

การปลูกฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือด้วยกระบวนการผลิตต้นทุนต่ำ
สำหรับชั้นป้องกันสะท้อนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์



นายใจเพชร แก้วโกคา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2557

**DEPOSITION OF DOPED ZINC OXIDE THIN FILMS BY
A LOW-COST TECHNIQUE FOR ANTI-REFLECTION
COATING IN SOLAR CELLS**

JaipetKaewphoka



**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 2014

การปลูกฟิล์มบางซึ่งออกไซด์ที่เติมสารเจือด้วยกระบวนการผลิตต้นทุนต่ำ
สำหรับชั้นป้องกันสะท้อนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีอนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบบัณฑิตวิทยาลัย

(รศ.ดร.กิตติศักดิ์กิตตมงคล)

ประธานกรรมการ

(ผศ.)

ดร.ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์)
กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาบัณฑิตวิทยาลัย)

(ผศ.)

ดร.ศิริรัตน์ ทับสูงเนินรัตนจันทร์)
กรรมการ

(อ.)

ดร.นิมิต ชมนาวิง)

กรรมการ

(อ.)

ดร.อรรถพล มณีแดง)

กรรมการ

(ศ.ดร.ชูกิจ ลิมปิจำนงค์)

อธิการบดีฝ่ายวิชาการและนวัตกรรม

(รศ.ร.อ.ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

รอง

ใจเพชรแก้ว โภคา : การปลูกฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือด้วยกระบวนการผลิต
ต้นทุนต่ำสำหรับชั้นป้องกันสะท้อนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์(DEPOSITION OF DOPED
ZINC OXIDE THIN FILMS BY A LOW-COST TECHNIQUE FOR ANTI-
REFLECTION COATING IN SOLAR CELLS)อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.
ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์, 110หน้า.

ชั้นป้องกันการสะท้อนแสงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์มีความสำคัญในการลดความสูญเสีย
ทางแสงที่เกิดจากการสะท้อนกลับที่ผิวของเซลล์แสงอาทิตย์การสร้างชั้นป้องกันการสะท้อนแสงมี
ส่วนสำคัญต่อการเพิ่มประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์เนื่องจากจะมี
ปริมาณโฟตอนมากขึ้นทั้งความยาวคลื่นสั้นและคลื่นยาวนั้น ที่สามารถหักเหและถูกดูดกลืนไปยังที่
ผิวชั้นต้นและลึกได้ตามลำดับในกรณีที่ชั้นป้องกันการสะท้อนแสงที่เคลือบบนผิวเซลล์มีโครงสร้าง
ผิวขรุขระจะยังสามารถทำหน้าที่เป็นตัวกับดักแสง (Light-trapping) ให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ได้
เนื่องจากมีพื้นที่รับแสงมากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้เซลล์แสงอาทิตย์มีกระแสลัดวงจรและแรงดันไฟฟ้า
เปิดวงจรสูงขึ้น

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาและผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่ผลิต
ด้วยเทคนิคการเคลือบผิวด้วยแรงหมุนเหวี่ยง (Spin coating) จากการเตรียมสารละลายโซล-เจล
(Sol-gel)ซิงค์ออกไซด์ตั้งต้น สำหรับเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด
ผลึกซิงค์ออกไซด์เทคนิคการผลิตดังกล่าวมีต้นทุนการผลิตที่ต่ำกว่าชั้นซิงค์ออกไซด์ที่ผลิตในระบบพ
ลาสมาและสุญญากาศพิเศษ อีกทั้งเทคนิคโซล-เจลยังให้โครงสร้างผิวขรุขระในระดับจุลภาคซึ่งทำ
หน้าที่เป็นตัวกับดักแสงมากขึ้น อีกทั้งค่าช่องว่างพลังงานทางแสงของฟิล์มผลึกบางนาโนซิงค์ออก
ไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทมีค่าประมาณ 3.33-3.35eVซึ่งสามารถผลิตพาหะให้แก่เซลล์จากแสงโฟตอนที่
ตกกระทบในช่วงความยาวคลื่นสั้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาถึงการปรับปรุงโครงสร้างผลึกนา
โนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทโดยการลดจุดบกพร่อง (Defect) ที่เกิดขึ้นจากการเติมสารเจือด้วย
บิสมัทด้วยวิธีฟอรัมมิ่งก๊าซ (Forming gas) และปรับปรุงคุณภาพพื้นผิวของฟิล์มบางด้วยการเติมสาร
ลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวกไตรเมทิลแอมโมเนียมโบไมด์ (CTAB) เพื่อช่วยในการยึดเกาะโมเลกุล
ของซิงค์ออกไซด์ ซึ่งจะส่งผลต่อคุณภาพของผิวฟิล์มบางและสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงภายใต้
การเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวกในปริมาณที่เหมาะสม อีกทั้งในงานวิจัยได้นำชั้นป้องกัน
การสะท้อนแสงจากฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทซึ่งมีค่าการทะลุผ่านของแสง
มากกว่า 95 เปอร์เซ็นต์โดยใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ผลึกซิงค์ออกไซด์โครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น มีชั้นเอ็น
เป็นชั้นรับแสงซึ่งผลิตด้วยวิธี Spin on doping (SOD) ร่วมกับเทคนิคการหมุนเหวี่ยงของสารละลาย
ที่ลดการฟุ้งพาเทคโนโลยีสุญญากาศ ส่งผลให้เซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้ มีต้นทุนการผลิตที่ต่ำและให้

ค่ากระแสลัดวงจรเท่ากับ25.81mA และแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจรเท่ากับ601.3 mV ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์อยู่ที่ประมาณ12.23% ภายใต้การทดสอบด้วยแบบจำลอง PC1D



สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า

ปีการศึกษา 2557

ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม _____

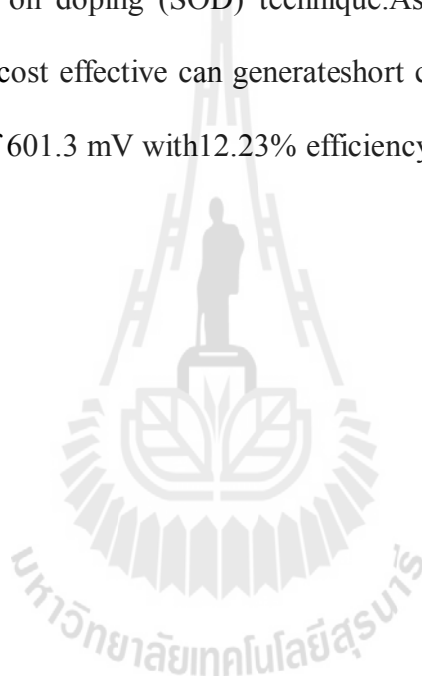
JAIPET KAEWPHOKA: DEPOSITION OF DOPED ZINC OXIDE THIN FILMS BY A LOW-COST TECHNIQUE FOR ANTI-REFLECTION COATING IN SOLAR CELLS. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. THIPWAN FANGSUWANNARAK, Ph.D., 110 PP.

SURFACTANT/BISMUTH DOPED ZINC OXIDE THIN FILMS/SOLAR CELL

Antireflection coating (ARC) for solar cells is important in order to reduce the loss of the light caused by reflections on the surface. Preparation of the ARC is important to increase the energy conversion efficiency of the solar cell since there are many photons of short and long wavelength able to both reflect and absorb into the shallow and deep, respectively. In the case of the ARC layer coated on the surface with roughness surface induces as a light-trapping of solar cells because of more exposure. As a result, the solar cell has high short circuit current and open circuit voltage.

This research was studied in the fabrication of Bismuth doped ZnO thin films based on nanocrystalline (ZnO:Bi) structure by using a spin coating technique. The precursor of the sol-gel for the ZnO:Bi layer was investigated to be an ARC layer of the silicon solar cells. The sol-gel preparation is a low-cost technique as compared Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) in the plasma and vacuum condition. Moreover, the sol-gel technique provided a roughness surface structure which contributed the increase of light-trapping area. The optical energy band gap of ZnO:Bi thin films was approximately 3.33-3.35 eV by the estimation of Tauc plot that related with UV response. Therefore, This study aims to improve the ZnO:Bi nanocrystalline with reducing defects in Bi doped ZnO by annealing process

underforming gas. Meanwhile, the surface quality of ZnO:Bi thin films was obtained due to surfactant addition of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in order to improve molecule adhesion of zinc oxide. CTAB addition and forming gas procedures can affect to the quality of morphology, optical and electrical properties of the thin films. Moreover, ZnO:Bi thin films with transmittance above 95% were used as a function of ARC layer of crystalline silicon solar cell with using n-emitter layer from non-vacuum spin on doping (SOD) technique. As a result, the solar cells with ZnO:Bi layer that are cost effective can generate short circuit current of 25.81 mA and open circuit voltage of 601.3 mV with 12.23% efficiency under PC1D simulation.



School of Electrical Engineering

Academic Year 2014

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____

Co-Advisor's Signature _____

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ทูการศึกษาแก่นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาที่คณาจารย์ได้รับทุนวิจัยจากแหล่งทุนภายนอก (OROG) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และกองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน ภายใต้โครงการสนับสนุนการศึกษาวิจัย พัฒนาเทคโนโลยีอนุรักษ์พลังงานและพลังงานทดแทน ปีงบประมาณ 2556 สำนักงานนโยบายและแผนพลังงานกระทรวงพลังงาน ซึ่งสนับสนุนเงินประมาณการศึกษาและการทำงานวิจัย ทำให้งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ทิพย์วรรณ พึ่งสุวรรณรักษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษา แนะนำทั้งทางด้านวิชาการและแนวทางการดำเนินชีวิตตลอดช่วงเวลาในระหว่างศึกษาและผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่คอยให้คำปรึกษาเกี่ยวกับกระบวนการเตรียมสารละลายทางเคมีให้ผ่านพ้นปัญหาต่างๆ ไปได้ด้วยดี อีกทั้งช่วยตรวจทานและแก้ไขวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ให้มีความถูกต้องและความสมบูรณ์ตามวัตถุประสงค์ที่ได้ตั้งเป้าหมายไว้

ขอขอบคุณ ดร.ทวิวัฒน์ กระจ่างสังข์ นักวิจัยประจำห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีพลังงานแสงอาทิตย์ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) และ ดร.รุ่งเรือง พัฒนากุล นักวิจัยประจำศูนย์ปฏิบัติการวิจัยเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนแห่งชาติ ที่ให้คำปรึกษาทางด้านวิชาการและอำนวยความสะดวกสำหรับการใช้บริการเครื่องมือวัดในงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณพ่อสุพล แก้วโกคา และแม่ประมวล แก้วโกคา ที่คอยให้ความอบอุ่นและห่วงใย ห่วงหา ลูกชายคนนี้อย่างตลอด ทำให้ผมประสบความสำเร็จทั้งด้านการเรียน อาชีพ สุขสบาย ความสามารถที่ได้มาจนถึงทุกวันนี้ รวมทั้งพี่สาวประไพ แก้วโกคา และพี่มณเฑียร เอกเจริญ ที่คอยให้การสนับสนุนค่าใช้จ่ายในการศึกษาอย่างดียิ่งมาโดยตลอด

ขอขอบคุณเพื่อน ๆ ร่วมงานวิจัยห้องปฏิบัติการเซลล์แสงอาทิตย์ ที่อาคารเครื่องมือ 5 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ก็คือ วรรณิกา ขุนชนะ ภาณุวัฒน์ ครอบอารมณ ญัฐพงษ์ ผิวผา นวลละออง สระแก้ว รติญา เพ็ชรนิล และอภิรักษ์ แก้วมังกร ที่คอยช่วยเหลือกันในช่วงทำวิจัยในห้องปฏิบัติการวิจัยเซลล์แสงอาทิตย์ให้ผ่านพ้นไปได้ด้วยดี รวมทั้งเพื่อนๆ สนธิ ได้แก่ ชายชาญ นาล่อง ทศนีย์ จอดนอก ฤทัยรัตน์ สิงห์โลกกรวด และเฉลิมลักษณ์ จิตรรำพึง ที่คอยให้คำปรึกษาทั้งด้านการใช้ชีวิตในการเรียน การงานมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ ขอกล่าวขอบคุณ บุคคลทุกท่านที่ได้กล่าวมาและทั้งที่ไม่ได้กล่าวถึง ณ ที่นี้ เป็นอย่างสูง จนกระทั่งทำให้มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีได้ประสบความสำเร็จจบการศึกษาในระดับปริญญาโท สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีและพร้อมที่จะใช้ความรู้ ความสามารถที่ได้เรียนรู้มานี้ ให้เกิดผลสัมฤทธิ์ด้านการงานอย่างเต็มที่ตลอดไป

ใจเพชร แก้วโกคา



สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	5
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	5
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
2 ปรัชญ่วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 บทนำ.....	6
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.2.1 फिल्मบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีการเติมสารเจือชนิดต่างๆ.....	7
2.2.2 การปรับปรุงคุณภาพของฟิล์มบางด้วยการใช้สารลดแรงตึงผิวและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ.....	8
2.2.3 ชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์.....	9
2.2.4 ชั้นออกไซด์พาสซีเวชันสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์.....	10
2.3 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	14
2.3.1 คุณสมบัติของโครงสร้างทางเคมีของซิงค์ออกไซด์.....	14
2.3.2 สารละลายโซล-เจล สำหรับการผลิตฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท.....	17

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.3.3	การใช้สารลดแรงตึงผิวใน โซล-เจล เพื่อปรับปรุงคุณภาพของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท	18
2.3.4	กระบวนการฟอร์มมิ่งก๊าซ เพื่อลดจุดบกพร่องใน โครงสร้างของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท.....	21
2.3.5	การสูญเสียทางแสงของเซลล์แสงอาทิตย์และการเพิ่มประสิทธิภาพด้วยชั้นออกไซด์พาสซีเวชัน	24
2.3.6	กลไกการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็น	31
2.4	สรุป.....	35
3	การผลิตฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือบิสมัทและการวิเคราะห์คุณสมบัติ.....	36
3.1	บทนำ.....	36
3.2	การสังเคราะห์ฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยวิธีโซล-เจล ..	37
3.3	การผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทกับการเคลือบผิวฟิล์มด้วยวิธีแรงหมุนเหวี่ยง.....	40
3.4	วิธีการวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท..	45
3.4.1	เทคนิคการวิเคราะห์ความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	45
3.4.2	เทคนิคการวัดความหนาด้วยเครื่อง Optical profiler	47
3.4.3	เทคนิคการวิเคราะห์สัณฐานของผิวฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด	49
3.4.4	เทคนิคการวัดสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับและการทะลุผ่านของแสงด้วย UV-Vis spectrophotometer	50
3.4.5	เทคนิคการวัดสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่องอิเล็กทรอนิกส์(Electrometer)..	52
3.5	สรุป.....	55
4	ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติผลึกนาโนของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือบิสมัท	56
4.1	บทนำ.....	56

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

4.2	ผลกระทบของความเข้มข้นของสารลดแรงดึงผิว CTAB ชนิดประจุบวก ที่มีต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางไฟฟ้า และทางแสง.....	56
4.3	ผลกระทบของปริมาณความเข้มข้นของสารเจือปนที่มีต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์.....	65
4.4	วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซส่งผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท	70
4.4.1	ผลกระทบอัตราการไหลของก๊าซ	71
4.4.2	ผลกระทบของอุณหภูมิการอบความร้อน.....	72
4.4.3	ผลกระทบจากเวลาที่ใช้ในการอบความร้อน.....	82
4.5	สรุป.....	83
5	ขั้นป้องกันการสะท้อนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท.....	84
5.1	บทนำ.....	84
5.2	เซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Heterostructure ด้วยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท	84
5.3	กระบวนการสร้างรอยต่อพี-เอ็นด้วยเทคนิค Spin on Dopant	88
5.3.1	การเตรียมสารละลายตั้งต้นเพื่อเป็นฟิล์ม PSG จากแหล่งสารเจือฟอสฟอรัส	89
5.3.2	การทำความสะอาดแผ่นฐานซิลิกอน (Silicon wafer).....	89
5.3.3	การเคลือบฟิล์มบาง PSG ด้วยแรงหมุนเหวี่ยงจากเครื่องสปินเนอร์.....	89
5.3.4	กระบวนการสกัดชั้น PSG เพื่อเคลือบฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท	90
5.3.5	กระบวนการสกัดชั้น PSG เพื่อให้ได้ความหนา PSG สำหรับเป็นชั้น ไดอิเล็กทริกด้านบนของเซลล์แสงอาทิตย์.....	92
5.4	การวิเคราะห์ค่าความต้านทานแผ่นของรอยต่อพี-เอ็นด้วยเทคนิค 4-point probe...93	

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

5.5 การวิเคราะห์ค่าช่วงอายุพาหะของเซลล์แสงอาทิตย์ชั้นแบบ Heterostructure ด้วยผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยบิสมัท	95
5.6 การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Ag grid/ZnO:Bi/n-Si/p-S/Al contact	99
5.6.1 กระบวนการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชั้นแบบ	99
5.6.2 ผลการวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยเครื่องจำลองแสงเทียม	102
5.6.3 ผลการคำนวณประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยแบบจำลองผล PC1D	104
5.7 สรุป	107
6 บทสรุปงานวิจัยและข้อเสนอแนะ	109
6.1 สรุปงานวิจัย	109
6.2 ข้อเสนอแนะ	110
รายการอ้างอิง	111
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก. สารเคมีที่ใช้สำหรับงานวิจัยนี้	117
ภาคผนวก ข. คุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์	119
ภาคผนวก ค. การคำนวณการเตรียมโซล-เจล ZnO:Bi กับการเติมสารลดแรงตึงผล CTAB ชนิดประจุบวก	122
ภาคผนวก ง. การคำนวณความเข้มข้นของสารเจือฟอสฟอรัส	127
ภาคผนวก จ. บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่	130
ประวัติผู้เขียน	145

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 กระบวนการผลิตฟิล์มบาง ZnO ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	11
2.2 ชนิดและคุณสมบัติของสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ	20
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจลของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท.....	38
3.2 การเตรียมสารละลายโซล-เจลของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท (เตรียมเจลปริมาตร 25 มิลลิลิตร).....	38
3.3 ปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก CTAB จากการเตรียม สารละลายโซล-เจล ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท (เตรียมเจลปริมาตร 25 มิลลิลิตร)	39
3.4 ปริมาณความเข้มข้นของสารเจือ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (เตรียมเจลปริมาตร 25 มิลลิลิตร).....	39
4.1 คุณสมบัติต่าง ๆ ทางโครงสร้าง เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิว CTAB ปริมาตรต่าง ๆ	58
5.1 ค่าช่วงอายุพาหะและอัตราความเร็วของการรวมตัวใหม่ของ โครงสร้างรอยต่อต่าง ๆ.....	101
5.2 รายละเอียดราคาของเครื่องจักรที่ใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวิธี PECVD	101
5.3 รายละเอียดราคาของเครื่องจักรที่ใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวิธี โซล-เจล	101
5.4 ค่าพารามิเตอร์สำหรับประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ระหว่าง โครงสร้างฟิล์มบาง PSG และฟิล์มบางฟลูออโรพอลิเมอร์ที่เจือด้วยบิสมัท	103
5.5 ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในแบบจำลอง PC1D เพื่อนำไปคำนวณหาค่าประสิทธิภาพ การแปลงพลังงานในเซลล์แสงอาทิตย์	105
5.6 ค่าพารามิเตอร์ทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์กับ โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ ชนิดต่าง ๆ จากการคำนวณด้วยแบบจำลอง PC1D.....	106

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	โครงสร้างแบบเวทซ์ไชท์ของซิงค์ออกไซด์ (อ้างอิง Fierro, 2006).....16
2.2	การเกาะเกี่ยวของอะตอม Bi^{3+} แบบแทรกแพร่เข้าไปในอะตอม Zn^{2+}17
2.3	แผนภาพแสดงการสังเคราะห์สารละลายด้วยวิธีโซล-เจล 2 แบบ (ก) ฟิล์มจาก โซลอนุภาคเล็ก (Colloidalsol) (ข) ของแข็ง (Powder) จาก โซลอนุภาคเล็กเปลี่ยนไปเป็นเจล (Gel) (อ้างอิง Kolodziejczak, 2014).....18
2.4	โครงสร้างของสารลดแรงตึงผิว.....19
2.5	โครงสร้างจุดบกพร่องของผลึกในแบบเกิดช่องว่างและแบบอะตอมแทรก22
2.6	โครงสร้างผลึกที่ไม่สมบูรณ์จากการเลื่อนระหว่งรอยต่อของโครงผลึก22
2.7	แสดงการเลื่อนทางระนาบของโครงสร้างผลึก.....23
2.8	แผนภาพการเกาะเกี่ยวอะตอมไฮโดรเจนในซิงค์ออกไซด์(Chris G. Van de Walle, 2000).....23
2.9	การสูญเสียทางแสงของโครงสร้างรอยต่อพี-เอ็นของเซลล์แสงอาทิตย์.....24
2.10	เปรียบเทียบการสะท้อนแสงกลับของวัสดุซิลิกอนไดออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ระหว่างแผ่นฐานซิลิกอนกับอากาศ (อ้างอิง pveducation.org)27
2.11	โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด PERL (passivated emitter rear locally diffused)28
2.12	กลไกการรวมตัวใหม่ของพาหะในสารกึ่งตัวนำ.....29
2.13	โครงสร้างรอยต่อพี-เอ็นของเซลล์แสงอาทิตย์.....31
2.14	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า.....32
2.15	วงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์.....33
2.16	ผลของความต้านทานอนุกรม (R_s) ต่อลักษณะกระแสและแรงดัน.....33
2.17	ผลของความต้านทานขนั้ (R_{sh}) ต่อลักษณะกระแสและแรงดัน.....34
3.1	แผนภาพการสังเคราะห์สารละลายโซลเจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทกับการเติมสารลดแรงตึงผิว CTABชนิดประจุบวก.....40
3.2	แผนภาพการทำความสะอาดชั้นตอนRCA141
3.3	แผนภาพการทำความสะอาดชั้นตอนRCA2.....41

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.4	เครื่องมือสำหรับเคลือบผิวฟิล์มบางบนแผ่นฐานด้วยแรงหมุนเหวี่ยง.....43
3.5	แผนภาพการเคลือบฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทจำนวน 1 ชั้นบนแผ่นฐานซิลิกอนและฟิวซ์ควอตซ์.....44
3.6	หลักการงานของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....47
3.7	การวัดความหนาฟิล์มด้วยเครื่องมือ Optical profiler บริษัท Veeco รุ่น WYKONT1100 ...48
3.8	หน้าจอแสดงหลักการวัดความหนาด้วยโปรแกรม48
3.9	การวัดพื้นผิวฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด.....49
3.10	การเคลือบทองบนฟิล์มบางด้วยเครื่อง Ion sputtering device.....50
3.11	เครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับและการทะลุผ่านของแสง.....51
3.12	อุปกรณ์ Spectralon ใช้ตั้งค่าการ Baseline51
3.13	ภาพเข็ม 2 โพรบสัมผัสกับขั้วไฟฟ้าบนแผ่นฐานฟิวซ์ควอตซ์.....53
3.14	หน้าจอโปรแกรม Labview ที่ออกแบบใช้งาน.....53
3.15	ไดอะแกรมหลักการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเทคนิค 2-โพรบ54
3.16	ภาพถ่ายการสร้างขั้วไฟฟ้าจากโลหะเงิน (Silver plate) บนฟิล์มบาง55
4.1	ความสัมพันธ์ความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมสแกน 25-65 องศาภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น CTAB.....57
4.2	การหาค่าของฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทจากการเดิมสารลดแรงตึงผิว CTAB ที่ไม่เหมาะสม.....59
4.3	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดที่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ CTAB (ก) 0 (ข) 0.05 (ค) 0.1 (ง) 0.2 (จ) 0.3 (ฉ) 0.5 น้ำหนัก เปอร์เซนต์.....60
4.4(ก)	ภาพถ่ายการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray.....61
4.4(ข)	ความเข้มสัญญาณของธาตุต่าง ๆ ที่วัดได้ ด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ.....62
4.5	ภาพถ่ายพื้นผิวมุมเอียงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท.....62
4.6	ความหนาของฟิล์มบางจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารลดแรงตึงผิวCTAB63
4.7	เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในสภาวะมีดและแสงตกกระทบ65

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.8 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เปลี่ยนแปลงสารเจือปนตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์	664.9
.....
ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดของผิวฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์(ก) ปราศจากสารเจือปน (ข) 0.1 (ค) 0.2 (ง) 0.3 (จ) 0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์67
4.10 สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับ ที่เปลี่ยนแปลงปริมาณการเติมสารเจือปน68
4.11 ความสัมพันธ์ค่ากระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือปนตั้งแต่ 0 - 0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์69
4.12 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสที่เปลี่ยนแปลงสารเจือปนภายใต้สภาวะมืดและแสงตกกระทบ70
4.13(ก) ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของก๊าซและเปรียบเทียบบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส71
4.13(ข) เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนที่ระดับแรงดัน 20 โวลต์72
4.14 ความเข้มสัญญาณจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อสภาวะอุณหภูมิแตกต่างกันภายใต้วิธีฟอรัมมิ่งก๊าซ (FG) ด้วยอัตราการไหล 100 sccm73
4.15 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด ภายใต้การอบความร้อนด้วยวิธีฟอรัมมิ่งก๊าซที่เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (ก) 400 (ข) 500 และ (ค) 600 องศาเซลเซียส74
4.16 สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับ เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อนด้วยวิธีฟอรัมมิ่งก๊าซ และเปรียบเทียบบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส76
4.17(ก) ความหนาแน่นกระแสเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อน ด้วยวิธีฟอรัมมิ่งก๊าซและเปรียบเทียบบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส77
4.17(ข) ความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อนที่แรงดัน 20 โวลต์77
4.18 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อนภายใต้สภาวะมืดและแสงตกกระทบ78
4.19 เปรียบเทียบการทะลุผ่านของแสงภายใต้บรรยากาศปกติและวิธีฟอรัมมิ่งก๊าซของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาทบนแผ่นฐานพีวซ์ควอตซ์80

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.20	เปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับภายใต้บรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทบนแผ่นฐานพีวซ์ควอตซ์80
4.21	ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ กับพลังงานโฟตอน เปรียบเทียบระหว่างการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ.....81
4.22(ก)	เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงระยะเวลาการอบความร้อนภายใต้สภาวะมืดและแสงตกกระทบ82
4.22(ข)	ความหนาแน่นกระแสเมื่อเปลี่ยนแปลงระยะเวลาการอบความร้อนที่แรงดัน 20 โวลต์.....83
5.1	โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชั้นแบบ Heterostructure ด้วยผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท85
5.2	เปรียบเทียบประสิทธิภาพเชิงควอนตัมระหว่างรอยต่อเฮเทอโรกับรอยต่อพี-เอ็น (อ้างอิง : ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์และคณะ., 2552).....86
5.3	แผนภาพตัดขวางของชิ้นงานที่มีโครงสร้างฟิล์มต่างๆประกอบด้วย (ก) Sample 1 (ข) Sample 2 (ค) Sample 3(ง) Sample 4 (จ) Sample 5 (ฉ) Sample 687
5.4	แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายสำหรับฟิล์มPSGด้วยเทคนิค SOD.....90
5.5	กระบวนการสกัดชั้น PSG บนแผ่นฐานซิลิคอน91
5.6	ขั้นตอนการสกัดชั้น PSG เพื่อให้ได้ความหนา PSG สำหรับเป็นชั้นไดอิเล็กทริกด้านบนของเซลล์แสงอาทิตย์.....93
5.7	หลักการวัดค่าความต้านทานแผ่นด้วยวิธี 4-point probe94
5.8	ค่าความต้านทานแผ่นของรอยต่อพี-เอ็นใช้เทคนิค 4-point probes ในตำแหน่งที่ต่างกัน....95
5.9	เครื่องมือวัดช่วงอายุพาหะ บริษัท Sinton รุ่นWCT-120 จากศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ(NECTEC).....96
5.10	ความสัมพันธ์ความหนาแน่นพาหะส่วนเกินกับอัตราความเร็วในการรวมตัวใหม่ของพาหะของโครงสร้างแบบต่าง ๆ จากเครื่องมือวัด Sinton.....97
5.11	เปรียบเทียบค่าช่วงอายุพาหะของการเตรียมฟิล์มบางด้วยวัสดุชนิดต่างๆ กับฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท99

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.12	แสดงภาพถ่ายลวดลายโลหะขนาด 1×1 cm ² บนเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวิธี Screen printing(ก) ลวดลาย Ag ด้านหน้า (ข) ลวดลาย Al ด้านหลัง.....100
5.13	การวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยการจำลองแสงเทียม102
5.14	เปรียบเทียบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ระหว่างฟิล์มบาง PSG ไดอิเล็กทริก กับฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท.....103
5.15	เปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าจากการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ.....106
5.16	หน้าต่างการทำงานของโปรแกรม PC1Dจากการกำหนดพารามิเตอร์ต่าง ๆ.....107



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ในปัจจุบันพบว่าประเทศไทยมีความต้องการใช้พลังงานไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น ทั้งในภาคเกษตรกรรม อุตสาหกรรม และภาคครัวเรือน ทำให้ต้องหาแหล่งพลังงานมากขึ้น ส่วนใหญ่เป็นแหล่งพลังงานจากฟอสซิล ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่มีวันหมดได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหันมาใช้และพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทนเพิ่มมากขึ้น เช่น พลังงานลม พลังงานชีวมวล พลังงานใต้พิภพ และพลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น สำหรับในประเทศไทยนั้น พลังงานแสงอาทิตย์เริ่มเข้ามามีบทบาทมากขึ้น เนื่องจากสภาพภูมิศาสตร์ และภูมิอากาศของประเทศไทยมีแสงแดดตลอดปี และมีช่วงเวลาเฉลี่ยกลางวันที่ยาวจากตำแหน่งภูมิศาสตร์ใกล้เส้นศูนย์สูตร อีกทั้งยังเป็นแหล่งพลังงานสะอาดที่ใช้ได้ไม่มีวันสิ้นสุด โดยไม่มีค่าใช้จ่ายในการจัดหาแหล่งวัตถุดิบ โดยเมื่อแสงแดดตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ เซลล์จะสามารถแปลงพลังงาน โฟตอนจากแสงแดดเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยไม่ก่อให้เกิดมลพิษใด ๆ จากข้อมูลของกระทรวงพลังงานพบว่าประเทศไทยมีการผลิตไฟฟ้าจากเซลล์แสงอาทิตย์ มีอัตราเพิ่มขึ้นสูงเป็น 56.12 เปอร์เซ็นต์เปรียบเทียบข้อมูลในปีพ.ศ.2555 และมีแนวโน้มการสนับสนุนจากภาครัฐให้เกิดการผลิตภาคอุตสาหกรรมและภาคประชาชนมากขึ้น ดังนั้นการพัฒนาและปรับปรุงเซลล์แสงอาทิตย์ทั้งระบบการใช้งานและเชื่อมต่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุด รวมถึงพัฒนากระบวนการผลิต การสร้างนวัตกรรมการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ให้เกิดขึ้นในประเทศไทยนั้น จัดเป็นแผนการพัฒนาพลังงานทดแทนอย่างยั่งยืน ทั้งในระยะสั้นและระยะยาว

เซลล์แสงอาทิตย์เป็นสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำทางอิเล็กทรอนิกส์โครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น ที่สร้างขึ้นเพื่อเป็นอุปกรณ์สำหรับเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยการนำสารกึ่งตัวนำ เช่น ซิลิคอน ซึ่งมีราคาสูงและมีมากบนพื้นโลกมาผ่านกระบวนการทางเคมีเพื่อผลิตให้เป็นแผ่นบางบริสุทธิ์ เมื่อแสงตกกระทบบนแผ่นซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็น รังสีของแสงที่มีอนุภาคของพลังงานที่เรียกว่า โฟตอน จะส่งผ่านพลังงานให้อิเล็กตรอนในแถบพลังงานวาเลนซ์ในสารกึ่งตัวนำจนมีพลังงานมากพอที่จะเปลี่ยนสถานะขึ้นไปยังชั้นแถบความนำ และเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ พร้อมกับเกิดพาหะโฮลที่เคลื่อนที่ได้ในชั้นแถบพลังงานวาเลนซ์ ดังนั้นเมื่ออิเล็กตรอน-โฮล

เคลื่อนที่ครบวงจรจะทำให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรงขึ้น ในอุตสาหกรรมหลักของเซลล์แสงอาทิตย์นั้น ส่วนใหญ่ใช้วัสดุประเภทสารกึ่งตัวนำซิลิคอน ทั้งในรูปแบบของผลึกเดี่ยว (Single crystalline) ผลึกหลายรูป (Poly crystalline หรือ multi crystalline) และแบบอะมอร์ฟัส (Amorphous) หรือเรียกว่าเซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบางซึ่งไม่มีความเป็นผลึก สามารถผลิตลงบนแผ่นฐานต่าง ๆ ที่มีขนาดใหญ่ได้ มีราคาถูกกว่าแบบผลึก แต่ให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานต่ำกว่าครั้งหนึ่งเมื่อเทียบกับเซลล์แบบผลึก โดยโครงสร้างเซลล์ซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็น แบบ 1 รอยต่อชนิดผลึกนั้นให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูง มีค่าประมาณ 15 - 17 เปอร์เซ็นต์ ภายใต้การส่องแสงมาตรฐาน AM1.5 แม้ว่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงสุดนั้นประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์ของเซลล์แสงอาทิตย์ที่เรียกว่าโครงสร้าง PERL (Passivated emitter rear locally-diffused solar cells) ในห้องปฏิบัติการที่มหาวิทยาลัยนิวเซาท์เวลส์แต่ก็ยังไม่สามารถถ่ายทอดเทคโนโลยีการผลิตไปสู่การผลิตในเชิงพาณิชย์ได้ เนื่องจากการผลิตในห้องปฏิบัติการได้ใช้เทคโนโลยีการผลิตวงจรรวมที่ซับซ้อน หลายขั้นตอนไม่เหมาะสมต่อการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีพื้นที่เซลล์ 1 เซลล์ อย่างไรก็ตามหลักการที่สำคัญของการให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง PERL นั้นถือว่าเป็นแนวทางที่สำคัญสำหรับวิศวกรรมเซลล์แสงอาทิตย์ต่อนักวิจัยที่จะนำมาปรับปรุงและหาหนทางใช้เทคโนโลยีอื่น ๆ เพื่อให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงเข้าใกล้ข้อจำกัดทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการแปลงพลังงานจากแสงอาทิตย์ได้ หลักการพื้นฐานและแนวทางที่สำคัญสามารถสรุปได้ดังนี้

1. การเพิ่มพื้นที่รับแสง ด้วยการสร้างเซลล์ให้มีโครงสร้างผิวขรุขระทรงพีระมิดหัวกลับ เพื่อให้เกิดการกักแสง (Light trapping) ได้สูงสุด ซึ่งในอุตสาหกรรมใช้วิธี Anisotropic etching ทำให้เกิดผิวพีระมิดเล็กๆ แบบหัวตั้ง

2. การลดการสะท้อนกลับด้วยชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับ (Antireflection coating, ARC) จากการเคลือบฟิล์มบางไดอิเล็กทริกด้านบนรับแสง ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์มีสมบัติทางไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ และทางแสงดีขึ้น เนื่องจากสามารถลดจุดบกพร่องที่ผิวซิลิคอน ทำให้ลดผลของการเกิดพาหะรวมตัวใหม่ที่ผิว และมีค่าการสะท้อนแสงกลับลดลง ด้วยค่าดัชนีหักเหแสงและความหนาของฟิล์มไดอิเล็กทริกมีค่าเหมาะสม ในอุตสาหกรรมใช้การเคลือบฟิล์มบาง Si_3N_4 มีค่าดัชนีการหักเหแสง $n=2.02$ ที่ด้านบน สำหรับเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง

3. การสร้างชั้นพาสซีเวชันด้วยฟิล์มบาง SiO_2 ด้านหลังของ $p^+ - \text{Si}$ ในบางบริเวณเพื่อลดจุดบกพร่องทำให้ลดผลของค่าอัตราการรวมตัวใหม่ของพาหะ และส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของกระแสไฟฟ้าลัดวงจร (I_{sc}) และลักษณะของโครงสร้าง MOS นี้ยังส่งผลให้เกิดสนามไฟฟ้าภายในใกล้บริเวณรอยสัมผัสทำให้เกิดแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร (V_{oc}) เพิ่มขึ้นได้

จากปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิคอนนั้นพบว่ากระบวนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์มีส่วนประกอบต่าง ๆ เพื่อให้เกิดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานให้สูงขึ้น อีกทั้งยังพึ่งพาขั้นตอนที่ซับซ้อนของกระบวนการโฟโตลิโทกราฟี รวมถึงเทคโนโลยีระบบสุญญากาศเพื่อผลิตฟิล์มบาง Si_3N_4 เป็นชั้นป้องกันการสะท้อนกลับ ขณะเดียวกันฟิล์มบาง Si_3N_4 มีคุณสมบัติโปร่งแสงที่ดี และสามารถดูดกลืนแสงที่ขอบพลังงานที่ย่านอินฟราเรดถึงแสงสีแดงได้ดี แต่จะเกิดกระบวนการสูญเสียเชิงความร้อนในช่วงความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงิน ซึ่งเป็นย่านที่มีความเข้มแสงที่สูง และยังเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีการดูดกลืนแสงที่แถบพลังงานแบบไม่ตรง (Indirect band gap) ทำให้เกิดการสูญเสียในกลไกการแปลงพลังงานจากโฟตอนเป็นพาหะอิสระหรือกระแสไฟฟ้า ทำให้ฟิล์มชนิดอื่น ๆ มีความสนใจศึกษากันอย่างมากเพื่อเป็นทางเลือกในการใช้งานได้ เช่นฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่สามารถเจือสารได้หลายชนิด เนื่องจากมีสมบัติโปร่งแสงที่ดี และดูดกลืนแสงสีน้ำเงินได้ที่ขอบพลังงาน อีกทั้งซิงค์ออกไซด์ยังเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีการดูดกลืนแสงที่แถบพลังงานแบบตรง (Direct band gap)

ซิงค์ออกไซด์เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ที่มีพลังงานกระตุ้น (Excitation energy) ประมาณ 60meV ลักษณะโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์เป็นแบบเฮกซะโกนอลโคลสแพค (Hexagonal closed pack, HCP) มีออกซิเจนไอออน (Oxygen ions, O^{2-}) แทรกอยู่ตรงตำแหน่งกึ่งกลางระหว่างซิงค์ไอออน (Zinc ions, Zn^{2+}) กับโครงสร้างพันธะแบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) ที่เรียกว่าโครงสร้างเวิร์ตไซต์ (Wurtzite structure)

วัสดุซิงค์ออกไซด์ สามารถเติมสารเจือด้วยอะตอมธาตุหมู่ 3 หรือหมู่ 5 เช่น Ga, B, Al หรือ In เป็นต้น มีค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistivity, ρ) ในช่วงกว้างตั้งแต่ $10^4 - 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเจือ และวิธีการสังเคราะห์ฟิล์ม เป็นต้น โดยทั่วไปซิงค์ออกไซด์ใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent conducting oxide, TCO) ให้กับอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ เช่น อุปกรณ์แปลงแสง อุปกรณ์ตรวจจับแสง รวมถึงเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง เป็นต้น เนื่องจาก ซิงค์ออกไซด์ มีคุณสมบัติที่ดี เช่น ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ตอบสนองได้ดีในช่วงความยาวคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet light) เพราะแถบพลังงานสูงประมาณ 3.37eV มีแถบพลังงานเป็นแบบตรง (Direct-band gap semiconductor) โปร่งแสง (Transparent) ได้ดีในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็น (Visible light) มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Photo catalyst) ที่ดี ซึ่งจากคุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์ดังกล่าว ทำให้นักวิจัยที่ห้องปฏิบัติการวิศวกรรมไฟฟ้า มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีได้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือบิสมัทซึ่งมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ด้วยวิธีโซล-เจล เป็นครั้งแรก (Phanuwat, 2012) ซึ่งเป็นวิธีที่มีต้นทุนต่ำกว่าวิธีอื่น ฟิล์มบางที่ผลิตได้นั้นมีคุณสมบัติทางแสงที่ดี เช่น ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงช่องว่างพลังงาน

ทางแสงกว้างค่าความต้านทานไฟฟ้าสามารถปรับเปลี่ยนได้ อีกทั้งยังมีคุณสมบัติการสะท้อนแสงกลับที่ต่ำและแสงทะลุผ่านได้สูงในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างตั้งแต่ 250 – 1200 นาโนเมตร

สำหรับในวิทยานิพนธ์นี้ได้ศึกษาเกี่ยวกับการปรับปรุงคุณภาพโครงสร้างผิวฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยการเติมสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) และปรับปรุงคุณภาพทางโครงสร้างทางเคมี และค่าความนำทางไฟฟ้าด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซและการอบความร้อนฟิล์มเพื่อให้โครงสร้างเกิดการก่อตัวเป็นผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัท ในงานวิจัยนี้ได้ผลิตด้วยเทคนิคการเคลือบผิวด้วยแรงหมุนเหวี่ยง (Spin coating) จากการใช้สารละลายโซลเจล (Sol-gel) ฟิล์มที่สังเคราะห์ได้นำไปศึกษาโครงสร้างผิวฟิล์มและความหนาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่อง Optical profiler ศึกษาสมบัติทางจุลโครงสร้างของผลึกนาโนด้วยวิธีการเบี่ยงเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) และศึกษาสมบัติทางแสงด้วยวิธี UV-VIS photometer รวมทั้งได้ทำการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มแบบ 2-โพรบในการศึกษานี้ ผู้วิจัยได้สร้างรอยต่อพี-เอ็นซิลิคอนด้วยวิธีการแพร่ด้วยความร้อนสูง โดยใช้แหล่งของสารเจือของแข็งรูปแบบฟิล์มบางของแก้วฟอสฟอซิลิเกต (Phosphosilicate glass, PSG) ที่เคลือบบนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพีด้วยการใช้เทคนิคการหมุนเหวี่ยงของสารละลายที่เรียกว่าเทคนิค Spin on doping (SOD)

จุดมุ่งหมายที่สำคัญอย่างหนึ่งของการศึกษาการผลิตฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์โครงสร้างผลึกนาโนนั้น คือการลดจุดบกพร่อง (Defects) แบบแทรกที่เกิดขึ้นจากการเติมอะตอมสารเจือด้วยบิสมัทเนื่องจากขนาดอะตอมบิสมัท มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3.12 Å ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าอะตอม Zn และ O ถึง 1.16 เท่า อีกทั้งได้ศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างพื้นผิว ลดการแตกร้าวของฟิล์มบางซึ่งมีความหนาน้อยกว่า 100 นาโนเมตร จากการลดแรงเค้นด้วยการเติมสารลดแรงตึงผิวในการทดสอบที่ให้ผลที่ดีได้ใช้ไตรเมทิลแอมโมเนียมโบไมด์ (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดบวก ทำให้การยึดเกาะ โมเลกุลของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทดีขึ้น รอยร้าวที่ผิวลดลงส่งผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงภายใต้การเติมสารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่เหมาะสม อีกทั้งศึกษาผลของการลดจุดบกพร่องในโครงสร้างผลึกด้วยวิธีแอลดีด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซภายใต้อุณหภูมิที่เหมาะสม ซึ่งมีส่วนประกอบของอะตอมไฮโดรเจนประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์เพื่อให้อะตอม H เกาะเกี่ยวพันธะแขวนขาด (Dangling bonds) ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงและประสิทธิภาพภายในเชิงควอนตัม ซึ่งจะส่งผลดีต่อประสิทธิภาพการแปลงพลังงานในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนได้ในที่สุด

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทเกี่ยวกับคุณสมบัติการเป็นชั้นรับแสงในย่านแสงสีน้ำเงินและชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับที่ผิวให้กับเซลล์

แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิคอน ซึ่งได้ผลิตชั้นรอยต่อพี-เอ็นบนแผ่นฐานซิลิคอนด้วยวิธีการแพร่สารเจือด้วยความร้อน (Thermal diffusion) จากแหล่งสารเจือชนิด โชล-เจดที่เรียกว่าวิธี Spin on doping (SOD) ที่มีกระบวนการผลิตสอดคล้องกับการผลิตฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท โดยมีโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบประกอบด้วย Ag grid contacts/ZnO:Bi/n-Si/p-Si/p⁺-Si/Al back contact อย่างไรก็ตามเมื่อทำการสร้างขั้วไฟฟ้าแอ โนด และอิเล็กโทรดอย่างง่ายนั้นแล้ว ทำให้ได้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานไฟฟ้ามีค่าไม่สูงนักประมาณ 6 เปอร์เซ็นต์

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1. เพื่อศึกษาคุณสมบัติทางแสง ไฟฟ้าและโครงสร้างผิวของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์(ZnO) ที่เติมอะตอมของสารเจือบิสมัท (Bismuth) ด้วยวิธี โชล-เจด โดยใช้เทคนิคเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง
2. ปรับปรุงคุณภาพของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเติมอะตอมของสารเจือบิสมัทโดยเติมสารลดแรงดึงผิวชนิดประจุบวก และลดจุดบกพร่อง โครงสร้างโดยวิธี Forming gas
3. เพื่อศึกษาแนวทางการผลิตฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือบิสมัทสำหรับสร้างเป็นชั้นฟิล์มป้องกันการสะท้อนแสง (Anti-reflection coating) ของเซลล์แสงอาทิตย์ได้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาผลของการเติมสารลดแรงดึงผิวชนิดประจุบวกที่มีต่อคุณภาพฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือบิสมัท
2. ศึกษาผลของการเติมสารเจือบิสมัทและการเผาภายใต้บรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ(Forming gas) ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง คุณสมบัติทางแสงและคุณสมบัติทางไฟฟ้า
3. นำผลการศึกษาในข้อ 1 และข้อ 2 มาประยุกต์ใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เรียนรู้และนำเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือบิสมัทโดยวิธี โชล-เจดเพื่อลดต้นทุนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ หาแนวทางการนำไปใช้ในภาคอุตสาหกรรมต่อไป
2. ได้โครงสร้างพื้นผิวฟิล์มที่มีคุณภาพ ซึ่งส่งผลให้คุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โดยวิธีใช้สารลดแรงดึงผิวชนิดประจุบวกและวิธี Forming gas
3. ได้องค์ความรู้การผลิตฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือบิสมัทสำหรับเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์เพื่อให้มีกระบวนการผลิตไม่พึ่งพากระบวนการพิเศษ

บทที่ 2

ปริทัศน์วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 บทนำ

จากที่ได้กล่าวถึงความสำคัญของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ที่ให้สมบัติทางแสง และทางไฟฟ้าที่ดีแล้วนั้น จึงทำให้เกิดมีผลงานวิจัยต่างๆ ที่นำคุณสมบัติเด่นของซิงค์ออกไซด์มาประยุกต์ใช้ในงานออปโตอิเล็กทรอนิกส์ โดยเฉพาะในงานอุตสาหกรรมการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ ชนิดผลึกซิลิคอนนั้นมีการคำนึงถึงชั้นป้องกันการสะท้อนแสง (Anti-reflection coating) ที่มีค่าดัชนีหักเหแสงที่เหมาะสมประมาณ 2.3 จากฟิล์มบางซิลิคอนไนไตรด์ (Si_3N_4) และซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2) ที่ผลิตด้วยวิธีกระบวนการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยพลาสมา (PECVD) ภายใต้ระบบสุญญากาศพิเศษ สมบัติไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางซิลิคอนไนไตรด์ยังสามารถเป็น Passivation ให้แก่เซลล์ได้ดีจากการลดผลของการรวมตัวใหม่ของพาหะที่ผิว เกิดช่วงเวลาคงตัวของพาหะยาว อย่างไรก็ตาม การศึกษาหาฟิล์มบางชนิดอื่นที่ให้สมบัติทางแสงที่ดีขึ้น เช่น ย่นการดูดกลืนแสงสีน้ำเงิน ซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงขึ้น นั้นยังเป็นสิ่งจำเป็นที่ต้องมีการค้นคว้าและศึกษา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยบิสมัทพร้อมกับเติมสารลดแรงตึงผิว โดยใช้เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางบนแผ่นฐานซิลิคอนด้วยสารละลายโซล-เจล (Sol-gel) เพื่อเป็นแนวทางการใช้งานฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงและเพิ่มประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงสีน้ำเงินให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ ในบทที่ 2 ได้กล่าวถึงวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย รวมถึงทฤษฎีที่สำคัญเกี่ยวกับการเจือสารในซิงค์ออกไซด์เพื่อให้ได้คุณภาพของฟิล์มที่ดีและการประยุกต์ใช้งานต่าง ๆ

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

วรรณกรรมที่นำเสนอเน้นงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเทคนิคการผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือต่าง ๆ และเทคนิคการปรับปรุงผิวฟิล์มบางด้วยการเตรียมสารละลายประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิว อีกทั้งได้สรุปและรวบรวมงานวิจัยจากทั้งในและต่างประเทศที่ได้ศึกษาถึงการนำฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ไปประยุกต์ใช้งานด้านต่าง ๆ เช่น ชั้นป้องกันการสะท้อนแสง ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงให้กับอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ และสามารถเป็นชั้นใช้

งานทางแสงสำหรับตัวตรวจจับเป็นต้น อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นวรรณกรรมด้านประยุกต์ในเซลล์แสงอาทิตย์ หรืออุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับการแปลงพลังงานโฟตอนเป็นพาหะอิเล็กตรอน-โฮลอิสระ

2.2.1 พิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีการเติมสารเจือชนิดต่างๆ

(Caglar, 2011) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับผลกระทบการเติมสารเจือโบรอน (Boron) ในฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล บนแผ่นฐานอินเดียมทินออกไซด์ (ITO substrate) สารตั้งต้นประกอบด้วย Trimethyl borate ($B(OCH_3)_3$) เพื่อเป็นสารเจือผสมลงใน Zinc acetate dehydrate Ethanolamine 2-Methoxyethanol ในอัตราส่วน B:Zn ที่ 1% และ 5% ตามลำดับ ซึ่งฟิล์มซิงค์ออกไซด์แสดงความเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) และมีความนำไฟฟ้าที่สูง ผลของการวิเคราะห์ด้วย X-ray diffraction (XRD) นั้นให้โครงสร้างผลึกซิงค์ออกไซด์วางตัวแนวแกน "c" ระนาบ (002) ผลของการลดปริมาณสารเจือลง ส่งผลต่อการลดลงของ Peak intensity ของระนาบ (002) อีกทั้งการวิเคราะห์ด้วย Field emission scanning electron microscopy (FESEM) และ Atomic force microscopy (AFM) พบว่าพื้นผิวฟิล์มเรียบขึ้นที่เติมสารเจือ 5% ยิ่งกว่านั้นค่าช่องว่างพลังงาน (Energy bandgap, E_g) ได้เปลี่ยนแปลงแปรผันตามปริมาณการเติมสารเจือ Boron และการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิด้วย

(Caglar, 2009) ได้เตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์โดยวิธีการเคลือบด้วย Spin coating พบว่าผลึกมีโครงสร้างแบบ Polycrystalline มีขนาดเกรนเฉลี่ย 28 นาโนเมตรและมีค่าการส่องผ่านทางแสง (Transparent) 90% พบว่าฟิล์มเป็น n-type มีค่า $E_g = 3.30$ eV ที่อุณหภูมิห้อง

(Jiang, 2009) ได้ปลูกฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ด้วยเทคนิค RF magnetron sputtering บนแผ่นฐานแก้ว ภายใต้ความดันของแก๊สอาร์กอน มี Target เป็นของแข็งสารประกอบของ ซิงค์ออกไซด์และ Bismuth oxide หลังจากได้ฟิล์มบาง ได้ผ่านการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสในบรรยากาศสุญญากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมงพบว่า ซิงค์ออกไซด์มีการจัดเรียงผลึกตามแนวแกน "c" ระนาบ (002) ค่าความต้านทานไฟฟ้าค่าประมาณ $1.89 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ และค่าการส่องผ่านของแสงประมาณ 85%

(Sahal, 2008) ได้เตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือ Al เคลือบฟิล์มลงบนกระจก ซึ่งเตรียมด้วยวิธี Spin coating ฟิล์มที่ได้มีผลึกโครงสร้าง Polycrystalline และมีโครงสร้างเป็น Hexagonal wurtzite ฟิล์มมีค่าการส่องผ่านทางแสง 80-90% ในช่วง Visible ถึง 650 นาโนเมตร

(Tsay, 2008) ได้ผลิตฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือด้วย Sn ในอัตราส่วน Sn:Zn ค่าต่าง ๆ เช่น 0% 1% 2% 3% และ 5% เคลือบลงบนกระจกโดยวิธีโซล-เจล ผลการทดลอง

พบว่า การเติมสารเจือ Sn ทำให้เกิดความขรุขระและเพิ่มค่าการส่องผ่านทางแสง เนื่องจากขนาดผลึกลดลง

(Lee, 2000) ได้สร้างสิ่งประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประกอบด้วย โครงสร้าง n-type ZnO/ i-type ZnO/ CdS/ CIGs/ Mo/ Corning 7059 glass substrate ด้วยเทคนิค RF magnetron sputtering และได้เซลล์แสงอาทิตย์ที่ให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงถึง 14.48%

2.2.2 การปรับปรุงคุณภาพของฟิล์มบางด้วยการใช้สารลดแรงตึงผิวและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ

(Zhong, 2013) ได้ศึกษาการเติมสารลดแรงตึงผิว Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) ในสารละลายโซล-เจลซึ่งก่อออกไซด์จากผลวิเคราะห์ด้วย Scanning electron microscope (SEM) พบว่าผิวฟิล์มเกิดความพรุน มีลักษณะเป็นทรงกลมเล็ก ๆ กระจายทั่วผิวฟิล์มบาง ส่งผลให้ขนาดของผลึกนาโนซึ่งก่อออกไซด์ใหญ่ขึ้น อีกทั้งวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าความเข้มของยอดพิกัดสัญญาณสูงแสดงโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ทไรซ์ท์ การเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ CTAB ที่เติมลงไป ในสารละลายโซล-เจล มีผลต่อ Photovoltage ที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับสารตั้งต้นที่ไม่เติมสารลดแรงตึงผิว CTAB จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า CTAB มีความเหมาะสมที่สามารถนำไปใช้ในงานสำหรับ Photo-catalytic ได้คืออย่างไรก็ตามการเติม CTAB ที่มากเกินไปส่งผลต่อความหนืดของสารละลายโซล-เจลมากขึ้นเนื่องจากอนุภาคคอลลอยด์มีการรวมตัวใหม่ได้ง่าย เกิดการรวมตัวใจกลางฟิล์มบางและอนุภาคมีขนาดใหญ่มากขึ้นด้วย ในทำนองเดียวกันยังมีนักวิจัย (Zhong Li., 2013) ได้ศึกษาคุณสมบัติการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB กับสารตั้งต้นสำหรับ TiO_2 อีกด้วย

(Jamil Kamal Salem, 2009) ได้ศึกษาเกี่ยวกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์โดยเตรียมสารละลายที่ประกอบด้วยน้ำ สารลดแรงตึงผิวต่างชนิดกัน คือ Tx-100 ชนิดประจุไม่มีขั้ว SDS ชนิดประจุลบ และ CTAB ชนิดประจุบวกผลการวิเคราะห์พบว่าเมื่อเติม CTAB จะมีขนาดผลึก 3.4 นาโนเมตรเมื่อเทียบกับการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดอื่นที่ไม่ส่งผลกระทบต่อฟิล์ม เนื่องจากคุณสมบัติ CTAB นั้นมีโครงสร้างที่มีประจุ(ชอบน้ำ) และไม่มีประจุ(ไม่ชอบน้ำ) แสดงให้เห็นพฤติกรรมของ CTAB ทำให้เกิดความแตกต่างของขนาดผลึกและโครงสร้างอัญฐานของ ซิงค์ออกไซด์นอกจากนี้เมื่อเติม ได้ค่า E_g กว้างขึ้น เท่ากับ 3.65 eV ทำให้ฟิล์มสามารถดูดกลืนแสงช่วงความยาวคลื่นสั้น แสงสีน้ำเงินเป็นช่วงสเปกตรัมที่ให้พลังงานสูง

(Medina-Valtierra, 2007) ได้ศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก CTAB ทำให้เกิดความพรุน และขรุขระที่ผิวฟิล์มบางไททาเนียม พบว่าฟิล์มบางที่ได้มีโครงสร้าง

เป็นอนาเทส(Anatase phase) หลังจากผ่านการอบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสอย่างไรก็ตามถ้าใช้สารลดแรงตึงผิวCTAB เพิ่มขึ้นในการสังเคราะห์ฟิล์มบางนั้น พบว่าฟิล์มบางนั้นแสดงโครงสร้างรูทายล์(Rutile phase) ขึ้น อีกทั้งการวิเคราะห์จากภาพถ่าย SEM พบว่าฟิล์มบางยึดเกาะเป็นเนื้อเดียวกัน อย่างสม่ำเสมอ แต่สามารถเห็นพื้นผิวมีลักษณะเป็นเม็ดเล็กๆ ขรุขระ กระจายทั่วผิวฟิล์มบาง จากการวิเคราะห์ด้วยAFM ดังนั้นสารลดแรงตึงผิวสามารถปรับปรุงคุณภาพผิวฟิล์มบางมีความพรุนที่สามารถนำไปประยุกต์ได้

2.2.3 ชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์

(Salman, 2011) ได้ศึกษาการปลูกฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์บนชั้นพอร์สซิลิคอน (Porous silicon) ด้วยวิธี RF sputtering และชั้นพอร์สซิลิคอนนั้นได้เตรียมด้วยกระบวนการ Photoelectrochemical etching จากแผ่นผลึกซิลิคอนชนิดเอ็น ที่เติมสารเจือฟอสฟอรัส วัตถุประสงค์นี้เพื่อให้ชั้นพอร์สซิลิคอนทำหน้าที่เป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ พอร์สซิลิคอนมีลักษณะเป็นรูพรุนและมีค่าดัชนีหักเหแสง (Refractive index) ต่ำกว่าแผ่นผลึกซิลิคอน (c-Si) พบว่าค่ากระแสลัดวงจร (J_{sc})=35.5 mA/cm² แรงดันเปิดวงจร (V_{oc})=627.30 mV ได้ค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ 18.15% สรุปได้ว่าฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์บนชั้น PS หรือทำหน้าที่เป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงที่สามารถปรับปรุงค่าการส่องผ่านทางแสง และการดักจับแสง (Light trapping) สูงขึ้น

(Ishizuka, 2005) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับความหนาของชั้น i-ZnO เพื่อใช้เป็นชั้นไดอิเล็กทริกให้กับฟิล์มบาง $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$: CIGS โดย Ga มีค่า $x=0.5$ $E_g=1.3eV$ และชั้น Mo เคลือบบนแผ่นฐาน Soda-lime glass ด้วยวิธี Sputtering งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงความหนาของชั้น i-ZnO ตั้งแต่ 0-180 นาโนเมตรที่มีต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ โดยฟิล์มบางนี้ไม่มีการเคลือบชั้นป้องกันการสะท้อนแสงผลการวิเคราะห์พบว่าความหนาของ i-ZnO 70 นาโนเมตรนั้นได้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ 16% $V_{oc} = 0.72V$ และฟิลล์แฟกเตอร์ (FF)=0.725 แต่ถ้าความหนาชั้น i-ZnO ต่ำกว่า 70 นาโนเมตรนั้นจะเกิดกระแสรั่วไหล (Leakage current) เพิ่มขึ้นและ FF มีค่าต่ำลง นอกจากนั้นถ้าความหนาชั้น i-ZnO เพิ่มขึ้น ทำให้ความหนาแน่นกระแส (Current density, J) ลดลง เนื่องจากความต้านทานอนุกรมมีค่าเพิ่มขึ้น ยิ่งถ้าเพิ่มความหนาชั้น i-ZnO มากขึ้นจะเสมือนเป็นชั้นฉนวน และ FF ลดลงไปด้วย ดังนั้นการควบคุมความหนาของชั้น i-ZnO ที่ปราศจากชั้นป้องกันการสะท้อนแสงเป็นตัวแปรที่สำคัญอย่างยิ่งสำหรับนำไปประยุกต์ใช้งานสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์

2.2.4 ชั้นออกไซด์พาสซีเวชันสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์

(Green, 1984) ได้ประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้างชนิด PESC (Passivated emitter solar cell) มีลักษณะเป็นรอยต่อเอ็น-พี(n-p junction) ที่ด้านรับแสงมีชั้นฟิล์มไดออกไซด์ทริกเป็นชั้นฉนวนออกไซด์หนา 2-3 นาโนเมตรเคลือบไว้เพื่อช่วยลดการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล ช่วยเพิ่ม V_{oc} เพื่อเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงที่ผิวไฟฟ้าด้านบนที่มีรอยสัมผัสระหว่างฟิล์มทำหน้าที่เป็นฉนวนกับชั้นอื่น เมื่อทำการวิเคราะห์ภายใต้แสง AM1.5 ที่มีความเข้มแสง $100\text{mW}/\text{cm}^2$ จะได้ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ประมาณ 19.8%

(Wang, 1990) ได้ประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด PERL (Passivated emitter rear locally diffused) ที่ด้านหลังชั้นพี ให้มีความหนาแน่นสารเจือสูง(P^+) จากการแพร่ซึมสารเจือชนิดโบรอนบริเวณรอยเปิดของชั้นฉนวน (Dielectric) จากผลการวิเคราะห์ภายใต้แสง AM1.5 นั้น พบว่า $J_{sc}=42.9\text{ mA}/\text{cm}^2$ $V_{oc}=696\text{ mV}$ $FF=0.81$ และให้ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์(η) = 24.2%

(Chong, 1988) ได้ประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้างฝังขั้วไฟฟ้า (Buried contact) ที่มีผิวด้านรับแสงมีลักษณะขรุขระ(Texture surface) เพื่อลดค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง ทำให้ดูดกลืนแสงได้มากขึ้น มีเทคนิคการผลิตโดยใช้แสงเลเซอร์เจาะผิวด้านบนให้เป็นร่อง เพื่อทำการแพร่ซึมสารเจือชนิดเอ็นที่มีความเข้มข้นสูงมาก(n^{++}) เข้าสู่ภายในร่องนี้พร้อมทั้งสร้างชั้นฉนวนไดออกไซด์ทริกบางๆ ที่ด้านบนเซลล์ ผลการวิเคราะห์เซลล์พื้นที่ 4 cm^2 ภายใต้แสง AM1.5 นั้น พบว่า $J_{sc}=38\text{mA}/\text{cm}^2$ $V_{oc}=609\text{mV}$ $FF=0.802$ และ $\eta=18.6\%$

ตารางที่ 2.1 กระบวนการผลิตฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

วิธีการ	สารเคมี	เงื่อนไข	คุณสมบัติต่างๆ	อ้างอิง
Mechanochemical	ZnCl ₂ Na ₂ CO ₃ และ NaCl	อบความร้อน 2 ชั่วโมง 600 องศาเซลเซียส	Hexagonal structure ขนาดผลึก 21-25 นาโนเมตร	(M. Kardauskas, 1996).
Precipitation	Zn (CH ₃ COO) ₂ (NH ₄) ₂ CO ₃ และ PEG10000 สารละลายน้ำ	Drying 12 ชั่วโมง 100 องศาเซลเซียสอบความร้อน 3 ชั่วโมง 450 องศาเซลเซียส	Zincite structure อนุภาคทรงกลม D ~ 30 นาโนเมตรประยุกต์ใช้งานสำหรับ Photocatalyst	(Narayanan, 1990)
	ZnSO ₄ NH ₄ HCO ₃ และ Ethanol	Drying overnight 100 องศาเซลเซียสอบความร้อน 300-500 องศาเซลเซียส	Wurtzite structure ขนาดผลึก 9-20 นาโนเมตร และ D~12 นาโนเมตร	(Willeke, 1992)
	Zn(CH ₃ COO) ₂ และ NH ₃ Daq.	Precipitation temperature 85 องศาเซลเซียส Drying 10 ชั่วโมง 60 องศาเซลเซียส	Hexagonal structure รูปร่างเป็นแท่ง (Rod) Flower-like ขนาดผลึก L=150 นาโนเมตร D=200 นาโนเมตร	(Bender, 1993)
Precipitation สารลดแรงตึงผิว	ZnCl ₂ NH ₄ OHและ CTAB	บ่ม 96 ชั่วโมงอบความร้อน 2 ชั่วโมง 500 องศาเซลเซียส	Zincite structure ขนาดผลึก 54-60 นาโนเมตร	(R. Hezel, 1995)
	Zn(NO ₃) ₂ NaOH SDSและ Triethanolamine	Precipitation 50-55 นาที 101 องศาเซลเซียส	รูปร่างคล้ายแท่ง L=3.6 ไมโครเมตร D=400-500 นาโนเมตรรูปร่างคล้ายและรูปร่างคล้ายข้าวขนาด=1.2-1.5 μm	(D. Sarti, 1995)

ตารางที่ 2.1 กระบวนการผลิตฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง(ต่อ)

วิธีการ	สารเคมี	เงื่อนไข	คุณสมบัติต่างๆ	อ้างอิง
Sol-gel	Zn(CH ₃ COO) ₂ Oxalic acid Ethanol และ Methanol	Reaction temperature 60 องศาเซลเซียส Drying 24 ชั่วโมง 80 องศาเซลเซียส สอบความร้อน 500 องศาเซลเซียส	Zincite structure ขนาดผลึก ~ 100 นาโนเมตร รูปร่างแท่ง L ~ 500 นาโนเมตร D ~ 100 นาโนเมตร	(W. Kern, 1970)
	Zn(CH ₃ COO) ₂ Oxalic acid (C ₂ H ₂ O ₄) และ Ethanol	Reaction 50-60 องศาเซลเซียส Dried of gel 20 ชั่วโมง 80 องศาเซลเซียส สอบความร้อน 4 ชั่วโมง 650 องศาเซลเซียส	Hexagonal wurtzite structure รูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม	(M. Meuris, 1995)
	Zn(CH ₃ COO) ₂ Diethanolamine และ Ethanol	อบความร้อน 2 ชั่วโมง 500 องศาเซลเซียส	Hexagonal wurtzite structure ขนาดผลึก 70 นาโนเมตร	(Morales-Acevedo, 1986)
	Zn-(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O Ethylene glycol และ Monoethanolamine	Drying 30 นาที 250 องศาเซลเซียส อบความร้อน 2 ชั่วโมง 600 องศาเซลเซียส	Hexagonal wurtzite structure ขนาดผลึก 60-90 นาโนเมตร ตอบสนอง IQE ช่วงความยาวคลื่นสั้น	(Phanuwat, 2012)

