	3.11	30.67	23.47	526.32
Power maximum (P_{max})	mW	6.25	1.95	0.14	0.000142
Voltage maximum (V_{max})	V	0.42	0.28	0.31	0.079
Current maximum (I_{max})	mA	14.891	6.981	0.458	0.0018

จากผลการวัดในตารางที่ 5.1 พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ให้ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานต่ำกว่าเซลล์ที่ไม่มีผลึกนาโนซิลิคอน เนื่องจากฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มีค่าการทะลุผ่านแสงต่ำทำให้แสงทะลุไปยังรอยต่อน้อยลง และเมื่อพิจารณาฟิล์มตัวอย่างเงื่อนไข 0.06g และฟิล์มที่ไม่มีผลึกนาโน พบว่าแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจรมีค่าใกล้เคียงกันแต่กระแสไฟฟ้าลัดวงจรของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ลดต่ำลงอย่างมาก เนื่องจากฟิล์มมีโครงสร้างทางพื้นผิวขรุขระ ไม่มีความสม่ำเสมอ มีโอกาสทำให้ขั้วโลหะด้านรับแสงยึดเกาะกับฟิล์มได้ไม่ดีเท่าที่ควร ก่อให้เกิดช่องว่างเล็กๆ ระหว่างฟิล์มกับขั้วโลหะ อีกทั้งในการศึกษานี้มีผลของการเสื่อมสภาพของสารละลายโลหะเงิน ซึ่งส่งผลต่อการยึดเกาะด้วย สำหรับฟิล์มตัวอย่างเงื่อนไข 0.03g ได้ค่าแรงดันเปิดวงจรสูงเช่นเดียวกัน แต่มีกระแสลัดวงจรต่ำกว่า 0.06g อยู่มาก

สาเหตุจากการสกรีนลายขั้วโลหะบางเกินไป ทำให้มีสายเส้นบางจุดไม่เชื่อมถึงกัน เป็นผลให้เกิดการ open circuit ของกระแสไฟฟ้า ในฟิล์มตัวอย่างเงื่อนไข 0.10g นั้นลวดลายขั้วโลหะมีขนาดใหญ่ทำให้เซลล์ไม่สามารถรับแสงได้เต็มที่ อีกทั้งขั้วโลหะไม่เชื่อมถึงกัน ดังนั้นแรงดันเปิดวงจร และกระแสลัดวงจรลดลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานลดต่ำลง ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมตัวแปรต่างๆ ที่จะมีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์ให้มีความเหมาะสม

อย่างไรก็ตามการคุณภาพของรอยต่อพี-เอ็น ที่สร้างขึ้นนั้นค่อนข้างดี สังเกตจากค่าฟิลล์แฟกเตอร์ของฟิล์มที่ไม่มีผลึกนาโนสูงถึง 0.55 และฟิล์มตัวอย่างเงื่อนไข 0.06g มีค่า 0.46 ซึ่งใกล้เคียงกันมาก แต่ที่ทำให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์ทั้งสองต่างกันถึง 3 เท่า คือสาเหตุมาจากความต้านทานอนุกรมของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มีค่าสูงทำให้กระแสลัดวงจรลดลงอย่างมาก แม้กระนั้นความต้านทานขนานสูงกว่าฟิล์มที่ไม่มีผลึกนาโน เพราะความต้านทานขนานมีผลต่อแรงดันเปิดวงจรส่วนใหญ่เป็นเพราะขั้วโลหะกับฟิล์มไม่เชื่อมหรือยึดเกาะกันแน่น ขณะที่ผลของกระแสลัดวงจรมีสาเหตุได้หลากหลาย ซึ่งถ้าหากมีการพัฒนาเทคนิคในการสร้างขั้วโลหะขึ้นใหม่ อาจเป็นไปได้ที่ฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG จะมีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงขึ้นกว่าฟิล์มที่ไม่มีผลึกนาโน อีกทั้งต้องปรับปรุงปัญหาที่ผิวหน้าของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เกิดรอยร้าวส่งผลต่อกระแสลัดวงจรได้อีกเช่นเดียวกัน



รูปที่ 5.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า และแรงดันไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่มีความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนต่างกัน และเซลล์รอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน

รูปที่ 5.7 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้างฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ให้ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานต่ำกว่าเซลล์รอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอนประมาณ 3 เท่า เนื่องจากผลึกนาโนซิลิคอนเปรียบเสมือนบดบังแสงให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ทำให้เซลล์ดูดกลืนแสงได้น้อยลง และโครงสร้างทางผิวของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มีรอยร้าวขนาดเล็กประมาณ 1-2 μm อีกทั้งผลึกนาโนซิลิคอนมีการสะท้อนแสงกลับที่ผิวในช่วงความยาวคลื่นตามองเห็นดังแสดงในรูปที่ 3.24 (ข)

5.4 ผลตอบสนองสเปกตรัมแสง และประสิทธิภาพเชิงควอนตัม

เมื่อเซลล์แสงอาทิตย์ได้รับพลังงานแสง ค่ากระแสไฟฟ้าโฟโต (photocurrent) ที่เซลล์แสงอาทิตย์ผลิตได้ขึ้นอยู่กับลักษณะสเปกตรัมการตอบสนอง และผลตอบสนองเชิงควอนตัมของเซลล์แสงอาทิตย์

ผลตอบสนองเชิงสเปกตรัม (spectral response : SR) คือ อัตราส่วนของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าโฟโตลัดวงจร $J_{sc}(\lambda)$ ต่อพลังงานโฟตอน $P_m(\lambda)$ ของแสง โดยที่ $J_{sc}(\lambda)$ และ $P_m(\lambda)$ เป็น

ฟังก์ชันของความยาวคลื่นแสง ดังนั้นผลตอบสนองเชิงสเปกตรัมมีหน่วยเป็นแอมแปร์ต่อวัตต์ (A/W)

$$SR = \frac{J_{sc}(\lambda)}{P_{in}(\lambda)} \quad (5.9)$$

ประสิทธิภาพเชิงควอนตัม (Quantum efficiency : QE) คือ อัตราส่วนของจำนวนอิเล็กตรอน-โฮล ที่เซลล์แสงอาทิตย์ผลิตได้ต่อจำนวนโฟตอนที่ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ดังนี้

1. ประสิทธิภาพควอนตัมภายใน (Internal quantum efficiency : IQE) คือ ประสิทธิภาพเชิงควอนตัม เกิดในกรณีที่ไม่คิดผลของการสะท้อนแสง

2. ประสิทธิภาพควอนตัมภายนอก (External quantum efficiency : EQE) คือ ประสิทธิภาพเชิงควอนตัม เกิดในกรณีที่คิดผลของการสะท้อนแสง

ประสิทธิภาพควอนตัมภายในและภายนอกนำมาแสดงในสมการที่ (5.10) - (5.11)

$$IQE = SR = \frac{J_{sc}(\lambda)}{P_{in}(\lambda)} = \frac{J_{sc}(\lambda)}{qF_{ph}(\lambda)[1-R(\lambda)]} \quad (5.10)$$

$$EQE = IQE[1 - R(\lambda)] = \frac{J_{sc}(\lambda)}{qF_{ph}(\lambda)} \quad (5.11)$$

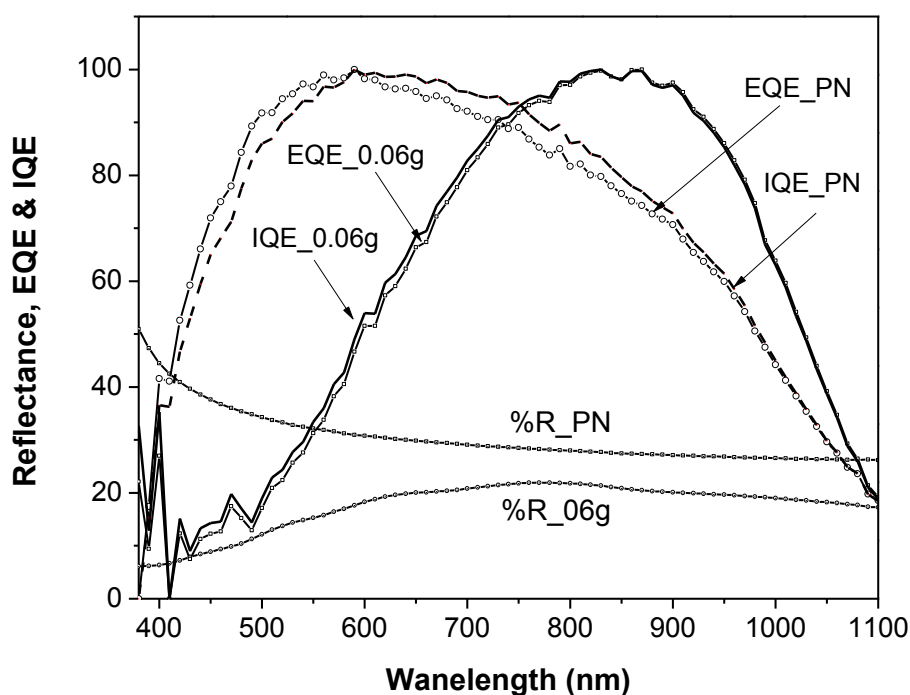
โดยที่ $R(\lambda)$ คือ สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่ผิวของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ความยาวคลื่นต่างๆ
 $F_{ph}(\lambda)$ คือ จำนวนโฟตอนฟลักซ์ที่ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ที่ความยาวคลื่นต่างๆ
 q คือ ประจุของอิเล็กตรอน

โดยทั่วไปประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายในจะมีค่ามากกว่าประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายนอกเสมอ และประสิทธิภาพเชิงควอนตัมทั้ง 2 ชนิด มีค่าน้อยกว่าหนึ่งเสมอ ดังนั้นผลรวมของประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายในทั้งหมดมีค่าเท่ากับ

$$EQE = \frac{\Sigma J_{sc}(\lambda)}{q\Sigma F_{ph}(\lambda)} \quad (5.12)$$

ในทางอุดมคติประสิทธิภาพเชิงควอนตัมมีลักษณะเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมและมีค่าเป็นเท่ากับหนึ่งในทุกความยาวคลื่น ยกเว้นที่ความยาวคลื่นที่ไม่มีพลังงานจะมีค่าเป็นศูนย์ สำหรับเซลล์

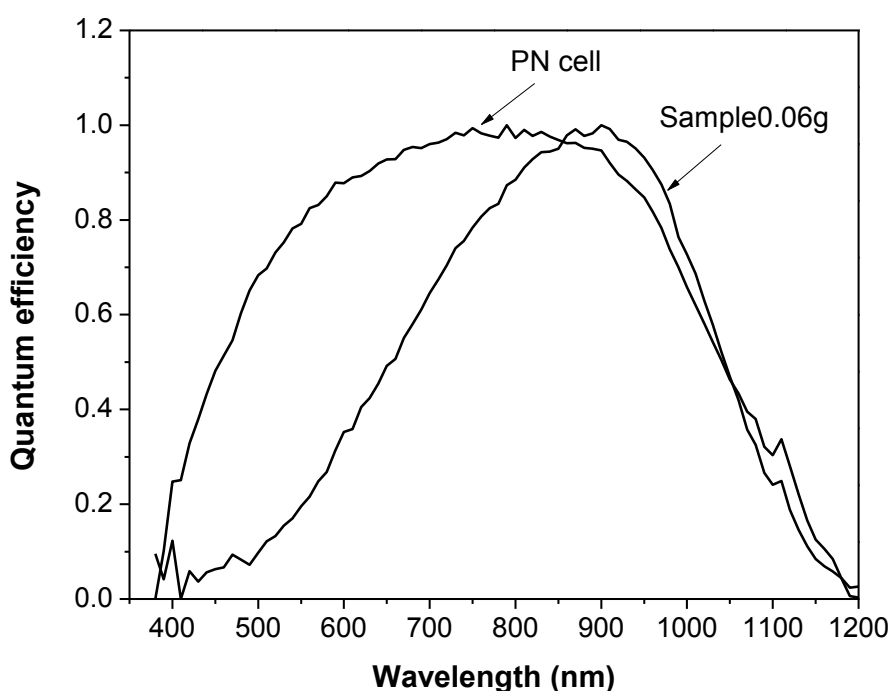
แสงอาทิตย์จะมีการสูญเสียเนื่องจากการรวมตัวของพาหะทำให้ประสิทธิภาพเชิงควอนตัมลดต่ำลง เช่น การปรับปรุงผิวหน้าของเซลล์จะช่วยลดการเกิดใหม่ของพาหะที่ผิว เพราะแสงในช่วงความยาวคลื่นสั้นจะมีการรวมตัวที่ผิวรับแสงสูง ในช่วงความยาวคลื่นอัลตราไวโอเล็ตจะมีการดูดกลืนแสงในเนื้อสารกึ่งตัวนำทำให้พาหะมีระยะแพร่ (diffusion length) ต่ำ และในช่วงความยาวคลื่นยาวจะเกิด rear surface passivation เป็นผลให้ประสิทธิภาพเชิงควอนตัมลดลง



รูปที่ 5.8 เปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างผลรวมของสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง ประสิทธิภาพควอนตัมภายใน และภายนอก ของเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อพี-เอ็น กับเซลล์โครงสร้างฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 380 nm ถึง 1100 nm

รูปที่ 5.8 กราฟความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายในแสดงถึงปริมาณอิเล็กตรอนที่รวบรวมได้ต่อจำนวนโฟตอนที่ไม่มีถูกสะท้อนกลับ ส่วนโฟตอนที่ถูกสะท้อนกลับนั้นมาจาก 2 ส่วน คือ ส่วนที่สะท้อนได้โดยตรงซึ่งตกกระทบบนผิวเซลล์ และอีกส่วนมาจากโฟตอนที่เข้าสู่เซลล์แต่สะท้อนกลับออกมาที่ผิวในภายหลัง ประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายนอก บ่งบอกถึงปริมาณของอิเล็กตรอนที่ถูกรวบรวมได้ต่อจำนวนโฟตอนที่ตกกระทบ และผลรวมของสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง (total reflectance) ซึ่งเป็นการรวมแสงที่สะท้อนออกจากผิว เมื่อแสงตกกระทบและส่วนของแสงสะท้อนที่ออกจากตัวเซลล์มายังผิวของเซลล์

นอกจากนี้ประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายในยังสามารถไปสู่การหาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่สำคัญ สำหรับการวิเคราะห์หาประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ได้ ซึ่งประกอบด้วย ช่วงความยาวคลื่นยาวค่าประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายในสามารถนำไปหาค่าความเร็วในการรวมตัวที่ผิวได้ อีกทั้งอธิบายคุณสมบัติของการกักแสงหรือโครงสร้างทางฟิสิกส์ขณะขรุขระได้ และในความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรดสามารถนำไปคำนวณหาความยาวในการแพร่ของพาหะข้างน้อยได้ (Minority carrier diffusion length)



รูปที่ 5.9 ผลตอบสนองเชิงสเปกตรัมของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เซลล์รอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน

รูปที่ 5.9 แสดงผลการตอบสนองเชิงสเปกตรัมของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG และเซลล์รอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอนที่ไม่มีชั้นผลึกนาโนซิลิคอน พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มีการตอบสนองเชิงควอนตัมได้สูงสุดในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 800 nm ถึง 950 nm ซึ่งเลื่อนออกไปทางด้านขวามือเมื่อเปรียบเทียบกับการตอบสนองของเซลล์รอยต่อพี-เอ็น ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG สามารถตอบสนองแสงย่านความยาวคลื่นสีแดงหรือความยาวคลื่นยาวเพิ่มขึ้น

สำหรับการตอบสนองแสงบริเวณความยาวคลื่นสั้นนั้น เซลล์ชนิดฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG กลับให้ประสิทธิภาพเชิงควอนตัมลดลงมาก เนื่องจากสภาพความนำไฟฟ้าของชั้นฟิล์ม

บาง nc-Si dots ในเฟส PSG ยังมีค่าต่ำ และไม่เพียงพอต่อการผลิตพาหะอิเล็กตรอนให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ได้ ถึงแม้ว่าผลึกนาโนซิลิคอนมีพฤติกรรมการดูดกลืนพลังงานทางแสงในย่านความยาวคลื่นสั้นก็ตาม

5.5 สรุป

งานวิจัยนี้ได้ทำการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน และเซลล์ที่มีชั้นของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG บนชั้นรอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอนผิวไม่เรียบ โดยมีโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ Ag-Al/nc-Si dots/n-Si/p-Si substrate/Al ผลการวัดค่าประสิทธิภาพทางแสงด้วยเครื่องวัดกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้านั้น ได้ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานประมาณ 2.35% $J_{sc} = 9.86 \text{ mA/cm}^2$ $V_{oc} = 0.52 \text{ V}$ และ $FF = 0.46$ ซึ่งมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับเซลล์ที่ไม่มีผลึกนาโนซิลิคอน ถึงแม้ว่าฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มีสมบัติทางแสงที่ดี คือ สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นจาก 1.1 eV ก็ตาม แต่สภาพความนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่ผลิตได้นั้นมีค่าต่ำ อย่างไรก็ตาม จากผลการวิจัยนี้ถือว่าประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่มีกระบวนการผลิตต้นทุนต่ำ และให้คุณสมบัติทางแสงที่ดี และทำให้ทราบถึงปัญหาของค่าความนำไฟฟ้าที่มีค่าต่ำเพื่อนำไปสู่การพัฒนาฟิล์มบางนาโนซิลิคอน และประยุกต์ใช้งานเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ได้ในอนาคต

บทที่ 6

สรุปงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

6.1 สรุปงานวิจัย

ในปัจจุบันฟิล์มบางผลึกนาโนซิลิคอนฝังในเฟสของออกไซด์มีโครงสร้างเป็นเกรนผลึกขนาดไม่กี่นาโนเมตรฝังในเฟสของวัสดุไดอิเล็กทริก อาทิเช่น ออกไซด์ ไนไตร์ และคาร์ไบด์ ซึ่งจากการศึกษากันอย่างกว้างได้พบว่ามีคุณสมบัติพิเศษ ซึ่งแตกต่างจากก้อนผลึกเดี่ยว เช่น มีช่องว่างพลังงานทางแสงที่กว้างขึ้นทำให้มีสมบัติการดูดกลืนแสง และผลิตพาหะในย่านความยาวคลื่นต่างๆ ที่ต้องการได้ ที่กล่าวมานี้สามารถควบคุมได้จากขนาดของผลึกนาโนซิลิคอนที่เล็กลง ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาและค้นคว้ากันอย่างกว้างขวางเพื่อมุ่งไปสู่นวัตกรรมการประดิษฐ์อุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์จากผลึกนาโนซิลิคอนควอนตัมคอต เช่น ไดโอดเปล่งแสง อุปกรณ์ตรวจจับแสง รวมถึงแนวคิดของเซลล์แสงอาทิตย์

สำหรับการศึกษาในงานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นในส่วนการสังเคราะห์ฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของซิลิคอนไดออกไซด์เพื่อหาแนวทางการนำไปใช้เป็นหน้าต่างรับแสงต้นทุนต่ำให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงจากสารละลายเจลแขวนลอยโซล-เจลที่ประกอบด้วยสารละลายตั้งต้นจากเตตระเอทิลอโรซิลิเกต และผงนาโนซิลิคอน ภายใต้การผลิตที่มีการควบคุมตัวแปรต่างๆ เช่น ความหนาแน่นของผงนาโนซิลิคอน อุณหภูมิการอบ เพื่อให้ได้ฟิล์มมีการยึดเกาะกับแผ่นฐานที่ดี และมีความสม่ำเสมอทั่วแผ่น วิธีการเคลือบฟิล์มนี้ได้ใช้วิธีการหมุนเหวี่ยงเป็นวิธีที่ไม่ต้องพึ่งพากระบวนการสุญญากาศพิเศษ อบอุ่นอุณหภูมิต่ำ และยังสามารถควบคุมปริมาณความหนาแน่นของผงนาโนซิลิคอนที่ฝังในออกไซด์ได้ง่ายด้วยการเติมปริมาณผงนาโนซิลิคอนตามต้องการ

6.1.1 ผลลัพธ์จากการสังเคราะห์ฟิล์มซิลิคอนไดออกไซด์ให้มีคุณภาพที่ดี โดยศึกษาจากสมบัติทางโครงสร้าง และเคมี

ซิลิคอนไดออกไซด์เป็นเฟสตัวกลางที่สำคัญสำหรับฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂ ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์จากวิธีโซล-เจล ด้วยอัตราส่วนผสมของสารละลายเตตระเอทิลอโรซิลิเกตกับเอทานอล ภายใต้ตัวแปรควบคุมต่างๆ เช่น เวลาบ่มเจล อุณหภูมิอบความร้อน ความเร็วในการเคลือบผิวแบบหมุนเหวี่ยง และสภาพแวดล้อมภายนอก เป็นต้น อีกทั้งได้หาเงื่อนไขการผลิตฟิล์มซิลิคอนไดออกไซด์ที่มีคุณภาพเหมาะสมเมื่อใช้อัตราส่วนโมล ของน้ำต่อโมลของแอลกอฮอล์ซิลิคอนมีค่าเท่ากับ 2.35 บ่มเจล 1 วัน ภายใต้อุณหภูมิอบความร้อน 50°C นาน 20 นาที ซึ่งทำให้ผิวหน้า

ฟิล์มไม่เกิดรอยร้าว โดยใช้ความเร็วเคลือบหมุนเหวี่ยง 4000 rpm 30 sec จากผลการวัดสมบัติทางโครงสร้าง และทางเคมี ทำให้ทราบว่าฟิล์มที่ผลิตได้มีคุณภาพดีดังนี้

- โครงสร้างทางฟิล์มซิลิคอนไดออกไซด์พบยอดสเปกตรัม FTIR ที่ตำแหน่งเลขคลื่น $1036-1039\text{ cm}^{-1}$ แสดงการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่างอะตอม Si-O-Si

6.1.2 ผลลัพธ์จากการผลิตผงนาโนซิลิคอนชนิดพี

- สามารถผลิตผงนาโนซิลิคอนชนิดพีขึ้นเองด้วยวิธีการบด (grinding technique) แบนฐานผลึกซิลิคอนชนิดพี ให้เป็นผงโดยมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร และมีลักษณะรูปร่างหลายเหลี่ยม

