

การพัฒนาฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมบิสมัท โดยวิธีเคลือบผิว
ด้วยแรงเหวี่ยงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์



นายภาณุวัฒน์ ครองอารมณ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2556

**DEVELOPMENT OF Bi-DOPED ZnO THIN FILM BY
SPIN COATING FOR SOLAR CELL
APPLICATIONS**

Phanuwat Krong-arrom



**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Ceramic Engineering**

Suranaree University of Technology

Academic Year 2013

การพัฒนาฟิล์มบางซิงโครไซต์ที่เจือด้วยอะตอมบิสมัท โดยวิธีเคลือบผิว
ด้วยแรงเหวี่ยงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(ผศ. ดร.สุขเกษม กังวานตระกูล)

ประธานกรรมการ

(ผศ. ดร.ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(ผศ. ดร.ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์)

กรรมการ

(รศ. ดร.สุธรรม ศรีหล่มสัก)

กรรมการ

(ศ. ดร.ชูกิจ ลิมปิจำนงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและนวัตกรรม

(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ภาควิชา วิศวกรรม : การพัฒนาฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมบิสมัท โดย
วิธีเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ (DEVELOPMENT OF Bi-DOPED
ZnO THIN FILM BY SPIN COATING FOR SOLAR CELL APPLICATIONS)
อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์

ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางในเพื่อประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์ที่เรียกว่า โฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric) โดยซิงค์ออกไซด์เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีพลังงานแถบช่องว่างแบบตรง (Direct band gap) นอกจากนี้ยังมีแถบพลังงานช่องว่างที่กว้าง (Wide band gap) จึงมีสมบัติเหมาะสมสำหรับสิ่งประดิษฐ์ทางแสง เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ งานวิจัยนี้ได้ศึกษาฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมบิสมัทในช่วงความเข้มข้น 0.0 ถึง 6.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ (เขียนแทนด้วย $ZnO:xBi$, $x=0.0$ ถึง 6.0) เพื่อเตรียมฟิล์มบางชั้นเอ็น (n-type) ที่เหมาะสมในการประยุกต์ใช้สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ โดยใช้วิธีการสังเคราะห์สารแบบโซล-เจล และเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง (spin coating) ลงบนแผ่นฐานพิวสควอดซ์และแผ่นฐานซิลิกอน จากนั้นนำฟิล์มบางที่ได้ไปผ่านการแอนนัลในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 700 องศาเซลเซียส โดยศึกษาผลของความเข้มข้นของสารเจือบิสมัท อุณหภูมิการแอนนัล และจำนวนชั้นที่เคลือบ ต่อสมบัติโครงสร้างทางเคมี จุดโครงสร้างพื้นผิว สมบัติทางแสง และวัดสมบัติทางไฟฟ้าเพื่อหาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้สำหรับเซลล์อาทิตย์ จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีพบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในช่วง 0.0 ถึง 1.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ มีโครงสร้างแบบ Hexagonal wurtzite ที่มีการจัดเรียงตัวตามแนวแกนซี (c-axis) ตามระนาบ (002) อย่างชัดเจน และแสดงความเครียดตามแนวแกนซีเป็นแรงดึง และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของบิสมัทมากกว่า 1.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จะมีการจัดเรียงโครงสร้างแบบผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือ จากผลวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่ามีเฟสของ Bi_2O_3 ปรากฏขึ้นเมื่อฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัทมากกว่า 2.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ โดยขนาดของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย จากผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและสเปกตรัมของสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง $ZnO:xBi$ พบว่าแสงสามารถส่องผ่านฟิล์มได้ดีมากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงแสงที่ตามนุษย์มองเห็นและมีการตอบสนองต่อแสงสีน้ำเงิน สารเจือบิสมัทที่เจือในซิงค์ออกไซด์ในระดับความเข้มข้นต่าง ๆ และผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีผลต่อค่าพลังงานแถบช่องว่างน้อยมาก จากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD บ่งบอกได้ว่าความเข้มข้นของบิสมัทที่เจือในฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์มากกว่า 1.0 อะตอมเปอร์เซ็นต์ จะทำให้อะตอมของบิสมัทแพร่ออกจากซิงค์ออกไซด์ โดยความเข้มข้นของบิสมัทที่เลือกในการศึกษาผลของอุณหภูมิการแอนนัล คือ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จากผลของอุณหภูมิการแอนนัลของฟิล์มบาง $ZnO:0.2Bi$ ในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 700 องศาเซลเซียส พบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์จำนวนหนึ่งชั้นผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 200 ถึง 500 องศาเซลเซียส มีรอยแตกร้าวเป็นจำนวนมาก ส่วนฟิล์มบางนาโน

ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิวที่ดีที่สุด และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแอนนัลเป็น 700 องศาเซลเซียส พบว่าฟิล์มบางมีรอยแตกร้าวเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังมีค่าการส่องผ่านของแสงในช่วงที่ตามนุษย์มองเห็นมากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ สำหรับฟิล์มบางที่ผ่านการแอนนัลที่ 200 ถึง 600 องศาเซลเซียส แต่เมื่อฟิล์มบางผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่าแสงสามารถส่องผ่านได้มากในช่วงแสงสีน้ำเงินถึงแสงสีแดง ซึ่งเป็นผลจากรอยแตกขนาดใหญ่บนผิวฟิล์มบาง เมื่อผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม พลังงานแถบช่องว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแอนนัล จากการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi ที่ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จำนวน 1 และ 5 ชั้น โดยวิเคราะห์กระแส-แรงดันไฟฟ้าในสภาวะมืดและสภาวะที่มีแสง พบว่าในสภาวะมืดฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ แต่ในสภาวะที่มีแสงสว่างฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น โดยค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีค่า 0.938 และ $1.153 \text{ (ohm-cm)}^{-1}$ สำหรับฟิล์มบางจำนวน 1 และ 5 ชั้นตามลำดับ ดังนั้นจึงเลือกฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi ที่ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จำนวน 5 ชั้น เพื่อประยุกต์ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ โดยสร้างเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบรอยต่อเฮเทอโรโรโนโครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si:p-type mono-Si/Al จากความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของกระแสและแรงดันไฟฟ้าพบว่าให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูงถึง 2.51 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ที่ไม่มีฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน 1.43 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของฟิล์มบางนี้ยังมีค่าต่ำอยู่มากเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ในอุตสาหกรรมเนื่องจากมีเซลล์มีความต้านทานอนุกรมที่สูงเกินไป อย่างไรก็ตาม เซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบของฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi ผ่านการแอนนัลที่ 600 องศาเซลเซียส ให้ผลการวัดค่าประสิทธิภาพควอนตัมได้สูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบางเงื่อนไขอื่น ๆ ดังนั้นฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi ผ่านการแอนนัลที่ 600 องศาเซลเซียส จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ได้

สาขาวิชา วิศวกรรมเซรามิก

ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม _____

PHANUWAT KRONG-ARROM : DEVELOPMENT OF Bi-DOPED ZnO
THIN FILM BY SPIN COATING FOR SOLAR CELL APPLICATIONS.

THESIS ADVISOR : ASST. PROF. SIRIRAT T. RATTANACHAN, Ph.D.,
172 PP.

ZnO THIN FILM/ BISMUTH DOPED ZINC OXIDE THIN FILM/SOLAR CELL

Nanocrystalline Zinc oxide (ZnO) thin films has widely studied for photoelectric devices because ZnO is a semiconductor with a wide direct band gap and a large exciton binding energy for their potential applications of solar cells. In this study, ZnO thin films doped with bismuth (Bi) in concentration of 0.0-6.0 at.% (denoted as ZnO:xBi, x= 0.0-6.0) were prepared by sol-gel and spin coating techniques on fused quartz and silicon substrates and then annealed at 200-700°C in an electrical furnace. Effect of Bi concentrations, annealing temperature and number of layer coating on the chemical structure, the optical and electrical properties of ZnO:xBi films were investigated for potential in solar cell application. From XRD pattern, ZnO:xBi (0.0-1.0) thin films showed the hexagonal wurzite structure with c-axis preferred orientation in (002) plane and the tensile stress on the c-axis. With increasing the Bi concentrations more than 1.0 at.%, XRD pattern indicated the polycrystalline ZnO as similar with ZnO without Bi doping and Bi₂O₃ phase was found for the ZnO films doped with Bi concentration more than 2.0 at.%. The average grain size of Bi-doped ZnO films was slightly changed with increasing the Bi concentration. For the optical properties and absorption coefficient spectra, all films showed the good optical transmission more than 80% in visible region and good respond in the blue wavelength. The energy band gap of Bi-doped ZnO films annealed at 600°C was slightly changed with

different Bi concentrations. From XRD result, it indicated that Bi concentration more than 1.0 at.% doping in ZnO films resulted the Bi out-of phase ZnO phase. Thus, 0.2 at.% Bi doped ZnO thin film was chose for studying the effect of annealing temperature. The surface morphology of the ZnO:0.2Bi annealed between 200-500°C showed high amount of the large cracks while that of annealed at 600°C showed better surface with a less surface cracks. However, with annealing temperature at 700°C, the amount of cracks in the sample was higher. Addition, the optical transmission of films annealed at 200-600°C had more than 80% in the visible wavelength range while that of film annealed at 700°C had higher in the range of wider wavelength due to the large cracks on the film surface after annealing at higher temperature. However, the energy band gap of films decreased with increasing the annealing temperature. For the I-V characteristics under dark and illuminated conditions of ZnO:0.2Bi annealed at 600°C, it found that the electrical conductivity of films were 0.938 and 1.153 (ohm-cm)⁻¹ for 1 and 5 layers of coating, respectively. Thus, the ZnO:0.2Bi film with 5 coating layers was applied for prototype of solar cell in Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si: p-type mono-Si/Al. From the relationship of voltage and the current density of solar cell, the energy efficiency of solar cell with ZnO:0.2Bi film showed higher (2.51%) than that without ZnO:0.2Bi film (1.43%). The energy efficiency of prototype solar cell with ZnO:0.2Bi film was low as compared to the commercial solar cells due to the high series resistance of cell. However, the prototype solar cell with ZnO:0.2Bi film annealed at 600°C provided the highest Quantum efficiency as compared to that with the other films. Therefore, ZnO:0.2Bi film annealed at 600°C can be used for the potential of solar cell application.

School of Ceramic Engineering

Academic Year 2013

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____

Co-Advisor's Signature _____

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลืออย่างยิ่ง ทั้งด้านวิชาการและด้านดำเนินงานวิจัย จากผู้มีพระคุณทุกท่าน ดังต่อไปนี้

คุณวิชาญ และ คุณจรัส ครอบอารมณฺ์ บิดา มารดา ผู้ให้การดูแล เลี้ยงดู สนับสนุนและเปิดโอกาสทางการศึกษาตลอดมา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์ อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์ อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้โอกาสทางการศึกษา ให้คำปรึกษา คำแนะนำ พร้อมทั้งช่วยแก้ปัญหา รวมทั้งช่วยตรวจทานผลงานวิจัยที่ได้นำเสนอในงานประชุมวิชาการ เอกสารตีพิมพ์ และวิทยานิพนธ์เล่มนี้

คณาจารย์ทุกท่านในสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความรู้ ความเมตตา และสั่งสอนแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด

คุณพันทิพา นาสว่างรุ่งเรือง ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและประสานงานทางด้านเอกสารมา โดยตลอดระยะเวลาที่ศึกษา

ขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้ให้โอกาสทางการศึกษา และมอบทุนการศึกษาสำหรับผู้มีศักยภาพเข้าศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา รวมถึงให้ความช่วยเหลือทางด้านเครื่องมือวิเคราะห์และอุปกรณ์ทางวิทยาศาสตร์

ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ให้ความช่วยเหลือทางด้านเครื่องมือวิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์

ขอขอบคุณ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (นาโนเทค) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่ได้มอบทุนผู้ช่วยวิจัยในระหว่างการศึกษาและทำวิจัย

วิทยานิพนธ์นี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ประเภทบัณฑิตศึกษา ประจำปี 2554

สำหรับคุณประโยชน์อันใดที่เกิดจากงานวิจัยในครั้งนี้ ย่อมเป็นผลมาจากความกรุณาของท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้น รวมทั้งผู้ช่วยเหลือ และให้กำลังใจที่ได้เอ่ยนาม จนผู้วิจัยสามารถดำเนินการวิจัยจนสำเร็จลุล่วงได้ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างยิ่งไว้ ณ โอกาสนี้

ภาณุวัฒน์ ครอบอารมณฺ์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฐ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2 ปรีทศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 บทนำ.....	4
2.2 สมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	4
2.2.1 สมบัติทางกายภาพและโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	5
2.2.2 สมบัติการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	7
2.2.3 สมบัติความโปร่งแสงของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	8
2.3 ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์สำหรับหน้าต่างรับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์.....	9
2.4 ทฤษฎีพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อพี-เอ็น (p-n junction) และรอยต่อเฮเทอโร (Hetero junction).....	17
2.5 สรุป.....	30
3 การผลิตฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์.....	31
3.1 บทนำ.....	31

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.2	หลักการและวิธีการสังเคราะห์และผลิตฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท (ZnO:Bi).....	32
3.2.1	กระบวนการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจล ซิงค์ออกไซด์ตั้งต้น.....	32
3.2.2	กระบวนการผลิตฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยง (spin coating).....	36
3.2.3	ขั้นตอนการทำความสะอาดแผ่นฐานพิวส์ควอตซ์และซิลิคอน.....	37
3.3	เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	39
3.3.1	สมบัติทางเคมีและโครงสร้าง.....	39
3.3.2	ความโปร่งแสงของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	44
3.3.3	สมบัติทางไฟฟ้า.....	46
3.4	สรุป.....	49
4	ผลการวัดและวิเคราะห์ลักษณะองค์ประกอบทางเคมี ทางโครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท.....	50
4.1	บทนำ.....	50
4.2	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท.....	50
4.2.1	ผลของปริมาณสารเจือบิสมัทที่มีต่อการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่างบิสมัทกับซิงค์ออกไซด์.....	50
4.2.2	ผลของอุณหภูมิการแอนนิลฟิล์มที่มีต่อการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่างบิสมัทกับซิงค์ออกไซด์.....	56
4.3	ผลการวิเคราะห์จุดโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท.....	59
4.3.1	ผลของปริมาณสารเจือที่มีต่อคุณภาพจุดโครงสร้างผิวของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	59
4.3.2	ผลของอุณหภูมิการแอนนิลฟิล์มบางที่มีต่อคุณภาพจุดโครงสร้างผิวฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	63

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.3.3	ผลของจำนวนชั้นฟิล์มบางที่มีต่อคุณภาพจุดโครงสร้างผิว ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	67
4.4	ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและสเปกตรัมของสัมประสิทธิ์การดูดกลืน แสงของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท.....	70
4.4.1	ผลของปริมาณสารเจือบิสมัทที่มีต่อค่าพลังงานแถบช่องว่าง ทางแสงของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	70
4.4.2	ผลของอุณหภูมิการแอนนิลฟิล์มที่มีต่อค่าพลังงานแถบช่องว่าง ทางแสงของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	74
4.5	ผลการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่เจือด้วยบิสมัท.....	77
4.5.1	ผลของปริมาณสารเจือบิสมัทที่มีต่อค่าความนำทางไฟฟ้า ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	77
4.5.2	ผลของอุณหภูมิการแอนนิลฟิล์มที่มีต่อค่าความนำทางไฟฟ้า ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	86
4.5.3	ผลของจำนวนชั้นฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่มีต่อค่าความนำทางไฟฟ้า.....	89
4.6	สรุป.....	93
5	การประยุกต์ใช้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เป็นสิ่งประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์.....	95
5.1	บทนำ.....	95
5.2	วิธีการเตรียมและศึกษาสมบัติการลดค่าการสะท้อนกลับของแสง ที่ผิวซิลิคอนแผ่นฐาน.....	95
5.2.1	กักตักแสง (Light Trapping).....	95
5.2.2	วิธีการสกัดผิวผลึกซิลิคอนแบบแอนนิโซโทรปิก (anisotropic).....	96
5.3	กระบวนการผลิตชั้น n-type Si ด้วยกระบวนการแพร่ซึมสารเจือ ด้วยเทคนิค Spin-on-doping (SOD).....	101
5.3.1	การสังเคราะห์สารละลายเพื่อเตรียมฟิล์มบางฟอสฟอซิลิเกต (PSG).....	101

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

5.3.2	การเตรียมซิลิคอนแผ่นฐาน.....	104
5.3.3	การเตรียมฟิล์มบางฟอสฟอซิลิเกต.....	104
5.3.4	ขั้นตอนการผลิตชั้น n-type Si.....	104
5.4	หลักการพื้นฐานการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าแบบแผ่น.....	105
5.5	ผลการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าแบบแผ่นของชั้น n-type Si.....	108
5.6	การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อเฮเทอโรในโครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si:p-type mono-Si/Al.....	108
5.6.1	วิธีการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ตัวอย่างแบบรอยต่อเฮเทอโร ในโครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si:p-type mono-Si/Al.....	108
5.6.2	ผลการวัดค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ แบบรอยต่อเฮเทอโรในโครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/ n-type Si:p-type mono-Si/Al.....	110
5.6.3	ผลการวัดค่าประสิทธิภาพควอนตัมของเซลล์แสงอาทิตย์ แบบรอยต่อเฮเทอโรในโครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/ n-type Si:p-type mono-Si/Al.....	114
5.7	สรุป.....	116
6	บทสรุป.....	117
6.1	บทนำ.....	117
6.2	สรุปผลการวิจัย.....	117
6.3	ข้อเสนอแนะ.....	118
	รายการอ้างอิง.....	120
	ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก.	JCPDS.....	126
ภาคผนวก ข.	ตัวอย่างการคำนวณสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารละลาย โซล-เจล ซิงค์ออกไซด์.....	129
ภาคผนวก ค.	ตัวอย่างการคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยและความเข้มของสัญญาณ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สัมพัทธ์.....	134

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ภาคผนวก ง.	ตัวอย่างการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงและ ค่าพลังงานแถบช่องว่างทางแสงของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	139
ภาคผนวก จ.	ตัวอย่างการคำนวณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	149
ภาคผนวก ฉ.	บทความวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างการศึกษา.....	154



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	สมบัติต่าง ๆ ของซิงค์ออกไซด์.....7
2.2	อะตอมสารเจือที่เจือในฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์และสมบัติต่าง ๆ..... 13
3.1	สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์สารละลาย โพล-เจล ของซิงค์ออกไซด์ ที่ปราศจากสารเจือและซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท..... 33
3.2	ปริมาณสารละลายบิสมัทในเตรตที่เติมในปริมาณต่าง ๆ เพื่อเป็นเจือ ต่อ 1 batch 25 มิลลิลิตร.....36
3.3	สารเคมีที่ใช้ในการทำความสะอาดแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์ (fused quartz) และซิลิคอน.....38
4.1	สมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลง ปริมาณสารเจือบิสมัทจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....55
4.2	สมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลง อุณหภูมิในการแอนนัลด้วยความร้อน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....58
4.3	งานวิจัยของกลุ่มวิจัยต่าง ๆ ที่สร้างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีเคลือบผิว ด้วยแรงเหวี่ยงมากกว่า 1 ชั้น.....59
4.4	ความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้นต่าง ๆ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่ 600 องศาเซลเซียส.....62
4.5	ความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....66
4.6	ความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่จำนวนชั้นต่าง ๆ.....68
4.7	ค่าพลังงานแถบช่องว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ จำนวน 1 ชั้น หลังผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....73

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.8	ค่าพลังงานแถบช่องว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เงื่อนไขการเจือด้วยบิสมัท ปริมาณ 0.2 อะตอมเปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....77
4.9	ค่าความต้านทานไฟฟ้า (R), ค่าพิคัดความต้านทานไฟฟ้า (ρ), ค่าความนำไฟฟ้า (σ) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ ที่จำนวน 1 ชั้นผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....84
4.10	ค่าความต้านทานไฟฟ้า (R), ค่าพิคัดความต้านทานไฟฟ้า (ρ), ค่าความนำไฟฟ้า (σ) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ ที่จำนวน 5 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....85
4.11	ค่าความต้านทานไฟฟ้า (R), ค่าพิคัดความต้านทานไฟฟ้า (ρ), ค่าความนำไฟฟ้า (σ) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....88
4.12	ค่าความต้านทานไฟฟ้า (R), ค่าพิคัดความต้านทานไฟฟ้า (ρ), ค่าความนำไฟฟ้า (σ) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวนชั้นต่าง ๆ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....92
5.1	แสดงสารเคมีที่ใช้ในการสกัดผิวผลึกแผ่นฐานซิลิคอน.....98
5.2	รายละเอียดส่วนผสมของสารเคมีในการสังเคราะห์สารละลายฟอสฟอซิลิกัด.....103
5.3	ความต้านทานไฟฟ้าต่อพื้นที่ ของชั้น n-Si ที่สร้างที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....108
5.4	เปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบเงื่อนไขต่าง ๆ.....113

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	โครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ (ZnO).....6
2.2	รอยต่อพี-เอ็นในสภาวะสมดุล (สภาวะมืด).....20
2.3	สนามไฟฟ้าที่บริเวณรอยต่อพี-เอ็นของสารกึ่งตัวนำ (สภาวะมืด).....21
2.4	กราฟการกระจายพาหะในสภาวะมืดทั่วบริเวณรอยต่อพี-เอ็น (สภาวะมืด).....21
2.5	รอยต่อพี-เอ็นของเซลล์แสงอาทิตย์เมื่อได้รับแสง.....24
2.6	กราฟระยะการแพร่ของพาหะของเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อพี-เอ็นเมื่อได้รับแสง.....25
2.7	กราฟคุณลักษณะระหว่างกระแส-แรงดันไฟฟ้าในสภาวะมืดและสภาวะสว่าง ของเซลล์แสงอาทิตย์.....27
2.8	โครงสร้างและหลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์อย่างง่าย.....28
3.1	แผนภาพการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจล ซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือ.....34
3.2	แผนภาพการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจล ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท (Bi-doped ZnO).....35
3.3	แผนภาพการเตรียมฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือ (undoped ZnO) และเจือด้วยบิสมัท (Bi-doped ZnO).....37
3.4	ขั้นตอนและกระบวนการทำความสะอาดแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์ (fused quartz) และซิลิคอน.....38
3.5	ภาพเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ที่ใช้ในการวิเคราะห์ ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....42
3.6	ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ใช้ในการวิเคราะห์.....43
3.7	ภาพกล้องจุลทรรศน์ออปติคอลโพرفิโลเมอร์ที่ใช้ในการวัดความหนา ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....44
3.8	ภาพเครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometer) ที่ใช้ในการวิเคราะห์ สมบัติทางแสงของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....46
3.9	ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการวัดสมบัติทางไฟฟ้า แบบโพรบ 2 เข็ม (2 probe).....47

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.10 ภาพระบบวงจรและเครื่องมือวัดสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	48
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือปนบิสมีท หลังผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	51
4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณ 0.2 ถึง 1.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ หลังผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	52
4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณ 1.2 ถึง 6.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ หลังผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	53
4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ หลังผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	57
4.5 ภาพจุลโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ 1 ชั้น ที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณต่าง ๆ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	60
4.6 ภาพตัวอย่าง 3 มิติ แสดงความแตกต่างของความสูงระหว่างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์และแผ่นฐาน.....	61
4.7 ภาพตัวอย่างแสดงความแตกต่างของความสูงระหว่างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์และแผ่นฐาน.....	62
4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของบิสมีทและความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทความเข้มข้นต่าง ๆ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่ 600 องศาเซลเซียส.....	63
4.9 ภาพจุลโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	65
4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการแอนนัลและความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้นผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	66

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.11 ภาพจุลโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซนต์ ที่จำนวนชั้นต่าง ๆ ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600°C.....	68
4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนชั้นและความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซนต์ ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่จำนวนชั้นต่าง ๆ.....	69
4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่น (λ) กับเปอร์เซ็นต์การทะลุผ่านของแสง (T%) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ จำนวน 1 ชั้น หลังผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	71
4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่น (λ) กับ เปอร์เซ็นต์การสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ จำนวน 1 ชั้น หลังผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	72
4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน (photon energy) กับ $(\alpha h\nu)^2$ ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือไนการเจือด้วยบิสมัท ที่ปริมาณต่าง ๆ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	73
4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่น (λ) กับเปอร์เซ็นต์การทะลุผ่านของแสง (T%) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซนต์ จำนวน 1 ชั้น หลังผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	74
4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่น (λ) และเปอร์เซ็นต์การสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซนต์ จำนวน 1 ชั้น หลังผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	75
4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน (photon energy) กับ $(\alpha h\nu)^2$ ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือไนการเจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซนต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	76
4.19 กราฟกระแส-แรงดันไฟฟ้า (I-V curve) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ ที่จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	78

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.20 กราฟกระแส-แรงดันไฟฟ้า (I-V curve) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ ที่จำนวน 5 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	79
4.21 กราฟความเข้มของกระแส-แรงดันไฟฟ้า (J-V curve) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ ที่จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	80
4.22 กราฟความเข้มของกระแส-แรงดันไฟฟ้า (J-V curve) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ ที่จำนวน 5 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	81
4.23 เปรียบเทียบค่าพิคัดความต้านทานไฟฟ้า (resistivity) และค่าความนำทางไฟฟ้า (conductivity) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ 1 ชั้น ที่ปริมาณสารเจือบิสมัทต่าง ๆ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	82
4.24 เปรียบเทียบค่าพิคัดความต้านทานไฟฟ้า (resistivity) และค่าความนำทางไฟฟ้า (conductivity) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ 5 ชั้น ที่ปริมาณสารเจือบิสมัทต่าง ๆ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	83
4.25 กราฟความเข้มของกระแส-แรงดันไฟฟ้า (J-V curve) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	86
4.26 เปรียบเทียบค่าพิคัดความต้านทานไฟฟ้า (resistivity) และค่าความนำทางไฟฟ้า (conductivity) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	87
4.27 กราฟความเข้มของกระแส-แรงดันไฟฟ้า (J-V curve) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวนชั้นต่าง ๆ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	90
4.28 เปรียบเทียบค่าพิคัดความต้านทานไฟฟ้า (resistivity) และค่าความนำทางไฟฟ้า (conductivity) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวนชั้นต่าง ๆ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	91

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.1 ผลของการสร้างพีระมิดที่ผิวของซิลิคอนแผ่นฐาน.....	96
5.2 กระบวนการผสมสารผสม KOH + IPA.....	97
5.3 ภาพจุลโครงสร้างด้านบน (top view) ของพีระมิดที่ผ่านการกัดผิวด้วยสารละลาย KOH + IPA ในน้ำที่ปราศจากไอออน (DI water) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 40 นาที.....	99
5.4 ภาพจุลโครงสร้างด้านบน (top view) ของพีระมิดที่ผ่านการสกัดผิวด้วยสารละลาย KOH + IPA ในน้ำที่ปราศจากสารเจือ (DI water) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 นาที.....	100
5.5 ภาพจุลโครงสร้างด้านบนของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เคลือบบนพีระมิด ที่สกัดที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 นาที.....	100
5.6 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายฟอสฟอซิลิเกต.....	102
5.7 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสกัดชั้นฟิล์มฟอสฟอซิลิเกตหลังกระบวนการ SOD.....	105
5.8 การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธี โพรบ 4 เข็ม (4-point probe).....	106
5.9 ภาพตัดขวางของโครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น (p-n junction) ของเซลล์แสงอาทิตย์.....	107
5.10 ลักษณะเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างขึ้นในงานวิจัย.....	109
5.11 เครื่องวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ (WACOM Electric Super Solar Simulator).....	110
5.12 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้า (V) และความหนาแน่นไฟฟ้า (J) ของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบในโครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si;p-type mono-Si/Al.....	112
5.13 ผลกระทบของตัวแปรค่าความต้านทานไฟฟ้าอนุกรม (R_s) ที่มีต่อเส้นกราฟกระแส-แรงดันไฟฟ้า (I-V curve) ของเซลล์แสงอาทิตย์.....	114
5.14 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและประสิทธิภาพควอนตัมของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ โครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si;p-type mono-Si/Al ที่เงื่อนไขของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ต่าง ๆ.....	115

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เนื่องจากปัจจุบันหลาย ๆ ประเทศทั่วโลกมีความต้องการใช้พลังงานเพิ่มมากขึ้น เพื่อใช้ในการดำรงชีวิตประจำวัน พัฒนาและขับเคลื่อนเศรษฐกิจของประเทศ ยิ่งประเทศที่เป็นประเทศอุตสาหกรรมจะมีความต้องการพลังงานดังกล่าวที่สูงมาก แต่ในทางกลับกันแหล่งพลังงานฟอสซิลที่มีในโลกมีจำนวนจำกัดและมีปริมาณลดลงเรื่อย ๆ ในขณะเดียวกันโลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นเนื่องจากเกิดสภาวะเรือนกระจก เป็นผลจากการใช้พลังงานฟอสซิล ซึ่งมีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาจากการใช้งาน ซึ่งเป็นสาเหตุหลักของสภาวะเรือนกระจก มนุษย์จึงได้หาหนทางเพื่อให้มีพลังงานไฟฟ้าใช้อย่างเพียงพอ แต่พลังงานไฟฟ้าส่วนมากที่ผลิตได้ในประเทศไทย มาจากการใช้ถ่านหินและก๊าซธรรมชาติ ซึ่งเป็นแหล่งของพลังงานที่สามารถหมดไปได้ ในบางประเทศได้มีการผลิตกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยานิวเคลียร์ จากธาตุยูเรเนียม หรือ พลาสมาโทเนียม ซึ่งจะให้มีปริมาณกระแสไฟฟ้าที่มาก แต่การจะได้มาของพลังงานไฟฟ้าจากปฏิกิริยาดังกล่าว จะต้องลงทุนสูง และหากของเสียที่เกิดขึ้นมีอันตราย ซึ่งจะต้องมีการกำจัดที่มีระบบและถูกต้อง