ตารางที่ 2.1 กระบวนการผลิตฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง(ต่อ)

วิธีการ	สารเคมี	เงื่อนไข	คุณสมบัติต่างๆ	อ้างอิง
Solvothormal hydrothermal และ Microwave	Zn(CH ₃ COO) ₂ NaOH และ Hexamethylenetetraamine (HMTA)	Reaction 5-10 ชั่วโมง 100-200 องศาเซลเซียส HMTA concentration 0-200 ppm	รูปร่างคล้ายทรงกลม (Spherical shape) ขนาดผลึก 55-110 นาโนเมตร	(Morales, 1991)
	Zn(CH ₃ COO) ₂ NH ₃ Zinc 2-ethylhexanoate TMAH Ethanol และ 2-propanol	Time of autoclaving 15 นาที 2-72 ชั่วโมงและ final pH 7-10	ขนาดอนุภาคผลึก 20-60 นาโนเมตร	(Szlufcik, 1991)
Emulsion	Zn(CH ₃ COO) ₂ Heptanes Span-80 และ NH ₄ OH	Reaction 1 ชั่วโมง Aging 2.5 ชั่วโมง Drying ใน Rotary evaporator อุณหภูมิร้อน 2 ชั่วโมง 700-1000 องศาเซลเซียส	Hexagonal structure รูปร่างทรงกลม (spherical shape) ขนาดผลึก 0.05-0.15 ไมโครเมตร	(J. Szlufcik, 1994)
Microemulsion	Zn(CH ₃ COO) ₂ Aerosol OT Glycerol C ₂₀ H ₃₇ NaO ₇ S n-heptane NaOH Methanol และ Chloroform	Reaction 24 ชั่วโมง 60-70 องศาเซลเซียส Drying 1 ชั่วโมง 100 องศาเซลเซียส อุณหภูมิร้อน 3 ชั่วโมง 300-500 องศาเซลเซียส	Hexagonal wurtzite structure รูปร่างทรงกลม (15-24 นาโนเมตร) รูปร่างแท่ง (L 66-72 นาโนเมตร D 21-28 นาโนเมตร)	(J. Del. Alamo, 1981)

จากการทบทวนวรรณกรรม พบว่าการใช้ ซิงค์ออกไซด์สำหรับเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง และใช้เป็นชั้นฉนวนออกไซด์นั้นยังไม่มีการศึกษาอย่างแพร่หลายสำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์โดยเฉพาะอย่างยิ่งการแพร่สารเจือปนในซิงค์ออกไซด์อย่างเหมาะสมด้วยวิธีการเตรียมแบบโซล-เจล และใช้สารลดแรงตึงผิวเพื่อให้สารละลายมีความเสถียรอย่างเหมาะสมด้วยเทคนิคเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงนั้นมีการวิจัยอยู่ในวงจำกัด ดังนั้นผู้วิจัยจึงเล็งเห็นความสำคัญของการนำฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทซึ่งให้คุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้ามีความแตกต่างจาก ซิงค์ออกไซด์ที่มีการโด๊ปด้วยสารเจือชนิดอื่นๆ เช่น ค่าความต้านทานไฟฟ้ามีค่าสูงเพียงพอสำหรับการใช้งานเป็นชั้นฉนวนออกไซด์ สำหรับเป็นชั้นพาสซีเวชัน เพื่อให้เกิดสนามไฟฟ้าที่รอยสัมผัสระหว่างสารกึ่งตัวนำและชั้นออกไซด์สามารถส่งผลต่อคุณภาพเซลล์แสงอาทิตย์ได้ เนื่องจากคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่มีลักษณะค่าการส่องผ่านทางแสง และจากการเตรียมด้วยสารตั้งต้น โซล-เจล ทำให้ผิวมีลักษณะขรุขระ ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับมีค่าต่ำและมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นสั้นที่ดี

2.3 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

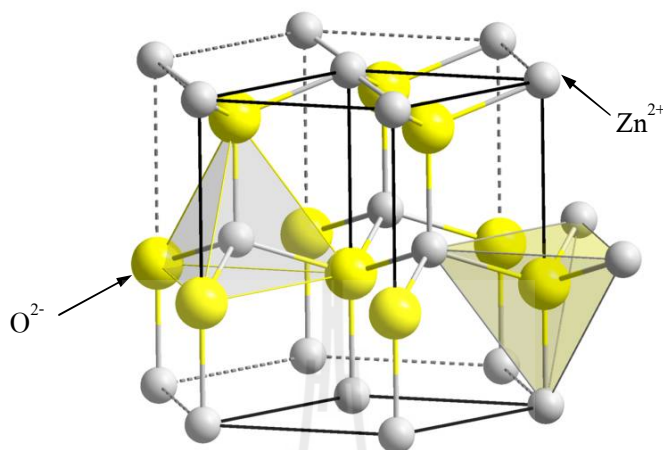
การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำนั้นจำเป็นต้องเข้าใจเกี่ยวกับคุณลักษณะทางโครงสร้างพันธะเคมี โครงสร้างผิวฟิล์ม สมบัติทางแสง และทางไฟฟ้า เพื่อเป็นแนวทางการผลิตฟิล์มให้มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้นรวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้ในโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ให้มีคุณภาพเพิ่มขึ้น ให้สอดคล้องกับกระบวนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ในเชิงอุตสาหกรรมได้

2.3.1 คุณลักษณะโครงสร้างทางเคมีของซิงค์ออกไซด์

ในกระบวนการทางเคมีนั้น การเกิดปฏิกิริยาเคมีนั้นมีความสำคัญมากเพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบซิงค์ออกไซด์ที่ประกอบด้วยซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต (Zinc Acetate Dihydrate, ZnAc) ซึ่งมีสูตร โมเลกุล $[Zn-(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ สารละลายประกอบนั้นได้ใช้เป็นสารตั้งต้นหลัก อย่างไรก็ตามการใช้เอทิลีน ไกลคอล (Ethylene Glycol, EG) ซึ่งมีสูตร โมเลกุล $[CH_2OHCH_2OH]$ นั้นมีบทบาทเพื่อเป็นตัวทำละลายในสารละลายโซล-เจลของ ซิงค์ออกไซด์ซึ่งสามารถแสดงปฏิกิริยาการรวมตัวกันทางโครงสร้างเคมีดัง 2.1



เจน (Oxygen ions, O^{2-}) ที่ได้แทรกอยู่ตรงตำแหน่งกึ่งกลางอ็อกทอนบวคของซิงค์ (Zinc ions, Zn^{2+}) แสดงดังรูปที่ 2.1

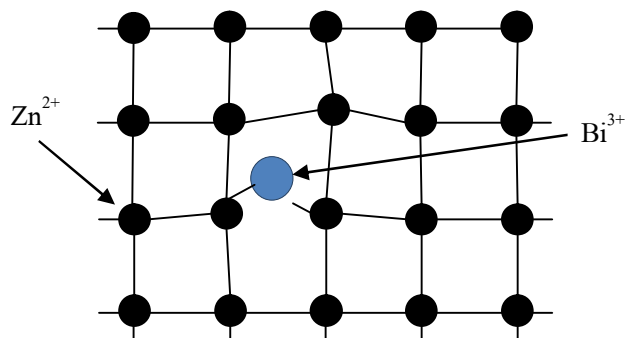


รูปที่ 2.1 โครงสร้างแบบเวทซ์ไซท์ของซิงค์ออกไซด์ (อ้างอิงFierro,2006)

คุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์มีลักษณะเด่นเฉพาะตัว ดังนี้

- ช่องว่างของพลังงานที่กว้างประมาณ 3.37 eV
- พลังงานการเกาะเกี่ยวพันธะสูงเท่ากับ 60 meV ที่อุณหภูมิห้อง
- สารที่ไม่มีพิษต่อสิ่งแวดล้อม
- ค่าการส่องผ่านทางแสงได้ดีในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็น (Visible light)
- ทอບสนองทางแสงได้ดีในช่วงความยาวคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงแสงสีน้ำเงิน
- ความคล่องตัวของพาหะสูง
- ความต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วงกว้างระหว่าง $10^{-4} - 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$

เมื่อพิจารณาถึงสารเจือในซิงค์ออกไซด์ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงอะตอมของสารเจือบิสมัท ซึ่งเป็นอะตอมธาตุหมู่ 5 มีการเคลื่อนที่แบบแพร่เข้าไปอยู่ระหว่างอะตอม (Interstitial diffusion) เข้าไปในโครงผลึกของอะตอมซิงค์เนื่องจากการแพร่ของอะตอมบิสมัทเป็นอนโลหะธาตุหนัก มีมวลอะตอม 208.98 กรัม/โมลขนาดรัศมีอะตอม Bi^{3+} ประมาณ 0.156 นาโนเมตรซึ่งใหญ่กว่า Zn^{2+} ซึ่งมีขนาด 0.135 นาโนเมตรจึงไม่สามารถเข้าแทนที่ได้โดยตรง (Substitution diffusion) แต่เข้าไปเกาะเกี่ยวอยู่ภายในระหว่างอะตอม Zn แสดงดังรูปที่ 2.2 ด้วยเหตุนี้อาจเป็นสาเหตุให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่สูงกว่าการแพร่สารเจือชนิดอื่น



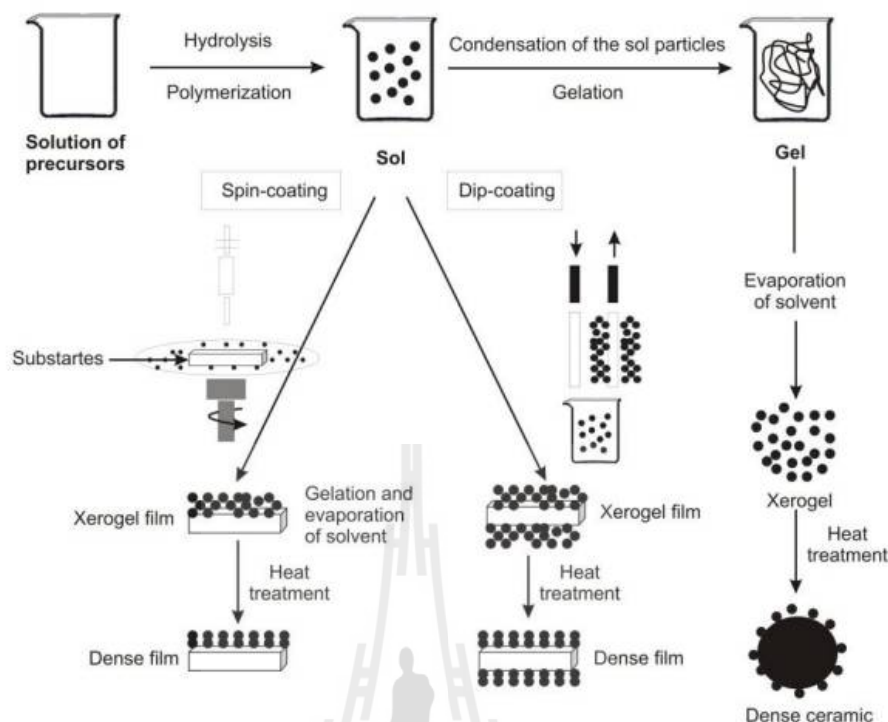
รูปที่ 2.2 การเกาะเกี่ยวของอะตอม Bi^{3+} แบบแทรกแพร่เข้าไปในอะตอม Zn^{2+}

2.3.2 สารละลายโซล-เจล สำหรับการผลิตฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

การสังเคราะห์สารละลายโซล-เจลของซิงค์ออกไซด์ให้มีคุณภาพนั้น นักวิจัยให้ความสำคัญต่อการเตรียมสารละลายเพื่อให้ได้โซล-เจลที่มีคุณภาพ สามารถนำไปผลิตเป็นฟิล์มบางที่มีความหนาตามต้องการได้โดยเคลือบลงบนแผ่นฐานชนิดต่าง ๆ ได้ เช่น แผ่นซิลิคอน แผ่นกระจก หรือแผ่นสแตนเลสเป็นต้น เพื่อให้สอดคล้องต่อการวัดคุณสมบัติทางเคมี ทางโครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้าได้อย่างเหมาะสม ข้อดีของการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยการใช้สารละลายตั้งต้น โซล-เจล สามารถสรุปได้ดังนี้

- สามารถควบคุมปริมาณอะตอมสารเจือได้ง่าย จากการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้
- ใช้ต้นทุนการสังเคราะห์ต่ำ เพราะใช้พลังงานไฟฟ้าที่ต่ำกว่าวิธีผลิตฟิล์มบางอื่น ๆ และไม่พึ่งพาระบบสุญญากาศพิเศษ
- สามารถเตรียมสารละลายซึ้ๆ ได้ เหมาะสมสำหรับงานวิจัยใหม่ๆ
- เตรียมสารละลายโซล-เจล ซิงค์ออกไซด์ภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำ

สำหรับการสังเคราะห์สารละลายด้วยวิธีโซล-เจลนั้น สามารถพิจารณาได้เป็น 2 แบบ คือฟิล์มจากโซลอนุภาคเล็ก (Colloidal sol) และของแข็ง (Powder) จากโซลอนุภาคเล็กเปลี่ยนไปเป็นเจล (Gel) แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงการสังเคราะห์สารละลายด้วยวิธี โซล-เจล 2 แบบ (ก) फिल्मจากโซลอนุภาคเล็ก (Colloidal sol) (ข) ของแข็ง (Powder) จากโซลอนุภาคเล็กเปลี่ยนไปเป็นเจล (Gel) (อ้างอิง Kolodziejczak, 2014)

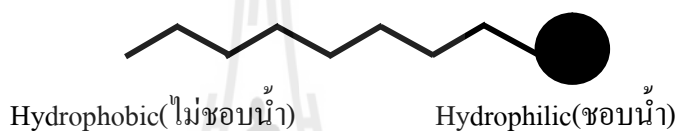
การผลิตฟิล์มบางจากสารละลายโซล-เจลมีหลากหลายวิธี เช่น การจุ่มแผ่นฐานที่ต้องการ (Thongsuriwong, 2013) การสเปย์ (Gahtar, 2014) การพิมพ์ลวดลาย (Hocevar, 2013) และการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Mahroug, 2014) ซึ่งผ่านกระบวนการอบด้วยความร้อนเพื่อให้ฟิล์มมีการยึดเกาะบนแผ่นฐานที่ดีและเกิดการก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกนาโน ซิงค์ออกไซด์ที่สมบูรณ์ ในงานวิจัยนี้ได้เลือกเทคนิคการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง ที่สามารถควบคุมความเร็วรอบและเวลาตามที่ต้องการ ซึ่งรายละเอียดจะได้กล่าวถึงในบทที่ 3 ต่อไป

2.3.3 การใช้สารลดแรงตึงผิวในโซล-เจล เพื่อปรับปรุงคุณภาพของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

การเตรียมฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจล เคลือบผิวด้วยเทคนิคแรงหมุนเหวี่ยงที่ผ่านมาของนักวิจัย (Phanuwat, 2012) พบว่าพื้นผิวฟิล์มเกิดรอยแตกสารไม่เป็นเนื้อเดียวกันในการวิเคราะห์ระดับจุลภาคจากเครื่องวัด

SEM จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาปรับปรุงผิวฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการปรับปรุงคุณภาพผิวโดยใช้สารลดแรงตึงผิวเข้ามาช่วยลดความเค้นของสารละลายและพัฒนาคุณภาพผิวฟิล์มให้จับตัวเป็นเนื้อเดียวกัน ดังนั้นในส่วนหัวข้อนี้ จะกล่าวถึงหลักการการทำงานของสารลดแรงตึงผิว

สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) หมายถึง สารที่ช่วยลดแรงตึงผิวของสารละลายด้วยการดูดซับหรือช่วยการเชื่อมต่อที่ผิวของสารละลาย ซึ่งสารลดแรงตึงผิวมีลักษณะของโมเลกุลประกอบด้วย 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนหัวหรือเรียกว่าHydrophilic จับตัวกับน้ำได้ดี และส่วนหาง เรียกว่าHydrophobic เป็นสารชนิดที่ไม่ชอบน้ำ แสดงดังรูปที่ 2.4



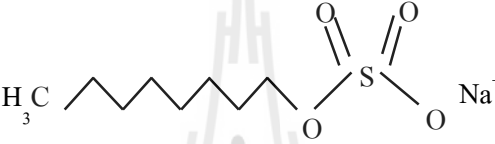

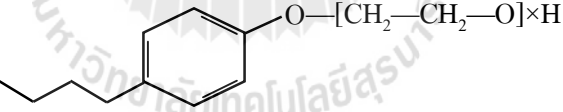
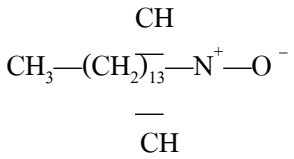
รูปที่ 2.4 โครงสร้างของสารลดแรงตึงผิว

สารลดแรงตึงผิวมีหลักการการทำงานคือช่วยลดแรงตึงผิวของน้ำ ปกติโมเลกุลของน้ำนั้นมีคุณสมบัติแรงตึงที่ผิวทำให้เกิดแรงตึงดูดต่อกัน เมื่อมีการเติมสารลดแรงตึงผิวลงไปทำปฏิกิริยาในน้ำกับสารละลายชนิดต่างๆ ส่วนหัวจับตัวกับน้ำและส่วนหางที่ไม่ชอบน้ำถูกผลักรออกไปทำให้โมเลกุลไปเรียงตัวกันอยู่ที่ผิวน้ำ และทำให้แรงตึงผิวของน้ำลดลง น้ำจึงเข้าไปสัมผัสกับสารละลายชนิดต่างๆ ได้ง่ายตามต้องการ

สารลดแรงตึงผิวสามารถแยกได้เป็น 4 ประเภท ได้แก่ Anionic surfactant Cationic surfactant Nonionic surfactant Amphoteric surfactant มีรายละเอียดดังตารางที่ 2.2

จากคุณสมบัติของสารลดแรงตึงผิวที่ได้กล่าวมา งานวิจัยนี้จึงให้ความสนใจการใช้สารลดแรงตึงผิว เพื่อการปรับปรุงโครงสร้างทางพื้นผิวของโซล-เจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยเทคนิคการเคลือบผิวด้วยแรงหมุนเหวี่ยง ส่งผลให้สารละลายโซล-เจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทมีความเหมาะสมสำหรับผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท งานวิจัยที่ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติสารลดแรงตึงผิวมีอย่างกว้างขวาง สำหรับนำมาประยุกต์ใช้ในงานอิเล็กทรอนิกส์ (Stambolova, 2012)(Qin, 2012)(Medina-Valtierra, 2007) เป็นต้น ดังนั้นจึงได้นำสารลดแรงตึงผิว CTAB มาใช้ในงานวิจัยนี้

ตารางที่ 2.2 ชนิดและคุณสมบัติของสารลดแรงตึงผิวชนิดต่าง ๆ

ชนิดสารลดแรงตึงผิว	ชื่อสารเคมี	โครงสร้างทางเคมี	คุณสมบัติ
Anionic	Sodium dodecylsulfate (SDS) สบู่และเกลือของกรดไขมัน		ประจุไฟฟ้าส่วนหัวแสดงประจุลบส่วนใหญ่แสดงอยู่ในรูป Carboxylate Sulfate และ Sulfonate
Cationic	Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) Cetylpyridinium chloride (CPC) และ Benzethonium chloride (BZT)		ประจุไฟฟ้าบนส่วนหัวให้ประจุบวกไม่สามารถทำงานได้ในสภาวะแวดล้อมที่เป็นด่างสูง (pH 10-11) เนื่องจาก Ammonium salt มีการสูญเสียประจุบวกทำให้เกิดการตกตะกอน
Nonionic	Triton-X 100 Ethylene oxide Nonylphenoxyethoxylates และ Dodecyl dimethylamine oxide		สารลดแรงตึงผิวในส่วนหัวแสดงโมเลกุลไม่มีประจุ
Zwitterions	Tetradecyldimethylamino oxide Dodecyl betain และ Cocoamphoglyinate		ประจุไฟฟ้าส่วนหัวสามารถให้ได้ทั้งประจุบวกและลบโดยแสดงคุณสมบัติประเภทใดขึ้นอยู่กับสภาพความเป็นกรด-ด่างของสภาวะแวดล้อม

2.3.4 กระบวนการฟอร์มมิ่งก๊าซ เพื่อลดจุดบกพร่องในโครงสร้างของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

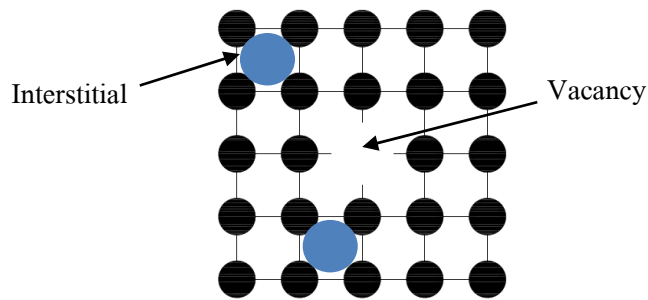
จากกระบวนการผลิตฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยวิธีโซล-เจล ผ่านการอบความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400-700 องศาเซลเซียส นั้นพบว่าโครงสร้างของฟิล์มบางมีลักษณะเป็นผลึก มีขนาดของเกรนผลึกในระดับหลักสิบถึงหลักร้อยนาโนเมตร ที่บริเวณขอบเขตของเกรน (Grain boundary) เกิดจุดบกพร่อง (Defect) ผลของจุดบกพร่องนั้นมีผลต่อคุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้า ดังนั้นจึงจำเป็นต้องลดการเกิดจุดบกพร่อง ในปัจจุบันนั้นมีหลักการลดจุดบกพร่อง 2 แบบ คือ

1. กระบวนการอบด้วยความร้อนอย่างรวดเร็ว (Rapid thermal processing) ซึ่งควบคุมอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นและลดลงให้มีค่าอัตราการเปลี่ยนแปลงอย่างมาก เพื่อให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ทำให้โครงสร้างผลึกเกิดการเกาะเกี่ยวพันธะอย่างสมบูรณ์ และรวดเร็วก่อนที่จะเกิดจุดบกพร่องของโครงสร้างผลึกขึ้น

2. กระบวนการฟอร์มมิ่งก๊าซ (Forming gas) เป็นกระบวนการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศก๊าซไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์และก๊าซไนโตรเจน 95 เปอร์เซ็นต์สำหรับก๊าซไฮโดรเจนเป็นธาตุที่เบาที่สุด น้ำหนักอะตอมเฉลี่ยประมาณ 1 เพื่อต้องการให้อะตอมของไฮโดรเจนเข้าไปเกาะเกี่ยวในโครงผลึกของฟิล์มบางที่เกิดจุดบกพร่อง หรือที่เรียกว่าพันธะแขวนขาด (Dangling bond) ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซเพื่อลดจุดบกพร่องของผลึกโดยใช้ร่วมกับกระบวนการเตาเผาความร้อนสูงในห้องปฏิบัติการมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

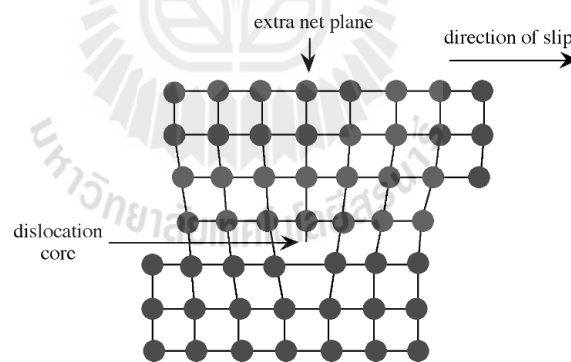
สาเหตุของการเกิดจุดบกพร่องในโครงสร้างผลึกสารกึ่งตัวนำนั้นมีสาเหตุหลัก ๆ อยู่ 3 ประการ คือ

1. Point defects เกิดได้จากช่องว่าง (Vacancy) ในโครงผลึกต่อเนื่องจากการเกาะเกี่ยว (Bond) ของอะตอมที่ไม่สมบูรณ์ ซึ่งช่องว่างนี้แสดงพฤติกรรมเหมือนกับ Acceptor คอยจับ (Trapping) อิเล็กตรอนอิสระและ Point defect ยังเกิดได้จากการแทรก (Interstitial) ของอะตอมสารเจือในโครงผลึก ซึ่งแสดงพฤติกรรมเหมือนกับ Donor จากสาเหตุทั้งสองทำให้ ช่วงอายุพาหะสั้นลง แสดงดังรูปที่ 2.5



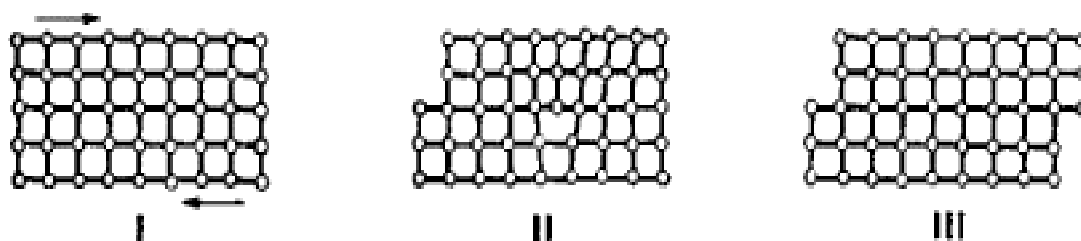
รูปที่ 2.5 โครงสร้างจุดบกพร่องของผลึกในแบบเกิดช่องว่างและแบบอะตอมแทรก

2. Dislocation เป็นความไม่สมบูรณ์ของลักษณะโครงสร้างผลึกเกิด Dangling bond คือแขนที่เกาะเกี่ยวกันขาดจากกัน ส่งผลให้เกิดระดับพลังงานต่างๆ มากที่บริเวณกลางของช่องว่างพลังงาน (E_g) ทำให้เกิดศูนย์กลางการรวมตัวใหม่ของพาหะในบริเวณดังกล่าว ทำให้ปริมาณผลรวมของพาหะอิเล็กตรอนในแถบการนำ (Conduction band) และพาหะโฮลที่แถบวาเลนซ์ (Valence band) นั้นลดน้อยลง สาเหตุของความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกเนื่องจากการเคลื่อนระหว่างรอยต่อของขอบเขตโครงสร้างผลึกแสดงดังรูปที่ 2.6



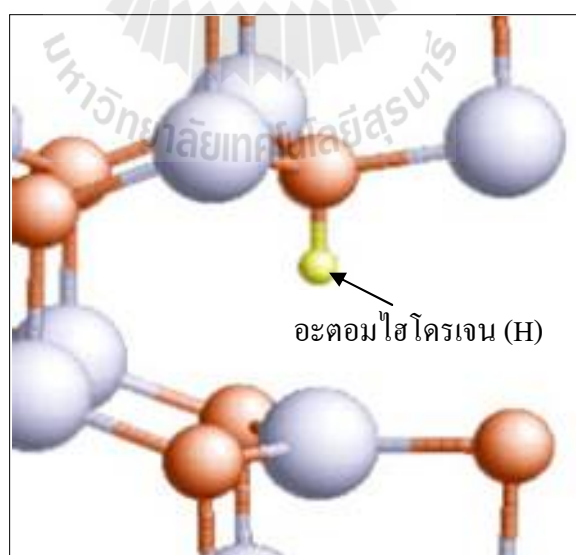
รูปที่ 2.6 โครงสร้างผลึกที่ไม่สมบูรณ์จากการเคลื่อนระหว่างรอยต่อของโครงสร้างผลึก

3. Planar Slip คือการเคลื่อนทางระนาบของโครงสร้างผลึก ทำให้เสียรูปร่างของโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ ส่วนใหญ่เกิดขึ้นที่บริเวณ grain boundary เกิดการเคลื่อนของขอบรอยต่างๆ โครงสร้างผลึกในแนวระนาบ แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงการเคลื่อนทางระนาบของโครงสร้างผลึก

จากจุดบกพร่องที่เกิดขึ้นในโครงผลึกทั้ง 3 ข้อนั้น ทำให้ผลึกไม่สมบูรณ์ เมื่อนำไปผลิตเป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ ก็ทำให้ประสิทธิภาพของสิ่งประดิษฐ์นั้นต่ำลง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการลดจุดบกพร่องของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย비스เมท โดยการลดอะตอมแขวนขาดระหว่างซิงค์ออกไซด์กับ비스เมทด้วยวิธีการอบความร้อนด้วยความร้อนสูงด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซเพื่อให้อะตอมไฮโดรเจนไปเกาะเกี่ยวพันธะอะตอมที่แขวนขาด เนื่องจากอะตอมไฮโดรเจนเป็นอะตอมหมู่ 1 ที่สามารถยึดเกาะโมเลกุลซิงค์ออกไซด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ จึงสามารถลด Defect และความไม่สมบูรณ์ (Impurities) ของผลึกได้ (Van de Walle, 2000) การเกาะเกี่ยวพันธะของอะตอมไฮโดรเจนของโครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย비스เมทแสดงดังรูปที่ 2.8

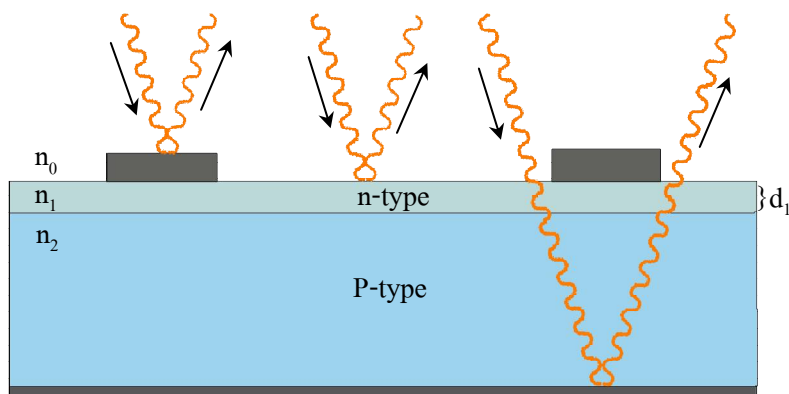


รูป 2.8 แผนภาพการเกาะเกี่ยวอะตอมไฮโดรเจนในซิงค์ออกไซด์ (Chris G. Van de Walle, 2000)

ดังนั้นในงานวิจัยนี้สร้างฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทผ่านการอบความร้อนภายใต้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซทำให้โมเลกุลของไฮโดรเจนสามารถเข้าไปเกาะเกี่ยวกับพันธะแขนขาของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทได้ โดยทั่วไปอุณหภูมิที่ใช้อบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซนั้นอยู่ที่ประมาณ 500 องศาเซลเซียส(Khan, 2012)การศึกษาในหัวข้อนี้ ผู้วิจัยต้องศึกษาหาเงื่อนไขของอุณหภูมิการอบ ระยะเวลาการแช่ไฟ และอัตราการไหลของก๊าซเพื่อให้เกิดกลไกการลดพันธะแขนขาในเงื่อนไขที่เหมาะสม จากการเปรียบเทียบการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศปกติ อย่างไรก็ตามฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่มีโครงสร้างผลึกสมบูรณ์ด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซแล้วนั้น แต่ฟิล์มบางยังมีกลไกการสูญเสียทางแสงที่เกิดขึ้นอีกด้วย ที่จะส่งผลต่อการสะท้อนแสงกลับหมด ดังนั้นในหัวข้อถัดไปจะกล่าวถึงวิธีการลดการสูญเสียทางแสงของเซลล์แสงอาทิตย์

2.3.5 การสูญเสียทางแสงของเซลล์แสงอาทิตย์และการเพิ่มประสิทธิภาพด้วยชั้นออกไซด์พาสซีเวชัน

การสูญเสียทางแสงของเซลล์แสงอาทิตย์เป็นปัจจัยที่สำคัญที่ส่งผลต่อการลดลงของประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ประกอบด้วย 3 ส่วนหลักๆ คือ 1. การสะท้อนที่ขั้วไฟฟ้าด้านบน 2. การสะท้อนแสงกลับที่ผิวของซิลิคอน และ 3. การสะท้อนแสงเมื่อแสงทะลุลงถึงด้านหลังของขั้วไฟฟ้าและสะท้อนกลับออกไป แสดงดังรูปที่ 2.9 โดยที่ n_0 คือค่าดัชนีหักเหแสงของอากาศหรือกระจก n_1 คือค่าดัชนีหักเหแสงของฟิล์มบางชนิดใดชนิดหนึ่ง n_2 คือค่าดัชนีหักเหแสงของแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพีและ d คือความหนาของฟิล์มบาง จากการสูญเสียข้างต้น เราสามารถหาวิธีลดค่าการสูญเสียทางแสงได้ดังนี้



รูปที่ 2.9 การสูญเสียทางแสงของ โครงสร้างรอยต่อพี-เอ็นของเซลล์แสงอาทิตย์

1. แสงเกิดการสะท้อนกลับที่ผิวโลหะด้านหน้า เนื่องจากเกิดการกำบังแสงไม่ให้ทะลุผ่านเซลล์ ดังนั้นต้องลดพื้นที่การสร้างลดทอนผิวโลหะด้านหน้า แต่ถ้ามีพื้นที่ของผิวไฟฟ้าลดลงก็ทำให้ประสิทธิภาพการรวบรวมไฟฟ้าลดลงเช่นกัน ดังนั้นจึงต้องมีการออกแบบลดทอนผิวโลหะให้เหมาะสม เพื่อให้ค่าสัดส่วนการสูญเสียกำลังไฟฟ้าต่ำสุด

2. สร้างผิวหน้าให้มีโครงสร้างขรุขระ (Surface texturing) สามารถลดการสะท้อนแสงกลับของแสงได้ อีกทั้งยังสามารถเพิ่มโอกาสให้แสงที่ผ่านเข้าแผ่นเซลล์แสงอาทิตย์ได้มากขึ้น เนื่องจากมีพื้นที่รับแสงมากขึ้น และมีมุมสะท้อนกลับเข้าเซลล์ได้มากขึ้นหรือเรียกว่าการกักแสง (Light trapping) ด้วยหลักการกฎของ Snell แสดงดังสมการที่ 2.4

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2.4)$$

โดยที่ n_1 คือ ค่าดัชนีหักเหแสงของตัวกลางในส่วนที่แสงตกกระทบ

n_2 คือ ค่าดัชนีหักเหแสงของตัวกลางในส่วนแสงหักเหสู่ตัวกลาง

θ_1 คือ มุมของแสงที่ตกกระทบบนผิวสัมผัสเทียบกับระนาบเส้นปกติ

θ_2 คือ มุมของแสงที่หักเหออกจากผิวสัมผัสเทียบกับระนาบเส้นปกติ

3. เคลือบผิวหน้าด้วยชั้นป้องกันการสะท้อนแสงการสร้างชั้นป้องกันการสะท้อนแสงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ ที่ประกอบด้วยคุณสมบัติเป็นชั้นไดอิเล็กทริก (Dielectric) และชั้นป้องกันการสะท้อนแสงต้องคำนึงถึงความหนาของฟิล์มบางที่อยู่ระหว่างอากาศกับซิลิคอนด้วย สำหรับความยาวคลื่นแสงที่ตกกระทบถูกสะท้อนกลับที่ผิวด้านบน ด้วยมุมเฟส (Out of phase) ที่แตกต่างกันนั้น ขึ้นอยู่กับการออกแบบความหนาค่าดัชนีการหักเห (Refractive index, n) ให้เหมาะสมในแต่ละวัสดุสารกึ่งตัวนำสำหรับในอุตสาหกรรมทั่วไปใช้ SiO_2 มีค่าดัชนีการหักเหประมาณ 1.54 และ Si_3N_4 มีค่าดัชนีการหักเหประมาณ 2.30 เป็นต้นสำหรับงานวิจัยนี้ได้เลือกวัสดุ ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทซึ่งมีค่าดัชนีหักเหประมาณ 2.02 ซึ่งยังอยู่ในช่วงเหมาะสมของการสร้างเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์นี้

กระบวนการผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ($n_1=2$) สำหรับนำมาใช้เป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงต้องคำนึงถึงความหนาของฟิล์มบางเพื่อให้การสะท้อนแสงกลับน้อยที่สุด ทำให้ผู้วิจัยได้ออกแบบและผลิตความหนาที่เหมาะสมประมาณ 60-90 นาโนเมตร พิจารณาที่ความยาวคลื่นแสงประมาณ 600 นาโนเมตรที่ให้ประสิทธิภาพความเข้มแสงมากที่สุด แสดงการคำนวณจากสมการที่ 2.5

$$d_1 = \frac{\lambda_0}{4n_1} \quad (2.5)$$

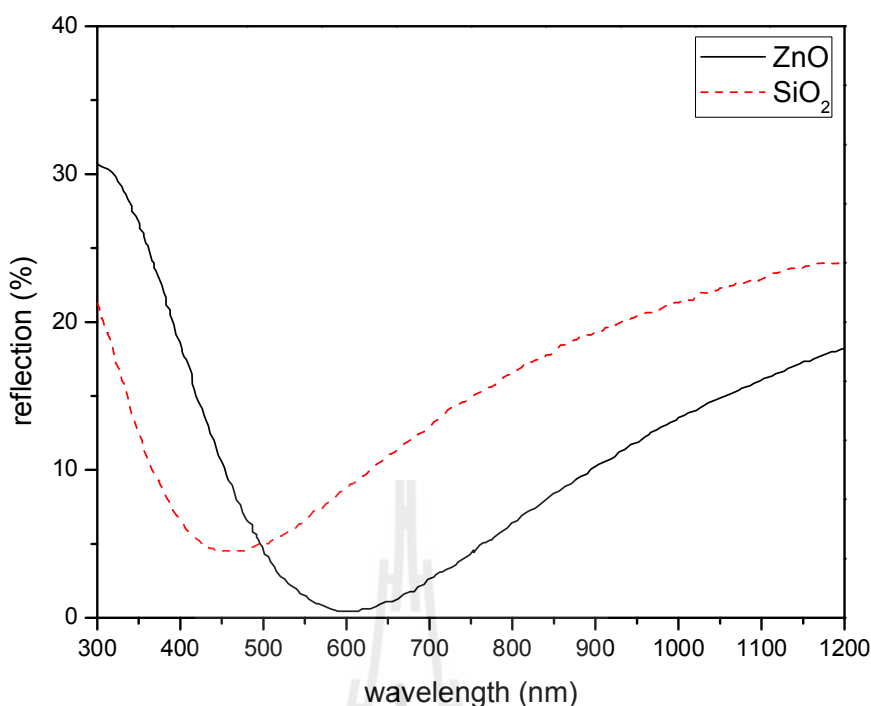
โดยที่ d_1 คือ ความหนาของฟิล์มบาง
 λ_0 คือ ความยาวคลื่น (Wavelength)
 n_1 คือค่าดัชนีการหักเหแสงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

สำหรับการสะท้อนแสงกลับที่เหมาะสมนั้น ค่าดัชนีการหักเหแสงของชั้นป้องกันการสะท้อนแสง(n_1) หาได้จากการคำนวณจำนวนรากกำลังสองของดัชนีการหักเหด้านบนของชั้นป้องกันการสะท้อนแสง เช่น แก้ว($n_0=1.5$) หรืออากาศ ($n_0=1$) และด้านล่างของชั้นป้องกันการสะท้อนแสงสำหรับผลิตเป็นเซลล์แสงอาทิตย์เป็นวัสดุซิลิคอน ($n_2=3.9$)อธิบายได้จากสมการที่ 2.6

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \quad (2.6)$$

โดยที่ n_0 คือค่าดัชนีการหักเหแสงของอากาศหรือกระจก
 n_2 คือค่าดัชนีการหักเหแสงของแผ่นฐานซิลิคอน

จากรูปที่ 2.10 แสดงกราฟระหว่างค่าการสะท้อนแสงกลับและความยาวคลื่นแสงของวัสดุซิลิคอนไดออกไซด์(SiO_2) มีค่า ($n_1=1.54$)และวัสดุซิงค์ออกไซด์มีค่า ($n_1=2$)สำหรับการออกแบบชั้นป้องกันการสะท้อนแสงที่อยู่ระหว่างแผ่นฐานเป็นวัสดุซิลิคอนและอากาศ ในสภาวะมีแสงโฟตอนตกกระทบวัสดุที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 300-1200 นาโนเมตร พบว่าค่าการสะท้อนแสงกลับของวัสดุซิงค์ออกไซด์มีค่าลดลงเกือบเป็นศูนย์แต่วัสดุ SiO_2 ให้ค่าการสะท้อนแสงกลับประมาณ 9 เปอร์เซ็นต์ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตรซึ่งเป็นความยาวคลื่นช่วงที่ตามองเห็นดังนั้นในงานวิจัยนี้วัสดุสารกึ่งตัวนำซิงค์ออกไซด์จึงมีความเหมาะสมสำหรับนำมาเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับ เพื่อให้แสงเกิดการดูดกลืนเข้าสู่เนื้อเซลล์ได้มากที่สุด ทำให้เพิ่มประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ได้



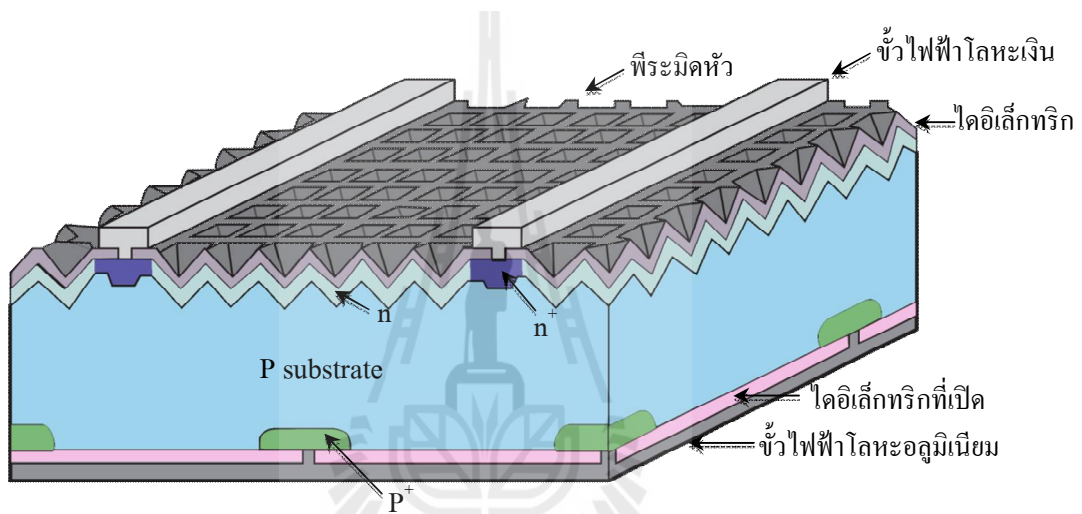
รูปที่ 2.10เปรียบเทียบการสะท้อนแสงกลับของวัสดุซิลิคอนไดออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ระหว่างแผ่นฐานซิลิคอนกับอากาศ (อ้างอิง pveducation.org)

นอกจากการลดการสูญเสียทางแสงเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพของเซลล์เพิ่มขึ้น แล้วยังจำเป็นต้องสร้างสนามไฟฟ้าภายในเพิ่มขึ้นด้วยชั้นพาสซีเวชัน (Passivation) จากการสร้างบริเวณสารกึ่งตัวนำให้มีความเข้มของอะตอมสารเจือต่างกัน เพื่อให้เกิดประสิทธิผลของการรวบรวมพาหะที่ขั้วไฟฟ้าดีมากขึ้น เนื่องจากมีความยาวในการแพร่ของพาหะสูง ค่าช่วงชีวิตของพาหะยาวขึ้น ดังนั้นเซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูงจำเป็นต้องมีชั้นพาสซีเวชันของฟิล์มบางไดอิเล็กทริก เพื่อสร้างสนามไฟฟ้าที่รอยต่อ ส่งผลให้เกิดการลดการรวมตัวของพาหะที่ผิว ตลอดเวลา 30 ปีสำหรับอุตสาหกรรมทางด้านอิเล็กทรอนิกส์สามารถทำได้โดยการเคลือบชั้นฟิล์มบางออกไซด์ที่มีความบางมากๆ อาทิเช่น ซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO₂) ซิลิคอนไนไตรด์ (Si₃N₄) และ ซิลิคอนคาร์ไบด์ (SiC) ซึ่งได้มีการพัฒนาชั้นพาสซีเวชันมาอย่างต่อเนื่องด้วยลักษณะโครงสร้างต่างๆ หลักการเกิดสนามไฟฟ้าที่รอยต่อในทางปฏิบัติสามารถผลิตโครงสร้าง ดังต่อไปนี้

1. ชั้นพาสซีเวชันด้านหลัง (Back surface field) มีความสำคัญเพื่อลดผลของการรวมตัวใหม่ (Recombination) ของพาหะบริเวณด้านหลังของเซลล์ ซึ่งส่งผลให้กระแสลัดวงจร (I_{sc}) แรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร (V_{oc}) สูงขึ้น

2. โครงสร้างรอยต่อ n^+/n หรือ p^+/p เพื่อให้เกิดสนามไฟฟ้าที่ผิวสัมผัส (Surface field) ส่งผลให้การรวบรวมพาหะไปยังขั้วไฟฟ้าได้มากขึ้น

3. ชั้นไดอิเล็กทริก (Dielectric layer) บางๆ ระหว่างสารกึ่งตัวนำกับขั้วโลหะไฟฟ้า เหมือนโครงสร้าง MOS เพื่อเพิ่มประจุไฟฟ้า (Electrical charges) ส่งผลให้การเดินทางของอิเล็กตรอน-โฮลให้เร็วขึ้นและลดจุดพบพร่องที่รอยสัมผัสระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ทำให้การรวมตัวของพาหะบริเวณผิวลดลงในที่สุดแสดงโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด PERL ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด PERL (passivated emitter rear locally diffused)

ค่าช่วงเวลาชีวิตของพาหะ (Life time) เป็นพารามิเตอร์ที่มีความสัมพันธ์กับค่าระยะทางการแพร่ของพาหะข้างน้อยของอิเล็กตรอน (L_e) และระยะทางการแพร่ของพาหะข้างน้อยของโฮล (L_h) ใช้เป็นตัวกำหนดค่ากระแสไฟฟ้าลัดวงจรของเซลล์แสงอาทิตย์แสดงดังสมการที่ 2.7

$$L_e = \sqrt{D_e \tau_e} \quad \text{และ} \quad L_h = \sqrt{D_h \tau_h} \quad (2.7)$$

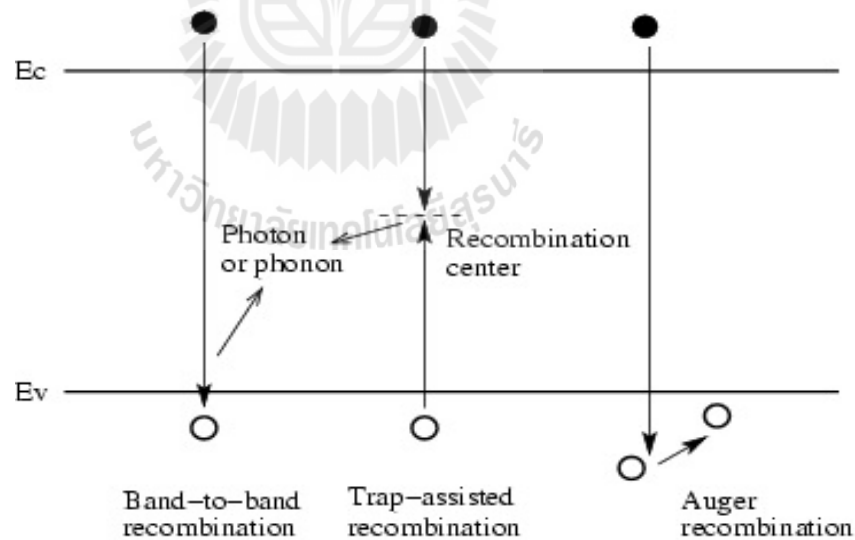
โดยที่ L_e และ L_h คือ ระยะทางการแพร่ของอิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ
 τ_e และ τ_h คือ อายุของพาหะ (Life time) ของ Excited อิเล็กตรอนและ โฮล ตามลำดับ
 D_e และ D_h คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของอิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ

จากความสัมพันธ์ดังกล่าวเห็นว่าระยะเวลาการแพร่ของพาหะข้างน้อยแปรผันโดยตรงกับค่าเวลาอายุของพาหะข้างน้อย (τ_c) และยังเป็นพารามิเตอร์ที่กำหนดค่าอัตราการรวมตัวใหม่ของพาหะซึ่งเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญต่อค่ากระแสที่ผลิตได้จากเซลล์แสงอาทิตย์ การรวมตัวใหม่ของพาหะที่เกิดขึ้นในวัสดุของสารกึ่งตัวนำ แบ่งได้เป็น 3 ชนิดใหญ่ๆ ดังนี้

1. การรวมตัวของพาหะที่ศูนย์กลางกับดัก (Recombination at trap centers) หรือเรียกอีกอย่างว่า Shockley-Read-Hall recombination พาหะที่เกิดการรวมตัวใหม่ที่บริเวณตำแหน่งที่เกิดจุดบกพร่องในเนื้อผลึก

2. การรวมตัวแบบ Auger (Auger recombination) เป็นกลไกการรวมตัวของพาหะที่เกิดขึ้นได้ในเซลล์แสงอาทิตย์นี้เกิดในวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีการเติมสารเจือปริมาณความเข้มข้นสูง

3. การรวมตัวชนิดเปล่งแสง (Radiative recombination) หรือเรียกอีกอย่างว่า Band-to-band กลไกนี้เกิดขึ้นในวัสดุสารกึ่งตัวนำจากการปล่อยพลังงานความยาวคลื่นจากขอบต่ำสุดของแถบความนำ (E_c) ไปยังขอบบนสุดของแถบพลังงานวาเลนซ์ (E_v) พลังงานที่เปล่งออกมา ซึ่งเท่ากับค่าพลังงานช่องว่างของวัสดุสารกึ่งตัวนำนั้นๆ การรวมตัวใหม่สามารถแสดงพาหะทั้ง 3 กลไกดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 กลไกการรวมตัวใหม่ของพาหะในสารกึ่งตัวนำ

สำหรับค่าการรวมตัวของพาหะทั้งก่อนผลึกซิลิคอน (Bulk Recombination) แสดงได้ตั้งฟังก์ชันของค่าช่วงชีวิตพาหะจากกลไกการรวมตัวทั้ง 3 แบบได้ดังสมการที่ 2.8

$$\tau_{\text{bulk}} = \frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_R} \quad (2.8)$$

- โดยที่ τ_{bulk} คือ การรวมตัวของพาหะทั้งก้อนผลึกซิลิคอน (Bulk recombination)
 τ_T คือ การรวมตัวของพาหะที่ศูนย์กลางกับดัก (Recombination at trap centers)
 τ_A คือ การรวมตัวแบบ Auger (Auger recombination)
 τ_R คือ การรวมตัวชนิดเปล่งแสง (Radiative recombination)

และแสดงประสิทธิภาพของค่าช่วงชีวิตพาหะ (Effective lifetime, τ_{eff}) จากผลรวมของอัตราการรวมตัวทั้ง 3 กลไกดังสมการที่ 2.9

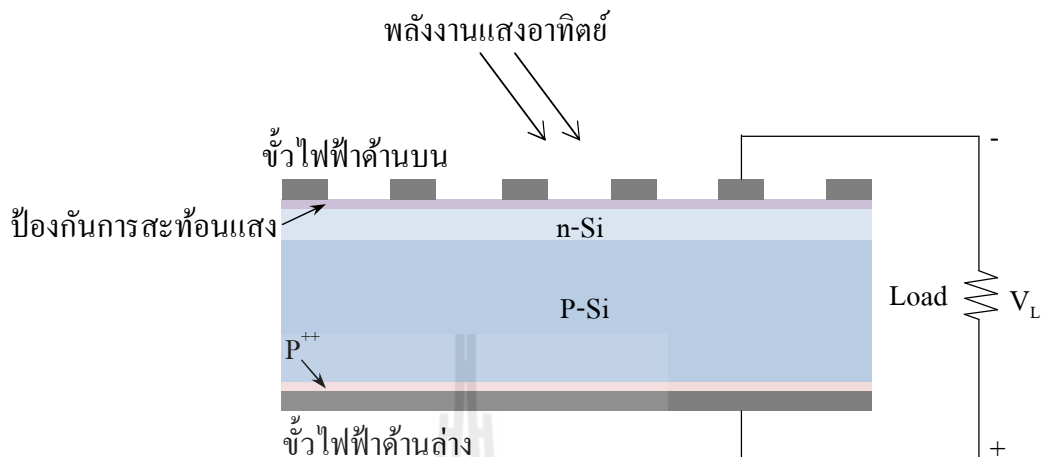
$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_R} \quad (2.9)$$

กรณีการเกิดพันธะแขวนขาด (Dangling bonds) แสดงค่าช่วงอายุของพาหะข้างน้อยทั้งก้อนผลึก (Bulk) ที่สูงกว่าที่ผิวสัมผัส (Surface) ที่มีค่า $\tau_{\text{surface}} < \tau_{\text{bulk}}$ ทำให้ค่าช่วงชีวิตพาหะ $\tau_{\text{eff}} \approx \tau_{\text{bulk}}$ (Khan, 2012) ซึ่งเป็นส่วนกลับของประสิทธิภาพผลความเร็วการรวมตัวใหม่ที่ผิวแสดงดังสมการที่ 2.10

$$S_{\text{eff}} = \frac{W}{2\tau_{\text{eff}}} \quad (2.10)$$

- โดยที่ τ_{eff} คือ ประสิทธิภาพผลค่าช่วงชีวิตของพาหะ (Effective minority carrier lifetime)
 S_{eff} คือ ประสิทธิภาพผลความเร็วการรวมตัวใหม่ที่ผิว
 W คือ ความหนาของแผ่นฐานซิลิคอน

2.3.6 กลไกการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็น



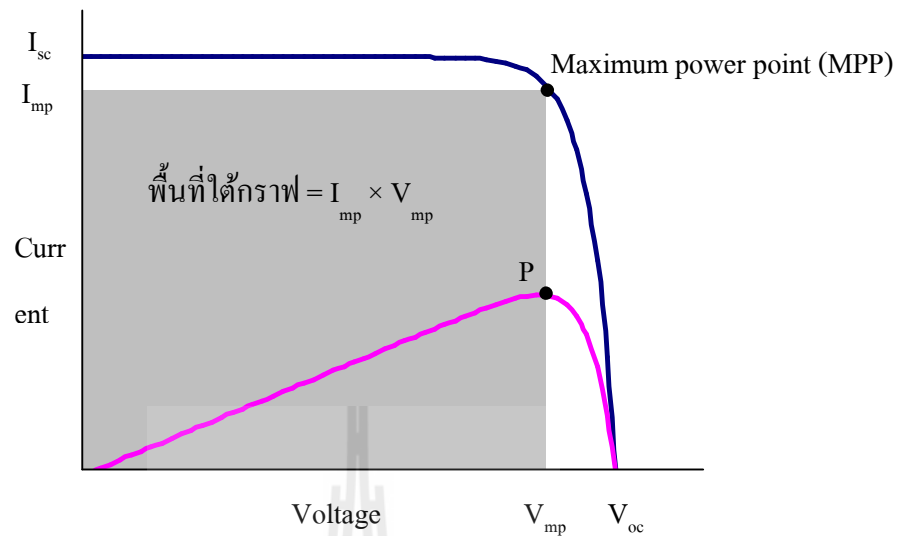
รูปที่ 2.13 โครงสร้างรอยต่อพี-เอ็นของเซลล์แสงอาทิตย์

โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ในอุตสาหกรรมทั่วไปประกอบไปด้วยส่วนหลักๆ ดังนี้

1. รอยต่อสารกึ่งตัวนำซิลิคอนชนิดพีและเอ็น เพื่อให้เกิดสนามไฟฟ้าภายในที่รอยต่อในทางทฤษฎีมีค่าไม่เกิน 0.7 V และมีค่ากระแสไฟฟ้าจากพาหะอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นเอ็น(n-Si) และพาหะโฮลในชั้นพี (p-Si) และมีการไหลครบวงจรเมื่อมีการต่อโหลดภายใต้สภาวะที่มีแสงตกกระทบแสดงได้ดังรูปที่ 2.13 กระแสไฟฟ้าภายใต้สภาวะส่องสว่างแสดงได้ดังสมการ 2.11

$$I = I_L - I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{nkT}} - 1 \right) - \frac{(V+IR_s)}{R_{sh}} \quad (2.11)$$

รูปที่ 2.14 โดยแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดัน สำหรับพื้นที่ได้กราฟแสดง I-V curve ถึงกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้กับโหลด



รูปที่ 2.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า

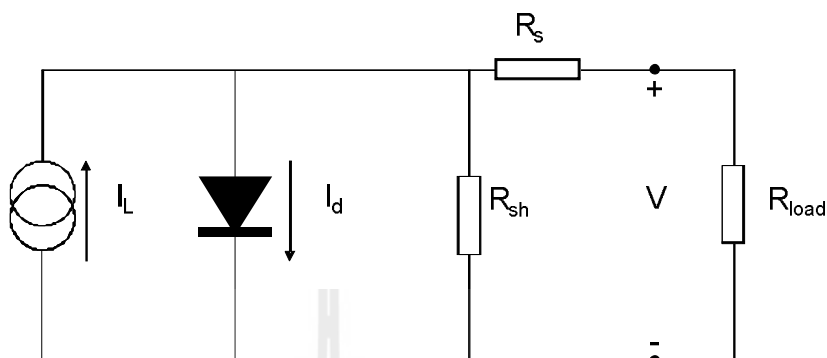
2. ชั้น BSF P^{++} ที่เกิดขึ้นจากการอบด้วยความร้อนสูง เพื่อให้เกิดการแพร่ของอะตอมออกซิเจนเข้าสู่เนื้อผลึก p-Si และก่อตัวเป็นชั้น P^{++} ขึ้น ความแตกต่างของอะตอมสารเจือในชั้น P/P^+ เป็นผลให้เกิดสนามไฟฟ้าที่รอยสัมผัสและเป็นผลให้เกิดการความยาวในการแพร่ของพาหะสูงในช่วงอายุของพาหะนานขึ้นทำให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์สูงขึ้นในที่สุด

3. ชั้นป้องกันการสะท้อนแสง โดยชั้นฟิล์มบางที่มีค่าดัชนีหักเหแสงที่เหมาะสมสำหรับการออกแบบเซลล์ ในปัจจุบันในอุตสาหกรรมใช้ฟิล์มบางซิลิคอนไนไตรต์ที่ผลิตจากกระบวนการปลูกฟิล์มด้วยกระบวนการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยพลาสมา(PECVD)

4. ขั้วไฟฟ้าแบบกริดด้านบน ที่ทำจากโลหะเงินเพื่อรวบรวมกระแสโฟตอนจากพาหะอิเล็กตรอนในชั้นเอ็นไปยังขั้วไฟฟ้าด้านบน ส่วนด้านหลังของเซลล์มีขั้วไฟฟ้าชนิดอิมิตเตอร์ที่เคลือบอยู่บนแผ่นฐานซิลิคอน(p-Si) เพื่อรวบรวมกระแสโฟตอนจากพาหะโฮลไปยังชั้นฟิล์มด้านหลังแผ่นซิลิคอน แสดงดังรูป 2.14 ของโครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น

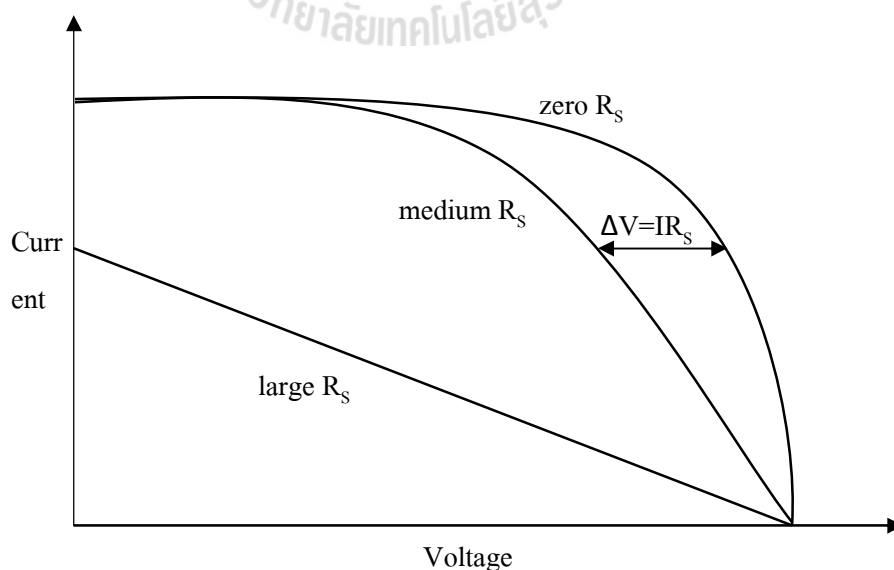
จากโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ดังกล่าว พบว่าภายในเซลล์แสงอาทิตย์มีความต้านทานภายในต่างๆ ประกอบไปด้วย ค่าความต้านทานไฟฟ้าแบบอนุกรม (R_s) เกิดจากความต้านทานไฟฟ้าของเนื้อผลึกสารกึ่งตัวนำและความต้านทานไฟฟ้าที่รอยสัมผัสระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ส่วนค่าความต้านทานไฟฟ้าแบบขนาน (R_{sh}) เกิดจากรอยสัมผัสของรอยต่อพีและเอ็นภายในเซลล์ เรียกค่าความต้านทานไฟฟ้าทั้งสองเป็น ค่าความต้านทานไฟฟ้าแฝง (Parasitic Resistance) ภายในเซลล์แสงอาทิตย์ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์มีวงจรสมมูลไฟฟ้าที่ประกอบไปด้วยแหล่งกำเนิดกระแส ที่เกิด

กระแสโฟตอน (I_{ph}) เมื่อแสงอาทิตย์ตกกระทบวงจรรไดโอดเนื่องจากรอยต่อพี-เอ็นของเซลล์แสงอาทิตย์มีทิศทางกระแสไฟฟ้าไดโอด (I_d) ตรงข้ามกับกระแสโฟตอน R_s และ R_{sh} แสดงวงจรมุมดังรูปที่ 2.15

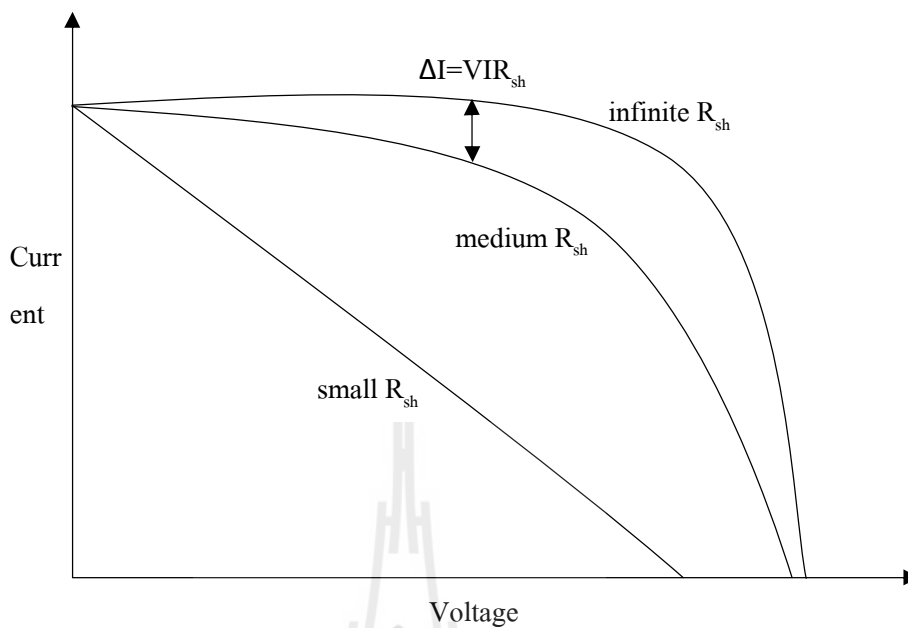


รูปที่ 2.15 วงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์

ความต้านทานไฟฟ้าแฝงที่เกิดขึ้นในเซลล์แสงอาทิตย์มี 2 ส่วนคือ R_{sh} และ R_s จากวงจรมุมพบว่าค่าทั้งสองมีผลกระทบต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ถ้า R_s มีค่าสูงเกินไปและ R_{sh} มีค่าน้อยเกินไป อันเนื่องมาจากการผลิตขั้วไฟฟ้าด้านบนและด้านล่างที่ไม่เหมาะสมและมีจุดบกพร่องที่ผิวสัมผัสระหว่างชั้นสารกึ่งตัวนำกับโลหะ มีผลต่อค่า R_s ส่วนกรณีที่มีความต้านทานของชั้นพีและเอ็นไม่เหมาะสมหรือจุดบกพร่องที่รอยสัมผัสพี-เอ็นนั้นส่งผลต่อ R_{sh} ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ลดลงอย่างมาก แสดงผลของค่า R_s และ R_{sh} แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่าง I-V รูปที่ 2.16-2.17 ตามลำดับ



รูปที่ 2.16 ผลของความต้านทานอนุกรม (R_s) ต่อลักษณะกระแสและแรงดัน



รูปที่ 2.17 ผลของความต้านทานชั้นที่ (R_{sh}) ต่อลักษณะกระแสและแรงดัน

การคำนวณประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ แสดงดังสมการ 2.12

$$\eta = \frac{P_{mp}}{P_{in}} = \frac{I_{mp} V_{mp}}{P_{in}} \quad (2.12)$$

โดยที่	η	คือ ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์
	P_{in}	คือ กำลังไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ด้านเข้า
	P_{mp}	คือ กำลังไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ด้านออกสูงสุด
	I_{mp}	คือ กระแสไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์สูงสุด
	V_{mp}	คือ แรงดันไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์สูงสุด

2.4 สรุป

ในบทนี้กล่าวถึงปริทัศน์วรรณกรรมในงานวิจัยต่างๆที่เกี่ยวข้อง เช่น การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่มีการเติมสารเจือชนิดต่างๆ การปรับปรุงคุณภาพผิวฟิล์มโดยใช้สารลดแรงตึงผิว การออกแบบและผลิตฟิล์มบางสำหรับเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับและการสร้างชั้นออกไซด์พาสซีเวชันเพื่อลดการรวมตัวใหม่ของพาหะ ผลิตเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ อีกทั้งทฤษฎีที่เกี่ยวกับคุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์การเติมสารละลายโซล-เจลของซิงค์ออกไซด์การเติมสารลดแรงตึงผิวเพื่อปรับปรุงคุณภาพผิวฟิล์มและการลดจุดบกพร่องทางโครงสร้างผลึกด้วยวิธี ฟอรัมมิ่งก๊าซ อีกทั้งความสูญเสียทางแสงจากพลังงานโฟตอนที่ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ เพื่อหาแนวทางการลดความสูญเสียทางแสงดังกล่าว ส่งผลต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางเคมี ทางแสง และทางไฟฟ้าที่ดีต่อไปได้