- ผลที่ได้จากการส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านนั้น ทำให้ทราบคุณภาพทางโครงสร้างผงนาโนซิลิคอนที่สังเคราะห์ขึ้นเองว่ามีขนาดประมาณ 250 nm

- ลักษณะคุณภาพความเป็นผลึกของผงนาโนซิลิคอนวิเคราะห์ได้จากการวัดด้วยเทคนิคไมโครรามานสเปกโตรสโคปี พบยอดแหลมของสเปกตรัมรามานแสดงการเลื่อนตำแหน่งจาก 521 cm^{-1} เป็น 511 cm^{-1} ซึ่งบ่งบอกถึงลักษณะโครงสร้างความเป็นผลึกนาโน

6.1.3 ผลลัพธ์จากการสังเคราะห์ฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอทในเฟสของซิลิคอนไดออกไซด์ โดยใช้ผงนาโนซิลิคอนบด

- พบยอดสเปกตรัม PES ที่สัมพันธ์กับการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่าง B-Si และ B-B ที่ระดับพลังงาน 187 eV ซึ่งบ่งบอกถึงการเกาะเกี่ยวพันธะของสารเจือโบรอนในโครงสร้างผลึกนาโนซิลิคอน

- พบยอดสเปกตรัม PES ที่แสดงการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่าง Si-Si ที่ระดับพลังงาน 99 eV (Si2p) และระดับพลังงาน 103 eV (Si1s) ซึ่งบ่งบอกว่าเป็นผลึกซิลิคอน

- อิทธิพลของอุณหภูมิอบความร้อนสูงเกินกว่า 400°C ขึ้นไป ส่งผลถึงการเกิดออกไซด์ของซิลิคอน สังเกตได้จากไม่พบยอดสเปกตรัม PES ที่แสดงการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่าง B-O

6.1.4 ผลลัพธ์จากการสังเคราะห์ฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอทในเฟสของซิลิคอนไดออกไซด์ โดยใช้ผงนาโนซิลิคอนของบริษัท American elements ศึกษาจากสมบัติทางไฟฟ้า

สภาพความนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 ให้ค่าต่ำมาก เนื่องจากสาเหตุดังนี้

- ฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 เกิดรอยร้าวที่ผิวมีขนาดกว้างประมาณ $5\text{ }\mu\text{m}$ ถึง $10\text{ }\mu\text{m}$

- फिल्मบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 ยึดเกาะกับแผ่นฐานที่มีลักษณะเรียบไม่ดี และร้อนหลุดง่ายหลังผ่านการอบความร้อน

- อุณหภูมิการอบความร้อนของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 สูงเกินกว่า 200°C เป็นผลให้ฟิล์มเกิดความเค้น และมีรอยร้าวในที่สุดร้อนออกจากแผ่นฐานรอง

6.1.5 ผลลัพธ์จากการปรับปรุงฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอทในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์

ฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ให้ค่าความนำไฟฟ้าสูงกว่าฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 เพิ่มขึ้นประมาณ 5.64 เท่า โดยอธิบายด้วยเหตุผลดังต่อไปนี้

- फिल्मบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เกิดรอยร้าวที่ผิวเล็กลงจากเดิม $10\ \mu\text{m}$ เป็น $2\ \mu\text{m}$

- เพิ่มขึ้นตอนการกวนสารละลายเจลแขวนลอยด้วยการสั่นอุลตราโซนิก ทำให้ลักษณะการกระจายตัวของผงนาโนซิลิคอนดีขึ้น

- ผลจากสารประกอบฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ที่ทำให้เกิดอะตอมสารเจือฟอสฟอรัสในโครงสร้างของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG มีความนำไฟฟ้าชนิดเอ็นสูงขึ้น

- โครงสร้างทางพื้นผิวของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ได้จากการส่องกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม พบว่าฟิล์มเกิดรูพรุนอันเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสอย่างรวดเร็วของกรดไฮโดรคลอริก และกรดฟอสฟอริก และมีขนาดประมาณ $50\ \text{nm}$ ถึง $70\ \text{nm}$ รูพรุนพบใน PSG เท่านั้น โดยไม่ส่งผลต่อความนำไฟฟ้าของฟิล์ม

6.1.6 ผลลัพธ์จากการปรับเปลี่ยนความหนาแน่นของผงนาโนซิลิคอนในฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอทในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ที่มีต่อช่องว่างพลังงานทางแสง

- फिल्मบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่มีความหนาแน่นของผงนาโนซิลิคอนสูงขึ้นนั้นฟิล์มมีสีเข้มขึ้น ได้ให้ค่าสเปกตรัมการทะลุผ่านแสงลดลง และมีสเปกตรัมการสะท้อนแสงกลับที่ผิวเพิ่มขึ้น

- เมื่อนำข้อมูลของ T% และ R% ไปคำนวณค่าเพื่อประมาณค่าช่องว่างพลังงานทางแสงด้วยความสัมพันธ์ของการพล็อตกราฟแบบทังก์ (Tauc's plot) พบว่ามีค่าช่องว่างพลังงานทางแสงของฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG เพิ่มขึ้นจาก $1.10\ \text{eV}$ และมากที่สุดเท่ากับ $1.40\ \text{eV}$ เมื่อความหนาแน่นผลึกนาโนซิลิคอนเปลี่ยนแปลงจาก $0.03\ \text{g}$ เป็น $0.10\ \text{g}$

- फिल्मบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ให้สมบัติของรอยสัมผัสระหว่างโลหะผสมระหว่างอลูมิเนียม-เงิน กับฟิล์มเป็นไอหุ้มมิกที่ดี แสดงถึงมีความต้านทานไฟฟ้าที่ผิวสัมผัสต่ำ

- ผลิตฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ที่มีค่าความต้านทานไฟฟ้าสามารถปรับเปลี่ยนได้ระหว่างประมาณ $3.93 \times 10^8 \Omega/\square$ ถึง $1.75 \times 10^8 \Omega/\square$ ได้จากการเพิ่มความหนาแน่นของผลึกนาโนซิลิคอนตั้งแต่ 0.03 g ถึง 0.10 g

6.1.7 ผลลัพธ์จากการสังเคราะห์ฟิล์มบางชั้นเอ็นหรือชั้นอิมิตเตอร์ เพื่อสร้างรอยต่อพี-เอ็น บนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพี

- ผลิตฟิล์มบางชั้นเอ็นหรือชั้นอิมิตเตอร์บนแผ่นฐานซิลิคอนพีด้วยวิธี spin on doping (SOD) เพื่อต้องการสร้างรอยต่อพี-เอ็น โดยการแพร่ซึมแบบจับลึกจากแหล่งสารเจือของฟิล์ม PSG โดยเตรียมจากสารละลายด้วยอัตราส่วนผสมของสารละลายเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกตกับกรดฟอสฟอริกเท่ากับ 4 : 1 ให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าแผ่นเท่ากับ $23 \Omega/\square$

- ได้ผลิตเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอนที่ยังไม่มีชั้นป้องกันการสะท้อนแสงให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานประมาณ 6.34% $J_{SC} = 22.27 \text{ mA/cm}^2$ $V_{OC} = 0.52 \text{ V}$ และ $FF = 0.55$

6.1.8 วิเคราะห์ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในเฟสของฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ด้วยเครื่องจำลองแสงเทียม

- ทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบโครงสร้าง Al-Ag/nc-Si dots/n-Si/p-Si/substrate/Al ในเงื่อนไขความหนาแน่นผลึกนาโนซิลิคอนเท่ากับ 0.06g พบว่าให้ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานประมาณ 2.35% $J_{SC} = 9.86 \text{ mA/cm}^2$ $V_{OC} = 0.52 \text{ V}$ และ $FF = 0.46$ ซึ่งมีค่าต่ำกว่าเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อพี-เอ็น ซิลิคอน เนื่องจากมีฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG อย่างไรก็ตาม การศึกษานี้จะเป็นข้อมูลเบื้องต้นที่สำคัญสำหรับการพัฒนาการผลิตฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG ให้มีสภาพนำไฟฟ้าสูงขึ้นได้

6.2 ข้อเสนอแนะ

ฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในออกไซด์ด้วยเทคนิคการเคลือบผิวแบบหมุนเหวี่ยงนี้ ยังคงมีปัญหาเรื่องการกระจายตัวของผงนาโนซิลิคอน และการเกิดรอยร้าวที่ผิวของฟิล์มบาง ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าเป็นอย่างมาก อีกทั้งการสร้างขั้วโลหะด้วยเทคนิคสกกรีนนั้น มีปัญหาเกี่ยวกับผ้าไหมสำหรับสกกรีนนั้นถอดขึ้นได้ง่าย เป็นผลให้ได้ขั้วโลหะไม่ดี และเกิดเส้นลายโลหะไม่เชื่อมต่อกันที่ดี ปัญหาดังกล่าวจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ให้มีค่าลดต่ำลง

อย่างไรก็ตาม หากได้มีการปรับปรุงคุณภาพของฟิล์มบางนาโนซิลิคอนคอตในออกไซด์ให้เกิดรอยร้าวน้อยที่สุด และเปลี่ยนอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับทำขั้วโลหะโดยใช้แมสสแตนเลสแทนการใช้ไหมสกกรีน คาดว่าจะให้เส้นโลหะกริดมีคุณภาพดีขึ้น

รายการอ้างอิง

- คู่มือ เครื่องาม., (2542). **สิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ ฟิสิกส์ เทคโนโลยี และการใช้งาน เล่ม 2,** สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ครั้งที่ 1, ISBN : 9-743-32817-3
- สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์., **วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีกระบวนการโซล-เจล,** สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- Anastasescu, M. *et al.*, (2006). **Loss of phosphorus in silica-phosphate sol-gel films,** J. Sol-gel. Sci. Techno. 40, 325-333.
- Apuzzo, M. D. *et al.*, (2000). **Sol-gel synthesis of humidity-sensitive P₂O₅-SiO₂ amorphous films,** J. Sol-gel. Sci. Techno. 17, 247-254.
- Brinker, C. J., and Scherer, G.W., (1990). **Sol-gel Science - The Physics and Chemistry of sol-gel processing,** Academic Press, New York.
- Comrie, L. J., (1949). **Chambers six figure mathematical tables,** W & R Chambers, Edinburgh.
- Elisa, M. *et al.*, (2010). **Structural and thermal characterization of SiO₂-P₂O₅ sol-gel powders upon annealing at high temperatures,** J. Non-Crys. Solids. 356, 495-501.
- Fardad, M. A. *et al.*, (2000). **Catalysts and the structure of SiO₂ sol-gel films,** J. Mat. Sci. 35, 1835-1841.
- Globus, T. *et al.*, (1997). **Analysis of Refractive Index and Absorption Coefficient of Silicon Membranes,** Proceedings of the 1997 International Semiconductor Device Research Symposium, Charlottesville VA, ISBN : 1-880920-05-0.
- Green, M. A. *et al.*, (2000). **Third generation photovoltaics,** Centre for Photovoltaic Engineering.
- Green, M. A. *et al.*, (2001). **Third generation photovoltaics : Ultra-high conversion efficiency at low cost,** Prog. Photovolt : Res. Appl. 9, 123-135.
- Green, M. A. *et al.*, (2007). **Progress with Si-Based tandem cells using group IV quantum dots in a silicon oxide, nitride or carbide matrix,** New types of cells and modules
- Green, M. A. *et al.*, (2009). **This report is available from: ARC Photovoltaics Centre of Excellence,** Prog. Photovolt : Res. Appl. 17, 77-80.

- Hao, X. J. *et al.*, (2009). **Phosphorus-doped silicon quantum dots for all-silicon quantum dot tandem solar cells**, Solar energy materials & Solar cell 93, 1524-1530.
- Jarger, R. C., (2002). **Introduction to microelectronic fabrication**, Prentice-Hall, Upper saddle River, N. J.
- Kern, W., and Vossen, J., (1978). **Thin film processes**, Academic Press : New York.
- Kern, W., (1993). **Handbook of Semiconductor Cleaning Technology**, Noyrs Publishing : Park
- Kirk, C. T., (1988). **Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica**, Physic Review B38, 1255-1273.
- Lehmann, A., Schunmann, L. and Huebner, K., (1983). **Optical Phonons in Amorphous Silicon Oxides I. Calculation of the Density of States and Interpretation of Lo-To Splittings of Amorphous SiO₂**, Physica Status Solidi B117, 689-698.
- Li, W. *et al.*, (2003). **Physical and optical properties of sol-gel nano-silver doped silica film on glass substrate as a function of heat-treatment temperature**, J. Appl. Phys. 93, (12) 9553-9561.
- Loechelt, G. H., Cave, N. G., and Menendez, J., (1995). **Measuring the tensor nature of stress in silicon using polarized off-axis Raman spectroscopy**, Applied Physical Letters 66, 3639.
- Massiot, Ph. *et al.*, (2001). **Thermal evolution of sol-gel-obtained phosphosilicate solids (SiPO)**, J. Non-Crys. Solids. 292, 158-166.
- Pankove, J. I., (1971). **Optical processes in semiconductors**, New York, International Standard ISBN : 0-486-60275-3
- Park, S. *et al.*, (2009). **n-Type silicon quantum dots and p-type crystalline silicon heteroface solar cells**, Solar energy materials & Solar cell 93, 684-690.
- Prakash, S. *et al.*, (2008). **Phosphorus-doped glass proton exchange membranes for low temperature direct methanol fuel cells**, Journal of Power Sources 175, 91-97.
- Richter, H., Wang, Z. P., and Ley, L., (1981). **The one phonon Raman Spectrum in microcrystalline silicon**, Solid stat commun 39, 625.
- Saga, T. *et al.*, (2010). **Advances in cryatalline silicon solar cell technology for industrial mass production**, NPG Asia Mater 2(3), 96-102.

- Schmidt, J. U. and Schmidt, B., (2003). **Investigation of Si nanocluster formation in sputter-deposited silicon sub-oxides for nanocluster memory structures**, Materials Science and Engineering B101, 28-33.
- Schroder, D. K., (2006). **Semiconductor material and device characterization**, A Wiley-Interscience Publication ISBN-13 : 978-0-471-73906-7
- Shovkley, W. and Queisser, H. J., (1961). **Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells**, J. Appl. Phys. 32, 510–519.
- Švrcek, V. *et al.*, (2002). **Photoluminescence properties of sol-gel derived SiO₂ layers doped with porous silicon**, Mat. Sci. Eng. C19, 233-236.
- Švrcek, V. *et al.*, (2004). **Ex situ prepared Si nanocrystals embedded in silica glass : Formation and characterization**, J. Appl. Phys. 95, 3158-3163.
- Švrcek, V. *et al.*, (2004). **Optical gain in porous silicon grains embedded in sol-gel derived SiO₂ matrix under femtosecond excitation**, J. Phys. Lett. 84, 3280-3282.
- Takeoka, S. *et al.*, (2000). **Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime**, Physical Review B62, 16820-16825.
- Thiyagu, S. *et al.*, (2012). **Ultra-low reflectance, high absorption microcrystalline silicon nanostalagmite**, *Nano. Res. Lett.* 7, 171.
- Uma, T. and Nogami, M., (2006). **Synthesis and characterization of P₂O₅-SiO₂-X (X = phosphotungstic acid) glasses as electrolyte for low temperature H₂/O₂ fuel cell application**, Journal of Membrane Science 280, 744-751.
- Wenham, S. R., Green, M. A., Watt, M. E. and Corkish, R., (2007). **Applied Photovoltaics**, 2nd edition, Earthscan
- Yujie, T., Guobing, W., Zhijuan, H., Xiaomei Q., Guoping D. and Wangzhou S., (2012). **Preparation of n⁺ emitter on p-type silicon wafer using the spin-on doping method**, Materials Science in Semiconductor Processing 15, 359.

ภาคผนวก ก

การทำความสะอาดแผ่นฐานรองด้วยหลักการ Radio Corporation of America
และอัตราส่วนสารละลายกรดบัพเฟอร์ไฮโดรฟลูออริก

การทำความสะอาดแผ่นฐานรองด้วยหลักการ Radio Corporation of America

ในการศึกษานี้ได้ใช้หลักการทำความสะอาดแผ่นฐานด้วยวิธีอาร์ซีเอ (Radio Corporation of America : RCA) (Kern, W., และ Vossen, J., 1978) และ (Kern, W., 1993) ซึ่งประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน คือ RCA 1 และ RCA 2 แผ่นฐานที่นำมาใช้สำหรับเคลือบฟิล์มบางมีด้วยกัน 2 ชนิด คือ แผ่นฐานซิลิคอน และแผ่นฐานควอตซ์

1) RCA 1 คือ การทำความสะอาดแผ่นฐาน เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ (organic)

ออกจากที่ผิว ประกอบด้วย

- ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2 , 30%) : แอมโมเนีย (NH_3 , 30%) : น้ำกลั่นบริสุทธิ์ (DI water) ผสมด้วยอัตราส่วนโดยปริมาตร 1 : 1 : 5

- นำแผ่นฐานมาวางในหลักยึด (anchor) ซึ่งทำจากวัสดุเทฟลอน และแช่ในสารละลายที่เตรียมไว้

- ให้ความร้อนด้วยอุณหภูมิคงที่ $70^{\circ}C$ นาน 10 นาที

- ล้างสารละลายออกจากแผ่นฐานโดยให้น้ำกลั่นบริสุทธิ์ไหลผ่านฉป็นเวลา 5 นาที

2) RCA 2 คือ การทำความสะอาดแผ่นฐาน เพื่อกำจัดอะตอมโลหะ (metal ions) ออกจาก

ผิว ประกอบด้วย

- ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ : กรดไฮโดรคลอริก (HCl , 37%) : น้ำกลั่นบริสุทธิ์ ผสมด้วยอัตราส่วนโดยปริมาตร 1 : 1 : 5

- นำแผ่นฐานมาวางในหลักยึดอีกครั้ง และแช่ในสารละลายที่เตรียมไว้

- ให้ความร้อนด้วยอุณหภูมิคงที่ $70^{\circ}C$ นาน 10 นาที

- ล้างสารละลายออกจากแผ่นฐานด้วยน้ำกลั่นบริสุทธิ์อีกครั้งนาน 5 นาที

- เป่าแผ่นฐานให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.99%

ตารางที่ ก.1 อัตราส่วนสารละลายกรดบัฟเฟอร์ไฮโดรฟลูออริก (buffered hydrofluoric : BHF)

กระบวนการหลัก	สารเคมี	อัตราส่วนโดยปริมาตร (ml)
BHF	กรดไฮโดรฟลูออริก 50% (HF)	15
	กรดไนตริก 65% (HNO_3)	10
	น้ำกลั่นบริสุทธิ์ (DI water)	300

ภาคผนวก ข

คุณลักษณะของผลิตภัณฑ์ไอซีดีคอนจากบริษัท American elements



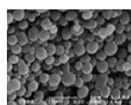
Silicon Nanoparticles

[High Purity Si Nanoparticles / Nanopowder](#) CAS 7440-21-3

Product	Product Code	Order or Specifications
(2N) 99% Silicon Nanoparticles	SI-M-02-NP	Contact
(3N) 99.9% Silicon Nanoparticles	SI-M-03-NP	Contact
(4N) 99.99% Silicon Nanoparticles	SI-M-04-NP	Contact
(5N) 99.999% Silicon Nanoparticles	SI-M-05-NP	Contact
(6N) 99.9999% Silicon Nanoparticles	SI-M-06-NP	Contact

CHEMICAL IDENTIFIER	Formula	CAS No.	PubChem SID	PubChem CID	MDL No.	EC No	IUPAC Name	Beilstein Re. No.	SMILES Identifier	InChI Identifier	InChI Key
	Si	7440-21-3	24882537	N/A	MFC00085311	231-130-8	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

PROPERTIES	Mol. Wt.	Appearance	True Density	Bulk Density	Melting Point	Boiling Point	Average Particle Size	Size Range	Crystal Phase	Specific Surface Area	Morphology	MSDS
	28.08	Yellow brown	2330 kg/cm ³	1414 g/cm ³	N/A	2900 °C	100-150 nm	N/A	N/A	N/A	Spherical	Safety Data Sheet




Silicon (Si) Nanoparticles, nanowire or [Nanopowder](#) are spherical high surface area metal particles. Nanoscale Silicon Particles are typically 5-25 nanometers (nm) with specific surface area (SSA) in the 30 - 70 m²/g range and also available with an average particle size of 80 -100 nm range with a specific surface area of approximately 5 - 10 m²/g. [Thin film](#) deposition of [Silicon Nanoparticle quantum dots](#) on the [polycrystalline silicon](#) substrate of a photovoltaic (solar) cell increases voltage output as much as 60% by fluorescing the incoming light prior to capture. Nano Silicon Particles are also available in [ultra high purity](#) and high purity and carbon coated and dispersed forms. They are also available as a nanofluid through the AE Nanofluid production group. Nanofluids are generally defined as suspended nanoparticles in solution either using surfactant or surface charge technology. Nanofluid dispersion and coating selection technical guidance is also available. Other nanostructures include nanorods, nanowhiskers, nanohorns, nanopyramids and other nanocomposites. Surface functionalized [nanoparticles](#) allow for the particles to be preferentially adsorbed at the surface interface using chemically bound polymers.

Development research is underway in Nano Electronics and Photonics materials, such as MEMS and NEMS, Bio Nano Materials, such as Biomarkers, Bio Diagnostics & Bio Sensors, and Related Nano Materials, for use in Polymers, Textiles, [Fuel Cell Layers](#), Composites and [Solar Energy](#) materials. Nanopowders are [analyzed](#) for chemical composition by ICP, particle size distribution (PSD) by laser diffraction, and for Specific Surface Area (SSA) by BET multi-point correlation techniques. Novel [nanotechnology](#) applications also include [Quantum Dots](#). High surface areas can also be achieved using [solutions](#) and using [thin film](#) by [sputtering targets](#) and evaporation technology using [pellets, rod and foil](#). Applications for silicon nanocrystals include in luminescent display devices due to their broader excitation spectra, as building blocks for single-nanoparticle electronic devices, in micro and integrated semiconductors, in solar energy cells, for production of silicon nanotubes and in nanowire, nanofiber and in certain alloy applications. Further research is being done for their

potential electrical, optical, imaging, and bioscience properties. Silicon Nano Particles are generally immediately available in most volumes. Additional technical, [research](#) and safety (MSDS) information is available.