ด้วยมนุษย์ตระหนักถึงผลกระทบจากการใช้พลังงานไฟฟ้าและพลังงานนิวเคลียร์ มนุษย์จึงต้องสรรหาพลังงานสะอาด ปลอดภัย เป็นพลังงานที่ใช้ได้ตลอด และมีต้นทุนของแหล่งพลังงานต่ำ จึงได้มีการศึกษาการนำแหล่งพลังงานที่มี เช่น คลื่น ลม และแสงอาทิตย์ มาผ่านกระบวนการแปลงพลังงานไฟฟ้าต่อไป

แสงอาทิตย์ เป็นพลังงานสะอาดและเป็นพลังงานที่ไม่หมดสิ้น ดังนั้นจึงมีการนิยมใช้เซลล์แสงอาทิตย์มากขึ้น ซึ่งเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่สามารถแปลงพลังงานแสงเป็นไฟฟ้าได้โดยตรง ขณะผลิตกระแสไฟฟ้า เซลล์แสงอาทิตย์จะไม่ปล่อยก๊าซเรือนกระจกเลย จึงเป็นทางเลือกที่สำคัญของแหล่งพลังงานในอนาคตและด้วยประเทศไทยมีปริมาณแสงอาทิตย์มากตลอดทั้งปี จึงเป็นแนวคิดในการวิจัยหาสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติในการแปลงแสงอาทิตย์เป็นกระแสไฟฟ้าตรง (direct current, DC) และเพื่อเป็นการพัฒนาด้านวิชาการของประเทศและสามารถแข่งขันกับประเทศต่าง ๆ ทั่วโลก

เซลล์แสงอาทิตย์มีหลายชนิดและใช้วัสดุในการผลิตที่แตกต่างกัน โดยเซลล์แสงอาทิตย์ที่เป็นที่นิยมคือเซลล์แสงอาทิตย์แบบผลึกซิลิคอน แต่ในปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางก็มีความสำคัญไม่น้อยกว่ากัน เนื่องจากสามารถผลิตได้เป็นจำนวนมาก ใช้สารตั้งต้นในการผลิตที่น้อย

กว่า และผลิตเซลล์ที่มีขนาดใหญ่กว่าได้ นอกจากนี้กลุ่มวิจัยต่าง ๆ ให้ความสนใจในการศึกษา โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุที่เรียกว่า ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) โดยการสร้างเป็นหน้าต่างรับแสงชนิดฟิล์มบางของเซลล์แสงอาทิตย์ นอกจากนี้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์นำไฟฟ้ายังสามารถประยุกต์ใช้เป็น เซนเซอร์ ในการตรวจจับแก๊ส ทรานซิสเตอร์แบบฟิล์มบาง และขั้วไฟฟ้าแบบโปร่งแสงสำหรับจอแสดงผลแบบแบนได้

สำหรับวิทยานิพนธ์นี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ สร้างฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ และความเป็นไปได้ในการสร้างหน้าต่างรับแสงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ โดยสร้างชั้นฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ด้วยการเจือสารเจือบิสมัทใน โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ จากกรรมวิธีการสังเคราะห์แบบโซล-เจล แล้วเคลือบผิวสร้างชั้นฟิล์มด้วยแรงเหวี่ยง (spin coating) และข้อดีของซิงค์ออกไซด์ที่มีความสามารถในการตอบสนองต่อแสงสีน้ำเงิน จึงคาดว่าจะทำให้เซลล์แสงอาทิตย์สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่กว้างขึ้นและเกิดการสร้างกระแสไฟฟ้า และเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ได้

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

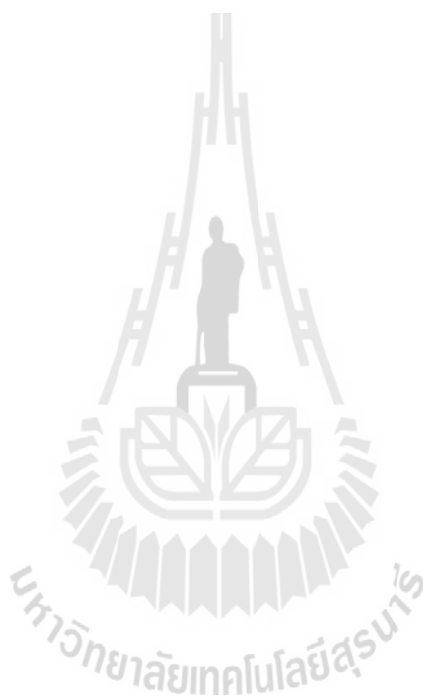
- 1.2.1 เพื่อศึกษาการประยุกต์ใช้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์สำหรับการใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์
- 1.2.2 เพื่อศึกษาถึงปริมาณบิสมัทที่ทำให้ซิงค์ออกไซด์มีความเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ผลต่อสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ที่เหมาะสมในการนำไปประยุกต์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์
- 1.2.3 ศึกษาถึงผลของอุณหภูมิในการแอนนัล (annealing) ต่อสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์
- 1.2.4 ศึกษาความเป็นไปได้ในการประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาปริมาณการเติมอะตอมบิสมัท (Bi) ในช่วง 0.0 ถึง 1.0 อะตอมเปอร์เซ็นต์ (at.%) ลงในซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ด้วยวิธีการเตรียมแบบโซล-เจล (Sol-Gel) และสร้างเป็นฟิล์มบางด้วยวิธีเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง (Spin Coating) ให้เหมาะสมสำหรับเป็นหน้าต่างรับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์
- 1.3.2 ศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้า ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ที่สร้างขึ้นด้วยวิธีเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง (Spin Coating) ภายใต้อุณหภูมิในการแอนนัลที่อุณหภูมิ 200 ถึง 650 องศาเซลเซียส เพื่อให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพดี

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 ได้ทราบถึงปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสง ทางไฟฟ้า ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์
- 1.4.2 ได้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่มีสมบัติที่เหมาะสมในการประยุกต์ใช้งานทางด้านเซลล์แสงอาทิตย์
- 1.4.3 ได้ต้นแบบเซลล์แสงอาทิตย์จากฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์
- 1.4.4 สามารถสร้างแหล่งพลังงานทดแทนนอกเหนือจากพลังงานฟอสซิลที่ยังใช้ในปัจุบัน



บทที่ 2

ปริทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 บทนำ

ฟิล์มบางออกไซด์นำไฟฟ้า (transparent conductive oxide (TCO) film) ได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางในอุปกรณ์ที่เรียกว่า โฟโตอิเล็กทริก (photoelectric) อย่างเช่น เซลล์แสงอาทิตย์ (Owen et al., 2007) และจอแสดงผลภาพแบบแบน (Flat panel display, FPD) โดยอินเดียมออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมดีบุก (tin-doped indium oxide, ITO) ก็เป็นหนึ่งในกลุ่มของ TCO ซึ่งใช้ในจอแสดงผลภาพแบบแบน เช่น จอแสดงผลภาพแบบผลึกของเหลว (liquid crystal display, LCD) จอแสดงผลภาพแบบพลาสมา (plasma display, PDP) และไดโอดอินทรีย์เปล่งแสง (organic light emitting diodes, OLEDs) โดยมีค่าการส่องผ่านของแสง (transmittance) ในช่วงคลื่นแสงที่ตามนุษย์มองเห็นได้ (visible light) ที่สูง และมีค่าพิถิตความต้านทานไฟฟ้า (resistivity) ประมาณ $1.0 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ อย่างไรก็ตาม ITO ก็มีข้อด้อยคือ เป็นสารที่มีพิษ และมีราคาแพง

ในปัจจุบันจึงได้มีการศึกษาวิจัยหาวัสดุชนิดอื่น เพื่อใช้แทน ITO จึงได้พบว่าวัสดุเหล่านี้ เช่น ZnO:Al, ZnO:Ga, SnO₂:F, TiO₂:Nb เป็นต้น ซึ่งทั้งค่าการส่องผ่านของแสงและค่าพิถิตความต้านทานไฟฟ้า มีค่าใกล้เคียงกับ ITO อย่างไรก็ตามซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมมากที่สุดเนื่องจากมีพิถิตความต้านทานไฟฟ้าต่ำ แสงสามารถส่องผ่านได้ดี (ช่วงแสงที่ตามนุษย์มองเห็นได้) ไม่เป็นพิษ ราคาถูก โปร่งแสง มีความคล่องตัวของพาหะอิเล็กตรอนสูง มีแถบพลังงานช่องว่าง (energy band gap) กว้าง และเรืองแสงได้ดีที่อุณหภูมิห้อง

ดังนั้นในบทนี้จะกล่าวถึงงานวิจัยของกลุ่มวิจัยต่าง ๆ เกี่ยวกับฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ ซึ่งสามารถเป็นแนวทางในการศึกษา และได้กล่าวทฤษฎีเกี่ยวกับเซลล์แสงอาทิตย์เบื้องต้น

2.2 สมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

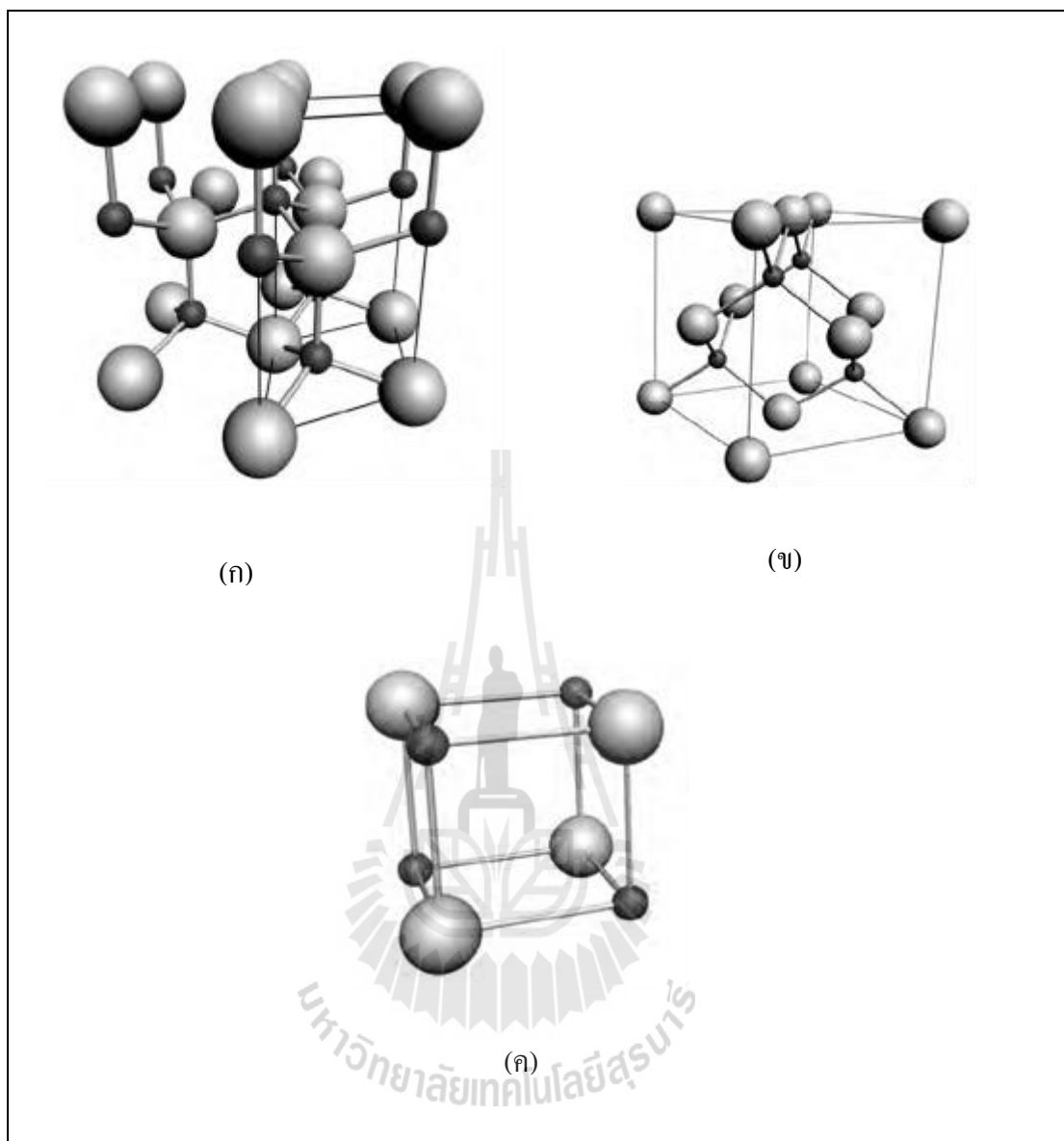
ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำ ที่มีพลังงานช่องว่างแบบตรง (direct band gap) ซึ่งเกี่ยวข้องกับแถบพลังงานในฟังก์ชันของ wave number (k) ของอิเล็กตรอน มีลักษณะเป็นเส้นโค้ง โดยยอดสูงสุดของแถบพลังงานวาเลนซ์ (valence band) อยู่ตำแหน่ง wave number (k) ตรงกับจุดต่ำสุดของแถบพลังงานคอนดักชัน (conduction band) ที่ตำแหน่ง $k = 0$ พอดี อีกทั้งซิงค์ออกไซด์ยังมีแถบพลังงานช่องว่างที่กว้าง มีสมบัติการดูดกลืนแสงหรือการเปล่งแสงในย่านความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงิน ซึ่งเหมาะ

สำหรับสิ่งประดิษฐ์ทางแสง เช่น อิเล็กทรอนิกส์ทางแสง (optoelectronics) เซนเซอร์ (sensor) สปินทรอนิกส์ (spintronics) อิเล็กทรอนิกส์โปร่งแสง (transparent electronics) และได้รับความนิยมนำมาใช้เป็นฟิล์มบางออกไซด์นำไฟฟ้า (TCO) ด้วยซึ่งออกไซด์มีลักษณะที่น่าสนใจสำหรับสิ่งประดิษฐ์ทางอิเล็กทรอนิกส์และอิเล็กทรอนิกส์ทางแสงมากมาย เช่นมีแถบพลังงานช่องว่างประมาณ 3.3 ถึง 3.4 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ซึ่งทำให้ซึ่งออกไซด์โปร่งแสง (transparent) ในช่วงคลื่นแสงที่สายตามนุษย์มองเห็น (Visible light) และทำงานได้ในความยาวคลื่นเหนือม่วง (UV) ถึงคลื่นแสงสีน้ำเงิน (blue light) นอกจากนี้มี exciton binding energy ประมาณ 60 meV เมื่อเทียบกับแกเลียมไนไตรด์ (GaN) ที่มีค่าเท่ากับ 25 meV จากการที่มีค่า exciton binding energy สูง จึงทำให้ค่าประสิทธิภาพในการเรืองแสงสูงขึ้นด้วย (Chennupati Jagadish, 2006)

2.2.1 สมบัติทางกายภาพและโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซึ่งออกไซด์

ที่ความดันบรรยากาศปกติและอุณหภูมิห้อง ซึ่งออกไซด์ (ZnO) จะมีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal wurtzite ดังรูปที่ 5(ก) ซึ่งเห็นได้ว่าอะตอม Zn ถูกล้อมรอบด้วยอะตอม O ทั้งหมด 4 อะตอม ในขณะที่อะตอม O ก็ถูกล้อมรอบด้วยอะตอม Zn ทั้งหมด 4 อะตอมเช่นกัน

การยึดเกาะกันเป็นโครงสร้างแบบ tetrahedral นี้จึงทำให้เกิดสมมาตรแบบขั้วตามแนวแกนของ hexagonal ความเป็นขั้วนี้เองเป็นสิ่งที่ทำให้เกิดสมบัติต่าง ๆ ของซึ่งออกไซด์ เช่นความเป็นไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric) และการเกิดโพลาไรเซชัน (polarization) ขึ้น และเป็นปัจจัยสำคัญในการบ่งบอกถึงการเติบโตของผลึก การสกัด (etching) ของผิว และการเกิดขึ้นของจุดบกพร่อง (defect) ที่วัสดุ นอกจากนี้ซึ่งออกไซด์ยังมีโครงสร้างผลึกอย่างอื่นอีก ได้แก่โครงสร้างแบบ zinc blende สามารถทำให้เสถียรได้โดยการปลูกซึ่งออกไซด์บนแผ่นฐานที่เป็น cubic lattice ส่วนโครงสร้างแบบ rock salt จะสามารถเห็นได้ที่ระดับความดันสูง ๆ เท่านั้น ประมาณ 10 GPa ดังรูปที่ 2.1 (ข, ค) ตามลำดับ (Chennupati Jagadish, 2006)



รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) (Chennupati Jagadish, 2006)

(ก) hexagonal wurtzite (ข) zinc blende (ค) rock salt

ตารางที่ 2.1 สมบัติต่างๆ ของซิงค์ออกไซด์ (Chennupati Jagadish, 2006)

parameter	ZnO (experimental)
Energy gap (eV)	3.3 – 3.4
Mechanical properties	
Bulk Young's modulus, E (GPa)	111.2 ± 4.7
Bulk hardness, H (GPa)	5.0 ± 0.1
Epitaxial Young's modulus, E (GPa)	310 ± 40
Epitaxial hardness, H (GPa)	5.75 ± 0.8
Thermal properties	
Thermal expansion coefficient, K ⁻¹ (300K)	$\alpha_a = 4.31 \times 10^{-6}$
	$\alpha_c = 2.49 \times 10^{-6}$
Thermal conductivity, K (W cm ⁻¹ K ⁻¹)	1.02 ± 0.07 และ 1.16 ± 0.08 (Zn face)
	1.10 ± 0.09 และ 0.98 ± 0.08 (O face)
Specific heat, Cp (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	40.3
Electrical properties	
Carrier concentration, (cm ⁻³)	~ 10 ¹⁶
Electron mobility, μ_n (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	200
Hole mobility, μ_p (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	5 – 50
Exciton binding energy, (meV)	60

2.2.2 สมบัติการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

ค่าพิถิตความต้านทานไฟฟ้า (ρ) ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์มีความสัมพันธ์กับค่าความเข้มข้นของพาหะ (N) และค่าความคล่องตัวของพาหะ (μ) ตามสมการที่ 2.1 โดยค่า e คือประจุของอิเล็กตรอน มีค่าคงที่เท่ากับ 1.602×10^{-19} คูลอมบ์

$$\rho = \frac{1}{(Ne\mu)} \quad (2-1)$$

ดังนั้นฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่มีค่าพิงก์ความต้านทานต่ำ จะต้องมีความเข้มข้นของพาหะ (N) และความคล่องตัวของพาหะ (μ) ที่สูง ด้วยการเจือด้วยสารเจือและทำให้ออกซิเจนเกิดการแทรกตัวในโครงสร้าง (oxygen interstitial)

ในกรณีการแทรกตัวของออกซิเจน สามารถทำให้เกิดได้โดยการควบคุมอุณหภูมิของแผ่นฐานหรือบรรยากาศในการแอนนิล (annealing) ถ้าเกิดการแทรกตัวของออกซิเจนในโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระขึ้นในผลึกและประพุดิตัวเป็นอะตอมผู้ให้ แต่ถ้ามีอิเล็กตรอนอิสระเกิดขึ้นในฟิล์มมากเกินไป จะทำให้เกิดสารประกอบออกไซด์ เป็นผลทำให้ค่าพิงก์ความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้น (Eason, 2007) ในอีกกรณีคือการเจือด้วยสารเจือผู้ให้ที่มีผลต่อความนำไฟฟ้าเช่นกัน โดยไอออนบวกในผลึกจะถูกแทนที่ด้วยธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่า ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระขึ้นในโครงสร้างผลึก โดยทราบกันดีว่าปกติแล้วฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์จะมีค่าพิงก์ความต้านทานไฟฟ้าที่สูง เนื่องจากมีความเข้มข้นของพาหะต่ำ ดังนั้นการลดค่าพิงก์ความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ทำได้โดยการเพิ่มความเข้มข้นของพาหะและความคล่องตัวของพาหะ อย่างไรก็ตามถึงแม้การทำให้ออกซิเจนแทรกตัวในโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ จะให้สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงที่ดีและแสดงพฤติกรรมเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น แต่ด้วยความไม่เสถียรเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (Hu & Gordon, 1992) จึงทำให้พฤติกรรมเปลี่ยนไปได้ ดังนั้นการเจือด้วยอะตอมสารเจือผู้ให้ในโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เพื่อให้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น จึงมีความเสถียรภาพและเหมาะสมมากกว่า

2.2.3 สมบัติความโปร่งแสงของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

เมื่อแสงส่งผ่านจากตัวกลางชนิดหนึ่งไปยังอีกชนิดหนึ่ง จะเกิดปรากฏการณ์การทะลุผ่านของแสงผ่านตัวกลางและแสงบางส่วนอาจถูกดูดกลืน และแสงบางส่วนอาจจะสะท้อนกลับที่ผิวหน้าของตัวกลาง อย่างไรก็ตามความเข้มของแสงจากจุดกำเนิด (I_0) ต้องเท่ากับผลรวมของความเข้มของแสงที่ทะลุผ่านตัวกลาง (I_T) ความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืน (I_A) และความเข้มแสงที่สะท้อนกลับที่ผิวของตัวกลาง (I_R) ดังสมการที่ 2-2

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (2-2)$$

ดังนั้นเมื่อพิจารณาฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ จึงควรมีค่าการส่องผ่านของแสงสูง มีการดูดกลืนแสงและสะท้อนกลับที่ผิวน้อย

ปรากฏการณ์ทางแสงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง เช่น ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ จะเกี่ยวข้องกับปฏิสัมพันธ์ระหว่างคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและอะตอม ไอออน หรืออิเล็กตรอน โดยมีความสัมพันธ์ที่สำคัญคือ การเกิดโพลาไรเซชันแบบอิเล็กทรอนิกส์ (electronic polarization) และการเปลี่ยนแปลงพลังงานของอิเล็กตรอน (electron energy transition) ดังนั้นปรากฏการณ์การดูดกลืนคลื่นวัสดุของโลหะที่มีความยาวคลื่นสั้นอย่างฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (λ น้อยกว่า 400 นาโนเมตร) จะสามารถอธิบายด้วยความรู้พื้นฐานของแถบพลังงานต้องห้าม (Energy forbidden band) อาจเรียกอีกอย่างว่าแถบพลังงานช่องว่าง {(Energy band gap, E_g), (Eason, 2007)} ซึ่งขึ้นอยู่กับโครงสร้างของแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ดังนั้นโครงสร้างแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์จึงเป็นสมบัติที่มีความสำคัญมาก

การดูดกลืนโฟตอนจากแสงของวัสดุ จะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นแถบวาเลนซ์ (valence band) ถูกกระตุ้นและเคลื่อนที่ข้ามแถบพลังงานต้องห้ามไปยังชั้นแถบพลังงานความนำ (conduction band) จึงทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระในแถบพลังงานความนำและเกิดโฮล (hole) ขึ้นในแถบวาเลนซ์ นอกจากนี้พลังงานกระตุ้น (ΔE) ยังสัมพันธ์กับความถี่ของโฟตอนที่ถูกดูดซับ ดังสมการที่ 2-3

$$\Delta E = h\nu \quad (2-3)$$

โดย h คือค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) และ ν คือความถี่ของโฟตอนที่ถูกดูดกลืน ดังนั้นปรากฏการณ์ดูดกลืนโฟตอนจะเกิดขึ้นเมื่อพลังงานโฟตอนมีค่ามากกว่าพลังงานของแถบพลังงานต้องห้าม (E_g)

2.3 ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์สำหรับหน้าต่างรับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์

ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นจะแสดงสมบัติแบบสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ได้ด้วยการเติมอะตอมสารเจือผู้ให้ (donor dopant) ซึ่งอะตอมของสารเจือผู้ให้สำหรับซิงค์ออกไซด์ ได้แก่ Al, Ga, In, B, Sc, Sn, Bi ด้วยวิธีการเจือที่แตกต่างกันออกไป ตารางที่ 2.2 แสดงการเจืออะตอมของสารเจือด้วยวิธีต่าง ๆ พร้อมทั้งค่าพิคตความต้านทานไฟฟ้า (Resistivity) ค่าความหนาแน่นของพาหะ (Carrier density) ค่าความคล่องตัวของพาหะ (Mobility) ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงในช่วงแสงที่ตามนุษย์มองเห็น (% Transmittance in visible region) และชนิดของแผ่นฐานที่ใช้ (Substrate)

ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมโบรอน (B)

(Lokhande et al., 2001) ศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโบรอน ที่เตรียมด้วยเทคนิคสเปรย์ไพโรลิซิส (Spray pyrolysis) บนแผ่นฐานแก้ว จากสารละลายซิงค์อะซิเตดในเมทานอล เปรียบเทียบกับฟิล์มบางที่ไม่ได้เจือด้วยอะตอมสารเจือ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีเดียวกันพบว่าฟิล์มบางทั้งสองมีโครงสร้างแบบ hexagonal wurtzite ด้วยการจัดเรียงผลึกตามแนวแกนซี (c-axis) ของผลึก ขนาดของผลึกซิงค์ออกไซด์ลดลงเรื่อย ๆ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของอะตอมสารเจือ ที่ปริมาณความเข้มข้นสารเจือที่ 0.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าพิคัดความต้านทานต่ำที่สุดประมาณ $10^{-4} \Omega\text{cm}$ แสดงพฤติกรรมเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโบรอนมีค่าการส่องผ่านของแสงมากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงความยาวคลื่น 400 ถึง 800 นาโนเมตร ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโบรอนและไม่ได้เจือด้วยโบรอนมีพลังงานช่องว่าง (energy band gap) ประมาณ 3.32 อิเล็กตรอน โวลต์ และ 3.22 อิเล็กตรอน โวลต์ ตามลำดับ โดยคำนวณได้จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง

(Chen et al., 2007) ศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโบรอน ที่เตรียมด้วยวิธี metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) บนแผ่นฐานแก้วที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส จากแก๊สของไดเอทิลซิงค์ (DEZn) กับ ไออน้ำ เป็นสารตั้งต้น และใช้แก๊สไดโบรอน (B_2H_6) เป็นสารเจือที่ให้อะตอมโบรอน โดยการศึกษาอัตราการไหลแก๊สไดโบรอนในอัตราต่าง ๆ พบว่าอัตราการไหลของแก๊สไดโบรอน 25 sccm (standard cubic centimeter) ให้การจัดเรียงผลึกซิงค์ออกไซด์ในระนาบ (002) ตามแนวแกนซีของผลึกดีที่สุด ให้ค่าความต้านทานของแผ่น (sheet resistant) ประมาณ $30 \Omega\text{sq}$ ให้ค่าการส่องผ่านของแสงมากกว่า 85 เปอร์เซ็นต์ในแสงที่ตามนุษย์สามารถมองเห็น (visible light) และอินฟราเรด (infrared) มีความคล่องตัวของพาหะอิเล็กตรอนสูงประมาณ $17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ที่ความหนาของฟิล์มประมาณ 700 นาโนเมตร เมื่อให้ฟิล์มบางนั้นสัมผัสกับอากาศพบว่าฟิล์มที่ได้รับการเจือด้วยโบรอนมีความเสถียรมากกว่า เมื่อนำไปประดิษฐ์ใช้งานเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ โดยให้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโบรอนเป็นขั้วไฟฟ้าด้านหน้ารับแสง (front electrode) ของเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิคอนอสัญฐาน (a-Si:H) ให้ประสิทธิภาพสูงถึง 9.1 เปอร์เซ็นต์

(Houng et al., 2007) ศึกษาผลของพีเอช (pH) ต่อสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโบรอน ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel process) บนแผ่นฐานแก้วโบโรซิลิเกตด้วยเครื่อง spin coater จากเจลที่เตรียมจากซิงค์อะซิเตดไดไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ในไดรเมทิลโบเรต ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) พบว่าค่า pH มีผลต่อการเกิดผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ โดยพบผลึกภายในฟิล์มมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อ pH ของสารละลายตั้งต้นเพิ่มขึ้น ค่าพิคัดความต้านทาน (resistivity) ของฟิล์มลดลงในช่วง

1.6×10^{-2} ถึง $4.2 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ เมื่อเพิ่ม pH จาก 5.0 ถึง 6.2 เมื่อเพิ่มค่า pH ต่อไปอีกจะทำให้ค่าพิคัดความต้านทานกลับมีค่ามากขึ้น ฟิล์มมีค่าความคล่องตัวของพาหะอิเล็กตรอนสูงที่สุดที่ pH ประมาณ 6.2 ค่าการส่องผ่านของแสงในช่วง 400 ถึง 800 นาโนเมตร มากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ ค่า pH ที่เพิ่มขึ้นยังทำให้ค่าพลังงานแถบช่องว่าง (energy band gap) ลดลงจาก 3.38 ถึง 3.23 อิเล็กตรอน โวลต์

ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมอะลูมิเนียม (Al)

(Rim et al., 2008) ศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ โซล-เจล (Sol-Gel process) และเตรียมฟิล์มบางบนแผ่นฐานแก้ว แล้วทำการแอนนัลที่อุณหภูมิต่างๆ จากเจลที่เตรียมจากสารละลายซิงค์อะซิเตดไดไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ในไอโซโพรพานอล และใช้อะลูมิเนียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เป็นสารเจือที่ให้อะตอมอะลูมิเนียม พบว่าฟิล์มมีการจัดเรียงผลึกในระนาบ (002) ตามแนวแกนซีทุกอุณหภูมิการแอนนัล (annealing) จาก 500 ถึง 700 องศาเซลเซียส โดยอุณหภูมิสูงขึ้นมีการจัดเรียงดีขึ้น ผิวของฟิล์มบางมีความสม่ำเสมอและมีผลึกขนาดนาโนเมตร ค่าพิคัดความต้านทานลดลงจาก 73 ถึง $22 \Omega\text{-cm}$ เมื่ออุณหภูมิการแอนนัลเพิ่มขึ้นจาก 500 ถึง 650 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิในการแอนนัลเพิ่มเป็น 700 องศาเซลเซียส ค่าพิคัดความต้านทานกลับเพิ่มขึ้น ค่าการส่องผ่านของแสงในช่วง 400 ถึง 800 นาโนเมตร ของฟิล์มที่แอนนัลที่อุณหภูมิต่ำกว่า 650 องศาเซลเซียส มีค่ามากกว่า 86 เปอร์เซ็นต์