บทที่ 3

การผลิตฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือปน และการวิเคราะห์คุณสมบัติ

3.1 บทนำ

ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) จัดเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่สามารถเจือสารได้หลายชนิดจากธาตุหมู่ 5 ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 5 ตัว เช่น แอนติโมนี (Sb) อาร์เซนิก (As) หรือฟอสฟอรัส (P) หรือธาตุหมู่ 3 ที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัว ได้แก่ โบรอน (B) แกลเลียม (Ga) หรืออินเดียม (In) เป็นต้นทำให้เกิดมีคุณสมบัติทางด้านแสง และทางไฟฟ้าที่มีความแตกต่างกัน โดยเฉพาะการก่อตัวเป็นโครงสร้างนาโนนั้นสามารถเกิดขึ้นได้จากการอบความร้อนฟิล์มที่อุณหภูมิไม่สูงนัก ประมาณช่วง 500-600 องศาเซลเซียสซึ่งสามารถให้คุณสมบัติที่โดดเด่น และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานภาคอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์อย่างมากมาย เช่น สิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ (1) สิ่งประดิษฐ์ที่ทำหน้าที่เปลี่ยนสัญญาณทางไฟฟ้าให้เป็นแสง ได้แก่ ไดโอดเปล่งแสง (Light emitting diode) (Nayak et al., 2009) และเลเซอร์ไดโอด (Znadi, Soler Illia, Benyahia, Sanchez, & Kanaev, 2003) (2) สิ่งประดิษฐ์ที่ทำหน้าที่เปลี่ยนแสงให้เป็นสัญญาณทางไฟฟ้า ได้แก่ ตัวตรวจจับแสง (Photo detector) (Chen, Hung, Chang, & Young, 2009) และเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) (Jeong, Kim, & Park, 2006) เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่มีโครงสร้างของผลึกนาโนเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นชั้นรับแสงในย่านแสงความยาวคลื่นสั้น และเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนสำหรับกระบวนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์นั้นได้มีหลากหลายประเภท เช่น การใช้เทคนิคทางกายภาพ (Physical techniques method) เช่น วิธี Sputtering วิธี Pulsed laser deposition และวิธี Molecular beam epitaxy หรือการใช้เทคนิคทางเคมี (Chemical techniques method) เช่น วิธี Chemical vapor deposition และวิธี โซล-เจล (Sol-gel method) ซึ่งการวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธีการเตรียมฟิล์มบางด้วยเทคนิคโซล-เจลที่มีการเคลือบผิวบนแผ่นฐานซิลิคอนด้วยแรงเหวี่ยง (Spin coating) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ง่ายและราคาถูก อีกทั้งไม่พึ่งพาระบบสุญญากาศซึ่งช่วยลดต้นทุนเซลล์แสงอาทิตย์ได้ รายละเอียดในการผลิตฟิล์มได้กล่าวในหัวข้อต่อไป

3.2 การสังเคราะห์ฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยวิธีโซล-เจล

ในการศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทโดยใช้วิธีโซล-เจลได้ทำการปรับปรุงคุณภาพของผิวฟิล์มบางให้จับตัวเป็นเนื้อเดียวกันด้วยการเติมสารลดแรงดึงผิวลงไปในสารละลายโซล-เจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทซึ่งเป็นวิธีการเตรียมที่ใช้อุณหภูมิต่ำและขั้นตอนไม่ยุ่งยาก เทคนิคที่ใช้พลังงานต่ำ สำหรับฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทจากการเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล เป็นทางเลือกหนึ่งในอุตสาหกรรมการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ เนื่องจากใช้ต้นทุนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ที่ต่ำกว่าเทคนิค PECVD ซึ่งต่อไปจะกล่าวถึงกระบวนการเตรียมสารละลายโซล-เจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่มีขั้นตอนดังนี้

1. สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทแสดงดังตารางที่ 3.1 เริ่มต้นกระบวนการเตรียมสารละลายโซล-เจลประกอบด้วยสารเคมี Ethylene Glycol (EG) และ Ethanolamine (MEA) โดยให้อัตราส่วนของ ZnAc:MEA เท่ากับ 1 โดยในการทดลองนี้ได้เตรียมสารตั้งต้นของโซล-เจลปริมาณ 25 มิลลิลิตร ดังนั้นเพื่อให้ได้อัตราส่วนของ ZnAc:MEA = 1 (ความเข้มข้นของ ZnAc = 0.7 M) จึงเตรียม MEA ให้มีความเข้มข้น 0.7 M ใน EG ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ก่อนหยดลงในโซล-เจล

2. กวนสารละลาย Zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ในสารละลาย EG กับ MEA ให้ได้ความเข้มข้น 0.7 mol/l โดยมีส่วนผสมของเจลตามตารางที่ 3.2

3. เตรียมสารละลาย Bismuth nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ที่มีความเข้มข้น 0.125 mol/l หรือซั่ง 0.619 กรัม ละลายใน EG ในขวดปริมาตร 10 มิลลิลิตร ปริมาณความเข้มข้นบิสมัทตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ใช้ปริมาณของสารละลาย $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ตามตารางที่ 3.3 โดยเติม 1 หยด/3 วินาที พร้อมกวนผสมด้วย magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4. เตรียมสารลดแรงดึงผิวชนิดประจุบวก Hexadecyltrimethylammonium Bromide, CTAB ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) ความเข้มข้น 0.1 M ละลายใน EG ในปริมาตร 10 มิลลิลิตร ที่ปริมาณความเข้มข้น 0-0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ โดยปริมาณความเข้มข้นสารละลาย CTAB ตามตารางที่ 3.4 หยดลงในสารละลายข้อ 3 อย่างช้าๆ ในอัตรา 1 หยด/3 วินาที พร้อมกวนผสมด้วย magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที พร้อมปิดฝาให้สนิท

5. ตั้งสารละลายซิงค์ออกไซด์ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นนำสารละลาย MEA ใน EG ปรับให้ได้ปริมาตรเป็น 25 มิลลิลิตร

6. ทิ้งให้สารละลายจากข้อ 5 ว่างที่อุณหภูมิห้อง เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เจลเกิดความสมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทดังรูปที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจลของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

สารตั้งต้น	สูตรเคมี	มวล โมเลกุล	ความ บริสุทธิ์	ทำหน้าที่
ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต	$Zn-(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	219.49	99.5%	สารละลายตั้งต้น
เอทิลีนไกลคอล	CH_2OHCH_2OH	62.07	99.5%	สารตัวทำละลาย
โมโนเอทานอลามีน	$NH_2C_2H_4OH$	61.08	97 %	สารช่วยเพิ่มความเสถียรของโซลเจล
บิสมัทไนเตรต เพนตะไฮเดรต	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	485.07	98 %	สารเจือให้อะตอมบิสมัท
เฮกซะดีเซทิลไตรเมทิล แอมโมเนียมโบไมด์	$C_{19}H_{42}BrN$	364.45	96 %	สารลดแรงตึงผิวและเพิ่มความเสถียรของโซลเจล

ตารางที่ 3.2 การเตรียมสารละลายโซล-เจลของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

(เตรียมเจลปริมาณ 25 มิลลิลิตร)

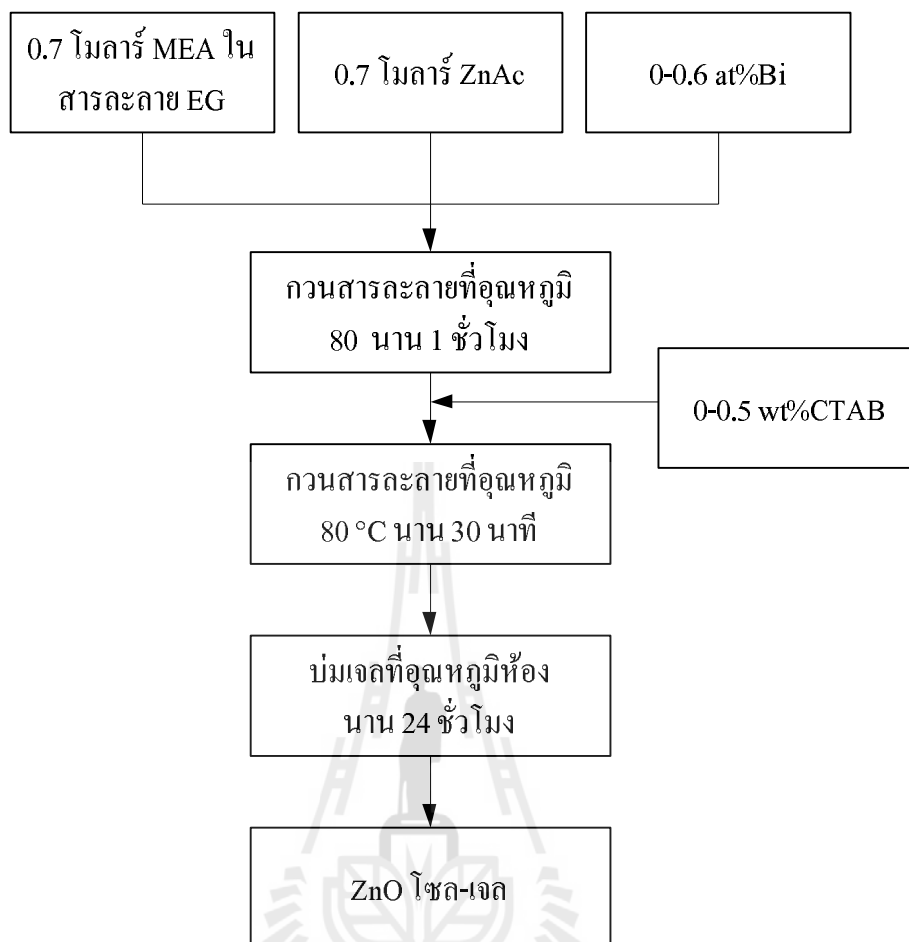
ลำดับ	สารเคมี	ความ เข้มข้น	ปริมาณ	หมายเหตุ
1	MEA	97.0 %	MEA 4.322	ผสมสาร 1 + 2 (ปริมาณ ~20 มิลลิลิตร)
2	EG	99.5 %	มิลลิลิตรละลายใน EG ปรับให้มีปริมาณ 100 มิลลิลิตร	
3	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	99.5 %	3.860 กรัม	เติมลงในสารละลาย 1+2
4	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ใน EG	98.0%	0.619 กรัมใน EG แล้วปรับให้เป็น 10 มิลลิลิตร	เติมลงในสารละลาย 3
5	$C_{19}H_{42}BrN$ (CTAB)	96.0%	0 – 0.075 กรัม	เติมลงในสารละลาย 4 แล้วเติมสาร 1+2 ปรับให้เป็น 25 มิลลิลิตร

ตารางที่ 3.3 ปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก CTAB จากการเตรียมสารละลายโซล-เจลซึ่งก่อออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท (เตรียมเจลปริมาตร 25 มิลลิลิตร)

ความเข้มข้น CTAB (น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์)	ปริมาณที่หยดสาร CTAB (มิลลิลิตร)	อัตราส่วนโมลาร์ ZnAc : MEA : CTAB
0	0	1 : 1 : 0
0.05	0.34	1 : 1 : 0.002
0.1	0.68	1 : 1 : 0.004
0.2	1.37	1 : 1 : 0.008
0.3	2.06	1 : 1 : 0.012
0.6	2.74	1 : 1 : 0.016

ตารางที่ 3.4 ปริมาณความเข้มข้นของสารเจือ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (เตรียมเจลปริมาตร 25 มิลลิลิตร)

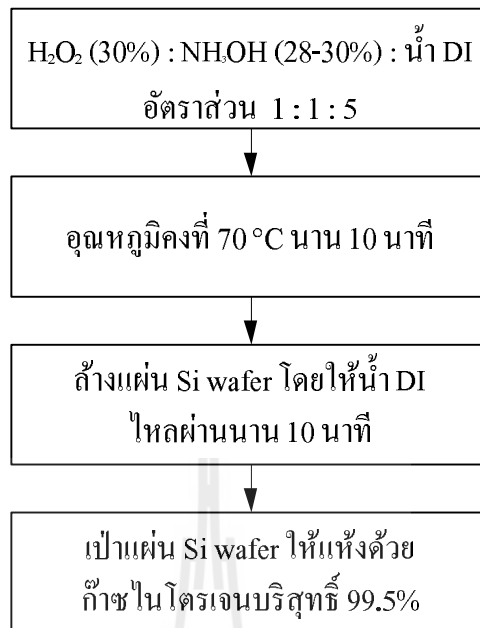
ความเข้มข้นบิสมัท (อะตอม เปอร์เซ็นต์)	ปริมาณสารละลายบิสมัท (มิลลิลิตร)
0	0
0.1	0.14
0.2	0.28
0.3	0.42
0.6	0.85



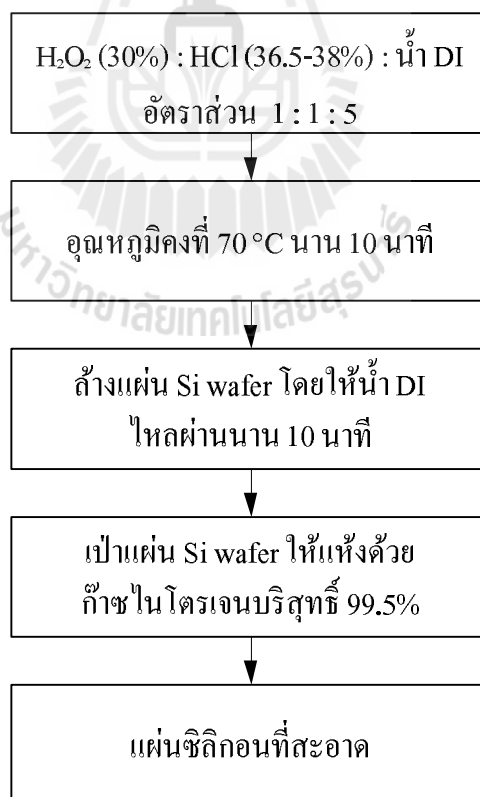
รูปที่ 3.1 แผนภาพการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทกับการเติมสารลดแรงตึงผิวCTABชนิดประจุบวก

3.3 การผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทกับการเคลือบผิวฟิล์มด้วยวิธีแรงหมุนเหวี่ยง

หลังจากที่เตรียมโซล-เจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทต้องทำความสะอาดแผ่นฐานซิลิคอนด้วยวิธี RCA1 เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ (Organic) ออกจากผิวของแผ่นฐานซิลิคอน แสดงดังรูปที่ 3.2 หลังจากนั้นทำความสะอาดด้วยวิธีRCA2เพื่อกำจัดอะตอมโลหะ (Metal ions) ออกจากผิวของแผ่นฐานซิลิคอน จึงได้แผ่นฐานซิลิคอนที่สะอาดพร้อมผลิตฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทต่อไปโดยมีขั้นตอนการทำความสะอาดแสดงดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.2 แผนภาพการทำความสะอาดขั้นตอนนี้ RCA1



รูปที่ 3.3 แผนภาพการทำความสะอาดขั้นตอนนี้ RCA2

สำหรับสารเคมีที่ใช้ในการศึกษานี้ ได้แสดงรายละเอียดในภาคผนวก ก ตารางที่ 1 ชนิดของแผ่นฐานที่ใช้ในการศึกษานี้ประกอบไปด้วยแผ่นฐานซิลิคอนและแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์ เพื่อให้เกิดความเหมาะสมในการวัดคุณสมบัติต่างๆ สำหรับแผ่นฐานซิลิคอนที่ใช้มี ขนาด 18×18 ตารางมิลลิเมตร ความหนา 380 ไมครอน ระบาย 100 และค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า 5-10 Ω .cm และแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์บริสุทธิ์ ขนาด 25×25 ตารางมิลลิเมตร ความหนา 1 มิลลิเมตร แผ่นฐานทั้งสองผ่านการตัดด้วยปากกาหัวเพชรและปากกาตัดกระจกตามลำดับ

หลังจากที่ได้ฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทจากสารละลายตั้งต้นที่เตรียมจากข้างต้นแล้วขั้นตอนที่สำคัญที่จะเปลี่ยนโครงสร้างของฟิล์มบางให้เป็นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทนั้นคือการอบความร้อนด้วยความร้อน 2 ขั้นตอน คือการอบความร้อนที่ความร้อนต่ำ (Drying) ประมาณ 250 องศาเซลเซียสเพื่อให้ตัวทำละลายและสารลดแรงตึงผิว CTAB ระเหยไปทำให้ฟิล์มแห้งสนิท หลังจากนั้นอบที่ความร้อนสูงขึ้นประมาณ 600 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศสเปคติและบรรยากาศ ไฮโดรเจนเป็นวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ (Forming gas) เพื่อให้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เกิดโครงสร้างผลึกนาโนและให้อะตอมบิสมัทเกาะเกี่ยวกับพันธะในโมเลกุลซิงค์ออกไซด์แบบ In-phase corporation (Phanuwat, 2012) สำหรับโครงสร้างผลึกที่เกิดจากการอบความร้อนด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศสเปคติอาจเกิดจุดบกพร่องของการเกาะเกี่ยวพันธะ โครงสร้างผลึกขึ้นจากการเผาอุณหภูมิที่สูง หรือเรียกว่าพันธะแขวนขาด (Dangling bond) ผู้วิจัยจึงได้ปรับปรุงจุดบกพร่องของผลึกด้วยการอบความร้อนความสูงภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์และไนโตรเจน 95 เปอร์เซ็นต์ หรือเรียกว่าวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซสามารถช่วยให้อะตอมไฮโดรเจนเข้าไปเกาะเกี่ยวกับพันธะแขวนขาดที่เกิดจากโครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทได้ แสดงขั้นตอนดังนี้

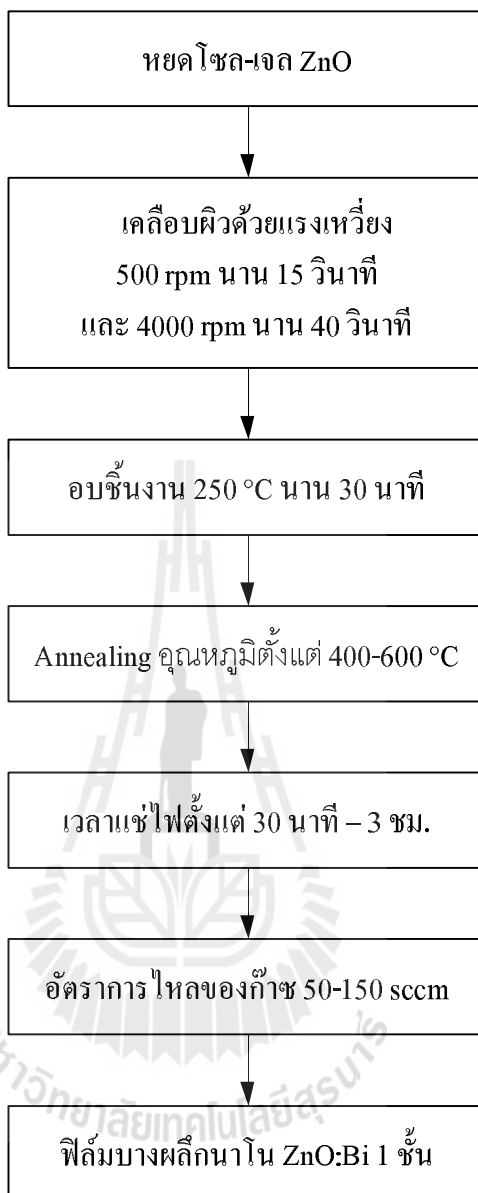
1. นำสารละลายโซล-เจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่บ่มไว้ 24 ชั่วโมง โดยทำการหยดสารละลายลงบนแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์ขนาด 25×25 ตารางมิลลิเมตรและ แผ่นฐานซิลิคอนขนาด 18×18 ตารางมิลลิเมตรที่ได้ผ่านการทำความสะอาดเตรียมไว้ สำหรับการเคลือบผิวฟิล์มบางด้วยแรงหมุนเหวี่ยง (Spin coating) ใช้ความเร็วรอบ 2 ขั้นตอนดังนี้ ความเร็วขั้นตอนแรกใช้ความเร็วรอบการหมุนที่ 500 รอบต่อนาที นาน 15 วินาทีและขั้นตอนสองใช้ความเร็วรอบการหมุนที่ 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 40 วินาทีแสดงดังรูป 3.4

2. ทิ้งฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทบนแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์และแผ่นฐานซิลิคอนที่เคลือบจำนวน 1 ชั้น ไว้ภายในตู้ไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์เพื่อให้ฟิล์มบางแห้งสนิท และปราศจากออกไซด์เกาะบนผิวฟิล์ม

3. นำฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทบนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์และแผ่นฐานซิลิคอนจำนวน 1 ชั้นไปอบ (Drying) ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ให้ความร้อนขึ้นไปด้วยอัตรา 1 องศาเซลเซียส/นาที เพื่อให้ฟิล์มบางเกิดการระเหยของตัวทำละลาย (Solvent) และสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก CTAB ออกไปให้หมด
4. นำชิ้นงานที่อบแล้ว มาผ่านการอบด้วยความร้อนในช่วงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิตั้งแต่ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียสตามลำดับ รวมทั้งหมด 3 เงื่อนไข ด้วยอัตราการให้ความร้อน 1 องศาเซลเซียสต่อนาทีภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ
5. เปลี่ยนแปลงช่วงเวลาแช่ไฟตั้งแต่ 30 นาที 1 2 และ 3 ชั่วโมง ตามลำดับ รวมทั้งหมด 4 เงื่อนไขภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ
6. เปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนตั้งแต่ 50 100 และ 150 Standard cubic centimeters per minute (sccm) ปรับตั้งค่าสเกลเครื่องมือวัดการไหล (Flow meter) ไว้ที่ 9 18 และ 27 มิลลิเมตร สำหรับค่าอัตราการไหลของก๊าซที่ใช้จริง คือ 50 100 และ 150 มิลลิตร/นาทีตามลำดับ โดยการคำนวณหน่วยมิลลิตร/นาที เท่ากับหน่วย sccm
7. ได้ฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่จำนวน 1 ชั้นบนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์และแผ่นฐานซิลิคอนแสดงขั้นตอนดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.4 เครื่องมือสำหรับเคลือบฟิล์มบางบนแผ่นฐานด้วยแรงหมุนเหวี่ยง



รูปที่ 3.5 แผนภาพการเคลือบฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทจำนวน 1 ชั้น บนแผ่นฐานซิลิคอนและพีวส์ควอตซ์

จากที่กล่าวข้างต้นเกี่ยวกับกระบวนการสังเคราะห์โซล-เจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทกับการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ผ่านการเคลือบผิวฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทบนแผ่นฐานซิลิคอนและพีวส์ควอตซ์ด้วยเทคนิคแรงหมุนเหวี่ยงที่ผ่านมานั้น ต้องมีการวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทเช่น การวิเคราะห์

คุณสมบัติทางเคมี ทางโครงสร้าง ทางแสงและทางไฟฟ้า พร้อมทั้งเครื่องมือต่างๆที่ใช้วัดฟิล์มบาง ผลึกนาโนซึ่งค่ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ดังจะกล่าวเครื่องมือการวิเคราะห์ ในหัวข้อต่อไป

3.4 วิธีการวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซึ่งค่ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบาง (Thin film analysis) ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย การวิเคราะห์ทางโครงสร้าง (Structure) ได้แก่ การวัดความหนา การดูลักษณะของผิว การดูความเป็นผลึก การหาพันธะทางเคมี การหาจุดบกพร่อง พร้อมด้วยการวิเคราะห์ทางแสง (Optical) และทางไฟฟ้า (Electrical) ต่อไปจะกล่าวหลักการวัดและเครื่องมือต่าง ๆ ที่ใช้ในการวัด ดังนี้

3.4.1 เทคนิคการวิเคราะห์ความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์เกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางผลึกนาโนซึ่งค่ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) ใช้โหมดการวัดแบบ Glancing incident angle (GARD) ด้วยเครื่องมือวัดบริษัท BRUKER รุ่น D8 ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (F10) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี แสดงดังรูปที่ 3.6 ใช้หลักการของการรังสีเอกซ์ตกกระทบ (Incident X-Ray) ทำมุม θ กระทบในแนวระนาบกับชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างกัน โดยมีตัวรับสัญญาณ (Detector) เป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากองศาในการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่อยู่ในชิ้นงาน ข้อมูลที่ได้รับสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆ ได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้นของสารประกอบในสารตัวอย่าง อีกทั้งความหนาของฟิล์มได้อีกด้วย เช่น โมเลกุลของซิงค์ออกไซด์ ประกอบด้วยมุมสัญญาณที่ $\theta = 31.76$ องศา 34.44 องศา 36.28 องศา แสดงถึงระนาบของผลึก (100) (002) (101) ตามลำดับ

หลักการของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นไปตามกฎของแบรกก์ ดังสมการที่ 3.1

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

โดยที่ λ คือความยาวคลื่นแสง

n คือลำดับของการสะท้อน

d_{hkl} คือระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl)

θ คือมุมตกกระทบและมุมสะท้อนในแนวระนาบ

การคำนวณขนาดผลึกของฟิล์มบางหาได้จากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) แสดงดังสมการที่ 3.2

$$d = \frac{k\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (3.2)$$

โดยที่ d คือขนาดของผลึกที่ระนาบที่สนใจ

k คือ ค่าคงที่ เท่ากับ 0.9

θ_B คือ มุมของ Bragg (เรเดียน)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ เท่ากับ 1.54059 Å

B คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของความสูงของยอดสัญญาณความเข้มแสง(FWHM)

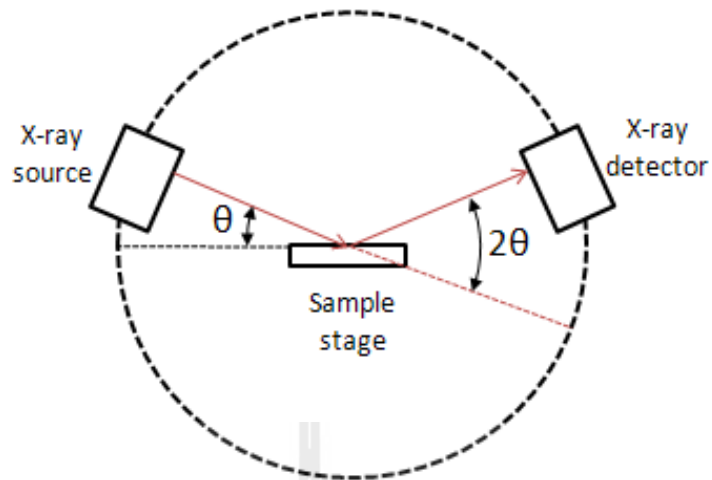
การคำนวณความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์สัมพัทธ์ (Relative intensity) ของฟิล์มบางผลึกนาโนซึ่งคือออคไซค์ที่เจือด้วยบิสมัทดังสมการ 3.3

$$\text{Relative Intensity} = \frac{I_{(hkl)}}{\sum_{i=1}^n I_{n(hkl)}} \quad (3.3)$$

โดยที่ $I_{(hkl)}$ คือ ความเข้มของสัญญาณระนาบ (hkl) ที่ต้องการ

$I_{n(hkl)}$ คือ ความเข้มของสัญญาณระนาบ (hkl) ที่ n

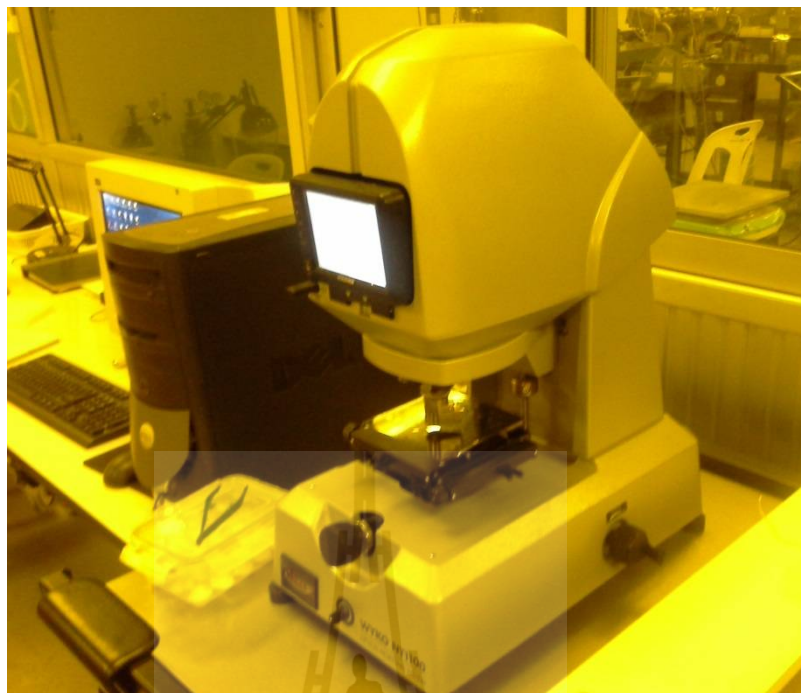
n คือ จำนวนของยอดสัญญาณความเข้มแสงที่มีนัยสำคัญ



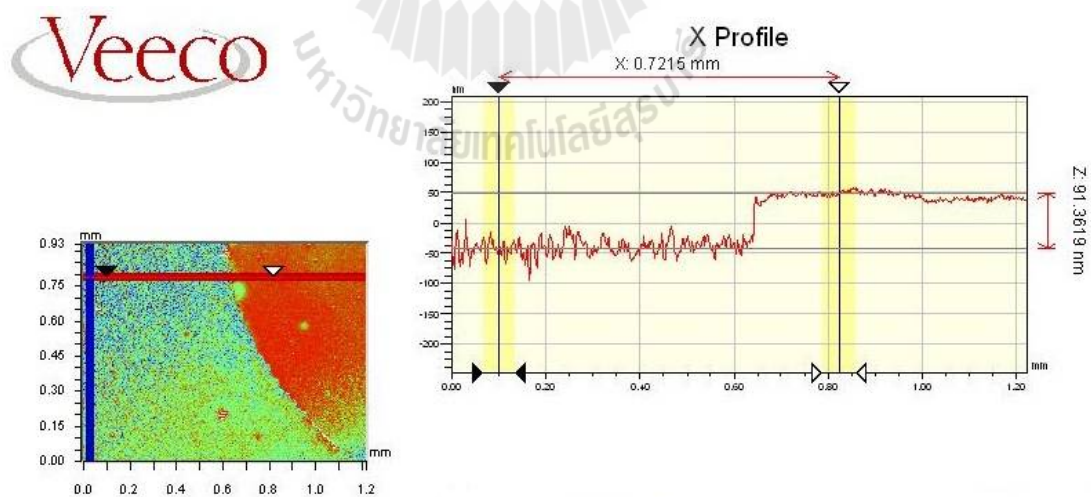
รูปที่ 3.6 หลักการทำงานของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

3.4.2 เทคนิคการวัดความหนาด้วยเครื่อง Optical profiler

เครื่องมือวัด Optical profiler บริษัท Veeco รุ่น WYKONT1100 ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ใช้ศึกษาความหนาของฟิล์มบาง แสดงดังรูปที่ 3.7 โดยหลักการทำงานใช้คุณสมบัติความแตกต่างของคลื่นสเปกตรัม โดยการเปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับในระดับความสูงที่แตกต่างกันของผิวฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทกับผิวของวัสดุอ้างอิง ดังรูปที่ 3.8 พบว่าความแตกต่างของระดับความสูงของฟิล์มในแนวแกน Z แสดงความหนาประมาณ 91 นาโนเมตร แต่ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดดังกล่าวต้องทำการสกัดฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทออกบางส่วนหยดด้วยกรดไนตริก (Nitric acid) ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์ลงบนแผ่นฐานซิลิคอนที่มีฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในตำแหน่งที่ต้องการวัด หลังจากนั้นล้างแผ่นด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (Deionized water) สุดท้ายเป่าแผ่นซิลิคอนให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 3.7 การวัดความหนาฟิล์มด้วยเครื่องมือ Optical profiler บริษัท Veeco รุ่น WYKONT1100



รูปที่ 3.8 หน้าจอแสดงผลการวัดความหนาด้วยโปรแกรม

3.4.3 เทคนิคการวิเคราะห์สัณฐานของผิวฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด

การศึกษาสัณฐานของพื้นผิวของฟิล์มบางในลักษณะ 3 มิติด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Field emission scanning electron microscopy, FESEM) บริษัท JEOL รุ่น JSM-7800F ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (F10) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ดังรูปที่ 3.9 หลักการทำงานคือมีแหล่งจ่ายความต่างศักย์สูง ใช้ลำแสงอิเล็กตรอนส่องกราดไปบนผิวของชิ้นงาน เพื่อให้อิเล็กตรอนหลุดออกและวิ่งไปกระทบพื้นผิววัสดุ ทำให้มีสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับของพลังงานเกิดขึ้น โดยมีตัวรับพลังงานและเปลี่ยนให้เป็นสัญญาณทางไฟฟ้าแล้วส่งสัญญาณยังจอภาพหลอดรังสีคาโทด (Cathode ray tube) เพื่อให้เกิดภาพเป็นลักษณะ 3 มิติ ในงานวิจัยนี้ใช้ความต่างศักย์ 5kV อัตราการขยาย 30000 เท่าก่อนนำชิ้นงานไปวัด FESEM ได้ต้องเตรียมชิ้นงานด้วยการเคลือบทองคำ เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าของอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขึ้น ด้วยเครื่องเคลือบทองใช้หลักการ Sputtering ด้วยเครื่อง Ion sputtering device บริษัท JEOL รุ่น JFC-1100E ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (F10) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.9 การวัดพื้นผิวฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด



รูปที่ 3.10 การเคลือบทองบนฟิล์มบางด้วยเครื่อง Ion sputtering device

3.4.4 เทคนิคการวัดสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับและการทะลุผ่านของแสงด้วย UV-Vis spectrophotometer

สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับ (%R) และการทะลุผ่านของแสง (%T) วิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวัดการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometer) ในโหมด Integrating sphere จากบริษัท AJUK รุ่น SPECORD 259 plus แสดงดังรูปที่ 3.11 เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ฟิล์มบางโดยใช้หลักการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงที่ตามองเห็น (Visible) ความยาวคลื่นช่วงตั้งแต่ 190-1100 นาโนเมตร สแกนลงบนตัวอย่างฟิล์มบางผลึกนาโนซึ่งก็ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทบนแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์และแผ่นฐานซิลิคอนเกิดการดูดกลืนรังสี UV-Vis หรือแสงบางส่วนไว้แสงที่ไม่ดูดกลืนผ่านออกมายังเครื่องวัดแสง เครื่องวัดแสงทำการวัดปริมาณแสงที่ออกมา โดยการหักล้างกับปริมาณของแสงก่อนดูดกลืน จากนั้นทำการประมวลผลเป็นกราฟซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า %R และ %T กับค่าความยาวคลื่นแสงที่ต้องการวัด สำหรับแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์และแผ่นฐานซิลิคอนใช้อากาศและอุปกรณ์ที่ชื่อว่า Spectralon ในการ Baseline ตามลำดับดังรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.11 เครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับและการทะลุผ่านของแสง



รูปที่ 3.12 อุปกรณ์ Spectralon ใช้ตั้งค่าการ Baseline

ลักษณะทางแสงของวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด Direct band gap ด้วยความสัมพันธ์ของ Tauc's plot ดังสมการ 3.4 เพื่อคำนวณหาค่าช่องว่างพลังงานทางแสง (Energy band gap, E_g)

$$(\alpha h\nu)^2 = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.4)$$

โดย $h\nu$ คือ พลังงานโฟตอน เพื่อแสดงความสัมพันธ์จากกราฟระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ พลังงานโฟตอน ทุกช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการ

3.4.5 เทคนิคการวัดสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่องอิเล็กทรอนิกส์(Electrometer)

การวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าเพื่อวัดค่าความต้านทานจำเพาะของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทกับการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB บนแผ่นฐานพีวซ์ควอตซ์ด้วยเครื่องมือที่ใช้เทคนิค 2-โพรบหลักการทำงานคือป้อนแหล่งจ่ายแรงดันไฟฟ้าและวัดค่ากระแสไฟฟ้าออกมาตามที่กำหนด โดยใช้เข็มโพรบสัมผัสขั้วไฟฟ้า 2 จุดที่สร้างจาก Silver Paste มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 930 ไมโครเมตรและระยะห่างระหว่าง 2 จุดประมาณ 270 ไมโครเมตรบนแผ่นฐานพีวซ์ควอตซ์อีกทั้งวัดขึ้นงานในกล่องฟาราเดย์ที่ทำจากกล่องโลหะอลูมิเนียมดังรูปที่ 3.13 เพื่อต้องการลดสัญญาณรบกวนจากระบบการวัด ระบบการวัดนี้ใช้เครื่องวัด Electrometer รุ่น Keithley 2400 ทำงานด้วยคำสั่งโปรแกรมคอมพิวเตอร์ผ่านระบบ GPIB ด้วยการเขียน โปรแกรม Labview ดังรูปที่ 3.14 แล้วโปรแกรมนำค่าระหว่างกระแสไฟฟ้า (I) และแรงดันไฟฟ้า (V) ที่ได้มาประมวลผลโดยความชันของกราฟที่ได้คือ $1/R$ โดยส่วนกลับก็คือค่าความต้านทานไฟฟ้า (R) ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า ทำการวัดภายใต้สภาพสถานะแสง 2 แบบ ได้แก่ สภาพแสงในที่มืดและสภาพแสงในที่สว่างที่ใช้หลอดฮาโลเจนเป็นแหล่งพลังงานความเข้มแสงคงที่เท่ากับ 1.77 mW/cm^2 แสดงไดอะแกรมหลักการวัดดังรูปที่ 3.15

สำหรับคำนวณค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า(J) คือค่ากระแสไฟฟ้า (I) หารด้วยพื้นที่ของกระแสไฟฟ้าไหลเข้าออกในแนวตั้งฉาก(A) ดังสมการ 3.5

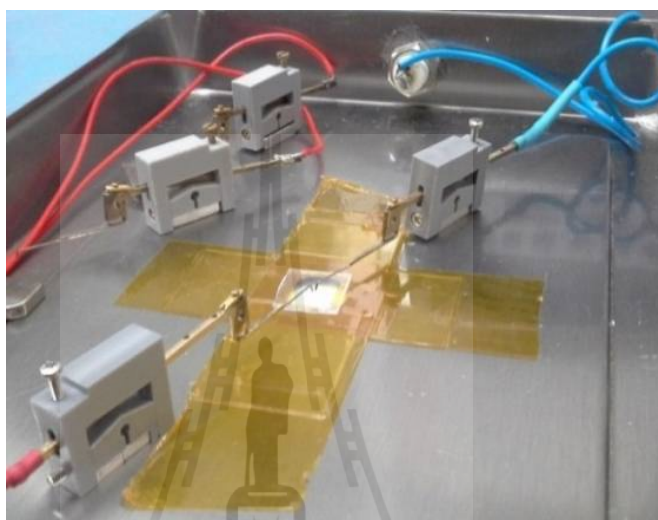
$$J = \frac{I}{A} \quad (3.5)$$

คุณสมบัติของรอยสัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้ากับฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่ดี ต้องมีความต้านทานไฟฟ้าต่ำซึ่งหาได้จากส่วนกลับของความชันเส้นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า และจากความสัมพันธ์ความต้านทานไฟฟ้า (R) สามารถหาค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า (ρ) และสภาพนำไฟฟ้า (σ) ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทดังสมการ 3.6 และ 3.7

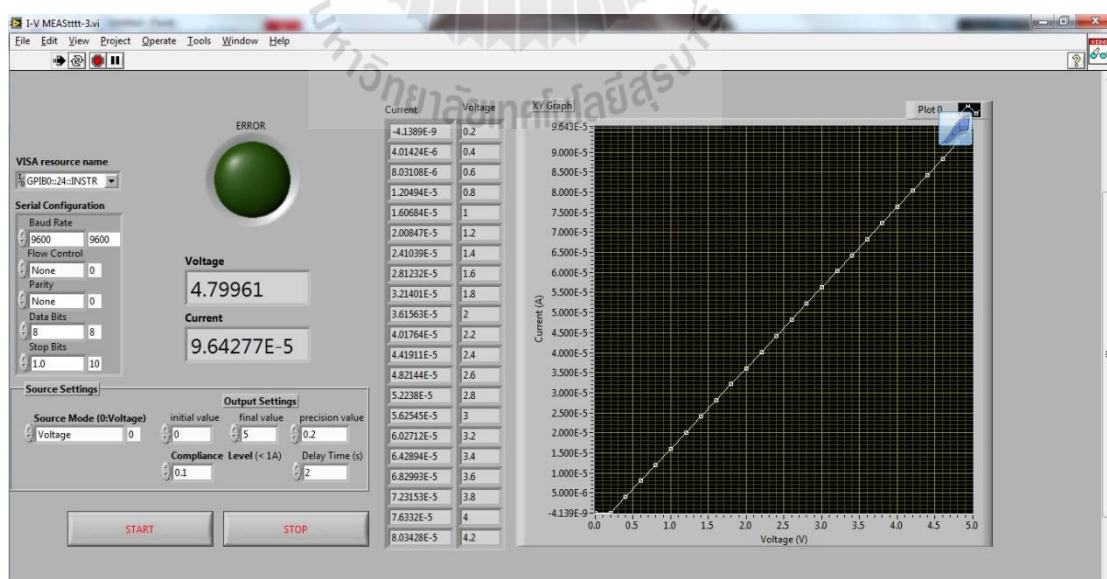
$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} = \frac{R \cdot d \cdot W}{l} \quad (3.6)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.7)$$

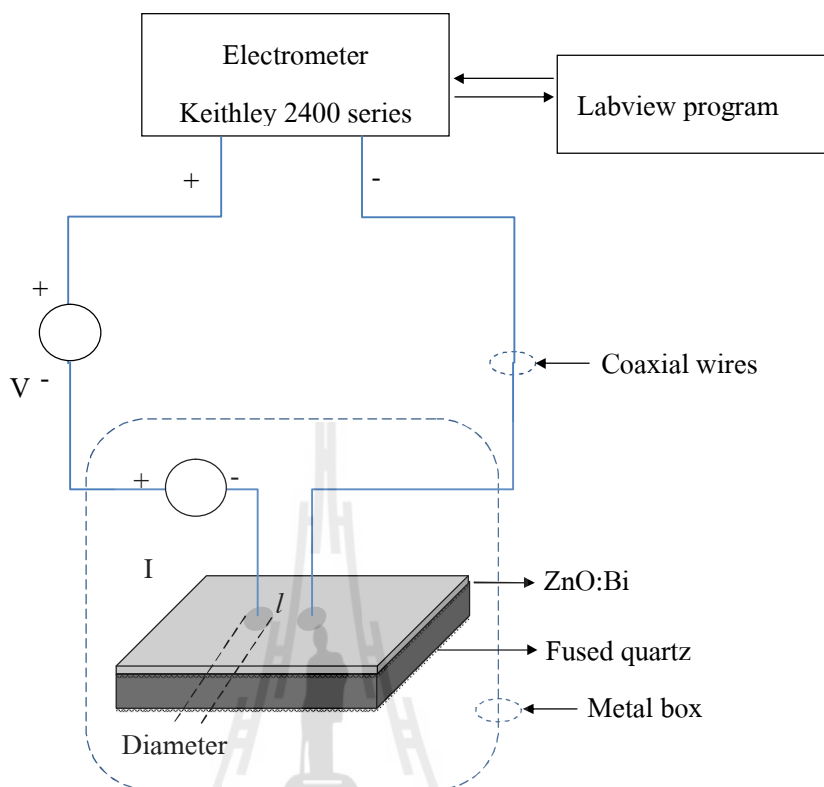
- โดยที่
- A คือ พื้นที่ของกระแสไฟฟ้าไหลเข้า-ออก (cm^2)
 - W คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วไฟฟ้า (cm)
 - d คือ ความหนาของฟิล์ม (cm)
 - l คือ ระยะห่างของขั้วไฟฟ้า 2 จุด (cm)
 - σ คือ ค่าความนำไฟฟ้าของวัสดุ (Ω/cm)



รูปที่ 3.13 ภาพเพิ่ม 2 โพรบสัมผัสกับขั้วไฟฟ้าบนแผ่นฐานพีวซ์ควอตซ์

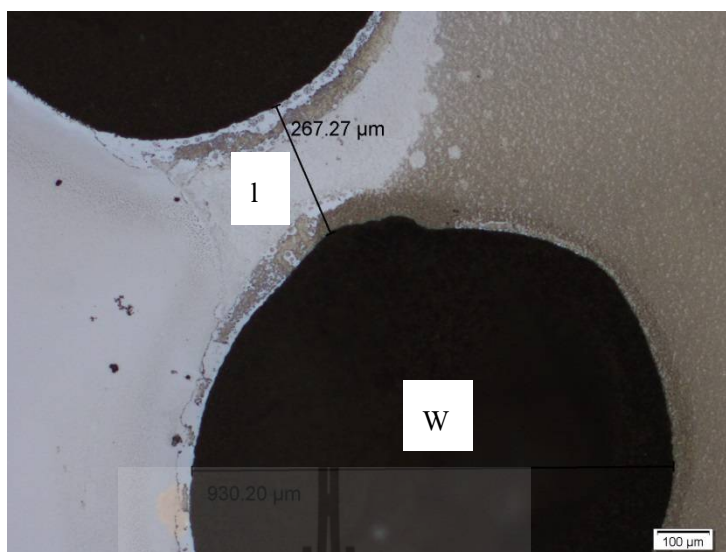


รูปที่ 3.14 หน้าจอโปรแกรม Labview ที่ออกแบบใช้งาน



รูปที่ 3.15 ไดอะแกรมหลักการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเทคนิค 2-โพรบ

การวิเคราะห์ถึงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยเทคนิค 2-โพรบต้องสร้างขั้วโลหะ 2 จุดด้วย Silver plate ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า (I) ประมาณ 267 ไมโครเมตรและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง (W) แต่ละจุดประมาณ 930 ไมโครเมตรดังรูปที่ 3.16 สร้างบนฟิล์มซิงค์ออกไซด์เคลือบบนพีวส์ควอตซ์ โดยวิเคราะห์คุณสมบัติไฟฟ้าจากเครื่องมือวัด Electrometer รุ่น Keithley 2400 จากการจ่ายแหล่งกำเนิดแรงดันไฟฟ้าที่ต้องการและวัดค่ากระแสไฟได้ออกมา ประมวลผลแล้วแสดงผลเป็นกราฟ I-V หลังจากนั้นคำนวณค่าความหนาแน่นกระแสจากสมการ $J=I/A$ โดยที่ค่าพื้นที่ของกระแสไฟฟ้าไหลเข้า-ออก (A) เท่ากับผลคูณของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วไฟฟ้า (W) กับความหนาของฟิล์ม (d) คำนวณจากสมการ $A=d \times W$ สำหรับความหนาของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์สามารถวิเคราะห์จากเครื่องมือวัด Optical profiler ยี่ห้อ Veeco



รูปที่ 3.16 ภาพถ่ายการสร้างขั้วไฟฟ้าจาก โลหะเงิน (Silver plate) บนฟิล์มบาง

3.5 สรุป

ในบทนี้กล่าวถึงกระบวนการสังเคราะห์โซล-เจลของฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยเทคนิคเคลือบผิวด้วยแรงหมุนเหวี่ยง จำนวน 1 ชั้นบนแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์และซิลิคอนโดยมีการควบคุมพารามิเตอร์ที่สำคัญสำหรับการผลิตฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทเช่น ปริมาณความเข้มข้นสารเจือ ระยะเวลาการบ่มเจล ความหนืดของเจล ความเร็วและเวลาการเคลือบผิว เป็นต้นนอกจากนั้นยังปรับปรุงพื้นผิวฟิล์มบางด้วยสารลดแรงตึงผิว CTAB อีกทั้งผิวเกิดความพรุนที่ช่วยเพิ่มการกักแสง (Light trapping) และการลดจุดบกพร่องโครงสร้างผลึกด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซจากการเตรียมฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่เดิมสารเจือบิสมัทดังกล่าวจะนำไปวิเคราะห์ผลองค์ประกอบทางเคมี ทางโครงสร้างอัญฐาน ด้วยเครื่องมือวัดเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์วัดคุณสมบัติทางแสงด้วย Optical profilerวิเคราะห์พื้นฐานของผิวฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด วัดสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับและการทะลุผ่านของแสงด้วยUV-Vis spectrophotometerและสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่องอิเล็กทรอนิกส์ เพื่อนำผลวิเคราะห์จากเครื่องวัดดังกล่าวที่เหมาะสมเพื่อนำไปผลิตเป็นเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อเฮเทอโรประสิทธิภาพสูงต่อไป

บทที่ 4

ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติผลึกนาโนของ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือบิสมัท

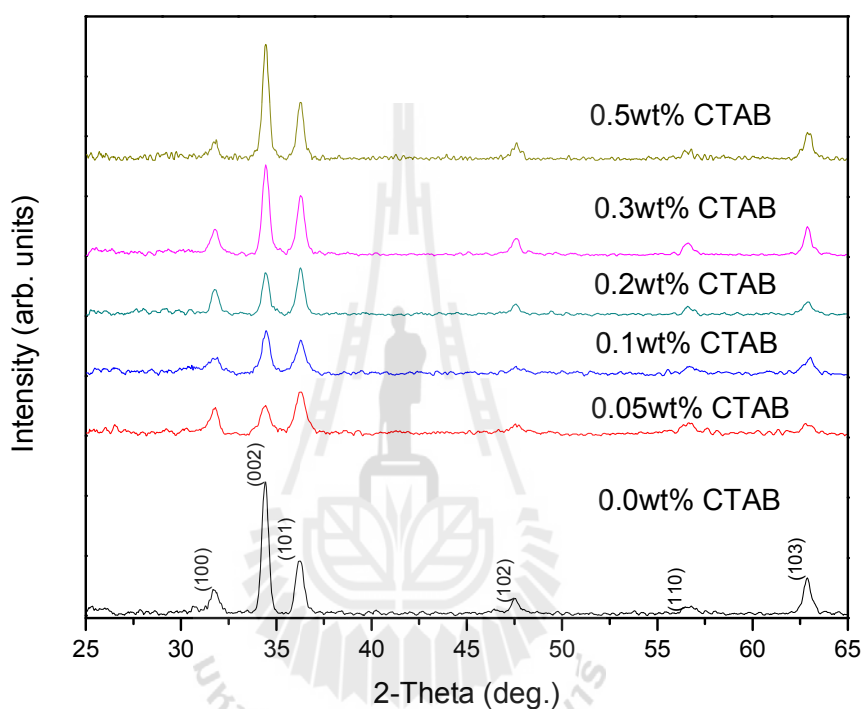
4.1 บทนำ

ฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่มีส่วนผสมของสารเจือบิสมัทภายใต้การเตรียมสารละลายโซล-เจล ในเงื่อนไขต่าง ๆ ประกอบด้วย การเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวCTABชนิดประจุบวกและปริมาณความเข้มข้นสารเจือบิสมัท(Bismuth) ที่เคลือบบนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์และซิลิคอนด้วยเทคนิคการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงซึ่งรายละเอียดได้กล่าวไว้ในบทที่ 3 โดยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทหลังจากผ่านกระบวนการอบความร้อนแล้วมีความหนาเหมาะสมสำหรับเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง(Anti-reflection coating) และตอบสนองต่อย่านความยาวคลื่นสั้นที่ดี ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการวัดและการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมี โครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในเงื่อนไขต่าง ๆ ประกอบด้วย อุณหภูมิการอบความร้อนทั้งภายใต้บรรยากาศปกติ และวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซเพื่อให้ได้คุณสมบัติทางแสงและไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับนำมาเป็นป้องกันการสะท้อนแสงให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ต่อไป

4.2 ผลกระทบของความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวCTAB ชนิดประจุบวก ที่มีต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางไฟฟ้า และทางแสง

รูปที่ 4.1 แสดงผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.2อะตอมเปอร์เซ็นต์ และมีการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ปริมาณต่างๆ ในสารละลายตั้งต้น ฟิล์มที่ศึกษาได้เคลือบบนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์จำนวน 1 ชั้น ผ่านการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที และภายใต้การอบความร้อนในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงพบว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่เติมสารลดแรงตึงผิว ยอดสัญญาณของความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์อยู่ในตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบน (θ) เท่ากับ 31.76 องศา 34.44 องศา และ 36.28 องศาซึ่งบ่งบอกถึงฟิล์มบางที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ในความเข้มข้น 0.3 น้ำหนักเปอร์เซ็นต์นั้นมีการจัดเรียงตัว

ของผลึกในระนาบ(002)(100)และ (101)ที่เด่นชัด ตามลำดับ อีกทั้งยังมีการจัดเรียงตัวตามแนวแกน ซึ่ขึ้นไป ถ้าฟิล์มบางมีส่วนผสมของ CTAB ที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์พบว่า ยอดสัญญาณของความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ระนาบ (002) ไม่เด่นชัดนอกจากนี้ฟิล์มบาง ผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทแสดง โครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal wurtzite สอดคล้องกับ Zincite (ZnO)ตามมาตรฐาน JCPDS no. 036-1451



รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมสแกน 25-65 องศา ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นCTAB

นอกจากนั้นผลการวัดเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้นสามารถนำไปคำนวณขนาดของผลึก ดังที่กล่าวไว้ในสมการ 3.2 สำหรับความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์สัมพันธ์และพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงค่าความเค้นแบบแรงดึง เป็นแบบแรงกด ในแนวขนานกับผิวฟิล์ม แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึก“c” ของสเปกตรัมในระนาบ (002) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเด่นชัด แต่ความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์สัมพันธ์ระนาบ (002) มีค่าลดลงเมื่อเติมสารลดแรงดึงผิว CTAB คือปริมาณ CTAB 0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ยอดสัญญาณของความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีค่าสูง ขนาดผลึก

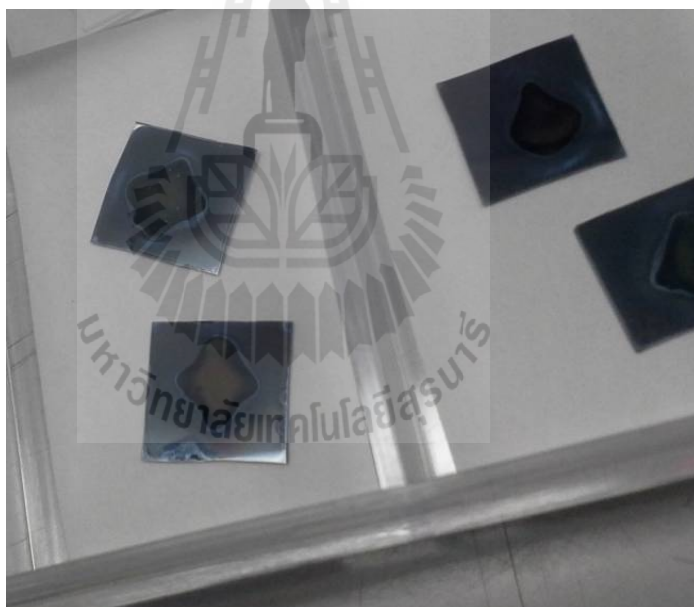
ประมาณ 21 นาโนเมตรแต่เมื่อลดปริมาณ CTAB จะเกิดความเข้มของสัญญาณแต่ละยอดสัญญาณของความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ลดลงและขนาดผลึก 14 นาโนเมตร สอดคล้องกับงานวิจัยของ (Jamil Kamal Salem, 2009) ซึ่งได้ศึกษาผลของการเติม CTAB ในวัสดุซิงค์ออกไซด์ทำให้ขนาดผลึกเล็กลงและความเข้มของสัญญาณต่ำลงด้วย อย่างไรก็ตามเมื่อเติมสารลดแรงดึงผิว CTAB 0.7 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ และ 1.0 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ผิวฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์จะเกิดการหดตัวที่รุนแรง ไม่สามารถนำมาผลิตเป็นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์แสดงดังรูปที่ 4.2 ทำให้ปริมาณการเติมสารลดแรงดึงผิว CTAB ตั้งแต่ 0.7 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ขึ้นไปนั้นพื้นผิวฟิล์มไม่เหมาะสมสำหรับนำมาวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และการถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดดังนั้นกล่าวได้ว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทเปลี่ยนแปลงการเติมสารลดแรงดึงผิวชนิด CTAB ที่ปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 0.3-0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ให้ความเข้มสัญญาณที่เด่นชัดในระนาบ (002) แสดงความเป็นผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สมบูรณ์และเหมาะสมสำหรับเงื่อนไขการทดลองนี้

ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติต่าง ๆ ทางโครงสร้าง เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสารลดแรงดึงผิว CTAB ปริมาณต่าง ๆ

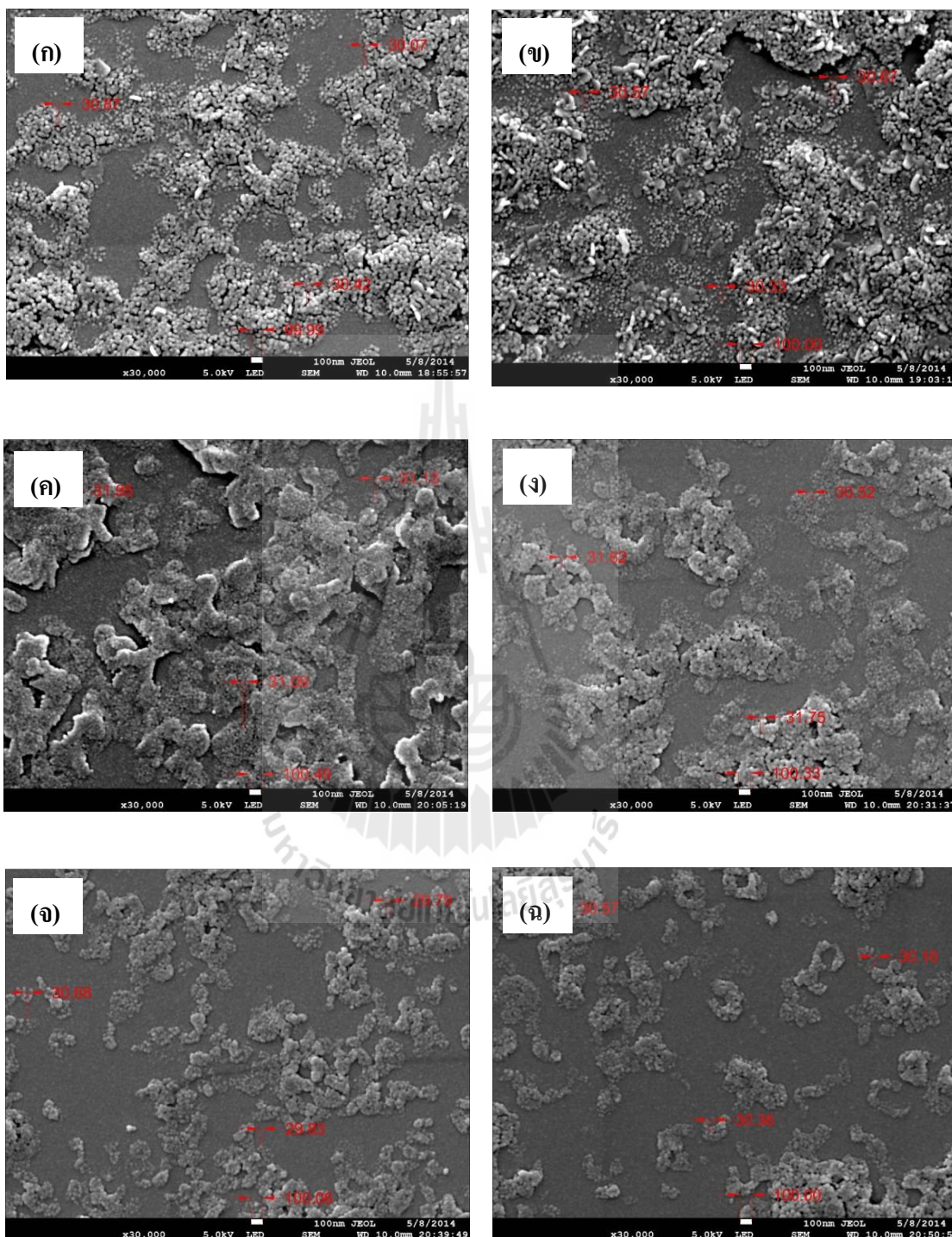
ปริมาณ CTAB (wt%)	ขนาดผลึก (nm)	ความเข้มสัญญาณ	พารามิเตอร์โครงสร้าง	
			a (Å)	c (Å)
0.0	21.96	0.601	3.258	5.187
0.05	14.87	0.389	3.247	5.201
0.1	18.35	0.449	3.237	5.219
0.2	19.72	0.414	3.250	5.197
0.3	20.53	0.514	3.250	5.199
0.5	21.16	0.582	3.249	5.197

จากรูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจุลโครงสร้างของพื้นผิวฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ที่เติมสารลดแรงดึงผิว CTAB ชนิดประจุบวก ปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 0-0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์บนแผ่นฐานซิลิคอนจำนวน 1 ชั้น ที่ผ่านการอบความร้อน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ผ่านการเคลือบทองด้วยเครื่อง Ion sputtering device รุ่น JEOL JFC-1100E เป็นเวลา 10 นาที ให้ฟิล์มเกิดการนำไฟฟ้า ก่อนนำไปถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์

อิเล็กทรอนิกส์ชนิดส่องกราด จากภาพถ่ายพื้นผิวพบว่า การเติมสารลดแรงใช้ดึงผิว CTAB ที่ปริมาณความเข้มข้นต่ำกว่า 0.1 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์พบว่าผิวฟิล์มมีความพรุนและการเกาะเกี่ยวขนาดอนุภาคผลึกใหญ่ขึ้น การจัดเรียงตัวไม่สม่ำเสมอ อย่างไรก็ตามถ้าปริมาณสารลดแรงดึงผิว CTAB มีปริมาณความเข้มข้นมากกว่า 0.1 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์พบว่า การรวมตัวของผลึกการจัดกระจายอย่างสม่ำเสมอ สอดคล้องกับงานวิจัย (Bahadur, Srivastava, Sharma, & Chandra, 2007) ที่แสดงขนาดอนุภาคผลึกซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 20-60 นาโนเมตรผิว ซิงค์ออกไซด์พื้นผิวฟิล์มเกาะกลุ่มการจัดกระจายอย่างสม่ำเสมอ ดังนั้นการเติมปริมาณสารลดแรงดึงผิว CTAB ที่เหมาะสมในสารละลายโซล-เจล ทำให้ผิวของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดผลึกการจัดกระจายอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้สารลดแรงดึงผิว CTAB นั้นส่งผลต่อความพรุนและลักษณะผิวฟิล์มมีการจับตัวกันไม่พรอบแตกบนฟิล์มสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพคุณภาพของผิวฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทให้ดีขึ้นได้

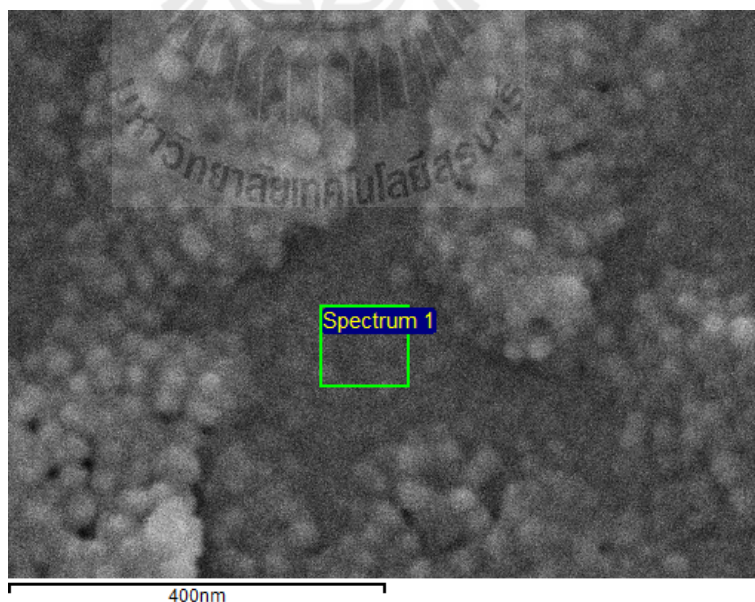


รูปที่ 4.2 การหดตัวของฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทจากการเติมสารลดแรงดึงผิว CTAB ที่ไม่เหมาะสม

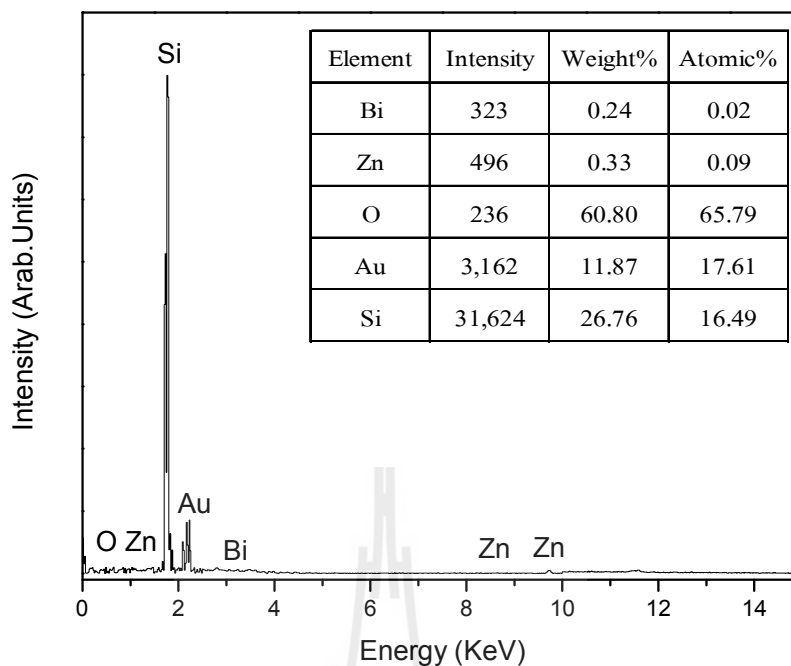


รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดที่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ CTAB(ก) 0(ข) 0.05(ค) 0.1 (ง) 0.2 (จ) 0.3 (ฉ) 0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์