Silicon Nanoparticles have been shown to dramatically expand the storage capacity of [lithium](#) ion batteries without degrading the [silicon](#) during the expansion/contraction cycle that occurs as power is charged and discharged. Silicon has long been known to have an excellent affinity for storage of positively charged lithium cations making them ideal candidates for next generation lithium ion batteries. However, the quick degradation of silicon storage units has made them commercially unfeasible for most applications. Silicon Nanowires however, cycle without significant degradation and present the potential for use in batteries with greatly expanded storage times. Silicon for solar energy applications includes p-type and n-type silicon thin film layers which can be fabricated by deposition utilizing [AE Solar Energy](#) silicon. Silicon-based photovoltaic cells (PV Cells) for solar energy are fabricated from a positively charged or p-type silicon layer underneath a negatively charged or n-type silicon layer. See Safety information.

 [Silicon](#) is a Block P, Group 14, Period 3 element. The number of electrons in each of Silicon's shells is 2, 8, 4 and its electronic configuration is $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$. In its elemental form silicon's CAS number is 7440-21-3. The silicon atom has a radius of 117.6 pm and its Van der Waals radius is 210 pm. Silicon is not toxic but can cause chronic respiratory problems if inhaled as a fine silica or silicate dust. Asbestos silicates are carcinogenic. Silicon is makes up 25.7% of the earth's crust, by weight, and is the second most abundant element, exceeded only by [oxygen](#). The Czochralski process is commonly used to produce single [crystals](#) of silicon used for solid-state or semiconductor devices. Silica, as sand, is a principal ingredient of [glass](#), one of the most inexpensive of materials with excellent mechanical, optical, thermal, and electrical properties. Silicon is available as [metal](#) and compounds with purities from 99% to 99.9999% (ACS grade to [ultra-high purity](#)); metals in the form of [foil](#), [sputtering target](#), and [rod](#), and compounds as [submicron and nanopowder](#). [Ultra high purity](#) silicon can be doped with [boron](#), [gallium](#), phosphorus, or [arsenic](#) to produce silicon for use in transistors, [solar cells](#), rectifiers, and other solid-state devices which are used extensively in the electronics and space-age industries. Hydrogenated amorphous silicon has shown promise in producing economical cells for converting [solar energy](#) into electricity; in 2013, silicon [nanoparticles](#) created by scientists at the [University of Buffalo](#) successfully demonstrated the [release of hydrogen](#), furthering the advancement of [green energy technologies](#). Silicones are important products of silicon. They range from liquids to hard, glasslike solids with many useful properties. Silicon, first discovered by Jons Berzelius in 1823, is rarely found in pure crystal form and is usually produced from the iron-silicon alloy Ferrosilicon. The name Silicon originates from the Latin word "silex" which means flint or hard stone. See Silicon [research](#) below.




Elemental Silicon



Silicon (Si) Bohr Model

HEALTH, SAFETY & TRANSPORTATION INFORMATION

Material Safety Data Sheet	MSDS
Signal Word	Warning
Hazard Statements	H228
Hazard Codes	F
Risk Codes	11
Safety Precautions	16-33-36
RTECS Number	VW0400000
Transport Information	UN 1346 4.1/PG 3
WGK Germany	2
Globally Harmonized System of Classification and Labelling (GHS)	

CUSTOMERS FOR SILICON NANOPARTICLES HAVE ALSO LOOKED AT

[Silicon Chloride](#) [Silicon Foil](#) [Aluminium Silicon Magnesium Alloy](#) [Silicon Nanoparticles](#) [Silicon Pellets](#)
[Silicon Fluoride](#) [Silicon Metal](#) [Silicon Acetate Solution](#) [Silicon 2 - Ethylhexanoate](#) [Silicon Oxide Pellets](#)
[Calcium Silicon Alloy](#) [Silicon Oxide](#) [Silicon Nanoparticles](#) [Silicon Sputtering Target](#) [Silicon Wire](#)

[Show Me MORE Forms of Silicon](#)

PACKAGING SPECIFICATIONS FOR BULK & RESEARCH QUANTITIES

Typical bulk packaging includes palletized plastic 5 gallon/25 kg. pails, fiber and steel drums to 1 ton super sacks in full container (FCL) or truck load (T/L) quantities. Research and sample quantities and hygroscopic, oxidizing or other air sensitive materials may be packaged under argon or vacuum. Shipping documentation includes a Certificate of Analysis and Material Safety Data Sheet (MSDS). Solutions are packaged in polypropylene, plastic or glass jars up to palletized 440 gallon liquid totes.




*

Catalog Search

*Search by Material, Product Name, Product Code, CAS Number, Formula, Element, Anion, Form, EC Number, MDL Number or PubChem ID.



Production Catalog Available in 36 Countries & Languages

Recent Research & Development for Silicon

- Lorentzian-like image blur of gold nanoparticles on thick amorphous silicon films in ultra-high-voltage transmission electron microscopy. Oshima Y, Nishi R, Asayama K, Arakawa K, Yoshida K, Sakata T, Taguchi E, Yasuda H. *Microscopy (Oxf)*. 2013 May 14. [Epub ahead of print]
- Nanopore-type black silicon anti-reflection layers fabricated by a one-step silver-assisted chemical etching. Lu YT, Barron AR. *Phys Chem Chem Phys*. 2013 May 16. [Epub ahead of print]
- Electron-ion coupling effects on radiation damage in cubic silicon carbide. Zhang C, Mao F, Zhang FS. *J Phys Condens Matter*. 2013 May 16;25(23):235402. [Epub ahead of print]
- Fluorescence quenching in luminescent porous silicon nanoparticles for the detection of intracellular Cu²⁺. Xia B, Zhang W, Shi J, Xiao S. *Analyst*. 2013 May 16. [Epub ahead of print]
- Realization of high performance silicon nanowire based solar cells with large size. Lin XX, Hua X, Huang ZG, Shen WZ. *Nanotechnology*. 2013 May 15;24(23):235402. [Epub ahead of print]
- Generation of high photocurrent in three-dimensional silicon quantum dot superlattice fabricated by combining bio-template and neutral beam etching for quantum dot solar cells. Igarashi M, Hu W, Rahman MM, Usami N, Samukawa S. *Nanoscale Res Lett*. 2013 May 15;8(1):228. [Epub ahead of print]
- Si isotopic structure of the infrared absorption of the fully hydrogenated vacancy in silicon. Clerjaud B, Pajot B. *J Chem Phys*. 2013 May 14;138(18):184505. doi: 10.1063/1.4803547.
- Direct imaging of 3D atomic-scale dopant-defect clustering processes in ion-implanted silicon. Koelling S, Richard O, Bender H, Uematsu M, Schulze A, Zschaetzsch G, Gilbert M, Vandervorst W. *Nano Lett*. 2013 May 15. [Epub ahead of print]
- Precision synthesis of silicon nanowires with crystalline core and amorphous shell. Bogart TD, Lu X, Korgel BA. *Dalton Trans*. 2013 May 15. [Epub ahead of print]
- Stability and electronic properties of ultrathin films of silicon and germanium. Kaltsas D, Tsetseris L. *Phys Chem Chem Phys*. 2013 May 14. [Epub ahead of print]
- Casimir forces on a silicon micromechanical chip. Zou J, Marcet Z, Rodriguez AW, Reid MT, McCauley AP, Kravchenko II, Lu T, Bao Y, Johnson SG, Chan HB. *Nat Commun*. 2013;4:1845. doi: 10.1038/ncomms2842.
- Permanent fine tuning of silicon microring devices by femtosecond laser surface amorphization and ablation. Bachman D, Chen Z, Fedosejevs R, Tsui YY, Van V. *Opt Express*. 2013 May 6;21(9):11048-56. doi: 10.1364/OE.21.011048.
- Optical bistability in a silicon nitride microring resonator with azo dye-doped liquid crystal as cladding material. Wang CT, Tseng CW, Yu JH, Li YC, Lee CH, Jau HC, Lee MC, Chen YJ, Lin TH. *Opt Express*. 2013 May 6;21(9):10989-94. doi: 10.1364/OE.21.010989.
- Efficient perfectly vertical fiber-to-chip grating coupler for silicon horizontal multiple slot waveguides. Covey J, Chen RT. *Opt Express*. 2013 May 6;21(9):10886-96. doi: 10.1364/OE.21.010886.
- Ultra-compact silicon photonic devices reconfigured by an optically induced semiconductor-to-metal transition. Ryckman JD, Hallman KA, Marvel RE, Haglund RF, Weiss SM. *Opt Express*. 2013 May 6;21(9):10753-63. doi: 10.1364/OE.21.010753.
- Actively Q-switched, thulium-holmium-codoped fiber laser incorporating a silicon-based, variable-optical-attenuator-based Q switch. Jung M, Han Lee J. *Appl Opt*. 2013 Apr 20;52(12):2706-10. doi: 10.1364/AO.52.002706.
- Surface Modification of Silicon Oxide with Trialkoxysilanes toward Close-Packed Monolayer Formation. Tanaka M, Sawaguchi T, Kuwahara M, Niwa O. *Langmuir*. 2013 May 13. [Epub ahead of print]
- A review on electronic and optical properties of silicon nanowire and its different growth techniques. Hasan M, Huq MF, Mahmood ZH. *Springerplus*. 2013 Apr 10;2(1):151. Print 2013 Dec.

- Silicon photomultipliers for improved detection of low light levels in miniature near-infrared spectroscopy instruments. Zimmermann R, Braun F, Achnich T, Lamberg O, Gasser R, Wolf M. Biomed Opt Express. 2013 Apr 3;4(5):659-66. doi: 10.1364/BOE.4.000659. Print 2013 May 1.
- The Stoichiometry of Electroless Silicon Etching in Solutions of V_2O_5 and HF. Kolasinski KW, Barclay WB. Angew Chem Int Ed Engl. 2013 May 10. doi: 10.1002/anie.201300755. [Epub ahead of print]

Proud Sponsors of the [10th Annual World Congress on Industrial Biotechnology](#). Please join us and our customers & co-sponsors [Chevron](#) and [DuPont](#) on June 16, 2013 in Montreal, Canada.



[PRODUCT CATALOG](#) [Silicon Products](#) [News Foil](#) [Submicron & Nanopowder](#) [Tolling](#) [Ultra High Purity](#) [Sputtering Target](#) [Crystal Growth](#) [Rod. Plate. Powder. etc.](#) [Home](#)

Periodic table of the elements science and academic information, elements and advanced materials data, scientific presentations and all pages, designs, concepts, logos, and color schemes herein are the copyrighted proprietary rights and intellectual property of American Elements. American Elements is a U.S. Registered Trademark. © 1998-2013 American Elements. All rights reserved.

Tweet

Share

Like

1



American Elements® is a copyrighted U.S. Trademark. All rights reserved.

ภาคผนวก ค

การคำนวณปริมาณสารละลายเจดตั้งต้นสำหรับฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส
SiO₂ และฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG

การคำนวณปริมาณสารละลายเจ็ดตั้งต้นสำหรับฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO₂

ในกระบวนการสังเคราะห์สารละลายเจ็ดตั้งต้นสำหรับซิลิคอนไดออกไซด์ ได้ใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรของสารละลาย TEOS : EtOH : H₂O : HCl เท่ากับ 11.82 : 6.05 : 1.87 : 0.26 ml

สารละลายที่ใช้เตรียมเจ็ดตั้งต้นสำหรับซิลิคอนไดออกไซด์ มีดังนี้

TEOS	⇒	MW = 208.33 g/mol	density = 0.933 g/ml	ความเข้มข้น 99% (%v/v)
C ₂ H ₅ OH = EtOH	⇒	MW = 46.07 g/mol	density = 0.79 g/ml	ความเข้มข้น 99.9% (%v/v)
H ₂ O	⇒	MW = 18 g/mol	density = 1 g/ml	
HCl	⇒	MW = 36.5 g/mol	density = 1.19 g/ml	ความเข้มข้น 37% (%w/v)

หาจำนวนโมลของกรดไฮโดรคลอริก (HCl 37% w/v)

สารละลายกรด HCl 100 ml มีเนื้อกรด 37 g

สารละลายกรด HCl 100 ml × 1.19 g/ml = 119 g มีเนื้อกรด 37 g

ดังนั้นมีน้ำอยู่ 119 g – 37 g = 82 g

คิดเป็นจำนวน โมลของของ HCL = 0.26 ml × 1.19 g/ml = 0.3094 g

นั่นคือ มีเนื้อกรด HCl $\frac{0.3094 \text{ g} \times 37 \text{ g}}{119 \text{ g}} = 0.0962 \text{ g}$

และ มีน้ำในกรด HCl $\frac{0.3094 \text{ g} \times 82 \text{ g}}{119 \text{ g}} = 0.2132 \text{ g}$

โดยคิดเป็นจำนวน โมลของกรด HCl $\frac{0.0962 \text{ g}}{36.5 \text{ g/mol}} = 0.0026 \text{ mol}$

หาจำนวนโมลของของน้ำในระบบ (H₂O)

ผลรวมของน้ำในระบบ = (1.87 ml × 1 g/ml) + 0.2132 g = 2.0832 g

คิดเป็นจำนวน โมลของน้ำ = $\frac{2.0832 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 0.12 \text{ mol}$

หาจำนวนโมลของเอทานอล (EtOH)

หาน้ำหนักของเอทานอล

$$M_{\text{EtOH}} = D_{\text{EtOH}} \times V_{\text{EtOH}} = 0.79 \text{ g/ml} \times 6.05 \text{ ml} = 4.7795 \text{ g}$$

หาจำนวน โมลของเอทานอล

$$n_{\text{EtOH}} = \frac{M_{\text{EtOH}}}{MW_{\text{EtOH}}} = \frac{4.7795 \text{ g}}{46.07 \text{ g/mol}} = 0.10 \text{ mol}$$

หาจำนวนโมลของเตตระเอทิลออร์ซิลิเกต (TEOS)

หาน้ำหนักของเตตระเอทิลออร์ซิลิเกต

$$M_{\text{TEOS}} = D_{\text{TEOS}} \times V_{\text{TEOS}} = 0.933 \text{ g/ml} \times 11.82 \text{ ml} = 11.0374 \text{ g}$$

หาจำนวน โมลของเตตระเอทิลอซิเลท

$$n_{\text{TEOS}} = \frac{M_{\text{TEOS}}}{MW_{\text{TEOS}}} = \frac{11.0374 \text{ g}}{208.33 \text{ g/mol}} = 0.05 \text{ mol}$$

สารละลายเจตตั้งต้นสำหรับซิลิกอนไดออกไซด์

	TEOS : EtOH : H ₂ O : HCl	
อัตราส่วนปริมาตร (ml)	11.82 : 6.05 : 1.87 : 0.26	สุทธิ 20 ml
อัตราส่วนปริมาตร (ml)	1 : 0.51 : 0.16 : 0.02	
อัตราส่วนโดยโมล (mol)	0.05 : 0.10 : 0.12 : 0.0026	
อัตราส่วนโดยโมล (mol)	1 : 2 : 2.4 : 0.05	

การคำนวณปริมาณสารละลายเจตตั้งต้นสำหรับฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส PSG

ในกระบวนการสังเคราะห์เจตตั้งต้นสำหรับฟอสฟอซิลิกไดออกไซด์ ได้ใช้อัตราส่วนปริมาตรของสารละลาย TEOS : EtOH : H₃PO₄ : H₂O : HCl เท่ากับ 9.98 : 6.07 : 0.27 : 1.67 : 0.005 ml

สารละลายที่ใช้เตรียมเจตตั้งต้นสำหรับฟอสฟอซิลิกไดออกไซด์ ดังนี้

TEOS	⇒	MW = 208.33 g/mol	density = 0.933 g/ml	ความเข้มข้น 99% (%v/v)
C ₂ H ₅ OH = EtOH	⇒	MW = 46.07 g/mol	density = 0.79 g/ml	ความเข้มข้น 99.9% (%v/v)
H ₃ PO ₄	⇒	MW = 98 g/mol	density = 1.69 g/ml	ความเข้มข้น 85% (%w/w)
H ₂ O	⇒	MW = 18 g/mol	density = 1 g/ml	
HCl	⇒	MW = 36.5 g/mol	density = 1.19 g/ml	ความเข้มข้น 37% (%w/v)

หาจำนวนโมลของกรดไฮโดรคลอริก (HCl 37% w/v)

สารละลายกรด HCl 100 ml มีเนื้อกรด 37 g

สารละลายกรด HCl 100 ml × 1.19 g/ml = 119 g มีเนื้อกรด 37 g

ดังนั้นมีน้ำอยู่ 119 g – 37 g = 82 g

คิดเป็นจำนวน โมลของของ HCl = 0.005 ml × 1.19 g/ml = 0.00595 g

นั่นคือ มีเนื้อกรด HCl $\frac{0.00595 \text{ g} \times 37 \text{ g}}{119 \text{ g}} = 0.00185 \text{ g}$

และ มีน้ำในกรด HCl $\frac{0.00595 \text{ g} \times 82 \text{ g}}{119 \text{ g}} = 0.0041 \text{ g}$

โดยคิดเป็นจำนวน โมลของกรด HCl $\frac{0.00185 \text{ g}}{36.5 \text{ g/mol}} = 0.000051 \text{ mol}$

หาจำนวนโมลของกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4 85% w/w)

สารละลายกรด H_3PO_4 100 g มีเนื้อกรด 85 g

นั่นคือมีน้ำอยู่ $100 \text{ g} - 85 \text{ g} = 15 \text{ g}$

คิดเป็นจำนวน โมลของของ $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0.27 \text{ ml} \times 1.69 \text{ g/ml} = 0.4563 \text{ g}$

นั่นคือ มีเนื้อกรด $\text{H}_3\text{PO}_4 \frac{0.4563 \text{ g} \times 85 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0.3879 \text{ g}$

และ มีน้ำในกรด $\text{H}_3\text{PO}_4 \frac{0.4563 \text{ g} \times 15 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0.0684 \text{ g}$

โดยคิดเป็นจำนวน โมลของกรด $\text{H}_3\text{PO}_4 \frac{0.3879 \text{ g}}{98 \text{ g/mol}} = 0.0040 \text{ mol}$

หาจำนวนโมลของของน้ำในระบบ (H_2O)

ผลรวมของน้ำในระบบ = $(1.67 \text{ ml} \times 1 \text{ g/ml}) + 0.0041 \text{ g} + 0.0684 \text{ g} = 1.7425 \text{ g}$

คิดเป็นจำนวน โมลของน้ำ = $\frac{1.7425 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 0.0968 \text{ mol}$

หาจำนวนโมลของเอทานอล (EtOH)

หาน้ำหนักของเอทานอล

$$M_{\text{EtOH}} = D_{\text{EtOH}} \times V_{\text{EtOH}} = 0.79 \text{ g/ml} \times 8.07 \text{ ml} = 6.3753 \text{ g}$$

หาจำนวน โมลของเอทานอล

$$n_{\text{EtOH}} = \frac{M_{\text{EtOH}}}{MW_{\text{EtOH}}} = \frac{6.3753 \text{ g}}{46.07 \text{ g/mol}} = 0.14 \text{ mol}$$

หาจำนวนโมลของเตตระเอทิลออร์ซิเลท (TEOS)

หาน้ำหนักของเตตระเอทิลออร์ซิเลท

$$M_{\text{TEOS}} = D_{\text{TEOS}} \times V_{\text{TEOS}} = 0.933 \text{ g/ml} \times 9.98 \text{ ml} = 9.3113 \text{ g}$$

หาจำนวน โมลของเตตระเอทิลออร์ซิเลท

$$n_{\text{TEOS}} = \frac{M_{\text{TEOS}}}{MW_{\text{TEOS}}} = \frac{9.3113 \text{ g}}{208.33 \text{ g/mol}} = 0.045 \text{ mol}$$

สารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์

TEOS : EtOH : H_3PO_4 : H_2O : HCl

อัตราส่วนปริมาตร (ml) 9.98 : 8.07 : 0.27 : 1.67 : 0.005 สุทธิ 20 ml

อัตราส่วนปริมาตร (ml) 1 : 0.81 : 0.027 : 0.167 : 0.0005

อัตราส่วนโดยโมล (mol) 0.045 : 0.14 : 0.004 : 0.0968 : 0.000051

อัตราส่วนโดยโมล (mol) 1 : 3 : 0.09 : 2 : 0.001

ภาคผนวก ง

การคำนวณปริมาณสารละลายที่ใช้สำหรับสังเคราะห์ฟิล์มชั้นอิมิตเตอร์ การหา
ความลึกของการแพร่สารเจือ และกราฟต่างๆ ที่ใช้ในการคำนวณ

ง.1 การคำนวณปริมาณสารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับฟิล์มฟอสฟอซิลิกเกตออกไซด์ หรือฟิล์มชั้นอิมิตเตอร์ (n-emitter layer)

ในกระบวนการสังเคราะห์สารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับฟอสฟอซิลิกเกตออกไซด์ ซึ่งเป็นแหล่งสารเจือของแข็งเพื่อสร้างชั้นรอยต่อพี-เอ็น บนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพี ระบาย (100) โดยใช้อัตราส่วนปริมาตรของสารละลาย TEOS : EtOH : H₂O : H₃PO₄ เท่ากับ 5 : 1.5 : 10 : 1.25 ml

สารละลายที่ใช้เตรียมเจลดั้งเดิมสำหรับชั้นอิมิตเตอร์ดังนี้

TEOS	⇒	MW = 208.33 g/mol	density = 0.933 g/ml	ความเข้มข้น 99% (%v/v)
C ₂ H ₅ OH = EtOH	⇒	MW = 46.07 g/mol	density = 0.79 g/ml	ความเข้มข้น 99.9% (%v/v)
H ₃ PO ₄	⇒	MW = 98 g/mol	density = 1.69 g/ml	ความเข้มข้น 85% (%w/w)
H ₂ O	⇒	MW = 18 g/mol	density = 1 g/ml	