(Gabás et al., 2009) ศึกษาสมบัติทางเคมีและทางอิเล็กทรอนิกส์ของรอยสัมผัสระหว่างฟิล์มบางที่เจือด้วยอะลูมิเนียมและปราศจากสารเจือด้วยอะลูมิเนียม ที่เตรียมด้วยเทคนิคสเปรย์ไพโรลิซิส (spray pyrolysis) บนแผ่นฐานซิลิคอน พบโครงสร้างแบบซิงค์ออกไซด์ที่ผิวสัมผัส การเจือด้วยอะตอมของอะลูมิเนียมที่ปริมาณ 3 อะตอม เปอร์เซ็นต์ (at.%) สามารถเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางได้ ให้ค่าทางไฟฟ้าและทางแสงที่ดีมีความเหมาะสม และยังพบว่าการเจือด้วยอะตอมอะลูมิเนียมทำให้อัตราการปลูกฟิล์มต่ำกว่าฟิล์มบางที่ไม่ได้เจือด้วยอะลูมิเนียม

(Çopuroğlu et al., 2009) ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ โซล-เจล (Sol-Gel process) และเตรียมฟิล์มบางบนแผ่นฐานแก้ว จากเจลที่สังเคราะห์จากสารละลายซิงค์อะซิเตดไดไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ในไอโซโพรพานอล โดยใช้อะลูมิเนียมไนเตรดไนนะไฮเดรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) เพื่อเป็นสารที่ให้อะตอมอะลูมิเนียม พบว่าการเจือด้วยอะตอมอะลูมิเนียมทำให้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์มีการจัดเรียงของผลึกตามแนวแกนซีในระนาบ (002) ของผลึกได้ดีกว่าฟิล์มที่ไม่ได้เจือด้วยอะลูมิเนียม ขนาดของผลึกอยู่ในระดับนาโน มีค่าการส่องผ่านของแสงผ่านฟิล์มบางในช่วง 400 ถึง 800 นาโนเมตร สูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมากกว่าฟิล์มที่ไม่ได้เจือด้วยอะลูมิเนียม

ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมแกลเลียม (Ga)

(Fathollahi & Amini, 2001) ศึกษาสมบัติทาง โครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียม ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ โซล-เจล (Sol-Gel process) แล้วเตรียมฟิล์มบางบนแผ่นฐานแก้ว จากเจลที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายซิงค์อะซิเตดไดไฮเดรต ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) ใน 2-เมทอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) โดยใช้แกลเลียมไนเตรดโนนไฮเดรต ($Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) เป็นสารเจือที่ให้อะตอมแกลเลียม จากนั้นนำไปแอนนัลที่อุณหภูมิ 500 ถึง 700 องศาเซลเซียส พบว่าฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์มีการจัดเรียงผลึกตามแนวแกนซีในระนาบ (002) ได้ดียิ่งขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการแอนนัลสูงขึ้น โดยค่าพิคคความต้านของฟิล์มบางที่ดีที่สุดประมาณ $6.3 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ ของปริมาณการเจือแกลเลียมเท่ากับ 2 อะตอม เปอร์เซนต์ (at.%) ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

(Paul & Sen, 2002) ศึกษาสมบัติทาง โครงสร้าง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียม ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ โซล-เจล (Sol-Gel process) แล้วเตรียมฟิล์มบางบนแผ่นฐานแก้ว จากเจลที่สังเคราะห์จากสารละลายซิงค์อะซิเตดไดไฮเดรต ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) ในไอโซโพรพานอล โดยใช้แกลเลียมคลอไรด์ ($GaCl_3$) เป็นสารเจือที่ให้อะตอมแกลเลียม พบว่าฟิล์มบางมีการจัดเรียงผลึกในระนาบ (002) ตามแนวแกนซีดีขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือมากขึ้น แต่ที่ปริมาณสารเจือแกลเลียม 2 อะตอม เปอร์เซนต์ (at.%) ให้ค่าพิคคความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำที่สุดประมาณ $6.8 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ ด้วยความเข้มข้นของพาหะอิเล็กตรอนประมาณ 10^{20}cm^{-3} และให้ค่า Thermoelectric Power ประมาณ 0.114 mV/K

(Fortunato et al., 2008) ศึกษาสมบัติทาง โครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียมที่เตรียมด้วยเทคนิคสปัตเตอริงแบบความถี่วิทยุ (RF sputtering) ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยความถี่ 13.56 MHz บนแผ่นฐานแก้วจาก target ที่ผสมระหว่างซิงค์ออกไซด์ (ZnO 98 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก) กับแกลเลียมออกไซด์ (Ga_2O_3 2 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก) พบว่ามีค่าพิคคความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำที่สุดประมาณ $2.8 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ มีความคล่องตัวของพาหะอิเล็กตรอนประมาณ $18 \text{cm}^2/\text{Vs}$ และความเข้มข้นของพาหะอิเล็กตรอนประมาณ $1.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ โดยผลึกของซิงค์ออกไซด์ในฟิล์มบางมีการจัดเรียงตัวในระนาบ (002) ตามแนวแกนซีได้ดี และมีค่าการส่องผ่านของแสงในช่วง 400 ถึง 800 นาโนเมตร อยู่ระหว่าง 80 ถึง 90 เปอร์เซนต์ โดยให้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกลเลียมเป็นขั้วไฟฟ้าด้านหน้า (front electrode) ของเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิคอนอสัญฐาน (Amorphous silicon) เมื่อนำไปประยุกต์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์พบว่ามีประสิทธิภาพถึง 9.52 เปอร์เซนต์

ตารางที่ 2.2 อะตอมสารเจือที่เจือในฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์และสมบัติต่าง ๆ

Dopant	Processing (Technique)	Resistivity, ρ (Ω-cm)	Carrier density (cm^{-3})	Mobility (cm^2/Vs)	Transmittance (%)
B	metal organic chemical vapor deposition (Chen et al., 2007)	2.8×10^{-3}	$\sim 2.0 \times 10^{20}$	17.8	>85
	Sol-Gel + Spin coating (Houng et al., 2007)	4.2×10^{-3}	$\sim 1.0 \times 10^{20}$	8.0	>80
	spray pyrolysis (Lokhande et al., 2001)	$10^{-3} - 10^{-4}$	-	-	>90
	chemical spray pyrolysis (Pawar et al., 2009)	4.5×10^{-3}	-	-	≥ 95
Al	Spray pyrolysis deposit (Gabás et al., 2009)	-	-	-	-
	Facing targets sputtering (FTS) (Rim et al., 2008)	2.4×10^{-3}	-	-	>80
	rf-magnetron sputtering at low temperature from aerogel nanopowder (Ben Ayadi et al., 2009)	1.17×10^{-3}	7.6×10^{20} (O_2 atmosphere)	-	>90
	Room-temperature radio frequency (RF) magnetron sputtering (Lennon et al., 2009)	7.1×10^{-4}	5.1×10^{20}	17.2	86.9
	Inductively coupled plasma (ICP)-assisted radio-frequency magnetron sputtering deposition (Chua et al., 2009)	-	5.7×10^{20}	11.0	>80
	Radio frequency reactive magnetron sputtering (Ding et al., 2009)	-	-	-	>90
	Pulsed laser deposition (Liu et al., 2009)	-	-	-	85 @ 550 nm
	pulsed laser deposition (Liu & Lian, 2007)	$\sim 0.9 \times 10^{-3}$	$\sim 1.5 \times 10^{20}$	18.0	-

ตารางที่ 2.2 อะตอมสารเจือที่เจือในฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์และสมบัติต่าง ๆ (ต่อ)

Dopant	Processing (Technique)	Resistivity, ρ (Ω -cm)	Carrier density (cm^{-3})	Mobility (cm^2/Vs)	Transmittance (%)	
Al	Sol-Gel + spin coating (Çopuroğlu et al., 2009)		-	-	>90	
	dc and pulsed dc magnetron sputtering (Oliveira et al., 2009)	3.3×10^{-3}	1.5×10^{20}	12.0	~85 @ 550 nm	
Ga	atmospheric pressure metal-organic chemical vapor deposition (AP-MOCVD) (Huang et al., 2009)	3.6×10^{-4}	$> 5.0 \times 10^{20}$	30.4	75 to >85 (400 – 800 nm)	
	low-temperature radio-frequency magnetron sputtering (Tseng et al., 2009)		$\sim 8.3 \times 10^{-4}$	4.8×10^{20}	15.6	>80
		(single layer) @ room temp.	1.36×10^{-4}	4.1×10^{20}	11.2	-
		(sandwich structure) @ room temp.	2.8×10^{-4}	2.6×10^{21}	8.4	~70
Sol-Gel + dip-coating (Fathollahi & Amini, 2001)	6.3×10^{-3}	-	-	-		
Sol-Gel (Paul & Sen, 2002)	6.8×10^{-3}	1.0×10^{19}	9.19	-		

ตารางที่ 2.2 อะตอมสารเจือที่เจือในฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์และสมบัติต่าง ๆ (ต่อ)

Dopant	Processing (Technique)	Resistivity, ρ (Ω-cm)	Carrier density (cm^{-3})	Mobility (cm^2/Vs)	Transmittance (%)
In	Chemical spray pyrolysis (Castañeda et al., 2006)	8.0×10^{-3}	$7 \times 10^{19} - 9 \times 10^{20}$	0.1 - 2	>80
	chemical spray (Maldonado et al., 2004)	3.0×10^{-3}	10^{21}	6.0	>85
	R.F. magnetron sputtering at room temperature (Bernardo et al., 2009)	3.44×10^{-4}	4.0×10^{20}	44.5	78
	chemical spray (Lucio-López et al., 2006)	3.0×10^{-3}	$6 - 9 \times 10^{20}$	3	85
Bi (Bi^{+3})	RF magnetron sputtering (Jiang et al., 2009)	1.89×10^{-3}	3.45×10^{20}	9.56	85
Sn	Sol- gel (Tsay et al., 2008)	9.3×10^{-2}	-	-	90
Sc	Sol-gel (Sharma et al., 2010)	1.91×10^{-4}	8.9×10^{20}	98	84

ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมอินเดียม (In)

(Castañeda et al., 2006) ศึกษาผลของกรดอะซิติกที่มีสารละลาย aerosol และอุณหภูมิของแผ่นฐานขณะเตรียมฟิล์มบางต่อสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียม ที่เตรียมด้วยวิธี chemical spray บนแผ่นฐานแก้ว จากสารละลายซิงค์อะซิเตดไดไฮเดรต ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) ในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) โดยใช้อินเดียมไนเตรต ($In(NO_3)_3$) เป็นสารเจือที่ให้อะตอมอินเดียม พบว่าเมื่อปริมาณกรดอะซิติกที่มีในสารละลายเพิ่มขึ้น จะทำให้ค่าพิคควมต้านทานไฟฟ้าลดลงต่ำสุดประมาณ $4 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ ที่อุณหภูมิของแผ่นฐาน 525 องศาเซลเซียส ความคล่องตัวของพาหะอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นสูงสุดประมาณ $10.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ที่อุณหภูมิแผ่นฐาน 500 องศาเซลเซียส โดยให้สมบัติการขนถ่ายอิเล็กตรอนที่ดีที่สุดที่อุณหภูมิของแผ่นฐานขณะทำการ spray ในช่วง 475 ถึง 525 องศาเซลเซียส นอกจากนี้การจัดเรียงผลึกในระนาบ (002) ยังขึ้นกับปริมาณกรดอะซิติกด้วยซึ่งมีค่าที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 5 ถึง 8 มิลลิลิตร ต่อปริมาณสารละลายทั้งหมด 500 มิลลิลิตร และฟิล์มบางที่เตรียมทุกเงื่อนไขให้ปริมาณการส่องผ่านของแสงมากกว่า 85 เปอร์เซ็นต์ ในช่วง 400 ถึง 800 นาโนเมตร

ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมบิสมัท (Bi)

(Xu et al., 2007) ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและค่า near band edge emission ของเส้นลวดซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมบิสมัท ซึ่งเส้นลวดมีขนาดเล็กระดับนาโน พบว่าเส้นลวดดังกล่าวแสดงพฤติกรรมเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) มีค่าความเข้มข้นของพาหะอิเล็กตรอนประมาณ $2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ และความคล่องตัวของพาหะอิเล็กตรอนประมาณ $1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าความหนาแน่นของพาหะอิเล็กตรอนของลวดดังกล่าวจะมีค่ามากกว่าเส้นลวดซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้เจือด้วยบิสมัท ส่วนค่าความคล่องตัวของพาหะอิเล็กตรอนที่น้อยอาจเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอนที่ของเกรนของซิงค์ออกไซด์ในเส้นลวด ค่า near band edge emission ในสเปกตรัมการเปล่งแสงของเส้นลวดซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมบิสมัทขนาดระดับนาโน จะสัมพันธ์กับค่าที่ได้จากแท่งซิงค์ออกไซด์ระดับนาโน ซึ่งส่งผลให้มีค่าความหนาแน่นของพาหะอิเล็กตรอนสูงขึ้น

(Jiang et al., 2009) ศึกษาผลของความดันของแก๊สอาร์กอน (Ar) ในการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ต่อสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่เตรียมด้วยวิธี RF magnetron sputtering บนแผ่นฐานแก้ว จาก target ที่ผสมระหว่างซิงค์ออกไซด์ (ZnO 97 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) กับบิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และแอนนิลที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ในสุญญากาศเป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าที่ความดันของอาร์กอน (Ar) ขณะเตรียมฟิล์มบางประมาณ 2 ปาสคาล (Pa) ให้สมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มบางที่เหมาะสม โดยมี

จัดเรียงผลึกในระนาบ (002) ตามแนวแกนซีที่ดีที่สุดและยังมีค่าพิกต์ความต้านทานไฟฟ้าต่ำที่สุดประมาณ $1.89 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ นอกจากนี้ยังให้ค่าการส่องผ่านของแสงประมาณ 85 เปอร์เซ็นต์

ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมของธาตุชนิดอื่น

(Tsay et al., 2008) ศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยดีบุก ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ โซล-เจล (Sol-Gel process) แล้วเตรียมฟิล์มบางบนแผ่นฐานแก้ว จากเจลที่สังเคราะห์จากสารละลายซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ใน 2-เมทอกซีเอทานอล (2-methoxyethanol) โดยใช้ดีบุกเตตระคลอไรด์ (SnCl_4) เป็นสารเจือที่ให้อะตอมดีบุก พบว่าการจัดเรียงผลึกในระนาบ (002) ตามแนวแกนซีดีขึ้น การเจือด้วยอะตอมดีบุกมากขึ้น ทำให้ความขรุขระของผิวฟิล์มบางลดลง ทำให้ค่าการส่องผ่านของแสงดีขึ้น ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ลดลง โดยฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยดีบุกปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ (at.%) จะให้สมบัติต่าง ๆ ได้ดีที่สุด คือมีค่าการส่องผ่านของแสงสูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์ และค่าพิกต์ความต้านทานไฟฟ้าที่ $9.3 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$

2.4 ทฤษฎีพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อพี-เอ็น (p-n junction) และ รอยต่อเฮเทอโร (Hetero junction)

สมบัติทางกายภาพและโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์

เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) หรือเซลล์โฟโตโวลตาอิก (Photovoltaic cell) เป็นสิ่งประดิษฐ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สร้างจากสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ซึ่งสามารถเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ (หรือแสงจากหลอดไฟ) เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงโดยกระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้าจากการตกกระทบของแสงบนวัสดุสารกึ่งตัวนำที่เรียกว่า photovoltaic effect และกระแสไฟฟ้าที่ได้นั้นจะเป็นไฟฟ้ากระแสตรง (Direct Current) จัดว่าเป็นแหล่งพลังงานทดแทนชนิดหนึ่ง (Renewable Energy) สะอาดและไม่สร้างมลภาวะใด ๆ ขณะใช้งาน (Green, 1982)

วัสดุสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) คือวัสดุที่มีสมบัติในการนำไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำและฉนวน มีแถบพลังงานต้องห้าม (forbidden energy gap) แคบ ที่อุณหภูมิศูนย์สัมบูรณ์ (0 K) สารกึ่งตัวนำจะไม่ผลิตพาหะอิสระเคลื่อนที่ ทำให้ไม่เกิดกระแสไหลผ่าน แต่ในอุณหภูมิปกติ อิเล็กตรอนในโครงสร้างสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานภายนอก เช่น ความร้อน หรือพลังงานโฟตอนจากแสงสว่างเพียงพอที่สามารถทำลายพันธะและเกิดเป็นคู่พาหะอิเล็กตรอน-โฮล ขึ้น ดังนั้นสารกึ่งตัวนำจึงนำไฟฟ้ามากขึ้นเมื่อมีแรงดันไฟฟ้ามาต่อ เนื่องจากแรงดันไฟฟ้าภายนอกส่งผลให้พาหะอิสระเกิดการเคลื่อนที่มากขึ้น กระแสไฟฟ้าสูงขึ้น อย่างไรก็ตามผลของการกระตุ้นที่มากเกินไปยังทำให้กระแสที่ได้

ลดลง เนื่องจากพาหะเกิดการชนกันสูง นอกจากนี้ความเป็นตัวนำไฟฟ้ายังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและสิ่งไม่บริสุทธิ์ที่มีเจือปนอยู่ในเนื้อสาร(ปัญญาแก้ว, 2526)

โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ที่นิยมมากที่สุด ได้แก่รอยต่อพี-เอ็น (p-n junction) ของสารกึ่งตัวนำ โดยระยะแรกเริ่มรอยต่อพี-เอ็นของเซลล์แสงอาทิตย์จะสร้างขึ้นด้วยวิธีการแพร่อะตอมสารเจือเข้าไปในผลึกของซิลิคอน แต่ยังมีประสิทธิภาพที่ต่ำ จนในปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์ได้ถูกพัฒนาขึ้นจนมีประสิทธิภาพกว่าร้อยละ 24 การใช้งานเซลล์แสงอาทิตย์ในระยะแรกส่วนใหญ่จะใช้เป็นแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า สำหรับโครงการด้านอวกาศ ดาวเทียม หรือยานอวกาศ ต่อมาจึงได้มีการนำเอาเซลล์แสงอาทิตย์มาใช้บนพื้นโลกมากขึ้น(Green, 1982)

เซลล์แสงอาทิตย์มีโครงสร้างพื้นฐานของรอยต่อพี-เอ็น ดังนั้นกลไกการทำงานสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีรอยต่อพี-เอ็น {(Green, 1982), (กิริติกร), (ปัญญาแก้ว, 2526)} สิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ เช่น ไดโอด ทรานซิสเตอร์ LED และเซลล์แสงอาทิตย์ มีโครงสร้างรอยต่อแสดงดังรูปที่ 2.2 ซึ่งด้านพีมีการเติมอะตอมสารเจือหมู่ 3 เช่น โบรอน ส่วนด้านเอ็นเติมด้วยอะตอมสารเจือหมู่ 5 เช่น ฟอสฟอรัส การไหลของกระแสไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ เกิดขึ้นจากเซลล์ได้รับพลังงานโฟตอนจากแสงและเกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล อิสระ ขึ้นในโครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น และเดินทางตรงข้ามกันไปยังขั้วไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของพาหะข้างมากของอิเล็กตรอน-โฮล อิสระนี้เป็นผลให้เกิดกระแสไฟฟ้า เมื่อมีการต่อโหลดคร่อมเซลล์แสงอาทิตย์ ขณะเดียวกันพลังงาน โฟตอนยังกระตุ้นทำให้เกิดการเคลื่อนที่สวนทางกันของพาหะข้างน้อย ทำให้เกิดประจุบวก-ลบ ขึ้นที่รอยต่อพี-เอ็นเสมือนเป็นแบตเตอรี่

1. **สภาวะมืด (Dark characteristic)** คือไม่มีพลังงานแสงหรือพลังงานโฟตอนหรือพลังงานภายนอกอื่น ๆ เข้ามากระตุ้นให้เกิดคู่พาหะ เมื่ออยู่ในสภาวะสมดุลจะไม่เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น แต่เมื่อมีการป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงแบบไปหน้า (forward bias) ให้แก่รอยต่อพี-เอ็นนี้จะเกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำโครงสร้างพี-เอ็น แบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่

1.1 กระแสแพร่ (Diffusion current) คือ การเคลื่อนที่ของพาหะข้างมาก (Majority carrier) ข้ามรอยต่อพี-เอ็นจากหลักการของการแพร่จากความหนาแน่นมากไปสู่ความหนาแน่นน้อย โดยอิเล็กตรอนทางด้านเอ็นจะแพร่ไปทางด้านพี ส่วนโฮลทางด้านพีจะแพร่ไปด้านเอ็น สมการกระแสแพร่ ดังสมการที่ (2-4) และ (2-5)

สมการกระแสแพร่ของโฮล

$$J_h = q\mu_e n \varepsilon - qD_h \frac{dp}{dx} \quad (2-4)$$

สมการกระแสของอิเล็กตรอน

$$J_e = q\mu_h p \mathcal{E} + qD_e \frac{dn}{dx} \quad (2-5)$$

โดย	q	คือ ค่าคงที่ของประจุไฟฟ้า (Electronic charge = 1.602×10^{-19} coulomb)
	μ_e, μ_h	คือ ความคล่องตัวของพาหะอิเล็กตรอนและโฮล
	\mathcal{E}	คือ ความเข้มของสนามไฟฟ้า
	D_e, D_h	คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของอิเล็กตรอนและโฮล
	n, p	คือ จำนวนความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและโฮล
	x	คือ ระยะทางที่พาหะเคลื่อนที่

1.2 กระแสดริฟท์ (Drift current) คือ การเคลื่อนที่ของพาหะข้างน้อย (minority carrier) ได้แก่ อิเล็กตรอนอิสระทางด้านพี และโฮลทางด้านเอ็น ข้ามรอยต่อพี-เอ็นด้วยอำนาจของสนามไฟฟ้า (electric field) ในบริเวณปลอดพาหะ (depletion region) ดังสมการที่ (2-6) และ (2-7)

สมการกระแสดริฟท์ของโฮล

$$J_h(x) = \frac{qD_h p_{n0}}{L_h} \left(e^{\left(\frac{qV}{kT}\right)} - 1 \right) e^{\left(\frac{-x}{L_h}\right)} \quad (2-6)$$

สมการกระแสดริฟท์ของอิเล็กตรอน

$$J_e(x') = \frac{qD_e n_{p0}}{L_e} \left(e^{\left(\frac{qV}{kT}\right)} - 1 \right) e^{\left(\frac{-x'}{L_e}\right)} \quad (2-7)$$

โดย	k	คือ ค่าคงที่โบลต์ซมันน์ (Boltzmann's constant = 1.380×10^{-23} J/K)
	Q	คือ ค่าคงที่ของประจุไฟฟ้า (Electronic charge = 1.602×10^{-19} coulomb)
	T	คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (Temperature, K)
	L_e, L_h	คือ ระยะทางการแพร่ของอิเล็กตรอนและโฮล

D_e, D_h คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของอิเล็กตรอนและโฮล

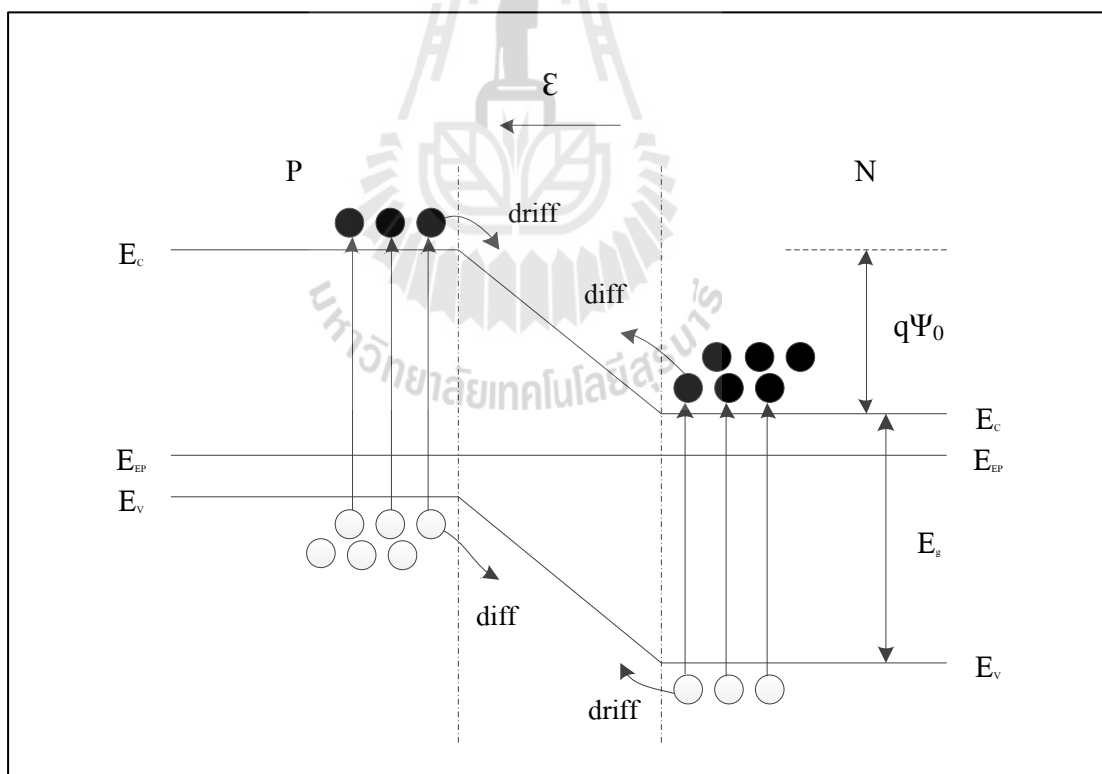
p_{n0} คือ ความหนาแน่นของโฮลที่สภาวะสมดุล

n_{p0} คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สภาวะสมดุล

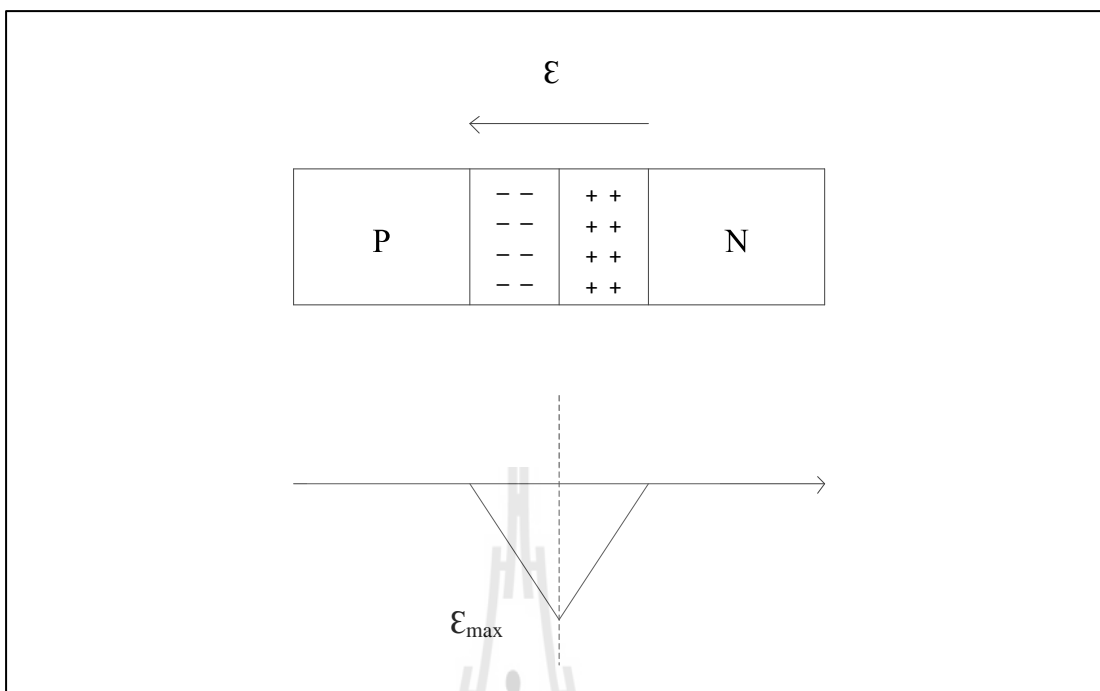
ในสภาวะสมดุล (สภาวะมีด) กระแสสุทธิซึ่งเกิดจากอิเล็กตรอน และ โฮล จะมีค่าเป็นศูนย์ ดังนั้นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นทั้งหมด ดังสมการที่ (2-8) และรูปที่ 2.2

$$J_{total} = J_e |_{x'=0} + J_h |_{x=0}$$

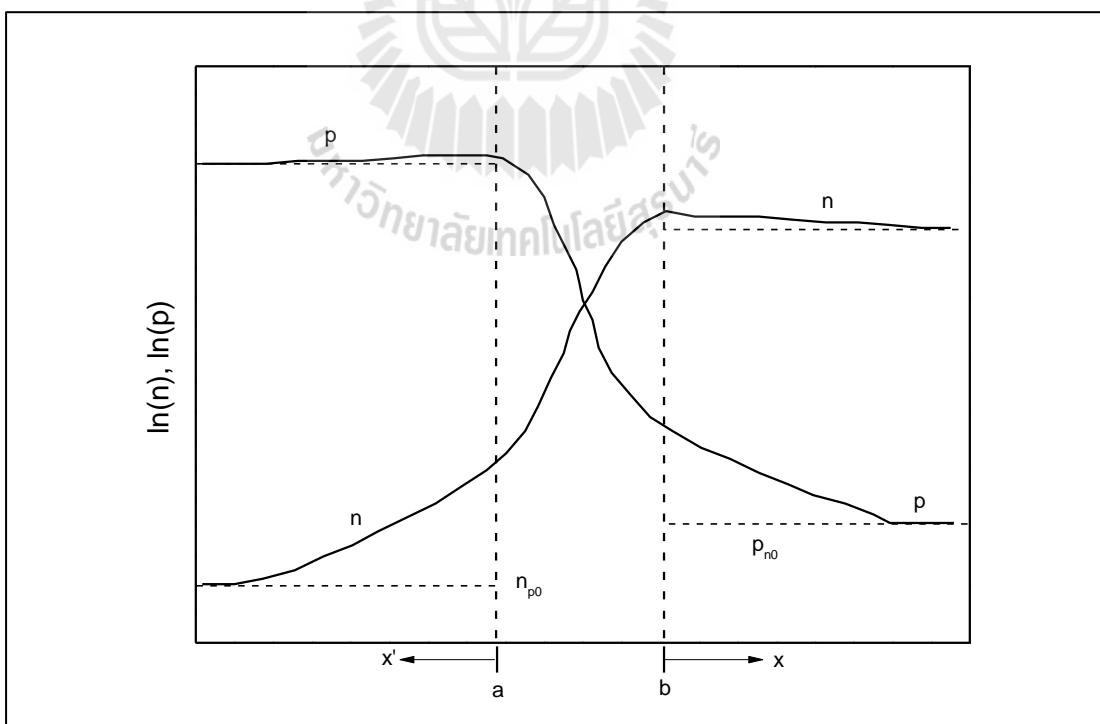
$$= \left(\frac{qD_e n_{p0}}{L_e} + \frac{qD_h p_{n0}}{L_h} \right) \left(e^{\left(\frac{qV}{kT} \right)} - 1 \right) \quad (2-8)$$