เครื่องมือวิเคราะห์ธาตุและสารประกอบโดยการยิง Energy dispersive X-ray (EDX) ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.3 อะตอม เปอร์เซ็นต์เติม CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์บนแผ่นฐานซิลิคอนจำนวน 1 ชั้น ภายใต้ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.4 (ก) ด้วยเครื่องวัดกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด วิเคราะห์จากสเปกตรัมของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทดังรูปที่ 4.4 (ข) พบว่ายอดสัญญาณอะตอมซิลิคอน (Si) เด่นชัด ใช้กำลังที่ 1.74 keV งานวิจัยนี้ใช้เป็นแผ่นฐาน สำหรับยอดสัญญาณซิลิคอนที่สูงกว่าอะตอมอื่นๆ เพราะความหนาฟิล์มบางมากทำให้ลำแสงอิเล็กตรอนของเครื่องวัดมีกำลังที่สูงยิ่งผ่านทะลุความหนาฟิล์มลงไปสู่แผ่นฐาน ส่วนอะตอมซิงค์ (Zn) เส้นกราฟกำลังของ $ZnK\alpha$ อยู่ที่ 8.64 keV และ $ZnK\beta$ เท่ากับ 9.57 keV จะไม่เห็นยอดสัญญาณเนื่องจากความหนาฟิล์มบางมากเกิดการทะลุผ่าน พร้อมทั้งมียอดสัญญาณอะตอมบิสมัท (Bi) ใช้เป็นเจือสารและยอดสัญญาณทอง (Au) ใช้เคลือบทองบนฟิล์มด้วยสอคค้องกับวิจัย (Bahadur et al., 2007) เป็นฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความหนา 200 – 250 นาโนเมตรที่แสดงยอดสัญญาณอะตอมซิลิคอนที่เด่นชัดเช่นกัน ดังนั้นการวิเคราะห์สเปกตรัม EDS สามารถบ่งบอกชนิดของอะตอมในฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ได้แต่สิ่งที่พิสูจน์ความเป็นผลึกบางอย่าง ก็คือผลการวิเคราะห์ภาพถ่ายฟิล์มบาง 3 มิติจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด

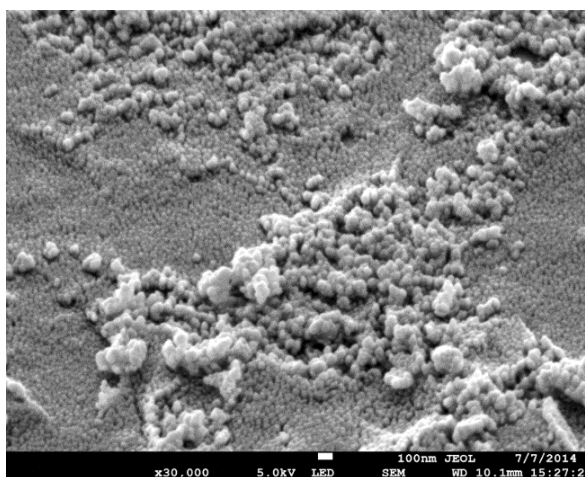


รูปที่ 4.4 (ก) ภาพถ่ายการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray



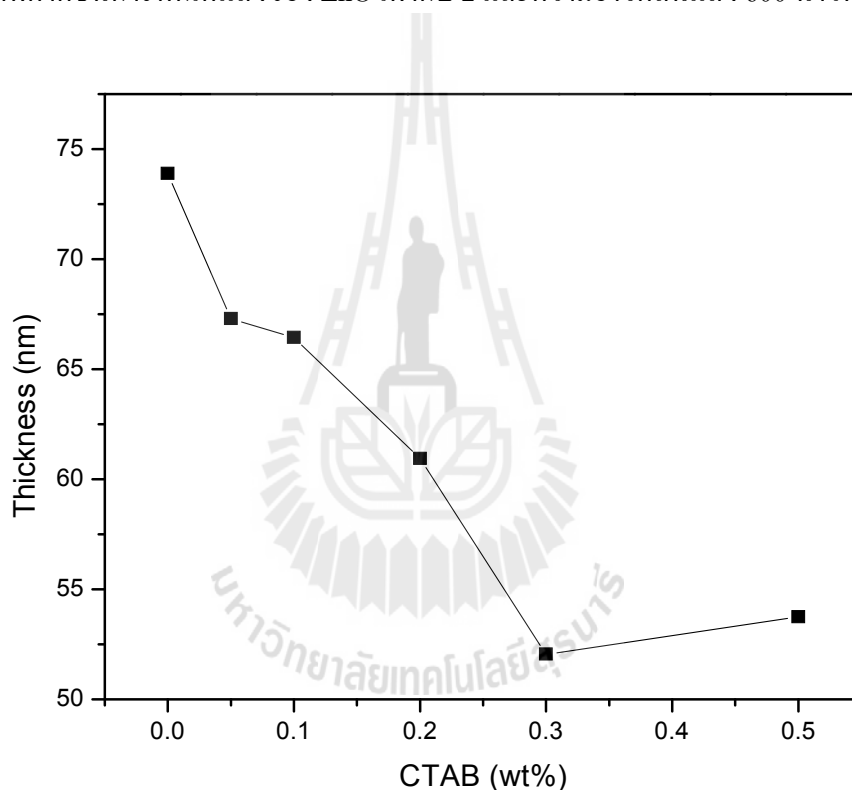
รูปที่ 4.4 (ข) ความเข้มสัญญาณของธาตุต่าง ๆ ที่วัดได้ ด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ

การถ่ายภาพพื้นผิวฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่วิเคราะห์จากเครื่องวัดกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดที่เอียงทำมุมในแนวระนาบ 30 องศาด้วยอัตราขยาย 30000 เท่าผ่านการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง บนแผ่นฐานซิลิคอนซึ่งจากผลการวัดด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray ที่กล่าวมา จะไม่เห็นยอดสัญญาณอะตอม Zn ที่เด่นชัด แต่สามารถพิสูจน์ภาพถ่าย รูปที่ 4.5 ได้ว่าอนุภาคผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์มีอนุภาคทรงกลมเล็ก ๆ กระจายทั่วบนแผ่นฐานซิลิคอนเกิดขึ้นจริง



รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายพื้นผิวมุมมองเอียงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

จากรูปที่ 4.6 แสดงสภาวะการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสารลดแรงดึงผิว CTAB ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ทำการวิเคราะห์ความหนาฟิล์มด้วยเครื่อง Optical profiler พบว่าความหนาลดลงแปรผกผันกับการเติมสารลดแรงดึงผิว CTAB ที่เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 0-0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ที่ความหนาอยู่ในช่วง 52-68 นาโนเมตรแต่เมื่อเพิ่มปริมาณสารลดแรงดึงผิว CTAB 0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ความหนาเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเล็กน้อยประมาณ 53 นาโนเมตรดังนั้นความหนาฟิล์มที่ได้จากการเติมสารลดแรงดึงผิวมีความเหมาะสมสำหรับนำมาเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง ที่ประมาณ 60-90 นาโนเมตร หรือจากการคำนวณจากสมการ 2.5 พิจารณาที่ค่าดัชนีการหักเหแสงของ ZnO เท่ากับ 2 และความยาวคลื่นแสง 600 นาโนเมตร



รูปที่ 4.6 ความหนาของฟิล์มบางจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารลดแรงดึงผิว CTAB

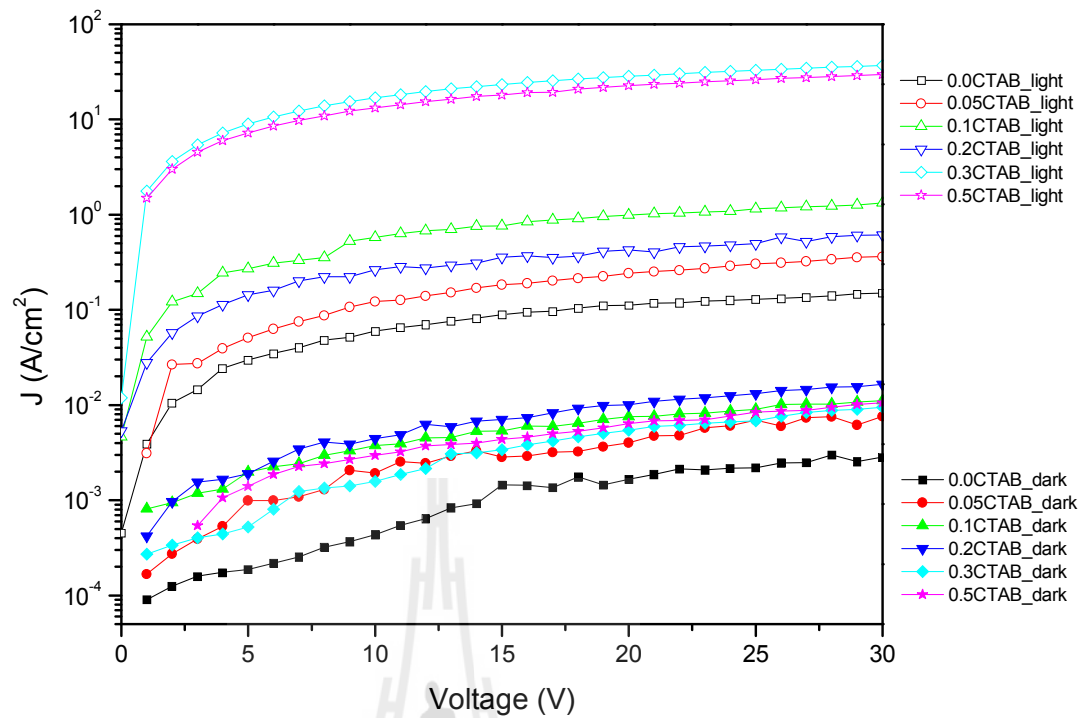
ผลของการวัดค่าคุณลักษณะทางไฟฟ้าของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยเทคนิคสร้างขั้วโลหะไฟฟ้าแบบ 2-โพรบนั้นสามารถแสดงกราฟ Semi-log ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) และแรงดันไฟฟ้า ในรูปที่ 4.7 โดยพิจารณาการวัดฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ในเงื่อนไขการเตรียมสารตั้งต้นที่เติมสารลดแรงดึงผิว CTAB ในปริมาณต่างๆ ผ่านการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศปกติและได้ทำการวัดภายใต้สภาวะมีแสงที่ความเข้มแสง

1.77mW/cm² ด้วยแสงสีขาวยของหลอดฮาโลเจนและการวัดภายใต้สภาวะมืด จากผลการวัดพบว่าในสภาวะมีแสง ค่าความหนาแน่นกระแสสามารถแบ่งได้ 2 กลุ่ม คือ

-กลุ่มที่1 ปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวCTAB ตั้งแต่ 0-0.2 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ แสดงการตอบสนองต่อแสงที่ต่ำให้ค่าความหนาแน่นกระแสเท่ากับ1A/cm²และความหนาแน่นกระแสแตกต่างกันประมาณ 100 เท่าเมื่อเปรียบเทียบกับสภาวะมืด

-กลุ่มที่2 ปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวCTAB ในช่วง 0.3-0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์มีค่าความหนาแน่นกระแสเท่ากับ13 A/cm²และความแตกต่างของความหนาแน่นกระแสประมาณ10⁴เท่าเมื่อเปรียบเทียบกับสภาวะมืด

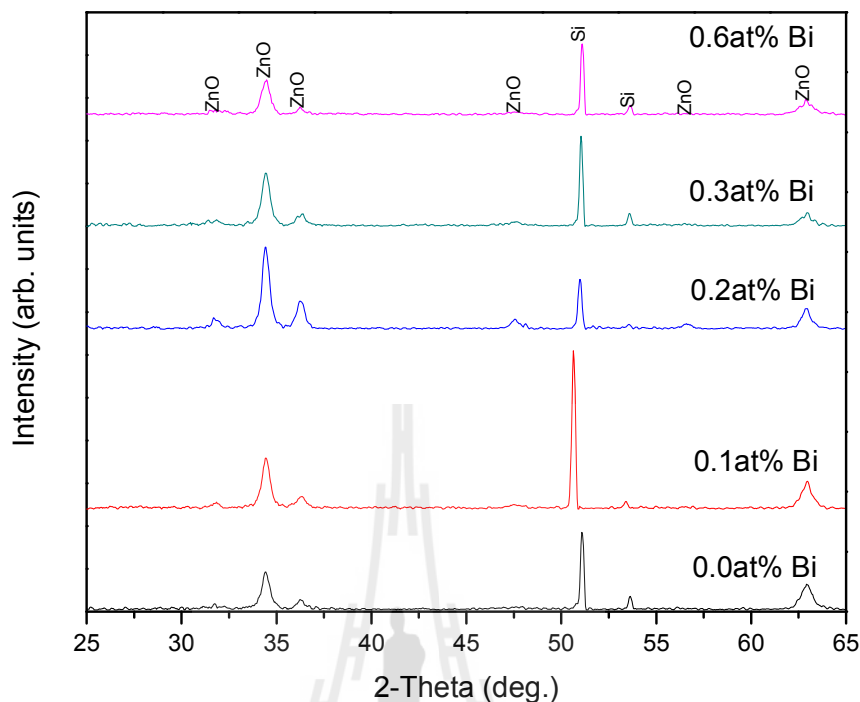
จากการวิเคราะห์ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าปริมาณความเข้มข้น CTAB ที่แตกต่างกันนั้นส่งผลต่อค่าความหนาแน่นของฟิล์มที่แตกต่างกัน และมีผลต่อลักษณะทาง โครงสร้างที่มีการก่อตัวเป็นผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัททรงกลมเล็ก ๆ ขึ้นที่ผิว และกระจายตัวที่แตกต่างกัน เพราะผลของการใช้CTAB ที่มีปริมาณเหมาะสมในช่วง 0.3-0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์นั้นส่งผลต่อการกระจายอย่างสม่ำเสมอมากขึ้น ของอนุภาคทรงกลมเล็กของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัททำให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าสูงกว่า ทำให้ชั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์นั้นสามารถเป็นชั้นดูดกลืนแสงได้ และยังมีสมบัติเป็นเป็นป้องกันการสะท้อนแสงด้วย เช่นเดียวกับการศึกษาผลของ CTAB ต่อโครงสร้างของผลึกนาโนในงานวิจัยที่ผ่านมา (Maiti, 2008) ได้ศึกษาโครงสร้างซิงค์ออกไซด์Nanorods เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ปริมาณต่างกัน ปริมาณมากขึ้น 0-3.5 กรัมที่ส่งผลต่อความหนาแน่นของกระแสสูงขึ้น เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามสำหรับงานวิจัยนี้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดเมื่อเติมสารลดแรงตึงผิวปริมาณ CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมที่สุด และสอดคล้องกับภาพถ่ายพื้นผิวจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดที่ผิวฟิล์มไม่เกิดรอยแตกร้าวและผิวมีความพรุนกระจายสม่ำเสมอเมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิว CTAB ปริมาณอื่นๆ ในงานวิจัยนี้



รูปที่ 4.7เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในสภาวะมืดและแสงตกกระทบบ

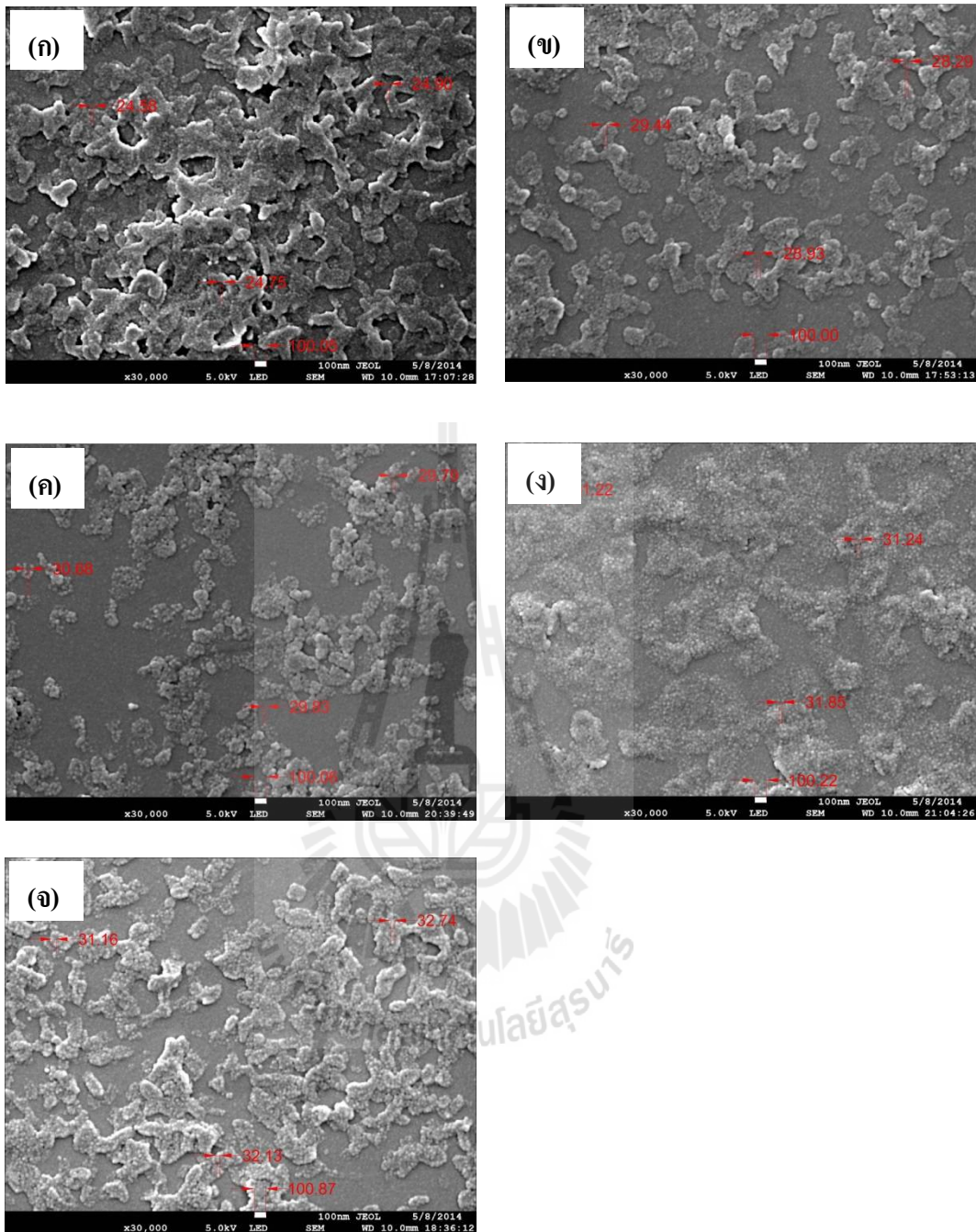
4.3 ผลกระทบของปริมาณความเข้มข้นของสารเจือปนที่มีต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์

รูปที่ 4.8แสดงรูปแบบของสัญญาณที่ได้จากการวัดเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ในสภาวะการเติมสารเจือปนที่มีความเข้มข้นระหว่าง 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์ในสารละลายโซล-เจลของซิงค์ออกไซด์มีการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ที่เคลือบฟิล์มบนแผ่นฐานซิลิคอน ผ่านการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ผลการวัดด้วยเทคนิค Glancing-XRD พบว่าการเติมอะตอมบิสมัทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ทำให้เกิดโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ มีการจัดเรียงตัวตามแนวแกนซี ในแนวระนาบ (002) ที่มุม $\theta = 31.76^\circ$ มีความเข้มของสัญญาณที่สูงเด่นชัดกว่าปริมาณความเข้มข้นอื่นๆ จากปริมาณสารเจือปนที่ทำกรทดลองนั้น ได้อ้างอิงงานวิจัยของ (Phanuwat, 2012) กล่าวไว้ว่าปริมาณความเข้มข้นของสารเจือปนมากกว่า 1.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์นั้นได้พบเฟสของโมเลกุล Bi_2O_3 แยกเฟส (Out of phase) จากโครงสร้าง ซิงค์ออกไซด์ทำให้คุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าต่ำลงดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าปริมาณความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์นั้นแสดงคุณสมบัติทางไฟฟ้าประสิทธิภาพสูงสุดสอดคล้องกับผู้วิจัยที่ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับผลกระทบของสารเจือปน เป็นแนวโน้มเดียวกัน



รูปที่ 4.8 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เปลี่ยนแปลงสารเจือปนตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์

จากรูปที่ 4.9 ภาพถ่ายจุลโครงสร้างของพื้นผิวฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์บนแผ่นฐานซิลิคอนจำนวน 1 ชั้น ที่เติมสารเจือปนตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์ในเงื่อนไขที่เติมสารลดแรงดึงผิวปริมาณ 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ฟิล์มบางผ่านการอบความร้อน (Annealing) ภายใต้อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสนาน 2 ชั่วโมง จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด พบว่ามีกลุ่มของอนุภาคนาโนขนาดเล็กรวมตัวกันเป็นหย่อม ๆ เมื่อมีปริมาณสารเจือปนเพิ่มขึ้น ตั้งแต่ 0.1-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์ขนาดของอนุภาคผลึกทรงกลมขนาดเล็ก ขนาดเฉลี่ยตั้งแต่ 29-32 นาโนเมตรอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กนี้ ได้กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอขึ้นแต่เมื่อปราศจากสารเจือปนแล้วอนุภาคนาโนขนาดเล็กรวมตัวกันคล้ายปะการังหนาแน่นกว่า และได้ขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 24.74 นาโนเมตรซึ่งเล็กลงอย่างเด่นชัดดังนั้นสรุปได้ว่าปริมาณสารเจือปนเหมาะสมนั้นระหว่าง 0.2-0.3 อะตอม เปอร์เซ็นต์มีผลต่อการกระจายตัวของอนุภาคผลึกทรงกลม ขนาดเล็กได้ดี และทำให้ขนาดของผลึกเปลี่ยนไปด้วย ผลดังกล่าวจะได้เพื่อนำไปพิจารณากับคุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าในหัวข้อถัดไป

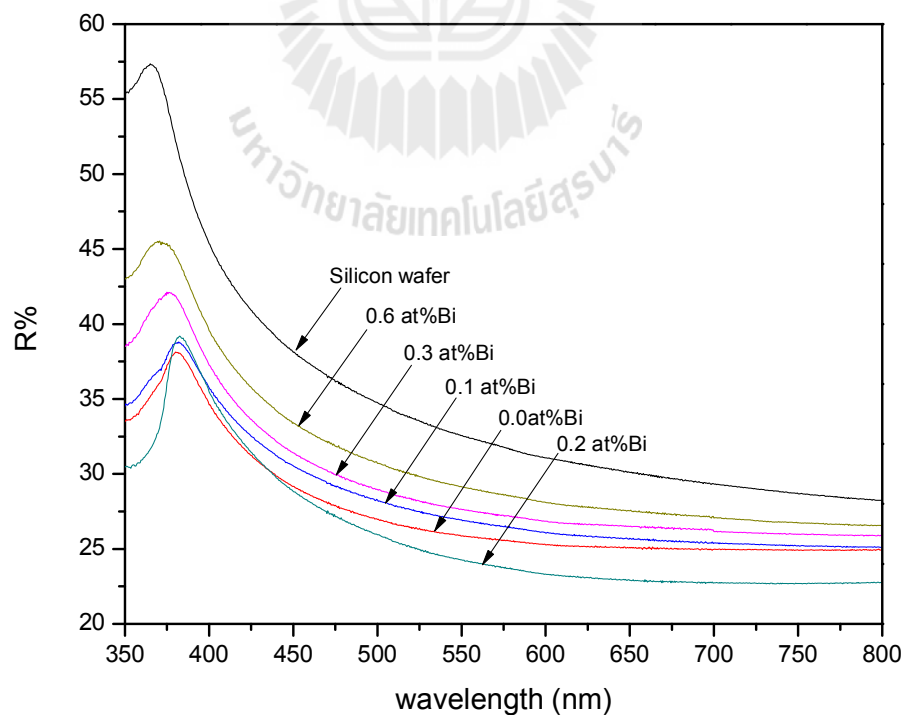


รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดของผิวฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์

(ก) ปราศจากสารเจือปน (ข) 0.1 (ค) 0.2 (ง) 0.3 (จ) 0.6 อะตอม เปอร์เซนต์

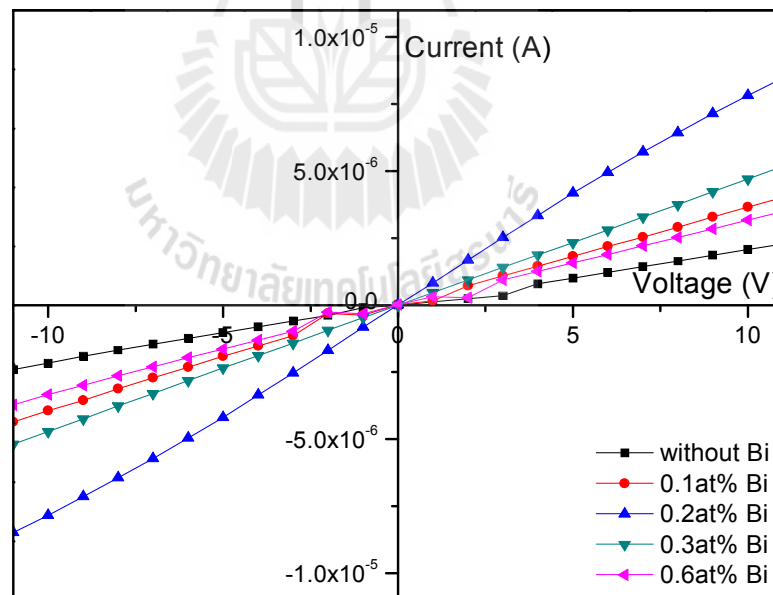
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวัดคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทกับการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ซึ่งฟิล์มเคลือบบนแผ่นฐานซิลิคอนระนาบ 100 ความ

หนา 380 ไมโครเมตร จำนวน 1 ชั้นเพื่อให้เหมาะสมสำหรับเป็นป้องกันการสะท้อนแสงความหนาฟิล์มบางมีค่าประมาณ 60-90 นาโนเมตร รูปที่ 4.10 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในเงื่อนไขที่ใช้สารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์โดยเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์และฟิล์มผ่านการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จากผลพบว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์มีสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับต่ำกว่า 45 เปอร์เซ็นต์ตั้งแต่ความยาวคลื่น 350 ถึง 800 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นฐานซิลิคอนแบบขัดมันที่นั่นให้ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับอยู่ที่ 57 เปอร์เซ็นต์ โดยฟิล์มบางที่เติมสารเจือบิสมัท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์แสดงค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับต่ำที่สุด ประกอบด้วย 2 ช่วงความยาวคลื่น ได้แก่ ช่วงความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงินตั้งแต่ 350-400 นาโนเมตรค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเท่ากับ 38 เปอร์เซ็นต์และช่วงความยาวคลื่นแสงที่สายตามองเห็นได้ตั้งแต่ 400-700 นาโนเมตรได้ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเท่ากับ 25 เปอร์เซ็นต์แสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับต่ำสุดสอดคล้องกับภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด พบว่าผิวฟิล์มมีความพรุน ความขรุขระ การกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และขนาดผลึกเหมาะสม สำหรับทำให้แสงที่ตกกระทบฟิล์มสามารถกับดักแสงเพิ่มขึ้นส่งผลให้ชั้นฟิล์มดูดกลืนแสงได้มากขึ้นเช่นกัน

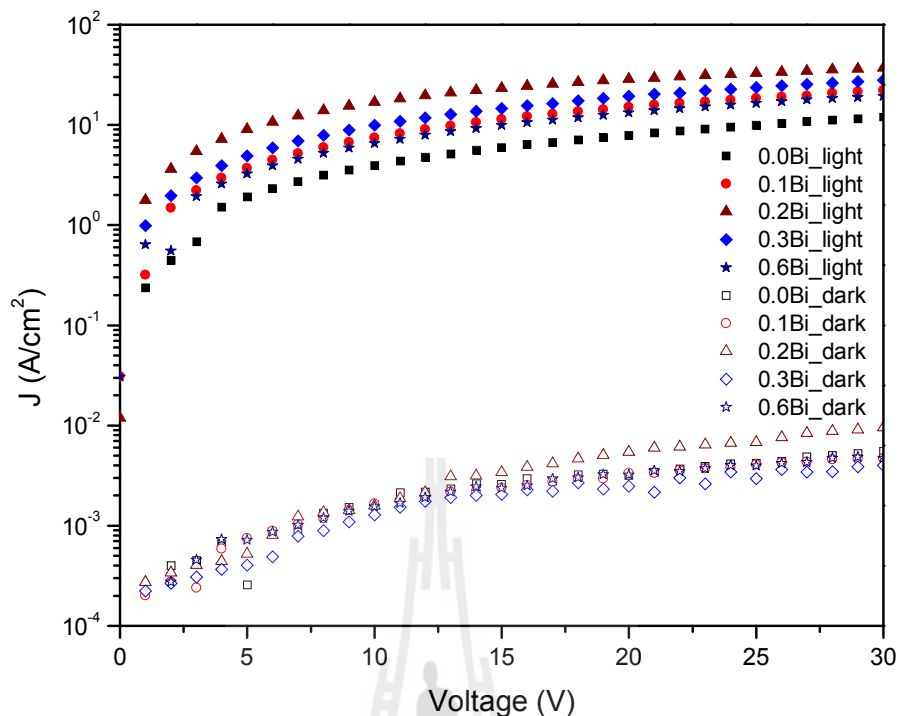


รูปที่ 4.10 สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่เปลี่ยนแปลงปริมาณการเติมสารเจือบิสมัท

จากรูป 4.11 แสดงผลการวัดค่ากระแสไฟฟ้าของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่ปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์กับการเติม CTAB 0.3 น้ำหนักเปอร์เซ็นต์บนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์จำนวน 1 ชั้น ที่ผ่านการอบความร้อน 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงการวัดใช้เทคนิค 2-โพรบภายใต้ความเข้มแสง $1.77\text{mW}/\text{cm}^2$ ที่จ่ายแรงดันไฟฟ้าตั้งแต่ -10 ถึง 10 โวลต์ พบว่าแสดงกราฟ I-V มีลักษณะความชันเป็นเส้นตรงซึ่งแสดงพฤติกรรมแบบรอยสัมผัสโอห์มมิก (Ohmic contact) ทำให้รอยสัมผัสขั้วไฟฟ้ากับฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์มีค่าความต้านทานต่ำ นอกจากนี้กราฟ I-V นี้สามารถนำไปสร้างกราฟ Semi-log ในรูปแบบของกราฟ J-V เพื่อต้องการเปรียบเทียบในหน่วยพื้นที่เซลล์และพิจารณาความแตกต่างของความหนาแน่นกระแสได้ แสดงดังรูปที่ 4.12 จากกราฟพบว่า การตอบสนองต่อแสงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ระหว่างภายใต้มีแสงและที่มืดมีกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นได้ถึง 10^4 เท่า ดังนั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ที่เติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนักเปอร์เซ็นต์แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท นั้นเหมาะสมสำหรับผลิตเป็นชั้นรับแสงและป้องกันการสะท้อนแสง ด้านบนของเซลล์แสงอาทิตย์ได้



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ค่ากระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือบิสมัทตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์



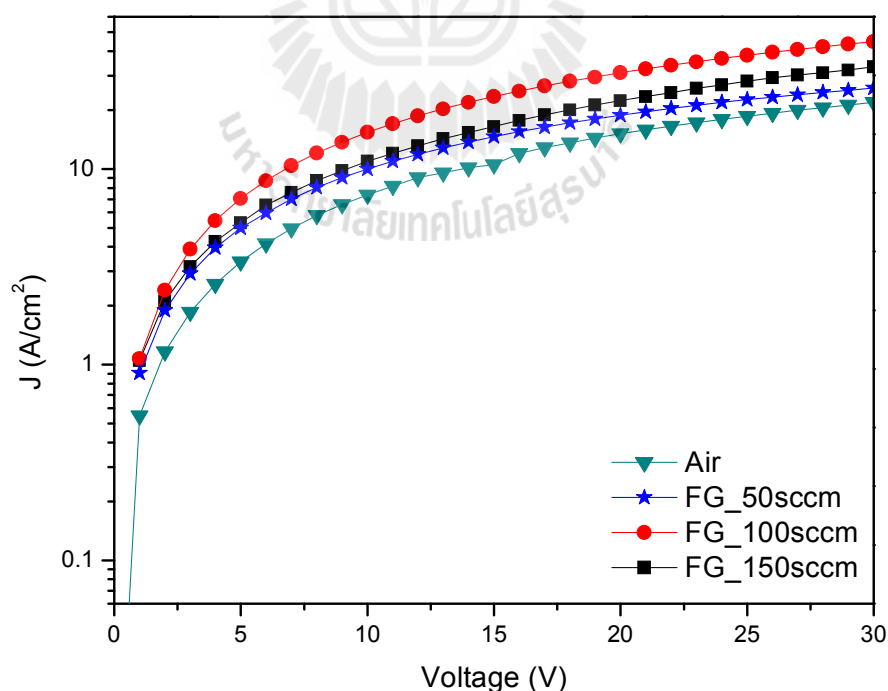
รูปที่ 4.12 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสที่เปลี่ยนแปลงสารเจือบิสมีท ภายใต้สภาวะมืดและแสงตกกระทบ

4.4 วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซส่งผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท

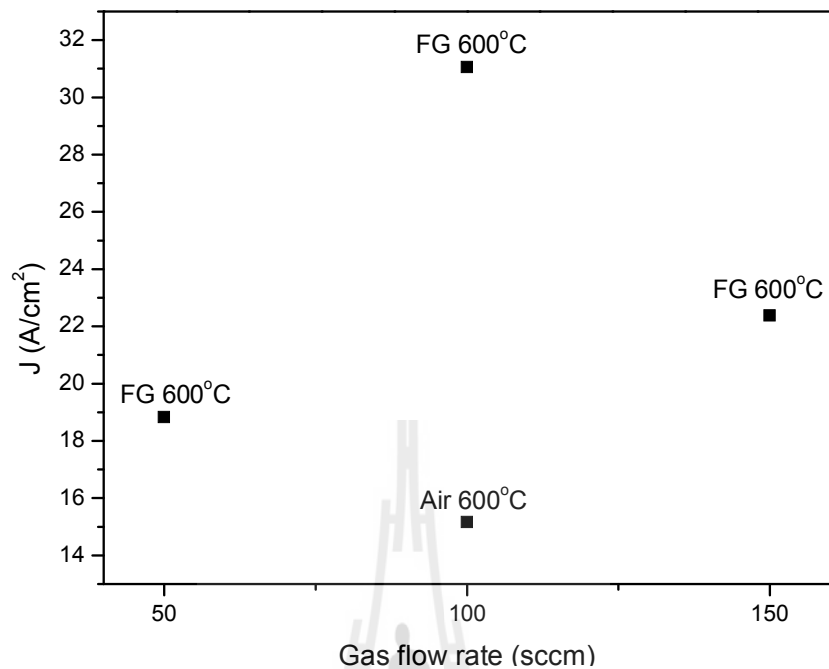
การศึกษาที่ผ่านมาพบว่าฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทผ่านการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศปกติ นั้นให้คุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสงและทางไฟฟ้าที่คือนั้นได้ใช้เงื่อนไขการเติมสารเจือบิสมีท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์และสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์อย่างไรก็ตามการปรับปรุงให้ฟิล์มบางด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซยังเป็นสิ่งที่จำเป็นต้องพัฒนา ทำให้งานวิจัยนี้ยังได้ทำการศึกษาฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทที่ผ่านการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซซึ่งมีส่วนผสมของก๊าซไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์และก๊าซไนโตรเจน 95 เปอร์เซ็นต์เข้ามาปรับปรุงเพื่อลดจุดบกพร่องของโครงสร้างผลึกซิลิคอนที่เกิดจากพันธะแขวนขาด (Dangling bond) เป็นพันธะที่ไม่สมบูรณ์ของโครงผลึก ปัจจัยที่สำคัญสำหรับวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ เช่น อุณหภูมิการอบความร้อน ความร้อน ระยะเวลา และอัตราการไหลของก๊าซ ซึ่งจะกล่าวดังต่อไปนี้

4.4.1 ผลกระทบอัตราการไหลของก๊าซ

เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงค่าอัตราการไหลของวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซในกระบวนการอบความร้อนฟิล์มแล้วได้ทำการวัดค่าความสัมพันธ์ I-V จากรูปที่ 4.13 (ก) แสดงผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.2 อะตอมเปอร์เซ็นต์กับการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ภายใต้การอบความร้อนในบรรยากาศไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อัตราการไหลของก๊าซปริมาณต่างๆ ภายในเตาเผาอุณหภูมิสูง เมื่อทำการวัดค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจากการใช้เทคนิค 2-โพรบด้วยเครื่องมือวัด Electrometer รุ่น Keithley 2400 แล้วพบว่าที่อัตราการไหลของก๊าซ 50 sccm (Standard cubic centimeter per minute) ฟิล์มที่ได้จะให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (J) ประมาณ 18.80 A/cm^2 ที่ระดับแรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 20 โวลต์แต่เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของก๊าซเป็น 100 sccm ได้ $J = 31.05 \text{ A/cm}^2$ อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอัตราการไหลเป็น 150 sccm แล้วค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ามีค่าลดลง $J = 22.37 \text{ A/cm}^2$ และเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มในบรรยากาศปกติ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเท่ากัน พบว่า ค่า $J = 15.16 \text{ A/cm}^2$ ต่ำกว่าวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซแสดงดังรูปที่ 4.13 (ข) สรุปได้ว่าปริมาณการไหลของก๊าซไฮโดรเจนที่เหมาะสมอยู่ที่ 100 sccm ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดสำหรับในงานวิจัยนี้



รูปที่ 4.13 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของก๊าซและเปรียบเทียบกับบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



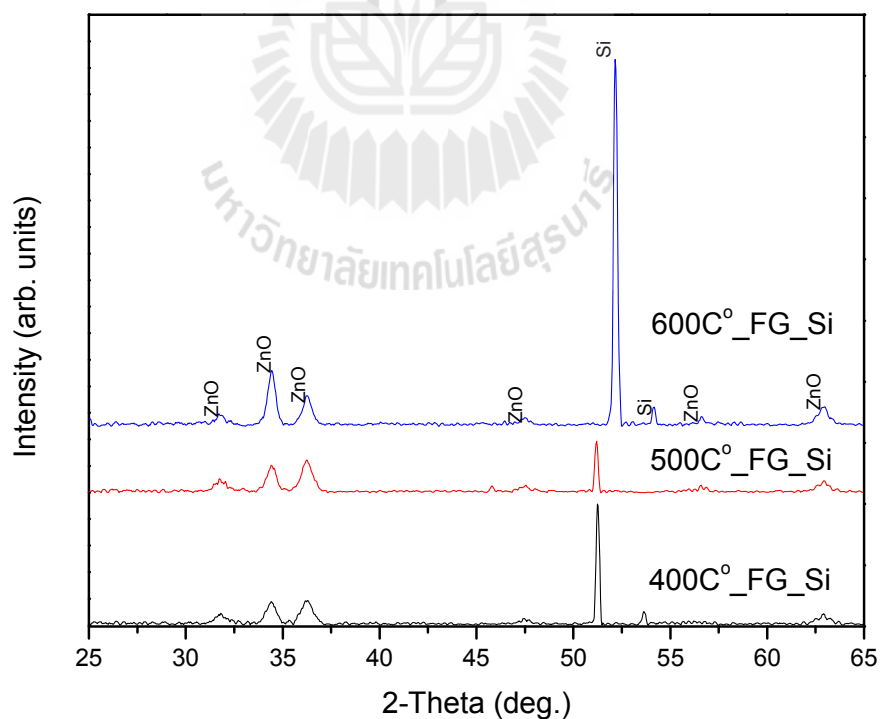
รูปที่ 4.13(ข) เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนที่ระดับแรงดัน 20 โวลต์

4.4.2 ผลกระทบของอุณหภูมิการอบความร้อน

ฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทได้ผ่านกระบวนการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซเพื่อลดจุดตกพร่องที่ผิวสัมผัส และในโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาหาเงื่อนไขระดับอุณหภูมิที่เหมาะสม ซึ่งโดยทั่วไปวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนักการอบความร้อนอยู่ระหว่าง 400-600 องศาเซลเซียส (Young-Hee Kim, 2003) ใช้อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และ 600 องศาเซลเซียส ที่ส่งผลต่อความแตกต่างค่าช่วงชีวิตพาหะ (Carrier lifetime) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาอุณหภูมิการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกคุณลักษณะทางแสง และทางไฟฟ้าของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในการทดลองนี้ได้ศึกษาอุณหภูมิไม่เกิน 600 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่อุณหภูมิที่สูงเกินนั้นจะก่อให้เกิดผลึกของสารประกอบ Bi_2O_3 (Rattanachan, 2013)

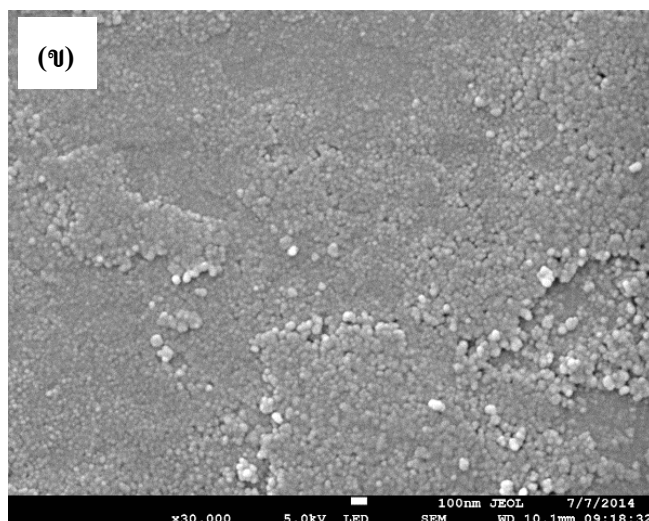
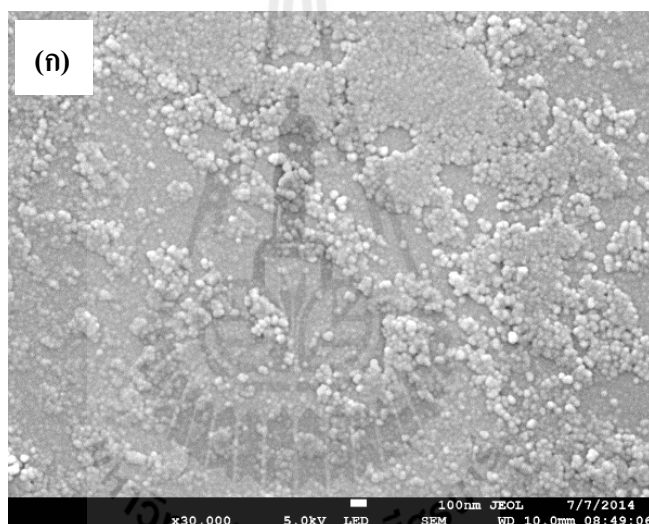
รูปที่ 4.14 แสดงรูปแบบของสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ในเงื่อนไขที่เดิมสารลดแรงดึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์โดยฟิล์มเคลือบบนแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์จำนวน 1 ชั้น ภายใต้

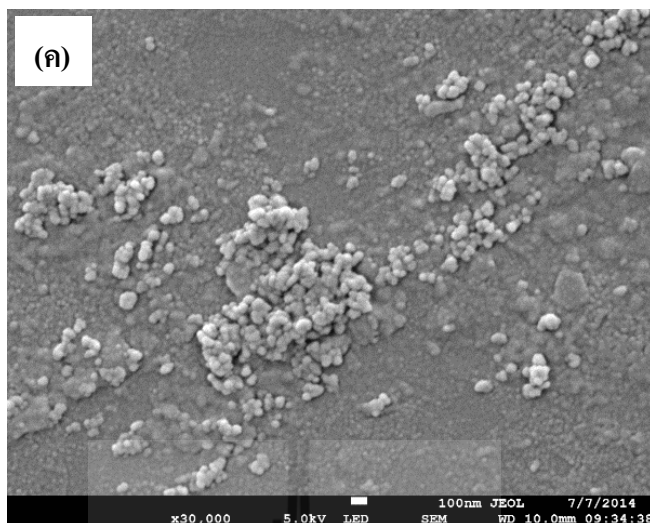
การบรรยากาศก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียสตามลำดับ เวลาที่ใช้ในการอบความร้อนความร้อน 2 ชั่วโมง ที่อัตราการไหลของก๊าซที่เหมาะสมจากหัวข้อ 4.4.1 มีค่าเท่ากับ 100 sccm พบว่าที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส มีความเข้มของสัญญาณในระนาบ (002) ยอดสัญญาณของความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงความเข้มของสัญญาณระนาบ (002) เด่นชัดขึ้น มีการจัดเรียงตัวตามแนวแกนซีมากขึ้น ดังนั้นที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสก่อให้เกิดโครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ชัดเจนและสมบูรณ์แบบมากที่สุด เนื่องจากวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซเกิดการแทรกตัวของอะตอมไฮโดรเจนที่เข้าไปเกาะเกี่ยวกับ โครงสร้างพันธะที่ไม่สมบูรณ์หรือเรียกว่าพันธะแขวนขาดของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ทำให้โครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์มีความสมบูรณ์มากขึ้นสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Van de Walle, 2000) ที่ใช้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซเข้ามาช่วยปรับปรุงโครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ให้อะตอมไฮโดรเจนจับตัวกับ โมเลกุลเพื่อลดพันธะแขวนขาด เนื่องจากอะตอมไฮโดรเจน สามารถเคลื่อนที่ได้เร็ว เพราะน้ำหนักอะตอมเบา นอกจากนี้การใช้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซไม่ทำให้โครงสร้างทางเคมีของซิงค์ออกไซด์เปลี่ยนแปลงสอดคล้องจากผลการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.14 ความเข้มสัญญาณจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อสภาวะอุณหภูมิแตกต่างกัน ภายใต้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ (FG) ด้วยอัตราการไหล 100 sccm

จากรูปที่ 4.15 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดอัตราขยาย 30000 เท่า ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ที่เติม CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ภายใต้เงื่อนไขการอบความร้อนวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซที่เปลี่ยนแปลง อุณหภูมิตั้งแต่ 400-600 องศาเซลเซียสพบว่าอุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียสพื้นผิวไม่เกิดเม็ดผลึก ขึ้น ทำให้เกิดโครงสร้างผลึกไม่สมบูรณ์ แสดงดังรูปที่ 4.15 (ก) และ 4.15 (ข) แต่สำหรับการอบ ความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสพบว่าพื้นผิวเกิดลักษณะขนาดอนุภาคผลึกเป็นทรงกลม รวมตัวกันอย่างเด่นชัด มีความพรุนของผิวเกิดขึ้นดังรูปที่ 4.15 (ค) ซึ่งสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบน ของรังสีเอกซ์รูปที่ 4.14 ที่แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เด่นชัด ในระนาบ (002) ในสภาวะการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

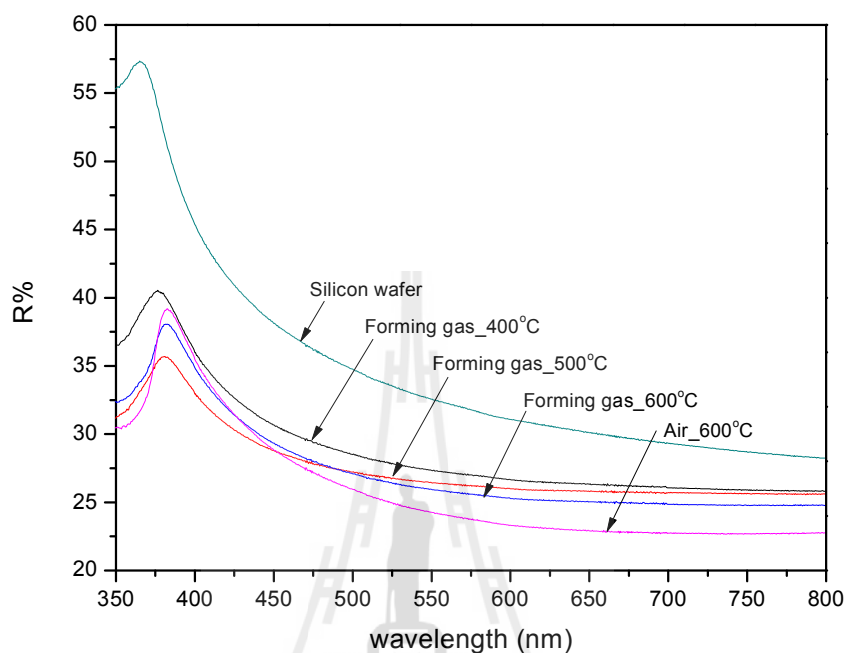




รูปที่ 4.15 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด ภายใต้การอบความร้อนด้วยวิธีฟอรัมมิ่งก้ำซที่เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (ก) 400 (ข) 500 และ (ค) 600 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.16 แสดงค่าการสะท้อนแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงตั้งแต่ 350 ถึง 800 นาโนเมตรของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ในเงื่อนไขที่เติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ฟิล์มบางเคลือบบนแผ่นฐานซิลิคอนจำนวน 1 ชั้น และผ่านกระบวนการอบความร้อนด้วยวิธีฟอรัมมิ่งก้ำซที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง พิจารณาช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็น ตั้งแต่ 400-700 นาโนเมตร จากผลพบว่าชิ้นงานที่อบความร้อนอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ให้ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับมากที่สุดเฉลี่ย 28.32 เปอร์เซ็นต์ ส่วนชิ้นงานที่อบความร้อนอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเฉลี่ย 27.17 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับต่ำสุดเฉลี่ย 26.98 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นที่ 600 องศาเซลเซียส ในการอบความร้อนชิ้นงานภายใต้วิธีฟอรัมมิ่งก้ำซ นั้นทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับลดลง เมื่อเทียบกับการอบความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่าจากผลดังกล่าวนี้สอดคล้องกับผลภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดที่ฟิล์มมีเม็ดอนุภาคทรงกลมเล็ก ๆ ขนาดสม่ำเสมอ และบางบริเวณนั้นมีการเกาะกลุ่มเม็ดอนุภาคที่ใหญ่กว่ารวมเป็นกลุ่มก้อนอย่างกระจัดกระจาย เมื่อเปรียบเทียบเงื่อนไข 400 และ 500 องศาเซลเซียส ดังนั้นอนุภาคทรงกลมเล็ก ๆ ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท นั้นสามารถช่วยลดการกระเจิงของแสงได้เพิ่มพื้นที่การดูดกลืนแสงให้มากขึ้น ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับมีค่า

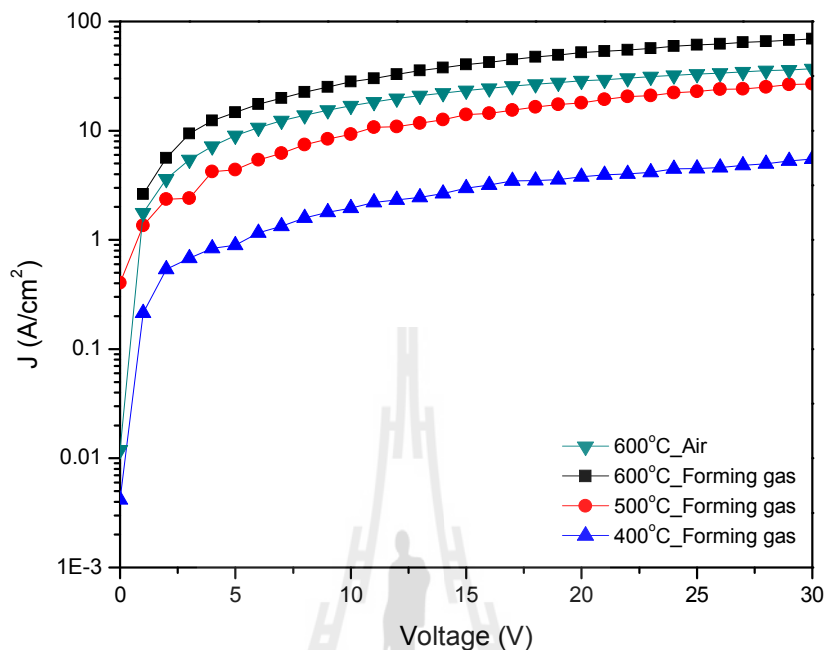
ลดลงอย่างมีนัยสำคัญและเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่อบความร้อนในบรรยากาศปกติ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสที่อุณหภูมิเท่ากันพบว่า ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเฉลี่ย 25.60 เปอร์เซ็นต์ มีค่าน้อยกว่าวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซจึงต้องพิจารณาผลของค่าช่วงชีวิตพาหะในหัวข้อถัดไป



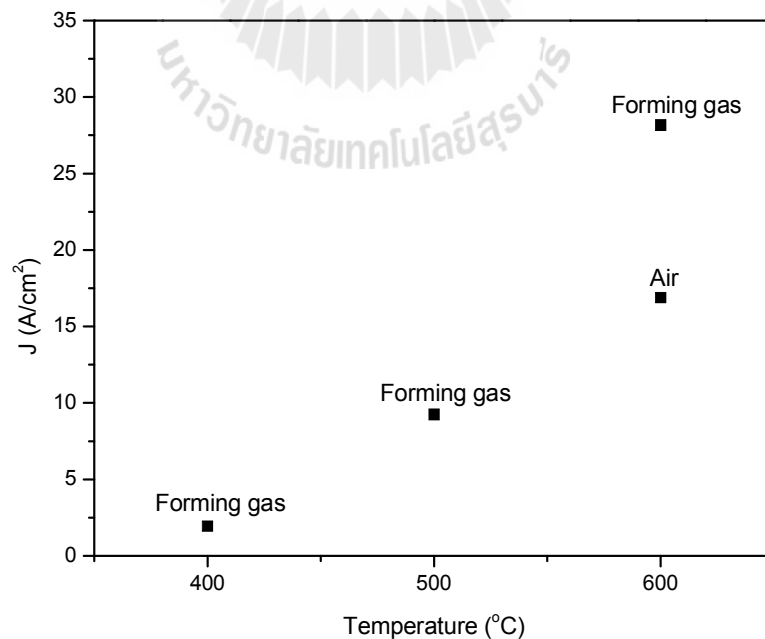
รูปที่ 4.16 สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ และเปรียบเทียบกับบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.17 (ก) แสดงความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าของฟิล์มผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทภายใต้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซที่อุณหภูมิแตกต่างกันการวัดคุณลักษณะ J-V ได้ใช้หลักการวิธี 2-โพรบจากผลความสัมพันธ์พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียสจนถึง 600 องศาเซลเซียสค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 5 A/cm^2 ถึง 31 A/cm^2 ที่ระดับแรงดัน 20V แสดงค่าความหนาแน่นกระแสกับแสดงดังรูปที่ 4.17 (ข) โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสนั้นให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุด จากผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่แสดงความเข้มของสัญญาณ (002) ที่เด่นชัด ฟิล์มอบความร้อนอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส บ่งบอกถึงโครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่สมบูรณ์กว่าเงื่อนไขอื่น อีกทั้งผลดังกล่าวยังได้สอดคล้องกับผลของภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดที่มีอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กกระจายอย่างเห็นได้ชัดเจนกว่าเงื่อนไขอื่น ๆ ดังนั้นจากผลดังกล่าวจึงสามารถยืนยันได้ว่าวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซที่เงื่อนไขอุณหภูมิ และค่าอัตราการไหลของก๊าซที่เหมาะสมนั้นสามารถ

ช่วยปรับปรุงคุณภาพทางไฟฟ้า และทางแสงได้ ทำให้มีความเป็นไปได้อาจสูงที่จะนำฟิล์มบางผลึกพบว่าผิวมีความพรุน สามารถกับดักแสงได้เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงขึ้น

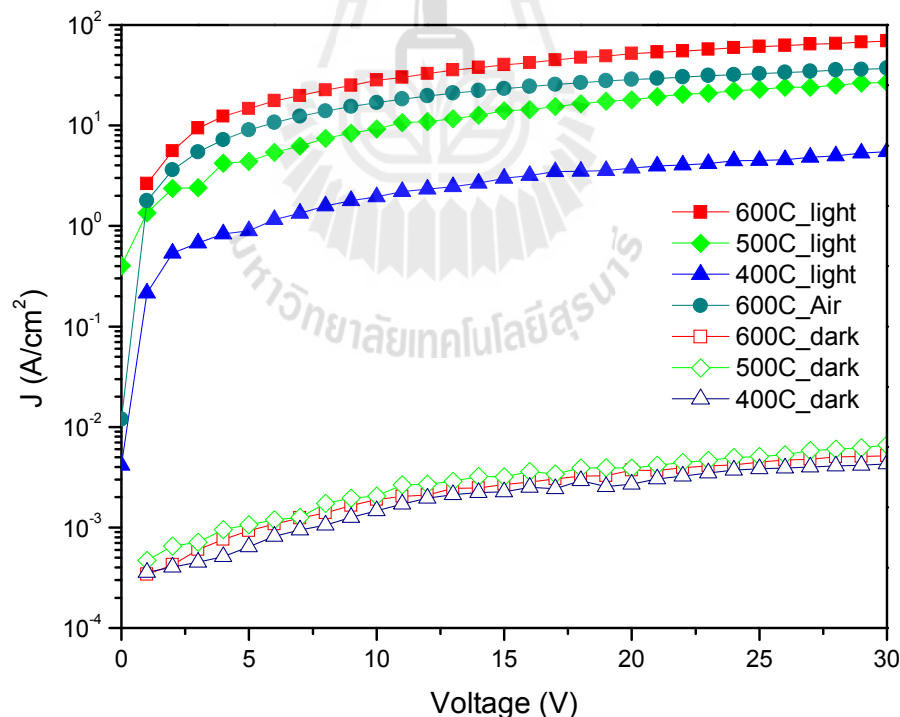


รูปที่ 4.17(ก) ความหนาแน่นกระแสเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อนด้วยวิธีฟอรัมมิ่งก๊าซและเปรียบเทียบบรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.17(ข) ความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อนที่แรงดัน 20 โวลต์

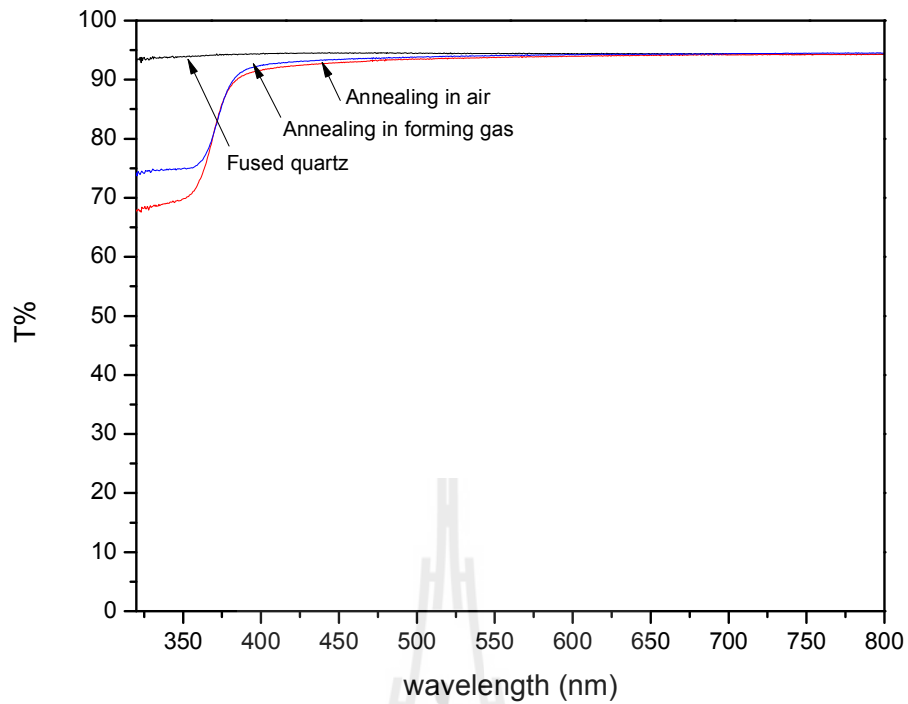
รูปที่ 4.18 แสดงการเปรียบเทียบค่าคุณลักษณะ J-V ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ภายใต้การวัดที่มีด และสว่าง ที่มีเงื่อนไขการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซที่อัตราการไหลของก๊าซ 100 sccm ที่อุณหภูมิต่างกัน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ที่ผลิตได้เคลือบบนกระจกฟิวส์ควอตซ์ 1 ชิ้น ในเงื่อนไขเดิมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์จากผล J-V พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสในการวัดสภาวะมืดใกล้เคียงกันแต่เมื่อมีแสงตกกระทบฟิล์ม ทำให้เกิดกระแสโฟโตที่เพิ่มขึ้นเห็นได้อย่างชัดเจนซึ่งพิจารณาที่แรงดัน 20V ฟิล์มที่ผ่านการอบความร้อนอุณหภูมิต่างกัน 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส นั้นให้ค่าความหนาแน่นกระแสโฟโตประมาณ 3 17 และ 51 A/cm² ตามลำดับ สรุปได้ว่าแนวโน้มของความหนาแน่นกระแสโฟโตเพิ่มขึ้นแปรผันกับอุณหภูมิการอบความร้อนที่เพิ่มขึ้นด้วยลักษณะการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นกระแส มีลักษณะเดียวกันกับงานวิจัยของ (Qiu, 2014) ที่แสดงพารามิเตอร์อุณหภูมิส่งผลต่อกระแสโฟโตได้เช่นกัน



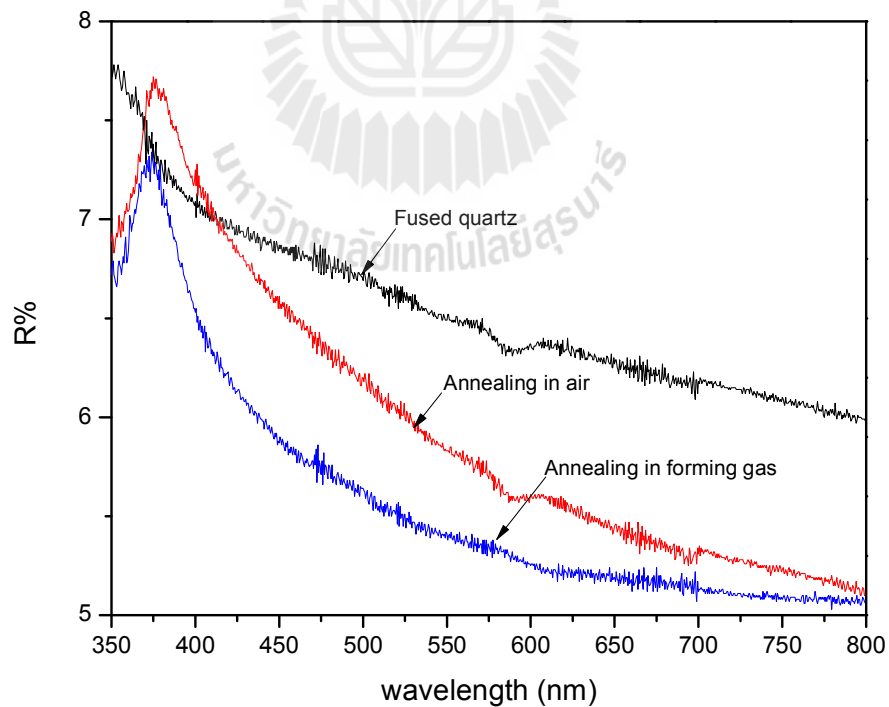
รูปที่ 4.18 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อน ภายใต้สภาวะมืดและแสงตกกระทบ

จากการศึกษาที่ผ่านมาได้พบว่าการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซภายใต้สภาวะการเปลี่ยนแปลงอัตราการไหล อุณหภูมิการอบความร้อน และระยะเวลาการอบความร้อน ซึ่งมีผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ให้กระแสไฟโตเพิ่มขึ้น เนื่องจากอะตอมไฮโดรเจนจากวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซสามารถไปเกาะเกี่ยวพันธะแขนขาที่เกิดจากจุดบกพร่องของโครงสร้างฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทขึ้น ได้ดังนั้นต่อไปจะศึกษาการเปรียบเทียบผลของการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศปกติ และวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซโดยบรรยากาศไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ ที่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสงและทางไฟฟ้า

จากรูปที่ 4.19 แสดงค่าการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ที่เติมสารลดแรงดึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์บนแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์จำนวน 1 ชั้น ภายใต้การอบความร้อน อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบระหว่างฟิล์มที่อบความร้อนในบรรยากาศปกติ และบรรยากาศฟอร์มมิ่งก๊าซที่อัตราการไหลของก๊าซ 100 sccm จากผลพบว่าความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงิน ตั้งแต่ 350-400 นาโนเมตรมีการทะลุผ่านของแสงทุกเงื่อนไขมากกว่า 65 เปอร์เซ็นต์ซึ่งเป็นย่านความยาวคลื่นที่ให้พลังงานแสงสูง ยิ่งกว่านั้นความยาวคลื่นแสงในช่วงที่ตามนุษย์มองเห็นตั้งแต่ 400-700 นาโนเมตร สำหรับตัวอย่างทั้งหมดแสดงค่าการทะลุผ่านของแสงมากกว่า 94 เปอร์เซ็นต์ซึ่งเป็นค่าการทะลุผ่านของแสงที่สูง พลังงานโฟตอนผ่านฟิล์มบางได้ดีมาก โดยเฉพาะการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศก๊าซไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์นั้นทำให้ค่าการทะลุผ่านของแสง 75 เปอร์เซ็นต์ในช่วงความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงินนั้นสูงกว่าเงื่อนไขการอบความร้อนในบรรยากาศปกติ ที่มี การทะลุผ่านของแสง ประมาณ 67 เปอร์เซ็นต์ดังนั้นไม่เพียงแต่การปรับปรุงกระแสไฟโตที่ได้จากฟิล์มที่เงื่อนไขการอบความร้อนในบรรยากาศวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซเท่านั้นแต่ยังส่งผลต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มด้วยที่มีค่าการทะลุผ่านของแสง สูงขึ้น อีกทั้งค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับซึ่งแสดงดังรูปกราฟที่ 4.20 นั้นมีค่าต่ำกว่า 8 เปอร์เซ็นต์ทุกช่วงความยาวคลื่น โดยเฉพาะฟิล์มในเงื่อนไขการอบความร้อนวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซนั้นให้ค่า การสะท้อนกลับของแสงต่ำสุด จากผลการวัดดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่เผาภายใต้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ มีปัจจัยที่เหมาะสมสำหรับเป็นป้องกันการสะท้อนแสง ให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ได้