หาจำนวนโมลของกรดฟอสฟอริก (H₃PO₄ 85% w/w)

สารละลายกรด H₃PO₄ 100 g มีเนื้อกรด 85 g

นั่นคือมีน้ำอยู่ 100 g – 85 g = 15 g

คิดเป็นจำนวน โมลของของ H₃PO₄ = 1.25 ml × 1.69 g/ml = 2.1125 g

นั่นคือ มีเนื้อกรด H₃PO₄ $\frac{2.1125 \text{ g} \times 85 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 1.7956 \text{ g}$

และ มีน้ำในกรด H₃PO₄ $\frac{2.1125 \text{ g} \times 15 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0.3169 \text{ g}$

โดยคิดเป็นจำนวน โมลของกรด H₃PO₄ $\frac{1.7956 \text{ g}}{98 \text{ g/mol}} = 0.0183 \text{ mol}$

หาจำนวนโมลของของน้ำในระบบ (H₂O)

ผลรวมของน้ำในระบบ = (10 ml × 1 g/ml) + 0.3169 g = 10.3169 g

คิดเป็นจำนวน โมลของน้ำ = $\frac{10.3169 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 0.5732 \text{ mol}$

หาจำนวนโมลของเอทานอล (EtOH)

หาน้ำหนักของเอทานอล

$$M_{\text{EtOH}} = D_{\text{EtOH}} \times V_{\text{EtOH}} = 0.79 \text{ g/ml} \times 1.5 \text{ ml} = 1.185 \text{ g}$$

หาจำนวน โมลของเอทานอล

$$n_{\text{EtOH}} = \frac{M_{\text{EtOH}}}{MW_{\text{EtOH}}} = \frac{1.185 \text{ g}}{46.07 \text{ g/mol}} = 0.0257 \text{ mol}$$

หาจำนวนโมลของเตตระเอทิลอโรซิเลท (TEOS)

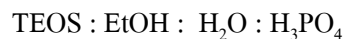
หาจำนวนของเตตระเอทิลอโรซิเลท

$$M_{TEOS} = D_{TEOS} \times V_{TEOS} = 0.933 \text{ g/ml} \times 5 \text{ ml} = 4.665 \text{ g}$$

หาจำนวนโมลของเตตระเอทิลอโรซิเลท

$$n_{TEOS} = \frac{M_{TEOS}}{MW_{TEOS}} = \frac{4.665 \text{ g}}{208.33 \text{ g/mol}} = 0.0224 \text{ mol}$$

สารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับชั้นอิมิตเตอร์



อัตราส่วนปริมาตร (ml)	5	:	1.5	:	10	:	1.25	สุทธิ 17.75 ml
อัตราส่วนปริมาตร (ml)	1	:	0.3	:	2	:	0.25	
อัตราส่วนโดยโมล (mol)	0.0224	:	0.0257	:	0.5732	:	0.0183	
อัตราส่วนโดยโมล (mol)	1	:	1.15	:	25.59	:	0.82	

หาจำนวนอะตอมของฟอสฟอรัสในสารละลายเจลดั้งเดิมสำหรับชั้นอิมิตเตอร์

$$\text{จำนวนอะตอม} = \text{โมล} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ atom} \quad (จ.1)$$

ดังนั้นจำนวนอะตอมของฟอสฟอรัส = $0.0183 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ atom}$ ในสารละลาย 17.75 ml หรือ $6.2065 \times 10^{20} \text{ atom/cm}^3$ ซึ่งคือความหนาแน่นของสารเจือที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ

ง.2 การหาความลึกของการแพร่สารเจือ

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้วิธีการแพร่จากแหล่งสารเจือไม่จำกัด (Diffusion from an unlimited source) ทำให้มีปริมาณอะตอมสารเจือความหนาแน่นกระจายอย่างสม่ำเสมอที่ผิวเท่ากับ N_0 (solid solubility) และถือว่าเป็น constant source จากการคำนวณทางคณิตศาสตร์ของกระบวนการแพร่สารเจือขั้นต้น (pre-deposition) การแพร่ขั้นตอนนี้กระทำที่อุณหภูมิสูง และมีแหล่งสารเจือรอบล้อมที่ผิวของซิลิคอน ดังนั้นค่าความหนาแน่นของอะตอมสารเจือบริเวณที่ผิวของแผ่นฐานซิลิคอน ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารเจือ และอุณหภูมิการแพร่ ดังนั้นที่อุณหภูมิต่ำๆ หนึ่ง N_0 จะบ่งบอกถึงปริมาณของสารเจือที่ผิวมากที่สุด สมการที่ใช้ในการแพร่ขั้นต้นนี้คือ

$$N(x) = N_0 \operatorname{erfc} \cdot z \quad (จ.2)$$

$$\text{เมื่อ } z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (ง.3)$$

โดยที่ N_0 คือ ความหนาแน่นของสารเจือที่ผิวของซิลิคอน (atom/cm^3)

$N(x)$ คือ ความหนาแน่นของแผ่นฐานรองที่มีความต้านทานค่าๆ หนึ่ง (atom/cm^3)

D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่สารเจือ (cm^2/s) หาได้จากกราฟรูปที่ ง.1

x คือ ระยะทางการแพร่ในเนื้อสาร (μm)

t คือ ช่วงเวลาในการแพร่ (s)

นิยามของ $\text{erfc} \cdot z$ (complementary error function) ของ z ส่วนค่าของ

$$\text{erfc} \cdot z = 1 - \text{erf} \cdot z \quad \text{เมื่อ} \quad \text{erf} \cdot z = \frac{2}{\pi} \int_0^z e^{-a^2} da \quad (ง.4)$$

การหา N_0 ของสารเจือในสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิขณะการแพร่เริ่มต้น หาได้จากรูปที่ ง.2 และในงานวิจัยนี้ได้ใช้การแพร่สารเจือที่อุณหภูมิสูง 1000°C เป็นเวลานาน 60 นาที แผ่นฐานรองที่ใช้ในการแพร่สารเจือเป็นแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพี ระบาย (100) มีค่าความต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ $1 \Omega \cdot \text{cm}$ ได้ค่าความหนาแน่นอะตอมของโบรอนจากกราฟรูปที่ ง.3 หรือ $N(x)$ เท่ากับ $1.47 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^3$ โดยใช้ฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์เป็นแหล่งสารเจือฟอสฟอรัส วิธีการคำนวณหาค่าตำแหน่งของรอยต่อแสดงดังนี้

กรณีคิดความหนาแน่นที่ผิวสูงสุดจากอะตอมฟอสฟอรัสทั่วไป ($N_0 = 1.2 \times 10^{21} \text{ atom/cm}^3$)

$$\text{จากสูตร } \frac{N(x)}{N_0} = \text{erfc} \cdot z$$

$$\text{erfc} \cdot z = \frac{1.47 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^3}{1.2 \times 10^{21} \text{ atom/cm}^3} = 1.225 \times 10^{-5}$$

$$\text{ดังนั้น } \text{erf} \cdot z = 1 - \text{erfc} \cdot z = 1 - 1.225 \times 10^{-5} = 0.99998775$$

จากตารางรูปที่ ง.4 อ่านค่า z ได้ว่า

z	$\text{erf} \cdot z$
3.09	0.99998757
z_i	0.99998775
3.10	0.99998835

$$z_i = 3.09 - \frac{(0.99998757 - 0.99998775)(3.09 - 3.10)}{0.99998757 - 0.99998835} = 3.09230769$$

$$\begin{aligned}
 \text{หาค่า } x &= 2z\sqrt{Dt} = 2(3.09230769)\sqrt{(3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s})(3600 \text{ s})} \\
 &= 6.4272 \times 10^{-5} \text{ cm} \\
 &= 0.0064272 \text{ } \mu\text{m}
 \end{aligned}$$

นั่นคือ ระยะทางที่อะตอมสารเจือฟอสฟอรัสถูกแพร่ลึกเข้าไปในเนื้อซิลิกอนมีค่าประมาณ 0.0064 μm จึงเกิดรอยต่อพี-เอ็น

เราสามารถหาจำนวนอะตอมของสารเจือฟอสฟอรัสที่แพร่เข้าไปในเนื้อซิลิกอนต่อพื้นที่หนึ่งตารางหน่วย ซึ่งเท่ากับ $Q(t)$ ได้จาก

$$Q(t) = \int_0^\infty N(x, t) dx = 2N_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (3.5)$$

จะได้

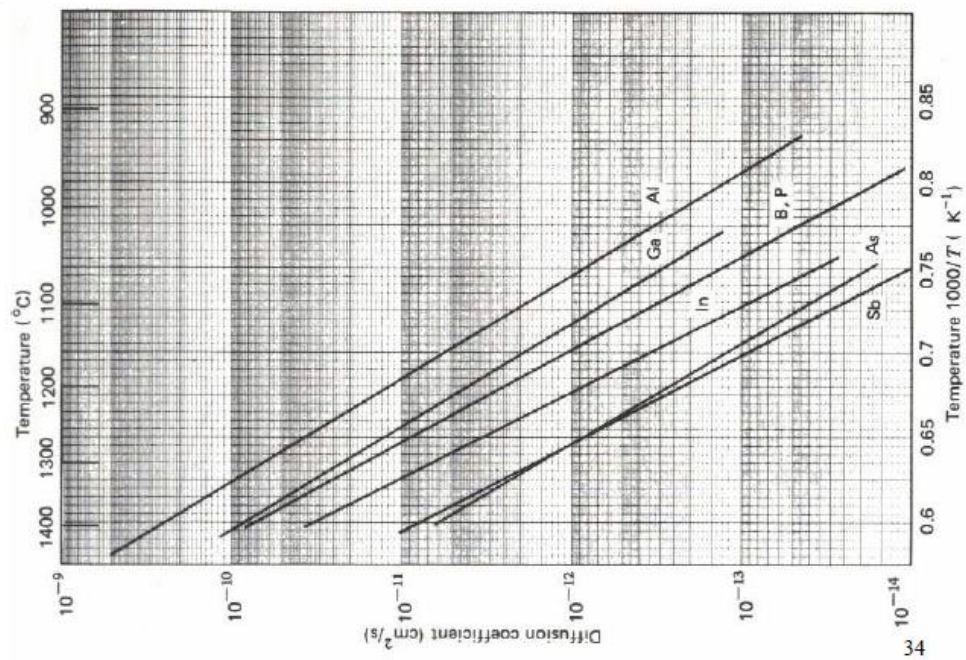
$$\begin{aligned}
 Q(t) &= 2(1.2 \times 10^{21} \text{ atom/cm}^3) \sqrt{\frac{(3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s})(3600 \text{ s})}{\pi}} \\
 &= 1.4072 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2
 \end{aligned}$$

ดังนั้นที่ระยะความลึกของรอยต่อพี-เอ็นเท่ากับ 0.0064 μm จะมีปริมาณอะตอมฟอสฟอรัสเหลือประมาณ $1.4072 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$

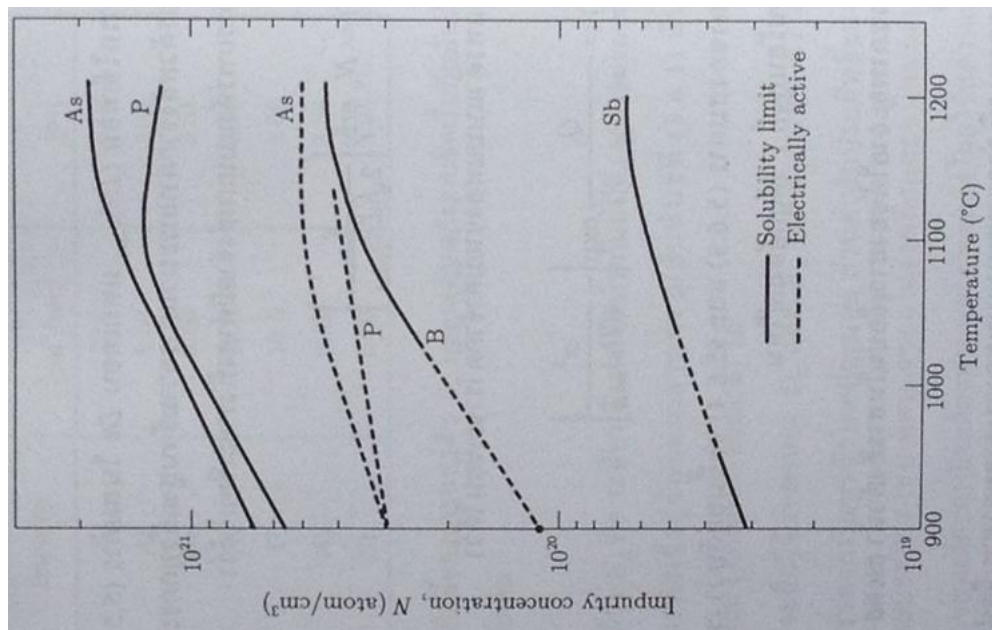
ในกรณีคิดที่ความหนาแน่นสูงสุดจากแหล่งสารเจือฟอสฟอซิลิเกตออกไซด์ มีค่า $N_{0,\text{PSG}} = 6.2065 \times 10^{20} \text{ atom/cm}^3$ และเมื่อคำนวณพารามิเตอร์ต่างๆ แล้วจะได้ระยะทางแพร่สารเจือเท่ากับ 0.0062 μm ซึ่งมีปริมาณอะตอมฟอสฟอรัสประมาณ $7.2780 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2$

ง.3 กราฟต่างๆ ที่ใช้ในการคำนวณ

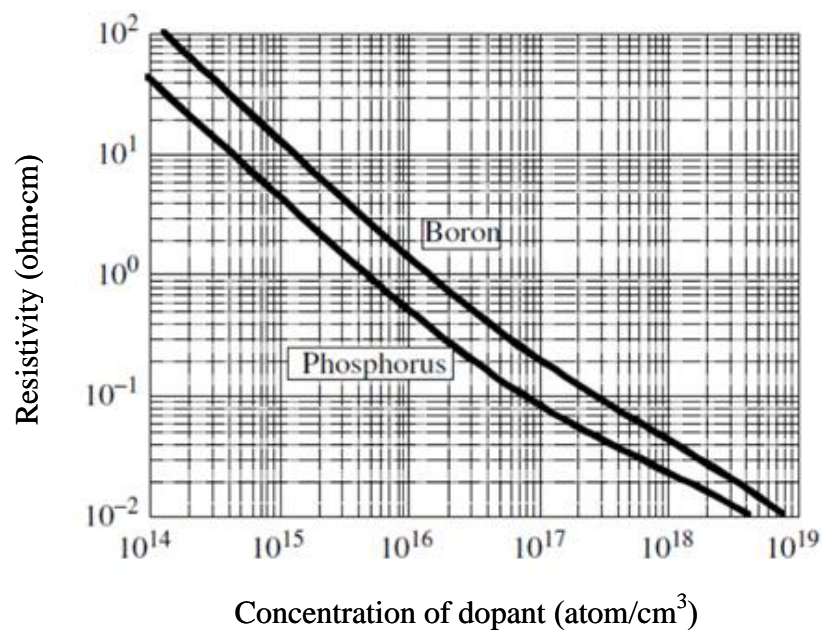
ปริมาณความหนาแน่นของอะตอมสารเจือโบรอน และฟอสฟอรัสจากแผ่นฐานซิลิคอน ชนิดพี หนาบ (100)



รูปที่ ง.1 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สารเจือกับอุณหภูมิต่างๆ ในผลึกซิลิคอน (Jarger, R. C., 2002)



รูปที่ ๒.2 สภาพละลายได้ของสารแข็ง (solid solubility) ของสารเจือชนิดต่างๆ ในซิลิคอน และค่าความหนาแน่นสูงสุดของสารเจือ (Jarger, R. C., 2002)



รูปที่ ๒.3 ปริมาณความหนาแน่นของอะตอมสารเจือโบรอน และฟอสฟอรัสในแผ่นฐานซิลิคอนระนาบ (100) (Schroder, D. K., 2006)

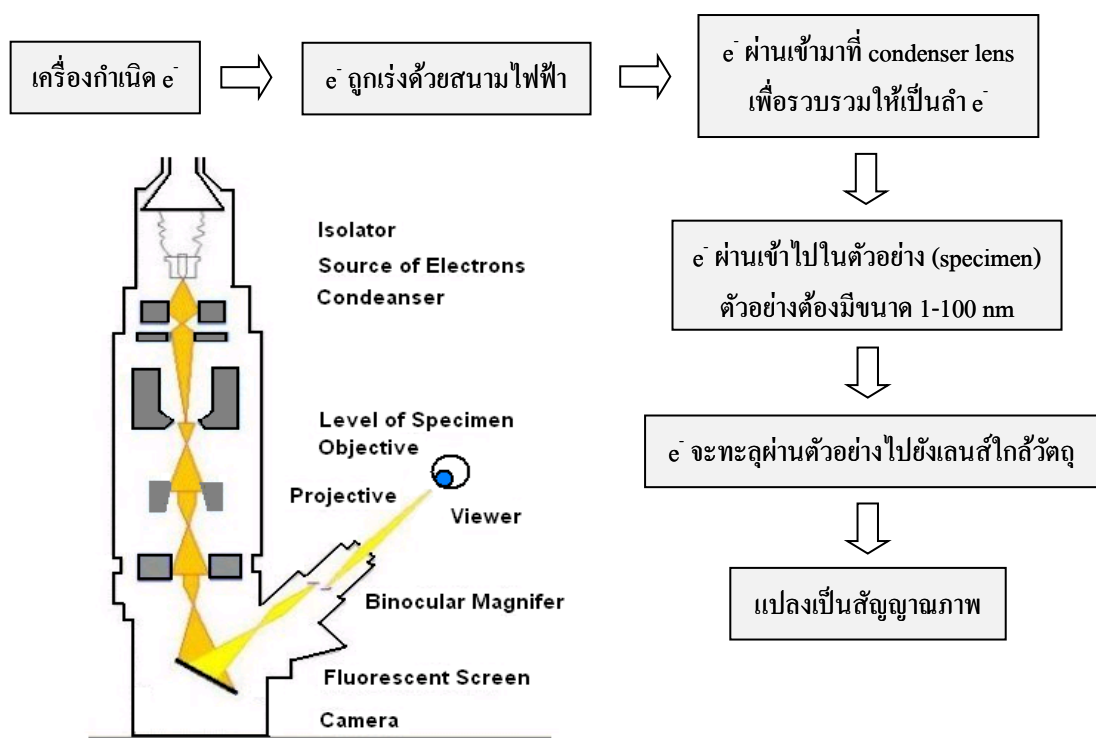
ภาคผนวก จ

หลักการทํางานของเครื่องมือวัดชนิดต่างๆ

หลักการการทำงานของเครื่องมือวัด

จ.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM) รุ่น JEM - 2010 บริษัท JEOL)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบาง ซึ่งเตรียมขึ้นโดยวิธีพิเศษเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง เช่น องค์ประกอบภายในเซลล์ ลักษณะของเยื่อหุ้มเซลล์ ผนังเซลล์ เป็นต้น ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก อัตราการขยายสูงสุดประมาณ 0.1 nm ซึ่งมีหลักการทำงานดังแสดงในรูปที่ จ.1

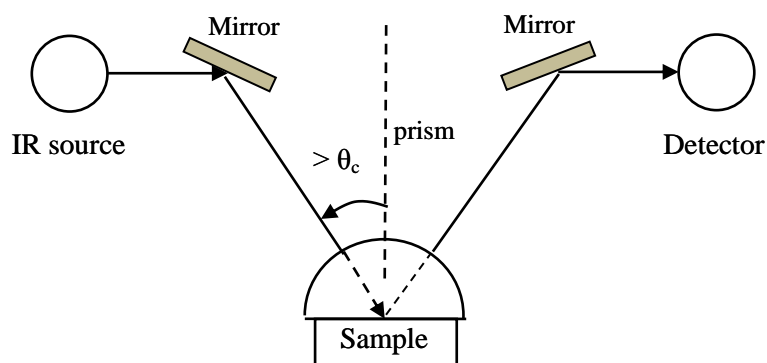


รูปที่ จ.1 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

จ.2 เครื่องฟูริเยร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy : FTIR) รุ่น 6700 (Attenuated total reflectance mode : ATR) บริษัท Nicolet

ฟูริเยร์ทรานฟอร์มอินฟราเรด เป็นเทคนิควิเคราะห์สารเทคนิคหนึ่งที่มีประสิทธิภาพและเป็นที่ยอมรับใช้อย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์ทางเคมี เนื่องจากขั้นตอนการวิเคราะห์ที่ไม่ยุ่งยาก ประกอบกับ Sampling technique ที่หลากหลายทำให้สามารถประยุกต์ใช้กับตัวอย่างได้ทุกสถานะ อาทิเช่น ของแข็ง ของเหลว หรือ ก๊าซ นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์ชนิดของสารพิษจันทราบ เอกลักษณ์ วิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมี รวมทั้งวิเคราะห์เชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณของสาร โดยอาศัยหลักการดูดกลืนแสงของสารในช่วงคลื่นอินฟราเรด

การทำงานในโหมด Attenuated total reflection (ATR) เป็นเทคนิคที่ให้ข้อมูลเชิงพื้นผิวในการวิเคราะห์ หรือข้อมูลที่มีการเปลี่ยนแปลงไปตามความลึก (Depth dependent property) ได้เป็นอย่างดี เทคนิคดังกล่าว คือ เทคนิค Attenuated total reflection (ATR) ซึ่งอาศัยหลักการของการสะท้อนแสงภายใน (Internal reflection) กล่าวคือ แสงอินฟราเรดจะเดินทางจากตัวกลางที่มีค่าดัชนีหักเหสูงกว่า (ATR prism) มาตกกระทบที่บริเวณรอยต่อระหว่าง ATR prism กับตัวอย่างที่มีค่าดัชนีหักเหแสงต่ำกว่าด้วยมุมตกกระทบที่มากกว่ามุมวิกฤต (θ_c) ดังภาพที่ จ.2



รูปที่ จ.2 การทำงานใน โหมด Attenuated total reflection (ATR)