รูปที่ 2.2 รอยต่อพี-เอ็นในสภาวะสมดุล (สภาวะมีด)



รูปที่ 2.3 สนามไฟฟ้าที่บริเวณรอยต่อพี-เอ็นของสารกึ่งตัวนำ (สภาวะมีด)



รูปที่ 2.4 กราฟการกระจายพาหะในสภาวะมีดทั่วบริเวณรอยต่อพี-เอ็น (สภาวะมีด)

โดยมีความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นและแรงดันไฟฟ้าไบอัสในสภาวะมีด ดังสมการที่ (2-9)

$$I = I_0 \left(e^{\left(\frac{qV}{kT} \right)} - 1 \right) \quad (2-9)$$

โดย	k	คือ ค่าคงที่โบลต์ซมันน์ (Boltzmann's constant = 1.380×10^{-23} J/K)
	q	คือ ค่าคงที่ของประจุไฟฟ้า (Electronic charge = 1.602×10^{-19} coulomb)
	T	คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (Temperature, K)
	N	คือ ค่าแฟกเตอร์อิดมคติ (ideality factor)

เมื่อ I_0 คือค่ากระแสอิ่มตัวย้อนกลับมีค่าดังสมการที่ (2-10)

$$I_0 = A \left(\frac{qD_e n_i^2}{L_e N_A} + \frac{qD_h n_i^2}{L_h N_D} \right) \quad (2-10)$$

และ L_e, L_h คือ ระยะทางการแพร่ของอิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งมีค่าดังสมการที่ (2-11) และ (2-12)

$$L_e = \sqrt{D_e \tau_e} \quad (2-11)$$

$$L_h = \sqrt{D_h \tau_h} \quad (2-12)$$

โดยที่	n_i	คือ ความหนาแน่นของพาหะ igrณี โฮลเท่ากับอิเล็กตรอน หรือเรียกว่า ความหนาแน่นของพาหะอินทรินซิก (intrinsic concentration)
	A	คือ ค่าพื้นที่หน้าตัดของเซลล์แสงอาทิตย์
	τ_e, τ_h	คือ อายุของพาหะส่วนน้อย
	D_e, D_h	คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของอิเล็กตรอนและโฮล
	N_A, N_D	คือ ความหนาแน่นของอะตอมสารเจือผู้ให้และผู้รับ

2. **สถานะสว่าง (Illuminated characteristics)** เมื่อมีพลังงานแสง หรือพลังงาน โฟตอนมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าแถบพลังงานช่องว่าง (Energy band gap, E_g) ของสารกึ่งตัวนำในชนิดนั้น แสงถูกดูดกลืนและกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะขึ้นไปอยู่ในชั้นพลังงานที่สูงกว่า และเกิดที่ว่างขึ้นเรียกว่า โฮล กลไกนี้เรียกว่า เกิดการสร้าง คู่พาหะ อิเล็กตรอน-โฮล (Generate, G) ที่รอยต่อพี-เอ็นในสถานะไม่สมดุล (Non-equilibrium) และเป็นผลทำให้อิเล็กตรอนและ โฮลที่เกิดขึ้นนี้ เคลื่อนที่แบบดริฟท์ในสนามไฟฟ้า (อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากชั้น P ไปชั้น N และ โฮลเคลื่อนที่จากชั้น N ไปชั้น P) ทำให้กระแสดริฟท์ที่มีค่าเพิ่มขึ้นจากค่ากระแสดริฟท์เดิมจากสถานะมืด ดังนั้นกระแสแพร่เพิ่มขึ้นและมีทิศทางเดียวกับกระแสดริฟท์ และการแพร่จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อพลังงานกำแพงศักย์ (energy barrier) มีค่าลดลง ทำให้เกิดการปรับระดับพลังงานใหม่เพื่อทำให้กระแสดริฟท์เท่ากับกระแสแพร่ ดังนั้นศักดาสัมผัส (Ψ_0) ที่ลดลงจะเท่ากับแรงดันเปิดวงจร (open circuit voltage, V_{oc}) ของเซลล์แสงอาทิตย์ และระดับพลังงานเฟอร์มิของทั้งสองด้านจะต่างกันเท่ากับ qV_{oc} และระดับขอบจะต่างกันเท่ากับ $q(\Psi_0 - V_{oc})$ ดังรูปที่ 2.5

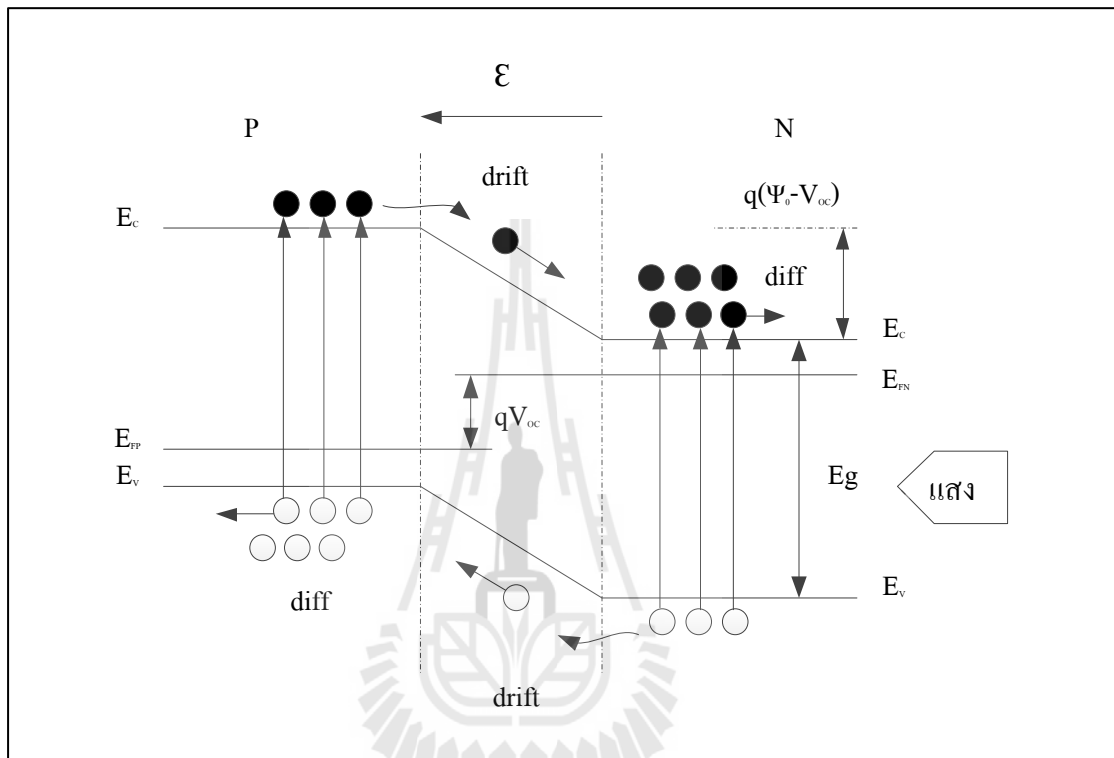
เมื่อพิจารณาถึงความหนาแน่นของพาหะที่ด้านทั้งสองของรอยต่อขณะที่ได้รับแสง จะพบว่าเมื่อรอยต่อได้รับแสงจะเกิดการสร้างคู่พาหะอิเล็กตรอน-โฮล ขึ้น โดยอิเล็กตรอนในชั้นพี ซึ่งเป็นพาหะข้างน้อย (minority carriers) จะเคลื่อนที่แบบแพร่ในเนื้อสารเป็นระยะแพร่ (diffusion length, L) เท่ากับ L_c ก่อนที่จะเคลื่อนที่แบบดริฟท์เข้าสู่บริเวณรอยต่อพี-เอ็น (depletion region) ทำให้อิเล็กตรอนถูกกวาดด้วยสนามไฟฟ้าภายในบริเวณรอยต่อเข้าสู่ชั้นเอ็น และเป็นผลทำให้อิเล็กตรอนในชั้นเอ็นซึ่งเป็นพาหะข้างมาก (majority carriers) มีค่ามากขึ้นไปอีก ดังนั้นปริมาณของอิเล็กตรอนในชั้นเอ็นซึ่งจะค่อย ๆ ลดลงเมื่อใกล้รอยต่อ และมีปริมาณต่ำสุดที่ขอบ a และในทำนองเดียวกันเมื่อโฮลในชั้นเอ็น ซึ่งเป็นพาหะข้างน้อยเคลื่อนที่ข้ามรอยต่อเข้าสู่ชั้นพี ปริมาณของโฮลในชั้นเอ็นจะค่อย ๆ ลดลงเมื่อใกล้รอยต่อ และมีปริมาณต่ำสุดที่ขอบ b ดังรูปที่ 2.6

ด้วยเหตุผลที่กล่าวมานี้จึงทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า (กระแสอิเล็กตรอน และกระแสโฮล) ขึ้น ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์ที่อยู่ในสถานะสว่าง สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ โดยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันในสถานะนี้ ดังสมการที่ (2.13)

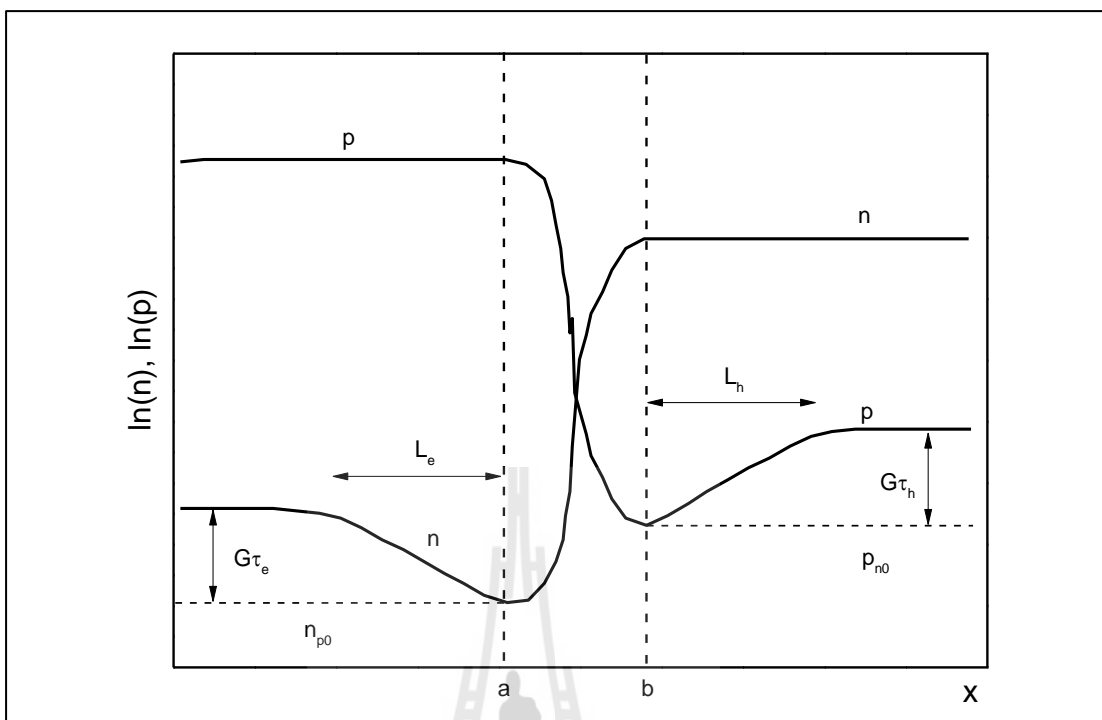
$$I = I_0 \left(e^{\left(\frac{qV}{nkT} \right)} - 1 \right) - I_L \quad (2-13)$$

โดยที่ I_0 คือ ค่ากระแสอิ่มตัวย้อนกลับ

- I_L คือ ค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากพลังงานโฟตอนหรือเรียกว่า กระแสไฟฟ้าส่องสว่าง (Luminated current)
- V คือ แรงดันไฟฟ้าที่ตกคร่อมเซลล์แสงอาทิตย์



รูปที่ 2.5 รอยต่อพี-เอ็นของเซลล์แสงอาทิตย์เมื่อได้รับแสง



รูปที่ 2.6 กราฟระยะการแพร่ของพาหะของเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อพี-เอ็นเมื่อได้รับแสง

และค่ากระแสไฟฟ้าส่องสว่าง (I_L) ดังสมการที่ (2-14)

$$I_L = qAG(L_e + W + L_h) \quad (2.14)$$

- เมื่อ W คือ ความกว้างของบริเวณเขตปลอดพาหะที่บริเวณรอยต่อพี-เอ็น มีค่าดังสมการที่ (2-15)
- G คือ อัตราการเกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (generation rate of electron-hole pairs) มีค่าดังสมการที่ (2-16)
- A คือ พื้นที่ผิวหน้าของเซลล์แสงอาทิตย์

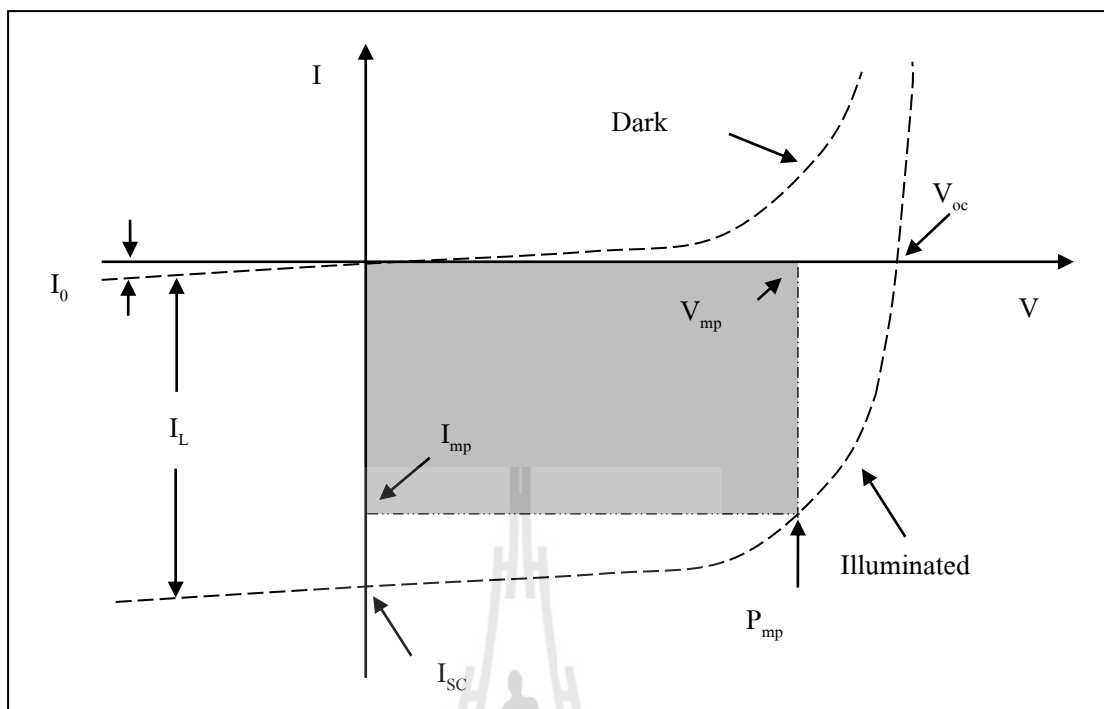
$$W = \left[\frac{2\epsilon_s (N_A + N_D \psi_0)}{qN_A N_D} \right]^{1/2} \quad (2-15)$$

$$G = \frac{n_i}{\tau_g} \quad (2-16)$$

- โดยที่ Ψ_0 คือ ค่าศักดาสัมผัส (built-in potential)
 ϵ_s คือ ค่า permittivity ของสารกึ่งตัวนำ
 τ_g คือ ค่าอายุของการเกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล
 n_i คือ intrinsic concentration
 N_A, N_D คือ ความเข้มข้นของอะตอมสารเจือผู้ให้และผู้รับ

เมื่อนำสมการความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า ในสภาวะมืดและสภาวะสว่างมาแสดงในกราฟคุณลักษณะกระแส-แรงดันไฟฟ้า (I-V characteristics) เปรียบเทียบกัน ได้ดังรูปที่ 2.7 พื้นที่ภายใต้เส้นโค้งที่แรเงาคือผลคูณของกระแสและแรงดันไฟฟ้าเท่ากับกำลังไฟฟ้าที่เซลล์แสงอาทิตย์ผลิตได้ แต่กำลังไฟฟ้าที่จะนำไปใช้งานจริง ๆ นั้น จะกำหนดได้จากการต่อโหลดที่เหมาะสม เพื่อให้ได้กระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าค่าสูงสุด พารามิเตอร์ที่สำคัญในกราฟประกอบด้วย

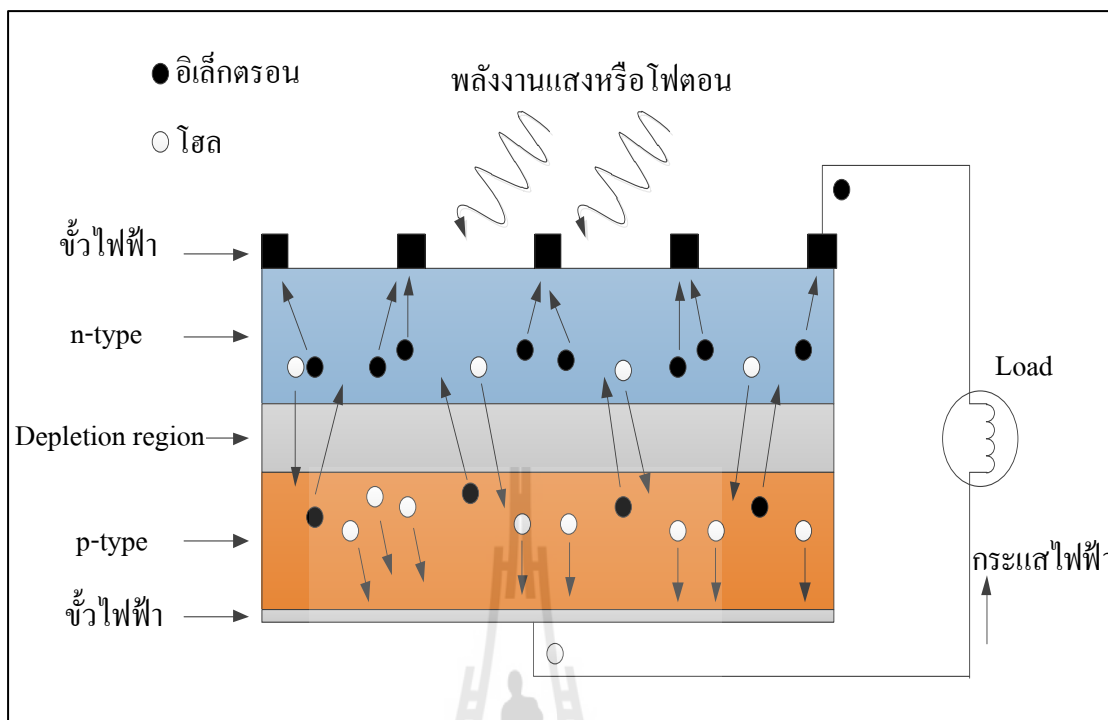
- โดย I_{sc} คือ กระแสไฟฟ้าสูงสุดขณะลัดวงจร
 V_{oc} คือ แรงดันไฟฟ้าสูงสุดขณะเปิดวงจร
 I_{mp} คือ กระแสไฟฟ้าที่ให้กำลังไฟฟ้าสูงสุด
 V_{mp} คือ แรงดันไฟฟ้าที่ให้กำลังไฟฟ้าสูงสุด
 P_{mp} คือ กำลังไฟฟ้าสูงสุด



รูปที่ 2.7 กราฟคุณลักษณะระหว่างกระแส-แรงดันไฟฟ้าในสภาวะมืด และสภาวะสว่างของ เซลล์แสงอาทิตย์ (Green, 1982)

เมื่อนำเซลล์แสงอาทิตย์มาต่อกับ โหลด (load) พายุที่เคลื่อนที่ออกมานอกเซลล์จะไหลผ่าน โหลดที่ต่ออยู่ภายนอก เกิดกระแสไฟฟ้าไหลในวงจร และสามารถนำพลังงานไฟฟ้าไปใช้ได้ ดังรูปที่

2.8



รูปที่ 2.8 โครงสร้างและหลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์อย่างง่าย

การแปลงพลังงาน ประสิทธิภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ พิจารณาจากค่าพารามิเตอร์หลัก ๆ 3 ตัว คือ ค่าแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร (V_{oc}) ค่ากระแสไฟฟ้าลัดวงจร (short circuit, I_{sc}) และค่าฟิลล์แฟกเตอร์ (fill factor, FF) ซึ่งกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านเซลล์แสงอาทิตย์ และแรงดันไฟฟ้าที่ปลายทั้งสองของเซลล์แสงอาทิตย์เมื่อไม่มีแสงตกกระทบและมีแสงตกกระทบจะเหมือนกัน แต่จะต่างกันที่เซลล์แสงอาทิตย์เมื่อมีแสงตกกระทบจะมีปริมาณกระแสส่องสว่าง (I_L) เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.7 เมื่อมีแสงตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ ผลคูณของกระแสและแรงดันมีค่าเป็นลบ แสดงว่ากำลังไฟฟ้า (P) ในเซลล์มีค่าเป็นลบ ซึ่งหมายความว่าเซลล์สามารถผลิตกำลังไฟฟ้าจ่ายให้กับโหลดได้

ค่ากระแสลัดวงจร (I_{sc}) จะขึ้นอยู่กับความเข้มแสง หรือเรียกว่ากระแสส่องสว่าง และมีค่าคงที่สำหรับเซลล์หนึ่ง ๆ ที่ค่าโฟตอนฟลักซ์ (photon flux) ค่าหนึ่ง สมการที่ (2-17) แสดง I_L มีค่าเท่ากับ I_{sc}

$$I_{sc} = I_L = \int_0^{\infty} Q(E)N(E)dE \quad (2-17)$$

โดยที่ $Q(E)$ คือ ค่าประสิทธิภาพควอนตัม quantum efficiency แสดงถึงประสิทธิภาพของการเกิดจำนวนคู่อิเล็กตรอน-โฮล เมื่อมีแสงโฟตอนตกกระทบผิวเซลล์

$N(E)$ คือ ค่าฟังก์ชันของแสงโฟตอน

โดยค่า V_{oc} จะขึ้นอยู่กับ E_g ของสารกึ่งตัวนำ คือเมื่อ E_g มากขึ้น จะมีผลทำให้ค่า V_{oc} มากขึ้นตามไปด้วย

ค่าแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร มีความสัมพันธ์แบบสมมาตรลอการิทึม (logarithm) กับค่ากระแสไฟฟ้าลัดวงจร ดังสมการที่ (2-18)

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) \quad (2-18)$$

เมื่อมี โหลด ซึ่งมีความต้านทาน R_L มาต่อและมีกระแสไฟฟ้า I ไหลผ่านครบวงจร ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า I และแรงดันไฟฟ้า V จะเป็นดังสมการที่ (2-19)

$$I = I_{sc} - I_0 \left(e^{\left(\frac{qV}{nkT} \right)} + 1 \right) \quad (2-19)$$

ฟิลล์แฟกเตอร์ (Fill factor, FF) คืออัตราส่วนระหว่างผลคูณของแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจรและกระแสไฟฟ้าลัดวงจรต่อกำลังไฟฟ้าสูงสุด ต่อผลคูณของแรงดันที่ก้ำกั้วไฟฟ้าสูงสุด V_{mp} และกระแสไฟฟ้าที่ก้ำกั้วไฟฟ้าสูงสุด I_{mp} ที่มีการต่อโหลดค่า ๆ หนึ่ง ดังสมการที่ (2-20)

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2-20)$$

ประสิทธิภาพสูงสุดของเซลล์แสงอาทิตย์ ดังสมการที่ (2-21)

$$\eta = \frac{V_{mp} I_{mp}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (2-21)$$

โดยที่ P_{in} คือ ค่าพลังงานแสงที่ตกกระทบ มีหน่วยเป็น วัตต์ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ โดยทั่วไปใช้พลังงานแสงมาตรฐานที่ $1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$

2.5 สรุป

ในบทนี้ได้อธิบายเกี่ยวกับสมบัติเบื้องต้นของซิงค์ออกไซด์และการประยุกต์ใช้เป็นฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สามารถนำไฟฟ้าได้ดีเหมาะแก่การประยุกต์ใช้สำหรับอุปกรณ์โฟโตอิเล็กทริกและยังศึกษาและรวบรวมงานวิจัยของกลุ่มวิจัยต่างๆ ที่ได้ศึกษาเกี่ยวกับฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์นำไฟฟ้าเพื่อเป็นแนวทางและข้อมูลในการศึกษา วางแผนการวิจัย วิเคราะห์ผล และต่อ ยอดงานวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องรวมทั้งทฤษฎีต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องสารกึ่งตัวนำและเซลล์แสงอาทิตย์



บทที่ 3

การผลิตและหลักการวิเคราะห์ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์

3.1 บทนำ

จากสมบัติเด่นของซิงค์ออกไซด์ที่ได้กล่าวในบทที่ 2 จึงทำให้ในปัจจุบันกลุ่มวิจัยต่าง ๆ ทั่วโลกได้ให้ความสนใจศึกษาการสร้างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ประโยชน์เป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างกว้างขวาง โดยนักวิจัยกลุ่มดังกล่าว ได้เลือกใช้เทคนิคและวิธีการสร้างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่แตกต่างกันออกไปตามความสนใจและความสะดวกของกลุ่มวิจัยนั้น ๆ ดังเช่น การสเป็คเตอร่าด้วยกล้องจุลทรรศน์ (Sundaram & Khan, (1997); Jiang et al., (2009)) การเคลือบด้วยเลเซอร์แบบพาซ์ (Liu & Lian, 2007) กระบวนการเคลือบโดยไอเคมี (Haga et al., 2001) สเปรย์ไพโรไลซิส (Chouikh et al., 2011) เป็นต้น ซึ่งบางเทคนิคที่กล่าวมาจะต้องใช้สุญญากาศในการเตรียมหรือสารเคมีที่มีความอันตราย และมีต้นทุนด้านพลังงานและสารเคมีที่สูง เมื่อเปรียบเทียบกับ การเคลือบด้วยแรงเหวี่ยงจากสารละลายโซล-เจล (O'Brien et al., 2011)

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงหาเทคนิคและวิธีการเตรียมฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ไม่พึ่งพาการผลิตในระบบสุญญากาศและระบบพลังงานสูง เช่นพลาสมา แต่ได้พิจารณาเลือกใช้เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยแรงเหวี่ยง (spin coating) จากสารละลายโซลเจล ซึ่งพบว่าเป็นเทคนิคที่สามารถควบคุมความเข้มข้น ส่วนผสมของสารละลายและสารเจือได้ค่อนข้างคงที่ มีต้นทุนของสารเคมีและเครื่องมือในการเตรียมที่ไม่สูง และเพื่อสร้างชั้นฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) โดยฟิล์มบางดังกล่าวจะทำการศึกษาหาปริมาณอะตอมสารเจือบิสมีทและอุณหภูมิในการแอนนิลที่เหมาะสม เพื่อให้ได้สมบัติทางโครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้า ที่เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้งานเป็นเซลล์แสงอาทิตย์

3.2 หลักการและวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาท (ZnO:Bi)

3.2.1 กระบวนการเตรียมสารละลายโซล-เจล ซิงค์ออกไซด์ตั้งต้น

กระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel process) เป็นกระบวนการทางเคมีแบบเปียก ที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ที่กระจายตัวแบบคอลลอยด์ ซึ่งสารละลายเจลดังกล่าว สามารถนำมาผ่านกระบวนการและเปลี่ยนเป็นผงออกไซด์ (powder) ไฟเบอร์ (fiber) ฟิล์มบาง (thin film) เป็นต้น โดยทั่วไปแล้วกระบวนการโซล-เจล จะประกอบด้วย ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation)

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เป็นปฏิกิริยาทางเคมี ซึ่งน้ำในสารละลายจะทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น เกิดสารประกอบ

ปฏิกิริยาการควบแน่น เป็นปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการสร้างไฮดรอกซิ ลิแกนด์ (Hydroxo-ligand) ผ่านการเกาะเกี่ยวพันธะกับหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl) หรือออกซิเจน (Oxygen) โดยจะขึ้นกับค่าเลขโคออร์ดิเนชันของอะตอม โลหะ และค่าความเป็นกรดขดณะสร้างไฮดรอกซิล ลิแกนด์