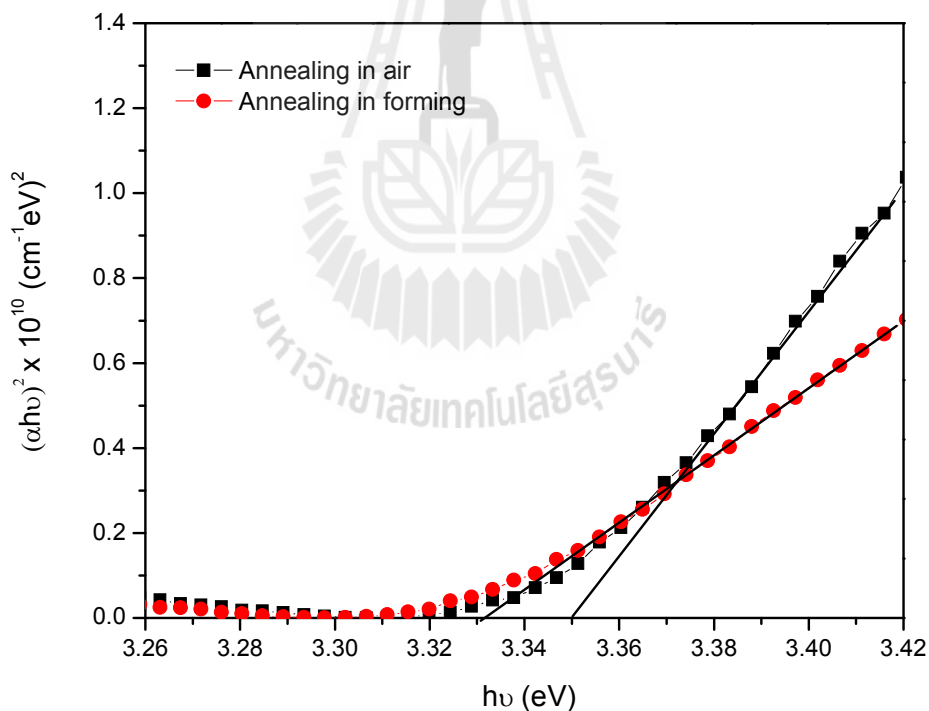


รูปที่ 4.19 เปรียบเทียบการทะลุผ่านของแสงภายใต้บรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทบนแผ่นฐานฟิวซ์ควอตซ์



รูปที่ 4.20 เปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับภายใต้บรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทบนแผ่นฐานฟิวซ์ควอตซ์

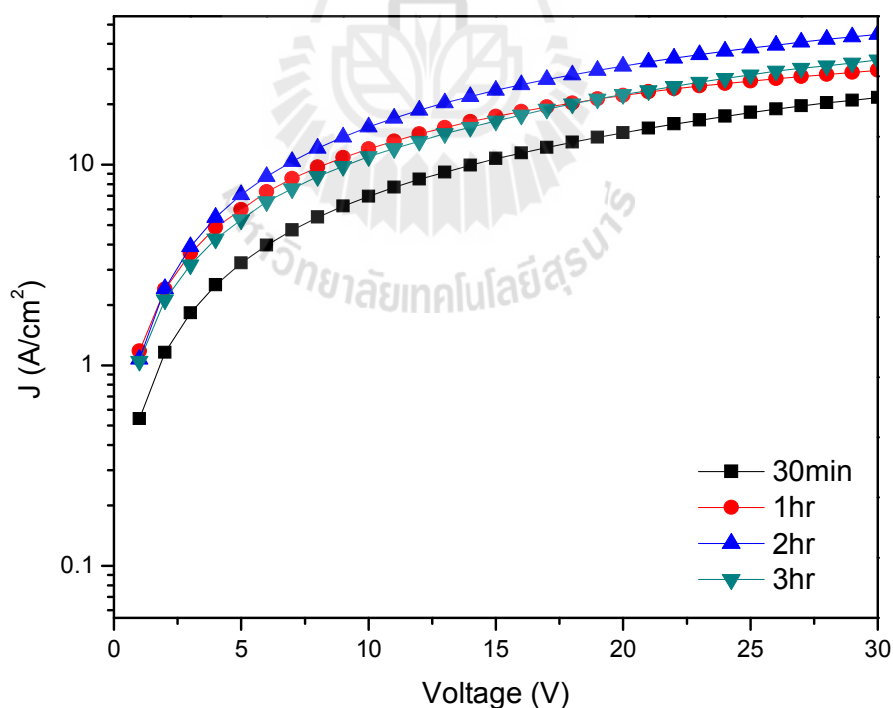
จากผลการวัด การทะลุผ่านของแสงและ การสะท้อนกลับของแสง นั้นสามารถประมาณหาค่าช่องว่างพลังงานทางแสง (E_g) ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด Direct band gap ด้วยความสัมพันธ์ของ Tauc's plot ในสมการ 3.4 ในบทที่ 3 เพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงาน โฟตอนของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในเงื่อนไขการอบความร้อนในบรรยากาศปกติ และวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ แสดงดังกราฟที่ 4.21 จากผลพบว่าการอบความร้อนในบรรยากาศปกติมีช่องว่างของแถบพลังงานประมาณ 3.35 อิเล็กตรอนโวลต์และที่บรรยากาศก๊าซไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์มีค่าช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.33 อิเล็กตรอนโวลต์ซึ่งค่าทั้งสองไม่มีความแตกต่างกันมากอย่างมีนัยสำคัญ ช่วงค่าดังกล่าวแสดงถึงการตอบสนองที่ดีต่อแสงสีน้ำเงิน ซึ่งเป็นช่วงพลังงานสูง อย่างไรก็ตามเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับฟิล์มในงานวิจัยที่ปราศจากการเติมสารลดแรงตึงผิว พบว่าค่า E_g มีค่าน้อยกว่ามีค่าประมาณ 3.27 อิเล็กตรอนโวลต์ (Phanuwat, 2012)



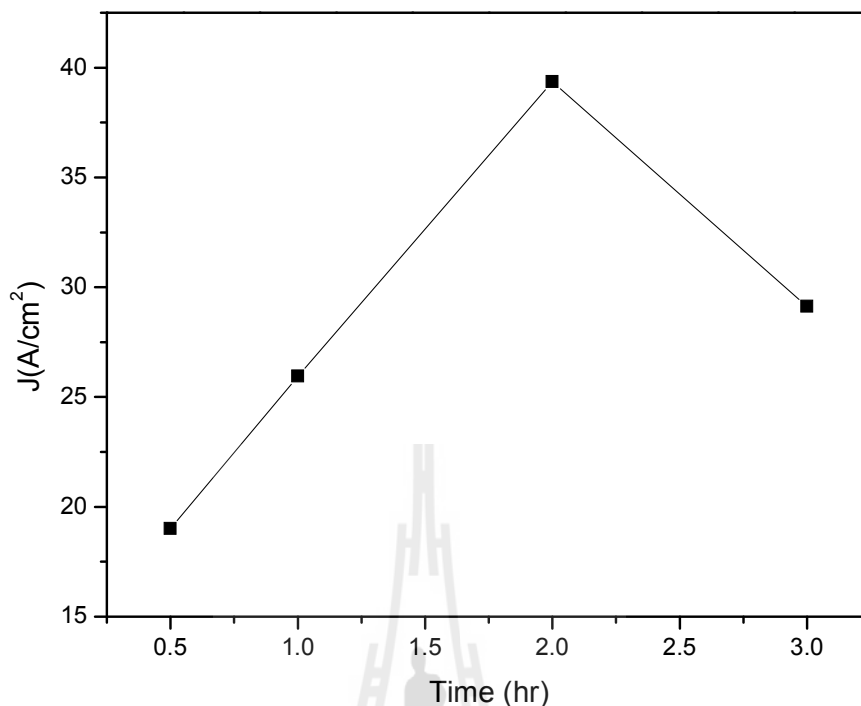
รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงาน โฟตอน เปรียบเทียบระหว่างการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ

4.4.3 ผลกระทบจากเวลาที่ใช้ในการอบความร้อน

รูปที่ 4.22 (ก) แสดงผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย비스มัทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์เงื่อนไขที่เดิมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์อบความร้อนภายใต้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซที่อัตราการไหลของก๊าซ 100 sccm ด้วยอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่เปลี่ยนแปลงเวลาการอบความร้อนตั้งแต่ 30 นาที ถึง 3 ชั่วโมง จากผลการวัด J-V พบว่าเวลาเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 30 นาที 1 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 17 26 และ 40 A/cm^2 ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มเวลานาน 3 ชั่วโมง ค่าความหนาแน่นของกระแสเริ่มลดลงเป็น 29 A/cm^2 ดังรูปที่ 4.22 (ข) เพราะความร้อนการอบความร้อนนานเกินไปอาจเป็นสาเหตุให้อะตอมเกิดการเกาะเกี่ยวพันธะขนาดไม่สมบูรณ์ จนเกิดจุดบกพร่องและความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก ซิงค์ออกไซด์ ขึ้นดังนั้น ระยะเวลาที่มีความสำคัญต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัย (Phanuwat, 2012) ที่ใช้เวลา 2 ชั่วโมง เกิดความเป็นผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย비스มัทที่สมบูรณ์และแสดงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่สูง



รูปที่ 4.22 (ก) เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงระยะเวลาการอบความร้อน ภายใต้สภาวะมีดและแสงตกกระทบ



รูปที่ 4.22(ข) ความหนาแน่นกระแสเมื่อเปลี่ยนแปลงระยะเวลาการอบความร้อนที่แรงดัน 20 โวลต์

4.5 สรุป

เงื่อนไขต่าง ๆ ที่เหมาะสมของการเตรียมฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท อาทิเช่น ความเข้มข้นของเจือบิสมัทเท่ากับ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ความเข้มข้นของสารลดแรงดึงผิว CTAB ชนิดประจุบวกในสารละลายตั้งต้นเท่ากับ 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ต่างก็มีผลต่อคุณภาพที่ดีขึ้นของผิวฟิล์มทั้งสิ้น รวมถึงการเพิ่มขึ้นของกระแสโฟโตได้ 10^4 เท่า และการลดลงของสัมประสิทธิ์การสะท้อนกลับของแสงต่ำกว่าเปอร์เซ็นต์อีกทั้งเงื่อนไขการอบความร้อนฟิล์มในบรรยากาศที่ต่างกันนั้นก็ส่งผลต่อคุณสมบัติต่าง ๆ ด้วยเช่นกัน จากผลการทดสอบพบว่าในบรรยากาศการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิงก๊าซที่อุณหภูมิเหมาะสมที่ 600 องศาเซลเซียสนั้นส่งผลให้ฟิล์มมีจุดบกพร่องลดลงจากผลของกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญทั้งในสถานะที่มีดและมีแสงตกกระทบ อีกทั้งลักษณะการก่อตัวของอนุภาคผลึกทรงกลมเล็ก ๆ ที่เพิ่มขึ้นมีขนาดประมาณ 29-32 นาโนเมตรที่กระจายทั่วฟิล์มในเงื่อนไขของวิธีฟอร์มมิงก๊าซนี้ส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนกลับของแสงที่ลดลงได้อย่างชัดเจนเนื่องจากความพรุน ขรุขระดังกล่าวนี้ทำให้ได้กับดักแสงได้ดีขึ้น ดังนั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล จึงจัดได้ว่าเป็นฟิล์มชนิดหนึ่งที่มีเหมาะสมต่อการประยุกต์เป็นป้องกันการสะท้อนแสงให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ได้

บทที่ 4

ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติผลึกนาโนของ ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือปนบิสมัท

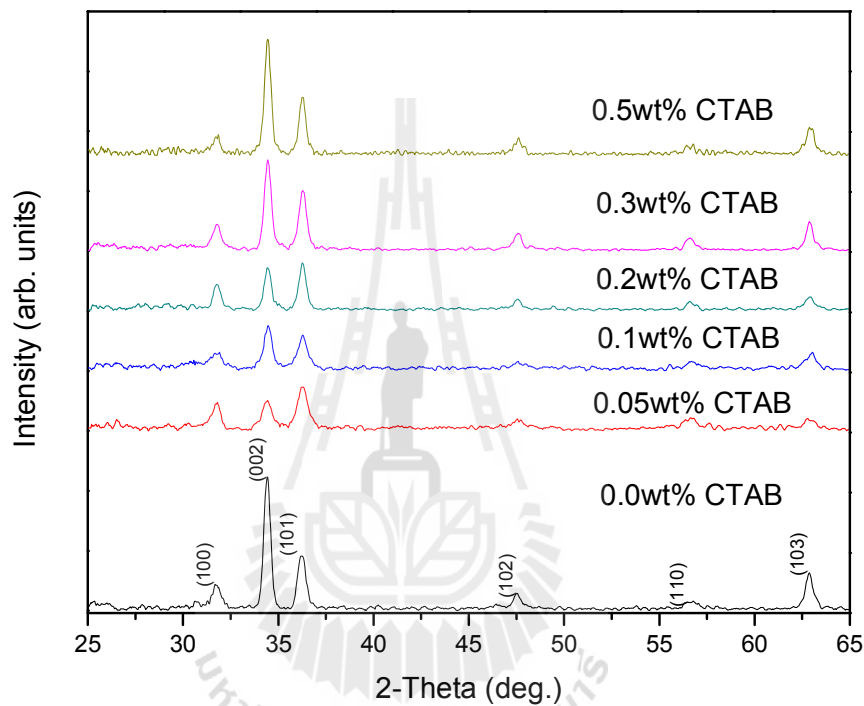
4.1 บทนำ

ฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่มีส่วนผสมของสารเจือปนบิสมัทภายใต้การเตรียมสารละลายโซล-เจล ในเงื่อนไขต่าง ๆ ประกอบด้วย การเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวCTABชนิดประจุบวกและปริมาณความเข้มข้นสารเจือปนบิสมัท(Bismuth) ที่เคลือบบนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์และซิลิคอนด้วยเทคนิคการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงซึ่งรายละเอียดได้กล่าวไว้ในบทที่ 3 โดยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทหลังจากผ่านกระบวนการอบความร้อนแล้วมีความหนาเหมาะสมสำหรับเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง(Anti-reflection coating) และตอบสนองต่อย่านความยาวคลื่นสั้นที่ดี ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการวัดและการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมี โครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในเงื่อนไขต่าง ๆ ประกอบด้วย อุณหภูมิการอบความร้อนทั้งภายใต้บรรยากาศปกติ และวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซเพื่อให้ได้คุณสมบัติทางแสงและไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับนำมาเป็นป้องกันการสะท้อนแสงให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ต่อไป

4.2 ผลกระทบของความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวCTAB ชนิดประจุบวก ที่มีต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางไฟฟ้า และทางแสง

รูปที่ 4.1 แสดงผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.2อะตอมเปอร์เซ็นต์ และมีการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ปริมาณต่างๆ ในสารละลายตั้งต้น ฟิล์มที่ศึกษาได้เคลือบบนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์จำนวน 1 ชั้น ผ่านการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที และภายใต้การอบความร้อนในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงพบว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่เติมสารลดแรงตึงผิว ยอดสัญญาณของความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์อยู่ในตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบน (θ) เท่ากับ 31.76 องศา 34.44 องศา และ 36.28 องศาซึ่งบ่งบอกถึงฟิล์มบางที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ในความเข้มข้น 0.3 น้ำหนักเปอร์เซ็นต์นั้นมีการจัดเรียงตัว

ของผลึกในระนาบ(002)(100)และ (101)ที่เด่นชัด ตามลำดับ อีกทั้งยังมีการจัดเรียงตัวตามแนวแกน ซี่งขึ้นไป ถ้าฟิล์มบางมีส่วนผสมของ CTAB ที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์พบว่า ยอดสัญญาณของความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ระนาบ (002) ไม่เด่นชัดนอกจากนี้ฟิล์มบาง ผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทแสดง โครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal wurtzite สอดคล้องกับ Zincite (ZnO)ตามมาตรฐาน JCPDS no. 036-1451



รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมสแกน 25-65 องศา ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นCTAB

นอกจากนั้นผลการวัดเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้นสามารถนำไปคำนวณขนาดของผลึก ดังที่กล่าวไว้ในสมการ 3.2 สำหรับความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์สัมพันธ์และพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงค่าความเค้นแบบแรงดึง เป็นแบบแรงกด ในแนวขนานกับผิวฟิล์ม แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึก“c” ของสเปกตรัมในระนาบ (002) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเด่นชัด แต่ความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์สัมพันธ์ระนาบ (002) มีค่าลดลงเมื่อเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB คือปริมาณ CTAB 0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ยอดสัญญาณของความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีค่าสูง ขนาดผลึก

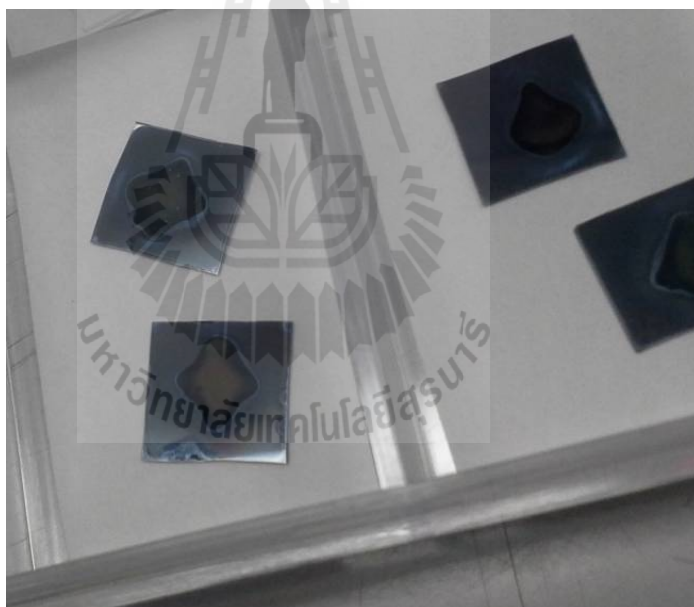
ประมาณ 21 นาโนเมตรแต่เมื่อลดปริมาณ CTAB จะเกิดความเข้มของสัญญาณแต่ละยอดสัญญาณของความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ลดลงและขนาดผลึก 14 นาโนเมตร สอดคล้องกับงานวิจัยของ (Jamil Kamal Salem, 2009) ซึ่งได้ศึกษาผลของการเติม CTAB ในวัสดุซิงค์ออกไซด์ทำให้ขนาดผลึกเล็กลงและความเข้มของสัญญาณต่ำลงด้วย อย่างไรก็ตามเมื่อเติมสารลดแรงดึงผิว CTAB 0.7 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ และ 1.0 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ผิวฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์จะเกิดการหดตัวที่รุนแรง ไม่สามารถนำมาผลิตเป็นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์แสดงดังรูปที่ 4.2 ทำให้ปริมาณการเติมสารลดแรงดึงผิว CTAB ตั้งแต่ 0.7 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ขึ้นไปนั้นพื้นผิวฟิล์มไม่เหมาะสมสำหรับนำมาวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และการถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดดังนั้นกล่าวได้ว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาทเปลี่ยนแปลงการเติมสารลดแรงดึงผิวชนิด CTAB ที่ปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 0.3-0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ให้ความเข้มสัญญาณที่เด่นชัดในระนาบ (002) แสดงความเป็นผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สมบูรณ์และเหมาะสมสำหรับเงื่อนไขการทดลองนี้

ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติต่าง ๆ ทางโครงสร้าง เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสารลดแรงดึงผิว CTAB ปริมาณต่าง ๆ

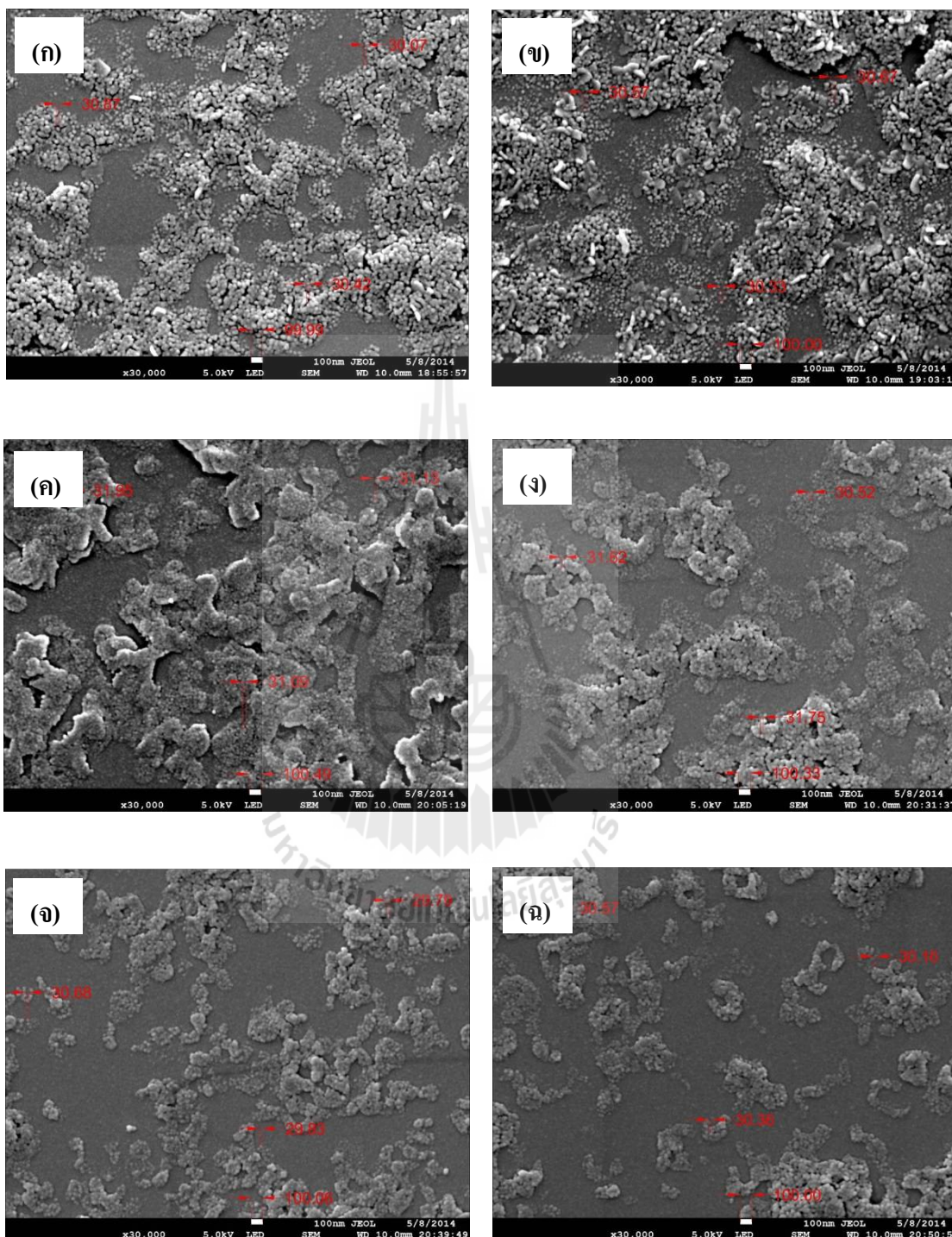
ปริมาณ CTAB (wt%)	ขนาดผลึก (nm)	ความเข้มสัญญาณ	พารามิเตอร์โครงสร้าง	
			a (Å)	c (Å)
0.0	21.96	0.601	3.258	5.187
0.05	14.87	0.389	3.247	5.201
0.1	18.35	0.449	3.237	5.219
0.2	19.72	0.414	3.250	5.197
0.3	20.53	0.514	3.250	5.199
0.5	21.16	0.582	3.249	5.197

จากรูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจุลโครงสร้างของพื้นผิวฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ที่เติมสารลดแรงดึงผิว CTAB ชนิดประจุบวก ปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 0-0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์บนแผ่นฐานซิลิคอนจำนวน 1 ชั้น ที่ผ่านการอบความร้อน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ผ่านการเคลือบทองด้วยเครื่อง Ion sputtering device รุ่น JEOL JFC-1100E เป็นเวลา 10 นาที ให้ฟิล์มเกิดการนำไฟฟ้า ก่อนนำไปถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์

อิเล็กทรอนิกส์ชนิดส่องกราด จากภาพถ่ายพื้นผิวพบว่า การเติมสารลดแรงใช้ดึงผิว CTAB ที่ปริมาณความเข้มข้นต่ำกว่า 0.1 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์พบว่าผิวฟิล์มมีความพรุนและการเกาะเกี่ยวขนาดอนุภาคผลึกใหญ่ขึ้น การจัดเรียงตัวไม่สม่ำเสมอ อย่างไรก็ตามถ้าปริมาณสารลดแรงดึงผิว CTAB มีปริมาณความเข้มข้นมากกว่า 0.1 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์พบว่า การรวมตัวของผลึกการจัดกระจายอย่างสม่ำเสมอ สอดคล้องกับงานวิจัย (Bahadur, Srivastava, Sharma, & Chandra, 2007) ที่แสดงขนาดอนุภาคผลึกซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 20-60 นาโนเมตรผิว ซิงค์ออกไซด์พื้นผิวฟิล์มเกาะกลุ่มการจัดกระจายอย่างสม่ำเสมอ ดังนั้นการเติมปริมาณสารลดแรงดึงผิว CTAB ที่เหมาะสมในสารละลายโซล-เจล ทำให้ผิวของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดผลึกการจัดกระจายอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้สารลดแรงดึงผิว CTAB นั้นส่งผลต่อความพรุนและลักษณะผิวฟิล์มมีการจับตัวกันไม่พรอแยกบนฟิล์มสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพคุณภาพของผิวฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทให้ดีขึ้นได้

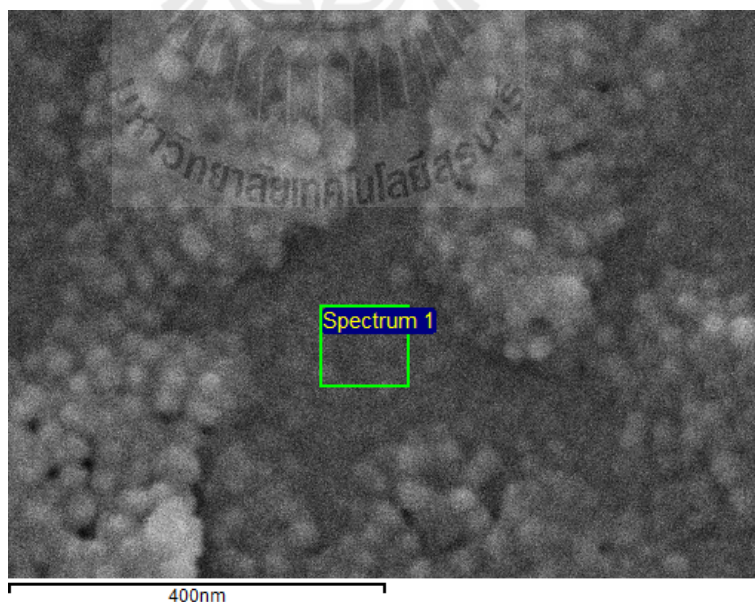


รูปที่ 4.2 การหดรตัวของฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทจากการเติมสารลดแรงดึงผิว CTAB ที่ไม่เหมาะสม

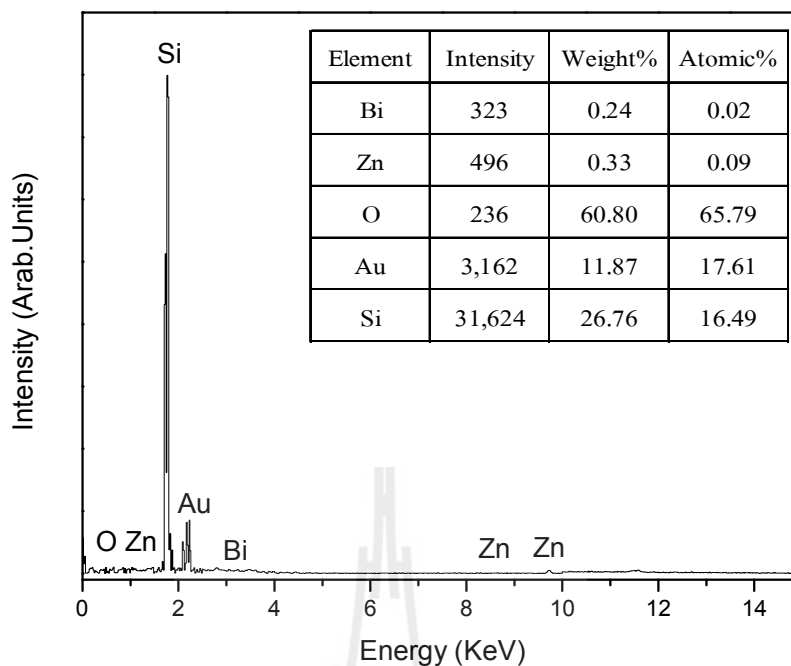


รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดที่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ CTAB(ก) 0(ข) 0.05(ค) 0.1 (ง) 0.2 (จ) 0.3 (ฉ) 0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์

เครื่องมือวิเคราะห์ธาตุและสารประกอบโดยการยิง Energy dispersive X-ray (EDX) ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.3 อะตอม เปอร์เซ็นต์เติม CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์บนแผ่นฐานซิลิคอนจำนวน 1 ชั้น ภายใต้ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.4 (ก) ด้วยเครื่องวัดกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด วิเคราะห์จากสเปกตรัมของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทดังรูปที่ 4.4 (ข) พบว่ายอดสัญญาณอะตอมซิลิคอน (Si) เด่นชัด ใช้กำลังที่ 1.74 keV งานวิจัยนี้ใช้เป็นแผ่นฐาน สำหรับยอดสัญญาณซิลิคอนที่สูงกว่าอะตอมอื่นๆ เพราะความหนาฟิล์มบางมากทำให้ลำแสงอิเล็กตรอนของเครื่องวัดมีกำลังที่สูงยิ่งผ่านทะลุความหนาฟิล์มลงไปสู่แผ่นฐาน ส่วนอะตอมซิงค์ (Zn) เส้นกราฟกำลังของ $ZnK\alpha$ อยู่ที่ 8.64 keV และ $ZnK\beta$ เท่ากับ 9.57 keV จะไม่เห็นยอดสัญญาณเนื่องจากความหนาฟิล์มบางมากเกิดการทะลุผ่าน พร้อมทั้งมียอดสัญญาณอะตอมบิสมัท (Bi) ใช้เป็นเจือสารและยอดสัญญาณทอง (Au) ใช้เคลือบทองบนฟิล์มด้วยสอคค้องกับวิจัย (Bahadur et al., 2007) เป็นฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความหนา 200 – 250 นาโนเมตรที่แสดงยอดสัญญาณอะตอมซิลิคอนที่เด่นชัดเช่นกัน ดังนั้นการวิเคราะห์สเปกตรัม EDS สามารถบ่งบอกชนิดของอะตอมในฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ได้แต่สิ่งที่พิสูจน์ความเป็นผลึกบางอย่าง ก็คือผลการวิเคราะห์ภาพถ่ายฟิล์มบาง 3 มิติจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด

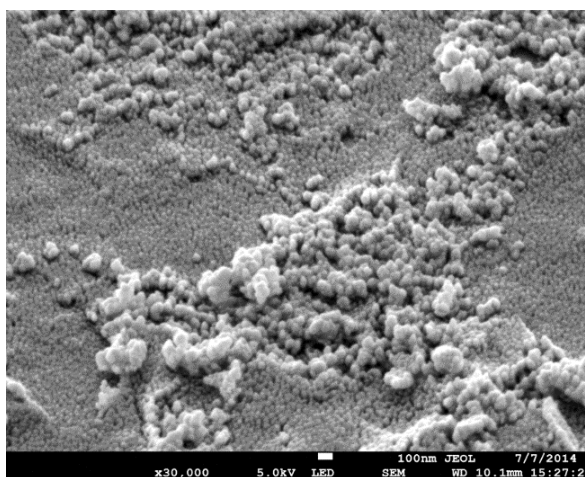


รูปที่ 4.4 (ก) ภาพถ่ายการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray



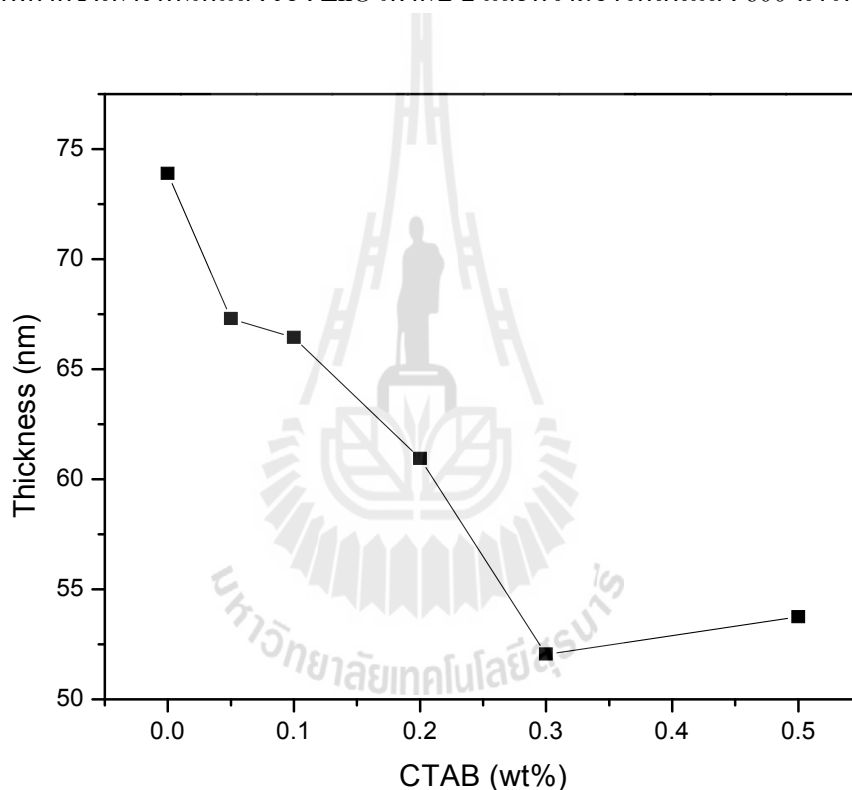
รูปที่ 4.4 (ข) ความเข้มสัญญาณของธาตุต่าง ๆ ที่วัดได้ ด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ

การถ่ายภาพพื้นผิวฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่วิเคราะห์จากเครื่องวัดกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดที่เอียงทำมุมในแนวระนาบ 30 องศาด้วยอัตราขยาย 30000 เท่าผ่านการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง บนแผ่นฐานซิลิคอนซึ่งจากผลการวัดด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray ที่กล่าวมา จะไม่เห็นยอดสัญญาณอะตอม Zn ที่เด่นชัด แต่สามารถพิสูจน์ภาพถ่าย รูปที่ 4.5 ได้ว่าอนุภาคผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์มีอนุภาคทรงกลมเล็ก ๆ กระจายทั่วบนแผ่นฐานซิลิคอนเกิดขึ้นจริง



รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายพื้นผิวมุมมองเอียงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

จากรูปที่ 4.6 แสดงสภาวะการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสารลดแรงดึงผิว CTAB ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ทำการวิเคราะห์ความหนาฟิล์มด้วยเครื่อง Optical profiler พบว่าความหนาลดลงแปรผกผันกับการเติมสารลดแรงดึงผิว CTAB ที่เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 0-0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ที่ความหนาอยู่ในช่วง 52-68 นาโนเมตร แต่เมื่อเพิ่มปริมาณสารลดแรงดึงผิว CTAB 0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ความหนาเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเล็กน้อยประมาณ 53 นาโนเมตร ดังนั้นความหนาฟิล์มที่ได้จากการเติมสารลดแรงดึงผิวมีความเหมาะสมสำหรับนำมาเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง ที่ประมาณ 60-90 นาโนเมตร หรือจากการคำนวณจากสมการ 2.5 พิจารณาที่ค่าดัชนีการหักเหแสงของ ZnO เท่ากับ 2 และความยาวคลื่นแสง 600 นาโนเมตร



รูปที่ 4.6 ความหนาของฟิล์มบางจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารลดแรงดึงผิว CTAB

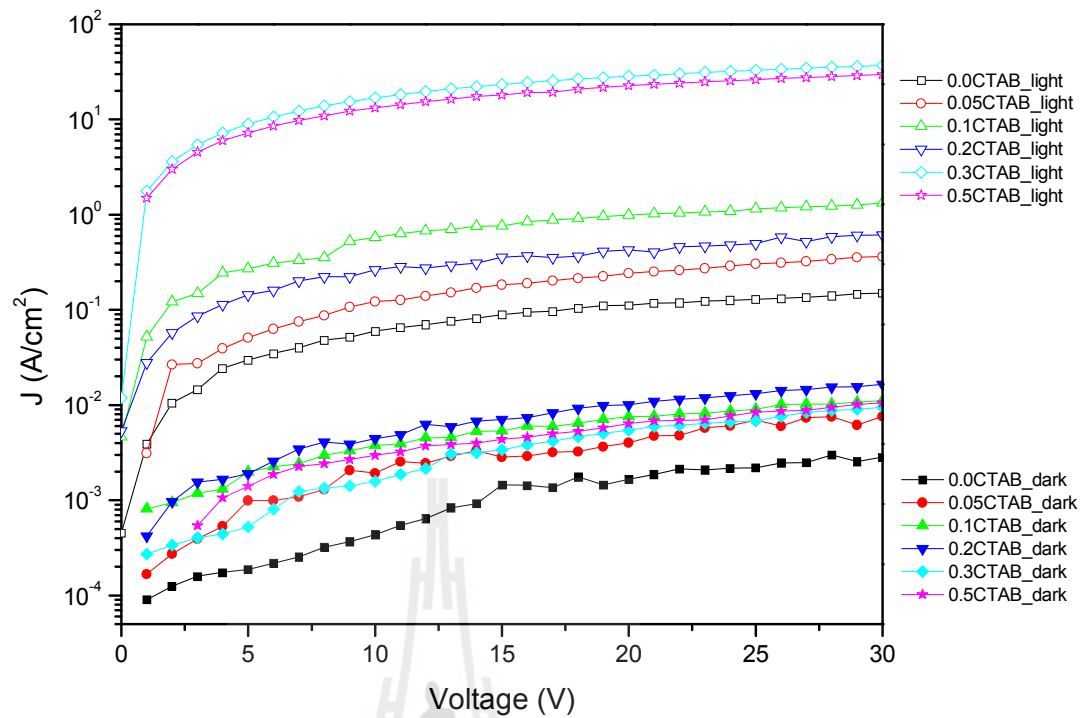
ผลของการวัดค่าคุณลักษณะทางไฟฟ้าของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยเทคนิคสร้างขั้วโลหะไฟฟ้าแบบ 2-โพรบนั้นสามารถแสดงกราฟ Semi-log ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) และแรงดันไฟฟ้า ในรูปที่ 4.7 โดยพิจารณาการวัดฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ในเงื่อนไขการเตรียมสารตั้งต้นที่เติมสารลดแรงดึงผิว CTAB ในปริมาณต่างๆ ผ่านการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศปกติและได้ทำการวัดภายใต้สภาวะมีแสงที่มีความเข้มแสง

1.77mW/cm² ด้วยแสงสีขาวยของหลอดฮาโลเจนและการวัดภายใต้สภาวะมืด จากผลการวัดพบว่าในสภาวะมีแสง ค่าความหนาแน่นกระแสสามารถแบ่งได้ 2 กลุ่ม คือ

-กลุ่มที่1 ปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวCTAB ตั้งแต่ 0-0.2 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ แสดงการตอบสนองต่อแสงที่ต่ำให้ค่าความหนาแน่นกระแสเท่ากับ1A/cm²และความหนาแน่นกระแสแตกต่างกันประมาณ 100 เท่าเมื่อเปรียบเทียบกับสภาวะมืด

-กลุ่มที่2 ปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวCTAB ในช่วง 0.3-0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์มีค่าความหนาแน่นกระแสเท่ากับ13 A/cm²และความแตกต่างของความหนาแน่นกระแสประมาณ10⁴เท่าเมื่อเปรียบเทียบกับสภาวะมืด

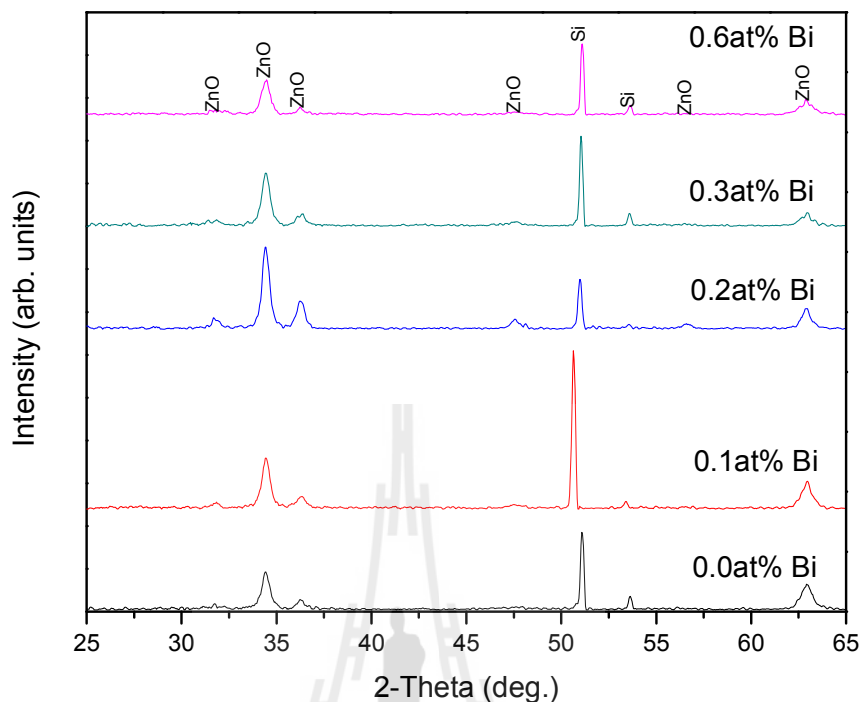
จากการวิเคราะห์ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าปริมาณความเข้มข้น CTAB ที่แตกต่างกันนั้นส่งผลต่อค่าความหนาแน่นของฟิล์มที่แตกต่างกัน และมีผลต่อลักษณะทางโครงสร้างที่มีการก่อตัวเป็นผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัททรงกลมเล็ก ๆ ขึ้นที่ผิว และกระจายตัวที่แตกต่างกัน เพราะผลของการใช้CTAB ที่มีปริมาณเหมาะสมในช่วง 0.3-0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์นั้นส่งผลต่อการกระจายอย่างสม่ำเสมอมากขึ้น ของอนุภาคทรงกลมเล็กของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัททำให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าสูงกว่า ทำให้ชั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์นั้นสามารถเป็นชั้นดูดกลืนแสงได้ และยังมีสมบัติเป็นเป็นป้องกันการสะท้อนแสงด้วย เช่นเดียวกับการศึกษาผลของ CTAB ต่อโครงสร้างของผลึกนาโนในงานวิจัยที่ผ่านมา (Maiti, 2008) ได้ศึกษาโครงสร้างซิงค์ออกไซด์Nanorods เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ปริมาณต่างกัน ปริมาณมากขึ้น 0-3.5 กรัมที่ส่งผลต่อความหนาแน่นของกระแสสูงขึ้น เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามสำหรับงานวิจัยนี้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดเมื่อเติมสารลดแรงตึงผิวปริมาณ CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมที่สุด และสอดคล้องกับภาพถ่ายพื้นผิวจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดที่ผิวฟิล์มไม่เกิดรอยแตกร้าวและผิวมีความพรุนกระจายสม่ำเสมอเมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิว CTAB ปริมาณอื่นๆ ในงานวิจัยนี้



รูปที่ 4.7เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในสภาวะมืดและแสงตกกระทบบ

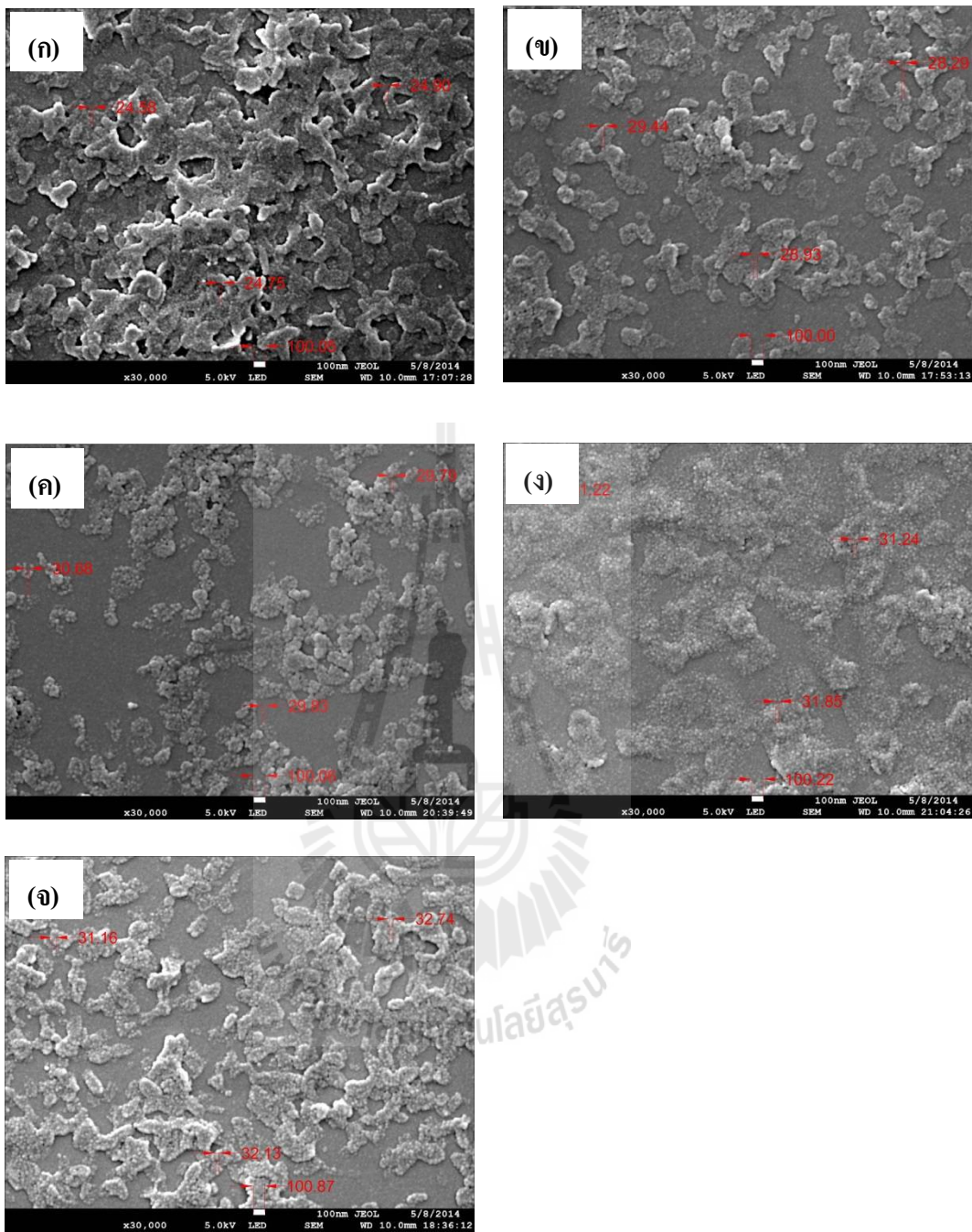
4.3 ผลกระทบของปริมาณความเข้มข้นของสารเจือปนที่มีต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์

รูปที่ 4.8แสดงรูปแบบของสัญญาณที่ได้จากการวัดเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ในสภาวะการเติมสารเจือปนที่มีความเข้มข้นระหว่าง 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์ในสารละลายโซล-เจลของซิงค์ออกไซด์มีการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ที่เคลือบฟิล์มบนแผ่นฐานซิลิคอน ผ่านการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ผลการวัดด้วยเทคนิค Glancing-XRD พบว่าการเติมอะตอมบิสมัทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ทำให้เกิดโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ มีการจัดเรียงตัวตามแนวแกนซี ในแนวระนาบ (002) ที่มุม $\theta = 31.76^\circ$ มีความเข้มของสัญญาณที่สูงเด่นชัดกว่าปริมาณความเข้มข้นอื่นๆ จากปริมาณสารเจือปนบิสมัท ที่ทำการทดลองนั้น ได้อ้างอิงงานวิจัยของ (Phanuwat, 2012) กล่าวไว้ว่าปริมาณความเข้มข้นของสารเจือปนบิสมัทมากกว่า 1.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์นั้นได้พบเฟสของโมเลกุล Bi_2O_3 แยกเฟส (Out of phase) จากโครงสร้าง ซิงค์ออกไซด์ทำให้คุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าต่ำลงดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าปริมาณความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์นั้นแสดงคุณสมบัติทางไฟฟ้าประสิทธิภาพสูงสุดสอดคล้องกับผู้วิจัยที่ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับผลกระทบของสารเจือปนบิสมัท เป็นแนวโน้มเดียวกัน



รูปที่ 4.8 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เปลี่ยนแปลงสารเจือปนตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์

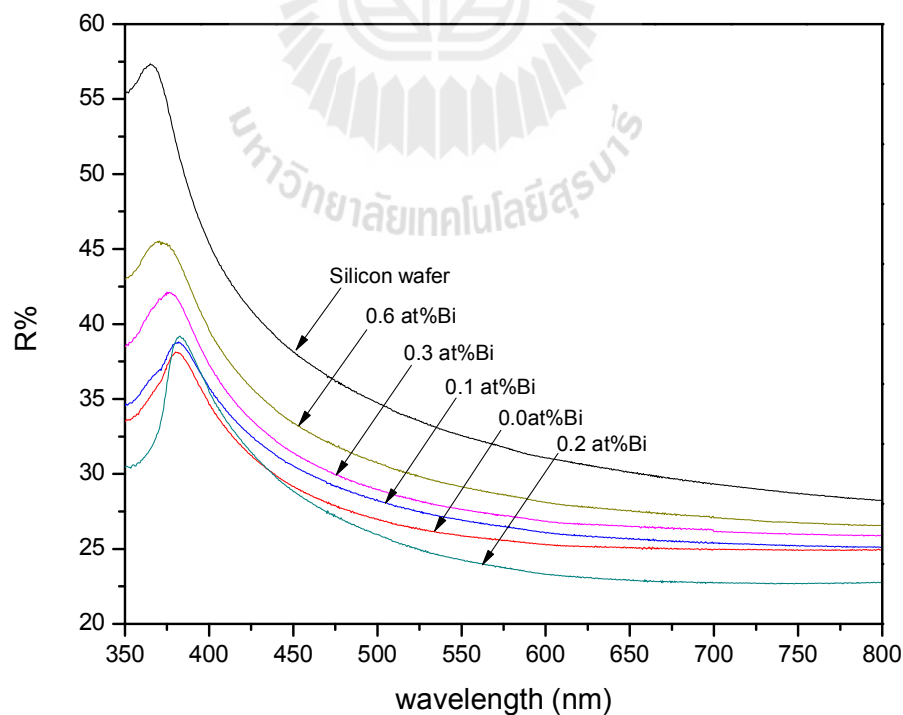
จากรูปที่ 4.9 ภาพถ่ายจุลโครงสร้างของพื้นผิวฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์บนแผ่นฐานซิลิคอนจำนวน 1 ชั้น ที่เติมสารเจือปนตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์ในเงื่อนไขที่เติมสารลดแรงดึงผิวปริมาณ 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ฟิล์มบางผ่านการอบความร้อน (Annealing) ภายใต้อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสนาน 2 ชั่วโมง จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด พบว่ามีกลุ่มของอนุภาคนาโนขนาดเล็กรวมตัวกันเป็นหย่อม ๆ เมื่อมีปริมาณสารเจือปนเพิ่มขึ้น ตั้งแต่ 0.1-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์ขนาดของอนุภาคผลึกทรงกลมขนาดเล็ก ขนาดเฉลี่ยตั้งแต่ 29-32 นาโนเมตรอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กนี้ ได้กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอขึ้นแต่เมื่อปราศจากสารเจือปนแล้วอนุภาคนาโนขนาดเล็กรวมตัวกันคล้ายปะการังหนาแน่นกว่า และได้ขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 24.74 นาโนเมตรซึ่งเล็กลงอย่างเด่นชัดดังนั้นสรุปได้ว่าปริมาณสารเจือปนเหมาะสมนั้นระหว่าง 0.2-0.3 อะตอม เปอร์เซ็นต์มีผลต่อการกระจายตัวของอนุภาคผลึกทรงกลม ขนาดเล็กได้ดี และทำให้ขนาดของผลึกเปลี่ยนไปด้วย ผลดังกล่าวจะได้เพื่อนำไปพิจารณากับคุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดของผิวฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์
 (ก) ปราศจากสารเจือปนบิสมัท (ข) 0.1 (ค) 0.2 (ง) 0.3 (จ) 0.6 อะตอม เปอร์เซนต์

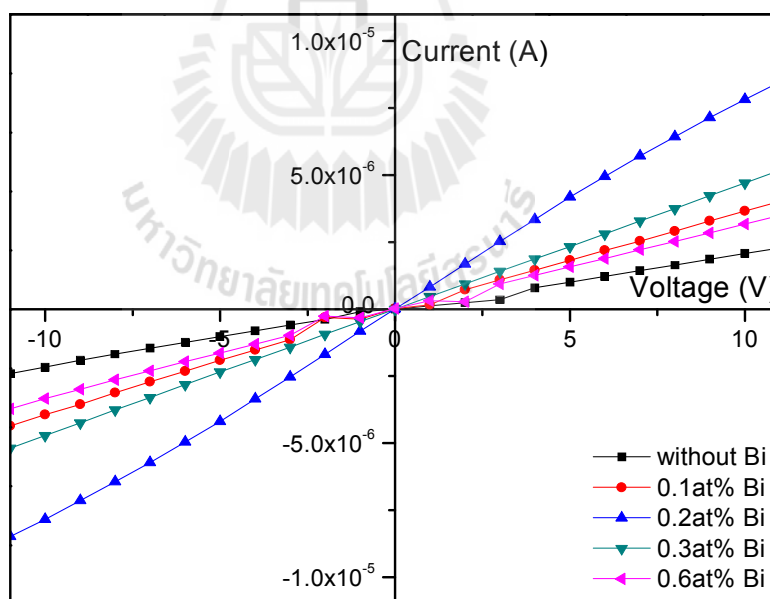
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวัดคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย
 บิสมัทกับการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ซึ่งฟิล์มเคลือบบนแผ่นฐานซิลิคอนระนาบ 100 ความ

หนา 380 ไมโครเมตร จำนวน 1 ชั้นเพื่อให้เหมาะสมสำหรับเป็นป้องกันการสะท้อนแสงความหนาฟิล์มบางมีค่าประมาณ 60-90 นาโนเมตร รูปที่ 4.10 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในเงื่อนไขที่ใช้สารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์โดยเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์และฟิล์มผ่านการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จากผลพบว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์มีสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับต่ำกว่า 45 เปอร์เซ็นต์ตั้งแต่ความยาวคลื่น 350 ถึง 800 นาโนเมตรเมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นฐานซิลิคอนแบบขัดมันที่นั่นให้ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับอยู่ที่ 57 เปอร์เซ็นต์ โดยฟิล์มบางที่เติมสารเจือบิสมัท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์แสดงค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับต่ำที่สุด ประกอบด้วย 2 ช่วงความยาวคลื่น ได้แก่ ช่วงความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงินตั้งแต่ 350-400 นาโนเมตรค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเท่ากับ 38 เปอร์เซ็นต์และช่วงความยาวคลื่นแสงที่สายตามองเห็นได้ตั้งแต่ 400-700 นาโนเมตรได้ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเท่ากับ 25 เปอร์เซ็นต์แสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับต่ำสุดสอดคล้องกับภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด พบว่าผิวฟิล์มมีความพรุน ความขรุขระ การกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และขนาดผลึกเหมาะสม สำหรับทำให้แสงที่ตกกระทบฟิล์มสามารถกับดักแสงเพิ่มขึ้นส่งผลให้ชั้นฟิล์มดูดกลืนแสงได้มากขึ้นเช่นกัน

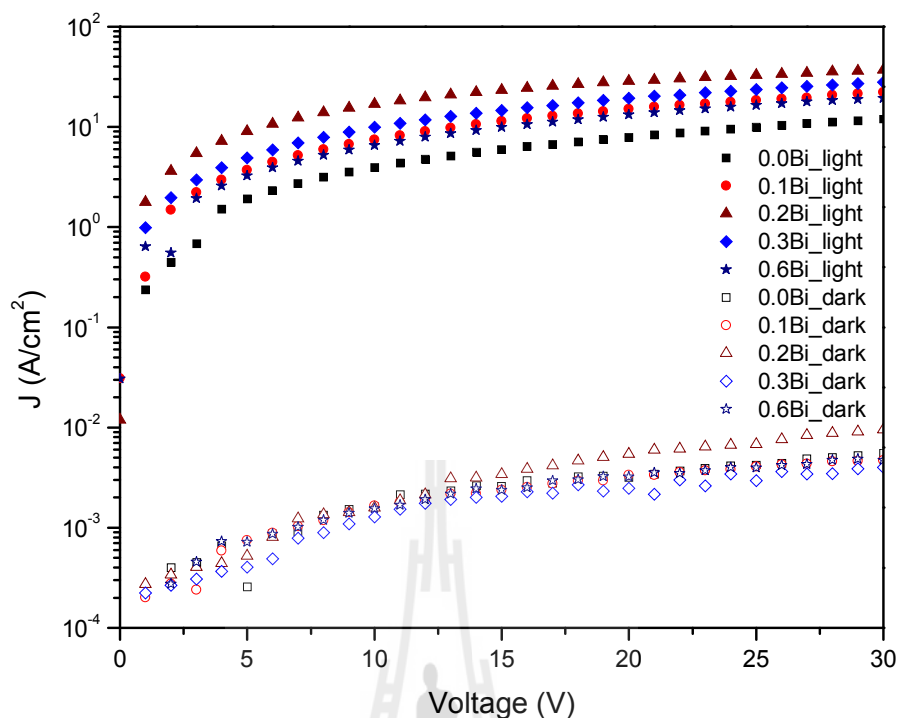


รูปที่ 4.10 สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่เปลี่ยนแปลงปริมาณการเติมสารเจือบิสมัท

จากรูป 4.11 แสดงผลการวัดค่ากระแสไฟฟ้าของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่ปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์กับการเติม CTAB 0.3 น้ำหนักเปอร์เซ็นต์บนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์จำนวน 1 ชั้น ที่ผ่านการอบความร้อน 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงการวัดใช้เทคนิค 2-โพรบภายใต้ความเข้มแสง $1.77\text{mW}/\text{cm}^2$ ที่จ่ายแรงดันไฟฟ้าตั้งแต่ -10 ถึง 10 โวลต์ พบว่าแสดงกราฟ I-V มีลักษณะความชันเป็นเส้นตรงซึ่งแสดงพฤติกรรมแบบรอยสัมผัสโอห์มมิก (Ohmic contact) ทำให้รอยสัมผัสขั้วไฟฟ้ากับฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์มีค่าความต้านทานต่ำ นอกจากนี้กราฟ I-V นี้สามารถนำไปสร้างกราฟ Semi-log ในรูปแบบของกราฟ J-V เพื่อต้องการเปรียบเทียบในหน่วยพื้นที่เซลล์และพิจารณาความแตกต่างของความหนาแน่นกระแสได้ แสดงดังรูปที่ 4.12 จากกราฟพบว่า การตอบสนองต่อแสงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ระหว่างภายใต้มีแสงและที่มืดมีกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นได้ถึง 10^4 เท่า ดังนั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ที่เติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนักเปอร์เซ็นต์แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท นั้นเหมาะสมสำหรับผลิตเป็นชั้นรับแสงและป้องกันการสะท้อนแสง ด้านบนของเซลล์แสงอาทิตย์ได้



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ค่ากระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือบิสมัทตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์



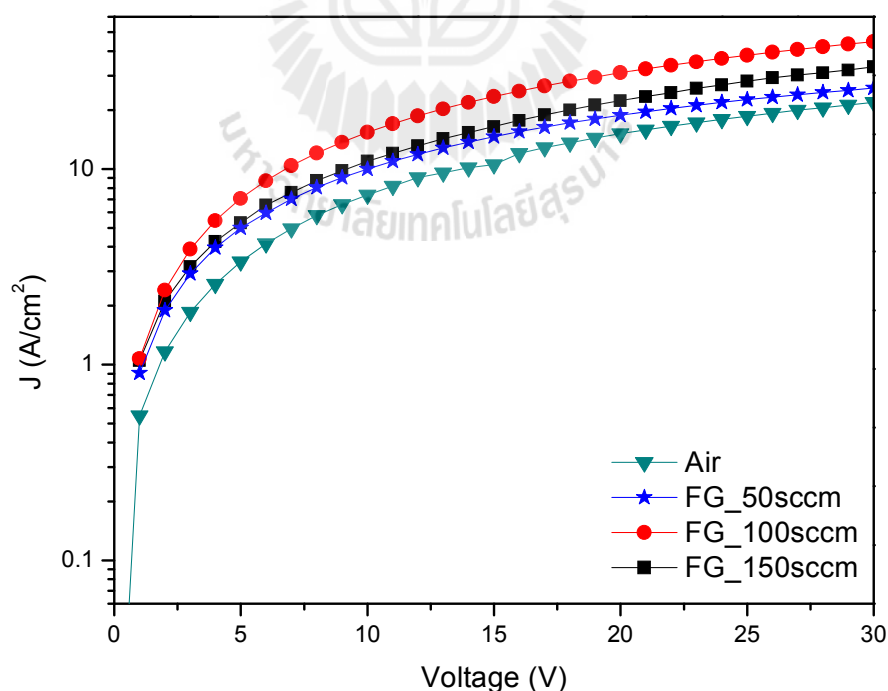
รูปที่ 4.12 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสที่เปลี่ยนแปลงสารเจือบิสมีท ภายใต้สภาวะมืดและแสงตกกระทบ

4.4 วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซส่งผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท

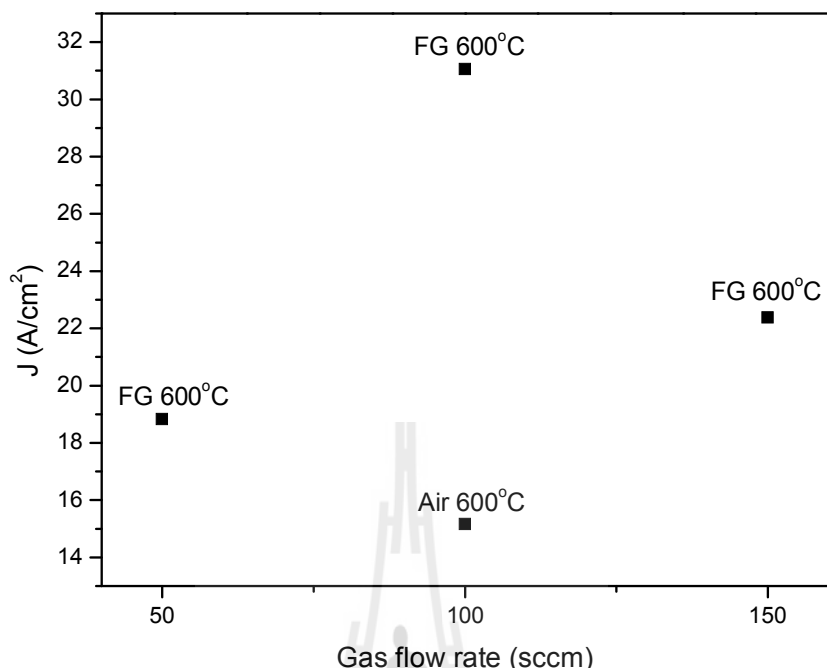
การศึกษาที่ผ่านมาพบว่าฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทผ่านการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศปกติ นั้นให้คุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสงและทางไฟฟ้าที่คือนั้นได้ใช้เงื่อนไขการเติมสารเจือบิสมีท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์และสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์อย่างไรก็ตามการปรับปรุงให้ฟิล์มบางด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซยังเป็นสิ่งที่จำเป็นต้องพัฒนา ทำให้งานวิจัยนี้ยังได้ทำการศึกษาฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทที่ผ่านการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซซึ่งมีส่วนผสมของก๊าซไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์และก๊าซไนโตรเจน 95 เปอร์เซ็นต์เข้ามาปรับปรุงเพื่อลดจุดบกพร่องของโครงสร้างผลึกซิลิคอนที่เกิดจากพันธะแขวนขาด (Dangling bond) เป็นพันธะที่ไม่สมบูรณ์ของโครงผลึก ปัจจัยที่สำคัญสำหรับวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ เช่น อุณหภูมิการอบความร้อน ความร้อน ระยะเวลา และอัตราการไหลของก๊าซ ซึ่งจะกล่าวดังต่อไปนี้

4.4.1 ผลกระทบอัตราการไหลของก๊าซ

เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงค่าอัตราการไหลของวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซในกระบวนการอบความร้อนฟิล์มแล้วได้ทำการวัดค่าความสัมพันธ์ I-V จากรูปที่ 4.13 (ก) แสดงผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท์ความเข้มข้น 0.2 อะตอมเปอร์เซ็นต์กับการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ภายใต้การอบความร้อนในบรรยากาศไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อัตราการไหลของก๊าซปริมาณต่างๆ ภายในเตาเผาอุณหภูมิสูง เมื่อทำการวัดค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจากการใช้เทคนิค 2-โพรบด้วยเครื่องมือวัด Electrometer รุ่น Keithley 2400 แล้วพบว่าที่อัตราการไหลของก๊าซ 50 sccm (Standard cubic centimeter per minute) ฟิล์มที่ได้ขึ้นให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (J) ประมาณ 18.80 A/cm^2 ที่ระดับแรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 20 โวลต์แต่เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของก๊าซเป็น 100 sccm ได้ $J = 31.05 \text{ A/cm}^2$ อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอัตราการไหลเป็น 150 sccm แล้วค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ามีค่าลดลง $J = 22.37 \text{ A/cm}^2$ และเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มในบรรยากาศปกติ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเท่ากัน พบว่า ค่า $J = 15.16 \text{ A/cm}^2$ ต่ำกว่าวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซแสดงดังรูปที่ 4.13 (ข) สรุปได้ว่าปริมาณการไหลของก๊าซไฮโดรเจนที่เหมาะสมอยู่ที่ 100 sccm ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดสำหรับในงานวิจัยนี้