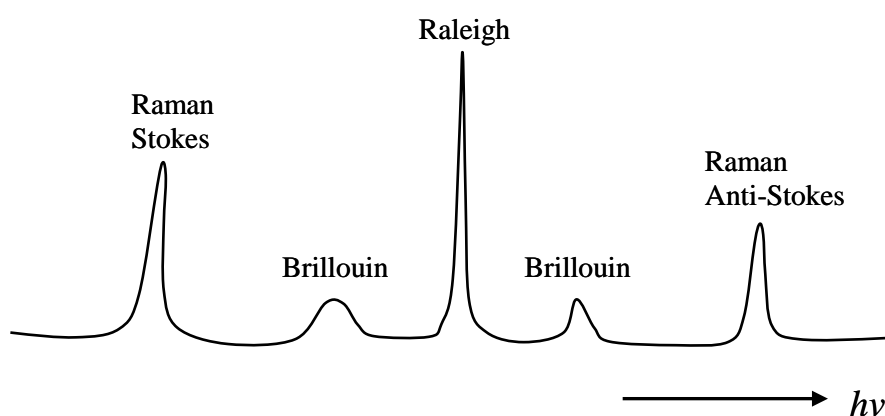
เนื่องจากเทคนิค ATR นั้น แสงอินฟราเรดไม่ได้ส่องผ่านตัวอย่าง แต่จะสะท้อนกลับที่บริเวณผิวหน้าของตัวอย่าง ซึ่งทำให้เกิดสนามไฟฟ้าขึ้นที่บริเวณดังกล่าว สนามไฟฟ้านี้จะ Penetrate เข้าไปในตัวอย่าง โดยความแรงของสนามไฟฟ้าจะมากที่สุดที่บริเวณผิวหน้าของตัวอย่าง และลดลงแบบเอ็กซ์โพเนนเชียลไปตามความลึกจนกระทั่งเป็นศูนย์ ซึ่งความลึกที่สนามไฟฟ้าลดลงเป็นศูนย์ นั้นมีค่าประมาณ 1-2 μm จากผิวหน้าของตัวอย่างเท่านั้น ดังนั้นข้อมูลที่ได้จากเทคนิค ATR จึงเป็น

ข้อมูลเชิงพื้นผิวของตัวอย่าง เทคนิค ATR สามารถประยุกต์ใช้ได้กับตัวอย่างทั้งที่เป็นของเหลว และของแข็ง

อย่างไรก็ตาม เนื่องจากเทคนิค ATR เป็นเทคนิคที่ต้องอาศัยการสัมผัสระหว่าง ATR prism กับตัวอย่าง และคุณภาพของสเปกตรัมที่ได้จะขึ้นอยู่กับคุณภาพของการสัมผัสดังกล่าวโดยตรง ดังนั้นสำหรับตัวอย่างที่สามารถอาศัยการสัมผัสกับ prism ได้ดี เช่น ของเหลว Paste หรือของแข็งที่นุ่มและยืดหยุ่นได้นั้น สามารถทำการวิเคราะห์ได้ทันที แต่ถ้าหากเป็นของแข็งที่ผิวหน้าไม่เรียบ จำเป็นจะต้องเตรียมตัวอย่างให้มีผิวหน้าเรียบก่อนจึงจะทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ATR ได้

จ.3 ไมโครรามานสเปกโตรสโคปี (micro-Raman spectroscopy) รุ่น NT-MDT บริษัท Ntegra Spectra

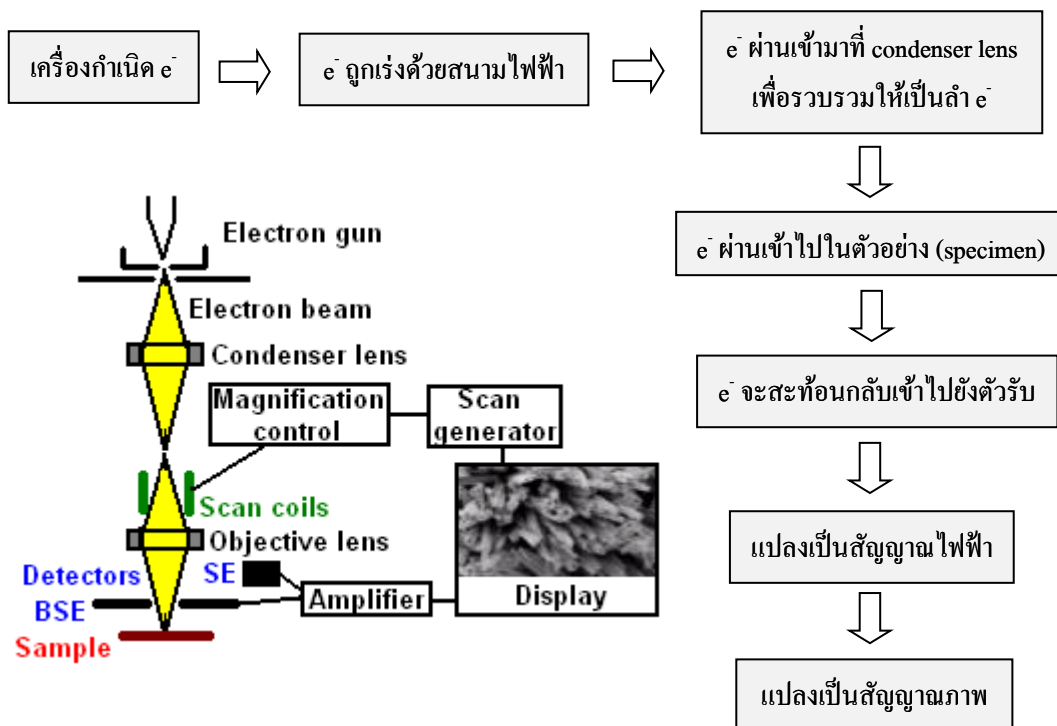
เป็นเทคนิคในการวิเคราะห์อันตรกิริยาของโมเลกุลโดยจะศึกษาถึงการสั่น การหมุน หรือการเคลื่อนไหว หรือลักษณะอื่นๆ ของพันธะ เมื่อลำแสงในช่วงตามองเห็น (visible) ย่านอินฟราเรด (near IR) หรือ ย่านอัลตราไวโอเลต (near UV) ผ่านเข้าไปยังตัวกลางโปร่งแสง แสงส่วนใหญ่จะทะลุผ่านไปได้แต่จะมีส่วนน้อย หรือบางส่วนของที่เกิดการกระเจิงไปทุกทิศทางด้วยการชนแบบยืดหยุ่น (elastic collision) กับโมเลกุลของสาร เรียกว่าการกระเจิงแบบเรย์ลี (rayleigh scattering) แต่ถ้เป็นการชนกับอนุภาคเล็กๆ เช่น ฝุ่นละออง เรียกว่า การกระเจิงแบบทินดอลล์ (tyndall scattering) ซึ่งการกระเจิงแบบนี้ความถี่ยังคงเท่าเดิมหรือพลังงานเท่าเดิม แต่มีการชนอีกอย่างหนึ่ง คือ การชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic scattering) ซึ่งจะเกิดขึ้นเป็นส่วนน้อยและมีการเปลี่ยนแปลงความถี่ไปเพียงเล็กน้อย เรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน (raman scattering) การชนแบบนี้ทำให้ระดับพลังงานที่เปลี่ยนไปขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชันบน โมเลกุลนั้นๆ ซึ่งสำหรับใช้ตรวจสอบคุณลักษณะของสารต่างๆ ได้ แสดงในรูปที่ จ.3



รูปที่ จ.3 การกระเจิงแสงของพลังงานโฟตอน

จ.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) รุ่น VP – 1450 บริษัท LEO

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 mm การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนี้ไม่จำเป็นต้องที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น ซึ่งมีหลักการทำงานดังแสดงในรูปที่ จ.4

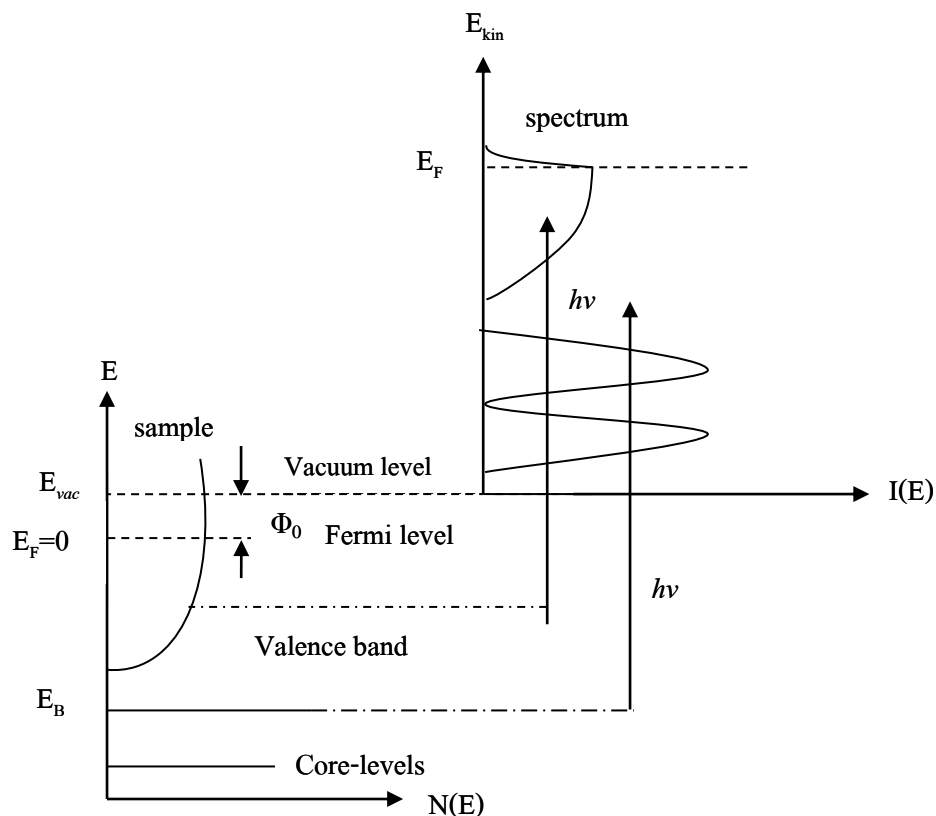


รูปที่ จ.4 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

จ.5 เทคนิคโฟโตอิมิสชันสเปกโทรสโคปี (Photoemission spectroscopy : PES)

เทคนิค Photoelectron spectroscopy (XPS) หรือ Photoemission spectroscopy (PES) คือเทคนิคการศึกษาวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ ของโฟโตอิเล็กตรอน เช่น พลังงาน สปินและทิศทาง ซึ่งเป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากอะตอมในปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นเมื่อพลังงานของโฟตอน หรือแสง ถูกถ่ายเทให้อิเล็กตรอน ถ้าพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นนี้มีค่ามากกว่าพลังงานที่ยึดเหนี่ยว (binding energy : E_B) ซึ่งยึดอิเล็กตรอนไว้ให้อยู่ภายในอะตอม อิเล็กตรอนจะใช้พลังงานเท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยว ปลดปล่อยตัวเองให้หลุดออกจากอะตอม ส่วนพลังงานที่เหลือจะกลายเป็นพลังงานจลน์ (kinetic energy : E_{kin}) ของอิเล็กตรอน โดยระดับพลังงานเฟอร์มีจะแยกออกจากระดับพลังงานของสุญญากาศด้วยค่า Φ_0 (work function) ตามสมการที่ (จ.1)

$$E_{kin} = h\nu - \Phi_0 - E_B \quad (จ.1)$$



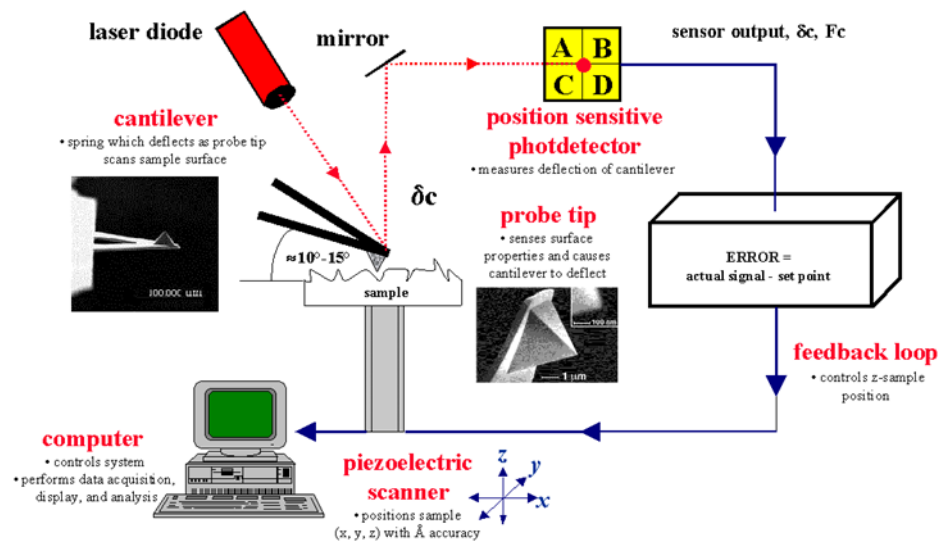
รูปที่ จ.5 แผนภาพแสดงระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนในของแข็ง (ซ้ายล่าง) เปรียบเทียบกับสเปกตรัมพลังงานโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ (ขวามือ)

ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่คำนวณได้จากการวัดความแตกต่างระหว่างพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน และพลังงานโฟตอนที่ใช้ในการทดลอง PES กับวัสดุตัวอย่างสามารถบ่งบอกถึงชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่างได้ เนื่องจากสถานะทางพลังงานในอะตอมนั้นมีค่าเฉพาะสำหรับอะตอมแต่ละชนิด และขึ้นอยู่กับสถานะของสสารอีกด้วย

นอกจากนี้เทคนิค PES ยังเป็นวิธีปฏิบัติที่ให้ผลการทดลองโดยตรงที่แสดงถึงโครงสร้างพลังงานของอิเล็กตรอนในวัสดุบริเวณผิวหน้าจากการวิเคราะห์โมเมนตัม และพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอน โดยทั่วไปเทคนิค PES จะเรียกชื่อเฉพาะต่างกันไปขึ้นกับช่วงพลังงานของแสงที่ใช้ยกตัวอย่างเช่น แสงที่ใช้กระตุ้นอยู่ในย่าน X-ray จะเรียกว่าเทคนิค XPS และถ้าแสงที่ใช้อยู่ในย่านอัลตราไวโอเล็ตจะเรียกว่า UPS โดยข้อมูลที่ได้จากการวัด PES จะอยู่ในรูปของสเปกตรัมพลังงานของอิเล็กตรอน ดังรูปที่ จ.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (จำนวนอิเล็กตรอนต่อเวลา) กับพลังงานของอิเล็กตรอน โดยลักษณะที่สำคัญในการวัด PES ในสเปกตรัมของ UPS นั้นจะแสดงลักษณะของขอบพลังงานเฟอร์มี (fermi edge) ในตำแหน่งที่ตรงกับระดับพลังงานที่ตื้นที่สุดของอิเล็กตรอนในพลังงานวาเลนซ์ (valence band) หรือ Fermi energy)

จ.6 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope : AFM) รุ่น SPA - 400 (Non contact Mode) บริษัท SII

กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม เป็นกล้องจุลทรรศน์ชนิดหัวอ่านส่องกราด (Scanning Probe Microscopes : SPMs) ชนิดหนึ่ง กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมมีหลักการทำงานโดยการใช้หัวอ่านซึ่งเป็นเข็มขนาดเล็กประมาณ 10 nm เป็นตัววัดแรงดึงดูดหรือแรงผลักระหว่างหัวเข็มกับพื้นผิวที่ต้องการวิเคราะห์เพื่อสร้างเป็นภาพ โดยเมื่อกดหัวอ่านลงบนพื้นผิวที่จะตรวจวัด ซึ่งเกิดแรงที่กระทำต่อก้าน (cantilever) ของหัวอ่านทำให้หัวอ่านเอียงด้วยมุมต่างๆ กันตามสภาพความสูงต่ำของพื้นผิว ซึ่งจะสามารถตรวจวัดได้จากมุมสะท้อนของลำแสงเลเซอร์ที่ยิงลงไปยังก้านของหัวอ่าน จากนั้นคอมพิวเตอร์ก็จะแปลงสัญญาณออกมาเป็นภาพของพื้นผิวที่ต้องการตรวจสอบได้ โดยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมมีความสามารถพิเศษ คือ สามารถใช้ได้กับพื้นผิวที่หลากหลายทั้งที่เป็นฉนวนและพื้นผิวที่นำไฟฟ้าได้ และมีระดับความสูงต่ำ (roughness) ไม่เกิน 4 μm และขนาดภาพสแกนใหญ่ที่สุดไม่เกิน 100 μm หลักการทำงานดังแสดงในรูปที่ จ.6



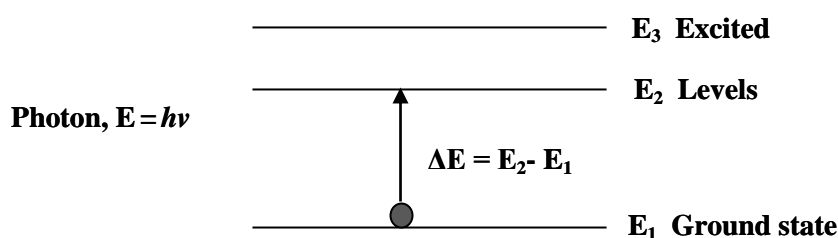
รูปที่ จ.6 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมสามารถแบ่งการทำงานออกเป็น 4 โหมด คือ

1. AFM (Atomic Force Microscope: Contact Mode) เป็นโหมดสำหรับวัดคุณสมบัติทางด้านกายภาพ (physical property) โดยที่หัววัดสัมผัสกับผิวของตัวอย่าง เหมาะกับลักษณะผิวตัวอย่างที่แข็ง เช่น ฟิล์มบาง เป็นต้น สามารถวิเคราะห์ค่า R_a (roughness), friction Force, particle & grain analysis, pitch & height measurement
2. DFM (Dynamic Force Microscope: Non contact Mode) เป็นโหมดสำหรับวัดคุณสมบัติทางด้านกายภาพโดยที่หัววัดจะไม่สัมผัสกับผิวของตัวอย่าง เหมาะกับลักษณะผิวตัวอย่างที่อ่อนนุ่ม เช่น พอลิเมอร์ เป็นต้น สามารถวิเคราะห์ค่า R_a (Roughness), phase Analysis, particle & grain analysis, pitch & height measurement
3. VE-AFM / VE-DFM (Viscoelastic AFM / DFM) เป็นโหมดสำหรับวัดลักษณะความยืดหยุ่นของสารจำพวกพอลิเมอร์ที่รวมกันอยู่หลายๆ ชนิดทำให้เห็นลักษณะการกระจายตัวกันของพอลิเมอร์ได้
4. MFM (Magnetic Force Microscope) เป็นโหมดที่ใช้ในการวัดการกระจายตัวของแรงแม่เหล็กบนพื้นผิวได้ โดยใช้หัววัดที่เคลือบสารโคบอลต์ซึ่งมีคุณสมบัติความเป็นสารแม่เหล็ก (Ferromagnetic) เหมาะสำหรับตัวอย่างพวก magnetic storage, memory เป็นต้น

จ.7 เครื่องยูวีวิสิสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS Spectrophotometer) รุ่น SPECORD 250-222P133 บริษัท AJUK ในโหมด Integrating Sphere แบบ Specular included mode

Ultraviolet-Visible Infrared Spectroscopy เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารอนินทรีย์ ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นแสง โดยอาศัยกระบวนการดูดกลืนและการส่งผ่านแสงในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (ความยาวคลื่น 10-380 nm) และช่วงตามองเห็น (ความยาวคลื่น 380-700 nm) โดยเมื่อแสงผ่านไปยังตัวอย่าง ตัวอย่างจะมีการดูดกลืนแสงบางส่วนไว้และแสงที่ไม่ดูดกลืนก็จะสามารถผ่านตัวอย่างออกไปได้ เครื่องนี้ใช้หลักการพื้นฐานจากคุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสาร เมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงในช่วงรังสียูวีที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่าต่างๆ ตามกฎของ Beer-Lambert แสดงในรูปที่ จ.7 ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นเราจึงสามารถระบุชนิดและปริมาณของสารที่มีอยู่ในตัวอย่างได้



รูปที่ จ.7 การเปลี่ยนสถานะชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนเมื่อได้รับพลังงาน โฟตอน

เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่นำเทคนิค UV-VIS Spectroscopy มาใช้งาน เครื่องมือนี้ทำหน้าที่ในการตรวจวัดความเข้มแสงที่ผ่านหรือสะท้อนจากตัวอย่างเปรียบเทียบกับความเข้มแสงจากแหล่งกำเนิด เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer โดยทั่วไปแล้วจะมีส่วนประกอบหลักๆ ได้แก่ แหล่งกำเนิดแสง ชุด grating หรืออาจเรียกว่าแสงความยาวคลื่นเดียว (monochromatic) กระจกอกที่บรรจุสารตัวอย่าง และเครื่องตรวจวัดแสงแหล่งกำเนิดแสงจะต้องให้แสงคงที่อย่างต่อเนื่อง ที่นิยมใช้คือ หลอดทังสเตน ฮาโลเจน ซึ่งให้แสงที่ความยาวคลื่นในช่วง 320 nm ถึง 2500 nm สำหรับแหล่งกำเนิดแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตนั้นจะใช้หลอดไฮโดรเจนหรือ