ผลจากปฏิกิริยาการควบแน่น จะเกิดการสร้างสารประกอบออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ในระดับนาโนเมตร

ในวิทยานิพนธ์นี้ได้สร้างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์จากการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง (spin coating) บนแผ่นฟิวส์ควอตซ์ (fused quartz) จากสารละลายที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยกระบวนการโซล-เจล เป็นวิธีที่น่าสนใจ เนื่องจากมีข้อได้เปรียบหลายด้าน ได้แก่

1. สารตั้งต้นในกระบวนการโซล-เจล หาได้ง่าย และมีราคาถูก
2. สารตั้งต้นในกระบวนการจะผสมกันเป็นสารละลาย ซึ่งจะเป็นการผสมในระดับโมเลกุล ทำให้ฟิล์มบางที่เตรียมด้วยสารละลายโซล-เจล มีความสม่ำเสมอสูง
3. สามารถเติมสารประกอบ สารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ที่ละลายในตัวทำละลายในสารละลายโซล-เจล ได้ง่าย เพื่อปรับปรุงสมบัติทางโครงสร้าง แสง และไฟฟ้า
4. สามารถปรับเปลี่ยนความหนืด แรงตึงผิว ของสารละลายโซล-เจล ได้ง่าย
5. สามารถสร้างฟิล์มที่มีขนาดและความหนาที่ต้องการได้ง่าย

ดังนั้นกระบวนการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง (spin coating) จากสารละลายซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล จึงมีความน่าสนใจและเหมาะกับการสร้างชั้นฟิล์มบางโปร่งแสงที่มีคุณภาพดี

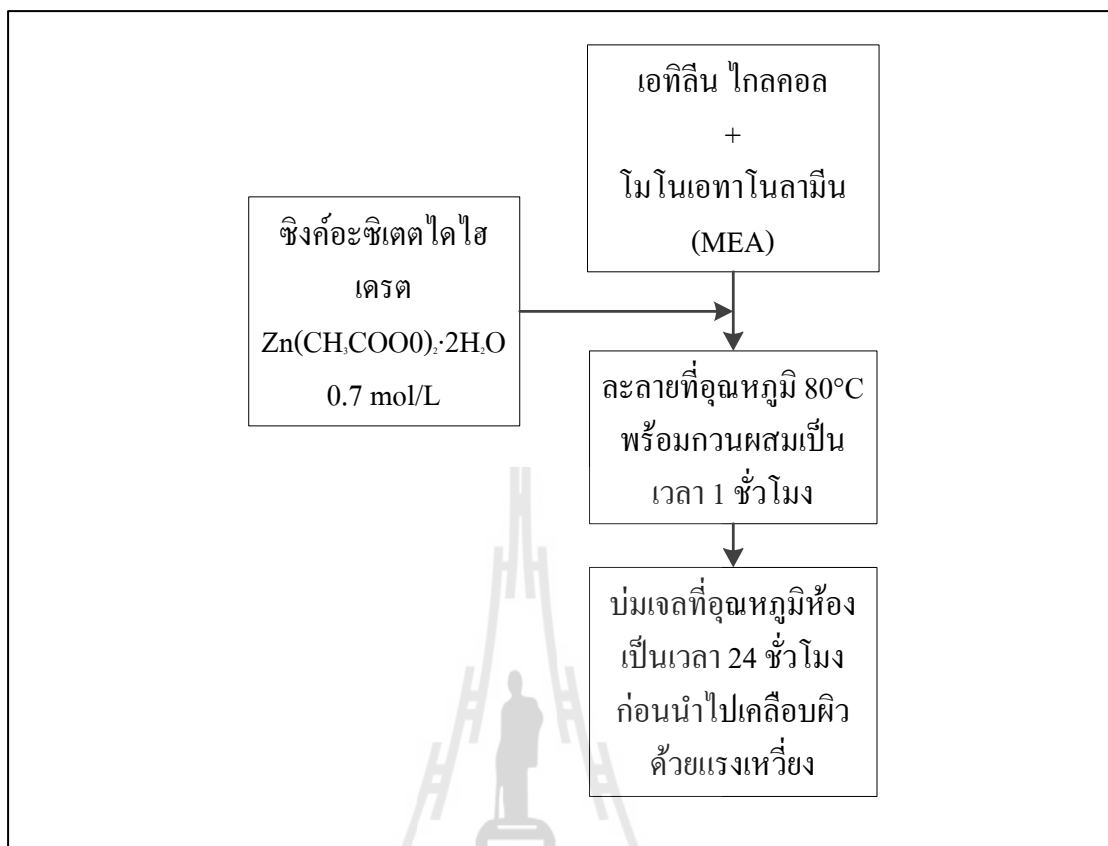
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจล ของซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือและซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

ชื่อสารเคมี	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต (Zinc Acetate Dihydrate)	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	99.5%	Ajax Finechem Pty Ltd
เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol)	CH_2OHCH_2OH	99.5%	Carlo Erba Reagent
โมโนเอทานอลามีน (Monoethanolamine)	$NH_2C_2H_4OH$	97.0%	Ajax Finechem Pty Ltd
บิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรต (Bismuth Nitrate Pentahydrate)	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	98.0%	Fluka Chemie GmbH

เตรียมซิงค์ออกไซด์เจลที่ปราศจากสารเจือ (intrinsic ZnO)

ขั้นตอนการสังเคราะห์สาร (Synthesis)

- เตรียมสารละลายของเอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol, EG) กับโมโนเอทานอลามีน (Monoethanolamine, MEA) โดยนำ MEA มาละลายในเอทิลีนไกลคอล ให้ได้ความเข้มข้น 0.7 mol L^{-1} (โมลาร์, M) (วิธีการคำนวณดังภาคผนวก ข)
- นำซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต (zinc acetate dihydrate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) ละลายในสารละลายที่ได้จากข้อ 1 โดยให้ความเข้มข้นเท่ากับ 0.7 mol L^{-1} (วิธีการคำนวณดังภาคผนวก ข) ซึ่งจะได้ $[Zn] : [MEA]$ เท่ากับ 1 ด้วย โดยขณะละลายซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ในสารละลายจากข้อ 1 จะต้องกวนผสมด้วยเครื่องกวนผสม (magnetic stirrer) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นให้กวนผสมต่อเป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง
- เมื่อสารละลายจากข้อ 2 เย็นที่อุณหภูมิห้อง และทำการบ่มเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปผลิตฟิล์มบางด้วยกระบวนการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยง (spin coating) แสดงผังแผนภาพของกระบวนการ รูปที่ 3.1



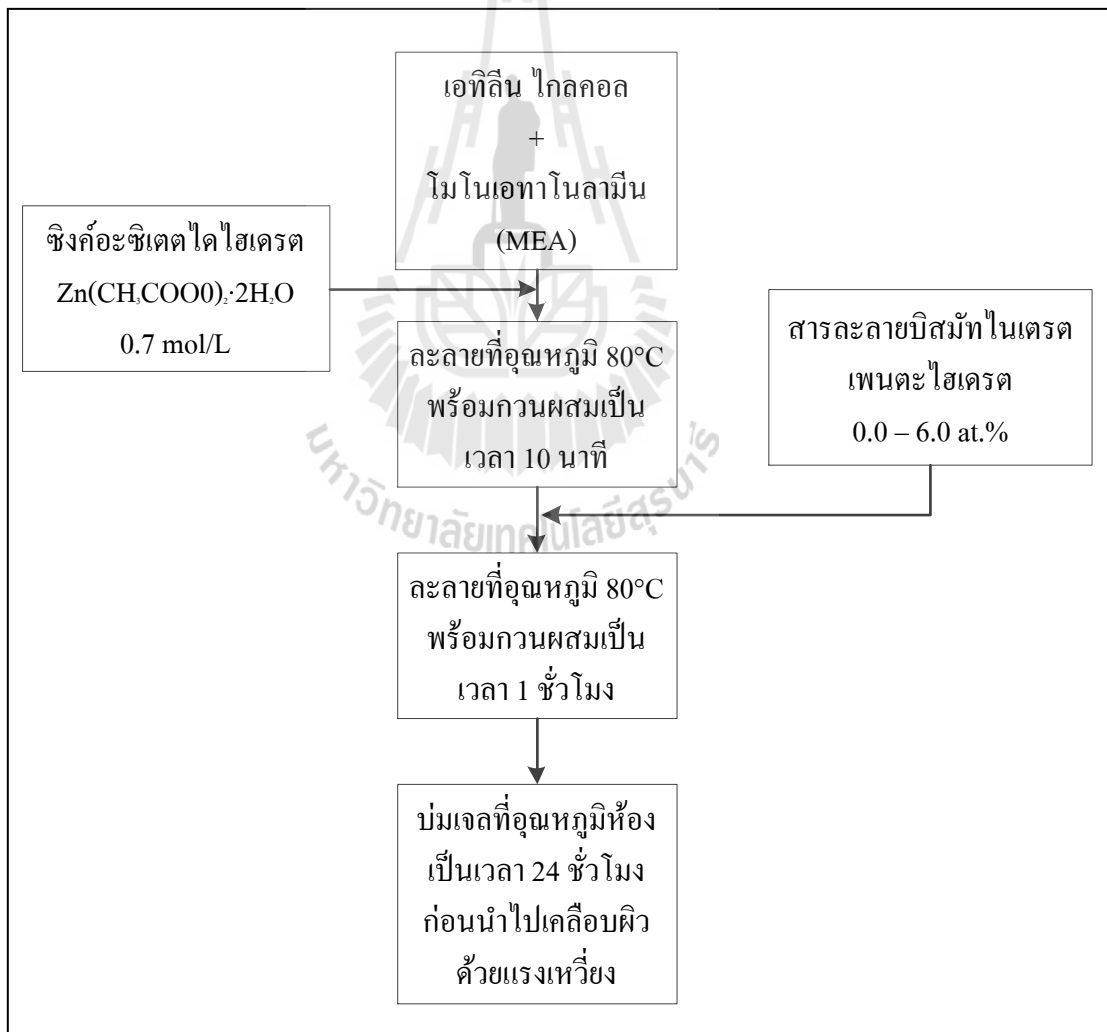
รูปที่ 3.1 แผนภาพการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจล ซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือ

เตรียมซิงค์ออกไซด์เจลที่เจือด้วยบิสมัท (Bi-doped ZnO)

ขั้นตอนการสังเคราะห์สาร (Synthesis)

1. เตรียมสารละลายของเอทิลีนไกลคอล กับ โมโนเอทานอลามีน (MEA) โดยนำ MEA มาละลายในเอทิลีนไกลคอล ให้ได้ความเข้มข้น 0.7 mol L^{-1} (โมลาร์, M)
2. นำซิงค์อะซิเตตไดไฮดรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ละลายในสารละลายที่ได้จากข้อ 1 โดยให้ความเข้มข้นเท่ากับ 0.7 mol L^{-1} ซึ่งจะได้ $[\text{Zn}] : [\text{MEA}]$ เท่ากับ 1 ด้วย โดยขณะละลายซิงค์อะซิเตตไดไฮดรตในสารละลายจากข้อ 1 จะต้องกวนผสมด้วยเครื่องกวนผสมที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นให้กวนผสมต่อเป็นเวลาประมาณ 10 นาที

3. ปล่อยให้สารละลายในข้อ 2 กวนผสมเป็นเวลา 10 นาที ให้ทำการเตรียมสารละลายบิสมัทไนเตรต เพนตะไฮเดรต [Bismuth nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)] ในเอทิลีนไกลคอลให้ได้ความเข้มข้น 0.125 mol L^{-1} (วิธีการคำนวณดังภาคผนวก ข)
4. นำสารละลายบิสมัทไนเตรต เพนตะไฮเดรต {Bismuth nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)} ในเอทิลีนไกลคอล จากข้อ 3 เติมในสารละลายในข้อ 2 ในปริมาณ 0.0 ถึง 0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์ (at.%) ปริมาณการเติม ดังตารางที่ 3.1 (วิธีการคำนวณดังภาคผนวก ข) หลังจากนั้นกวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. บ่มสารละลายที่ได้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังแผนภาพกระบวนการ รูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แผนภาพการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจล ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท (Bi-doped ZnO)

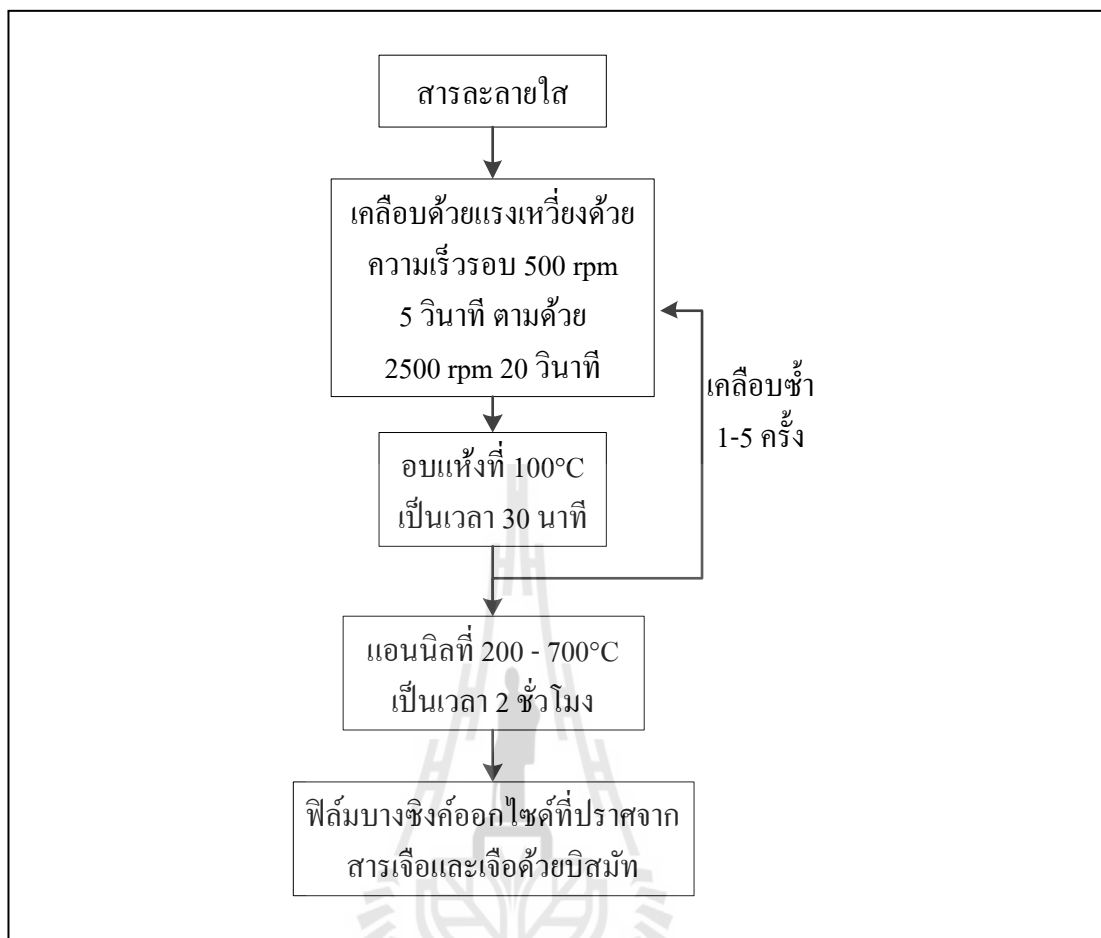
ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารละลายบิสมีทไนเตรดที่เติมในปริมาณต่าง ๆ เพื่อใช้เป็นสารเจือ ต่อ 1 Batch 25 มิลลิลิตร (วิธีการคำนวณดังภาคผนวก ข)

ความเข้มข้นบิสมีท (at.%)	ปริมาตรของสารละลายบิสมีทไนเตรดที่เติม (ml)
0.0	0.0
0.05	0.07
0.1	0.14
0.2	0.280
0.4	0.562
0.6	0.844
1.0	1.414
1.2	1.700
2.0	2.857
4.0	5.833
6.0	8.936

3.2.2 กระบวนการผลิตฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ด้วยวิธีการ หมุนเหวี่ยง (Spin Coating)

ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

- นำเจลที่ผ่านการบ่ม (aging) เป็นเวลา 1 วัน พบว่าได้เจลใสที่ไม่มีตะกอน แล้วทำการ เคลือบลงบนแผ่นฟิวส์ควอตซ์ (fused quartz) ที่ทำความสะอาดแล้ว ด้วยกระบวนการ ทำความสะอาด หัวข้อ 3.2.3 ด้วยเทคนิคกระบวนการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบของการหมุนเหวี่ยงที่ 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 วินาที และ 2500 รอบต่อนาที (rpm) เป็นเวลา 20 วินาที
- พักให้เจลที่เคลือบบนแผ่นฟิวส์ควอตซ์แห้ง และนำไปอบที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที (ทำซ้ำตามขั้นตอนที่ 1 ถึง 2 สำหรับฟิล์มที่ต้องการจำนวนชั้นมากขึ้น)
- ทำการแอนนิล (annealing) ที่อุณหภูมิ 200 ถึง 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 1 องศาเซลเซียสต่อนาที ด้วยเตาไฟฟ้าในบรรยากาศ ปกติ จะได้ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ตามเงื่อนไขต่าง ๆ ดังแผนภาพกระบวนการ รูปที่ 3.3



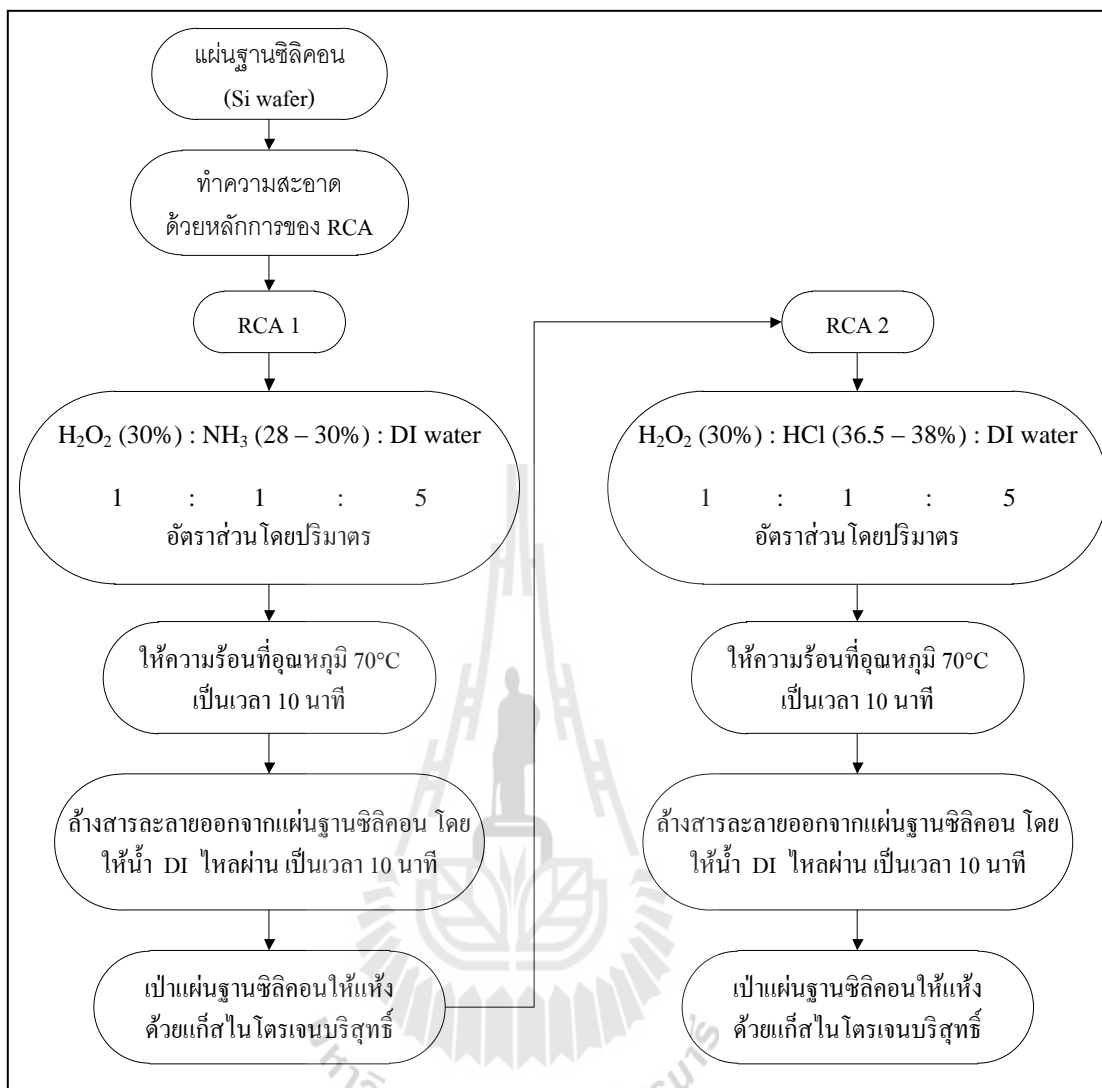
รูปที่ 3.3 แผนภาพการเตรียมฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือ (undoped ZnO) และเจือด้วยบิสมัท (Bi-doped ZnO)

3.2.3 ขั้นตอนการทำความสะอาดแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์ และซิลิคอน

วิธีการทำความสะอาดแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์ (fused quartz) และซิลิคอน (Si wafer) ใน การศึกษานี้ ใช้หลักการของ Ratio Corporation of America (RCA) ((Vossen, 1978); (Kem, 1993)) โดย แบ่งเป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้

1. RCA 1 คือการทำความสะอาดแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์ และซิลิคอน เพื่อกำจัดสาร จำพวกอินทรีย์ (organic) ออกจากแผ่นฐานซิลิคอน
2. RCA 2 คือการทำความสะอาดแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์ และซิลิคอน เพื่อกำจัด ไอออนของโลหะ (metal ions) ออกจากแผ่นฐานซิลิคอน

วิธีการทำความสะอาดแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์ และซิลิคอนด้วยหลักการของ RCA สามารถเขียนแผนภาพได้ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนและกระบวนการทำความสะอาดแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์ และซิลิคอน

ตารางที่ 3.3 สารเคมีที่ใช้ในการทำความสะอาดแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์ (fused quartz) และซิลิคอน

ชื่อสารเคมี	สูตรเคมี	น้ำหนักโมเลกุล (g/mol)	ความ บริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
ไฮดรอกเจนเปอร์ออกไซด์	H ₂ O ₂	34.01	30%	Ajax Finechem Pty Ltd
แอมโมเนีย	NH ₃	17.03	30%	Panreac Ouímica S.A.U.
กรดไฮดรอกลอร์ริก	HCl	36.46	37%	Merck KGaA

3.3 เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

3.3.1 สมบัติทางเคมีและโครงสร้าง

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของวัสดุต่าง ๆ โดยใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นสั้นในระดับอังสตรอม โดยรังสีดังกล่าวจะสามารถเข้าไประหว่างอะตอมของวัสดุที่อยู่ชิดกันและชนกับระนาบของโครงสร้างผลึกหลาย ๆ ระนาบ เมื่อรังสีเอกซ์พุ่งชนผิวของวัสดุ รังสีเอกซ์จะเกิดการเลี้ยวเบนอันเนื่องมาจากอะตอมที่เป็นองค์ประกอบภายในผลึก การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังกล่าวจากระนาบของอะตอมในโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน จะทำให้เกิดรูปแบบการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ของรังสีเอกซ์ขึ้น ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนดังกล่าวจะบอกถึงการชนหรือการกระทำของรังสีเอกซ์ต่อระนาบผลึก ถ้าระนาบของผลึกเรียงตัวในแนวที่แตกต่างกันออกไป การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ก็จะแตกต่างกัน

ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์วัสดุด้วยเทคนิค XRD มีได้หลายชนิด ได้แก่ ขนาดผลึก ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ของโครงสร้างผลึก พารามิเตอร์โครงสร้างผลึก (Lattice Parameter) การจัดเรียงของผลึก และความเครียด (strain) ในฟิล์มบาง โดยข้อมูลที่กล่าวมาสามารถวิเคราะห์ได้จากตำแหน่งและรูปร่างของพีค สมการที่ 3-1 แสดงสมการการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ของผลึกตามกฎของแบรค (Bragg's Law)

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{หรือ} \quad d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3-1)$$

โดย	d	คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก
	θ	คือ มุมเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
	n	คือ ลำดับของพีค
	λ	คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (1.54059 Å)

สมการที่ 3-2 แสดงสมการการคำนวณพารามิเตอร์โครงสร้างผลึก (Lattice Parameter)

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{4(h^2 + k^2 + hk) / 3a^2 + (l^2 / c^2)}} \quad (3-2)$$

โดย h, k, l คือ ตำแหน่งของผลึกที่แกนของผลึกนั้น ๆ
 a, c คือ พารามิเตอร์โครงผลึก

ในกรณีการศึกษาฟิล์มบาง โหมดการวิเคราะห์ Bragg-Brentano แบบเดิมจะไม่เหมาะสมในการศึกษาวัสดุหรือโดยเฉพาะรูปร่างของฟิสิก เนื่องจากผลของแผ่นฐานที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม จะทำให้ความเข้มของสัญญาณ (intensity) ต่ำกว่า ดังนั้นโหมดที่มีความเหมาะสมกับวัสดุชนิดฟิล์มบาง คือ Glancing Angle X-Ray Diffraction (GAXRD) โดยให้มุมของรังสีเอกซ์ตกกระทบมีมุน้อย ๆ ลดผลของแผ่นฐาน และได้สัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากผลึกของฟิล์มบางสูงขึ้น หลังจากการวิเคราะห์ฟิล์มบางด้วย GAXRD แล้ว และได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากฟิล์มบางที่ดีที่สุดโดยควรจะมีค่าความเข้มของสัญญาณสูง เกิดฟิสิกเดี่ยว และแคบ ซึ่งฟิสิกที่แคบจะหมายถึงโครงสร้างผลึกเป็นแบบผลึกเดี่ยวและมีการจัดเรียงไปในทิศทางเดียว แต่กรณีของฟิล์มบาง ฟิสิกจะกว้าง โดยบอกถึงว่าภายในฟิล์มบางมีเกรน (grain) หรือผลึกจำนวนมาก จากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) สมการที่ 3-3 ((Scherrer, 1918); (B.D. Cullity, 1978)) สามารถคำนวณขนาดของผลึกได้

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3-3)$$

โดย d คือ ขนาดของผลึก
 k คือ ค่าคงที่ เท่ากับ 0.9
 θ_B คือ มุมของ Bragg
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์เท่ากับ 1.54059 Å
 B คือ ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของฟิสิก (FWHM)

การวิเคราะห์ฟิล์มบางด้วย XRD ยังสามารถใช้ข้อมูลในการศึกษาความเครียดของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ตามแนวแกนซีของผลึก (strain along c-axis) จากค่าพารามิเตอร์โครงผลึก (lattice parameter) โดยใช้สมการในการคำนวณ (Ghosh et al., 2004) ดังนี้

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100 \quad (3-4)$$

โดย	ε_{zz}	คือ ความเครียดของฟิล์มตามแนวแกนซี
	c_0	คือ ค่าพารามิเตอร์โครงผลึกซี (c-lattice parameter) ของซิงค์ออกไซด์ ที่ไม่มีความเครียด (unstrained)
	c	คือ ค่าพารามิเตอร์โครงผลึกซี (c-lattice parameter) ของฟิล์มบาง ซิงค์ออกไซด์

ความเครียดของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์สามารถเป็นได้ทั้งค่าบวก และ ลบ โดยค่าที่ได้เป็นบวก แสดงว่าฟิล์มมีความเครียดแบบดึง (Tensile strain) ในทางตรงข้าม ถ้าค่าที่ได้เป็นลบ แสดงว่าฟิล์มมีความเครียดแบบกด (compressive strain) โดยค่าที่ได้ (บวก หรือ ลบ) จะขึ้นกับชนิดของแผ่นฐาน (substrate) ที่ใช้และอุณหภูมิในการแอนนัล (annealing) ด้วย จากกลุ่มวิจัย (Zhang et al., 2006) พบว่าฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยโซล-เจล บนแผ่นฐาน p-type Si(100) จะมีค่าพารามิเตอร์โครงผลึกซี (c) ลดลงเล็กน้อย เมื่อผ่านการแอนนัล แต่กลุ่มวิจัยของ (Bao et al., 1998) กลับพบว่าค่าพารามิเตอร์โครงผลึกซีของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมบนแผ่นควอตซ์ (quartz) เพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อผ่านการแอนนัล

นอกจากนี้การศึกษาการจัดเรียงตัวของผลึก (preferred orientation) ตามแนวแกนซีของผลึกภายในฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ สามารถคำนวณได้จากสมการความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (Relative Intensity) ดังสมการที่ 3-5

$$\text{Relative Intensity} = \frac{I_{(hkl)}}{\sum_{i=1}^n I_n(hkl)} \quad (3-5)$$

โดย	$I_{(hkl)}$	คือ ความเข้มของสัญญาณ (intensity) ของระนาบ (hkl) ที่สนใจ
	$I_n(hkl)$	คือ ความเข้มของสัญญาณ (intensity) ของระนาบ (hkl) ที่ n
	n	คือ จำนวนของพีคที่มีนัยสำคัญ