รูปที่ 4.13 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของก๊าซและเปรียบเทียบกับบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



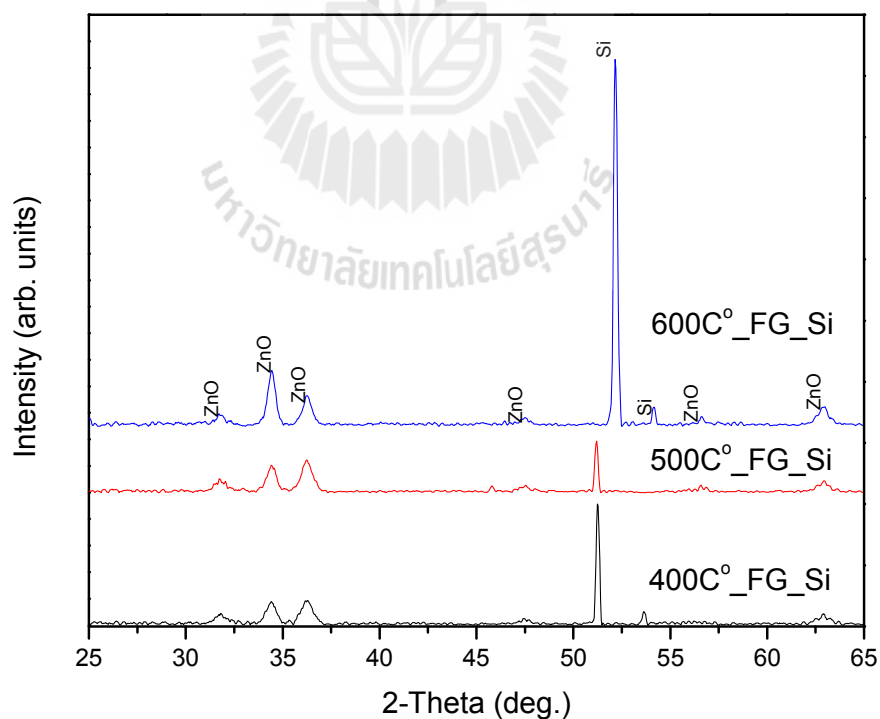
รูปที่ 4.13(ข) เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนที่ระดับแรงดัน 20 โวลต์

4.4.2 ผลกระทบของอุณหภูมิการอบความร้อน

ฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทได้ผ่านกระบวนการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซเพื่อลดจุดบกพร่องที่ผิวสัมผัส และในโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาหาเงื่อนไขระดับอุณหภูมิที่เหมาะสม ซึ่งโดยทั่วไปวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนักการอบความร้อนอยู่ระหว่าง 400-600 องศาเซลเซียส (Young-Hee Kim, 2003) ใช้อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และ 600 องศาเซลเซียส ที่ส่งผลต่อความแตกต่างค่าช่วงชีวิตพาหะ (Carrier lifetime) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาอุณหภูมิการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกคุณลักษณะทางแสง และทางไฟฟ้าของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในการทดลองนี้ได้ศึกษาอุณหภูมิไม่เกิน 600 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่อุณหภูมิที่สูงเกินนั้นจะก่อให้เกิดผลึกของสารประกอบ Bi_2O_3 (Rattanachan, 2013)

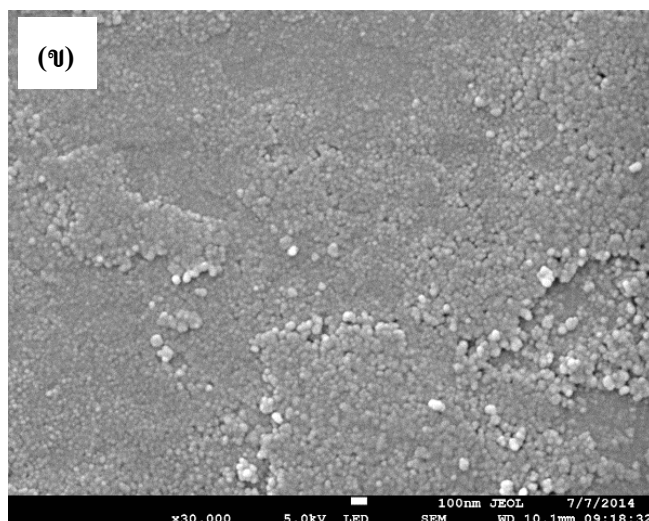
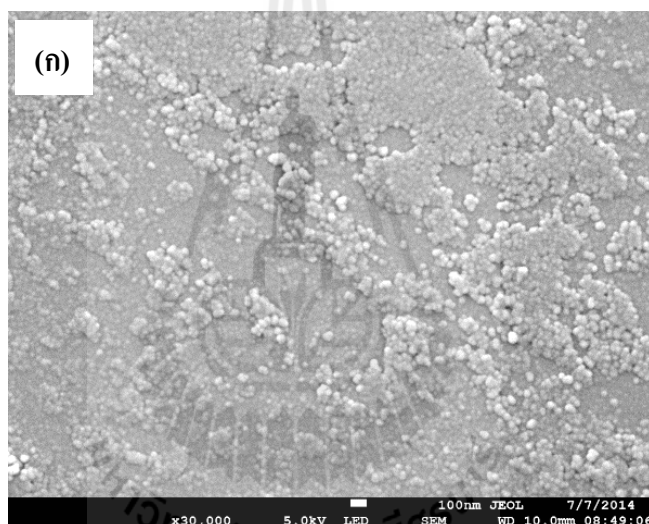
รูปที่ 4.14 แสดงรูปแบบของสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ในเงื่อนไขที่เดิมสารลดแรงดึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์โดยฟิล์มเคลือบบนแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์จำนวน 1 ชั้น ภายใต้

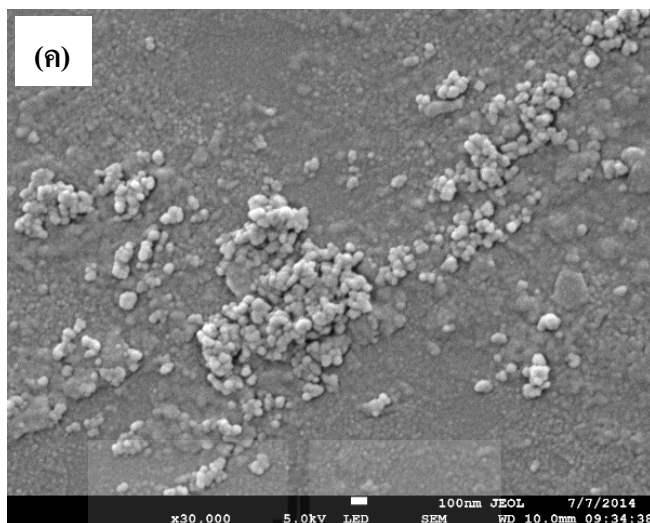
การบรรยากาศก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียสตามลำดับ เวลาที่ใช้ในการอบความร้อนความร้อน 2 ชั่วโมง ที่อัตราการไหลของก๊าซที่เหมาะสมจากหัวข้อ 4.4.1 มีค่าเท่ากับ 100 sccm พบว่าที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส มีความเข้มของสัญญาณในระนาบ (002) ยอดสัญญาณของความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงความเข้มของสัญญาณระนาบ (002) เด่นชัดขึ้น มีการจัดเรียงตัวตามแนวแกนซีมากขึ้น ดังนั้นที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสก่อให้เกิดโครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ชัดเจนและสมบูรณ์แบบมากที่สุด เนื่องจากวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซเกิดการแทรกตัวของอะตอมไฮโดรเจนที่เข้าไปเกาะเกี่ยวกับ โครงสร้างพันธะที่ไม่สมบูรณ์หรือเรียกว่าพันธะแขวนขาดของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ทำให้โครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์มีความสมบูรณ์มากขึ้นสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Van de Walle, 2000) ที่ใช้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซเข้ามาช่วยปรับปรุงโครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ให้อะตอมไฮโดรเจนจับตัวกับ โมเลกุลเพื่อลดพันธะแขวนขาด เนื่องจากอะตอมไฮโดรเจน สามารถเคลื่อนที่ได้เร็ว เพราะน้ำหนักอะตอมเบา นอกจากนี้การใช้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซไม่ทำให้โครงสร้างทางเคมีของซิงค์ออกไซด์เปลี่ยนแปลงสอดคล้องจากผลการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.14 ความเข้มสัญญาณจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อสภาวะอุณหภูมิแตกต่างกัน ภายใต้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ (FG) ด้วยอัตราการไหล 100 sccm

จากรูปที่ 4.15 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดอัตราขยาย 30000 เท่า ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ที่เติม CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ภายใต้เงื่อนไขการอบความร้อนวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซที่เปลี่ยนแปลง อุณหภูมิตั้งแต่ 400-600 องศาเซลเซียสพบว่าอุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียสพื้นผิวไม่เกิดเม็ดผลึก ขึ้น ทำให้เกิดโครงสร้างผลึกไม่สมบูรณ์ แสดงดังรูปที่ 4.15 (ก) และ 4.15 (ข) แต่สำหรับการอบ ความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสพบว่าพื้นผิวเกิดลักษณะขนาดอนุภาคผลึกเป็นทรงกลม รวมตัวกันอย่างเด่นชัด มีความพรุนของผิวเกิดขึ้นดังรูปที่ 4.15 (ค) ซึ่งสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบน ของรังสีเอกซ์รูปที่ 4.14 ที่แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เด่นชัด ในระนาบ (002) ในสภาวะการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

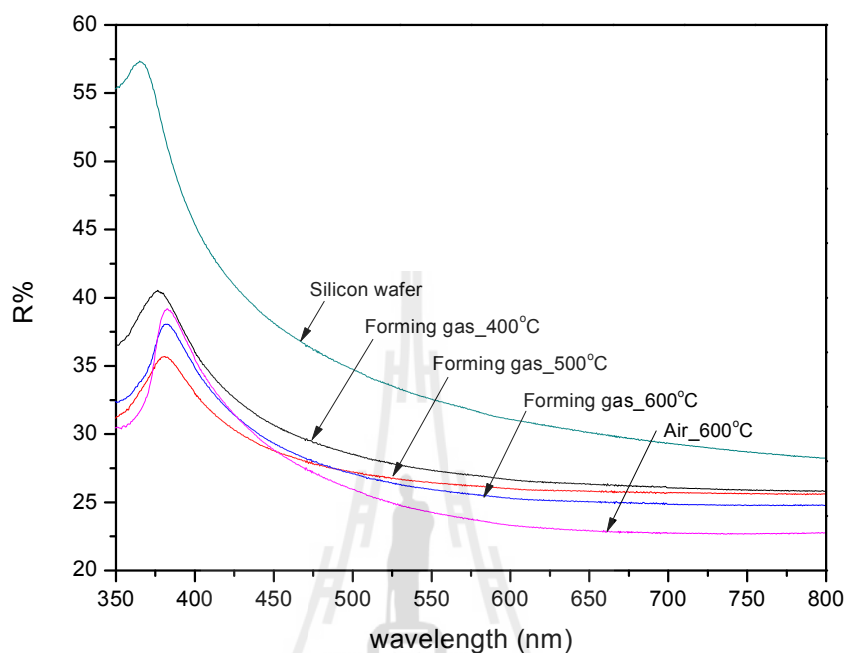




รูปที่ 4.15 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด ภายใต้การอบความร้อนด้วยวิธีฟอรัมมิ่งก้ำซที่เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (ก) 400 (ข) 500 และ (ค) 600 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.16 แสดงค่าการสะท้อนแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงตั้งแต่ 350 ถึง 800 นาโนเมตรของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ในเงื่อนไขที่เติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ฟิล์มบางเคลือบบนแผ่นฐานซิลิคอนจำนวน 1 ชั้น และผ่านกระบวนการอบความร้อนด้วยวิธีฟอรัมมิ่งก้ำซที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง พิจารณาช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็น ตั้งแต่ 400-700 นาโนเมตร จากผลพบว่าชิ้นงานที่อบความร้อนอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ให้ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับมากที่สุดเฉลี่ย 28.32 เปอร์เซ็นต์ ส่วนชิ้นงานที่อบความร้อนอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเฉลี่ย 27.17 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับต่ำสุดเฉลี่ย 26.98 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นที่ 600 องศาเซลเซียส ในการอบความร้อนชิ้นงานภายใต้วิธีฟอรัมมิ่งก้ำซ นั้นทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับลดลง เมื่อเทียบกับการอบความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่าจากผลดังกล่าวนี้สอดคล้องกับผลภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดที่ฟิล์มมีเม็ดอนุภาคทรงกลมเล็ก ๆ ขนาดสม่ำเสมอ และบางบริเวณนั้นมีการเกาะกลุ่มเม็ดอนุภาคที่ใหญ่กว่ารวมเป็นกลุ่มก้อนอย่างกระจัดกระจาย เมื่อเปรียบเทียบเงื่อนไข 400 และ 500 องศาเซลเซียส ดังนั้นอนุภาคทรงกลมเล็ก ๆ ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท นั้นสามารถช่วยลดการกระเจิงของแสงได้เพิ่มพื้นที่การดูดกลืนแสงให้มากขึ้น ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับมีค่า

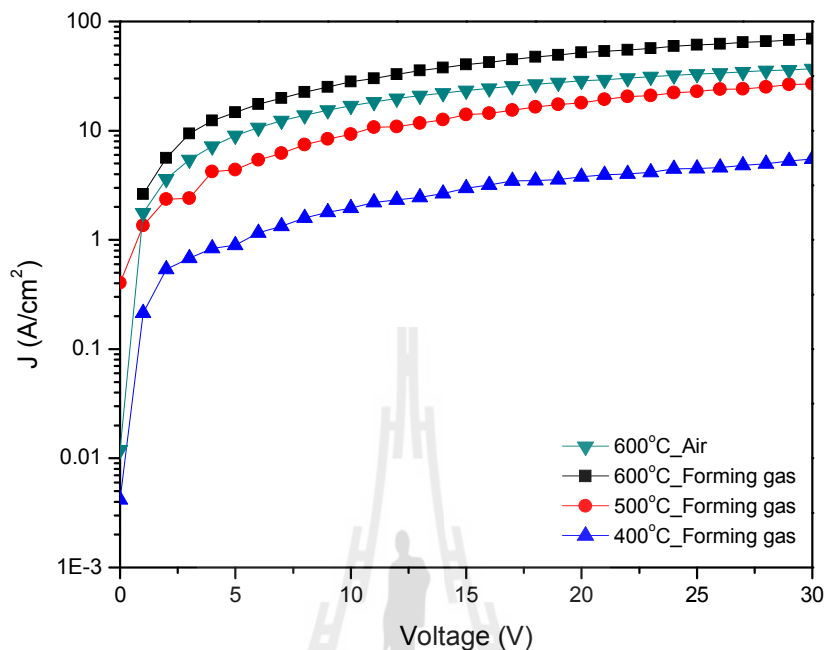
ลดลงอย่างมีนัยสำคัญและเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่อบความร้อนในบรรยากาศปกติ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสที่อุณหภูมิเท่ากันพบว่า ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเฉลี่ย 25.60 เปอร์เซ็นต์ มีค่าน้อยกว่าวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซจึงต้องพิจารณาผลของค่าช่วงชีวิตพาหะในหัวข้อถัดไป



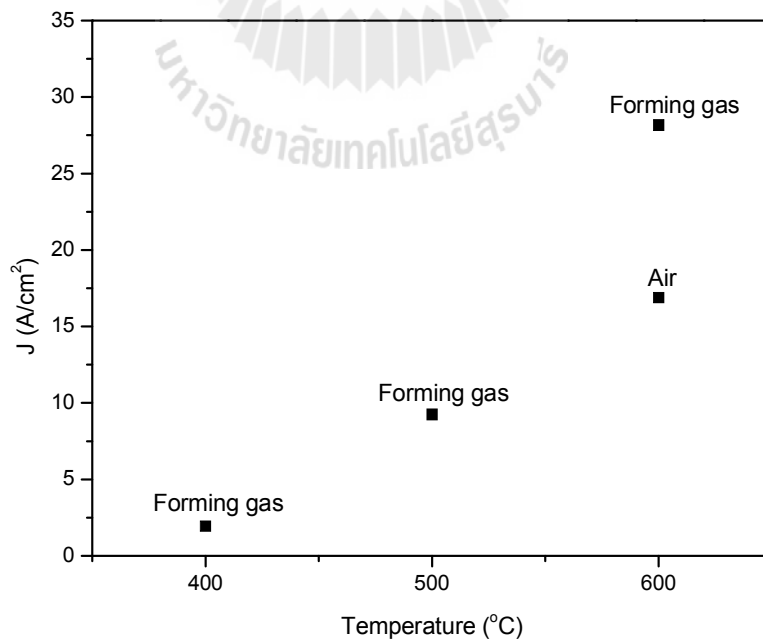
รูปที่ 4.16 สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ และเปรียบเทียบกับบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.17 (ก) แสดงความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าของฟิล์มผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทภายใต้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซที่อุณหภูมิแตกต่างกันการวัดคุณลักษณะ J-V ได้ใช้หลักการวิธี 2-โพรบจากผลความสัมพันธ์พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียสจนถึง 600 องศาเซลเซียสค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 5 A/cm^2 ถึง 31 A/cm^2 ที่ระดับแรงดัน 20V แสดงค่าความหนาแน่นกระแสกับแสดงดังรูปที่ 4.17 (ข) โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสนั้นให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุด จากผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่แสดงความเข้มของสัญญาณ (002) ที่เด่นชัด ฟิล์มอบความร้อนอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส บ่งบอกถึงโครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่สมบูรณ์กว่าเงื่อนไขอื่น อีกทั้งผลดังกล่าวยังได้สอดคล้องกับผลของภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดที่มีอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กกระจายอย่างเห็นได้ชัดเจนกว่าเงื่อนไขอื่น ๆ ดังนั้นจากผลดังกล่าวจึงสามารถยืนยันได้ว่าวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซที่เงื่อนไขอุณหภูมิ และค่าอัตราการไหลของก๊าซที่เหมาะสมนั้นสามารถ

ช่วยปรับปรุงคุณภาพทางไฟฟ้า และทางแสงได้ ทำให้มีความเป็นไปได้อาจสูงที่จะนำฟิล์มบางผลึกพบว่าผิวมีความพรุน สามารถกับดักแสงได้เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงขึ้น

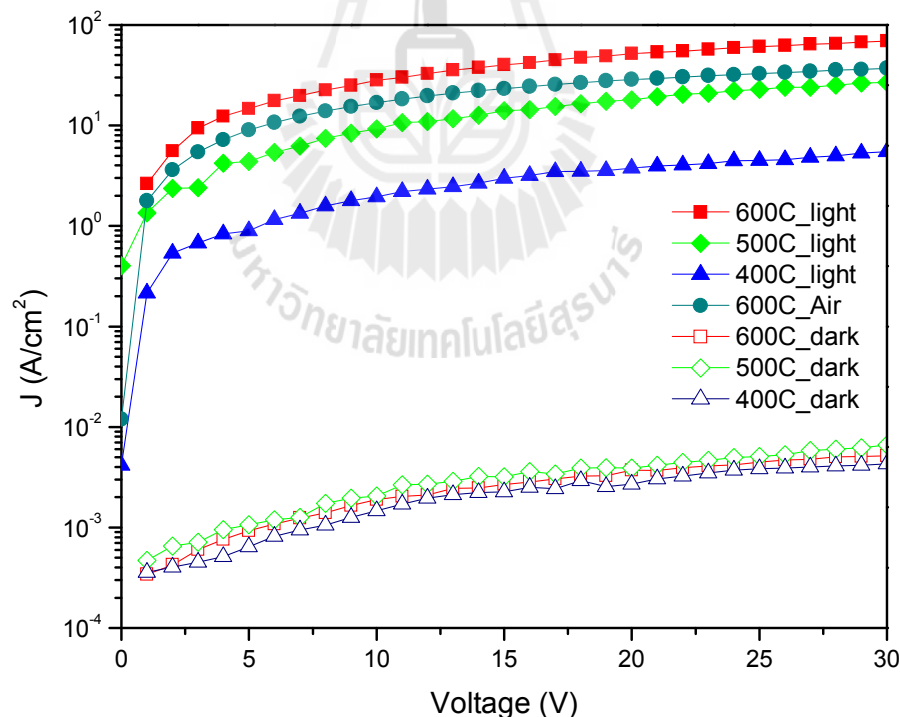


รูปที่ 4.17(ก) ความหนาแน่นกระแสเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อนด้วยวิธีฟอรัมมิ่งก๊าซและเปรียบเทียบบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.17(ข) ความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อนที่แรงดัน 20 โวลต์

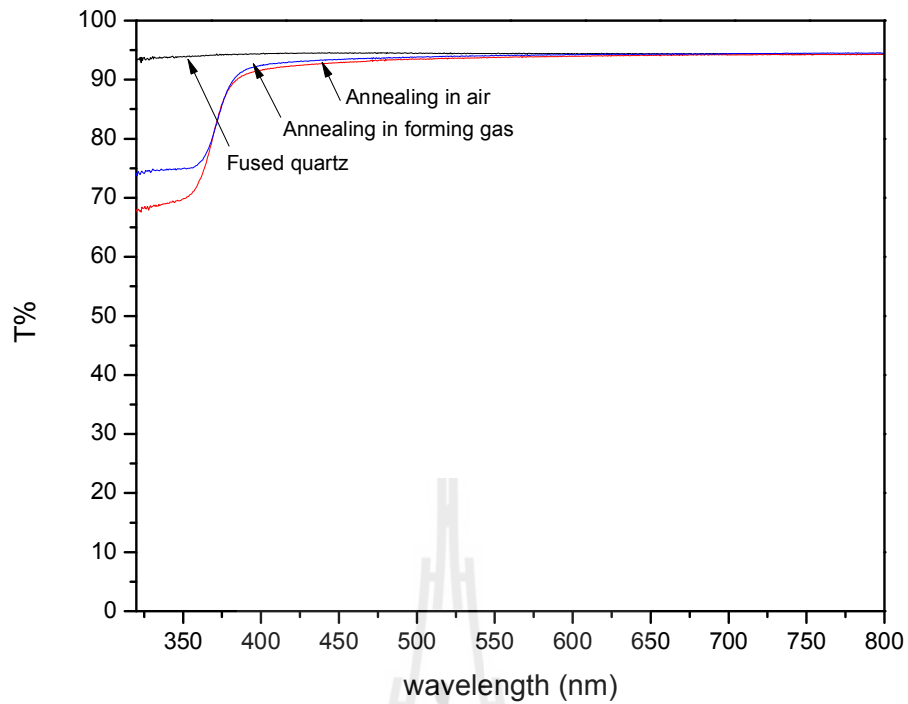
รูปที่ 4.18 แสดงการเปรียบเทียบค่าคุณลักษณะ J-V ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ภายใต้การวัดที่มีด และสว่าง ที่มีเงื่อนไขการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซที่อัตราการไหลของก๊าซ 100 sccm ที่อุณหภูมิต่างกัน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ที่ผลิตได้เคลือบบนกระจกฟิวส์ควอตซ์ 1 ชิ้น ในเงื่อนไขเดิมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์จากผล J-V พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสในการวัดสภาวะมืดใกล้เคียงกันแต่เมื่อมีแสงตกกระทบฟิล์ม ทำให้เกิดกระแสโฟโตที่เพิ่มขึ้นเห็นได้อย่างชัดเจนซึ่งพิจารณาที่แรงดัน 20V ฟิล์มที่ผ่านการอบความร้อนอุณหภูมิต่างกัน 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส นั้นให้ค่าความหนาแน่นกระแสโฟโตประมาณ 3 17 และ 51 A/cm² ตามลำดับ สรุปได้ว่าแนวโน้มของความหนาแน่นกระแสโฟโตเพิ่มขึ้นแปรผันกับอุณหภูมิการอบความร้อนที่เพิ่มขึ้นด้วยลักษณะการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นกระแส มีลักษณะเดียวกันกับงานวิจัยของ (Qiu, 2014) ที่แสดงพารามิเตอร์อุณหภูมิส่งผลต่อกระแสโฟโตได้เช่นกัน



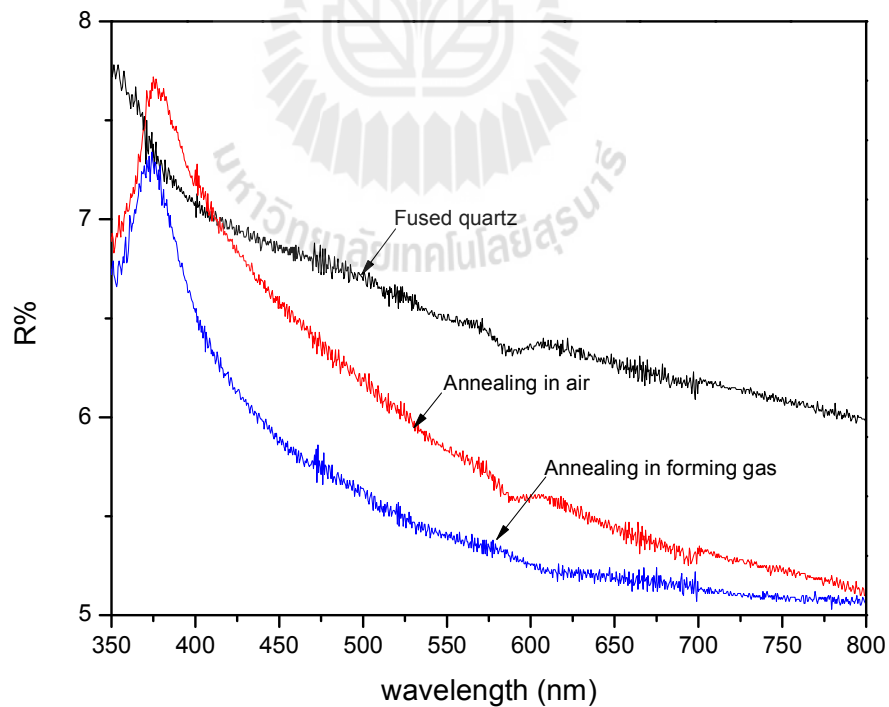
รูปที่ 4.18 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อน ภายใต้สภาวะมืดและแสงตกกระทบ

จากการศึกษาที่ผ่านมาได้พบว่าการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซภายใต้สภาวะการเปลี่ยนแปลงอัตราการไหล อุณหภูมิการอบความร้อน และระยะเวลาการอบความร้อน ซึ่งมีผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ให้กระแสไฟโตเพิ่มขึ้น เนื่องจากอะตอมไฮโดรเจนจากวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซสามารถไปเกาะเกี่ยวพันธะแขนขาที่เกิดจากจุดบกพร่องของโครงสร้างฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทขึ้น ได้ดังนั้นต่อไปจะศึกษาการเปรียบเทียบผลของการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศปกติ และวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซโดยบรรยากาศไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ ที่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสงและทางไฟฟ้า

จากรูปที่ 4.19 แสดงค่าการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ที่เติมสารลดแรงดึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์บนแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์จำนวน 1 ชั้น ภายใต้การอบความร้อน อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบระหว่างฟิล์มที่อบความร้อนในบรรยากาศปกติ และบรรยากาศฟอร์มมิ่งก๊าซที่อัตราการไหลของก๊าซ 100 sccm จากผลพบว่าความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงิน ตั้งแต่ 350-400 นาโนเมตรมีการทะลุผ่านของแสงทุกเงื่อนไขมากกว่า 65 เปอร์เซ็นต์ซึ่งเป็นย่านความยาวคลื่นที่ให้พลังงานแสงสูง ยิ่งกว่านั้นความยาวคลื่นแสงในช่วงที่ตามนุษย์มองเห็นตั้งแต่ 400-700 นาโนเมตร สำหรับตัวอย่างทั้งหมดแสดงค่าการทะลุผ่านของแสงมากกว่า 94 เปอร์เซ็นต์ซึ่งเป็นค่าการทะลุผ่านของแสงที่สูง พลังงานโฟตอนผ่านฟิล์มบางได้ดีมาก โดยเฉพาะการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศก๊าซไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์นั้นทำให้ค่าการทะลุผ่านของแสง 75 เปอร์เซ็นต์ในช่วงความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงินนั้นสูงกว่าเงื่อนไขการอบความร้อนในบรรยากาศปกติ ที่มี การทะลุผ่านของแสง ประมาณ 67 เปอร์เซ็นต์ดังนั้นไม่เพียงแต่การปรับปรุงกระแสไฟโตที่ได้จากฟิล์มที่เงื่อนไขการอบความร้อนในบรรยากาศวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซเท่านั้นแต่ยังส่งผลต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มด้วยที่มีค่าการทะลุผ่านของแสง สูงขึ้น อีกทั้งค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับซึ่งแสดงดังรูปกราฟที่ 4.20 นั้นมีค่าต่ำกว่า 8 เปอร์เซ็นต์ทุกช่วงความยาวคลื่น โดยเฉพาะฟิล์มในเงื่อนไขการอบความร้อนวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซนั้นให้ค่า การสะท้อนกลับของแสงต่ำสุด จากผลการวัดดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่เผาภายใต้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ มีปัจจัยที่เหมาะสมสำหรับเป็นป้องกันการสะท้อนแสง ให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ได้

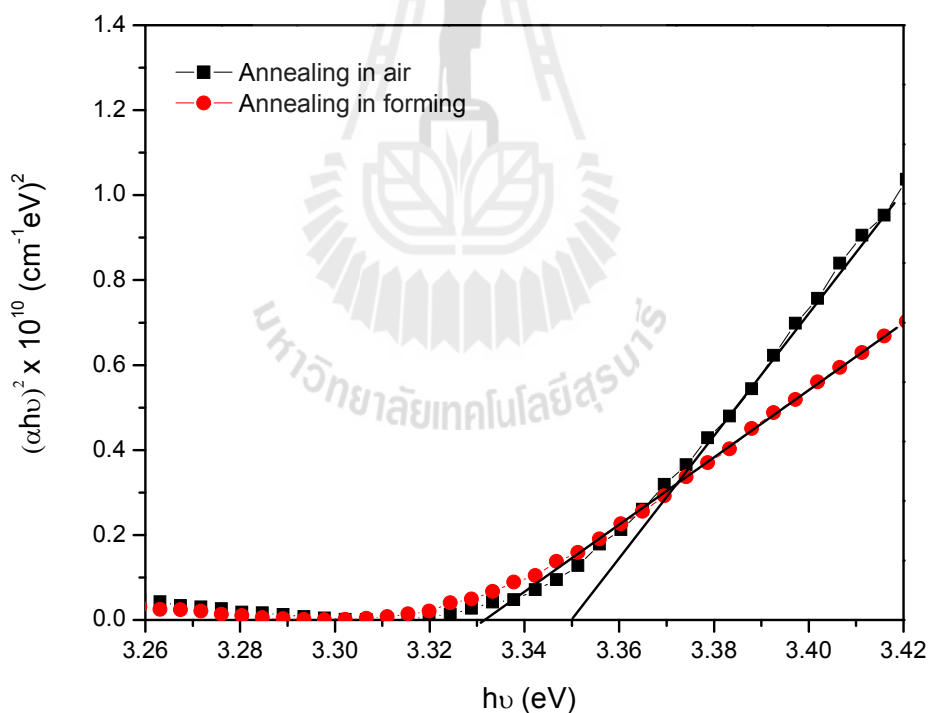


รูปที่ 4.19 เปรียบเทียบการทะลุผ่านของแสงภายใต้บรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทบนแผ่นฐานฟิวซ์ควอตซ์



รูปที่ 4.20 เปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับภายใต้บรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทบนแผ่นฐานฟิวซ์ควอตซ์

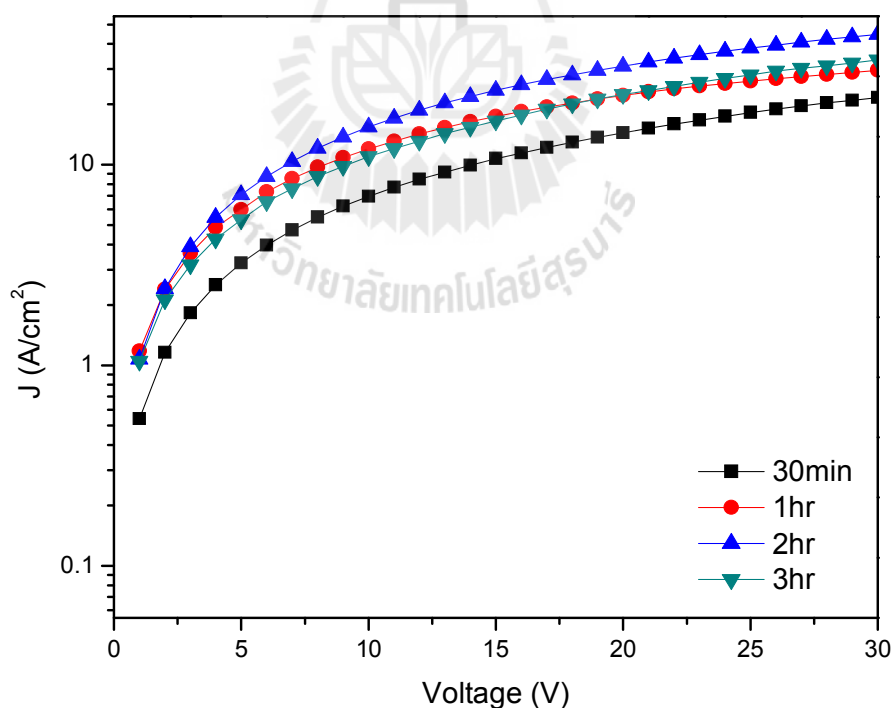
จากผลการวัด การทะลุผ่านของแสงและ การสะท้อนกลับของแสง นั้นสามารถประมาณหาค่าช่องว่างพลังงานทางแสง (E_g) ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด Direct band gap ด้วยความสัมพันธ์ของ Tauc's plot ในสมการ 3.4 ในบทที่ 3 เพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงาน โฟตอนของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในเงื่อนไขการอบความร้อนในบรรยากาศปกติ และวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ แสดงดังกราฟที่ 4.21 จากผลพบว่าการอบความร้อนในบรรยากาศปกติมีช่องว่างของแถบพลังงานประมาณ 3.35 อิเล็กตรอนโวลต์และที่บรรยากาศก๊าซไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์มีค่าช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.33 อิเล็กตรอนโวลต์ซึ่งค่าทั้งสองไม่มีความแตกต่างกันมากอย่างมีนัยสำคัญ ช่วงค่าดังกล่าวแสดงถึงการตอบสนองที่ดีต่อแสงสีน้ำเงิน ซึ่งเป็นช่วงพลังงานสูง อย่างไรก็ตามเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับฟิล์มในงานวิจัยที่ปราศจากการเติมสารลดแรงตึงผิว พบว่าค่า E_g มีค่าน้อยกว่ามีค่าประมาณ 3.27 อิเล็กตรอนโวลต์ (Phanuwat, 2012)



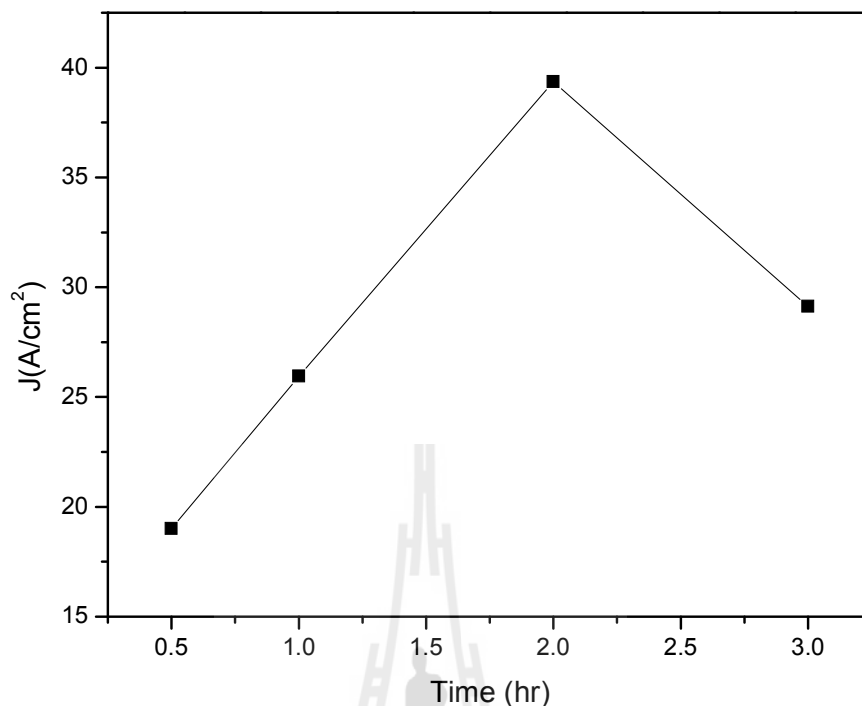
รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงาน โฟตอน เปรียบเทียบระหว่างการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ

4.4.3 ผลกระทบจากเวลาที่ใช้ในการอบความร้อน

รูปที่ 4.22 (ก) แสดงผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย비스มัทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์เงื่อนไขที่เดิมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์อบความร้อนภายใต้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซที่อัตราการไหลของก๊าซ 100 sccm ด้วยอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่เปลี่ยนแปลงเวลาการอบความร้อนตั้งแต่ 30 นาที ถึง 3 ชั่วโมง จากผลการวัด J-V พบว่าเวลาเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 30 นาที 1 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 17 26 และ 40 A/cm^2 ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มเวลานาน 3 ชั่วโมง ค่าความหนาแน่นของกระแสเริ่มลดลงเป็น 29 A/cm^2 ดังรูปที่ 4.22 (ข) เพราะความร้อนการอบความร้อนนานเกินไปอาจเป็นสาเหตุให้อะตอมเกิดการเกาะเกี่ยวพันธะขนาดไม่สมบูรณ์ จนเกิดจุดบกพร่องและความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก ซิงค์ออกไซด์ ขึ้นดังนั้น ระยะเวลาที่มีความสำคัญต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัย (Phanuwat, 2012) ที่ใช้เวลา 2 ชั่วโมง เกิดความเป็นผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย비스มัทที่สมบูรณ์และแสดงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่สูง



รูปที่ 4.22 (ก) เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงระยะเวลาการอบความร้อน ภายใต้สภาวะมีดและแสงตกกระทบ



รูปที่ 4.22(ข) ความหนาแน่นกระแสเมื่อเปลี่ยนแปลงระยะเวลาการอบความร้อนที่แรงดัน 20 โวลต์

4.5 สรุป

เงื่อนไขต่าง ๆ ที่เหมาะสมของการเตรียมฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท อาทิเช่น ความเข้มข้นของเจือบิสมัทเท่ากับ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว CTAB ชนิดประจุบวกในสารละลายตั้งต้นเท่ากับ 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ต่างก็มีผลต่อคุณภาพที่ดีขึ้นของผิวฟิล์มทั้งสิ้น รวมถึงการเพิ่มขึ้นของกระแสโฟโตได้ 10^4 เท่า และการลดลงของสัมประสิทธิ์การสะท้อนกลับของแสงต่ำกว่าเปอร์เซ็นต์อีกทั้งเงื่อนไขการอบความร้อนฟิล์มในบรรยากาศที่ต่างกันนั้นก็ส่งผลต่อคุณสมบัติต่าง ๆ ด้วยเช่นกัน จากผลการทดสอบพบว่าในบรรยากาศการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิงก๊าซที่อุณหภูมิเหมาะสมที่ 600 องศาเซลเซียสนั้นส่งผลให้ฟิล์มมีจุดบกพร่องลดลงจากผลของกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญทั้งในสถานะที่มีดและมีแสงตกกระทบ อีกทั้งลักษณะการก่อตัวของอนุภาคผลึกทรงกลมเล็ก ๆ ที่เพิ่มขึ้นมีขนาดประมาณ 29-32 นาโนเมตรที่กระจายทั่วฟิล์มในเงื่อนไขของวิธีฟอร์มมิงก๊าซนี้ส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนกลับของแสงที่ลดลงได้อย่างชัดเจนเนื่องจากความพรุน ขรุขระดังกล่าวนี้ทำให้ได้กับดักแสงได้ดีขึ้น ดังนั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล จึงจัดได้ว่าเป็นฟิล์มชนิดหนึ่งที่มีเหมาะสมต่อการประยุกต์เป็นป้องกันการสะท้อนแสงให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ได้

บทที่ 5

ชั้นป้องกันการสะท้อนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยฟิล์มบาง ผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

5.1 บทนำ

จากผลการปรับปรุงฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ($ZnO:Bi$) เพื่อให้ฟิล์มมีคุณภาพดี ด้วยการเติมสารลดแรงดึงผิว CTAB ชนิดประจุบวกและลดจุดบกพร่องทางโครงสร้างผลึกด้วยกระบวนการอบความร้อนในบรรยากาศไฮโดรเจนวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซนั้น ทำให้ประสบความสำเร็จในการศึกษาคุณสมบัติของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทซึ่งมีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์สารกึ่งตัวนำเป็นชนิดเอ็น ที่มีพื้นผิวฟิล์มไม่เกิดรอยแตกร้าว เกิดอนุภาคผลึกทรงกลมขนาดเล็กกระจายที่ผิวฟิล์ม ทำให้ผลของค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงมีค่าต่ำ แต่ค่าการทะลุผ่านของแสงมีค่าสูงกว่า 90 เปอร์เซ็นต์และมีค่าช่องว่างพลังงานประมาณ 3.34 อิเล็กตรอน โวลต์ทำให้ฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทสามารถตอบสนองต่อแสงสีน้ำเงินได้ดี ด้านสมบัติทางไฟฟ้าผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่เตรียมจากสารตั้งต้นของสารละลายโซล-เจลนั้นให้สมบัติเป็นฉนวนไดอิเล็กทริก ซึ่งสามารถลดสถานะพลังงานที่ผิว (Surface states) ทำให้ลดผลของการเกิดการรวมตัวใหม่ที่ผิวได้

ในการศึกษาในบทนี้จะกล่าวถึงการนำคุณสมบัติเด่นของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทมาประยุกต์ใช้เป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง (Anti-reflection coating) และชั้นรับแสงช่วงความยาวคลื่นสั้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงานให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็น

5.2 เซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Heterostructure ด้วยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

งานวิจัยนี้ได้ผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบโครงสร้าง Heterostructure ที่ประกอบด้วย Ag grid/n-ZnO:Bi/n-Si/p-Si/ p^+ /Al contact แสดงโครงสร้างของเซลล์ต้นแบบในรูปที่ 5.1 โดยที่

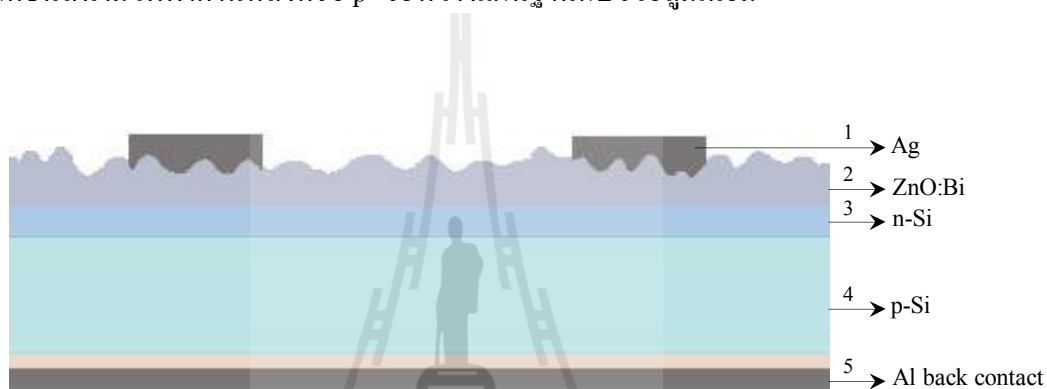
-ชั้นที่ 1 ขั้วไฟฟ้าเงิน (Ag) ทึบแสงด้านบนมีลักษณะเป็นรูปก้างปลา ซึ่งมีคุณสมบัตินำไฟฟ้าได้ดี สำหรับการใช้งานต้องเลือกความหนาและระยะห่างที่เหมาะสม

-ชั้นที่ 2 ชั้นป้องกันการสะท้อนแสงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท เพื่อลดการสะท้อนแสงกลับ อีกทั้งยังเป็นชั้นโคอีเล็กทริกเพื่อลดการรวมตัวใหม่ของพาหะที่ผิว

-ชั้นที่ 3 ชั้นของซิลิคอนที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่เจือด้วยอะตอมฟอสฟอรัส โดยผ่านกระบวนการแพร่สารเจือด้วยความร้อน (Thermal Diffusion)

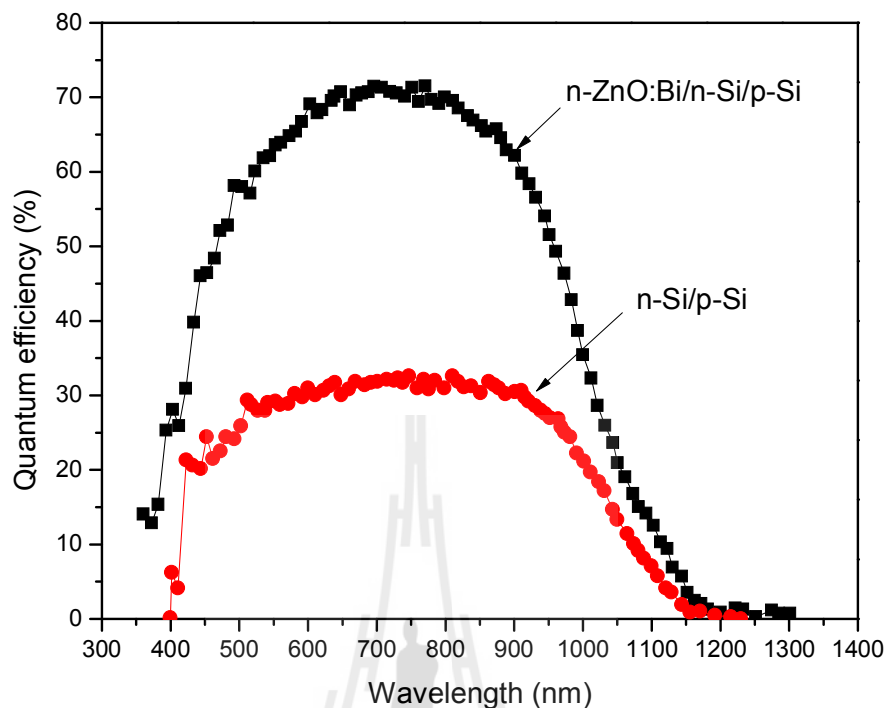
-ชั้นที่ 4 ชั้นแผ่นฐานจากซิลิคอนผลึกเดี่ยว(Crystal Silicon) ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี ระบาย (100)มีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ $7\Omega\text{cm}$

-ชั้นที่ 5 ชั้นไฟฟ้าอลูมิเนียม (Al) ทึบแสงด้านล่างเมื่อผ่านกระบวนการ Firing contact จะทำให้เกิดชั้นสนามไฟฟ้าด้านหลังหรือ p^{++} ระหว่างแผ่นฐานกับชั้นไฟฟ้าอลูมิเนียม



รูปที่ 5.1 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชั้นแบบ Heterostructure ด้วยผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

การนำชั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่มีความหนาประมาณ 60-90 นาโนเมตรเพื่อนำมาใช้ชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับที่ด้านบนของผิวเซลล์แสงอาทิตย์นั้น เนื่องจากคุณสมบัติเด่นของซิงค์ออกไซด์มีค่าดัชนีหักเหแสงประมาณ 2 เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด Direct bandgap ที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเชิงโมเมนตัมในรูปของพลังงานความร้อน อีกทั้งมีช่องว่างของพลังงานที่กว้างประมาณ 3.4อีเล็กตรอน โวลต์ที่ทำให้ประสิทธิภาพมีการดูดกลืนแสงในย่านความยาวคลื่นสั้นที่ดี ซึ่งเป็นความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงินที่ให้พลังงานแสงสูง ส่งผลต่อประสิทธิภาพเชิงควอนตัมที่สูงขึ้นในย่านความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงินของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อพี-เอ็น ที่ปราศจากชั้นฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ดังแสดงได้จากกราฟรูปที่ 5.2



รูปที่ 5.2 เปรียบเทียบประสิทธิภาพเชิงควอนตัมระหว่างรอยต่อเฮเทอโรสตรักเจอร์กับรอยต่อพี-เอ็น (อ้างอิง :ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์และคณะ., 2552)

รูปที่ 5.3 แสดงโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อพี-เอ็นบนแผ่นฐานซิลิคอนขนาด 18×18 ตารางเซนติเมตรชนิดพีที่เจือด้วยสารโบรอน หนา $100 \mu\text{m}$ ความหนา $380 \mu\text{m}$ ความต้านทานจำเพาะ $7 \Omega \cdot \text{cm}$ ที่ผลิตเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงที่แตกต่างกัน สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ Heterostructure ประกอบด้วย ชั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสเมท (ZnO:Bi) ภายใต้การอบความร้อนบรรยากาศปกติ (Air) และบรรยากาศไฮโดรเจนวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ และชั้นฟิล์มฟอสฟอรัสซิลิเกต (Phosphorus silicate, PSG) ซึ่งเป็นชั้นไดอิเล็กทริกบาง ๆ โครงสร้างมีความหนาฟิล์ม 60 nm เพื่อลดผลของการรวมตัวใหม่ของพาหะ อีกทั้งสร้างเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อพี-เอ็นที่มีขั้วไฟฟ้าอลูมิเนียมด้านหลัง (Al back contact) โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบในการศึกษานี้ได้นำมาศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้า-อิเล็กทรอนิกส์ ประกอบด้วย การวิเคราะห์ค่าความต้านทานแผ่นรอยต่อพี-เอ็น ค่าช่วงเวลาอายุพาหะ (Lifetime) ค่าความเร็วการรวมตัวใหม่ของพาหะอิเล็กตรอน-โฮล (Surface recombination velocity) และค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ซึ่งจะกล่าวดังต่อไปนี้

(ค) Sample 3 คือสร้างรอยต่อพี-เอ็น ด้วยเทคนิค SOD พร้อมทั้ง Etching ชั้น PSG ด้วย HF Dip หลังจากนั้นเคลือบผิวฟิล์มชั้นซิงค์ออกไซด์ ด้วยเทคนิคการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงจำนวน 1 ชั้นหนา 60 นาโนเมตรผ่านการอบความร้อน อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน

(ง) Sample 4 คือการสร้างรอยต่อพี-เอ็น ด้วยเทคนิค SOD มีชั้น PSG หนา 60 นาโนเมตร หลังจากนั้นสร้างลวดลายขั้วไฟฟ้าอลูมิเนียมด้านหลังด้วยเทคนิคการพิมพ์สกรีน (Screen printing) ดังรูป 5.12 ที่อุณหภูมิ 577 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ด้วยทำให้ร้อนขึ้น 20 องศาเซลเซียส/นาาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์

(จ) Sample 5 คือสร้างรอยต่อพี-เอ็น ด้วยเทคนิค SOD หลังจากนั้นเคลือบผิวฟิล์มชั้นซิงค์ออกไซด์หนา 60 นาโนเมตรผ่านการอบความร้อนอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติ (Air) พร้อมทั้งสร้างลวดลายขั้วไฟฟ้าอลูมิเนียมด้านหลังและ Firing อลูมิเนียม

(ฉ) Sample 6 คือสร้างรอยต่อพี-เอ็น ด้วยเทคนิค SOD หลังจากนั้นเคลือบผิวฟิล์มชั้นซิงค์ออกไซด์หนา 60 นาโนเมตรผ่านการอบความร้อน อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ บรรยากาศไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ พร้อมทั้งสร้างลวดลายขั้วไฟฟ้าอลูมิเนียมด้านหลังและ Firing อลูมิเนียม

5.3 กระบวนการสร้างรอยต่อพี-เอ็นด้วยเทคนิค Spin on Dopant

ในขั้นตอนแรกจำเป็นต้องสร้างรอยต่อชนิดพี-เอ็นเพื่อให้เกิดคุณสมบัติ Photovoltaic effect เมื่อมีแสงตกกระทบบรอยต่อพื้นของพี-เอ็น ในงานนี้ได้เลือกวิธีการสร้างรอยต่อพี-เอ็นด้วยการแพร่ซึมที่ความร้อนสูง โดยใช้สารเจือปนฟิล์มบางของแฉ่งที่เตรียมด้วยเทคนิค Spin on Dopant (SOD) (Tang, 2012) ซึ่งสอดคล้องกับการเตรียมด้วยวิธีโซล-เจลของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท โดยขั้นตอนแรกได้ทำการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจลของฟอสฟอรัสที่อุณหภูมิต่ำ และผ่านกระบวนการเคลือบผิวฟิล์มบางด้วยแรงหมุนเหวี่ยงจากเครื่องสปินลงบนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพี หลังจากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างแพร่ซึมสารเจือปนฟอสฟอรัสด้วยความร้อน (Thermal diffusion) ด้วยอุณหภูมิและเวลาที่ออกแบบไว้ตามความเหมาะสมสำหรับการแพร่ซึมของฟอสฟอรัสลงไปในซิลิคอนชนิดพีจะได้แผ่นฐานซิลิคอนที่มีโครงสร้างรอยต่อพี-เอ็นตามความลึกของชั้นเอ็นและค่าความต้านทานแผ่นตามต้องการได้

5.3.1 การเตรียมสารละลายตั้งต้นเพื่อเป็นฟิล์ม PSG จากแหล่งสารเจือฟอสฟอรัส

1. สังเคราะห์สารละลายที่ประกอบด้วย เตตระเอทิลออลโทซิลิเกต (TEOS) น้ำปราศจากไอออน (DI water) และเอทิลแอลกอฮอล์ (C_2H_5OH) ด้วยอัตราส่วน 5:10:1.5 โดยปริมาตรตามลำดับ
2. กวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 นาที
3. หยดสารละลายกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid, H_3PO_4) ในอัตราส่วน TEOS: H_3PO_4 เท่ากับ 5:1 ค่อยๆ หยดลงไป ปริมาณ 1 มิลลิลิตร
4. กวนสารละลายต่อที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที
5. ปล่อยให้สารละลายเย็นตัวภายใต้อุณหภูมิห้องนาน 30 นาที จะได้สารละลายฟอสฟอซิลิเกต (Phosphosilicate)
6. บ่มสารละลาย PSG นาน 5 ชั่วโมง ให้เกิดความเสถียรภาพของสารละลายก่อนนำไปเคลือบเพื่อเป็นฟิล์มบาง PSG แสดงขั้นตอนการเตรียมในรูปที่ 5.4

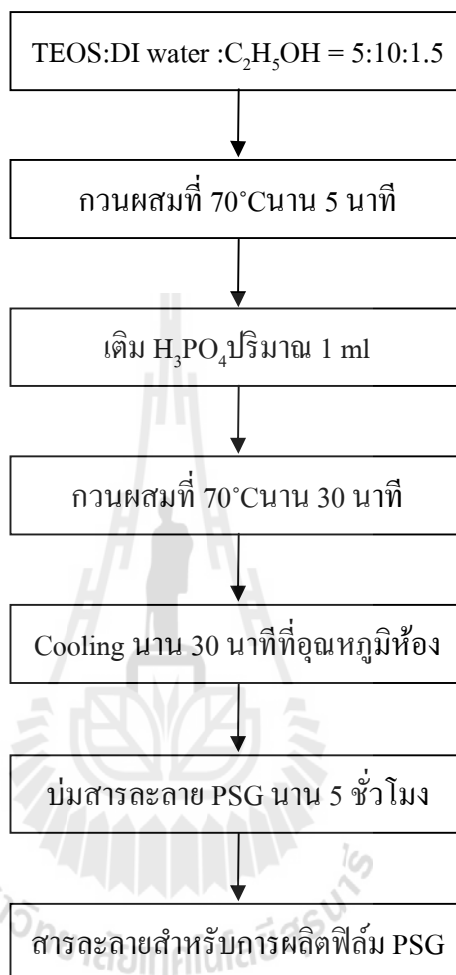
5.3.2 การทำความสะอาดแผ่นฐานซิลิคอน (Silicon wafer)

1. เตรียมแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพีขนาด 18×18 ตารางมิลลิเมตร ความหนา 380 ไมโครเมตร ระนาบ (100) ค่าความต้านทานจำเพาะ $7\Omega \cdot cm$ ทำความสะอาดแผ่นซิลิคอนด้วยกระบวนการ RCA1 และ RCA2
2. สกัด Native oxide ที่ผิวหน้าซิลิคอนด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ที่ปริมาณความเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์เป็นเวลา 5 นาที

5.3.3 การเคลือบฟิล์มบาง PSG ด้วยแรงหมุนเหวี่ยงจากเครื่องสปินเนอร์

1. หยดสารละลายตั้งต้นที่เตรียมไว้ ลงบนแผ่นฐานซิลิคอน และระดับแรงหมุนเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 2 ขั้นตอน ดังนี้ ขั้นที่ 1 ความเร็วรอบ 500 รอบต่อนาที นาน 15 วินาที ต่อไปขั้นที่ 2 ความเร็วรอบ 1500 รอบต่อนาที นาน 30 วินาที
2. อบชิ้นงานในเตาอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส 30 นาที ทำให้อุ่นขึ้น 1 องศาเซลเซียส/นาที
3. เมื่อได้ฟิล์ม PSG สำหรับเป็นแหล่งสารเจือฟอสฟอรัสแล้วทำการแพร่สารเจือด้วยความร้อน (Thermal diffusion) ในเตาเผาอุณหภูมิสูงที่ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 60 นาที ทำ

ให้ร้อนขึ้น 20 องศาเซลเซียส/นาทีภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ด้วยอัตราการไหลของก๊าซ 100 sccm



รูปที่ 5.4 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายสำหรับฟิล์ม PSG ด้วยเทคนิค SOD

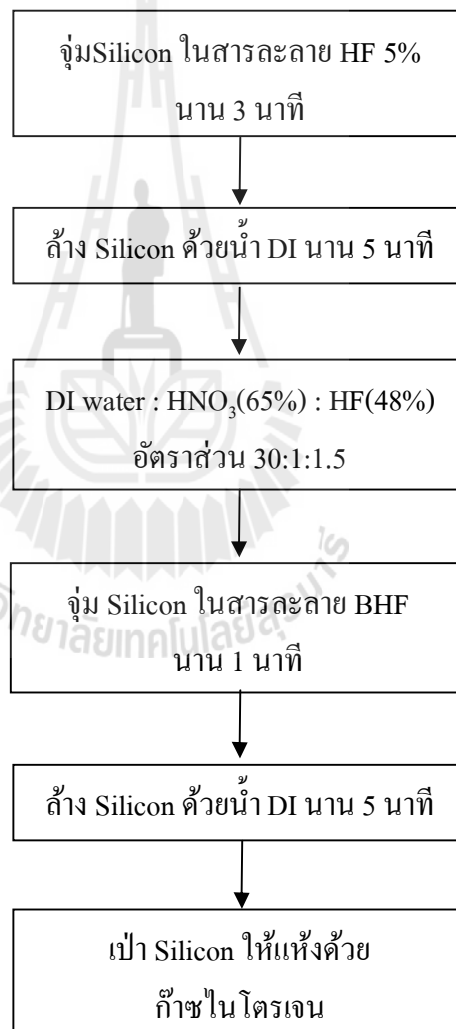
5.3.4 กระบวนการสกัดชั้น PSG เพื่อเคลือบฟิล์มบางผลิตภัณฑ์ออกไซด์ที่เจือด้วย บิสมัท

1. หลังจากกระบวนการแพร่สารเจือด้วยความร้อนสูงแล้ว โดยทั่วไปต้องสกัด PSG ออกไป โดยจุ่มแผ่นซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็นในสารละลาย HF5 เปอร์เซ็นต์เป็นเวลา 3 นาที

2. ล้างแผ่นซิลิคอนให้น้ำไหลผ่านนาน 5 นาที จะได้แผ่นซิลิคอนที่มีโครงสร้างรอยต่อพี-เอ็นส่วนด้านหลังนั้นเกิดฟิล์มบาง Borosilgate glass (BSG) จากการแพร่ของโบรอนในแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพี ออกมาที่ผิวด้านหลัง

3. สกัดฟิล์ม BSG จากการเตรียมสารละลาย BHF ที่ประกอบด้วยน้ำปราศจากไอออน กรดไนตริก (HNO_3) ความเข้มข้น 65เปอร์เซ็นต์และ HF ความเข้มข้น 48เปอร์เซ็นต์ด้วยอัตราส่วน 30:1:1.5 โดยปริมาตร เขย่าผสมให้เข้ากัน

4. จุ่มแผ่นซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็นในสารละลาย BHF เวลา 1 นาทีเพื่อกำจัดฟิล์ม BSG และล้างแผ่นซิลิคอนให้น้ำไหลผ่านนาน 5 นาทีเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน จะได้แผ่นฐานซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็นสำหรับนำไปเคลือบด้วยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทกับการเติมสารลดแรงตึงผิวจำนวน 1 ชั้นขึ้นตอนทั้งหมดสำหรับการสกัดชั้น PSG แสดงดังรูปที่ 5.5



รูปที่ 5.5 กระบวนการสกัดชั้น PSG บนแผ่นฐานซิลิคอน

5.3.5 กระบวนการสกัดชั้น PSG เพื่อให้ได้ความหนา PSG สำหรับเป็นชั้นไดอิเล็กทริก ด้านบนของเซลล์แสงอาทิตย์

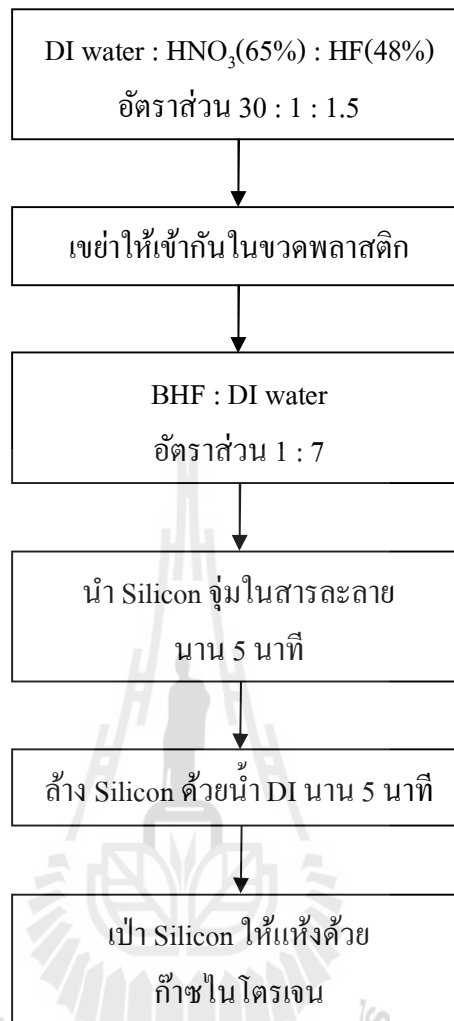
กระบวนการสกัดชั้น PSG ที่เกิดจากการสร้างรอยต่อพี-เอ็นด้วยเทคนิค SOD นั้น ได้วัดความหนาชั้น PSG ซึ่งมีค่าเท่ากับ 350 นาโนเมตรแต่เนื่องจากต้องการเปรียบเทียบความหนาของชั้น PSG ใกล้เคียงกับความหนาชั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทเท่ากับ 60 นาโนเมตรดังนั้นจึงต้องทำการสกัดชั้น PSG ที่ได้จากกระบวนการสร้างรอยต่อพี-เอ็นด้วยเทคนิค Spin on dopant ให้ชั้น PSG หนา 350 นาโนเมตรลดลงเหลือความหนา 60 นาโนเมตรด้วยการสกัดฟิล์มบางชั้น PSG ออกด้วยเทคนิคที่เรียกว่า Etching BHF+DI water ซึ่งแสดงรายละเอียดและขั้นตอนการสกัดดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลาย BHF เหมือนกับกระบวนการเตรียมสารในหัวข้อ 5.3.4 ที่ประกอบด้วยน้ำปราศจากไอออน กรด HNO_3 ความเข้มข้น 65 เปอร์เซ็นต์และกรด HF ความเข้มข้น 48 เปอร์เซ็นต์ ด้วยอัตราส่วน 30:1:1.5 โดยปริมาตรเทลงในขวดพลาสติกที่ทนการกัดกร่อนกรดพร้อมด้วยเขย่าให้เข้ากัน

2. เตรียมสารละลาย BHF ที่ได้จากข้อ 1 มาผสมกับน้ำปราศจากไอออนอีกครั้ง ด้วยอัตราส่วน BHF:น้ำปราศจากไอออน เท่ากับ 1:7 โดยปริมาตร หลังจากนั้นเขย่าผสมสารละลายให้เข้ากันอีกครั้ง

3. จุ่มแผ่นซิลิคอน โครงสร้างรอยต่อพี-เอ็นที่มีฟิล์มชั้น PSG ความหนาประมาณ 350 นาโนเมตรลงในสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 2 เป็นเวลา 5 นาที

4. ล้างแผ่นซิลิคอนโดยให้น้ำปราศจากไอออนไหลผ่านนาน 5 นาที จากนั้นเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์เมื่อได้ชิ้นงานที่มีชั้น PSG ให้นำไปวัดความหนาด้วยเครื่อง Optical profiler เพื่อได้ชั้น PSG ที่มีความหนาเท่ากับ 60 นาโนเมตรแสดงขั้นตอนการสกัดชั้น PSG ดังรูปที่ 5.6



รูปที่ 5.6 ขั้นตอนการสกัดชั้น PSG เพื่อให้ได้ความหนา PSG สำหรับเป็นชั้น ไดอิเล็กทริก
ด้านบนของเซลล์แสงอาทิตย์