หลอดควิที่เรียบ ซึ่งให้แสงในช่วงความยาวคลื่น 160 nm ถึง 375 nm แต่แสงที่จากแหล่งกำเนิดเหล่านั้นยังมีความยาวคลื่นค่าต่างๆ ดังนั้นจึงต้องใช้ความยาวคลื่นเดียว ซึ่งทำหน้าที่แยกลำแสงจากแหล่งกำเนิดแสง โดยแสงจะผ่านเข้าที่ entrance slit และจะถูกแยกด้วย grating หรือปริซึม จากนั้นแสงที่มีความยาวคลื่นหนึ่งๆ เท่านั้นจะออกจากความยาวคลื่นเดียวโดยผ่านทาง entrance slit เพื่อให้แสงที่ผ่านยังตัวอย่างมีความยาวคลื่นค่าเดียวตามที่ต้องการ หลังจากนั้นแสงความยาวคลื่นค่าเดียวจะผ่านไปยังที่เก็บบรรจุ (Cuvette) ทำจากควอตซ์ เป็นอุปกรณ์สำหรับใส่ตัวอย่างซึ่งมีรูปร่างต่างๆ กันออกไป แต่โดยส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นกล่องทรงสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีความกว้างภายใน 1 cm ซึ่งค่านี้จะเป็นค่าระยะทางเดินของแสงที่ผ่านเข้าไปในตัวอย่างตามกฎของ Beer-Lambert ซึ่งปริมาณความเข้มข้นของสารตัวอย่างในสารละลายจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าการดูดซับ (Absorbance) ของสารละลายนั้น ดังสมการที่ (จ.2) (Pankove., J. I. 1971)

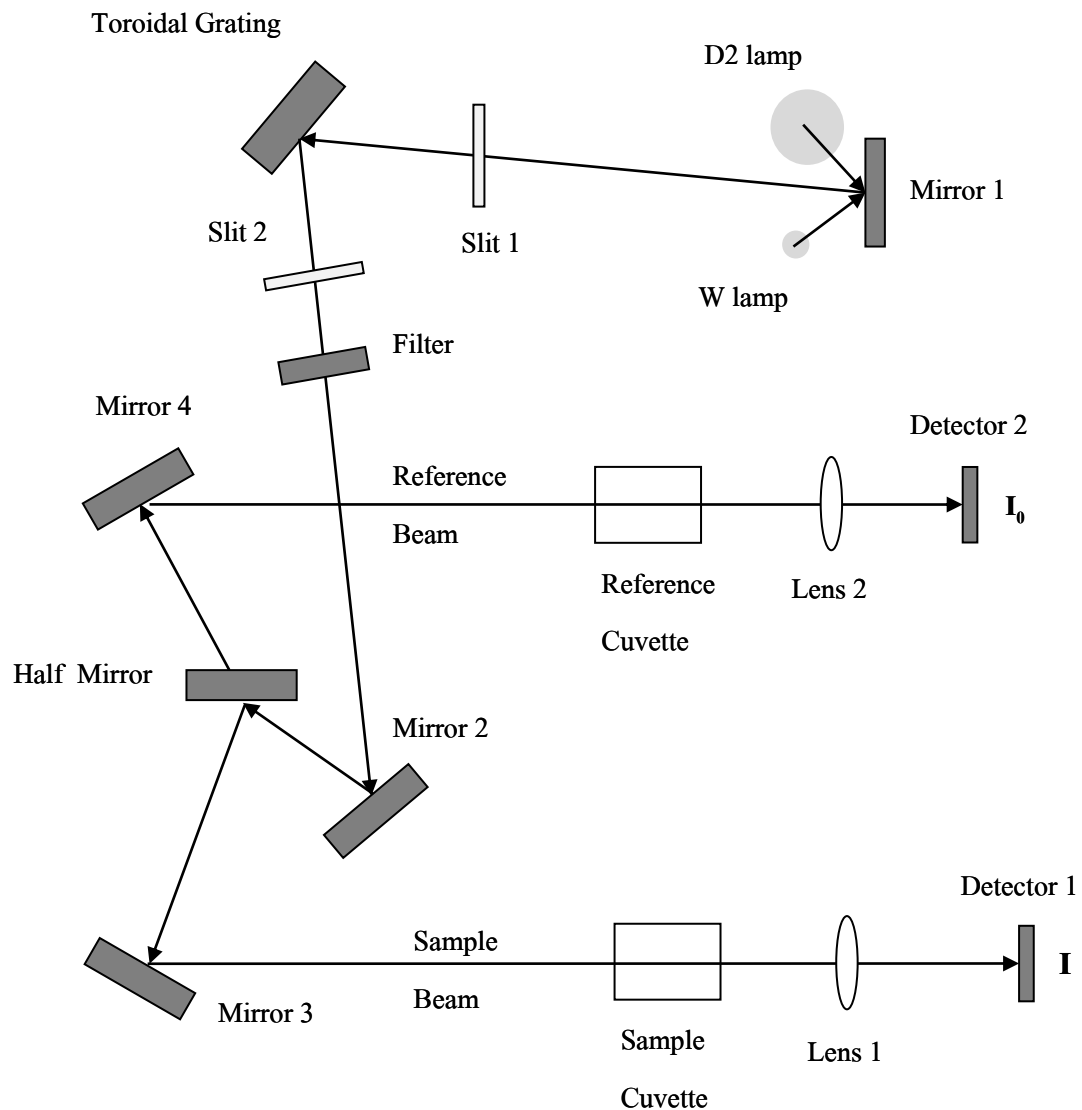
$$\text{Absorbance } A = \text{contact} \times \text{path length} \times \text{concentration} \quad (\text{จ.2})$$

ซึ่งกฎนี้จะเป็นจริงกับแสงที่มีความยาวคลื่นเดียว นั่นคือแสงในความยาวคลื่นหนึ่งๆ เท่านั้น โดยแสงเมื่อผ่านสารตัวอย่างที่อยู่ในกระบอก ความเข้มของแสงที่ปล่อยออกมาจะขึ้นกับความหนาของกระบอก (path length) และความเข้มข้นของสาร (concentration) นั้น แต่จะเกิดการเบี่ยงเบนไปจากกฎเมื่อความเข้มข้นสูงมากๆ

สำหรับเครื่องตรวจวัดที่นิยมใช้ได้แก่ PMT (photomultiplier tube), diode arrays และ CCDs (charge coupled devices) เครื่องจะทำการบันทึกค่าความยาวคลื่นร่วมกับค่ามุมของแต่ละความยาวคลื่นที่เกิดการดูดกลืนแสง โดยเครื่องตรวจวัดที่ใช้มีหลายชนิดได้แก่

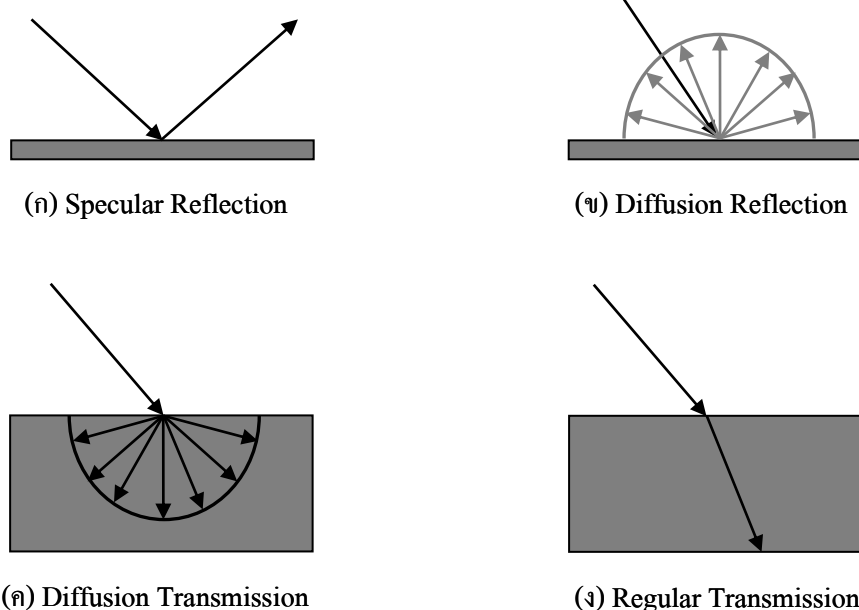
1. Photomultiplier tube เป็นเครื่องตรวจวัดที่ไวต่อแสงทั้งในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงตามองเห็น โดยสามารถตรวจวัดได้อย่างรวดเร็ว และตรวจวัดสารที่มีปริมาณต่ำๆ ได้ดี ในช่วงความยาวคลื่น 190-900 nm

2. Photodiode array detector เป็นเครื่องตรวจวัดที่สามารถตรวจวัดในทุกความยาวคลื่นของแสงได้ในเวลาเดียวกัน โดยมีราคาถูกและตรวจวัดได้ตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่น 190 nm ถึง 1100 nm



รูปที่ จ.8 ส่วนประกอบของเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ในระบบลำแสงคู่

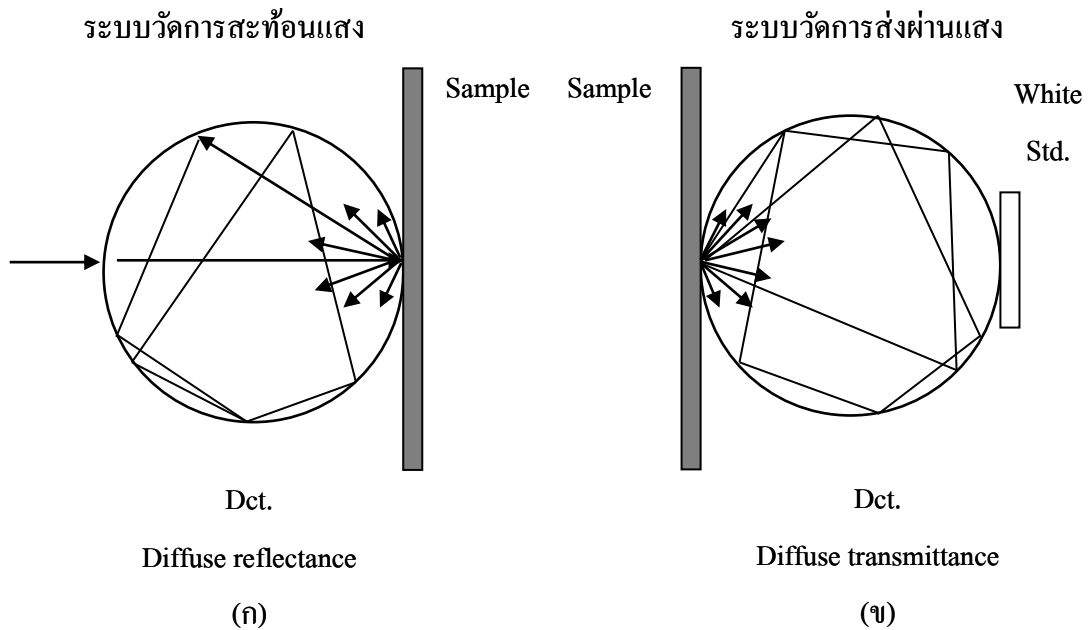
เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer สามารถแบ่งได้เป็น 2 ระบบ คือ แบบลำแสงเดี่ยวและแบบลำแสงคู่ สำหรับเครื่องแบบลำแสงเดี่ยวเป็นเครื่องที่ใช้ลำแสงเดี่ยวจากแหล่งกำเนิดผ่านไปยังตัวอย่าง สำหรับเครื่องแบบลำแสงคู่ นั้น แสงจะถูกแยกออกเป็น 2 ลำ ก่อนที่จะไปตกลงบนตัวอย่าง โดยแสงลำหนึ่งจะใช้เป็นลำแสงอ้างอิงดังรูปที่ จ.8 ขณะที่อีกลำแสงจะผ่านไปยังตัวอย่าง เครื่องมือที่เป็นแบบลำแสงคู่บางรุ่นจะมีเครื่องตรวจวัด 2 ตัว เพื่อที่จะตรวจวัดแสงอ้างอิงและแสงที่มาจากตัวอย่างได้พร้อมกัน แต่ในบางรุ่นมีเครื่องตรวจวัดเพียงตัวเดียว โดยแสงทั้งสองลำจะผ่านตัว beam chopper ซึ่งทำหน้าที่กักแสงลำหนึ่งไว้ในช่วงระยะเวลาหนึ่งเครื่องตรวจวัดจึงสามารถตรวจวัดความแตกต่างของแสงทั้งสองลำได้



รูปที่ จ.9 ลักษณะของแสงที่เกิดขึ้นบนผิววัสดุที่มีลักษณะต่าง ๆ กัน (ก) วัสดุทึบแสงผิวมัน (ข) วัสดุทึบแสงผิวขรุขระ (ค) วัสดุโปร่งแสง (ง) วัสดุโปร่งใส

การใช้ Integrating Sphere ร่วมกับ UV-VIS Spectrophotometer

วัสดุที่มีสีและลักษณะพื้นผิวที่แตกต่างกันย่อมเกิดการสะท้อน การดูดกลืน และการส่งผ่านแสงที่แตกต่างกันด้วย ถ้าวัสดุทึบแสงมีพื้นผิวที่เงามัน เมื่อแสงส่องผ่านจะเกิดการสะท้อนแสงกลับที่มีทิศทางเดียวเรียกว่า specular reflection ซึ่งมีมุมสะท้อนเท่ากับมุมตกกระทบ เทียบกับเส้นตั้งฉากที่ผิวของวัสดุ แต่ถ้าผิวของวัสดุทึบแสงนี้ไม่เรียบมีผิวขรุขระจะเกิดการกระเจิงของแสงเกิดขึ้นเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า diffusion reflection แต่ส่วนวัสดุที่โปร่งแสงจะเรียกว่า diffusion transmission ในกรณีของวัสดุโปร่งแสงใสเช่นกระจกจะเกิดการทะลุผ่านของแสงเรียกว่า regular transmission ลักษณะการส่งผ่านแสงในแบบต่างๆ แสดงดังรูปที่ จ.9 ลักษณะของแสงสามารถวัดค่าเป็นเปอร์เซ็นต์ของการสะท้อนแสง ที่ส่องผ่านเครื่อง UV-VIS spectrophotometer แต่ผลที่ได้เกิดความคลาดเคลื่อนจากผิวของวัสดุที่ไม่เรียบทำให้เกิดการหักเหและเบี่ยงเบนลำแสงที่ตกลงบนตัวรับแสงในตำแหน่งที่ต่างกัน และเพิ่มจำนวนการหักเหแสงในระบบทำให้สัญญาณที่ได้ไม่ใช่ค่าการสะท้อนแสง หรือการส่งผ่านแสงที่แท้จริงเพียงอย่างเดียว ดังนั้นการใช้ integrating sphere เป็นวิธีที่สามารถหลีกเลี่ยงการสูญเสียของแสงที่หักเห หรือกระเจิงออกไป ในลักษณะนี้เราอาจเรียกว่า Hemispherical reflectance



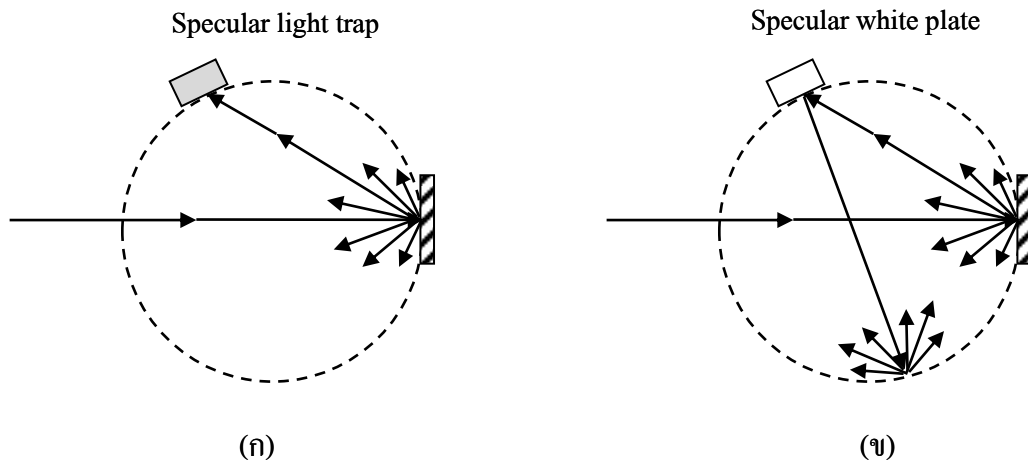
รูปที่ จ.10 (ก) การวัดการสะท้อน (ข) การส่งผ่านแสงด้วย Integrating sphere

Integrating sphere เป็นอุปกรณ์ประกอบเพื่อใช้ในการวัดการสะท้อนแสงหรือส่งผ่านแสงภายในที่มีลักษณะเป็นทรงกลมที่เคลือบด้วยวัสดุสีขาว เพื่อให้เกิดการกระจายของแสงที่ดี ทรงกลมนี้มีช่องเปิดเพื่อให้แสงเดินทางเข้าและออกแสดงดังรูปที่ จ.10 อุปกรณ์ประกอบนี้สามารถใช้ในการวัดการสะท้อนแสง และการทะลุผ่านแสงได้โดยทำหน้าที่รวบรวมแสงที่กระทำต่อวัตถุให้ส่งเข้าสู่ชุดตรวจจับสัญญาณ

การวัดการสะท้อนแสงด้วย Integrating sphere เป็นการวัดการสะท้อนแสงของวัตถุโดยไม่คิดผลของความมัน และลักษณะของพื้นผิวเข้ามาเกี่ยวข้อง ค่าการสะท้อนแสงคิดเป็นร้อยละของการสะท้อนแสง (% reflectance) วิธีการใช้ Integrating sphere ในการวัดการสะท้อนของแสงมี 2 วิธี คือ

1. วัดแบบ Specular excluded mode เป็นการวัดแสงสะท้อนแบบกระจายหรือ diffuse เพียงอย่างเดียว ส่วนลำแสงสะท้อนตรงกลับหรือ specular จะถูกแยกออกด้วยชุด specular light trap หรือ gloss trap ซึ่งเป็นช่องสำหรับให้แสงชนิดนี้ออก แสดงดังรูปที่ 11 (ก) ถ้าวัสดุมีพื้นผิวมันสูงเช่นกระจกเรียบ แล้วแสงสะท้อนจะเป็นแบบ specular จะออกทางช่องได้ทั้งหมด แต่ถ้าพื้นผิวมีความมันปานกลาง หรือมีผิวหยาบจะทำให้แสง specular มีมุมสะท้อนโตกว่ามุมตำแหน่งของช่อง ดังนั้นแสง specular เล็กน้อยอาจรวมอยู่อย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้

2. วัดแบบ Specular included mode เป็นการวัดการสะท้อนแสงทั้งหมดที่ประกอบด้วยการสะท้อนแบบกระจายหรือ diffuse และสะท้อนแบบตรงหรือ specular ดังนั้นการวัดแบบนี้จึงไม่ต้องมีส่วนของ gloss trap แสดงดังรูปที่ จ.11 (ข) การวัดแบบนี้จะไม่คิดผลของลักษณะผิวมัน หรือผิวหยาบ แต่จะใช้ในการวัดสี



รูปที่ จ.11 (ก) การวัดแสงสะท้อนแบบ specular excluded mode และ (ข) การวัดแสงสะท้อนแบบ specular included mode สีเดียวกระทบ

สำหรับระบบวัดการส่งผ่านแสงด้วย Integrating sphere เป็นการวัดค่ามุมการทะลุผ่านของแสงของวัตถุที่โปร่งแสง โดยวัดค่าในรูปของ total transmittance หรือ regular transmittance ซึ่งเป็นแสงที่ส่งผ่านวัตถุออกไปตรงๆ เท่านั้น การวัดค่าการส่งผ่านแสงนั้นยังสามารถวัดกับวัตถุผิวหยาบด้าน หรือผิวขุ่นมัวได้ด้วยการส่งผ่านแสงแบบกระเจิงหรือ diffuse transmittance

ภาคผนวก ฉ

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในขณะศึกษา

Khunchana, K., and Fangsuwannarak, T., (2012). **Thin film preparation of silicon nanocrystals embedded in silicon oxide by sol-gel method. Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI)**, pp 1-4, ISBN: 978-1-4673-2026-9

Fangsuwannarak, T., Khunchana. K., and Rattanachan, S. T., (2013). **Optical Band Gaps and Electrical Conductance of Si nanocrystals in SiO₂ Matrix for Optoelectronic Applications. Key Engineering Materials 545**, pp 134-140, Trans Tech Publications, Switzerland

Thin Film preparation of silicon nanocrystals embedded in silicon oxide by sol-gel method

Kannika Kunchana¹

¹School of Electrical Engineering, Institute of Engineering,
Suranaree University of Technology
Muang District, Nakhon Ratchasima, Thailand 30000

Thipwan Fangsuwannarak^{1*}

¹School of Electrical Engineering, Institute of Engineering,
Suranaree University of Technology
Muang District, Nakhon Ratchasima, Thailand 30000

Abstract. In this paper, nano silicon powders were prepared by grinding technique and subsequently mixed in sol-gel of Tetraethylorthosilicate and ethanol solution. The silicon dioxide films synthesized from sol-gel solution were preliminary studied in the term of optical property as refractive index (n) under varying aging and annealing conditions. We have also determined x -composition of gel-prepared SiO_x films with varying annealing temperature by Fourier transform infrared spectroscopy measurement. The results show that the x -composition increases from 1.26 to 1.49 with a decrease in annealing temperature from 60 °C to 500 °C. The prepared films from precursor of nano-silicon powder suspension were characterized by photoemission spectroscopy, and Raman spectroscopy in order to obtain more understanding of chemical composition and silicon nano-crystallite quality, respectively. The Raman scattering spectra presented in this study suggest a size effect from occurring spectra broadening and frequency peak which shifts downward from 521 cm^{-1} .

Keywords-silicon; nanocrystals; thin film; sol-gel; silicon oxide

I. INTRODUCTION

Photonic devices such as light emitting diodes (LEDs) and lasers seem to be impossible to exploit silicon (Si) material as an optically active layer due to its indirect band gap. Nowadays, there are many breakthroughs in the utilization of more photonic functions based on nano-crystalline Si (nc-Si) material [1-2]. The main reason for forming Si low-dimensional system is its compatibility with Si-based integrated circuit technology.