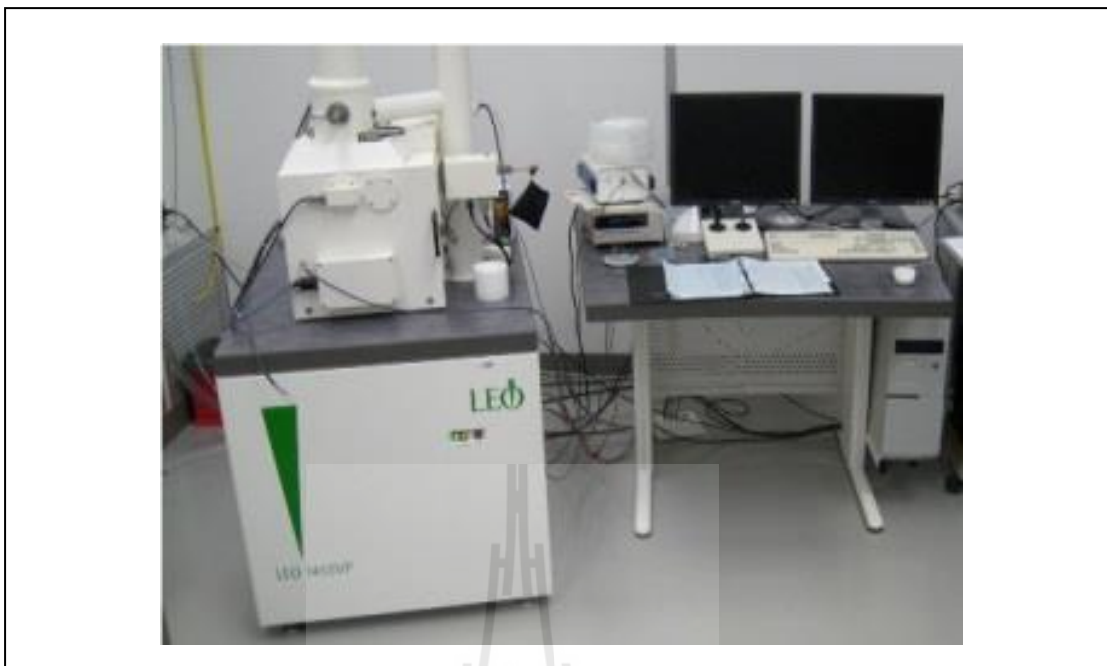
วิเคราะห์การจัดเรียงผลึกในระนาบ (002) ตามแนวแกนซี (c-axis) ของผลึก (preferred orientation) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วย X-ray diffractometer (XRD) ใช้โหมดการวิเคราะห์แบบ Glancing incident angle หรือเรียกว่า GAXRD ด้วยเครื่อง Rigaku TTRAX III 18kW ของศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติตั้งรูปที่ 3.5 โดยรังสีเอกซ์ตกกระทบ (incident X-ray) ทำมุม 0.4 องศา กับตัวอย่าง ใช้ความเร็วในการวิเคราะห์ที่ 0.04 องศาต่อวินาที



รูปที่ 3.5 ภาพเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ที่ใช้ในการวิเคราะห์ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคที่ผิวหน้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เงื่อนไขการเจือด้วยบิสมีทปริมาณต่าง ๆ อุณหภูมิในการแอนนิล (annealing) และจำนวนชั้นของฟิล์มบาง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น Leo 1450VP ของภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ดังรูปที่ 3.6 โดยภาพที่ถ่ายได้ใช้ความต่างศักย์ 12 kV ตัวอย่างเคลือบด้วยทองคำ เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า



รูปที่ 3.6 ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ใช้ในการวิเคราะห์

เทคนิคการวัดความหนาของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์ออปติคอลโพรไฟเลอร์ (Optical Profiler)

กล้องจุลทรรศน์ออปติคอลโพรไฟเลอร์ เป็นกล้องจุลทรรศน์แบบใช้การแทรกสอดของแสงชนิดหนึ่ง ใช้สำหรับวัดความแตกต่างของความสูงที่ผิววัสดุ โดยอาศัยการสะท้อนกลับของแสงในการทำงาน โดยใช้สมบัติของคลื่นแสงในการเปรียบเทียบแนวของแสงที่แตกต่างระหว่างผิววัสดุตัวอย่างและผิวของวัสดุอ้างอิง ซึ่งจะให้ข้อมูลได้ในลักษณะภาพสามมิติและความสูงของผิววัสดุเทียบกับผิวอ้างอิง

ในวิทยานิพนธ์นี้ได้วิเคราะห์ความหนาด้วยหลักการของความแตกต่างของความสูงระหว่างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์และแผ่นฐาน ด้วยเครื่อง Veeco WYKO NT1100 optical profiler ของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ดังรูปที่ 3.8 การเตรียมตัวอย่างจะทำการสกัดฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เคลือบบนแผ่นฐานบางส่วนด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์ แล้วล้างด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (Deionized water) และเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจนให้แห้ง



รูปที่ 3.7 ภาพกล้องจุลทรรศน์ออปติคอลโพลาไรซ์ที่ใช้ในการวัดความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

3.3.2 ความโปร่งแสงของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

ในวิทยานิพนธ์นี้ได้วิเคราะห์ค่าการส่องผ่านของแสง (transmittance) และค่าการสะท้อนกลับของแสง (reflectance) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมบนแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์ (fused quartz) ด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometer) รุ่น SPECORD 250 plus ของบริษัท AJUK ดังรูปที่ 3.8 ใช้โหมดการวิเคราะห์แบบ Integrating sphere เพื่อวัดการสะท้อนของแสงและส่องผ่านของแสง ภายในมีลักษณะเป็นทรงกลมเคลือบด้วยวัสดุสีขาว เพื่อให้เกิดการกระจายของแสงที่ดี สำหรับวิทยานิพนธ์นี้ได้ทำการวัดค่าการส่องผ่านและการสะท้อนของแสง ในฟังก์ชันความยาวคลื่นระหว่าง 300 นาโนเมตร ถึง 1100 นาโนเมตร ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ผลิตบนแผ่นฐานควอตซ์ (quartz) ค่าทั้งสองที่ได้จากการวัดจะถูกนำไปคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient, α) สำหรับพลังงานโฟตอนใด ๆ ที่ตกกระทบผิวนั้น เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความน่าจะเป็น (P_{if}) ของการส่องผ่านของแสงจากสถานะเริ่มต้นไปยังสถานะสุดท้าย ที่มีค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในสถานะเริ่มต้น (n_i) และสถานะสุดท้าย (n_f) แสดงความสัมพันธ์ดังสมการที่ (3-6) (Pankove, 1976)

$$\alpha(h\nu) = C \sum P_{if} n_i n_f \quad C \text{ คือ ค่าคงที่ใด ๆ} \quad (3-6)$$

ลักษณะทางแสงของวัสดุซิงค์ออกไซด์เป็นชนิดช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct band gap) ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (α) แสดงความสัมพันธ์ (Pankove, 1976) ได้ดังนี้

$$(\alpha hv) = A^* (hv - E_g)^{1/2} \quad (3-7)$$

$$A^* = \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} (hv - E_g)^{3/2} \quad (3-8)$$

โดยที่	n	คือ ค่าดัชนีหักเหแสง มีค่าประมาณ 2.02
	A^*	คือ ค่าคงที่ มีค่าประมาณ 2.4×10^4
	m_h^*	คือ effective mass ของอิเล็กตรอน
	m_e^*	คือ effective mass ของโฮล
	E_g	คือ ช่องว่างพลังงาน
	c	คือ ความเร็วของแสงในสุญญากาศ มีค่าเท่ากับ 2.998×10^{10} cm sec ⁻¹
	h	คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) มีค่าเท่ากับ 6.62×10^{-27} erg*sec หรือมีค่าเท่ากับ 4.5×10^{-15} eV sec

ในการศึกษานี้ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง หาได้จากสมการความสัมพันธ์ของค่าการส่องผ่านของแสงและค่าการสะท้อนของแสง ดังสมการที่ (3-9) (Pankove, 1976)

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right) \quad (3-9)$$

โดยที่	t	คือ ความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์
	R	คือ ค่าการสะท้อนของแสง
	T	คือ ค่าการส่องผ่านของแสง



รูปที่ 3.8 ภาพเครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometer) ที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

3.3.3 สมบัติทางไฟฟ้า

ในการศึกษานี้ใช้เทคนิคการวัดค่าความนำไฟฟ้าด้วยวิธี โพรบ 2 เข็ม (2 probe) โดยสร้างรอยสัมผัสโลหะ 2 จุด ขนาดเท่ากัน ดังรูปที่ 3.9 ผลรวมของค่าความต้านทานไฟฟ้า (R_T) ด้วยเทคนิคนี้มีค่าเป็น

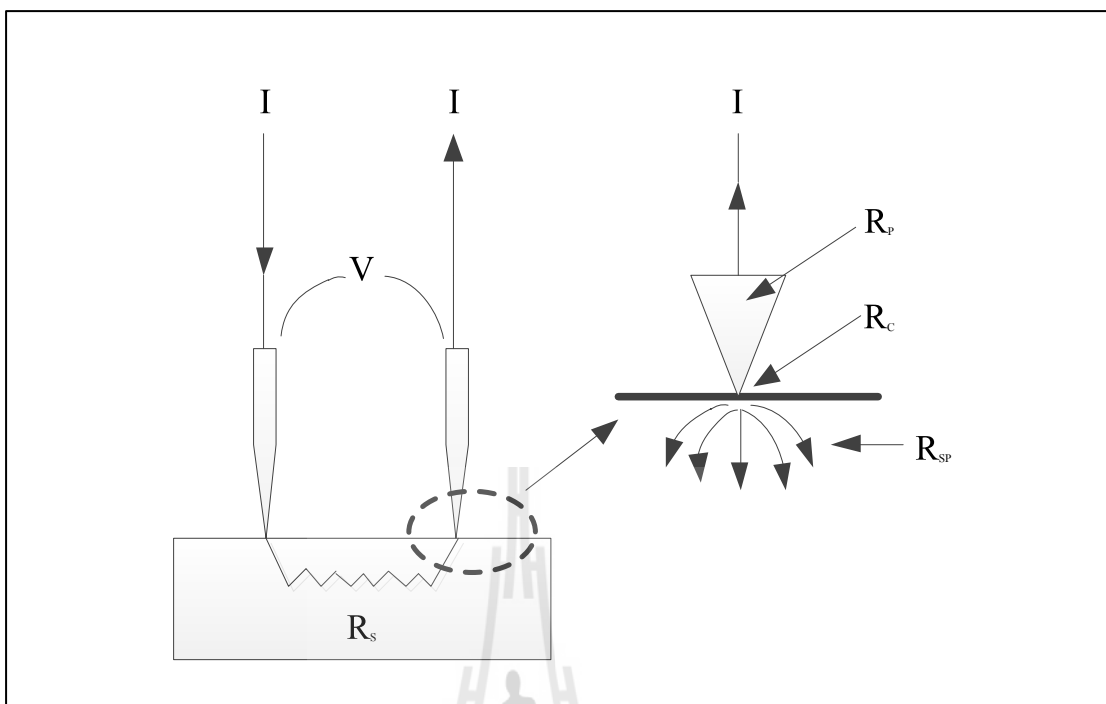
$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_p + 2R_c + 2R_{sp} + R_s \quad (3-10)$$

โดยที่ R_p คือ ค่าความต้านทานของโพรบ

R_c คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่รอยสัมผัสระหว่างเข็มโพลกับผิวของวัสดุ

R_{sp} คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้ากระจาย

R_s คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุ



รูปที่ 3.9 ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการวัดสมบัติทางไฟฟ้าแบบโพรบ 2 เข็ม (2 probe)

ค่า R_T ดังสมการที่ 3-10 สามารถหาได้จากส่วนกลับของความชันเส้นกราฟการวัดกระแส-แรงดันไฟฟ้า ของฟิล์มบาง และค่าพิกัดความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบาง (ρ) แสดงดังสมการที่ 3-11

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} = \frac{R \cdot t \cdot W}{l} \quad (3-11)$$

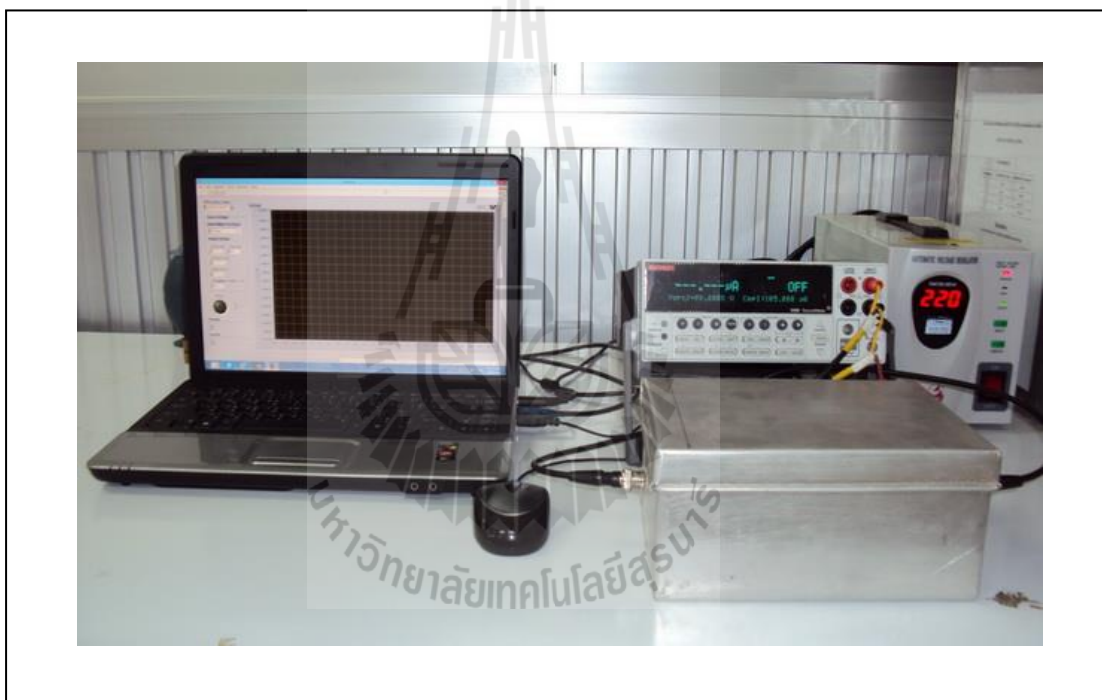
และ

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3-12)$$

- โดยที่ A คือ พื้นที่ที่กระแสไฟฟ้าไหลเข้า-ออก
 σ คือ ค่าความนำทางไฟฟ้าของวัสดุ
 t คือ ความหนาของฟิล์มบาง

- W คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วไฟฟ้า
 l คือ ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าสองจุด

ในวิทยานิพนธ์นี้ได้วิเคราะห์ค่าพิกัดความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมบนแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์ (fused quartz) โดยการสร้างจุดเชื่อมต่อวงจรบนผิวของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วย aluminum-silver paste และวัดค่ากระแส-แรงดันไฟฟ้า (I-V curve) ด้วยเครื่อง Keithley 2400 source meter (รูปที่ 3.10) เพื่อศึกษาฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีสมบัติที่เหมาะสมและสามารถพัฒนาได้ เพื่อสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ



รูปที่ 3.10 ภาพระบบวงจรและเครื่องมือวัดสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

3.4 สรุป

ในบทนี้ได้เป็นการศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจล ในเงื่อนไขต่าง ๆ เพื่อนำมาเตรียมเป็นฟิล์มบางในการศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสม และเทคนิคการวัดและวิเคราะห์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติทางเคมี โครงสร้างทางเคมี จุดโครงสร้าง สมบัติทางแสงและทางไฟฟ้า ซึ่งพบว่าประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท โดยเจลที่สังเคราะห์ได้บ่มที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน และมีอายุการใช้งานก่อนการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงเป็นเวลา 5 วัน เพื่อนำมาสร้างเป็นฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ ได้เงื่อนไขการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงและอุณหภูมิการแอนนัลที่เหมาะสมต่องานวิจัย



บทที่ 4

ผลการวัดและวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ทางโครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

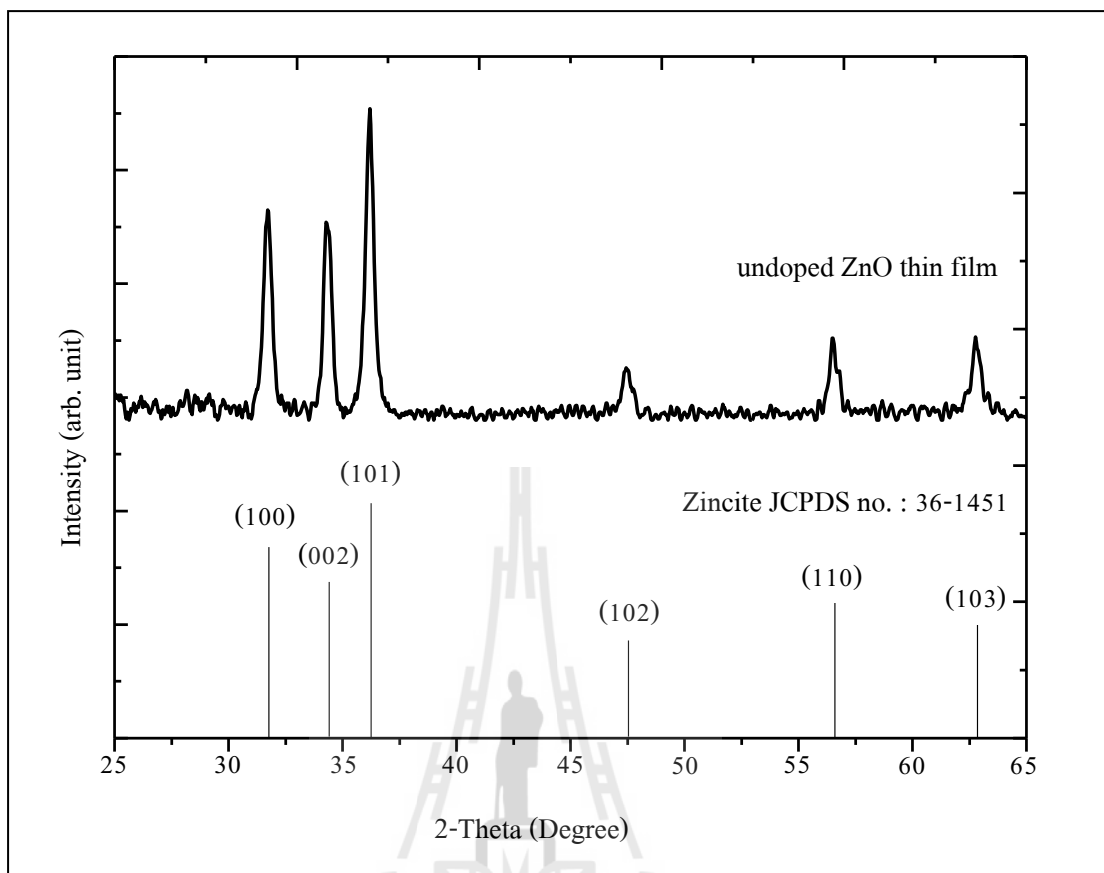
4.1 บทนำ

จากการศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจล ในเงื่อนไขต่าง ๆ เพื่อนำมาเตรียมเป็นฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ในเงื่อนไขที่เหมาะสมที่กล่าวไว้ในบทที่ 3 ขั้นตอนต่อไปจึงเป็นการวิเคราะห์ฟิล์มบางดังกล่าวด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ที่เหมาะสมต่อฟิล์มบาง ดังนั้นในบทนี้จะกล่าวถึงผลการวิเคราะห์ทางเคมี โครงสร้าง สมบัติทางแสง และทางไฟฟ้า เพื่อเป็นแนวทางในการเลือกฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เหมาะสม และนำไปสร้างเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบที่ให้ประสิทธิภาพดีต่อไป

4.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

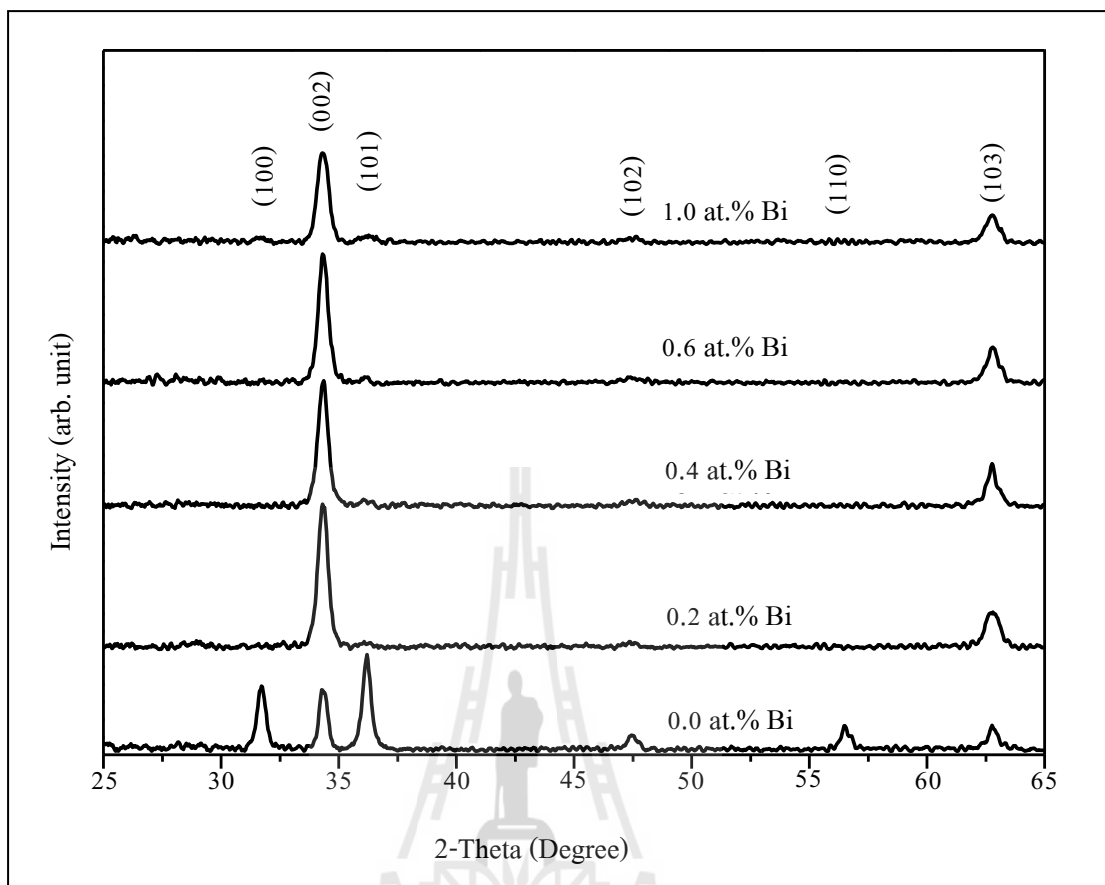
4.2.1 ผลของปริมาณสารเจือบิสมัทที่มีต่อการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่างบิสมัทกับซิงค์ออกไซด์

ผลการวิเคราะห์วัฏภาคของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงจากสารละลายที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล และผ่านการแอนนิล (annealing) ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค GAXRD พบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ดังกล่าวแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยวมีโครงสร้างแบบ hexagonal wurtzite โดยมีพีคเกิดขึ้นที่ 2 θ เท่ากับ 25 ถึง 65° สอดคล้องกับ zincite (ZnO) JCPDS no. 036-1451 (แสดงดังภาคผนวก ก.) ผลการวิเคราะห์วัฏภาคของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.1



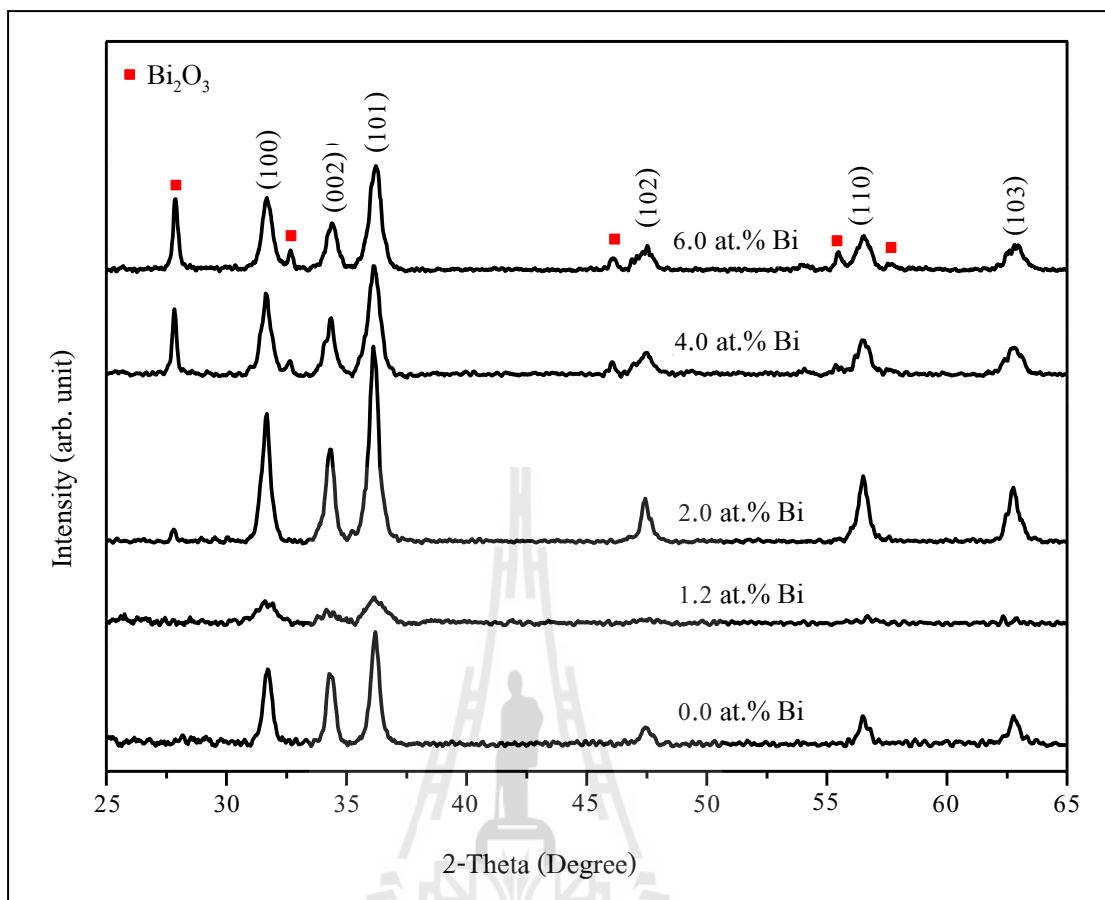
รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือปนัมภ์ หลังผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

หลังจากเติมสารเจือปนัมภ์ในปริมาณ 0.2 ถึง 1.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ลงในสารละลายซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล และเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าฟิล์มบางที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 ถึง 1.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ แสดงพีคของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เกิดการจัดเรียงตัวอย่างเด่นชัด (preferred orientation) ตามแนวแกนซี (c-axis) ของโครงสร้าง hexagonal wurtzite ซึ่งเห็นการเปลี่ยนแปลงของระนาบ (002) อย่างชัดเจน โดยพีค (peak) สูงขึ้นและพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (diffraction) อื่น ๆ มีความเข้มของสัญญาณ (intensity) ลดลงหรือหายไป แสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 ถึง 1.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ หลังผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

แต่ในทางตรงกันข้ามกลับพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือบิสมัทเป็น 1.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ไม่เกิดการจัดเรียงตามแนวแกนซีขึ้น แต่ให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มีลักษณะคล้ายฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือ หลังจากนั้นเมื่อเติมบิสมัทในปริมาณ 2.0 ถึง 6.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ พบฟิสิกของ Bi_2O_3 JCPDS no. 077-0374 (ดังภาคผนวก ก.) ขึ้น ดังรูปที่ 4.3 ซึ่งแสดงว่าเกิดการแยกวัฏภาคที่เป็นสารประกอบออกไซด์ของสารเจือบิสมัท



รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 1.2 ถึง 6.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ หลังผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าต่าง ๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยเทคนิค XRD โดยให้ข้อมูลสนับสนุนการเกิดการจัดเรียงตามแนวแกนซี (preferred orientation) ซึ่งได้แก่ค่าพารามิเตอร์โครงผลึก (lattice parameters) “a และ c” คำนวณดังสมการที่ 3-2 และค่าความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สัมพัทธ์ (relative intensity) ซึ่งจะเห็นว่าฟิล์มบางที่เกิดการจัดเรียงตามแนวแกนซีจะมีค่าทั้งสองที่สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับผงซิงค์ออกไซด์อ้างอิง JCPDS card no. 036-1451 นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณค่าขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystalline size) ดังสมการที่ 3-3 และความเครียด (strain) ดังสมการที่ 3-4 ตามแนวแกนซีได้ โดยค่าความเครียดที่ได้พบว่าฟิล์มบางที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 2.0 ถึง 6.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีค่าความเครียดตามแนวแกนซีเป็นค่าลบ แสดงถึงความเครียดแบบกด (compressive strain) แต่ในทางตรงกันข้ามฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เกิดการ

จัดเรียงตัวตามแนวแกนซี (เจือด้วยบิสมัทในช่วง 0.2 ถึง 1.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์) นั้นแสดงความเครียดแบบดึง (Tensile strain) ซึ่งจะเห็นจากความเครียดตามแนวแกนซีเป็นค่าบวก ซึ่งมีความสอดคล้องกับงานวิจัยของกลุ่มวิจัยของ (Raoufi & Raoufi, 2009) โดยกลุ่มวิจัยดังกล่าวพบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ทางกลุ่มวิจัยได้เตรียมจะมีความเครียดแบบดึง เมื่อฟิล์มนั้นเกิดการจัดเรียงผลึกตามแนวแกนซีด้วยเช่นกัน และยังพบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของซิงค์ออกไซด์ในฟิล์มบางที่เจือด้วยบิสมัทในช่วง 0.0 ถึง 1.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ มีขนาดลดลงในช่วง 20.33 ถึง 9.97 นาโนเมตร แต่เมื่อปริมาณสารเจือบิสมัทมากขึ้นในช่วง 2.0 ถึง 6.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ พบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยมีขนาดเพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 4.1



ตารางที่ 4.1 สมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือปนจากกระบวนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