5.4 การวิเคราะห์ค่าความต้านทานแผ่นของรอยต่อพี-เอ็นด้วยเทคนิค 4-point probe

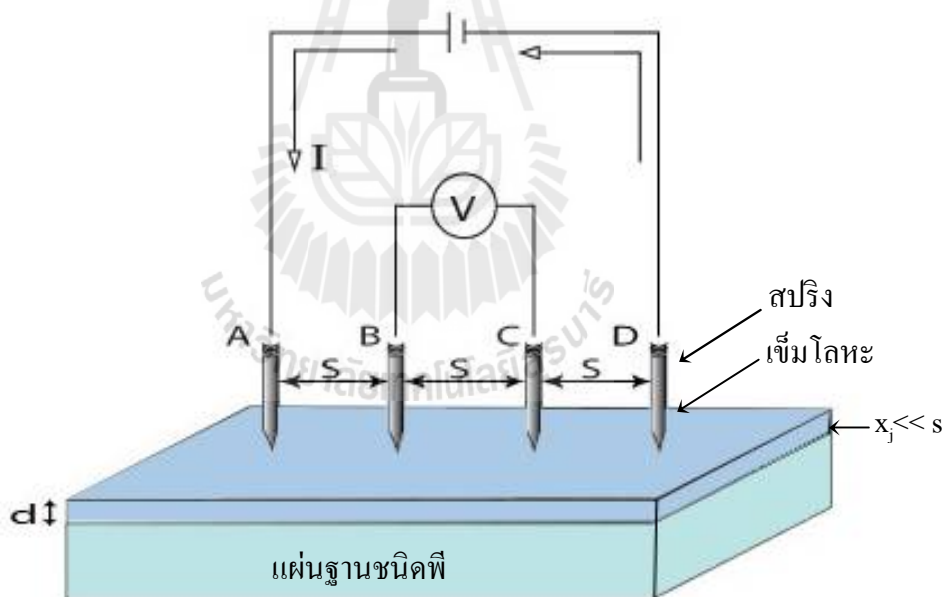
ค่าความต้านทานแผ่น (Sheet resistivity, ρ_s) มีหน่วยเป็น Ω/\square ของชั้น n-Si ที่ผลิตได้จากการแพร่ซึมสารเจือฟอสฟอรัส ซึ่งค่า ρ_s นี้มีความสำคัญต่อค่า V_{oc} ของเซลล์แสงอาทิตย์มาก โดยทั่วไปกำหนดให้ $\rho_s < 50 \Omega/\square$ ในการศึกษานี้ได้ทำการวัดด้วยเครื่องมือวัดปลายแหลมสี่ขั้ว (4-point probe) แสดงภาพหลักการในรูปที่ 5.7 ส่วนประกอบ 4-point probe ประกอบด้วยเข็มโลหะปลายแหลม 4 หัว มีสปริงช่วยประคองแรงกดของหัวเข็มที่สัมผัสกับผิวหน้าชิ้นงานระยะห่างระหว่างแต่ละเข็มมีระยะ s เท่ากันเป็นแนวระนาบเดียวกัน หลักการวัดใช้แหล่งจ่ายกระแสไหลผ่านเข็มขั้ว A

ผ่านเนื้อสารกึ่งตัวนำไปยังเข็มชี้ D ทำการวัดแรงดันไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างเข็มชี้ B และ C นำค่ากระแส (I) และแรงดัน (V) ที่วัดได้มาคำนวณหาค่าความต้านทานแผ่น

ในกรณีที่ความหนาของชั้นเอ็น (X_j) มีค่าน้อยกว่าระยะห่าง (S) ระหว่างเข็มโลหะหรือ x_j << s และขนาดของชิ้นสารนั้นมีความยาวและกว้างมากกว่าระยะห่างระหว่างเข็มโลหะ ดังนั้นค่าความต้านทานแผ่นสามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ในสมการที่ 5.1

$$R_s = 4.532 \frac{V}{I} \quad (5.1)$$

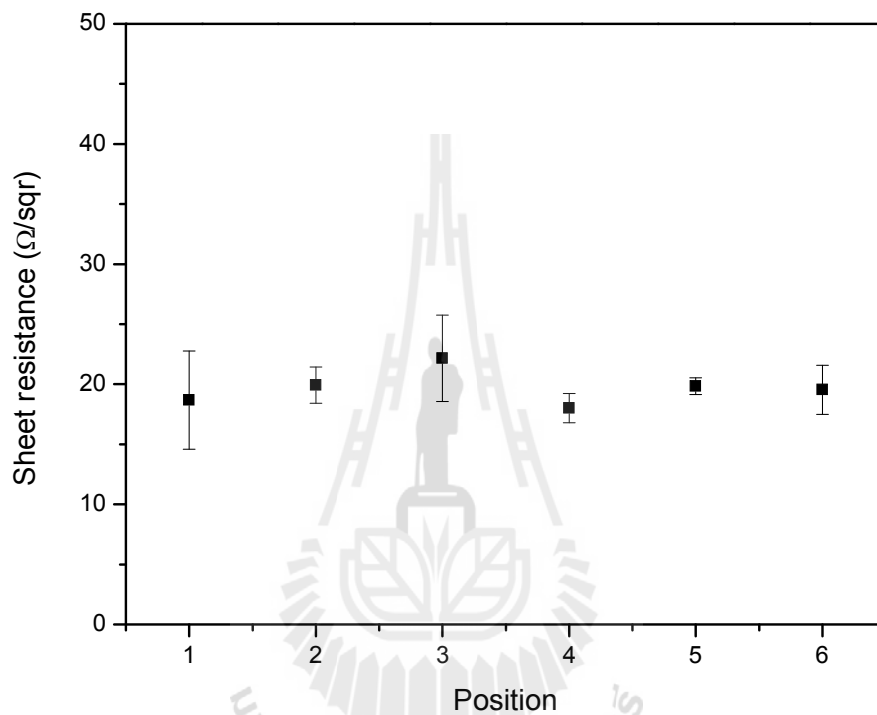
สำหรับการออกแบบรอยต่อชั้นเอ็นบนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพีสำหรับผลิตเป็นเซลล์แสงอาทิตย์นั้น มีค่าความต้านทานแผ่นอยู่ระหว่าง 10-100 Ω/□ สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา (Davis, 1980)(Komatsu, 2010) และ (Bock, 2010)



รูปที่ 5.7 หลักการวัดค่าความต้านทานแผ่นด้วยวิธี 4-point probe

จากรูปที่ 5.8 ผลของการวัดค่าความต้านทานแผ่นของรอยต่อ พี-เอ็น ที่ผ่านกระบวนการแพร่สารเจือด้วยความร้อน โดยมีแหล่งสารเจือจากฟิล์ม PSG ที่ได้แสดงรายละเอียดการเตรียมไว้ข้างต้น การวัดได้ทำการวัด 6 ตำแหน่งบนแผ่นซิลิคอนและวัดซ้ำตำแหน่งละ 3 ครั้ง จากผลพบว่าที่

รอยต่อพี-เอ็นที่ทำการสกัดชั้น PSG ด้วยเทคนิค BHF+HF นั้น แสดงค่าความต้านทานแผ่นเฉลี่ย ประมาณ $20\ \Omega/\square$ ซึ่งเหมาะสมสำหรับสร้างเป็นชั้นเอ็นของเซลล์แสงอาทิตย์จากเทคนิค SOD ดังกล่าวเป็นวิธีการเตรียมสารละลายโซล-เจลที่ง่าย สามารถควบคุมความเข้มของสารเจือได้จากการเตรียมสารละลายตั้งต้นทำให้ขั้นตอนการแพร่ด้วยความร้อนสามารถทำได้ในขั้นตอนเดียว



รูปที่ 5.8 ค่าความต้านทานแผ่นของรอยต่อพี-เอ็น ใช้เทคนิค 4-point probes ในตำแหน่งที่ต่างกัน

5.5 การวิเคราะห์ค่าช่วงอายุพาหะของเซลล์แสงอาทิตย์ชั้นแบบ Heterostructure ด้วยผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัท

ค่าช่วงอายุพาหะของของเซลล์แสงอาทิตย์ชั้นแบบ Heterostructure ด้วยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องวัด Photoconductance Lifetime Tester บริษัท Sinton instrument รุ่น WCT-120 ใช้เทคนิค Quasi-steady-state photoconductance (QSSPC) ใช้บริการที่ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) สำหรับวัดช่วงอายุพาหะและประสิทธิภาพของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทบนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพี เครื่องมือวัดนี้ใช้พารามิเตอร์ความเข้มข้นของอะตอม (Minority carrier density) เท่ากับ $10^{14}\ \text{atom}/\text{cm}^3$ แสดงดังรูปที่ 5.9

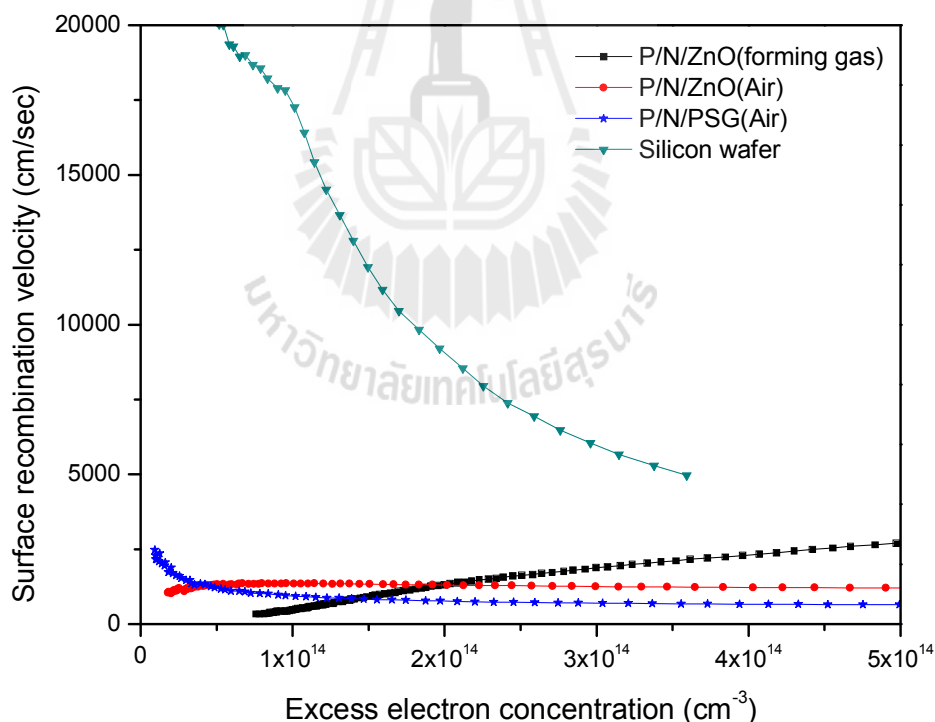


รูปที่ 5.9 เครื่องมือวัดช่วงอายุพาหะ บริษัท Sinton รุ่น WCT-120 จากศูนย์เทคโนโลยี อิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ(NECTEC)

รูปที่ 5.10 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพาหะส่วนเกินกับอัตราความเร็วในการรวมตัวใหม่ของพาหะ จากเงื่อนไขการสร้างรอยต่อพี-เอ็นในเงื่อนไขการเติมสารเจือฟอสฟอรัสอัตราส่วน $TEOS:H_3PO_4 = 5:1$ ในอุณหภูมิการแพร์ซิม 1000 องศาเซลเซียสนาน 60 นาที เครื่องมือวัดนี้ได้วัดค่าช่วงชีวิตของพาหะที่บริเวณระยะลึกของเนื้อสาร ที่ให้ปริมาณพาหะส่วนเกินที่ระดับ 10^{14} atom/cm³ โครงสร้างรอยต่อพี-เอ็นที่ไม่พิจารณาข้อผิดพลาดได้พิจารณาผลความแตกต่างระหว่างฟิล์มไดอิเล็กทริกชนิดผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทและฟิล์ม PGS ที่มีความหนาใกล้เคียงกันประมาณ 60-70 นาโนเมตรจากผลการวัดแสดงให้เห็นว่า sample 3 กับโครงสร้าง ZnO:Bi(FG)/n/p-Si ให้ค่าอัตราความเร็วในการรวมตัวใหม่ของพาหะที่ผิวสัมผัสมีค่าต่ำสุดประมาณ 473 cm/s คำนวณได้จากสมการ 2.7 ที่ว่า $S_{eff} = W/2\tau_{eff}$ เมื่อ W คือความหนาของแผ่นฐานซิลิคอนเท่ากับ 380 μm และแสดงให้เห็นว่าการอบความร้อนวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทนั้นมีผลช่วยปรับปรุงคุณภาพทางไฟฟ้า-อิเล็กทรอนิกส์ด้วย ซึ่งค่า S_{eff} มีค่าน้อยกว่า sample 2 โครงสร้าง ZnO:Bi(air)/n/p-Si ที่อบความร้อนในบรรยากาศปกติ อย่างเห็นได้ชัด อีกทั้งเมื่อเปรียบเทียบกับ sample 1 ที่ใช้ฟิล์มบาง PSG นั้นให้ค่า S_{eff} มีค่าต่ำประมาณ 924 cm/s กว่าโครงสร้าง ZnO:Bi(air)/n/p-Si ข้อมูลดังกล่าวแสดงให้เห็น ฟิล์มบาง PSG นั้นสามารถให้ผลของการลดสถานะพลังงานที่ผิวสัมผัสได้เช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตาม ใ้ตามโครงสร้าง sample 3 กับโครงสร้าง

ZnO:Bi(FG)/n/p-Si ให้ประสิทธิภาพผลต่ออัตราการรวมตัวของพาหะที่ผิวสัมผัสที่ดี ข้อมูลสรุปในตารางที่ 5.1 การลดลงของอัตราความเร็วในการรวมตัวใหม่ของพาหะนั้นสัมพันธ์อย่างผกผันกับค่าช่วงอายุของพาหะที่ให้ค่าสูงขึ้น ส่งผลต่อค่า I_{SC} และ V_{OC} มีค่าสูงขึ้น ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงขึ้นอย่างไรก็ตามเมื่อนำโครงสร้างซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็น ที่มีชั้นไดออกไซด์ทริกด้านบนจากวัสดุแตกต่างกันของฟิล์ม PSG และ ZnO:Bi มาสร้างขั้วไฟฟ้าด้านหลังด้วย Al ซึ่งผ่านการ Firing contact ในเตาอบ ที่อุณหภูมิคงที่ต่อเนื่อง นั้นผลการวัดค่า S_{eff} นั้นได้ให้ค่าที่สูงขึ้นทุกกรณี สังเกตได้ใน sample 4-6 แม้ว่าโครงสร้าง ZnO:Bi(FG)/n/p-Si/p⁺/Al นั้นให้ค่า S_{eff} ต่ำกว่าในกลุ่มก็ตาม สาเหตุการเพิ่มขึ้นของค่า S_{eff} นั้นหลายสาเหตุเช่น

- ที่ผิวซิลิคอนอาจไม่สะอาดเพียงพอก่อนทำชั้น โลหะ Al จึงมี Surface states สูง
- กระบวนการ firing contact ยังไม่เหมาะสม เพราะใช้ความร้อนคงที่ ทำให้เกิดการแพร่ซึมของ Al ยังไม่เหมาะสม

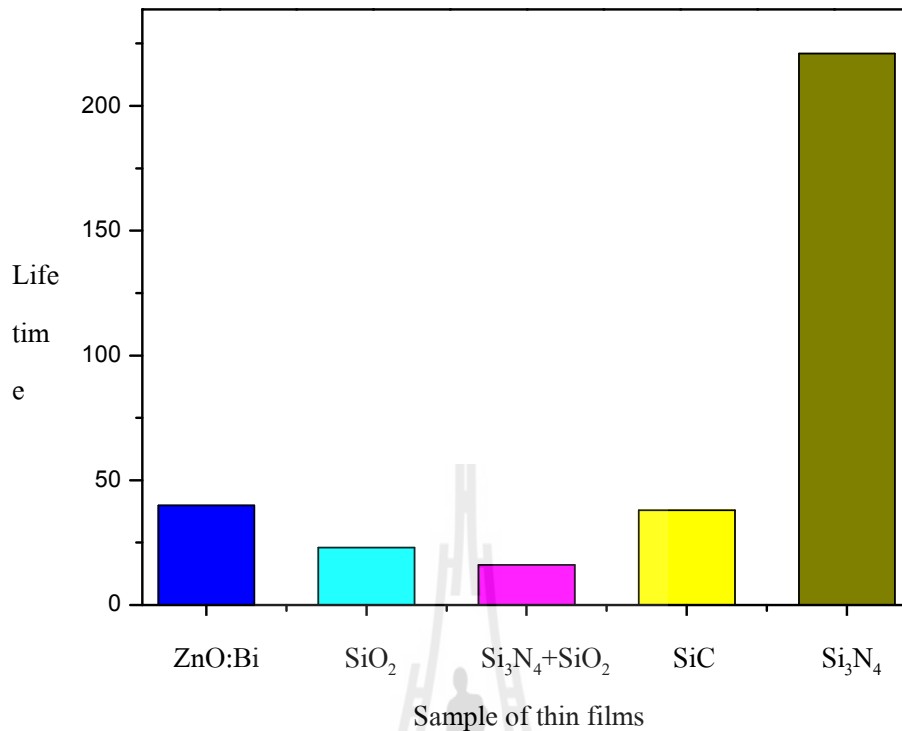


รูปที่ 5.10 ความสัมพันธ์ความหนาแน่นพาหะส่วนเกินกับอัตราความเร็วในการรวมตัวใหม่ของพาหะของโครงสร้างแบบต่าง ๆ จากเครื่องมือวัด Sinton

ตารางที่ 5.1 ค่าช่วงอายุพาหะและอัตราความเร็วของการรวมตัวใหม่ของโครงสร้างรอยต่อต่าง ๆ

ชื่อชิ้นงาน	โครงสร้างต่าง ๆ	ช่วงอายุพาหะ, τ_{eff} (μm)	ค่าอัตราความเร็วในการ รวมตัวที่ผิว, S_{eff} (cm/s)
Sample1	PSG/n/p-Si	20.92	924
Sample 2	ZnO:Bi(air)/n/p-Si	14.12	1343
Sample 3	ZnO:Bi(FG)/n/p-Si	39.77	473
Sample 4	PSG/n/p-Si/p ⁺ /Al	9.02	2104
Sample 5	ZnO:Bi(air)/n/p-Si/p ⁺ /Al	15.42	1224
Sample 6	ZnO:Bi(FG)/n/p-Si/p ⁺ /Al	11.64	1610

กราฟรูปที่ 5.11 แสดงการเปรียบเทียบค่าช่วงอายุพาหะ (Life time) ของวัสดุสารกึ่งตัวนำแตกต่างกันเพื่อนำมาผลิตฟิล์มบางไดออกไซด์ทริกบนชั้นรอยต่อพี-เอ็นเพื่อพัฒนาชั้นพาสซีเวชันลดผลการรวมตัวใหม่ที่ผิวจากการเปรียบเทียบพบว่าฟิล์มบาง Si_3N_4 (ความหนาที่ 100 นาโนเมตร) ที่ใช้ในอุตสาหกรรมเซลล์แสงอาทิตย์ในปัจจุบันนั้นให้ค่าช่วงอายุของพาหะสูงสุดเท่ากับ 221 ไมโครเมตร (Lelièvre, 2009) เมื่อเทียบกับฟิล์มชนิดอื่น ๆ แต่เมื่อมีชั้นไดออกไซด์ทริก Si_3N_4 มีส่วนด้านบนของชั้น SiO_2 เพิ่มเติมด้วย (ความหนาที่ 150 นาโนเมตร) นั้นได้ให้ค่า τ ลดลงอย่างมากเท่ากับ 16 ไมโครเมตร (Claudio, 2009) สำหรับการใส่ฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท (ความหนาที่ 60 นาโนเมตร) ให้ค่า τ ประมาณ 39.85 ไมโครเมตรซึ่งมีค่าสูงกว่าการใช้ SiO_2 (ความหนาที่ 200 นาโนเมตร) ซึ่งให้ค่าเพียง 23 ไมโครเมตรอย่างไรก็ตาม ฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทได้ให้ค่า τ มีค่าใกล้เคียงกับฟิล์มบาง SiC (ความหนาที่ 41 นาโนเมตร) ที่ให้ค่าเท่ากับ 38 ไมโครเมตร ดังนั้นจากการเปรียบเทียบค่าช่วงอายุพาหะในฟิล์มไดออกไซด์ทริกต่างๆ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท นั้นสามารถใช้เป็นวัสดุทางเลือกสำหรับชั้นพาสซีเวชันให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิคอนได้



รูปที่ 5.11 เปรียบเทียบค่าช่วงอายุพาหะของการเตรียมฟิล์มบางด้วยวัสดุชนิดต่างๆ กับฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

5.6 การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Ag grid/ZnO:Bi/n-Si/p-Si/Al contact

กระบวนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ได้จากการสร้างรอยต่อพี-เอ็น คือการแพร่สารเจือชนิดพี เช่น โบรอน บนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดเอ็นหรือการแพร่สารเจือชนิดเอ็น เช่น ฟอสฟอรัส บนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพี ด้วยเทคนิคการแพร่สารเจือที่หลากหลาย เช่น RF sputtering PECVD Pulsed laser deposition SOD เป็นต้น งานวิจัยนี้ใช้เทคนิค SOD ด้วยการแพร่ซึมด้วยความร้อน (Thermal diffusion) ใช้สารเจือฟอสฟอรัสแพร่ซึมบนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพี เพื่อผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ โครงสร้างรอยต่อ Ag grid/n-ZnO:Bi/n-Si/p-Si/Al contact สำหรับเทคนิคดังกล่าวเป็นกระบวนการเตรียมสารละลายไม่ยุ่งยากและการผลิตที่ต้นทุนต่ำ ไม่พึ่งพิงระบบสุญญากาศพิเศษ

5.6.1 กระบวนการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ

1. สร้างรอยต่อพี-เอ็น ด้วยเทคนิค SOD ตามแผนภาพรูปที่ 5.2 ด้วยอัตราส่วน TEOS:H₃PO₄ เท่ากับ 5:1 โดยการแพร่สารเจือซึมฟอสฟอรัสเข้าสู่แผ่นฐานซิลิคอนระนาบ(100)ด้วยความร้อน (Thermal diffusion) ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส นาน 60 นาทีทำให้ร้อนขึ้น 20 องศาเซลเซียส/นาที

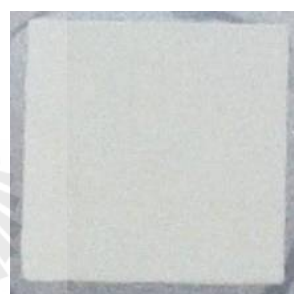
2. เตรียมสารละลายโซล-เจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ เติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์เคลือบฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยแรงหมุนเหวี่ยงจำนวน 1 ชั้น ผ่านการอบความร้อนอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ใน โตรเจน 95 เปอร์เซ็นต์

3. สร้างขั้วไฟฟ้าโลหะอลูมิเนียมด้านหลังด้วยเทคนิค Screen printing ผ่านหน้ากากที่ออกแบบลวดลายขั้วไฟฟ้าไว้ นำไปอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที ก่อนนำไปเผาขั้วไฟฟ้าอลูมิเนียมที่อุณหภูมิ 577 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที ภายใต้บรรยากาศใน โตรเจนบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์

4. สร้างกริดขั้วไฟฟ้าโลหะเงินด้านบน (Silver paste) ด้วยเทคนิค Screen printing ผ่านหน้ากากที่ออกแบบลวดลายขั้วไฟฟ้า หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที แสดงดังรูป 5.12



(ก)



(ข)

รูปที่ 5.12 แสดงภาพถ่ายลวดลายโลหะขนาด 1×1 cm² บนเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวิธี Screen printing (ก) ลวดลาย Ag ด้านหน้า (ข) ลวดลาย Al ด้านหลัง

สำหรับการปลูกฟิล์มบางอะมอร์ฟัสในอุตสาหกรรมผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ทั่วไปใช้เทคนิคกระบวนการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยพลาสมา (PECVD) เป็นเทคนิคที่ซับซ้อนและใช้ต้นทุนการลงทุนในกระบวนการผลิตที่สูง โดยเฉพาะในวิจัยนี้จะขอลำรายละเอียดราคาเครื่องจักรในกระบวนการผลิตเป็นสำคัญ แสดงดังตารางที่ 5.2 พบว่าราคาต้นทุนของเครื่องจักรและอุปกรณ์บำรุงรักษาอยู่ที่ราคาประมาณ 200 ล้านบาท (คูสิต เครื่องาม., 2548) เมื่อเปรียบเทียบกับ การเตรียมฟิล์มบางอะมอร์ฟัสด้วยเทคนิคโซล-เจล ดังตารางที่ 5.3 แสดงต้นทุนราคาการผลิตฟิล์มบาง ประมาณ 4 แสนกว่าบาท ดังนั้นจะเห็นว่าการปลูกฟิล์มบางสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยเทคนิค

โซล-เจลเป็นกระบวนการผลิตต้นทุนต่ำกว่าเทคนิค PECVD อย่างเห็นได้ชัดเจน อาจเป็นแนวทางสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมเชิงพาณิชย์ได้ การวิเคราะห์ต้นทุนการผลิตนี้ปราศจากการพิจารณา ต้นทุนกระบวนการปลูกฟิล์ม การประกอบแผงและยังไม่รวมค่าวัสดุต่างๆ

ตารางที่ 5.2 รายละเอียดราคาของเครื่องจักรที่ใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวิธี PECVD

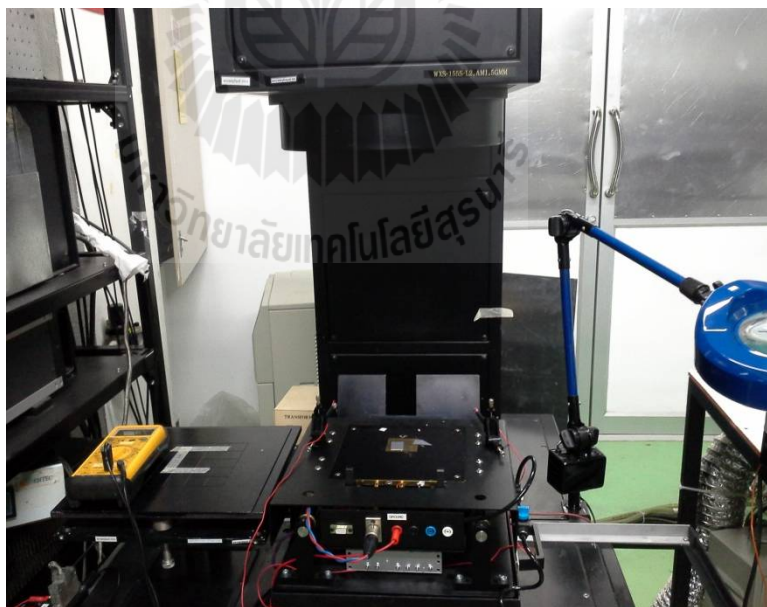
รายการ	การใช้งาน	ราคา (บาท)
PVD(front), PECVD และ PVD(back)	เคลือบฟิล์มบาง ZnO, a-Si / c-Si และ ZnO/Ag	200,000,000
Compressed dry air (CDA)	ใช้ทำอากาศอัด เพื่อเปิดปิดวาล์วต่างๆ	200,000
Gas cabinet	ใช้เก็บถังก๊าซ SiH ₄ , PH ₃ , B ₂ H ₆ , และ H ₂	6,500,000
Gas monitoring	ใช้ Monitor ก๊าซรั่ว	1,200,000
Gas scrubber	กำจัดก๊าซที่ผ่านออกจาก PECVD	5,000,000
Gas piping	ระบบท่อต่อระหว่างเครื่อง PECVD และ PVD (front&back) ถึงเก็บก๊าซกับเครื่องกำจัดก๊าซอันตราย	3,000,000
Chiller	ใช้น้ำเย็นเพื่อ Cooling เครื่อง PECVD และ PVD (front&back)	5,000,000
Bled blaster	ใช้ทำความสะอาดอุปกรณ์ภายในเครื่อง PECVD และ PVD(front&back)	150,000
Crane & hoist	ใช้ยกชิ้นส่วนของเครื่องจักรต่างๆเพื่อการติดตั้งและบำรุงรักษา	500,000

ตารางที่ 5.3 รายละเอียดราคาของเครื่องจักรที่ใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวิธี โซล-เจล

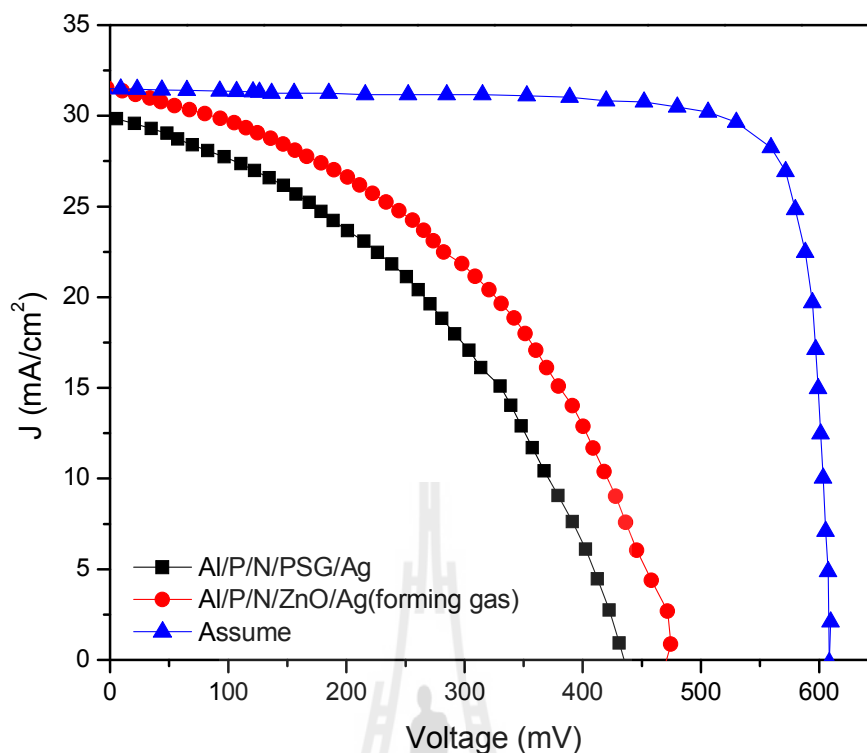
รายการ	การใช้งาน	ราคา (บาท)
Spin Coater รุ่น WS-400B-8NPP/LITE	ผลิตฟิล์มบาง ZnO และเทคนิค SOD	400,000
เตาอบความร้อนต่ำ	ใช้สำหรับทำให้ฟิล์มแห้ง	50,000

5.6.2 ผลการวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยเครื่องจำลองแสงเทียม

เครื่องมือวัดจำลองแสงเทียม (Solar simulator) บริษัท WACOM รุ่น WXS-155S-L2 พิกัดแสง AM1.5G ที่มีความเข้มแสงเท่ากับ 100 mW/cm^2 ดังรูปที่ 5.13 ภายใต้อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำการวัดมีพื้นที่หน้าตัดเท่ากับ 1 ตารางเซนติเมตร เพื่อวัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยโครงสร้าง $\text{Ag/n-p-Si/p}^+/\text{Al}$ และ $\text{Ag/ZnO/n-p-Si/p}^+/\text{Al}$ ด้วยกระบวนการสร้างรอยต่อพี-เอ็นจากเทคนิค SOD ที่เติมสารเจือฟอสฟอรัสด้วยอัตราส่วน $\text{TEOS:H}_3\text{PO}_4$ เท่ากับ (5:1) ที่อุณหภูมิการแพร์ซิม 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 60 นาทีทำให้ร้อนขึ้น 20 องศาเซลเซียส/นาาที จากรูปที่ 5.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ J-V พบว่าโครงสร้างชั้นป้องกันการสะท้อนแสง ที่สร้างจากฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ให้ค่าประสิทธิภาพเท่ากับ 6.5 เปอร์เซ็นต์สูงกว่าฟิล์มบาง PSG เท่ากับ 5.3 เปอร์เซ็นต์ ที่ความหนาฟิล์มบาง 60 นาโนเมตร เท่ากันดังตารางที่ 5.4 ที่แสดงค่าผลการวัดต่างๆ ดังนั้นการอบความร้อนที่ใช้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซเข้ามาช่วยลดจุดบกพร่องทางโครงสร้างการเกาะเกี่ยวพันธะของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทได้ดีกว่าการผลิตชั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในกรณีศึกษาที่ไม่พิจารณาพื้นผิวทรงพีระมิดของเซลล์แสงอาทิตย์



รูปที่ 5.13 การวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยการจำลองแสงเทียม



รูปที่ 5.14 เปรียบเทียบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ระหว่างฟิล์มบาง PSG ไดอิเล็กทริก กับฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

ตารางที่ 5.4 ค่าพารามิเตอร์สำหรับประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ระหว่างโครงสร้างฟิล์มบาง PSG และฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

โครงสร้าง PV	V_{mp} (mV)	J_{mp} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF%	Eff%
Ag/PSG/n/p-Si/p ⁺ /Al	250	18	430	30	35	5.3
Ag/ ZnO:Bi (FG)/n/ p-Si/p ⁺ /Al	320	19	480	32	39	6.5
Assume	550	28	610	32	77	14.5

กรณีของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบนี้ที่ผลิตในห้องปฏิบัติการนี้มีข้อจำกัดด้านการผลิต ขั้วไฟฟ้าให้ได้ประสิทธิภาพเท่ากับอุตสาหกรรม ซึ่งในอุตสาหกรรมมีค่าฟิวกเตอร์ไม่น้อยกว่า 70 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นในการศึกษานี้ จึงได้จำลองเส้นกราฟ I-V ของตัวอย่างที่ผลิตขึ้นใหม่เป็นเส้นกราฟ Assume ที่จำลองผลจากการพิจารณาฟิวกเตอร์เท่ากับ 77 เปอร์เซ็นต์ ผลเปรียบเทียบดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบที่ประกอบด้วยชั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท แต่ไม่มีโครงสร้างผิวพีระมิดและชั้นซิลิคอนไนไตรด์นั้นมีค่าประสิทธิภาพ

สูงเกินกว่า 1 เท่าตัว จากกรณีที่มีการผลิตขั้วไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพจากการลดผลของ Parasitic resistance ซึ่งส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าฟิวเฟลคเตอร์

การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ให้ได้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงนั้น จำเป็นต้องพิจารณาปัจจัยที่เกี่ยวข้องให้ครบถ้วน โดยสรุปปัจจัยต่าง ๆ ได้ดังนี้

1. แรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร (V_{oc}) มีค่าประมาณ 480 mV ซึ่งต้องการให้สูงอยู่ที่ประมาณ 600-700 mV ผลของค่าแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจรที่ต่ำนั้น ได้อธิบายใน 2 ลักษณะ คือ 1. จากผลของ R_{sh} ที่รอยต่อพี-เอ็น และ 2. ผลของการเกิด BSF ซึ่งอาจเกิดจุดบกพร่องที่ผิวด้านหลังก่อนพิมพ์ลวดลายอลูมิเนียม เนื่องจากไม่ได้ทำความสะอาดด้านหลังแผ่น

2. กระแสไฟฟ้าลัดวงจร (I_{sc}) มีค่าประมาณ 32 mA มีค่าที่สูงเนื่องจากงานวิจัยนี้มีการสร้างฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทเป็นชั้นหน้าต่างรับแสงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อพี-เอ็น ทำให้กระแสโฟโตเพิ่มขึ้นอย่างไรก็ตามแผ่นฐาน p-Si ไม่ได้สร้างผิวขรุขระพีระมิด ซึ่งถ้าพิจารณาพร้อมด้วยจะสามารถได้ค่า I_{sc} สูงขึ้นได้

3. ความต้านทานไฟฟ้าภายในแบบขนาน (R_{sh}) ในทางอุดมคติจะมีค่าเท่ากับค่าอนันต์ เซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูงมีความต้านทานไฟฟ้าภายในแบบขนานที่สูงกว่า $1300 \Omega \cdot \text{cm}^2$ จากกราฟเราพบว่าค่าความชันยังสูงเกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ที่รอยต่อพี-เอ็นค่าความต้านทานไฟฟ้าภายในแบบนี้สอดคล้องต่อการลดลงของแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจรและค่าฟิวเฟลคเตอร์ด้วย

4. ความต้านทานไฟฟ้าภายในแบบอนุกรม (R_s) ในทางอุดมคติมีค่าเท่ากับศูนย์โอห์ม เซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูงทั่วไปมีค่าความต้านทานไฟฟ้าภายในแบบอนุกรมที่ต่ำกว่า $0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ สาเหตุหลักจากความต้านทานไฟฟ้าของแผ่นฐานซิลิคอนและความต้านทานไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่รอยสัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้าโลหะกับชั้นหน้าต่างรับแสง รวมถึงความต้านทานไฟฟ้าของขั้วโลหะด้านบนและด้านหลัง

5.6.3 ผลการคำนวณประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยแบบจำลองผล PCID

โปรแกรม PCID เป็นโปรแกรมการสร้างแบบจำลองการวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่นิยมใช้กันมากที่สุดในเชิงพาณิชย์ โปรแกรม PCID นั้นถูกนำมาใช้ในการจำลองการทำงานของวัสดุใหม่ๆ โดยการกำหนดค่าพารามิเตอร์ต่างๆของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้ออกแบบไว้ ดังนั้น โปรแกรม PCID จึงเหมาะสมสำหรับนักวิจัยที่ต้องการพัฒนาและทำนายประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์

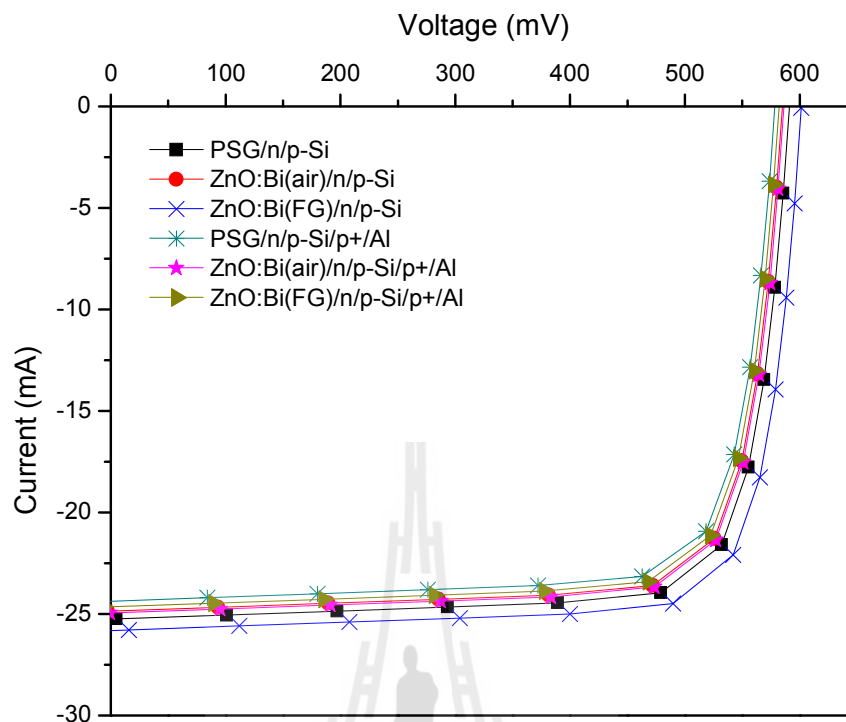
งานวิจัยนี้จึงได้ทำแบบจำลองผลด้วย PCID เมื่อเปรียบเทียบผลการจำลองโดยพิจารณาให้ค่าฟิวเฟลคเตอร์เพื่อวัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์กับมาตรฐานกับโครงสร้าง

ในแบบต่าง ๆ สำหรับโครงสร้างเซลล์ Ag/ZnO:Bi(FG)/n/p-Si/p⁺/Al มีค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ได้จากการวัดค่าการสะท้อนแสงกลับด้วยเครื่องมือวัด UV-Vis และค่าช่วงอายุการเดินทางของพาหะ (τ) ด้วยเครื่องมือวัด Sinton และนำไปแทนค่าต่าง ๆ ลงในโปรแกรม PC1D ดังตารางที่ 5.5

ตารางที่ 5.5 ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในแบบจำลอง PC1D เพื่อนำไปคำนวณหาค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานในเซลล์แสงอาทิตย์

ชื่อพารามิเตอร์	ค่าพารามิเตอร์ของโครงสร้าง Ag/ZnO:Bi(FG)/n/p-Si/p ⁺ /Al
Device area (cm ²)	100
Thickness (μm)	380
Front Reflectance (%)	23.32
τ _{meas} (μs)	39.85
S _{front} (cm/s)	1x10 ⁶
S _{back} (cm/s)	473
1st front diff. (cm ⁻³)	5.022x10 ²⁰
1st rear diff. (cm ⁻³)	1x10 ²⁰

รูปที่ 5.15 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าด้วยแบบจำลอง PC1D ที่ผลิตได้จากเซลล์แสงอาทิตย์ใน โครงสร้างเซลล์แบบต่าง ๆ การประมวลผลการจำลองประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์แสดงหน้าตาของโปรแกรมดังรูปที่ 5.16 จากการประมวลผลได้ผลแสดงค่าในตารางที่ 5.6 ประกอบด้วยกระแสลัดวงจร (I_{sc}) แรงดันเปิดวงจร (V_{oc}) กำลังไฟฟ้าสูงสุด (P_{max}) ฟิวแฟกเตอร์ (FF) และประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ (η) ภายใต้พื้นที่เซลล์แสงอาทิตย์ 100 cm² ที่ความเข้มแสงที่ 0.1 W/cm² อย่างไรก็ตามการจำลองโปรแกรมด้วย PC1D จากกราฟได้ค่ากระแสต่ำกว่า 32 mA เนื่องจากโปรแกรมไม่ได้คิดชั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ซึ่งเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อพี-เอ็น ทำให้สอดคล้องกับค่ากระแสที่ลดลงเหลือประมาณ 25 mA



รูปที่ 5.15 เปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าจากการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ

ตารางที่ 5.6 ค่าพารามิเตอร์ทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์กับ โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดต่างๆ จากการคำนวณด้วยแบบจำลอง PC1D

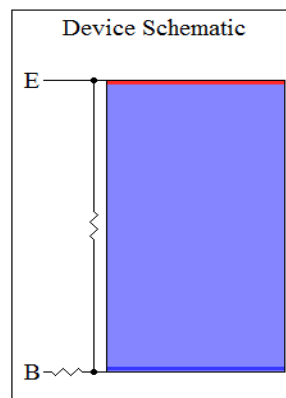
ชื่อ	โครงสร้าง	I_{sc} (mA)	V_{oc} (mV)	P_{max} (W)	FF.	η (%)
Sample1	PSG/n/p-Si	25.26	590.9	11.69	0.783	11.69
Sample2	ZnO:Bi (air)/n/p-Si	24.86	584.9	11.36	0.781	11.36
Sample3	ZnO:Bi (FG)/n/p-Si	25.81	601.3	12.23	0.788	12.23
Sample4	PSG/n/p-Si/p ⁺ /Al	24.37	578.3	10.99	0.779	10.99
Sample5	ZnO:Bi (air)/n/p-Si/p ⁺ /Al	24.95	586.2	11.44	0.782	11.44
Sample6	ZnO:Bi (FG)/n/p-Si/p ⁺ /Al	24.65	582.0	11.20	0.780	11.20

DEVICE
 Device area: 100 cm²
 No surface texturing
 No surface charge
 Front surface optically coated
 No Exterior Rear Reflectance
 No internal optical reflectance
 Emitter contact enabled
 Base contact: $1 \times 10^{-4} \Omega$
 Internal conductor: 0.2 S

REGION 1
 Thickness: 380 μm
 Material modified from si.mat
 Carrier mobilities from internal model
 Dielectric constant: 11.9
 Band gap: 1.124 eV
 Intrinsic conc. at 300 K: $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
 Refractive index from si.inr
 Absorption coeff. from si300.abs
 Free carrier absorption enabled
 P-type background doping: $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
 1st front diff.: N-type, $5.022 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ peak
 No 2nd front diffusion
 1st rear diff.: P-type, $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ peak
 No 2nd rear diffusion
 Bulk recombination: $\tau_n = \tau_p = 39.85 \mu\text{s}$
 Front-surface recom.: S model, $S_n = S_p = 1 \times 10^6 \text{ cm/s}$
 Rear-surface recom.: S model, $S_n = S_p = 473 \text{ cm/s}$

EXCITATION
 Excitation modified from one-sun.exc
 Excitation mode: Transient, 16 timesteps
 Temperature: 25°C
 Base circuit: Sweep from -0.8 to 0.8 V
 Collector circuit: Zero
 Primary light source enabled
 Constant intensity: 0.1 W cm^{-2}
 Spectrum from am15g.spc
 Secondary light source disabled

RESULTS
 Short-circuit Ib: -2.581 amps
 Max base power out: 1.223 watts
 Open-circuit Vb: 0.6013 volts



รูปที่ 5.16 หน้าต่างการทำงานของโปรแกรม PCID จากการกำหนดพารามิเตอร์ต่างๆ

5.7 สรุป

ชั้นไดอิเล็กทริกสร้างด้วยฟิล์มบางฟลูออโรพอลิเมอร์ที่เจือด้วยบิสมีทสำหรับเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง และชั้นพาสซีเวชันได้สังเคราะห์จากสารละลายโซล-เจลมีความเข้มข้นของสารเจือบิสมีทเท่ากับ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์เติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ชนิดประจุบวกความเข้มข้นเท่ากับ 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์และการเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคแรงหมุนเหวี่ยง ที่ผ่านการอบความร้อน 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศฟอร์มมิ่งก๊าซ วิเคราะห์คุณสมบัติทางแสง และทางไฟฟ้า แสดงผลดังนี้ ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่ผิวด้านหน้าเท่ากับ

23.32เปอร์เซ็นต์และค่าช่วงอายุของพาหะประมาณ39.85 ไมโครเมตรพร้อมทั้งการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ โครงสร้าง Ag grid/ ZnO:Bi /n-Si/p-Si/Al ที่วิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยการจำลองโปรแกรม PC1D ซึ่งประกอบด้วย ขนาดกระแสลัดวงจรมีค่าเท่ากับ 25.81mA ขนาดแรงดันเปิดวงจรมีค่าเท่ากับ601.2 mV และประสิทธิภาพการแปลงพลังงานเท่ากับ 12.23เปอร์เซ็นต์แสดงผลโครงสร้างนี้ที่มีความเหมาะสมในงานวิจัยนี้ ทำให้การปรับปรุงคุณภาพของฟิล์ม ซึ่งเป็นวัสดุทางเลือกที่สามารถใช้กับเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อลดต้นทุนการผลิตได้ และสามารถพัฒนาต่อยอดเพื่อให้ประสิทธิภาพที่สูงขึ้นได้



บทที่ 6

สรุปงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

6.1 สรุปงานวิจัย

1. ไตรเมทิลแอมโมเนียมโบไมด์ (CTAB) เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก ที่เติมลงในสารละลายโซล-เจลซึ่งก่อออกไซด์ที่เจือด้วยบิสเมท ผลคือโซล-เจลมีลักษณะสีใส ไม่ขุ่นไม่เกิดการตกตะกอนของสารละลาย ทำให้เหมาะสมสำหรับการเตรียมสารละลายโซล-เจล

2. ผลของการเติมสารลดแรงตึงผิวCTABที่ปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 0-0.5 น้ำหนักเปอร์เซ็นต์ผลปรากฏว่าที่ CTABเท่ากับ0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ส่งผลให้ฟิล์มบางผลึกนาโนซึ่งก่อออกไซด์ที่เจือด้วยบิสเมทมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดประมาณ 30 A/cm^2 ที่ระดับการป้อนแรงดันไฟฟ้า 20V และสูงกว่าเงื่อนไขที่ไม่เติม CTABซึ่งให้ผลกระแสโพลิตที่สูง ภายใต้แสงตกกระทบ 1.77 mW/cm^2 จะส่งผลดีต่อประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ได้เมื่อนำใช้เป็นชั้นรับแสงด้านบนของเซลล์

3. ประสบความสำเร็จในการเตรียมฟิล์มบางซึ่งก่อออกไซด์ที่เจือด้วยบิสเมทกับการเติมสารลดแรงตึงผิว CTABด้วยการสังเคราะห์สารละลายด้วยเทคนิค โซล-เจลด้วยการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงที่ใช้อุณหภูมิต่ำในการเตรียมฟิล์มบางและมีขนาดเกรนของผลึกนาโนซึ่งก่อออกไซด์ที่เจือด้วยบิสเมทระหว่าง 29-32 นาโนเมตร ที่มีการเกาะเกี่ยวของอะตอมบิสเมทแบบ in-phase อีกทั้งเป็นเทคนิคผลิตฟิล์มบางโครงสร้างผลึกนาโนที่ไม่พึ่งพิงระบบสุญญากาศพิเศษ

4. ได้สารละลายโซล-เจลซึ่งก่อออกไซด์ที่เจือด้วยบิสเมทที่มีคุณภาพในเงื่อนไขระยะเวลาบ่ม 24 ชั่วโมง เมื่อทำการผลิตฟิล์มบางด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบที่เหมาะสม คือ 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 วินาที และ 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 40 นาทีบนแผ่นฐานซิลิคอนหรือฟิวซ์ควอตซ์นั้นให้ฟิล์มที่มีความสม่ำเสมอที่ดี

5. ฟิล์มบางซึ่งก่อออกไซด์ที่เจือด้วยบิสเมทปริมาณความเข้มข้น 0.2อะตอม เปอร์เซ็นต์กับการเติมสารลดแรงตึงผิว CTABปริมาณความเข้มข้น 0.3น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนิลลิ่ง 600°C นั้นให้โครงสร้างของผลึกนาโนซึ่งก่อออกไซด์ที่เจือด้วยบิสเมทที่สมบูรณ์ มีการเกาะเกี่ยวเป็นระ in-phase ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งจะส่งผลต่อคุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าที่ดีด้วย

6. คุณภาพของผิวฟิล์มบางของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่ใช้เงื่อนไขการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB นั้นไม่เกิดรอยแตกร้าว มีกลุ่มของอนุภาคผลึกทรงกลมขนาดเล็กกระจายที่ผิวฟิล์มทั่ว ลักษณะดังกล่าวเป็นผลดีในการกักแสงที่ผิวฟิล์มได้มากขึ้นซึ่งสามารถส่งผลต่อการลดลงของค่าการสะท้อนกลับของแสงได้ อีกทั้งได้ให้ค่าการทะลุผ่านของแสงสูงกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ในช่วงความยาวคลื่นแสงที่มองเห็นได้

7. ผลของอุณหภูมิการที่อบความร้อน 600 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศฟอร์มมิ่งก๊าซแสดงโครงสร้างทางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทแสดงยอดสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สูงกว่าเงื่อนไขอื่น และเมื่อทำการทดสอบวัดค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าของฟิล์มนั้นให้ค่าที่สูงสุดประมาณ 31 A/cm^2 และมีค่าสูงกว่าเงื่อนไขการอบในบรรยากาศปกติ เนื่องจากมีอะตอมไฮโดรเจนเข้าไปเกาะเกี่ยวกับจุดบกพร่องในโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

8. ฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่เจือด้วยอะตอมบิสมัท 0.2 อะตอมเปอร์เซ็นต์บนแผ่นฐานซิลิคอนจำนวน 1 ชั้น ให้ค่าการสะท้อนกลับทางแสงต่ำสุด 23 เปอร์เซ็นต์

9. เซลล์แสงอาทิตย์ชั้นแบบในโครงสร้างแบบรอยต่อเฮเทอโรโร $\text{Ag grid/n-ZnO:Bi/n-Si/p-Si/p+Al}$ ภายใต้เงื่อนไขการอบในบรรยากาศฟอร์มมิ่งก๊าซนั้นให้ค่ากระแสโฟโตมีค่าสูงขึ้นและค่าอัตราการรวมตัวของพาหะน้อยลง ส่งผลให้ช่วงอายุของพาหะมากขึ้นซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทไม่เพียงเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับ แต่ยังสามารถเป็นชั้นพาสซีเวชันให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ได้ เมื่อนำไปจำลองผลหาค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานในโปรแกรม PC1D นั้นให้ได้ประสิทธิภาพประมาณ 12.23 เปอร์เซ็นต์ โดยไม่พิจารณาผลของผิวทรงพีระมิดด้านบน

6.2 ข้อเสนอแนะ

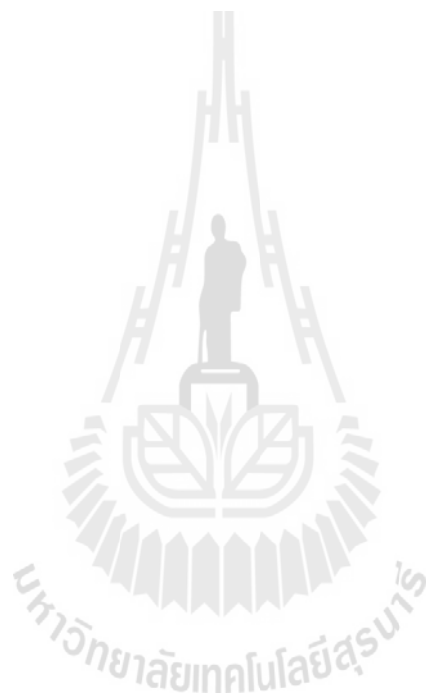
1. การเติมสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ต้องให้ปริมาณความเข้มข้นมีความเหมาะสม และปริมาณที่ถูกต้องแม่นยำ จึงจะได้คุณภาพผิวฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่ดีการก่อตัวของฟิล์มที่สม่ำเสมอที่คืนนั้นจำเป็นต้องควบคุม ความชื้น อุณหภูมิในห้องปฏิบัติการให้เหมาะสม ซึ่งถ้าบรรยากาศมีความร้อน หรือชื้นเกินไปจะส่งผลต่อฟิล์มที่อาจหดตัว หรือกระจายตัวไม่ทั่วแผ่นได้

2. กระบวนการ Firing contact หลังจากสร้างลวดลายขั้วไฟฟ้าโลหะด้วยเทคนิคการพิมพ์ลวดลายสกรีนยังไม่เหมาะสม เพราะใช้การอบที่ความร้อนคงที่ ซึ่งแตกต่างจาก profile ของการ firing contact ที่ต้องประกอบด้วยการให้ความร้อนสูงแตกต่างกันถึง 3 ระดับ ในเวลาแค่สิบวินาที ดังนั้นจำเป็นต้องมีระบบ Firing contact ให้เหมาะสมตาม Profile ของผู้ผลิต Metal paste

รายการอ้างอิง

- คูสัต เกรียงงาม.,(2548). **แนวทางการลงทุนจัดตั้งอุตสาหกรรมผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ในประเทศไทย.**
กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงานกระทรวงพลังงานร่วมกับ ศูนย์เชี่ยวชาญ
พิเศษเฉพาะด้านเทคโนโลยีไฟฟ้ากำลังคณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์, ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์., (2552). **ฟิล์มบางด้วยผลึกนาโนของ
ซิงค์ออกไซด์ที่เติมด้วยสารเจือโดยวิธีการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์**
NN-B-22-FN4-20-52-17.
- Bahadur, H., Srivastava, A. K., Sharma, R. K., & Chandra, S. (2007). **Morphologies of Sol–Gel
Derived Thin Films of ZnO Using Different Precursor Materials and their
Nanostructures.** *Nanoscale Research Letters*, 2(10), 469-475.
- Bender, H., Szułcick, J., Nussbaumer, H., Palmers, G., Evrard, O., Nijs, J., Willeke, G. (1993).
Polycrystalline silicon solar cells with a mechanically formed texturization. *Applied
Physics Letters*, 62(23), 2941-2943.
- Bock, R., Mau, S., Schmidt, J., & Brendel, R. (2010). **Back-junction back-contact n-
type silicon solar cells with screen-printed aluminum-alloyed emitter.** *Applied
Physics Letters*, 96(26), 263507-263503.
- Caglar, M., Ilican, S., Caglar, Y., & Yakuphanoglu, F. (2009). **Electrical conductivity
and optical properties of ZnO nanostructured thin film.** *Applied Surface Science*,
255(8),
4491-4496.
- Caglar, M., Ilican, S., Caglar, Y., & Yakuphanoglu, F. (2011). **Boron doped nanostructure ZnO
films onto ITO substrate.** *Journal of Alloys and Compounds*, 509(6), 3177-3182.
- Chen, K. J., Hung, F. Y., Chang, S. J., & Young, S. J. (2009). **Optoelectronic characteristics of
UV photodetector based on ZnO nanowire thin films.** *Journal of Alloys and
Compounds*, 479(1–2), 674-677.

Chong, C.M., Wenham, S.R. and Green, M.A., (1988). **High-Efficiency, Laser Grooved, Buried Contact Silicon Solar Cells.** Appl. Phys. Lett., 52, 407



- Claudio, G., Bass, K., Heasman, K., Cole, A., Roberts, S., Watson, S., & Boreland, M. (2009). Surface passivation by silicon nitride in Laser Grooved Buried Contact (LGBC) silicon solar cells. *Superlattices and Microstructures*, 45(4-5), 234-239.
- Davis, J. R., Jr., Rohatgi, A., Hopkins, R. H., Blais, P. D., Rai-Choudhury, P., McCormick, J. R., & Mollenkopf, H. C. (1980). **Impurities in silicon solar cells**. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 27(4), 677-687.
- D. Sarti, Q. N. Le, S. Bastide, G. Goaer, and D. Ferry. (1995). **Thin industrial multi-crystalline solar cells and improved optical absorption**. *PV Solar Energy Conf.*, 13, 25–28.
- Gahtar, A., Rahal, A., Benhaoua, B., & Benramache, S. (2014). **A comparative study on structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray method using different solvents**. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 125(14), 3674-3678.
- Green, M.A., Blakers, A.W., Shi, J., Keler, E.M. and Wenham, S.R., (1984). **19.1% Efficient Silicon Solar Cell**. *Appl. Phys. Lett.*, 44, 1163
- Hočevár, M., Krašovec, U. O., Bokalič, M., Topič, M., Veurman, W., Brandt, H., & Hirsch, A. (2013). **Sol-gel based TiO₂ paste applied in screen-printed dye-sensitized solar cells and modules**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(5), 1464-1469.
- Ishizuka, S., Sakurai, K., Yamada, A., Matsubara, K., Fons, P., Iwata, K., Niki, S. (2005). **Fabrication of wide-gap Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin film solar cells: a study on the correlation of cell performance with highly resistive i-ZnO layer thickness**. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87(1-4), 541-548.
- Jamil Kamal Salem Talaat Moussa Hammad, **The effect of surfactants on the particle size and optical properties of precipitated ZnO nanoparticles**, *Journal of Materials Science and Engineering*, 2009, 12: 38-43
- J.C. Lee, (2000) **RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se₂-based solar cell applications**
- J. Del. Alamo, J. Euguren, and A. Luque. (1981). **Operating limits of Al-alloyed high–low junctions for BSF solar cells**. *Solid State Elec.*, 24, 415–420.

- Jeong, W. J., Kim, S. K., & Park, G. C. (2006). **Preparation and characteristic of ZnO thin film with high and low resistivity for an application of solar cell.** *Thin Solid Films*, 506–507(0), 180-183.
- J. Szułcicki, K. De Clercq, P. De Schepper, J. Poortmans, A. Buczkowski, J. Nijs, and R. Mertens. (1994). **Improvement in multicrystalline silicon solar cells after thermal treatment of PECVD silicon nitride AR coating.** *PV Solar Energy Conf.*, 12, 1018–1021.
- Kaminski, P. M., Abbas, A., Bass, K., & Claudio, G. (2011). **Passivation of silicon wafers by Silicon Carbide (SiC_x) thin film grown by sputtering.** *Energy Procedia*, 10, 71-75.
- Khan, F., Vandana, Singh, S. N., Husain, M., & Singh, P. K. (2012). **Sol-gel derived hydrogen annealed ZnO:Al films for silicon solar cell application.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 100(0), 57-60.
- Kim, N.-J., Choi, S.-l., Lee, H. J., & Kim, K. J. (2009). **Nanostructures and luminescence properties of porous ZnO thin films prepared by sol-gel process.** *Current Applied Physics*, 9(3), 643-646.
- Kołodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). **Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review.** *Materials*, 7(4), 2833-2881.
- Komatsu, Y., Stassen, A. F., Venema, P., Vlooswijk, A. H., Meyer, C., & Koorn, M. (2010). **Sophistication of doping profile manipulation-emitter performance improvement without additional process step.** Paper presented at the Proc. 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain.
- Lelièvre, J. F., Fourmond, E., Kaminski, A., Palais, O., Ballutaud, D., & Lemiti, M. (2009). **Study of the composition of hydrogenated silicon nitride SiN_x:H for efficient surface and bulk passivation of silicon.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(8), 1281-1289.
- Mahroug, A., Boudjadar, S., Hamrit, S., & Guerbous, L. (2014). **Structural, optical and photocurrent properties of undoped and Al-doped ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique.** *Materials Letters*, 134, 248-251.

- Maiti, U. N., Nandy, S., Karan, S., Mallik, B., & Chattopadhyay, K. K. (2008). **Enhanced optical and field emission properties of CTAB-assisted hydrothermal grown ZnO nanorods.** Applied Surface Science, 254(22), 7266-7271.
- Medina-Valtierra, J. (2007). **The influence of surfactants on the roughness of titania sol-gel films.** Materials characterization, 58(3), 233-242.
- M. Kardauskas. (1996). **Processing of large-area silicon substrates with high defect densities into higher efficiency solar cells.** Impurities and Defects in Silicon Device Processing, 6, 172-176.
- M. Meuris, P. W. Mertens, A. Opdebeeck, H. F. Schmidt, M. Depas, G. Vereecke, M. M. Heyns, and A. Phillipossian. (1995). **The IMEC clean: A new concept for particle and metal removal on Si surfaces.** Solid State Tech., 109-113.
- Morales-Acevedo, A. (1986). **Optimization of the surface impurity concentration of passivated emitter solar cells.** Journal of Applied Physics, 60(2), 815-819.
- Morales, x, & Acevedo, A. (1991). **Theoretical study of thin and thick emitter silicon solar cells.** Journal of Applied Physics, 70(6), 3345-3347.
- Narayanan, S., Zolper, J., Yun, F., Wenham, S. R., Sproul, A. B., Chong, C. M., & Green, M. A. (1990, 21-25 May 1990). **18% efficient polycrystalline silicon solar cells.** Paper presented at the Photovoltaic Specialists Conference, 1990., Conference Record of the Twenty First IEEE.
- Nayak, P. K., Yang, J., Kim, J., Chung, S., Jeong, J., Lee, C., & Hong, Y. (2009). **Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes.** Journal of Physics D: Applied Physics, 42(3), 035102.
- Phanuwat K., & Sirirat T., & Thipwan F. (2012). **ZnO doped with bismuth in case of in-phase behavior for solar cell,** Engineering Journal, 16(3), 59-70.
- Qin, X., Shao, G., & Zhao, L. (2012). **The effect of surfactant on the structure and properties of ZnO films prepared by electrodeposition.** Materials Science and Engineering: B, 177(18), 1678-1681.
- Rattanachan. (2013). **Influence of Annealing Temperature on Characteristics of Bismuth Doped Zinc Oxide Films.** American Journal of Applied Sciences, 10(11), 1427-1438.

- R. Hezel. (1995). **A novel approach to cost effective high efficiency solar cells.** PV Solar Energy Conf., 13, 115–118.
- Sahal, M., Hartiti, B., Ridah, A., Mollar, M., & Mari, B. (2008). **Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method.** Microelectronics Journal, 39(12), 1425-1428.
- Salman, K. A., Omar, K., & Hassan, Z. (2011). **Improved performance of a crystalline silicon solar cell based on ZnO/PS anti-reflection coating layers.** Superlattices and Microstructures, 50(5), 517-528.
- Shirasawa, K., Yamashita, H., Fukui, K., Takayama, M., Okada, K., Masuri, K., & Watanabe, H. (1990, 21-25 May 1990). **Large area high efficiency multicrystalline silicon solar cell.** Paper presented at the Photovoltaic Specialists Conference, 1990., Conference Record of the Twenty First IEEE.
- Stambolova, I., Blaskov, V., Shipochka, M., Vassilev, S., Petkova, V., & Loukanov, A. (2012). **Simple way for preparation of ZnO films by surfactant mediated spray pyrolysis.** Materials Science and Engineering: B, 177(13), 1029-1037.
- Szlufcik, J., Elgamel, H. E., Ghannam, M., Nijs, J., & Mertens, R. (1991). **Simple integral screenprinting process for selective emitter polycrystalline silicon solar cells.** Applied Physics Letters, 59(13), 1583-1584.
- Tang, Y.-B., Yin, L.-C., Yang, Y., Bo, X.-H., Cao, Y.-L., Wang, H.-E., Lee, C.-S. (2012). **Tunable Band Gaps and p-Type Transport Properties of Boron-Doped Graphenes by Controllable Ion Doping Using Reactive Microwave Plasma.** ACS Nano, 6(3), 1970-1978.
- Thongsuriwong, K., Amornpitoksuk, P., & Suwanboon, S. (2013). **Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol–gel dip coating method.** Advanced Powder Technology, 24(1), 275-280.
- Tsay, C.-Y., Cheng, H.-C., Tung, Y.-T., Tuan, W.-H., & Lin, C.-K. (2008). **Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method.** Thin Solid Films, 517(3), 1032-1036.

- Van de Walle, C. G. (2000). **Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide**. Physical Review Letters, 85(5), 1012-1015.
- Voz, C., Martin, I., Orpella, A., Puigdollers, J., Vetter, M., Alcubilla, R., Andreu, J. (2003). **Surface passivation of crystalline silicon by Cat-CVD amorphous and nanocrystalline thin silicon films**. Thin Solid Films, 430(1-2), 270-273.
- Wang, A., Zhao, J., and Green, M.A., (1990). **24% Efficient Silicon Solar Cells**. Appl. Phys. Lett., 57, 602
- Willeke, G., Nussbaumer, H., Bender, H., & Bucher, E. (1992). **A simple and effective light trapping technique for polycrystalline silicon solar cells**. Solar Energy Materials and Solar Cells, 26(4), 345-356.
- W. Kern and D. A. Poutinen. (1970). **Cleaning solution based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology**. RCA Rev., 187-206.
- Young-HeeKim., (2003). **The effects of forming gas anneal temperature and dielectrics leakage current on TDDB properties of HfO₂ devices**. 240th meeting The electrochemical society, Inc. 576
- Zhong, J. b., Li, J. z., Feng, F. m., Huang, S. t., & Zeng, J. (2013). **CTAB-assisted fabrication of TiO₂ with improved photocatalytic performance**. Materials Letters, 100, 195-197.
- Zhong, J. b., Li, J. z., Xiao, Z. h., Hu, W., Zhou, X. b., & Zheng, X. w. (2013). **Improved photocatalytic performance of ZnO prepared by sol-gel method with the assistance of CTAB**. Materials Letters, 91, 301-303.
- Znaidi, L., SolerIllia, G. J. A. A., Benyahia, S., Sanchez, C., & Kanaev, A. V. (2003). **Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application**. Thin Solid Films, 428(1-2), 257-262.