The quantum confinement effect in Si nanostructures constitutes another approach to engineering a quasi-direct transition and the visible light emission at room temperature. In particular confinement systems, where the larger band gap is due to shifting down of the valence states and shifting up of the conduction states in energy since the nanometric size is smaller. Confinement in a small size has other effects on the recombination mechanisms even at room temperature [3]: Shockley-Read-Hall recombination is suppressed because carriers become localized and are not able to diffuse to defects. Auger recombination is not present until two excitons are generated within the same nanocrystals. Furthermore, radiative recombination becomes more efficient since electron-hole wavefunctions overlap overwhelmingly in space causing faster recombination. In the last few years, zero dimensional (0D) Si quantum dots have been widely investigated in the structural, electronic, and optical properties. Especially, systems composed of nc-Si embedded

into its dielectric materials such as its oxides, nitrides, and carbides. They present a promising alternative to tunable band gap from 1.2- 2.0 eV [4].

A variety of different fabrication techniques have been used to produce Si quantum dot material which are compatible with standard Si technology. The techniques include ion implantation [5], plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) [6], and RF magnetron sputtering and followed by high temperature annealing [7]. The problem here is the difficulty in achieving concentrations high enough to obtain efficient optical properties. Many techniques have been expensive and time consuming because of the production under high vacuum and/or annealing processes. Sol-gel method is quite inexpensive and easy to fabricate a sequence of nanostructure material on its dielectric layer. The Sol-gel method by centrifugal processing has been suggested as a technique to achieve this objective [8]. Sol-gel was used as a viscous medium through Si crystallites settle. Nonetheless, centrifugal processing might produce bulk quantum dot materials which have such a functional limitation for thin film optoelectronic devices.

In this paper, by sol-gel spin coating technique, we prepared nc-Si thin films in the formation of nanocomposite materials. Prepared silicon nanostructure consists of nano-Si powders which were dispersed in a continuous silicon dioxide phase. P -type (100) Si wafer as nano-Si powders precursor was appropriately grinded for our work. Furthermore, investigation step of boron doped in nc-Si dots/ SiO_2 film is a very important towards realization of a nano-scaled P - N junction device. For compositional analysis, the chemical bonding environment of boron was investigated by photoemission spectroscopy (PES). Crystal structure of nanometer Si dots embedded into oxide was studied by the measurement of Raman spectra.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

A. Synthesis of silicon nanocrystallites thin films by sol-gel technique

Under long time of grinding process, nano-Si powders were produced from a monocrystalline p -type Si wafer (1-20 $\Omega\cdot\text{cm}$, <100> in a mixture of ethanol absolute. The biggest Si particles were properly eliminated by filtering through a sieve with pore radius of 45 μm . Tetraethylorthosilicate, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS, 98% Fluka) and ethanol absolute, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, (99% BDH) (EtOH) were used as a silicon oxide precursor. In fabrication of Si oxide buffer layer, dielectric sol-gel was first

*Corresponding author: Tel +66 44224582
e-mail : thipwan@g.sut.ac.th (T. Fangsuwannarak)

prepared as follows: 1 mole of TEOS and 2 moles of EtOH were mixed and then stirred for 15 min at room temperature. Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide, $C_{18}H_{42}BrN$ (CTAB, 99% Sigma Aldrich) was used as surfactant. In addition, 0.0013M CTAB and 0.1M HCl catalysts in water were subsequently added dropwise to the solution until a water to TEOS molar ratio of $R = 2$. The condensation of TEOS at about pH 2 was controlled by adding HCl catalyst. The proper solutions were then stirred at room temperature for 60 minutes.

In order to obtain the suspension uniformity, sol-suspension was prepared from mixture of nano-scaled Si powders (0.05 g) with TEOS solution (5ml) under ultrasonic for 30 min. The preparing process of sol-suspension is shown in Figure 1.

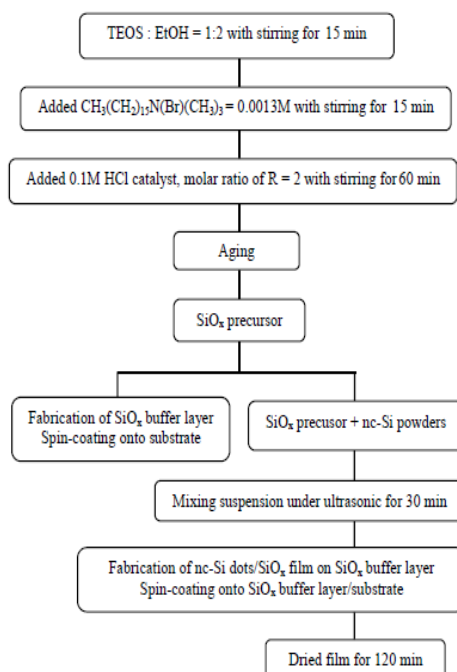


Figure 1 Sol-gel processing schematic for preparing particulate Si suspension

The Si wafers and quartz substrates were cleaned by RCA process. Particular Si wafers were dipped in dilute 5% hydrofluoric solution and rinsed in deionized water in order to remove the native oxide on the surface. After aging of the gel for 1 day, the aged TEOS gel as a Si oxide precursor was spun at 2000 rpm for 20 s. on the substrate for production of Si oxide buffer layer. To prevent the crack of the gel structure, then the first Si oxide film was suitably dried for 2 hours in oven. Subsequently, sol-suspension deposition by spin-coating on a dried oxide buffer layer was released. Under properly sequence process, B-doped Si nanocrystallites embedded in a continuous oxide dielectric phase were expected to obtain in this work.

B. Characterizations of the thin films

Optical and structural characterizations of the SiO_x layer deposited on a polished Si substrate were determined under various annealing temperatures by using an ellipsometer (L117, Gaertner Corp.) with a laser wavelength of 638 nm for refractive index and film thickness measurements. The stoichiometry of as-deposited SiO_x , with varying annealing temperature in the range of $60^\circ C - 500^\circ C$, was estimated from shifts of the asymmetric Si-O-Si stretching peak with adjacent O-atoms in the IR absorption spectra. The change in chemical bonding state of Si oxide film was also analyzed by using Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR (Nicolet, 6700 ATR mode) with a wavenumber resolution of 2 cm^{-1} . Photoemission spectroscopy with synchrotron light source was performed on the surface after Ar^+ ions sputter etching, with a monochromatic Al, $K\alpha$ (1638.4 eV) radiation. Annealed films on quartz substrate, which have a composite of nc-Si dots embedded in SiO_x phase were identified the chemical compositions by PES measurement. The spectra corresponding to the Si(2p) peak were analyzed to confirm B-Si bonding resulting from surface modification. The nc-Si embedded in SiO_x under annealing temperature. Structural properties in nano-scale of the film on quartz were identified by Raman spectroscopy, which was obtained using the 638.2 nm line of an Ar^+ laser. The laser power incident on the samples was reduced to minimum in order to avoid artifacts. Cross-sectional images of the film were further verified by Scanning electron microscopy (SEM, 1450VP, LEO).

III. RESULTS AND DISCUSSION

Refractive index of the prepared dielectric film is an important parameter to provide its optical information for further photonic design. These results in Figure 2 show the influence of annealing temperature on thickness and refractive index values of film. As the temperature increases, the refractive index exhibits a slightly increase from 1.46 – 1.50, whereas the film thickness gradually shrinks from 150 nm to 90 nm. Shrinkage of the gels during drying is forced by capillary pressure of the small pore liquid [9]. By annealing temperature, the surface tension between liquid and vapor cannot be avoided. Therefore, less shrinkage of as-prepared film and also film annealed at $60^\circ C$ can lead to the less crack or crack free.

In Figure 3, at low temperature drying ($60^\circ C$), the influence of the aging time of the gel on average thickness and refractive index of SiO_x film with crack free gives a same tendency. With the longer aging time, the thickness increases as a consequence of a more gel viscosity. For 4-day gelation time, thickness and refractive index reversible drop possibly due to that EtOH as a solvent evaporates, causing shrinkage of the gel network. This behavior in our result is consistent with Dai et al. study [10]. The reflective index of prepared film by sol-gel technique presents in the range of 1.45-1.50.

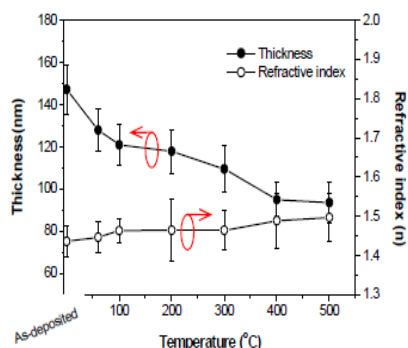


Figure 2 Change of the thickness and the refractive index vs. annealing temperature

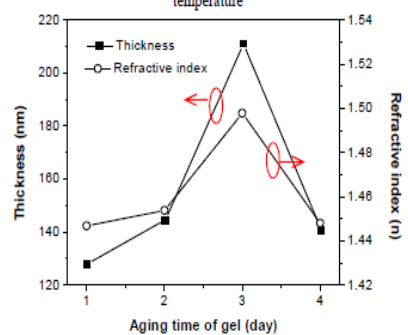


Figure 3. Change of average thickness and refractive index of the SiO_x film with aging time of sol-gel precursor

The SiO_x films on polished Si wafer which annealed at 60°C for aging time dependence were prepared for FTIR measurement. It was found that the system of low temperature annealing at 60°C has a similar tendency as shown in Figure 4. The main features of IR absorption of SiO_x are observed at Si-O rocking mode (460 cm⁻¹), the Si-O bending mode (800 cm⁻¹), the Si-O-Si stretch mode with adjacent O-atoms in phase (1000-1100 cm⁻¹) and with adjacent O-atom out of phase (1150-1200 cm⁻¹) [11]. The weak frequency band at 800 cm⁻¹ can be indicated ethanol skeletal vibration.

X-composition of the SiO_x films was experimentally derived by elastic recoil detection (ERD) measurement of J. U. Schmidt [12] as presented in the relationship of the equation (1). From the plot in Figure 5, it was found that the x-composition of the prepared SiO_x (1 < x < 2) has a reverse tendency with refractive index and thickness of the SiO_x film.

$$v = 978.72 + 30.63x \quad (1)$$

where v is position of peak frequency (cm⁻¹) and x is composition of SiO_x film.

In Figure 6, the PES spectra reveal the appearance of the B2s energy broad band around 185-190 eV and the SiO₂ peak around 103 eV for Si2p energy. The peak around 99 eV attributed to Si crystallites is hardly seen possibly due to very low photo-emission responsibility of nano-crystallites.

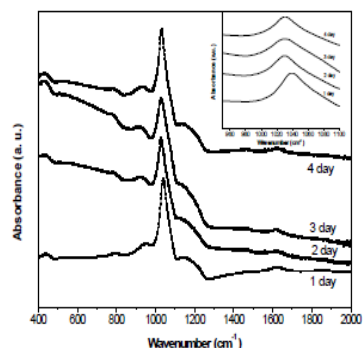


Figure 4 FTIR spectra of the SiO_x film annealed at 60°C on different stage of aging time of TEOS solution

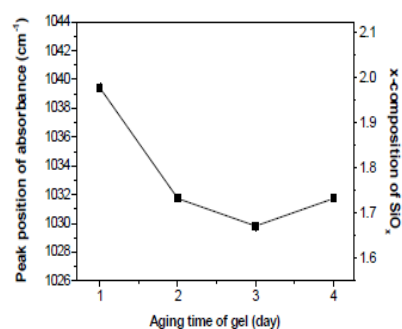


Figure 5. Plot of frequency peak position and x-composition of the SiO_x film with different aging time of sol-gel precursor

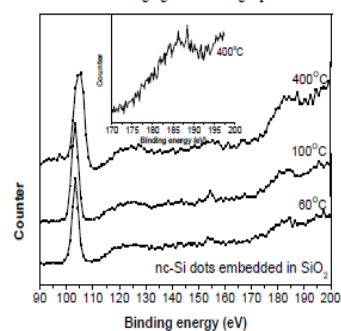


Figure 6. PES Si2p and B2s spectra of the films consisting of nc-Si dots in SiO₂ phase with temperature annealing at 60°C, 100°C, and 400°C. The inset showing the spectrum with higher resolution step

The presence of B-O bonding at 193 eV obviously occurred upon high temperature annealing due to such boron out diffusion from B-B and/or B-Si environments at high temperature annealing. Additionally, the inset showing the PES spectrum with higher resolution step of 0.20 eV was examined the B-O bonding.

The thickness of as-deposited film layer was verified by cross-section SEM with dark field mode. It shows the clear

monolayer structure deposited with a sol-gel coating, where thickness of the nc-Si dots and SiO₂ buffer layers are 1.5 μm and 0.15 μm, respectively.

The quality of Si crystallinity and also crystal in nano-scale was typical investigated by micro-Raman spectroscopy. The Raman spectra in Figure 7 show the main 1TO peak at 511, 517, and 521 cm⁻¹ of as-synthesized Si powders, Si dots film, and bulk silicon as a reference sample, respectively. It was found that the spectral of Si nanostructure material become asymmetric broadening and the peak shifts downward from 521 cm⁻¹. G. H. Loechelt *et al.*[13] suggested that the frequency shift and spectrum broadening are caused by stress and strain in the film. Nonetheless, the size confinement model of Richter *et al.*[14] noted about uncertainty in the phonon momentum, thus leading to a downshift and asymmetric broadening of the first-order Raman spectrum.

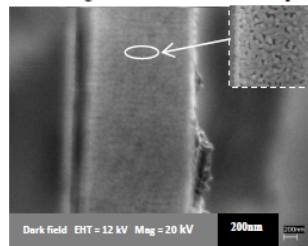


Figure 7 SEM cross-section view of nano Si dots/SiO₂ film

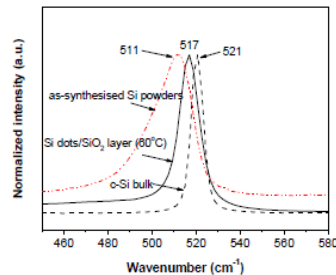


Figure 8 Change of Raman frequency peak spectra of Si nanostructure materials with a Si bulk comparison.

For size approximation, we used the analytic equation (2) of Zi *et al.* [15] as followings

$$\Delta\omega = -A \left(\frac{a}{L} \right)^\gamma, \quad (2)$$

where $A = 47.41 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 1.44$, a is the silicon lattice parameter ($a = 0.357 \text{ nm}$), L is silicon dot diameter, and $\Delta\omega$ is the shift frequency. Average size of the synthesized Si powder and the nc-Si dots in SiO₂ is of $\sim 3 \text{ nm}$ and $\sim 1.6 \text{ nm}$, respectively.

IV. CONCLUSION

In this work, nc-Si dots film produced was based on the preparation of sol-gel solution. Several characterization

techniques was applied to the study of nanomaterial structures consisting of nc-Si dots embedded in a SiO₂ phase. The nc-Si powder was fabricated by grinding *p*-type Si wafer. Furthermore, the results from refractive index and FTIR measurement suggested the aging optimization of 1 day for suitable SiO₂ precursor. PES analysis revealed possible boron incorporation in nc-Si films. We expect to have the presence of B-Si bonding for further conductivity improvement. Thus, a very low temperature annealing of nc-Si dots can lead to the weak of undesired B-O bonding. Raman measurement also revealed crystallite quality of the gel-prepared films and can be examine the size approximation of Si dots in SiO₂ phase.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by Suranaree University of Technology, Thailand with funding from 2010 grant. The authors greatly acknowledge researchers at the beam line 3.2a (PES), Siam photon Laboratory, synchrotron light research institute, Thailand for use of their resources.

REFERENCES

- [1] Z.H. Lu, D.J. Lockwood, and J.M. Baribeau, "Quantum confinement and light emission in SiO₂/Si superlattices" *Nature* 378, (1995) 359.
- [2] M. Per'varez, J. Barreto, J. Carreras, A.Morales,D.N. Urrios, Y. Lebour, C.Dom'inguez, and B Garrido, "Si-nanocrystal-based LEDs fabricated by ion implantation and plasma-enhanced chemical vapour deposition" *Nanotechnology* 20 (2009) 405201.
- [3] J. Limros, "Silicon-based microphotonics from basics to applications" IOS Press, Amsterdam (1999) 47-85.
- [4] G. F. Grom, D. J. Lockwood, J. P. McCaffrey, H. J. Labbe, P. M. Fauchet, B. White, Jr., J. Diener, D. Kovalev, F. Koch, and L. Tsybeskov, *Nature* 407, 358 (2000).
- [5] K.S. Min, K.V. Shcheglov, C.M. Yang, H.A. Atwater, M.L. Brongersma, and A. Polman, "Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized Si nanocrystals in SiO₂", *Applied Physical Letters* 69 (1996) 2033-2035.
- [6] F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli, and F. Priolo, "Formation and evolution of luminescent Si nano clusters produced by thermal annealing of SiO_x films", *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 3723-3732.
- [7] P.M. Fauchet, J. Ruan, H. Chen, L. Pavesi, L. Dal Negro, M. Cazzanelli, R.G. Elliman, N. Smith, M. Samoc, and B. Luther-Davies, "Optical gain in different silicon nanocrystal systems", *Optical Materials* 27 (2005) 745-749.
- [8] D.J. Duval, B.J. McCoy, S.H. Risbud, Z.A. Munir, "Size selected silicon particles in sol-gel glass by centrifugal processing", *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 2301-2307.
- [9] A. Soleimani Dorcheh, and M.H. Abbasi "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization", *Journal of materials processing technology* 199 (2008) 10-26.
- [10] Dai, S., Ju, Y.H., Gao, H.J., Lin, J.S., Pennycook, S.J., Barnes, C.E., *Chem. Commun.*, (2000) 243.
- [11] A. Lehmann, L. Schunmann, and K. Huebner, "Optical Phonons in Amorphous Silicon Oxides. I. Calculation of the Density of States and Interpretation of Lo To Splittings of Amorphous SiO₂", *Physica Status Solidi B* 117, (1983) 689-698.
- [12] J. U. Schmidt, and B. Schmidt, "Investigation of Si nanocluster formation in sputter-deposited silicon sub-oxides for nanocluster memory structures", *Materials Science and Engineering B* 101(2003) 28-33
- [13] G. H. Loechelt, N. G. Cave, and J. Menendez, "Measuring the tensor nature of stress in silicon using polarized off-axis Raman spectroscopy", *Applied Physical Letters*, 66 (1995) 3639.
- [14] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, "The one phonon Raman Spectrum in microcrystalline silicon", *Solid stat commun.* 39 (1981) 625.
- [15] J. Zi, H. B'uscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang and X. Xie, "Raman shifts in Si nanocrystals," *Applied Physical Letters* 69, (1996) 200.

Optical Band Gaps and Electrical Conductance of Si nanocrystals in SiO₂ Matrix for Optoelectronic Applications

T. Fangsuwannarak^{1,a}, K. Khunchana^{1,b} and S.T. Rattanachan^{2,c}

¹School of Electrical Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand 30000

²School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand 30000

^athipwan@g.sut.ac.th, ^bAnny_ee11@hotmail.com, ^csiri_b_b@hotmail.com

Keywords: Nanocrystal, Silicon powder, Energy band gap, Electrical conductivity, Silicon dioxide matrix.

Abstract

In this study, silicon nanocrystal (Si-nc) films were synthesized by compositing of Si-nc powder embedded in silicon oxide phase. The Si-nc film produced by the spin-coating method using Tetraethylorthosilicate, ethanol, phosphoric acid, and Si-nc powder as suspension precursors. The variation in structural and optical properties of Si-nc sol films with the amounts of Si-nc powder have been characterized. Atomic force microscopy (AFM) shows that low density level of Si-nc powder can result in the amount of porosity in the Si-nc films. It is found that when the Si-nc films have the higher Si-nc density, the small pores in the SiO₂ phase were removed. In addition, optical energy gap (E_g) of Si-nc samples was evaluated by the Tauc plot method. It is a crucial attribute for a promising photonic device. The obtained optical band gap values were extended from 1.10 eV to 1.40 eV as compared with the typical Si bulk. In addition, density of Si-nc clusters has a considerable effect on the electrical conductance of the Si-nc films measured at room temperature.

Introduction

Technologies of silicon nanocrystal (Si-nc) fabrication have advanced rapidly following Canham's pioneering work on porous Si, which exhibits the bright visible luminescence at room temperature [1]. However, porous Si with its coral-like structure causes uncontrollable performance with time [2]. Studies on the nanocrystal structures of Si material became popular due to their promising applications in optoelectronics. Moreover, different techniques used to fabricate Si QDs are compatible with standard Si technology: ion implantation [3], radio-frequency (RF) reactive magnetron sputtering [4], plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) [5], and pulse laser ablation supersonic expansion [6]. The most widely used technique to produce silicon nanocrystals is based on the formation of excess amorphous silicon (a-Si) in sub-stoichiometric oxide, followed by annealing at a high temperature (usually at 1100°C) [7,8]. The annealing process leads to a phase-separation of nanocrystalline silicon dots and SiO₂ materials.

Recently, zero dimensional (0D) Si quantum dots have been widely investigated in the structural, electronic, and optical properties. The discovery of efficient luminescence at room temperature from Si-nc has provided significant interest in the silicon nanostructure because of its potential applications in electronics, optoelectronics and new generation of photovoltaic devices [9,10]. Especially, the band gap of nanostructure system to compose of Si-nc dots embedded into its dielectric materials can be tuned by adjusting the nanocrystal size. Previous experimental results showed that the band gap of Si nanostructure is adjustable from 1.2- 2.0 eV [11,12]. However, the results showed the nonuniform Si-dot size and low Si-dot concentration. The low density of the nanocrystals results in the decrease of the film conductivity.