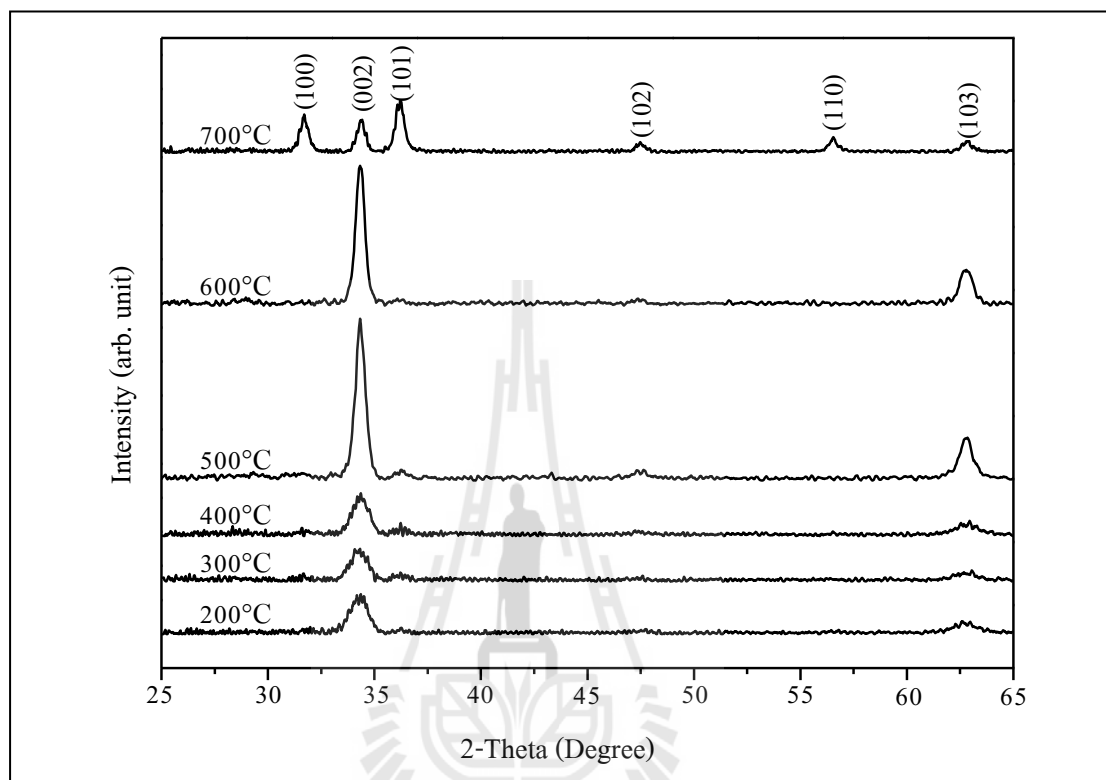
ความเข้มข้นของ บิสมัท (at.%)	อุณหภูมิในการ แอนนัล (°C)	พารามิเตอร์ โครงผลึก Lattice parameters		ความเครียดตาม แนวแกนซี (ϵ_{zz} , %)	ความกว้างที่ ครึ่งหนึ่งของพีค (FWHM) ของพีค (002) (degree)	ค่าความเข้มของ สัญญาณการเลี้ยวเบน ของรังสีเอกซ์สัมพัทธ์ $I_{002} / (I_{002} + I_{101} + I_{103})$	ขนาดผลึก เฉลี่ย (nm)
		a (Å)	c (Å)				
0.0	600	3.2521	5.2108	0.111	0.409	0.357	20.33
0.2		3.2400	5.2190	0.230	0.500	0.771	16.63
0.4		3.2411	5.2195	0.240	0.501	0.752	16.60
0.6		3.2406	5.2190	0.230	0.494	0.766	16.83
1.0		3.2418	5.2194	0.238	0.568	0.744	14.64
1.2		3.2546	5.2116	0.088	0.851	0.269	9.97
2.0		3.2622	5.2054	-0.031	0.440	0.279	18.87
4.0		3.2638	5.2047	-0.044	0.522	0.275	15.93
6.0		3.2654	5.2031	-0.075	0.527	0.263	15.78
#036-1451		-	3.250	5.207			

4.2.2 ผลของอุณหภูมิการแอนนิลฟิล์มที่มีต่อการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่างบิสมีทกับ ซิงค์ออกไซด์

จากผลการวิเคราะห์วัฏภาคในหัวข้อที่ 4.2.1 พบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ เกิดจัดเรียงผลึก (preferred orientation) ตามแนวแกนซี ที่เหมาะสมมากกว่าฟิล์มบางเงื่อนไขการเจือด้วยบิสมีทอื่น ๆ เนื่องจากมีความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สัมพัทธ์ (relative intensity) ที่สูงกว่าฟิล์มบางเงื่อนไขการเจือด้วยบิสมีทอื่น ๆ ดังข้อมูลจากตารางที่ 4.1 จึงทำการศึกษาผลอุณหภูมิในการแอนนิล (annealing) รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ อันเนื่องมาจากผลของอุณหภูมิในการแอนนิล ซึ่งพบว่าอุณหภูมิที่ 200 ถึง 600 องศาเซลเซียส ฟิล์มบางยังเกิดการจัดเรียงผลึกตามแนวแกนซี แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 700 องศาเซลเซียส พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เปลี่ยนแปลงไป โดยอะตอมของบิสมีทเกิดการแยกออกมาที่ขอบเกรนของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ภายในเนื้อฟิล์มอันเนื่องมาจากความร้อน (Wang & Chiang, 1998) แต่ด้วยปริมาณของสารเจือบิสมีทที่น้อย จึงไม่สามารถตรวจพบฟิสิกการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบของบิสมีทได้ ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงทำให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้มีลักษณะเหมือนรูปแบบของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือ

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าต่าง ๆ จากการวิเคราะห์ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอนนิลในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 700 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค GAXRD โดยให้ข้อมูลสนับสนุนการเกิดการจัดเรียงตามแนวแกนซี ได้แก่ ค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกซี (c) และค่าความเข้มสัมพัทธ์ของฟิสิก ซึ่งจะเห็นว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 200 ถึง 600 องศาเซลเซียส จะมีค่าทั้งสองที่สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับผงซิงค์ออกไซด์อ้างอิง JCPDS card no. 036-1451 นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณความเครียด (strain) ตามแนวแกนซีได้ โดยค่าความเครียดที่ได้ พบว่าฟิล์มบางที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิต่าง ๆ มีค่าบวก ซึ่งบ่งบอกว่าฟิล์มบางเกิดความเครียดแบบดึง และยังสอดคล้องกับผลการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แสดงผลการจัดเรียงผลึกตามแนวแกนซี ในทางตรงกันข้ามกลับพบว่าฟิล์มบางที่ผ่านการแอนนิลที่ 700 องศาเซลเซียส มีค่าความเครียดตามแนวแกนซีลดลงเกือบเป็นศูนย์ ซึ่งบ่งบอกว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงจากความเครียดแบบดึง (tension) เป็นความเครียดแบบกด (compression) ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์นี้สามารถกล่าวได้ว่าเงื่อนไขของอุณหภูมิการแอนนิลที่ 700 องศาเซลเซียส ที่ทำให้ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทเริ่มเกิดการแพร่ของอะตอมบิสมีทจากโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ จากงานวิจัยของกลุ่มวิจัย (Wang & Chiang, 1998) ได้ให้ข้อมูลในทิศทางเดียวกัน คือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซิงค์ออกไซด์จะเกิดการหลอมได้ที่อุณหภูมิประมาณ 740 องศาเซลเซียส ในขณะที่

งานวิจัยนี้ ผลึกของซิงค์ออกไซด์มีขนาดในระดับนาโน จึงอาจเกิดการหลอมได้ที่อุณหภูมิต่ำลง จึงเกิดการแพร่ของอะตอมบิสมาทจากโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์



รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาท ปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ หลังผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ค่าขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystalline size) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ มีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแอนนัลเพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 4.2 เนื่องจากอุณหภูมิมิมีผลต่อคุณภาพของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ และความเป็นผลึกของซิงค์ออกไซด์ (Periasamy et al., 2010)

ตารางที่ 4.2 สมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการอบด้วยความร้อน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ความเข้มข้นของ บิสมีท (at.%)	อุณหภูมิในการ แอนนัล (°C)	พารามิเตอร์โครงผลึก Lattice parameters		ความเค้นตาม แนวแกนซี (ϵ_{zz} , %)	ความกว้างที่ ครึ่งหนึ่งของพีค (FWHM) ของพีค (002) (degree)	ค่าความเข้มของ สัญญาณการเลี้ยวเบน ของรังสีเอกซ์สัมพัทธ์ $I_{002} / (I_{002} + I_{101} + I_{103})$	ขนาดผลึก เฉลี่ย (nm)
		a (Å)	c (Å)				
0.2	200	3.2486	5.2194	0.238	1.051	0.733	7.91
	300	3.2532	5.2199	0.248	0.991	0.729	8.39
	400	3.2493	5.2150	0.154	0.947	0.723	8.79
	500	3.2442	5.2166	0.184	0.569	0.772	14.61
	600	3.2400	5.2190	0.230	0.500	0.786	16.63
	700	3.2557	5.2118	0.092	0.488	0.342	17.77
#036-1451	-	3.250	5.207				

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและข้อมูลจากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์สีเงินไปต่าง ๆ พบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ให้ฟิล์มบางที่เหมาะสมที่สุดในการศึกษา เมื่อพิจารณาถึงการจัดเรียงผลึกตามแนวแกนซี ความเครียดตามแนวแกนซี แต่อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์ผลจุลโครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้า จะช่วยสนับสนุนความเหมาะสมของฟิล์มบางที่จะนำมาประยุกต์ใช้ ดังแสดงในหัวข้อต่อไป

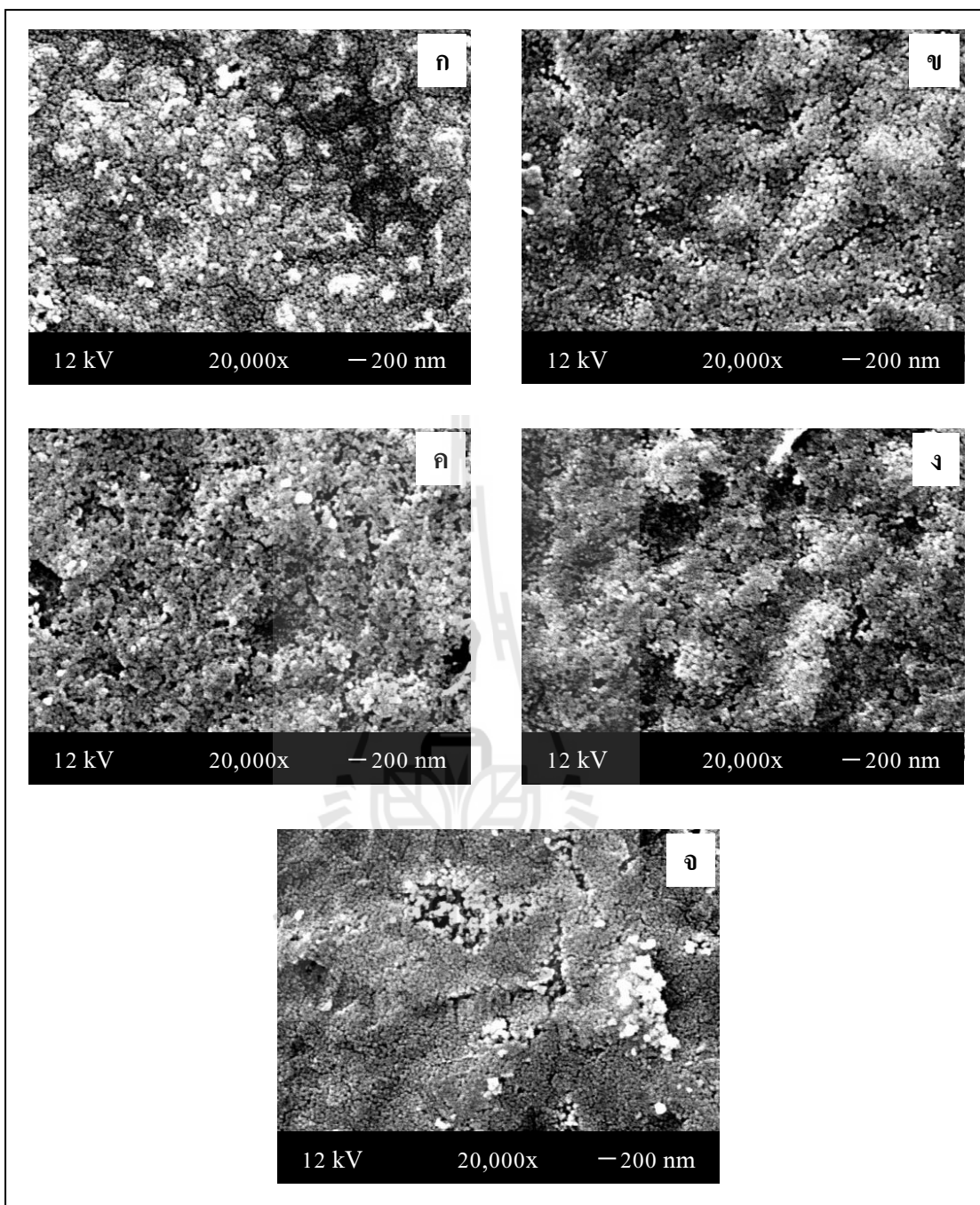
4.3 ผลการวิเคราะห์จุลโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

4.3.1 ผลของปริมาณสารเจือที่มีต่อคุณภาพจุลโครงสร้างผิวของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

รูปที่ 4.5 แสดงภาพจุลโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงจากสารละลายที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล ของฟิล์มบาง 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าฟิล์มที่เตรียมมีรอยแตกร้าว (crack) เกิดขึ้น ลักษณะผิวมีความขรุขระในทุกเงื่อนไขของการเจือ ด้วยเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มบางเพียง 1 ชั้น ประกอบกับใช้ความเร็วรอบสูงในการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยง ดังนั้นฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จึงมีเกิดรอยแตกร้าวได้ง่าย ด้วยเหตุนี้งานวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีเคลือบด้วยแรงเหวี่ยงจากสารละลายโซล-เจล ของกลุ่มวิจัยต่าง ๆ ดังตารางที่ 4.3 จึงได้ศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มบางที่มากกว่า 1 ชั้น อย่างไรก็ตามขนาดของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์มีแนวโน้มที่จะมีขนาดลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือบิสมัทมากขึ้น

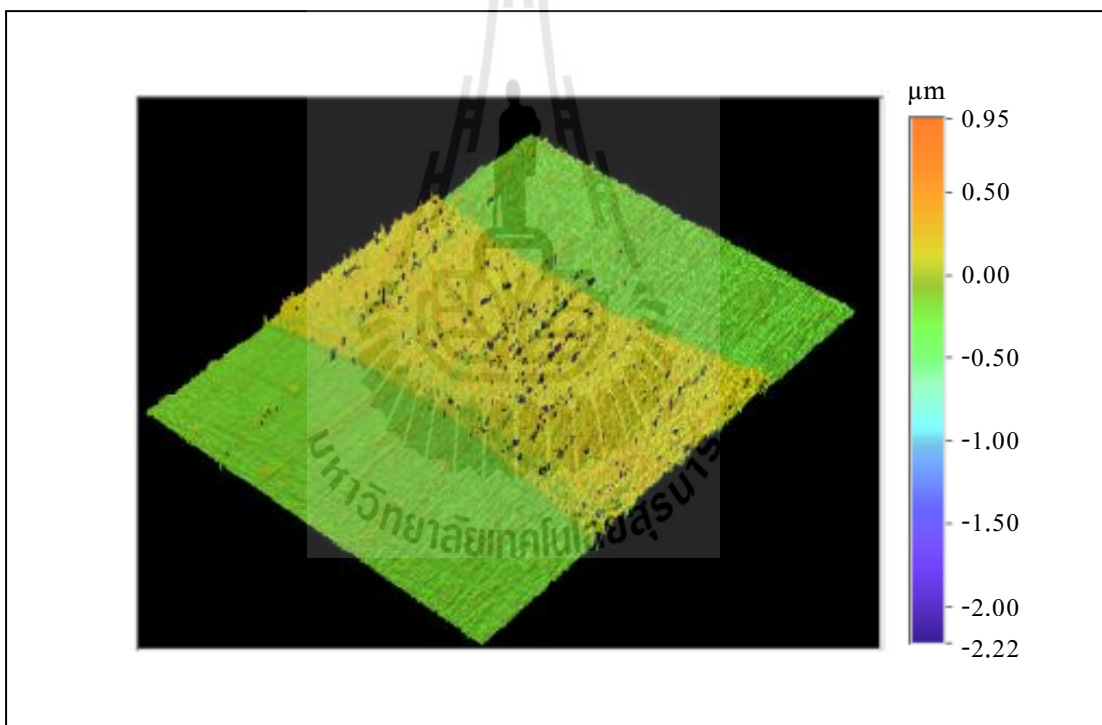
ตารางที่ 4.3 งานวิจัยของกลุ่มวิจัยต่าง ๆ ที่สร้างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง มากกว่า 1 ชั้น

กลุ่มวิจัย	จำนวนครั้งของการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง	ความหนา (nm)
(Houng et al., 2007)	15	200
(Raoufi & Raoufi, 2009)	8	500
(Caglar et al., 2009)	9	357
(Sahoo et al., 2010)	10	550
(Smirnov et al., 2010)	3-12	350-675

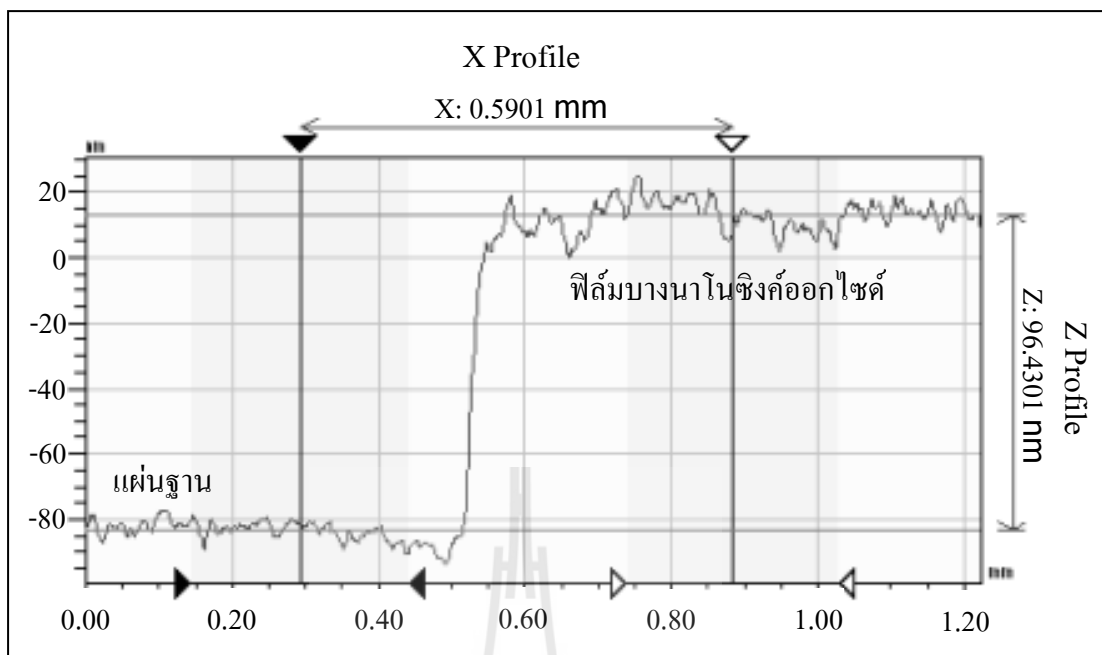


รูปที่ 4.5 ภาพจุลโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ 1 ชั้น ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ก) ปราศจากสารเจือบิสมัท ข) 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ค) 0.4 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ง) 0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จ) 1.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์

การศึกษาความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ ในเงื่อนไขการเจือด้วยบิสมัท โดยใช้หลักการของความแตกต่างของความสูงระหว่างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์และแผ่นฐาน โดยใช้กรดไนตริกความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์ หยดลงบนผิวของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์เพื่อทำการสกัดผิวฟิล์มบางส่วนออก ทำให้เกิดความแตกต่างของความสูงระหว่างฟิล์มบางและผิวของแผ่นฐาน รูปที่ 4.6 แสดงภาพ 3 มิติตัวอย่างที่ได้จากการวัดความหนา และรูปที่ 4.7 แสดงลักษณะความแตกต่างของความสูงที่ใช้ในการวัดความหนาของฟิล์มบาง ตารางที่ 4.4 แสดงค่าความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ 1 ชั้น ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าผลของปริมาณสารเจือบิสมัทที่เจือในปริมาณต่าง ๆ มีผลน้อยมากต่อความหนาของฟิล์มบาง โดยให้ค่าความหนาเฉลี่ยของฟิล์มบางที่ใกล้เคียงกัน มีความหนาในช่วง 87 ถึง 94 นาโนเมตร



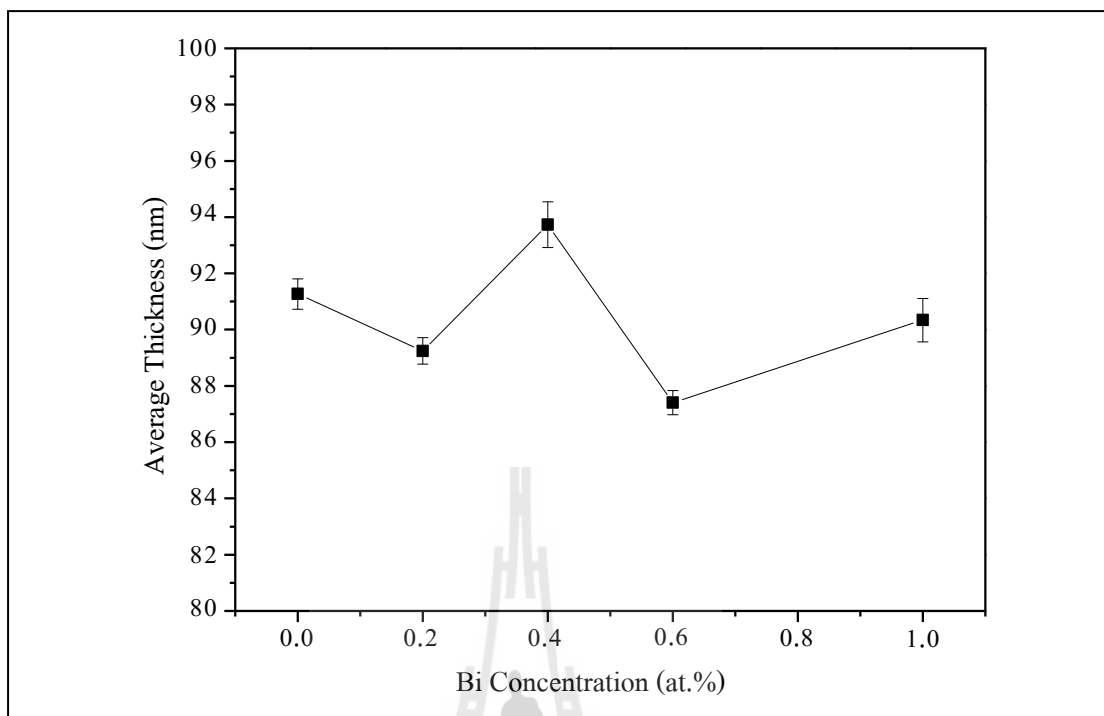
รูปที่ 4.6 ภาพตัวอย่าง 3 มิติ แสดงความแตกต่างของความสูงระหว่างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์และแผ่นฐาน



รูปที่ 4.7 ภาพตัวอย่างแสดงความแตกต่างของความสูงระหว่างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ และแผ่นฐาน

ตารางที่ 4.4 ความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาทความเข้มข้นต่าง ๆ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่ 600 องศาเซลเซียส

ความเข้มข้นของสารเจือบิสมาท (at.%)	ความหนาเฉลี่ย (nm)
0.0	91.27 ± 0.54
0.2	89.24 ± 0.47
0.4	93.73 ± 0.81
0.6	87.41 ± 0.43
1.0	90.34 ± 0.77



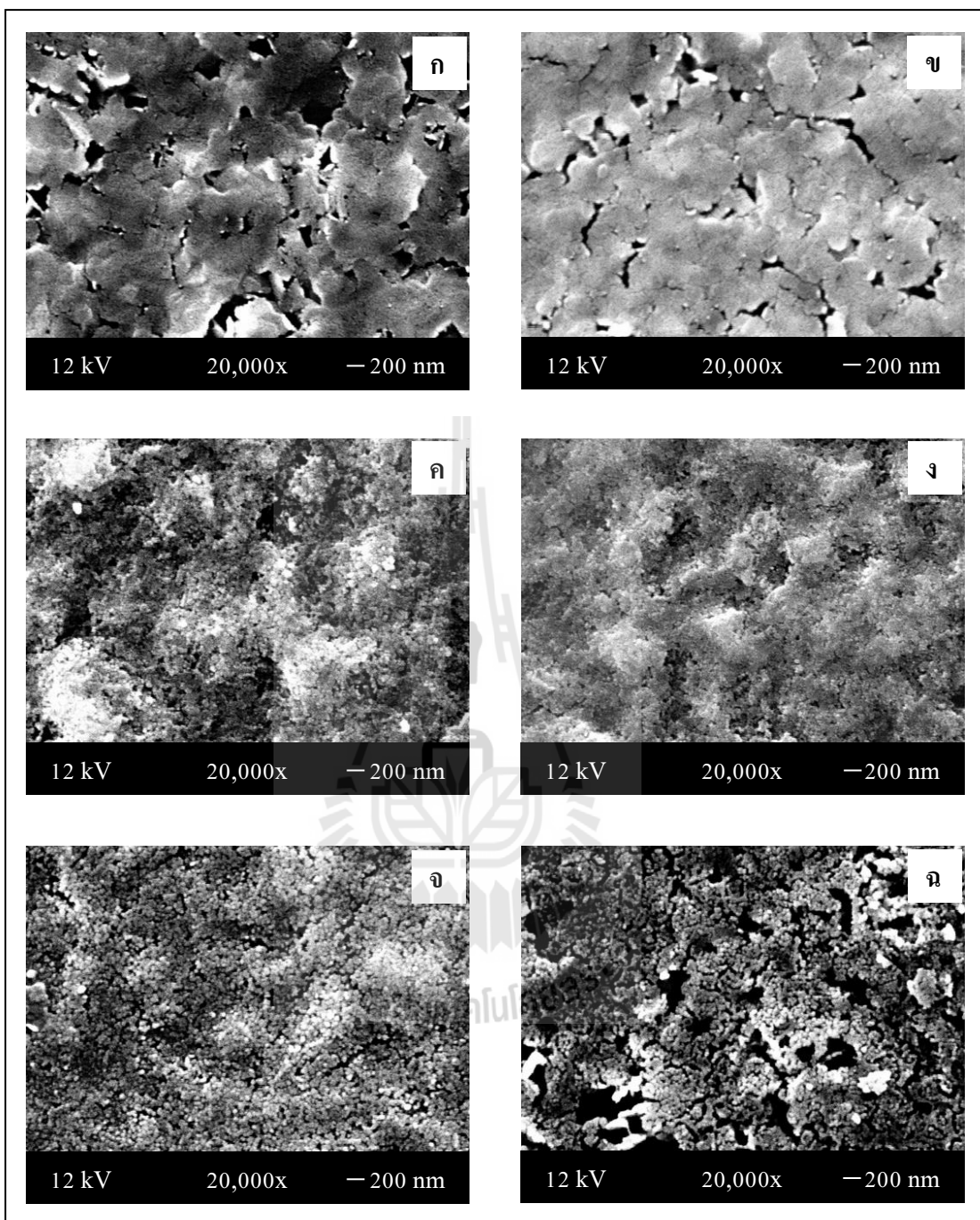
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของบิสมัทและความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้นต่าง ๆ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่ 600 องศาเซลเซียส

4.3.2 ผลของอุณหภูมิการแอนนัลฟิล์มบางที่มีต่อคุณภาพจุลโครงสร้างผิวของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

จากรูปที่ 4.9 แสดงภาพจุลโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงจากสารละลายที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าอุณหภูมิในการแอนนัลมีผลต่อผลึกของซิงค์ออกไซด์ในฟิล์มบาง โดยที่อุณหภูมิ 200 ถึง 300 องศาเซลเซียส จะไม่สามารถมองเห็นอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ได้ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียสที่กำลังขยายเท่ากัน ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ฟิล์มบางด้วย XRD ที่แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 200 ถึง 300 องศาเซลเซียส ให้ความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (intensity) ของพีกต่ำ ซึ่งหมายความว่ายังไม่เกิดผลึกที่สมบูรณ์ เมื่อผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิสูงขึ้นที่ 400 ถึง 500 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ภายในฟิล์มบางเปลี่ยนแปลงไป โดยปรากฏเกรน (grain) อย่างชัดเจน และผลการวิเคราะห์ฟิล์มบางด้วย XRD ยังทำให้ความ

เข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของพีคและการจัดเรียงตัวตามแนวแกนซี (c) ดีขึ้น ดังรูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ เมื่ออุณหภูมิการแอนนัลสูงขึ้นถึง 600 องศาเซลเซียส จะสามารถมองเห็นเกรนของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ภายในฟิล์มบางได้อย่างชัดเจน แต่ฟิล์มบางยังมีรอยแตกร้าวและมองเห็นรอยแยกที่มีขนาดใหญ่และชัดเจนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จากผลที่เกิดขึ้นเป็นผลของอุณหภูมิที่มากขึ้น ซึ่งทำให้ฟิล์มบางเกิดรอยแตกร้าวและด้วยข้อมูลการวิเคราะห์ด้วย XRD เกิดการแพร่ของอะตอมบิสมัทออกมาจากโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ (Wang & Chiang, 1998) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จึงเป็นปัจจัยเสริมที่ทำให้เกิดแยกขนาดใหญ่