ภาคผนวก

สารเคมีที่ใช้สำหรับงานวิจัยนี้

ตารางที่ 1. สารเคมีในการทำความสะอาดแผ่นฐานซิลิคอนและฟิวซ์ควอตซ์

สารเคมี	สูตรเคมี	มวลโมเลกุล(g/mol)	ความบริสุทธิ์
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide)	H_2O_2	34.01	30%
แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide)	NH_4OH	35.04	30%
กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid)	HCl	36.46	37 %

ตารางที่ 2. สารเคมีในการสังเคราะห์สารละลายฟอสฟอซิลิเกต (PSG)

สารเคมี	สูตรเคมี	มวลโมเลกุล(g/mol)	ความบริสุทธิ์
เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate)	$SiC_8H_{20}O_4$	208.33	99.0%
เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol)	C_2H_5OH	46.07	99.9%
น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)	H_2O	18.00	100.0 %
กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid)	H_3PO_4	98.00	85.0%



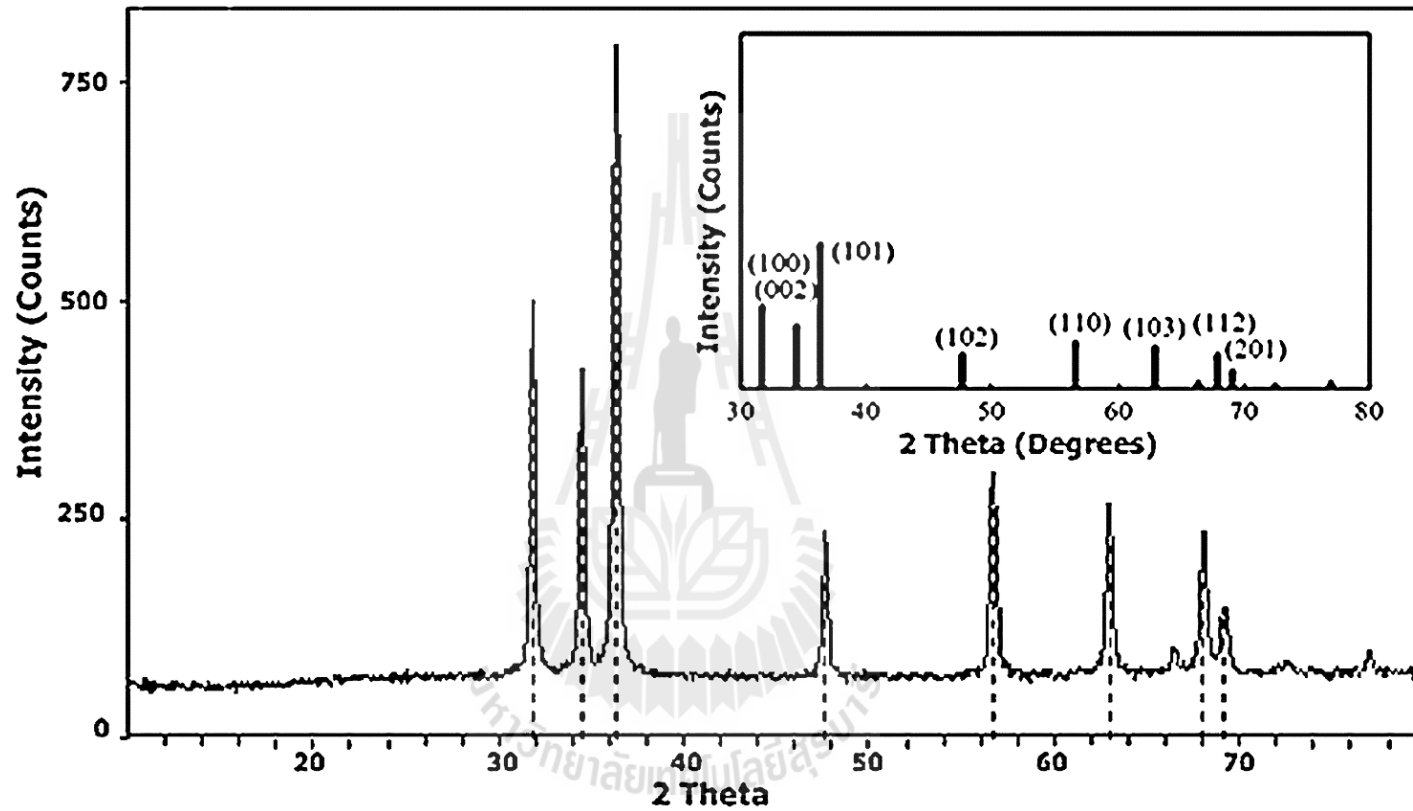
ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล

คุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ข1. คุณสมบัติกายภาพต่างๆ ของสารซิงค์ออกไซด์ (Jagadish, 2006)

คุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์	รายละเอียด
Lattice parameters at 300 K	
Energy gap (eV)	3.3 – 3.4, Direct
a_0 (nm)	0.32495
c_0 (nm)	0.52069
a_0 / c_0	1.602 (Ideal hexagonal structure shows 1.633)
Density (g cm^{-3})	5.606
Thermal expansion coefficient, K^{-1} (300K)	$\alpha_a = 4.31 \times 10^{-6}$
	$\alpha_c = 2.49 \times 10^{-6}$
Thermal conductivity, K ($\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$)	1.02 ± 0.07 and 1.16 ± 0.08 (Zn face)
	1.10 ± 0.09 and 0.98 ± 0.08 (O face)
Static dielectric constant	8.656
Refractive index	2.008, 2.029
Carrier concentration, (cm^{-3})	$\sim 10^{16}$
Electron mobility, μ_n ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	200
Hole mobility, μ_p ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	5 - 50
Exciton binding energy, (meV)	60



รูปที่ ข1. แสดงกราฟที่พีคของ ZnOบริสุทธิ์ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD อ้างอิง PDF 36-1451(Ullah, 2013)



ภาคผนวก

การคำนวณการเตรียมโซล-เจล ZnO:Bi
กับการเติมสารลดแรงตึงผล CTAB ชนิดประจุบวก

ค1. การคำนวณการเตรียมสารละลายEthanolamine(MEA)0.7 mol/l(M)ใน

Ethylene glycol (EG)

MEAความเข้มข้น97 % Density = 1.02 g/ml MW = 61.08 g/mol

สารละลาย 100 g = มีเนื้อสาร 97 g

ถ้าสารละลาย 1.02 g/ml = มีเนื้อสาร 0.9894 g

ดังนั้น สารละลาย 1mlมีเนื้อสาร 0.9894 g

สารละลาย1ml = มีเนื้อสาร 0.9894 g

ถ้าสารละลาย 1000 ml = มีเนื้อสาร 989.4 g

จำนวนโมล

= $\frac{\text{มวล}}{\text{มวลโมเลกุล}}$

มวลโมเลกุล

= $\frac{989.4}{61.06}$

61.06

= 16.198 mol

ดังนั้น MEA มีความเข้มข้น 16.198 M

ถ้าต้องการเตรียม MEA 0.7 M ปริมาณ 100 ml

จากสมการ $C_1V_1=C_2V_2$

โดยที่ C_1 คือ ความเข้มข้นสารละลายก่อนเจือจาง(mol/l)

C_2 คือความเข้มข้นสารละลายหลังเจือจาง (mol/l)

V_1 คือปริมาตรสารละลายก่อนเจือจาง (l)

V_2 คือ ปริมาตรสารละลายหลังเจือจาง (l)

จะได้ $(16.198M)V_1 = (0.7 M)(100ml)$

$V_1 = 4.322 \text{ ml}$

ดังนั้น ต้องเตรียม MEA ปริมาณ 4.322 mlแล้วเติม EG ในขวดวัดปริมาตร100 ml

ก2. การเตรียมสาร Zinc acetate dihydrate (ZnAc)

เตรียมสารตั้งต้น ZnAc = 0.7 M MW = 219.49 g/mol

สารละลาย ZnAc 1 mol = มวลโมเลกุล 219.49 g

ถ้าใช้สารละลาย ZnA 0.7 mol = จะต้องใช้สาร 153.64 g

เตรียม ZnAc 0.7 mol ในสารละลายปริมาตร 25 ml

สารละลาย ZnA 1000 ml = ใช้สาร 153.64 g

ถ้าใช้ ZnA ในสารละลาย 25 ml = จะต้องใช้สาร 3.841 g

แต่ ZnAc มีความเข้มข้น 99.5% ดังนั้นจะต้องใช้ $3.841/0.995 = 3.860$ g

ดังนั้น ต้องชั่ง ZnAc ปริมาณ 3.860 g แล้วเติม MEA+EG ในขวดวัดปริมาตร 25 ml

ก3. การเตรียม Bismuth(III) Nitrate Pentahydrate (Bi) ที่ความเข้มข้น 0.2 at%

Bi ความเข้มข้น 0.125 M MW = 485.07 g/mol

$[Bi] \times 100 = 0.2 \text{ at\%}$

$[Bi] + [ZnAc]$

$[Bi] = 0.002 [Bi] + 0.0014$

$0.998[Bi] = 0.0014$

$[Bi] = 0.0014028 \text{ M}$

เตรียม [Bi] 0.125 mol/l (M) ในสารละลายทั้งหมด 25 ml

จากสมการ $C_1V_1 = C_2V_2$

จะได้ $V_1 = 0.28 \text{ ml}$

ดังนั้น ต้องเติมสารละลาย Bi ปริมาณ 0.28 ml ที่ความเข้มข้น 0.2 at. %

ค4. การเตรียม CTAB ที่ปริมาณความเข้มข้น 0.1 wt%

$$\begin{aligned}
 \text{สารละลาย 100 ml} &= \text{มีน้ำหนัก} && 0.1 \text{ g} \\
 &= \frac{0.1 \text{ g}}{364.5 \text{ g/mol}} \\
 &= 0.27 \times 10^{-3} \text{ mol}
 \end{aligned}$$

ในสารละลายปริมาตร 100 ml มี CTAB อยู่ $0.27 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$\begin{aligned}
 \text{ดังนั้น สารละลาย 1000 ml} &= \frac{1000 \frac{\text{ml}}{1} \times 0.27 \times 10^{-3} \text{ mol}}{100 \text{ ml}} \\
 &= 2.7 \times 10^{-3} \text{ mol/l}
 \end{aligned}$$

เมื่อนำ CTAB 0.1 ในสารละลาย 100 ml จะมีความเข้มข้น = $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ หรือ 2.7 mM

$$\begin{array}{lcl}
 \text{ZnAc} & : & \text{MEA+EG} & : & \text{CTAB} \\
 0.7\text{M} & : & 0.7\text{M} & : & 2.7\text{mM}
 \end{array}$$

ดังนั้นอัตราส่วนโมลาร์ (Molar Ratio) คือ 1 : 1:0.0038

เตรียม CTAB ความเข้มข้น 0.1M ในขวดปริมาตร 10 ml เติม EG ลงไปแสดงดังรูปที่ ค1



รูปที่ ค1. ปริมาณสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.1 Molar ในขวดปริมาตรขนาด 10 ml

$$\begin{aligned}
 \text{สารละลาย 1000 ml} &= \text{มีสารตั้งต้น CTAB 0.1 mol} \\
 &= 0.1 \text{ mol} \times 364.5 \text{ g/mol} \\
 &= 36.45 \text{ g} \\
 \text{สารละลาย 10 ml} &= \frac{36.45 \text{ g} \times 10 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} \\
 &= 0.3645 \text{ g}
 \end{aligned}$$

สาร CTAB ที่ใช้เตรียมเจลมีความบริสุทธิ์ 96%

เนื้อสาร CTAB 96 g = ต้องมีเนื้อสาร CTAB 100 g

ถ้าเนื้อสาร CTAB 0.3645 g = $\frac{0.3645 \times 100}{96}$

ดังนั้น จะต้องชั่งสาร CTAB ปริมาณ 0.380 g ในขวดปริมาตร 10ml

ปริมาณสารละลาย CTAB 0.1 wt% ในขวดปริมาตร 10ml ที่จะหยดลงในเจล ZnO 25 ml

จากสมการ $C_1V_1 = C_2V_2$

ใช้ความเข้มข้นสาร CTAB 0.1M ในปริมาตร V_1 = ความเข้มข้นสาร CTAB ที่ต้องการ 2.7×10^{-3} M ในปริมาตรทั้งหมด 25 ml

จะได้ปริมาตร $V_1 = \frac{25 \text{ ml} \times 2.7 \times 10^{-3} \text{ M}}{0.1 \text{ M}}$
 $= 0.675 \text{ ml}$

ดังนั้น จะต้องหยดสารละลาย CTAB ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาณ 0.68 ml ลงไปในเจล ZnO ปริมาณ 25 ml

ตารางที่ ค1. ปริมาณการเตรียมสารลดแรงตึงผิว CTAB

ความเข้มข้น CTAB (wt%)	ความเข้มข้น CTAB (mM)	Molar Ratio ZnAc:MEA+EG:CTAB	ปริมาณหยดสาร CTAB (ml)
0.05	1.37	1 : 1 : 0.002	0.34
0.1	2.74	1 : 1 : 0.004	0.68
0.2	5.49	1 : 1 : 0.008	1.37
0.3	8.23	1 : 1 : 0.012	2.06
0.4	10.97	1 : 1 : 0.016	2.74
0.5	13.72	1 : 1 : 0.02	3.43
1.28	35.00	1 : 1 : 0.05	8.75

หมายเหตุจุด CMC ของ CTAB ละลายใน EG = 150 mM



ภาคผนวก

การคำนวณความเข้มข้นของสารเจือฟอสฟอรัส

ง1. การคำนวณหาความเข้มข้นของสารเจือฟอสฟอรัส H_3PO_4

ในอัตราส่วน TEOS: H_3PO_4 = 5:1

อัตราส่วนโดยปริมาตรของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียม ดังนี้

TEOS : C_2H_5OH : H_2O : H_3PO_4 = 5 : 1.5 : 10 : 1 ml

• คำนวณหาจำนวนโมลของกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4 85%)

สารละลายกรด H_3PO_4 100g มีเนื้อกรดอยู่ 85g นั่นคือมีน้ำ $100g - 85g = 15g$

H_3PO_4 ปริมาตร 1ml หามวลของ H_3PO_4 ได้จาก $D = \frac{m}{v}$ หรือ $m = D \times v$

โดยที่ D = ความหนาแน่นมีหน่วยเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร ($\frac{g}{ml}$)

m = มวลของ H_3PO_4 มีหน่วยเป็นกรัม (g)

v = ปริมาตรของ H_3PO_4 มีหน่วยเป็นมิลลิลิตร (ml)

จะได้ว่ามวลของ H_3PO_4 คือ $m_{H_3PO_4} = 1.69 \frac{g}{ml} \times 1ml = 1.69g$

นั่นคือ มีเนื้อกรด $H_3PO_4 = \frac{1.69g \times 85g}{100g} = 1.4365g$

และมีน้ำในกรด $H_3PO_4 = \frac{1.69g \times 15g}{100g} = 0.2535g$

ดังนั้น มีจำนวนโมลของกรด $H_3PO_4 = \frac{1.4365g}{98 \frac{g}{mol}} = 0.0146 mol$

และจำนวนโมลของน้ำ $H_2O = \frac{[(10ml \times 1 \frac{g}{ml}) + 0.2535g]}{18 \frac{g}{mol}} = 0.5696 mol$

• คำนวณหาจำนวนโมลของเอทานอล (C_2H_5OH)

มวลของ C_2H_5OH คือ $m_{C_2H_5OH} = 0.79 \frac{g}{ml} \times 1.5ml = 1.185 g$

ดังนั้น มีจำนวนโมลของกรด $C_2H_5OH = \frac{1.185g}{46.07 \frac{g}{mol}} = 0.0257 mol$

• คำนวณหาจำนวนโมลของเตตระเอทิลอซิเลท (TEOS)

$$\text{มวลของ TEOS คือ } m_{\text{TEOS}} = 0.933 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \times 5 \text{ ml} = 4.665 \text{ g}$$

$$\text{ดังนั้น มีจำนวนโมลของกรด TEOS} = \frac{4.665}{208.33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.0224 \text{ mol}$$

ตารางที่ 1. แสดงอัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียม SOD ของการเติมสารเจือฟอสฟอรัส

	TEOS : H ₂ O : C ₂ H ₅ OH : H ₃ PO ₄ (ml)				ปริมาตรสุทธิ(ml)
อัตราส่วนโดยปริมาตร	5	10	1.5	1	17.5
อัตราส่วนโดยโมล(mol)	0.0224	0.5696	0.0257	0.0146	

หาความหนาแน่น (N) ของอะตอมฟอสฟอรัส (P) ได้จาก $N = \text{mol} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ atoms/mol}$
โดยที่ N คือ ความหนาแน่นของสารมีหน่วยเป็นอะตอมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (atoms/cm^3)

Avogadro's number มีค่าเท่ากับ $6.02 \times 10^{23} \text{ atom/mol}$

ความหนาแน่นของอะตอมฟอสฟอรัส $N_{\text{phosphorus}} = 0.0146 \text{ mol} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ atoms/mol}$

ดังนั้น จะได้ความหนาแน่นของสารเจือฟอสฟอรัสในสารละลาย 17.5ml ของชั้นเอ็น คือ

$$N_{\text{phosphorus}} = 8.789 \times 10^{21} \text{ atoms}$$

$$\text{หรือ } N_{\text{phosphorus}} = \frac{8.789 \times 10^{21} \text{ atoms}}{17.5 \text{ cm}^3} = 5.022 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$$



ภาคผนวก

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในขณะศึกษา

- J. Kaewphoka¹, T. Fangsuwannarak, S.T. Rattanachan.(2014, 14-17 May 2014).**Synthesis of Surfactant-Assisted Nanostructured Bi-doped Zinc Oxide for Photo-Sensing Application.** Paper presented at the Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON), 2014 11st International Conference on.
- Fangsuwannarak, T., Krongarrom, P., Kaewphoka, J., & Rattanachan, S. T. (2013, 15-17 May 2013).**Bismuth doped ZnO films as anti-reflection coatings for solar cells.** Paper presented at the Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON), 2013 10th International Conference on.
- S.T. Rattanachan , J. Kaewphoka¹, T. Fangsuwannarak. (2014). **Annealing atmosphere of bismuth doped zinc oxide thin films prepared by CTAB-assisted sol-gel method.** Grand renewable energy, 2014 Proceedings, 27 July – 1 August 2014, Tokyo Big Sight, Tokyo Japan.



Synthesis of surfactant-assisted nanostructured Bi-doped Zinc oxide for photo-sensing application

J. Kaewphoka¹, T. Fangsuwannarak^{1*}, S.T. Rattanachan²

¹School of Electrical Engineering, ²School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology

Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

¹m5542703@g.sut.ac.th, ^{1*}thipwan@g.sut.ac.th, ²sirirat.b@sut.ac.th

Abstract Nanostructures are expected to have more potential applications for the functional electronic devices and to obtain the novel opto-electronic properties. Therefore, many researches have been attempted to synthesize nanostructured ZnO in a controllable properties such as nanocrystal size, optical and electrical properties in order to gain the variety of microelectronic applications. This work studies the effect of surfactant on the surface quality, structure and photo-sensing properties of Bi-doped ZnO synthesized by sol-gel spin coating. The experimental was carried out a mixture solution of bismuth nitrate pentahydrate and zinc acetate dehydrate as precursors for Bi-doped ZnO film. Meanwhile, Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a surfactant has been used for quality enhancement of the obtained Bi-ZnO films. The variation in surface morphologies and electrical conductivity was found with the different CTAB quantity. By using 2-probe technique with screen-printing to fabricate the metal contacts, the photocurrent of Bi-ZnO film was enhanced by 10³ times under the low illumination intensity 17.7mW/cm² comparing with the current under the dark condition. The result is suggested that CTAB is an important role to assist the quality of Bi-doped ZnO film surface and to improve the photocurrent. Therefore, the prepared Bi-doped ZnO film with CTAB assisted is useful for the effective guidance in the further investigation of photo-sensing devices.

Keywords Surfactant; Bismuth dopant; Zinc oxide; Photo-sensing

I. INTRODUCTION

Zinc Oxide (ZnO) thin film is n-type semiconductor with a direct energy band gap of 3.2-3.3 eV and Exciting binding energy of 60 meV at room temperature. ZnO nanostructured film can be fabricated by several techniques such as Plasma-assisted molecular beam epitaxy [1], RF sputtering deposition [2], pulse laser deposition [3], chemical vapor deposition [4], spray pyrolysis [5], and sol-gel method [6-8]. ZnO is widely applied as a photoconductor, UV optoelectronics, laser and photovoltaic applications because of its resistivity values in the wide range from 10² to 10⁵ Ω cm and its high photo-response depending on the quality of film surface.

In this work, Bismuth (Bi) doped-ZnO thin films were prepared by the surfactant-assisted sol-gel method and coated by spin-coating technique. As the previous work [11], 0.2 at.% Bi-doped ZnO thin films which were prepared by surfactant-

free sol-gel method, had been poor surface quality with large cracks. The poor surface quality can be affected to the electrical and optical properties of thin films. In this paper, Bi-doped ZnO thin films were prepared by using Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a surfactant assisted in the sol-gel method and subsequently coating by a spin-coating technique. The surface morphology and photocurrent measurements were studied in order to investigate the evaluation of the photo-generated electron-hole carriers within CTAB assisted Bi-ZnO film. Furthermore, the aim is also to investigate the effect of CTAB amount on the quality of the film surface and the photocurrent in order to achieve the optimal surfactant concentration for the effective guidance in photo-sensing applications. Bi-doped ZnO thin films were prepared on fuse quartz substrates with the size 18×18 mm². The annealed films were measured by SEM (JEOL JSM6010) with magnification of 10,000 times. Electrical current density and voltage characteristic of the prepared films was verified by a 2-probe technique with screen-printing metal contacts under the voltage bias between -30V to 30V. The automatic J-V measurement was controlled by the programmable electrometer (Keithley 2400) through GPIB port series. Under illumination condition, the light source is from halogen lamp with the light intensity of 17.7 mW/cm².

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The Bi-doped ZnO gels were synthesized from Zinc acetate dihydrate (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, Ajax Finechem) a ZnO precursor and Bismuth nitrate pentahydrate (Bi(NO₃)₃·5H₂O, 98% Fluka) as a dopant. The 0.7 M of Zinc acetate dihydrate was prepared in 0.7 M of monoethanolamine (97.0%, Ajax Finechem, MEA) in Ethylene Glycol (99.5%, CARLO ERBA, EG) solution. The Zn: MEA ratio was kept at 1.0. Then, CTAB as a surfactant was added with varying concentrations of 0 wt% (0 mM), 0.05 wt% (0.137 mM), 0.1 wt% (0.274mM), 0.2 wt% (0.549 mM) and 0.3 wt% (0.823 mM) in the gel solution before adding the bismuth nitrate solution for 0.2 atom% doping concentration. Schematic diagram of the sample preparation of Bi-doped ZnO based on spin coating technique is shown in Fig. 1. The mixing solution was stirred at 80°C for 1 hour and then aged at room temperature for 12 hours to obtain the clear gel.

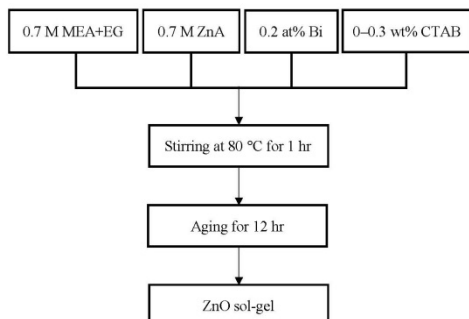


Fig. 1. Schematic diagram of preparation of CTAB assisted Bi-doped ZnO sol-gel

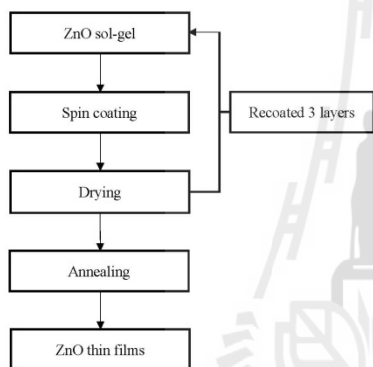


Fig. 2. Preparation diagram of Bi-doped ZnO thin films on fuse quartz substrate including 3 film layers.

The fused quartz substrates were carefully cleaned by Ratio Corporation of America (RCA) process for removing the organic and metal contaminant. After aging the gel, the gel was coated on a cleaned quartz substrates (size W18 x H18 mm²) by using spin-coating technique at 500 rpm for 15 sec and 3000 rpm for 30 sec, respectively. The thin films were pre-baked at 250°C for 30 min for drying the film before repeat coating for 3 times as shown the process step in Fig. 2. The Bi-doped ZnO thin films were annealed at 600°C for 2 hour in air that is an appreciate condition to form Bi phase into the nanostructure [11]. The film thickness was verified by using an optical profiling system (Veeco WYKO NT1100)

In the morphology measurement, the samples were coated by gold with using ion sputtering device (JEOL JFC-1100E). The morphology of the Bi-doped ZnO thin films were

investigated by a scanning electron microscope (JEOL JSM-6010) operating at 20kV.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Surface morphology

Fig.3 shows the surface morphology of Bi-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method with different concentrations of assisted CTAB. After annealing at 600°C, films prepared from the gel without CTAB showed the poor surface quality with many large cracks and voids as shown in Fig. 3 (a). With adding CTAB surfactant in the gel, the surface of thin film samples show good surface without cracks and voids as shown in Fig. 3 (b) and (c) for gel adding 0.05 (0.137 mM) and 0.1 wt.% (0.274 mM), respectively. However, adding CTAB surfactant 0.3 wt% (0.823 mM) showed poor surface as shown in Fig. 3 (d). It is mostly due to that ion-pairs of $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ and CTA^+ were constantly adsorbed and detached from the surface [9-10,12].

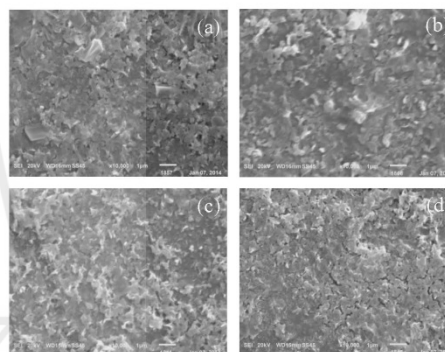


Fig. 3. SEM micrographs of the Bi-doped ZnO thin film prepared by sol-gel at different CTAB concentrations: (a) without CTAB, (b) 0.05 wt%CTAB, (c) 0.1 wt%CTAB, (d) 0.3 wt%CTAB

B. Electrical property

The average thicknesses (d) were about 150, 158, 168, 177 and 193 nm for 0, 0.05, 0.1, 0.2 and 0.3 wt%CTAB samples, respectively. The electrical current density ($J = I/A$) and voltage characteristic of Bi-doped ZnO thin film prepared assisting CTAB with various concentration values was verified by using a 2-point probe technique as shown in Fig. 4. The comparison of J-V curves under dark and illumination was discussed. It was found that the film contained 0.1 wt% CTAB obtained the highest current density level. This is due to less defects with the quality of Bi-ZnO nanostructure which has agreement with the SEM images. Moreover, it was found the enhancement of the current density under illumination by 10^3 times. It is noted that photo-generation of electron-hole carriers in surfactant assisted Bi-ZnO nanomaterial has potentiality for photo-sensing thin film device. The our results

have an agreement with the result of ZnO film in the previous work [13].

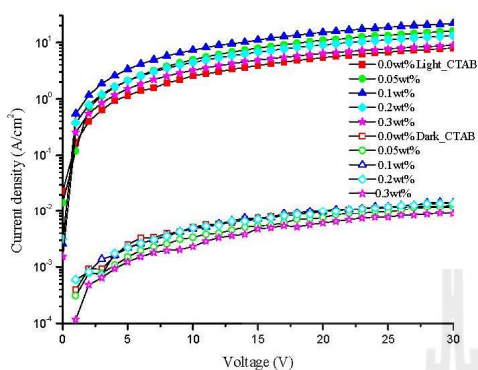


Fig. 4. Current density of the ZnO:Bi thin film adding CTAB concentration under illumination (solid line) and the dark (open line) conditions.

Fig.5 shows the electrical resistivity (ρ) and the conductivity (σ) of Bi-doped ZnO thin with various CTAB concentrations under illumination condition. Due to the slope of the J-V relating to resistivity value as described in the equation (1), the resistivity and conductivity were calculated. The existence of CTAB results in the decrease of the resistivity of the films from about 130 to 50 $\Omega\cdot\text{cm}$ from adding free CTAB to 0.10 wt% CTAB. This is due to that the CTAB surfactant was bonding into Bi-ZnO nanostructure, effectively. The resistivity commences increasing when the increase of CTAB concentration reaches to CMC value of CTAB. The higher resistivity can result from the poorer quality of the film surface with unsuitably high CTAB concentration. Therefore, the optimal amount of CTAB is 0.1wt% or 0.274mM to obtain the least resistivity for CTAB-assisted Bi-ZnO film.

$$\rho = \frac{(R.A)}{l} = \frac{(R.dW)}{l} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

where R is the electrical resistance
 A is the active area of the electrical measurement
 W is the diameter of the electrode.
 d is the average thickness of the film
 l is the distance between of the two electrodes

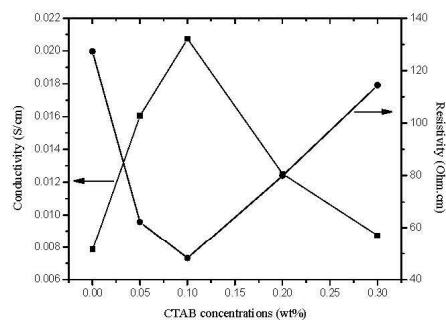


Fig. 5. Electrical resistivity and conductivity of Bi-doped ZnO thin films under illumination at 0.0177 watt/cm²

IV. CONCLUSIONS

In this study, photocurrent measurement was demonstrate for Bi-doped ZnO thin films prepared by CTAB assisted sol-gel method. The thin film in thickness order of a few ten or hundred nanometers can be produced by spin coatings technique. From SEM micrographs, the films showed good surface quality without any cracks compared to that one without CTAB. Moreover, the optimal CTAB concentration assisting in the sol-gel method was 0.1 wt% for 0.2 at% Bi-doped ZnO thin film. This demonstration conducted to improve the photocurrent enhancement of the thin films by 10^3 times under white light source with the low illumination intensity of 17.7mW/cm² comparing with the current under the dark condition. The result is suggested that CTAB is an important role to assist the quality of Bi-doped ZnO film surface that correlates to the enhancement of the photocurrent. Thus, Bi-doped ZnO film with CTAB assisted based on spin-coating technique is useful for the effective guidance in the further investigation of low-cost photo-sensing devices.

ACKNOWLEDGMENT

This work has been supported from Energy Conservation Funding for graduate students, Energy Policy and Planning Office, Ministry of Energy, Thailand and Suranaree University of Technology, Thailand. The authors would like to express gratitude to the researchers from SolarTech and Thai Microelectronic (TMEC), National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), Thailand and Synchrotron Light Research Institute (SLRI) for measurement supports.

REFERENCES

- [1] Xiu, F. X., Yang, Z., Mandalapu, L. J., Liu, J. L., & Beyermann, W. P. type ZnO films with solid-source phosphorus doping by molecular-beam

- epitaxy. *Applied Physics Letters*, 88(5), (2006)
- [2] J.C. Lee, RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se₂-based solar cell applications. (2000)
- [3] Xiao, S. S., Zhao, L., Liu, Y. H., & Lian, J. S. Nanocrystalline ZnO films prepared by pulsed laser deposition and their abnormal optical properties. *Applied Surface Science*, 283(0), (2013), pp. 781-787.
- [4] Qin, X. J., Zhao, L., Shao, G. J., & Wang, N. Influence of solvents on deposition mechanism of Al-doped ZnO films synthesized by cold wall aerosol-assisted chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 542(0), (2013), pp. 144-149.
- [5] Noh, Y.-J., Na, S.-I., & Kim, S.-S. Inverted polymer solar cells including ZnO electron transport layer fabricated by facile spray pyrolysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117(0), (2013), pp. 139-144.
- [6] Tsay, C.-Y., Cheng, H.-C., Tung, Y.-T., Tuan, W.-H., & Lin, C.-K. Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 517(3), (2008), pp. 1032-1036.
- [7] Raoufi, D., & Raoufi, T. The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 255(11), (2009), pp. 5812-5817.
- [8] Sahal, M., Hartiti, B., Ridah, A., Mollar, M., & Mari, B. Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Microelectronics Journal*, 39(12), (2008), pp. 1425-1428.
- [9] Wang, Y.-X., Sun, J., Fan, X., & Yu, X. A CTAB-assisted hydrothermal and solvothermal synthesis of ZnO nanopowders. *Ceramics International*, 37(8), (2011), pp. 3431-3436.
- [10] Zhao, M., Wu, D., Chang, J., Bai, Z., & Jiang, K. Synthesis of cup-like ZnO microcrystals via a CTAB-assisted hydrothermal route. *Materials Chemistry and Physics*, 117(2-3), (2009), pp. 422-424.
- [11] Phanuwat K., & Sirirat T., & Thipwan F. (2012). ZnO Doped with Bismuth in case of In-Phase Behavior for Solar Cell, *Engineering Journal* 16 (2012) 59.
- [12] Sun, X. M., Chen, X., Deng, Z. X., & Li, Y. D. A CTAB-assisted hydrothermal orientation growth of ZnO nanorods. *Materials Chemistry and Physics*, 78(1), (2003), pp. 99-104.
- [13] Xiao, S. S., Zhao, L., Liu, Y. H., & Lian, J. S. Nanocrystalline ZnO films prepared by pulsed laser deposition and their abnormal optical properties. *Applied Surface Science*, 283(0), (2013), pp. 781-787.

Bismuth doped ZnO films as anti-reflection coatings for solar cells

T. Fangsuwannarak¹, P. Krongarrom², J. kaewphoka¹ and S. T. Rattanachan²

¹ School of Electrical Engineering, ² School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology

¹thipwan@g.sut.ac.th

²nu_cmesut@hotmail.com

³m5542703@g.sut.ac.th

⁴sirirat.b@sut.ac.th

Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Nakhon Ratchasima 30000 THAILAND

Tel: +66-44-224582, Fax: +66-44-224601

Abstract— For fabrication of zinc oxide-based optoelectronic devices, especially solar cells, the development of cost-effective and low-temperature synthesis techniques for the deposition of high quality ZnO films is paramount. In this paper, incorporating Bi-doped ZnO films was prepared by the sol-gel spin coating method. The optical constants of the prepared thin films depend on the synthesis conditions. XRD measurement show that a high quality of ZnO:Bi nanostructure have preferably grow along (002) direction. The ZnO:Bi thin films were fabricated as antireflection coatings (ARCs) for solar cells. The nanoscale morphology altered through the different Bi content in the films, has a great effect on the macroscopic ARC performance. The optical constants as refractive index and extinction coefficient are determined through the transmittance and reflectance spectra. Textured ZnO:Bi films with average thickness ranging from 87 nm to 94 nm present a broadband reflection suppression from 400 to 1100 nm wavelength. The refractive index around 1.31-1.47 estimated is appropriate to an ARC layer for Si solar cells.

Keywords— nanocrystal, Zinc oxide, anti-reflection coating, texturization.

I. INTRODUCTION

Antireflection (AR) coatings approach the optical loss from the light reflection in solar cells. The AR coatings play a major role in enhancing the solar cell efficiency by increasing light-trapping in the active region of the devices. Silicon nitride as a dielectric ARC material is widely used to reduce reflection in the industry standard. However it is only effective for a narrow wavelength range of the solar spectrum around 600 nm [1]. Gradient index of refraction (n) coating can produce the broadband AR coating with using multiple thin layers or nanoporous media [2]. Nevertheless, there are intrinsic

absorption issues and expensive fabrication such as a laser assisted evaporation and a sputtering to be not a practical solution [3-4]. Therefore, it is necessary to use a novel way to create a gradient index of refraction between two media. In this approach, highly textured zinc oxide (ZnO) films may be applicable to a wide variety of solar cells and other antireflection applications [5-6].

ZnO is more attractive as a dielectric AR coating material since its good transparency in the visible range and the resistivity values in the wide range of $10^{-4} - 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ with a direct energy band gap of 3.2 – 3.3 eV at room temperature [7-8]. In addition, its refractive index has an appropriate for using as an AR coating for c-Si solar cells [2,6].

Doped ZnO films have been attractive since their great potential applications in transparent conducting electrodes (doping group IIIB elements or flourine) [9] and insulating or ferroelectric layers (doping Li, Bi or Mg) [10] in optoelectronic devices. Bismuth has been an important impurity in ZnO for varistor device application. Owing to much bigger radius of Bi^{3+} (0.103 nm) than that of Zn^{2+} producing the large mismatch in lattice constants, the conductivity of ZnO:Bi material changes to semi-insulating. Thus, Bi doping in ZnO is carried out to control the resistivity for electrical applications [11]. However, Bi doping in ZnO denoted as ZnO:Bi has not been extensively studied for dielectric AR coating in solar cells.

F. X. Xiu *et al.* deposited Bi-doped ZnO thin film by using a molecular-beam epitaxy method

[12]. They reported that the highest electrical resistivity, Hall mobility, and electron concentration were found to be $4.3 \Omega\text{-cm}$, $15.9 \text{ cm}^2/\text{V s}$, and $9.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, respectively, at room temperature. According to this report, the films showed a dramatic reduction of electron concentration with the increase of Bi incorporation because of isolated Bi from Zn. The previous report indicated that the decrease of resistivity for ZnO:Bi films prepared by an ultrasonic spray pyrolysis exhibited with increasing Bi content in the low Bi concentration level and reached its minimal resistivity value, then it increases with further increase in the doping level [13]. A critical Bi level to change the downward trend to the upward trend of resistive value depends on the deposition process.

In this study, ZnO:Bi nanostructures fabricated on thin films by using a sol-gel spin coating process are reported. Bi doping level in the range of 0-2.0 at.% is considered in this work because high Bi concentration affects the crystal quality. The dependence of the optical and electrical properties of the films is investigated as a function of Bi concentration. In addition, XRD studies are considered to verify crystal quality and average nanocrystal size. ZnO:Bi nanostructures may be used as both of AR coating and light trapping in solar cells to enhance the energy conversion efficiency based on low- manufacturing costs.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

ZnO thin films were prepared by sol-gel spin coating technique using a starting solution of zinc acetate dehydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) with 0.7M concentrations diluted in the mixture of ethylene glycol and monoethanolamine (MEA). The molar ratio of zinc acetate dehydrate to the solvent was kept at 1.0. Bismuth nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) used as dopant source is added with a small amount in the starting solution. The fabrication process of undoped and Bi-doped ZnO films by sol-gel process was detailed in the previous report [14]. The Bi doping level in the solution was varied by changing the atomic (%) ratio (Bi/Zn) from 0 to 1.0 at%. The prepared gel aged at room temperature for 24 hours was coated on a cleaned quartz substrate. The atomic percentage of Bi doping in ZnO solution were 0,

0.2, 0.4, 0.6, 1.0, and 2.0 at.%. The films were prepared by using spin coating technique at 2500 rpm for 10 sec. The thin films were pre-baked at 100°C for 30 minutes in an oven to evaporate the solvent and remove organic residuals. Finally, the prepared films were annealed in a furnace at 600°C in the ambient air for 2 hours. The film thickness was verified by using an optical profiler (Veeco WYKO NT1100).

The crystallite quality of the ZnO:Bi films was examined by the X-ray diffractometer (RIGAKU TTRAX III) with a Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$). The transmittance and reflectance of the films deposited on quartz substrate were measured in the UV-visible region by using the UV-VIS spectrophotometer with an integrating sphere mode (AJUK SPECORD 250+222P133) from 300 nm to 1100 nm wavelength. For the transmittance and reflectance measurements, the optical spectra of all samples were compensated by those of the quartz substrate. The optical band gap, E_g was obtained by extrapolating the high absorption region of the curve to the energy axis.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Structural Characterization

Fig.1 shows the XRD patterns of the undoped and Bi-doped films. The XRD pattern of the undoped ZnO film corresponds to diffraction peaks of polycrystalline ZnO at (100), (002), (101), (102), 110, and 103 planes (JCPD card 36-1451). As can be seen in Fig.1, only the (002) peaks are observed in the XRD patterns for 0.2-1.0 at.% Bi conditions. It suggested that the films are highly textured along the c-axis and perpendicular to the surface of the substrate. The decrease of the (002) peak relative intensity for 0.2-1.0 at.% Bi was found. Moreover, the ZnO:Bi with 2.0 at.% Bi concentration sample presents the similar to the undoped ZnO pattern. This result is in agreement with the previous studies reported about the re-orientational effects from increasing dopant concentration as well as increasing Zn incorporation [15,16]. The crystalline grain size has been calculated from XRD pattern using Scherrer's formula [17]. The average crystallite size in the size range between 14.6 nm and 26.3 nm was obtained.

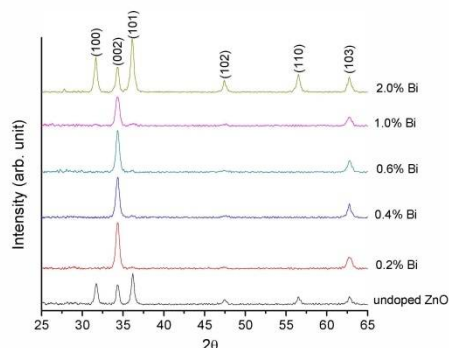


Fig. 1 XRD patterns of Bi-doped ZnO films annealed at 600°C using the different Bi concentration in the solution.

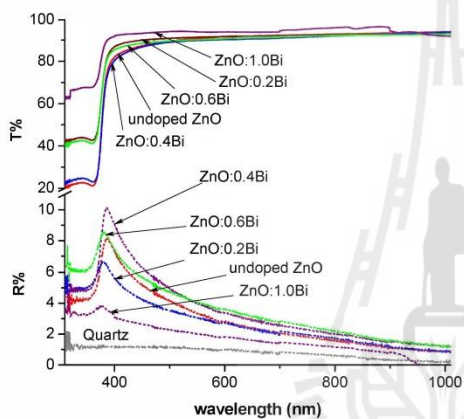


Fig. 2 Transmittance and reflectance spectra of undoped ZnO and Bi-doped ZnO films with the different Bi concentration

B. Transmittance and Reflectance properties

According to the quality of crystallographic orientation in XRD, the undoped ZnO and Bi-doped ZnO films with 0.2-1.0 at.% Bi concentration were studied in ARC response. The transmittance and reflectance spectra are shown in Fig. 2. It was found that all samples exhibited high transmittance spectra over 60% in 380-1100 nm wavelength range. In particular 1.0 at.% Bi-doped film, the maximal T% above 85% and the minimal R% below 5% were observed. It was found that the amount of Bi dopant is not proportionally relative

to T% and R% spectra but the significant differences in film morphology are caused by changing the synthesis conditions. The micrographs of the surface morphology of Bi-doped ZnO films grown at different Bi conditions are shown in Fig. 3. For 1.0 at.%Bi film, its surface roughness was lower than the other films and the smaller porous structure can be seen in Fig. 3(d). As a result of the differences of the surface morphology, the macroscale ARC response can be altered.

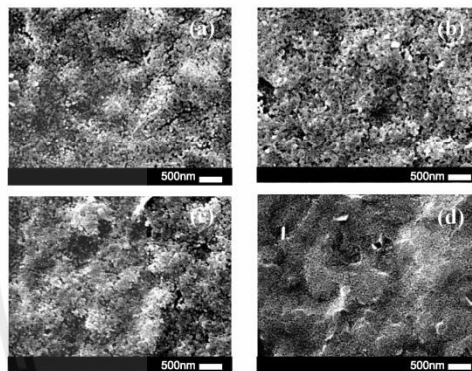


Fig. 3 Scanning electron microscopy (SEM) images of the ZnO:Bi thin films deposited at different Bi concentration: (a) 0.2 at.%Bi film, (b) 0.4 at.%Bi film, (c) 0.6 at.%Bi film, and 1.0 at.%Bi film

The photon absorption coefficient (α) of ZnO:Bi films was determined by a transmission measurement. Shallow-level impurities respond much more effectively to optical measurements. The absorption coefficient (α) is defined by [18];

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{\sqrt{(1-R)^4 + T^2 R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right) \quad (3)$$

where d is the thickness of the film, R and T are the reflectance and transmittance, respectively.

The prepared Bi-doped ZnO thin films for ARC layer have the average thickness in the range of 87-94 nm. It was not found the significant effect of the film thickness on the variation of Bi concentration. The optical constant values as refractive indices (n) and extinction coefficient (k) of the thin films are related to the reflectance by [18];

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (4)$$

where k is the extinction coefficient is related to the exponent decay of the wave as it passes through the medium and is defined to be $k = \alpha\lambda/4\pi$, λ is the photon wavelength.

The refractive index, n and the extinction coefficient, k of ZnO:Bi films as a function of wavelength is given in Fig. 4 and 5, respectively. It was found that the decrease of the refractive index with the increase of wavelength agrees with the results from using Sellmeier formula [19]. The refractive index and the extinction coefficient depend on the differences in film morphology caused by changing the Bi concentration in synthesis conditions. At the wavelength of 600nm, the n value of ZnO:Bi nanostructure ranging from 1.31 to 1.46 was obtained. The n values are less than a crystal ZnO bulk ($n \sim 2.0$) as a result of a rough and porous structure of the ZnO thin films which is similar to the previous report [19]. However, the low refractive index of the medium ZnO:Bi as an ARC layer can be appropriately used in Si solar cell application.

C. Optical Band gap; E_g

For a direct gap semiconductor such as ZnO, the optical band gap, E_g can be determined from transmittance and reflectance measurements. E_g is determined by extrapolating the straight line portion of the spectrum to $\alpha(h\nu) = 0$ [18].

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

where C is a constant for a direct transition of photon energy. The variations of α^2 versus $h\nu$ in the fundamental adsorption region were plotted in fig. 6. By increasing the Bi concentration, the significant change of the absorption edge disappeared as compared with an undoped film. From drawing, the optical band gap, E_g values were evaluated as 3.28eV slightly deduced in the comparison with a crystal ZnO bulk as 3.31 eV. The E_g results suggested that ZnO:Bi with the different Bi content is ineffective to E_g shift because the dimensions in the crystallite size ranging from

87 nm to 94 nm are too large for the confinement effect.

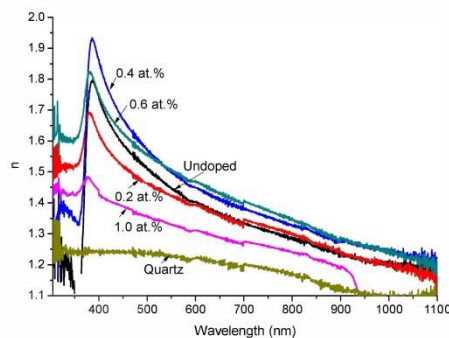


Fig. 4 Wavelength dependence of the refractive index of the ZnO:Bi films

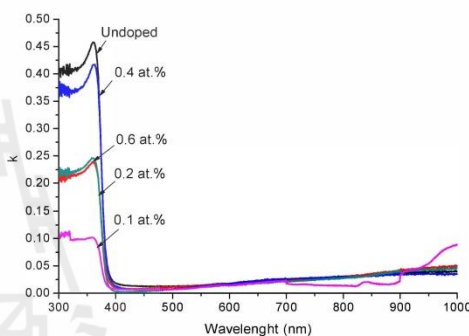


Fig. 5 Plot of extinction coefficient, k as a function of photon energy for ZnO:Bi films

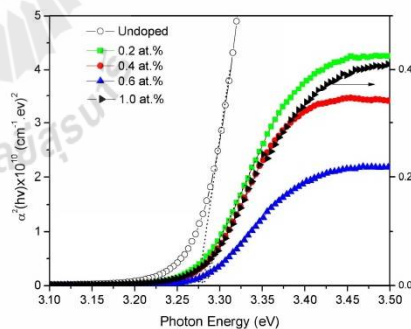


Fig. 6 Plot of α^2 vs. photon energy for ZnO:Bi thin films.

The optical constant values considered at 600 nm wavelength and the optical band gap values of the ZnO:Bi thin films were given in Table 1.

Table 1 The optical data results of the nanocrystalline ZnO:Bi films

Bi content at%	%R	<i>n</i>	<i>k</i>	E_g eV	Thickness (nm)	Crystal size (nm)
0	2.79	1.40	0.017	3.28	91.27	20.33
0.2	2.72	1.39	0.017	3.27	89.24	16.63
0.4	3.36	1.45	0.018	3.28	93.73	16.60
0.6	3.57	1.47	0.015	3.28	87.41	16.83
1.0	1.81	1.31	0.015	3.28	90.34	14.64

IV. CONCLUSIONS

In summary, ZnO:Bi thin films prepared via low temperature aqueous solution deposition were fabricated for ARC layer. The low Bi content ranging from 0.2 to 1.0 at.% resulted in the good crystallite quality owing to Bi well incorporating in ZnO structure. The differences in the film morphology are caused by changing the Bi content in the synthesis conditions. It showed that the presence of the rough and porous structure resulted in the broadband suppression of reflectance of 1.81% and good transparency in visible wavelength for a 1.0at.% Bi-doped ZnO film. Therefore, the results suggested ZnO:Bi nanostructure has a good light-trapping and an appropriate ARC properties for c-Si solar cells in order to minimise reflection for broadband wavelength.

ACKNOWLEDGMENT

This work has been supported under the NANOTECH project no. NN.52-014 from National Nanotechnology Center, Thailand. The authors gratefully acknowledge the financial support of the National Research Council of Thailand for a graduate student grant and would like to express gratitude to the researchers from Photonics Technology Laboratory, MEMS and Nanoelectronics Laboratory, and National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), Thailand for measurement support.

REFERENCES

- [1] P. Doshi, G.E. Jellison, A. Rohatgi, "Characterisation and optimisation of absorbing plasma-enhanced chemical vapour deposited antireflection coatings for silicon photovoltaics", *Applied Optics*, 36 (30) (1997) 7826-7837
- [2] W.H. Southwell "Gradient-index antireflection coatings", *Optics Letters*, 8 (1983) 584-586.
- [3] J.Y. Chyan, W.C. Hsu, J.A. Yeh, "Broadband antireflective poly-Si nanospone for thin film solar cells", *Optics Express*, 17 (6) (2009), 4646-4651
- [4] Kuo ML, Poxson D, Kim YS et al. "Realization of a near-perfect antireflection coating for silicon solar energy utilization". *Optics Letters*, 33(2008) 2527-2529.
- [5] D. Song, G. Armin, and J. Xia, "Optimisation of ZnO:Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application", *Appl. Surf. Science*, 195 (2002) 291-296.
- [6] J. C. Lee, K. H. Kang, S. K. Kim, K. H. Yoon, I. J. Park, and J. Song, "RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se₂-based solar cell applications", *Sol. Energ. Mater. and Solar Cells* 64 (2000) 185
- [7] T. K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors", *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1817-1840.
- [8] Z. B. Bahsi, A. Y. Oral, "Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films", *Opt. Mater.* 29 (2007) 672-678.
- [9] J. Hu, R.G. Gordon, "Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their use in amorphous silicon solar cells" *Solar Cells* 30 (1991) 437-450.
- [10] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai, "Ferroelectric behavior of Li-doped ZnO thin films on Si(100) by pulsed laser deposition", *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2534-2536.
- [11] J. W. Lee, N. G. Subramaniam, J. C. Lee, S. Kumar S and T. W. Kang, "Study of stable p-type conductivity in bismuth-doped ZnO films grown by pulsed-laser deposition", *EPL*, 95 (2011) 47002.
- [12] F. X. Xiu, L. J. Mandalapu, Z. Yang, J. L. Liu, G. F. Liu, and J. A. Yamoff, "Bi-induced acceptor states in ZnO by molecular-beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* 89, 0(2006) 52103.
- [13] F. Chouikh • Y. Beggah • M. S. Aida, "Optical and electrical properties of Bi doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis", *J Mater Sci: Mater Electron* 22 (2011) 499-505
- [14] P. Krongarom, S. T. Rattanachan, T. Fangsuwannarak, "ZnO doped with Bismuth in case of in-phase behavior for Solar cell application", *Engineering Journal* 16 (2012) 59.
- [15] B. Joseph, P.K. Manoj, and V.K. Vaidyan, "Studies on the structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by chemical spray deposition", *Ceramics International* 32 (2006) 87-493.
- [16] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, "Sol-Gel Preparation of Transparent and Conductive Aluminum-Doped Zinc Oxide Films with Highly Preferential Crystal Orientation", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998) 1622-1632.
- [17] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA (1978), 102
- [18] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, New York, International Standard Book Number: 0-486-60275-3, 1971
- [19] F.E. Ghodsi and H. Absalan, "Comparative Study of ZnO Thin Films Prepared by Different Sol-Gel Route" *Acta Physica Polonica A* Vol. 118 (2010) 659-664.

ANNEALING ATMOSPHERE OF BISMUTH DOPED ZINC OXIDE THIN FILMS PREPARED BY CTAB-ASSISTED SOL-GEL METHOD

Sirirat T. Rattanachan¹, Jaipet Kaewphoka² and Thipwan Fangsuwannarak²

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

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

Bismuth (Bi) doped ZnO thin films were prepared by using surfactant assisted sol-gel method and deposited on the fused quartz substrate by spin coating technique. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) was used as a surfactant for the preparation nanocrystalline Bi-doped ZnO films. The annealing in air and forming gas (95% N₂, 5%H₂) atmospheres of Bi-doped ZnO films at 600°C were studied through the characteristics of the physical and electrical properties of thin film. Even though the surface morphology was small changes regardless of annealing atmosphere, the increase of electrical properties was remarkably suppressed in the annealing atmosphere of forming gas. The results showed that the annealing in forming gas was much better way than in air for Bi-doped ZnO thin film prepared by CTAB-assisted sol-gel method.

Keywords: Zinc Oxide, Bismuth doped Zinc Oxide, Thin films, Surfactant, Sol-gel method

INTRODUCTION

Zinc Oxide (ZnO) thin film is n-type semiconductor with a direct energy band gap of 3.2-3.3 eV and Exciting binding of 60 meV at room temperature. ZnO nanostructured film can be fabricated by several techniques such as Plasma-assisted molecular beam epitaxy [1], RF sputtering deposition [2], pulse laser deposition [3], chemical vapor deposition [4], spray pyrolysis [5], sol-gel method [6-8]. ZnO is widely applied as a photoconductor, UV optoelectronics, laser and photovoltaic applications. In this work, Bismuth (Bi) doped-ZnO thin films were prepared by the surfactant-assisted sol-gel method and coating by spin-coating technique. As the previous work [9], 0.2 at.% Bi-doped ZnO thin films which were prepared by surfactant-free sol-gel method, had been poor surface quality with large cracks. The poor surface quality can be affected to the electrical and optical properties of thin films. Yan-Xiang Wang et al reported ZnO nanopowders synthesized by hydrothermal and solvothermal method by using Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as surfactant [10]. The results showed that the presence of CTAB could greatly vary the shape of the ZnO crystals. Another results showed that CTAB played a significant role in the formation of ZnO rods [11].

In this paper, Bi-doped ZnO thin films were prepared by using Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a surfactant assisted by the sol-gel method and coating by spin-coating technique. The aim of this study is to investigate the effect of CTAB concentration and the annealing atmosphere on the quality characteristics of the Bi-doped ZnO films, and get the optimal surfactant concentration for fabricating qualified Bi-doped ZnO films used in photo-sensing applications.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Synthesis of Bi-doped ZnO by CTAB assisted Sol-gel method

The Bi-doped ZnO gels were synthesized from Zinc acetate dehydrate (ZnAc) (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, Ajax Finechem) as the ZnO precursor and Bismuth nitrate pentahydrate (Bi(NO₃)₃·5H₂O, 98% Fluka) as the dopant. Briefly, 0.7 M of Zinc acetate dihydrate was prepared in 0.7 M of monoethanolamine (97.0%, Ajax Finechem, MEA) in Ethylene Glycol (99.5%, CARLO ERBA, EG) solution. The Zn:MEA ratio was kept at 1.0. Then CTAB as a cationic surfactant was added various concentrations of 0 wt% (0 mM), 0.05 wt% (0.137 mM), 0.1 wt% (0.274mM), 0.2 wt% (0.549 mM) and 0.3 wt% (0.823 mM) in the gel solution before adding the bismuth nitrate solution for 0.2 atom% doping concentration. The preparation process of Bi-doped ZnO based on the spin coating technique was shown in Fig.1.

The fused quartz substrates were carefully cleaned by Ratio Corporation of America (RCA) process for removing the organic and metal contaminant as following the previous work [9]. After aging the gel, the gel was coated on a cleaned quartz substrates (size W18 x H18 mm) by using spin-coating technique. The thin films were pre-baked at 250°C for 30 min for drying the film before repeat coating for 3 times. The Bi-doped ZnO thin films were annealed at 600°C for 2 h in air and forming gas. The film thickness was verified by using an optical profiling system (Veeco WYKO NT1100). Surface morphology of film samples was observed by using Scanning Electron Microscope (SEM). An X-ray diffraction (XRD) apparatus with Cu K α line was used to monitor the crystallinity of the films. The electrical properties was measured under the dark and the illumination.

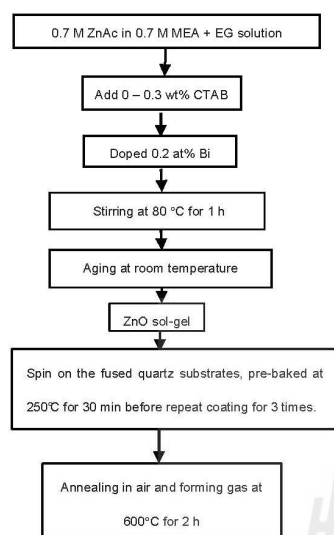


Fig. 1 Preparation of Bi-doped ZnO sol-gel assisting CTAB method

RESULTS AND DISCUSSION

Structural and morphological analysis

Phase identification of the Bi-doped ZnO thin films was done with X-ray diffraction analysis. For brevity only the diffraction patterns corresponding to the sample prepared without CTAB, 0.3 wt% CTAB annealed in air and 0.3 wt% CTAB annealed in forming gas are shown in Fig. 2.

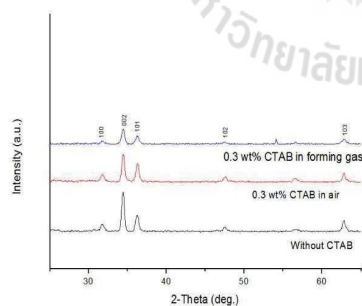
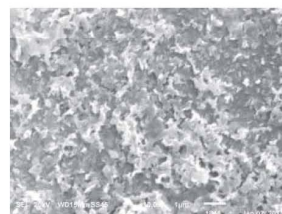


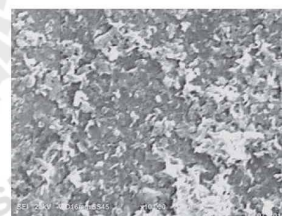
Fig. 2. XRD pattern of the Bi-doped ZnO films after annealing at 600°C

In spectra all the peaks can be indexed to the hexagonal wurzite structure of ZnO which are consistent with the values in the JCPDS data card (card no. 36-1451). Furthermore, all samples clearly reveal the c-axis orientation in (002) plane for wurzite ZnO structure. It indicates that due to the annealing in the forming gas the height peak corresponding to the (002) decreased as compared to the samples annealed in air. F. Wu et al. also reported that the average crystal sizes calculated from the FWHM of the (002) peaks of Ga-doped ZnO films annealed in air at 800°C obtained the best crystallinity and the largest crystal size as compared to that annealed in nitrogen at the same temperature [12].

Fig. 3 (a) and (b) show SEM images under $\times 10,000$ magnification of the Bi-doped ZnO films with 0.1 wt% CTAB annealed in the different atmospheres. The film annealed in the air atmosphere (Fig. 3(a)) composed the aggregated particular while the film annealed in the forming gas showed the better smooth surface without the small gaps.



(a)



(b)

Fig. 3. SEM images of the Bi-doped ZnO film with 0.1 wt% CTAB after annealing at 600°C (a) in air and (b) in the forming gas

Electrical properties

The changes in the electrical properties of Bi-doped ZnO thin films with various CTAB concentrations assisting sol-gel method and different annealing atmosphere are shown in Fig. 4. The current density of the film samples annealed in the forming gas had higher than that annealed in air. It found that the optimal of CTAB concentration for

0.1 wt% annealed in the forming gas had the highest current density. With increasing CTAB concentration in sol-gel process, the current density decreased as reported in the previous work [13].

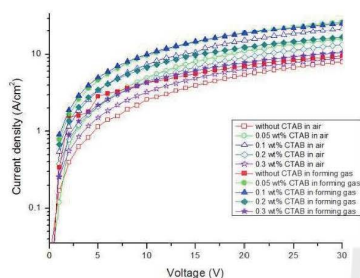


Fig. 4. J-V characteristic of Bi-doped ZnO thin films with various CTAB concentrations annealed in air and forming gas condition under illumination.

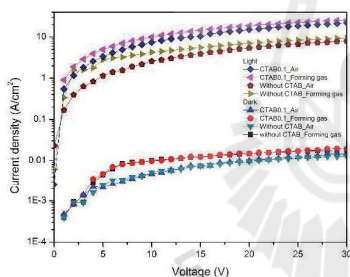


Fig. 5. J-V Characteristic of Bi-doped ZnO thin films prepared by CTAB assisted sol-gel method annealed in different atmosphere under dark and illumination.

The results of photocurrent measurements are shown in Fig. 5. Under illumination, an increase in the current was observed for all the films. The response in photocurrent could be explained by photo excitation of electron from valence band into conduction band. The maximum photocurrent was obtained for the film prepared by 0.1 wt% CTAB assisted sol-gel method annealed in the forming gas condition, and the minimum photocurrent was observed for that film without CTAB assisted sol-gel method annealed in air. In this study, the annealing of the films in the forming gas atmosphere could be increased the nitrogen density in ZnO by hydrogen passivation.

CONCLUSION

Changes in the crystallinity, surface morphology and electrical properties of the Bi-doped ZnO thin films were studied as a function of CTAB concentrations and annealing conditions. Substantial improvement in the electrical properties could be achieved by annealing in the forming gas (95%N₂, 5H₂) without noticeable changes in the surface morphology of the Bi-doped ZnO thin films. In this study, it is suggested that the CTAB assisted sol-gel method and annealing in the forming gas would be an effective way of modifying the electrical properties of the Bi-doped ZnO thin films.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank the research fund from Department of Alternative Energy Development and Efficiency in Thailand, National Research Council of Thailand and Synchrotron Light Research Institute of Thailand for providing the film thickness measurement.

References

- [1] F. X. Xiu, Z. Yang, L. J. Mandalapu, J. L. Liu, and W. P. Beyermann, "p-type ZnO films with solid-source phosphorus doping by molecular-beam epitaxy", *Applied Physics Letters*. 88, 2006, pp. 052106.
- [2] J. C. Lee, K. H. Kang, S. K. Kim, K. H. Yoon, I. J. Park, and J. Song, "RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cell applications", *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 64, 2000, pp.185-195.
- [3] S. S. Xiao, L. Zhao, Y. H. Liu, and J. S. Lian, "Nanocrystalline ZnO films prepared by pulsed laser deposition and their abnormal optical properties", *Applied Surface Science*. 283, 2013, pp. 781-787.
- [4] X. J. Qin, L. Zhao, G. J. Shao, and N. Wang, "Influence of solvents on deposition mechanism of Al-doped ZnO films synthesized by cold wall aerosol-assisted chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*. 542, 2013, pp. 144-149.
- [5] Y.-J. Noh, S.-I. Na, and S.-S. Kim, "Inverted polymer solar cells including ZnO electron transport layer fabricated by facile spray pyrolysis", *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 117, 2013, pp. 139-144.
- [6] C.-Y. Tsay, H.-C. Cheng, Y.-T. Tung, W.-H. Tuan, and C.-K. Lin, "Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method", *Thin Solid Films*. 517, 2008, pp.1032-1036.
- [7] D. Raoufi and T. Raoufi, "The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films", *Applied Surface Science*. 255, 2009, pp. 5812-5817.
- [8] M. Sahal, B. Hartiti, A. Ridah, M. Mollar, and B. Marf, "Structural, electrical and optical properties of ZnO thin

GRAND RENEWABLE ENERGY 2014 Proceedings
27 July - 1 August, 2014
Tokyo Big Sight, Tokyo Japan

films deposited by sol-gel method", *Microelectronics Journal*. 39, 2008, pp. 1425-1428.

[9] P. Krongarom, S. T. Rattanachan, and T. Fangsuwannarak, "ZnO doped with Bismuth in case of in-phase behavior for Solar cell application", *Engineering Journal*. 16, 2012, pp. 59-68.

[10] Y.-X. Wang, J. Sun, X. Fan, and X. Yu, "A CTAB-assisted hydrothermal and solvothermal synthesis of ZnO nanopowders", *Ceramics International*. 37, 2011, pp. 3431-3436.

[11] X. M. Sun, X. Chen, Z. X. Deng, and Y. D. Li, "A CTAB-assisted hydrothermal orientation growth of ZnO nanorods", *Materials Chemistry and Physics*. 78, 2003, pp. 99-104.

[12] F. Wu, L. Fang, Y. J. Pan, K. Zhou, H. B. Ruan, G. B. Liu, and C. Y. Kong, "Effect of annealing treatment on structural, electrical, and optical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering", *Thin Solid Films*. 520, 2011, pp. 703-707.

[13] J. Kaewphoka, S. T. Rattanachan and T. Fangsuwannarak, "Synthesis of surfactant-assisted nanostructured Bi-doped Zinc oxide for photo-sensing application", *Proceeding of ECTI-CON 2014*, Nakhon Ratchasima, Thailand



มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ประวัติผู้เขียน

นายใจเพชร แก้วโกคา เกิดเมื่อวันที่ 15 มิถุนายน พ.ศ. 2529 ที่หมู่บ้านโคกกลาง ตำบลขุนทอง อำเภอบัวใหญ่ จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนบัวใหญ่ จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปี พ.ศ. 2548 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมไฟฟ้ากำลัง) จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี เมื่อปี พ.ศ. 2552 กรุงเทพมหานคร

ในปี พ.ศ. 2556 เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ในระหว่างการศึกษาได้รับเงินทุนสนับสนุนจาก 2 แห่ง ได้แก่ ทุนการศึกษาแก่นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาที่คณาจารย์ได้รับทุนวิจัยจากแหล่งทุนภายนอก (OROG) จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และทุนอุดหนุนการวิจัย แผนพลังงานทดแทนปีงบประมาณ 2556 จากสำนักนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน อีกทั้งในระหว่างการศึกษาได้เป็นผู้สอนห้องปฏิบัติการเครื่องจักรกลไฟฟ้า 1 ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า นอกจากนี้ยังมีผลงานการนำเสนอในงานประชุมวิชาการและได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานทางวิชาการด้วย

ในปัจจุบันได้เข้าทำงานประจำในตำแหน่งวิศวกร สังกัดกรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน กรุงเทพมหานคร