Sol-gel method is a simple technique at low temperature by using nanocomposite materials, used as a viscous medium through crystallites settle. It is a challenge to control Si-nc density in the thin films by varying the Si-nc contents in the Si-nc suspension. In this paper, Si-nc powder to suspend in a silica gel solution was prepared as a precursor. The Si-nc suspension was spun on the quartz

and Si substrates by a spin-coating method. By varying the amount of Si powder, the surface morphology and optical properties of the Si-nc films were studied. In this structure, the wider band gap energy and high photon absorption coefficient could be obtained at room temperature by controlling the Si-nc density

Experiments

A. Synthesis of Si-nc suspension

The starting silica-based dielectric was prepared by two sol-gel solutions at room temperature. The first solution is the mixture of 0.95M of Tetraethylorthosilicate (TEOS, 98% Fluka) with 3M of ethanol absolute (EtOH, 99% BDH) stirred for 30 min to ensure homogeneity. Meanwhile, the second solution is the mixture of 2M of H₂O with 0.05M of phosphoric acid (85% H₃PO₄) stirred for 15 min. 0.001M of HCl catalysts in water was subsequently added dropwise to the second solution which was stirred for 15 min at room temperature. The two solutions were then mixed and stirred for 60 min until the silica sol-gel obtained the 2.8 pH with a volume (ml) ratio of TEOS:EtOH:H₂O:H₃PO₄:HCl of 9.97:8.06:1.66:0.31:0.005 ml.

In this study, Si-nc powder was bought from American Elements Company. Before achieving the sediments, the Si-nc suspension was prepared by mixing the Si-nc powder in 2 ml of the silica sol-gel. The Si-nc density was varied by changing the amounts of Si-nc powder in the range of 0.03- 0.10 g. The Si-nc suspension was blended by an ultrasonic stirrer for 60 min at ambient temperature in order to minimize agglomeration of the substances, remove the air bubbles, and improve Si powder distribution in the silica sol-gel.

The quartz substrates were carefully cleaned by the Radio Corporation of America (RCA) process. By varying the Si-nc contents, the prepared Si-nc films on the quartz substrates were denoted as Sample xxg (xxg = 0.03g-0.10g).

B. Characterization procedures of Si-nc film

The nanostructure and crystallite quality of Si powder are essential to be verified before forming a Si-nc film. The diameter size of Si powder was identified by a JEOL model JEM-2010 transmission electron microscopy (TEM). The nanocrystal quality of Si powder was investigated by a micro-Raman spectroscopy (NT-MDT model Ntegra Spectra) with a 2.0 cm⁻¹ spectral resolution.

After the prepared Si-nc suspension was spun, the thickness of Si-nc films was measured by an optical profiler (Veeco WYKO NT1100). Atomic force microscopy (AFM, SII SPA 400) measurements have been performed to assess the morphology of the films. A double-beam UV-Visible spectrophotometer (AJUK SPECORD) with an integrating sphere mode was used to measure transmission and reflection of the samples in the wavelength range of 300-1100 nm. Current-voltage measurement of the Si-nc films was performed by using a Keithley 2400 electrometer. The electrical experiment was conducted under dark-condition in a shielded metal box to ensure elimination of noise and to obtain stability.

Results and Discussion

The TEM image of the Si powder in Fig. 1 shows that the diameter size of Si powder is about 50-100nm. In Fig 2, the Raman results confirmed the crystalline quality of Si powder because the main spectrum corresponds to the main first-order of transverse optical mode (1TO mode) of crystalline structure. Fig. 2 shows the main Raman peak at 511 cm⁻¹ with the broader spectrum as compared with a monocrystalline Si bulk (at 521 cm⁻¹). The result shows that the Raman peak shifts towards lower wave number for the Si-nc powder. It is mainly due to that the first-order Raman spectrum is very sensitive at the atomic scale to the structural modification caused by the formation of nanocrystalline Si and defects on the Si surface [12-14]. Furthermore, the spectrum with the observed strong peak at 511 cm⁻¹ without any asymmetric band at 480 cm⁻¹ implied to the absence of amorphous phase in the Si powder. It is possibly due to that the size confinement results in uncertainty in the phonon momentum as followed by the model of Richter *et al.*[14].

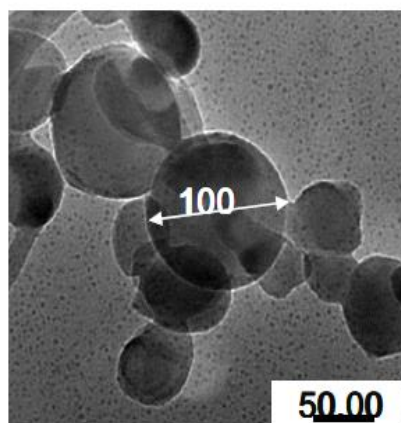


Fig. 1 TEM image of nano-Si powder

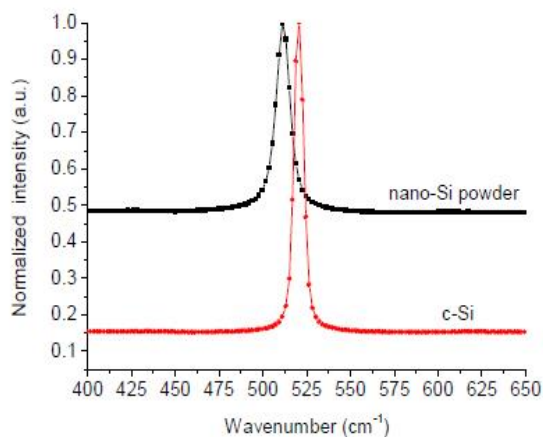


Fig. 2 Comparison of Raman frequency peak spectra of Si-nc powder and monocrystalline-Si

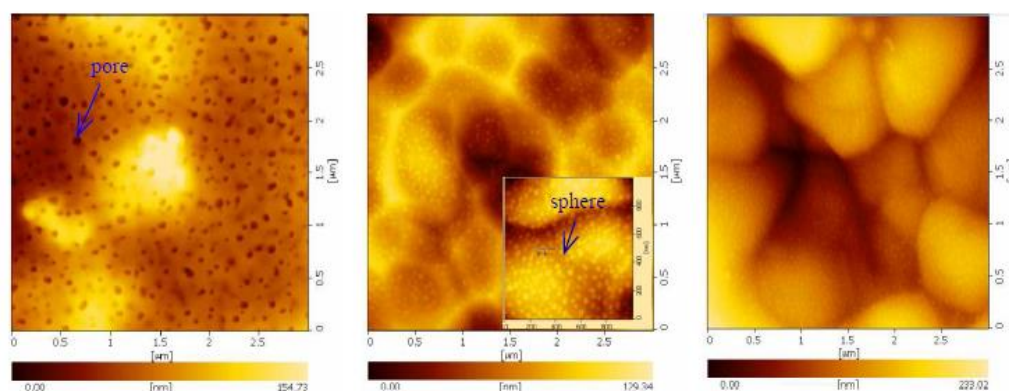


Fig. 3. AFM images of the Si-nc films by varying the amounts Si-nc powder : (a) 0.03g, (b) 0.06g, and 0.10g of nano Si powder

The various thicknesses of Si-nc films were $0.95\mu\text{m}$, $1.24\mu\text{m}$ and $1.36\mu\text{m}$ by varying the amounts of Si-nc powder of 0.03g, 0.06g and 0.1g, respectively. However, small cracks with groove size around $1\mu\text{m}$ on the film surface were observed in the Veeco image with $\times 2500$ magnification.

The AFM images show the surface morphology of the Si-nc films on quartz substrates as illustrated in Fig.3. A large number of small pores in SiO_2 phase of Sample0.03g were observed in Fig. 3(a). The existence of small pores (50-70 nm size) in SiO_2 phase is in agreement with Fadad *et al.* work [15] due to the acid catalysts as HCl and H_3PO_4 resulting in the hydrolysis rate faster. In this preparation process, Sample0.06g and Sample0.10g to have the high Si cluster density show removal of the small porosity as illustrated in Fig. 3(b) and (c), respectively. In addition, it was found that the spherical parks ($\sim 50\text{nm}$) were formed at the surface as shown in the inset.

In Fig.4, the transmittance and reflectance spectra of $\sim 1\mu\text{m}$ thick films with strong dependence on Si-nc density are presented. The lowest reflectance (%R gray line) and the highest transmittance values (%T black line) were found in the Sample0.03g because of the effect of a large number of small pores at the surface. For Sample0.06g, the result of the higher reflectance value was obtained because of the presence of the small spheres at the film surface. The Sample0.10g exhibits the highest %R and the lowest %T values when the density of Si-nc particles embedded in the oxide dielectric increases. It would be noted that the film of Sample0.10g becomes more opaque to near blue wavelength.

The optical absorption of the Si-nc films can be derived by the transmittance and reflectance spectra with the use of equation (1) [16]. Meanwhile, the absorption coefficient (α) as a significant factor for the optoelectronic applications can be ascribed as a function of incident of photon energy ($h\nu$) as presented in equation (2). Since the photon absorption considered as indirect band-to-band transition the equation (2) is referred to a Tauc's formula [17].

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \left(\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right) \quad (1)$$

where T is the transmittance, t is the film thickness, and R is the reflectance

$$c h \nu = (h \nu - E_g)^2 \quad (2)$$

where E_g is the optical band gap, h is Planck's constant, and ν is the frequency of the radiation

Fig.5 shows the results of a photon absorption coefficient of the nanostructured films as a function of the Si-nc density at room temperature. It was found that the photon absorption spectra strongly depend on the Si-nc density and the absorption edge is blue shifted with a decreasing Si-nc density of the films possibly quantum size effect. Additionally, in the visible spectrum range, absorption coefficient is also high about at 10^4 cm^{-1} , as can be seen in Fig.5, and thus it is possible to obtain high sufficient absorption for a window layer in solar cell application. In Fig.5, it seems that the absorption range at around 3.0-3.2 eV is related to the main peak of the transition energy at 3.4 eV for the complex dielectric function of the nc-Si, which was studied by Ding *et al.* [18]. This relation was explained from dielectric functions of a crystalline material were closely associated with its electronic band structure which was described by the joint of density of states (DOS) [19].

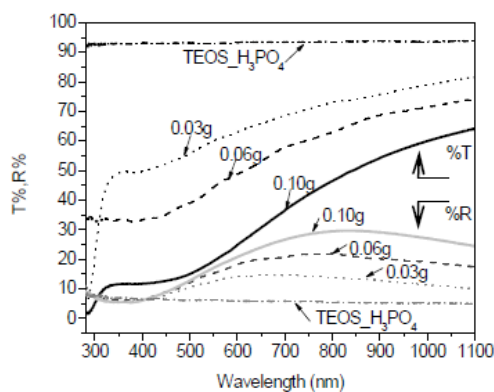


Fig. 4 Transmittance and reflectance spectra of Si-nc films with different amounts of nano-Si powder

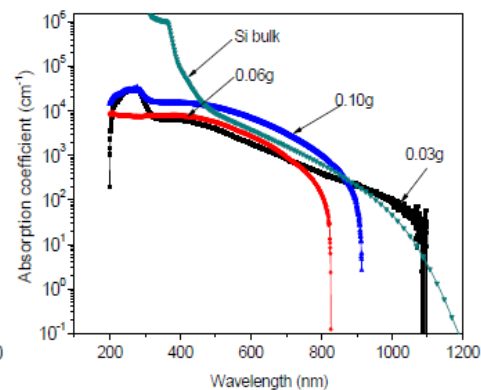


Fig. 5 Absorption spectra of Si-nc films with different amounts of nano-Si powder as compared with a silicon [20-21]

Fig. 6 shows the plot of $(c h \nu)^{1/2}$ versus photon energy ($h\nu$) of the Si-nc films with the different nano-Si density. E_g is determined by extrapolation of a linear part of the curve to intercept the energy axis ($c h \nu = 0$). Although the results show that there is no clear dependence on Si-nc density due to the effect of Si-nc agglomeration in the silica sol-gel, the band gap extension of the Si-nc film is found in this study as compared with a Si bulk (1.1eV). The average optical values in the visible wavelength range were summarized in Table 1.

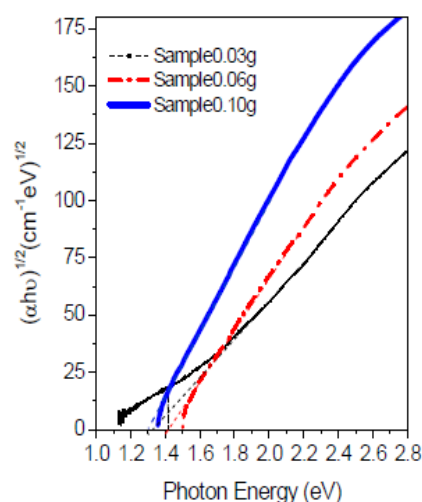


Fig. 6 Tauc plot $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus photon energy for Si-nc films of samples with different amount of nano-Si powder

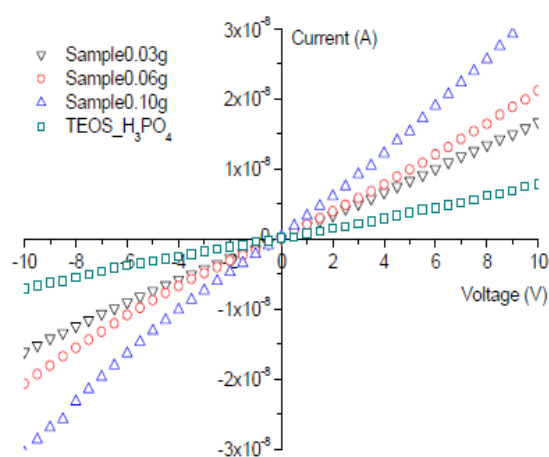


Fig. 7 I-V characteristic of Si-nc films with different amount of Si-nc powder and silica film

Table 1. Optical property values of Si-nc/SiO₂ films for samples of 3 different amounts of Si-nc powder

Film for Si-nc embedded in SiO ₂ matrix	Si-nc powder (g)	Thickness (μm)	T _{avg} (%) in visible wavelength	R _{avg} (%) in visible wavelength	E _g (eV)	σ (S/cm) $\times 10^{-6}$
Sample03g	0.03g	0.95	60.3	11.8	1.30	5.89
Sample06g	0.06g	1.24	45.8	15.2	1.40	5.60
Sample10g	0.10g	1.36	23.0	17.6	1.28	6.71
Silica film TEOS-H ₃ PO ₄	-	0.28	93.2	5.3	3.45	8.34

The plot of the measured current as a function of various applied voltages is presented in Fig. 7. The plot of current density versus voltage was illustrated as an Ohmic behavior for Ag/Si-nc film contact. The conductance values of the samples and silica film are related to the slope of the I-V curve, which show an increasing value with a rise in Si-nc content. In term of the conductivity (σ), the nc-Si films were provided the values in the range of 5.60×10^{-6} - 6.71×10^{-6} S/cm which are unrelated to Si-nc density possibly due to an effect of Si-nc distribution.

Meanwhile, conductivity of the silica sol film with H₃PO₄ content is about 8.34×10^{-6} S/cm. This is evidence that phosphorus compound in H₃PO₄ results in an increasing conductivity of the silica film as compared with the typical silica film without any H₃PO₄ content. This is because of the formation of phosphosilicate glass (PSG) [22-23]. The results show the conductivity of Si-nc films by sol-gel deposition is still low due to the presence of the cracks ($\sim 1 \mu\text{m}$ width) at the film surface. However, the conductivity of Si-nc films deposited by spin-coating technique is higher about 2-order than that of the nc-Si dots embedded in its oxide film prepared by high energy source as RF sputtering method [22]. Furthermore, the improvement of conductivity value and carrier quantity of Si-nc films prepared from sol-gel precursors is possible.

Conclusion

Si nanocrystals embedded in a silica-based matrix were formed via sol-gel method. The prepared Si-nc films on quartz substrates were studied by change of the density of Si-nc suspension from 0.03g to 0.10g. The AFM reveals that the higher Si-nc density resulted in the presence of small spheres at the film surface which related to the optical properties of the films. The influence of Si-nc density on photon absorption of Si-nc films was examined. The bandgap extension (>1.10 eV) of the films with high absorption value ($\sim 10^4$ cm⁻¹) in the visible wavelength range was illustrated as compared with band gap of Si bulk (1.10 eV). The preliminary I-V results show Si nanostructure based on sol-gel method can be a promising way to enhance the conductivity by doping phosphorus in silica matrix. In this work, these results suggest that Si-nc film prepared from Si-nc suspension and subsequently deposited by a spin-coating technique at room temperature would be a probable window and emitter layers for the application in photovoltaic devices.

Acknowledgment

This work has been supported under the 2011 grant from Suranaree University of Technology, Thailand. The authors would like to express gratitude to the researchers from Photonics Technology laboratory, National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), Thailand for measurement supports.

References

- [1] L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *App. Phys. Lett.* 57 (1990) 1046-1048.
- [2] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis, and J. C. Tsang, Luminescence degradation in porous silicon, *App. Phys. Lett.* 60 (1992) 639-641.
- [3] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò and F. Priolo, Optical gain in silicon nanocrystals, *Nature* 408 (2000) 440-444.
- [4] G. F. Grom, D. J. Lockwood, J. P. McCaffrey, H. J. Labbé, P. M. Fauchet, B. White, Jr, J. Diener, D. Kovalev, F. Koch and L. Tsybeskov, Ordering and self-organization in nanocrystalline silicon, *Nature* 407 (2000) 358-361.
- [5] L. Tsybeskov, K. D. Hirschman, S. P. Dutttagupta, M. Zacharias, P. M. Fauchet, J. P. McCaffrey, and D. J. Lockwood, Nanocrystalline-silicon superlattice produced by controlled recrystallization, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 43-45.
- [6] E. Werwa, A. A. Seraphin, L. A. Chiu, Chuxin Zhou, and K. D. Kolenbrander, Synthesis and processing of silicon nanocrystallites using a pulsed laser ablation supersonic expansion method, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 1821-1823.
- [7] Fabio Iacona, Giorgia Franzò, and Corrado Spinella, Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1295-1303.
- [8] T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, Young H. Cho, G. Conibeer, T. Puzzer, and M. A. Green, Conductivity of self-organized silicon quantum dots embedded in silicon dioxide, *Proc. SPIE* 6037 (2005) 60370T.
- [9] R. J. Walters, G. I. Bourianoff, and H. A. Atwater, Field-effect electroluminescence in silicon nanocrystals, *Nature Mater.* 4 (2005) 143-146.
- [10] G. Conibeer, M. A. Green, E.-C. Cho, D. König, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, S. Huang, D. Song, C. Flynn, S. Park, X. Hao, D. Mansfield, Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells, *Thin Solid Films* 516 (2008) 6748-6756.

- [11] G. F. Grom, D. J. Lockwood, J. P. McCaffrey, H. J. Labbe, P. M. Fauchet, B. White, Jr., J. Diener, D. Kovalev, F. Koch, and L. Tsybeskov, Ordering and self-organization in nanocrystalline silicon, *Nature* 407 (2000) 358-361.
- [12] E. C. Cho, S. Park, X. Hao, D. Song, G. Conibeer, S. C. Park and M. A. Green, Silicon quantum dot/crystalline silicon solar cells, *Nanotechnology* 19, (2008) 245201.
- [13] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon, *Solid State Commun.* 39, (1981) 625.
- [14] H. Xia, Y.L. He, L.C. Wang, X.N. Liu, X.K. Zhang, D. Feng and H. E. Jackson, Phonon mode study of Si nanocrystals using micro-Raman spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 78, (1995) 6705.
- [15] M. A. Fardad, Catalysts and the structure , of SiO₂ sol-gel films, *J. Material Science* 35 (2000) 1835-1841
- [16] D. K. Schroder, Semiconductor material and device characterization, John wiley and Son, 1998 p.594-597.
- [17] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Status Solidi* 15 (1966) 627.
- [18] L. Ding, T. P. Chen, Y. C. Liu, A. D. Trigg, F. R. Zhu, M. C. Tan, and S. Fung, Influence of nanocrystal size on optical properties of Si nanocrystals embedded in SiO₂ synthesized by Si ion implantation, *J. Appl. Phys.* 101(2007)103525
- [19] S. Adachi, Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Materials and Fundamental Principles Kluwer Academic, Boston,1999
- [20] Robert Hull, Editor, Properties of Crystalline Silicon, emis DataReviews Series No 20, INSPEC, IEE, London, UK, 1999, ISBN 0 85296 933 3
- [21] T. Globus, S. H. Jones, T. Digges, Jr., Analysis of Refractive Index and Absorption Coefficient of Silicon Membranes, Proceedings of the 1997 International Semiconductor Device Research Symposium, Charlottesville, VA, ISBN1-880920-05-0
- [22] S. Prakash, W. E. Mustain, S. Park, and P. A. Kohl, Phosphorus-doped glass proton exchange membranes for low temperature direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 175 (2008) 91-97
- [23] T. Uma, and M. Nogami, Synthesis and characterization of P₂O₅-SiO₂-X (X = phosphotungstic acid) glasses as electrolyte for low temperature H₂/O₂ fuel cell application, *Journal of Membrane Science*, 280, (2006) 744-751
- [24] T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, Y. H. Cho, G. Conibeer, T. Puzzer and M. A. Green, Conductivity of self-organized silicon quantum dots embedded in silicon dioxide, *Proc.SPIE* 6037-31 V. 6 (2005).

ประวัติผู้เขียน

นางสาวกรรณิกา ขุนชนะ เกิดเมื่อวันที่ 2 กันยายน พ.ศ. 2528 ที่อำเภอท่าเรือ จังหวัดพระนครศรีอยุธยา สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนพิบูลวิทยาลัย จังหวัดลพบุรี และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมไฟฟ้ากำลัง) จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปี พ.ศ.2550 และได้เริ่มเข้าทำงานที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีในตำแหน่งผู้ช่วยสอนสาขาวิชาคณิตศาสตร์ สำนักวิทยาศาสตร์

ปี พ.ศ.2552 เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ขณะศึกษาได้เป็นผู้สอนปฏิบัติการของสาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า สำนักวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จำนวน 2 รายวิชา ได้แก่ (1) ปฏิบัติการเครื่องจักรกลไฟฟ้า 1 (2) ปฏิบัติการวิศวกรรมไฟฟ้า 1 อีกทั้งได้ทำงานวิจัยทางด้านพลังงานทดแทน โดยได้ศึกษาในส่วนของวัสดุนาโนอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้งานเป็นเซลล์อาทิตย์ต่อไปได้ รวมทั้งประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบชนิดซิลิคอน โครงสร้างนาโนซิลิคอนควอนตัมดอทที่ให้ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานเท่ากับ 2.35% และมีผลงานทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ 2 บทความ ดังรายชื่อที่ปรากฏในภาคผนวก ฉ.