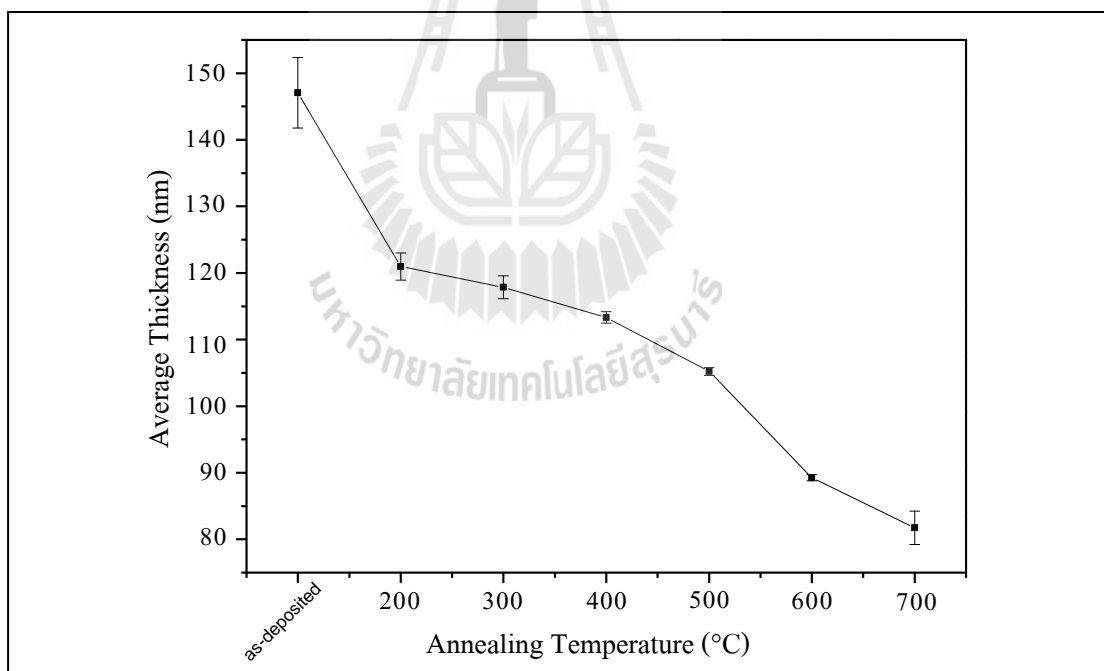
การศึกษาความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยใช้หลักการของความแตกต่างของความสูงระหว่างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์และแผ่นฐาน พบว่าความหนาของฟิล์มบางลดลง ดังตารางที่ 4.5 เมื่ออุณหภูมิในการแอนนัลเพิ่มขึ้น โดยช่วงแรกเมื่ออุณหภูมิที่สูงขึ้น จะทำให้สารตัวทำละลายอินทรีย์และสารที่ทำให้เจลมีความเสถียรเกิดการแตกตัวและระเหยออกจากเนื้อฟิล์ม (Raoufi & Raoufi, 2009) จึงทำให้ความหนาของฟิล์มลดลง ช่วงที่ 2 เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส จะทำให้อนุภาคซิงค์ออกไซด์ภายในฟิล์มบางมีความเป็นผลึกมากขึ้น และอนุภาคมีการปรับตัวและยึดเกาะกับอนุภาคข้างเคียง จึงทำให้ความหนาฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ลดลง



รูปที่ 4.9 ภาพจุลโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาทปริมาณ 0.2 อะตอมเปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนिलที่อุณหภูมิต่าง ๆ ก) 200 องศาเซลเซียส ข) 300 องศาเซลเซียส ค) 400 องศาเซลเซียส ง) 500 องศาเซลเซียส จ) 600 องศาเซลเซียส ฉ) 700 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.5 ความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

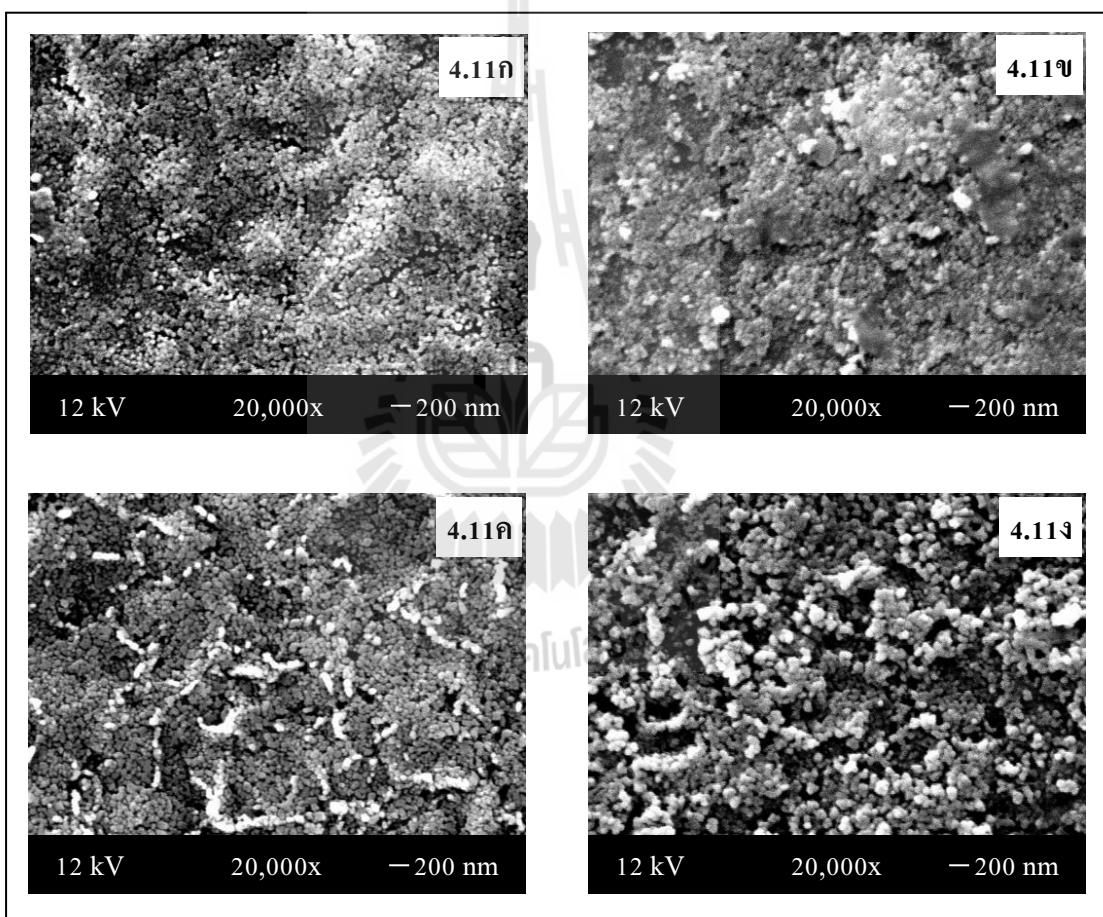
อุณหภูมิในการแอนนัล (องศาเซลเซียส)	ความหนาเฉลี่ย (nm)
As-deposited	147.07 ± 5.30
200	120.96 ± 2.04
300	117.85 ± 1.73
400	113.32 ± 0.87
500	105.21 ± 0.59
600	89.24 ± 0.47
700	81.72 ± 2.50

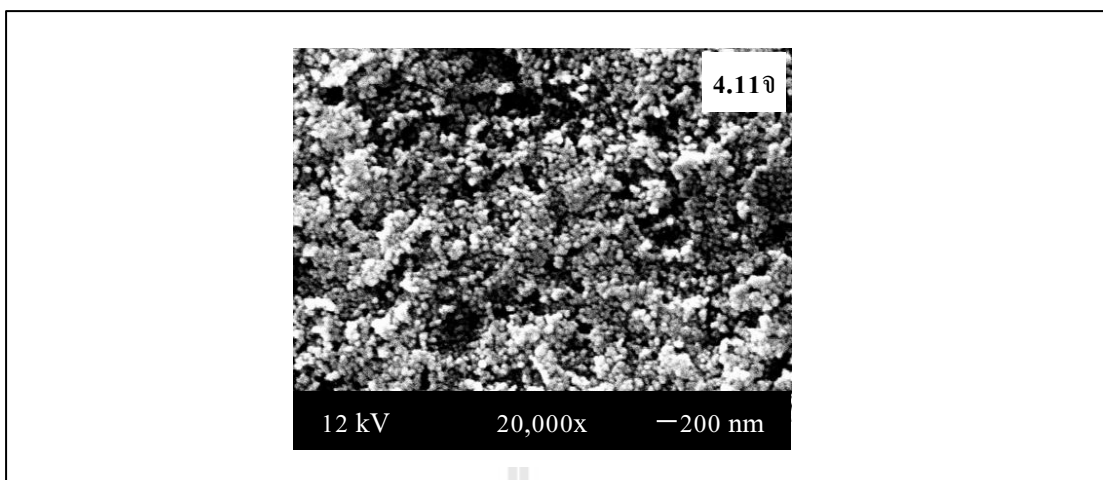


รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการแอนนัลและความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

4.3.3 ผลของจำนวนชั้นฟิล์มบางที่มีต่อคุณภาพจุลโครงสร้างผิวของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

รูปที่ 4.11 ภาพจุลโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ที่จำนวนชั้นต่าง ๆ ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงจากสารละลายที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อจำนวนชั้นของฟิล์มบางมากขึ้น จะทำให้เกิดการซ้อนทับและทำให้รอยแตกและรอยแยกถูกปิดและลดลง แต่เมื่อชั้นฟิล์มมีความหนามากขึ้น พบว่าพื้นผิวของฟิล์มบางมีความขรุขระ ผิวมีลักษณะไม่เรียบมากขึ้น



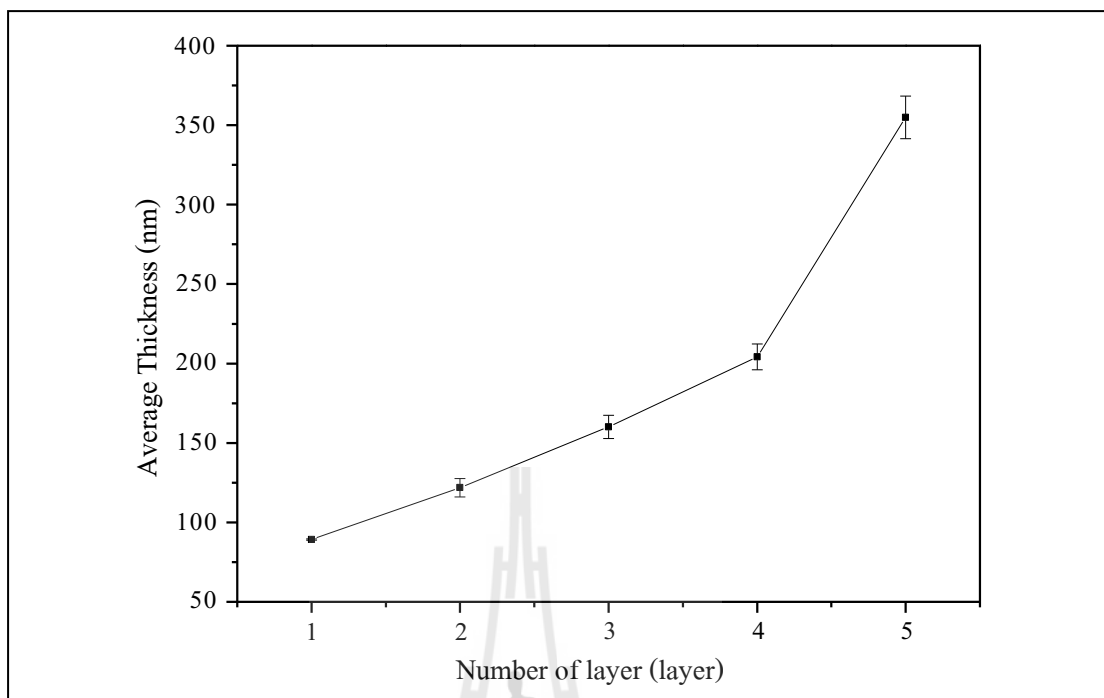


รูปที่ 4.11 ภาพจุลโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอมเปอร์เซ็นต์ ที่จำนวนชั้นต่าง ๆ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส
ก) 1 ชั้น ข) 2 ชั้น ค) 3 ชั้น ง) 4 ชั้น จ) 5 ชั้น

การศึกษาความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ ในเงื่อนไขของจำนวนชั้นในการเคลือบผิวด้วยความเร็วรอบของการหมุนเหวี่ยงต่าง ๆ โดยใช้หลักการของความแตกต่างของความสูงระหว่างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์และแผ่นฐาน พบว่าความหนาของฟิล์มบางมากขึ้น เมื่อจำนวนครั้งของการเคลือบผิวมากขึ้นด้วย ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มบางและจำนวนชั้นดังตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.12

ตารางที่ 4.6 ความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอมเปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่จำนวนชั้นต่าง ๆ

จำนวนชั้นของการเคลือบผิว	ความหนาเฉลี่ย (nm)
1	89.24 ± 0.87
2	121.86 ± 5.78
3	160.02 ± 7.32
4	204.21 ± 8.16
5	354.97 ± 13.44



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนชั้นและความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ที่จำนวนชั้นต่าง ๆ ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

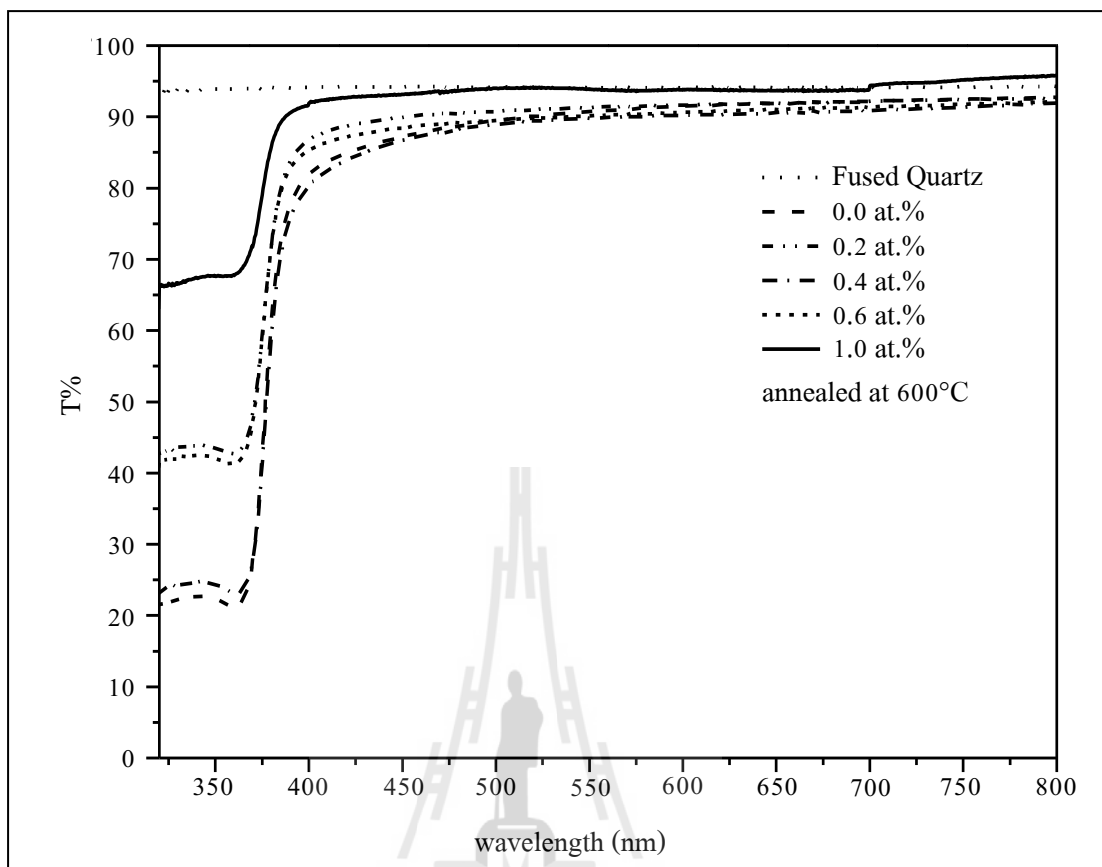
จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและข้อมูลจากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์เจืออื่น ๆ จากหัวข้อที่ 4.2 พบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ให้ฟิล์มบางที่เหมาะสมที่สุดในการศึกษา แต่ด้วยเงื่อนไขการเคลือบผิวเพียง 1 ชั้น ผลการวิเคราะห์ทางโครงสร้างจึงแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์มีรอยแตกร้าวและรูพรุน ซึ่งการประยุกต์ให้เป็นหน้าต่างรับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์จะต้องมีรูพรุนให้น้อยที่สุด จึงปรับปรุงผิวของฟิล์มบางโดยการเพิ่มจำนวนการเคลือบผิวซ้ำเพื่อลดรอยแตกร้าวและรูพรุน จากการศึกษาพบว่าเมื่อจำนวนการเคลือบซ้ำมากขึ้น ผิวของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์มีรอยแตกร้าวและรูพรุนลดลง แต่สิ่งที่ปรากฏขึ้นคือผิวของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์มีความขรุขระมากขึ้น

4.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและสเปกตรัมของสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

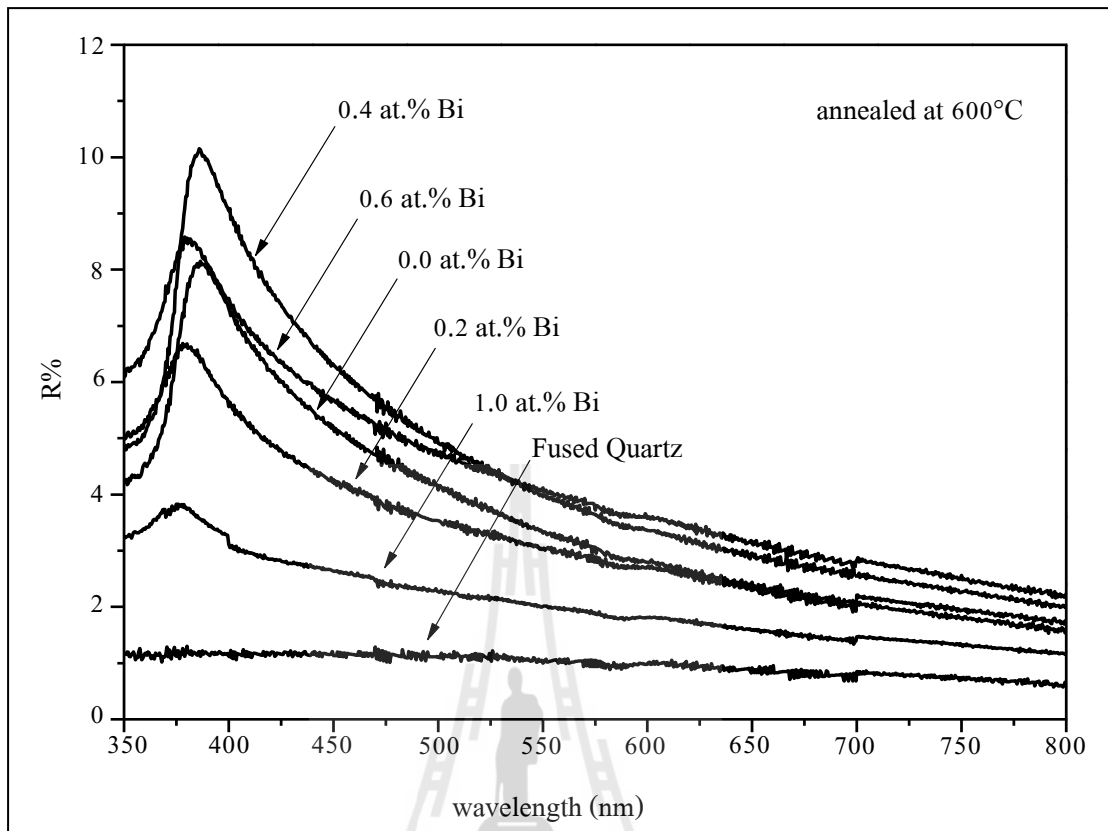
ค่าการทะลุผ่านของแสงและการสะท้อนกลับของแสง ของฟิล์มบางเป็นสมบัติทางแสงที่มีความจำเป็นสำหรับการประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ ในการศึกษาได้ทำการวัดค่าการทะลุผ่านของแสงและการสะท้อนกลับของแสง อันเนื่องมาจากผลของปริมาณสารเจือบิสมัทและอุณหภูมิในการแอนนัลที่มีต่อค่าพลังงานแถบช่องว่างทางแสงของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

4.4.1 ผลของปริมาณสารเจือบิสมัทที่มีต่อค่าพลังงานแถบช่องว่างทางแสงของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

รูปที่ 4.13 แสดงสเปกตรัมของการทะลุผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่น 350 ถึง 800 นาโนเมตร ผ่านฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ จำนวน 1 ชั้น สเปกตรัมดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าแสงสามารถทะลุผ่านฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ได้ดีและมากกว่าร้อยละ 80 ในช่วงแสงที่สายตามนุษย์มองเห็นได้ (400 ถึง 800 นาโนเมตร) และฟิล์มบางดังกล่าวมีการตอบสนองต่อแสงสีน้ำเงิน (350 ถึง 400 นาโนเมตร) ซึ่งเป็นแสงสีที่มีพลังงานสูง และยังสามารถจำแนกสเปกตรัมการส่องผ่านของแสงที่ได้จากการวิเคราะห์ฟิล์มบางได้เป็น 3 กลุ่ม ตามพฤติกรรมการตอบสนองต่อแสงสีน้ำเงิน คือ กลุ่มที่ 1 เป็นฟิล์มที่มีการตอบสนองต่อแสงสีน้ำเงินได้มากที่สุดของการศึกษา ได้แก่ ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 1.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ กลุ่มที่ 2 เป็นฟิล์มที่มีการตอบสนองต่อแสงสีน้ำเงินได้ระดับปานกลางของการศึกษา ได้แก่ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 และ 0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์ กลุ่มที่ 3 เป็นฟิล์มบางที่มีการตอบสนองต่อแสงสีน้ำเงินได้ระดับต่ำที่สุดของการศึกษา ได้แก่ ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.0 และ 0.4 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จากที่ได้กล่าวข้างต้นว่า แสงสีน้ำเงินเป็นแสงที่มีพลังงานสูงดังนั้นเมื่อฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ตอบสนองต่อแสงสีที่แตกต่างกัน ก็จะเกิดการสร้างคู่อิเล็กตรอน-โฮล ที่แตกต่างกัน ซึ่งจะมีข้อมูลสนับสนุนดังหัวข้อที่ 4.5 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ นอกจากนั้นสเปกตรัมของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ยังมีความสม่ำเสมอ ซึ่งเป็นผลมาจากเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางจากสารละลายโซล-เจล ที่ให้เกรนของซิงค์ออกไซด์ที่เล็ก จึงช่วยลดการกระเจิงของแสงที่มาจากกระแทกบนผิวของฟิล์มบาง

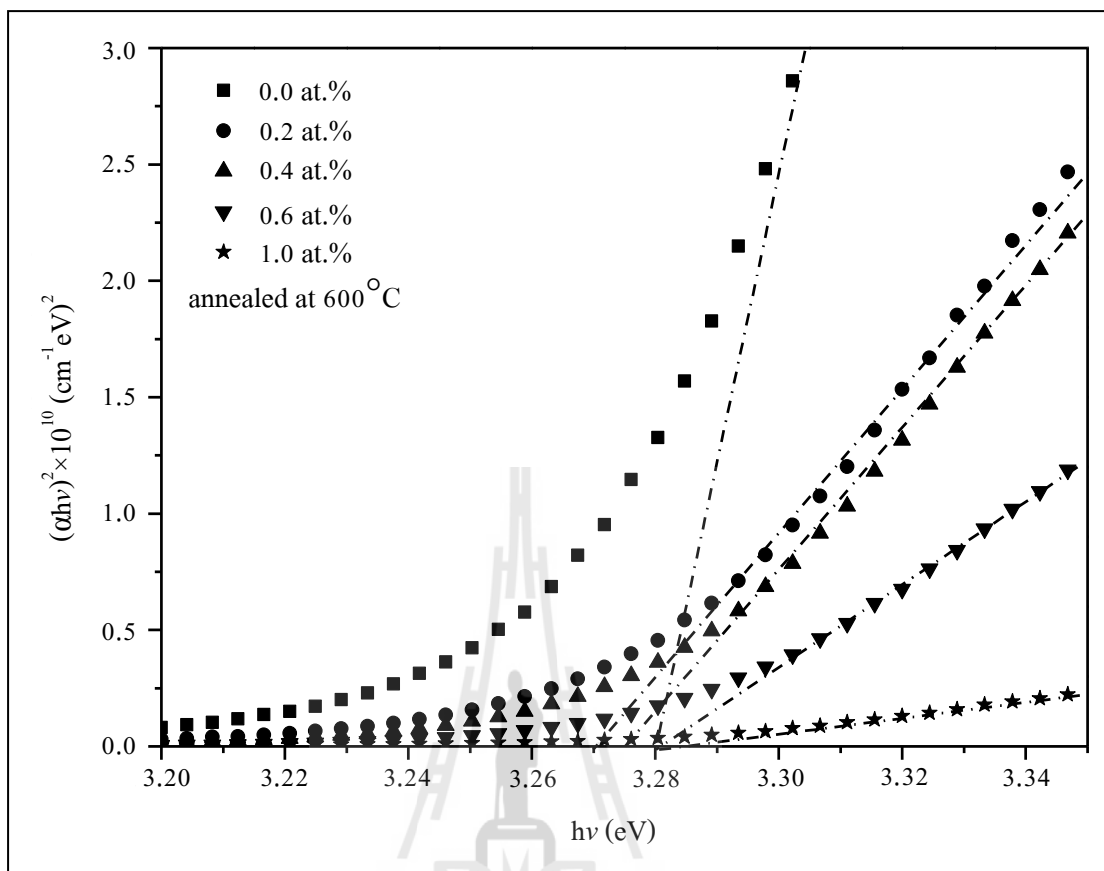


รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่น (λ) กับเปอร์เซ็นต์การทะลุผ่านของแสง (T%) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ จำนวน 1 ชั้น หลังผ่านการแอนนิตที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่น (λ) กับเปอร์เซ็นต์การสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ จำนวน 1 ชั้น หลังผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากข้อมูลค่าการทะลุผ่านของแสง รูปที่ 4.13 และค่าการสะท้อนกลับของแสง รูปที่ 4.14 สามารถนำข้อมูลดังกล่าวมาคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (α) และค่าพลังงานแถบช่องว่าง (Optical band gap) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ได้ดังรูปที่ 4.15 พบว่าสารเจือบิสมัทที่เจือในฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณต่าง ๆ และผ่านการแอนนัลที่ 600 องศาเซลเซียส มีผลต่อค่าพลังงานแถบช่องว่างน้อยมาก ดังแสดงในตารางที่ 4.7 จึงส่งผลให้การตอบสนองต่อแสงสีน้ำเงินมีค่าใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน (photon energy) กับ $(\alpha hv)^2$ ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือปนไอการเจือด้วยบิสมัท ที่ปริมาณต่าง ๆ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

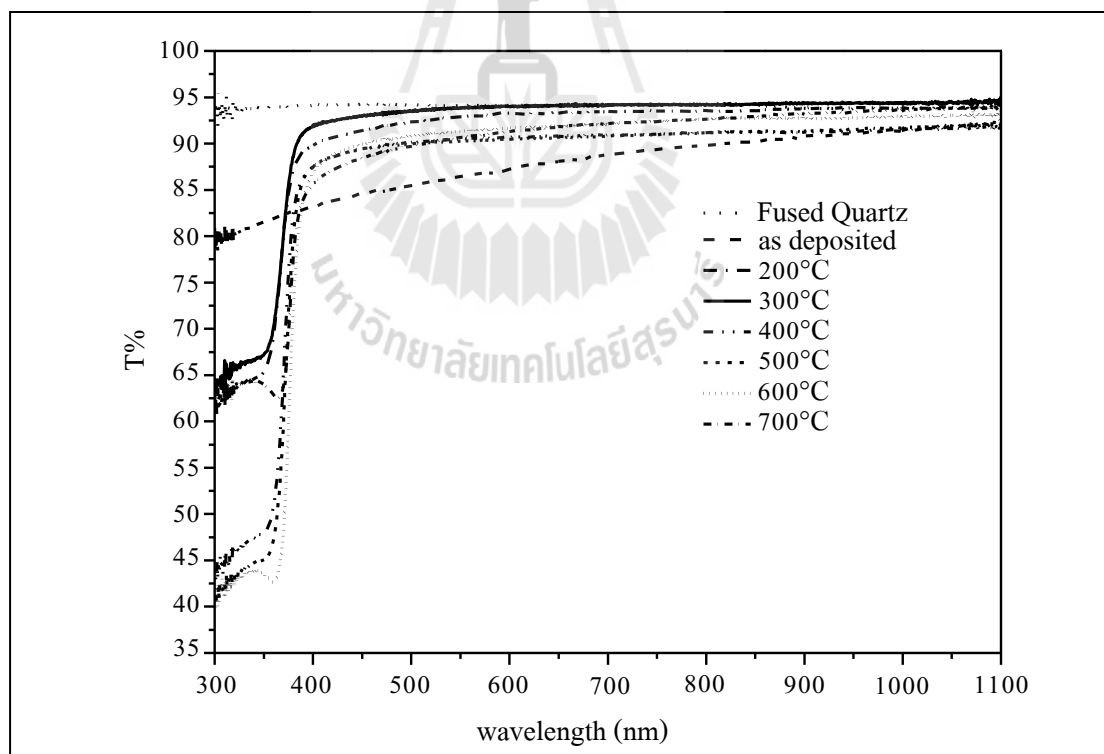
ตารางที่ 4.7 ค่าพลังงานแถบช่องว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ จำนวน 1 ชั้น หลังผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ความเข้มข้นของบิสมัท (at.%)	อุณหภูมิในการแอนนัล (องศาเซลเซียส)	ค่าช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์, eV)
0.0	600	3.28
0.2		3.27
0.4		3.275
0.6		3.28
1.0		3.28

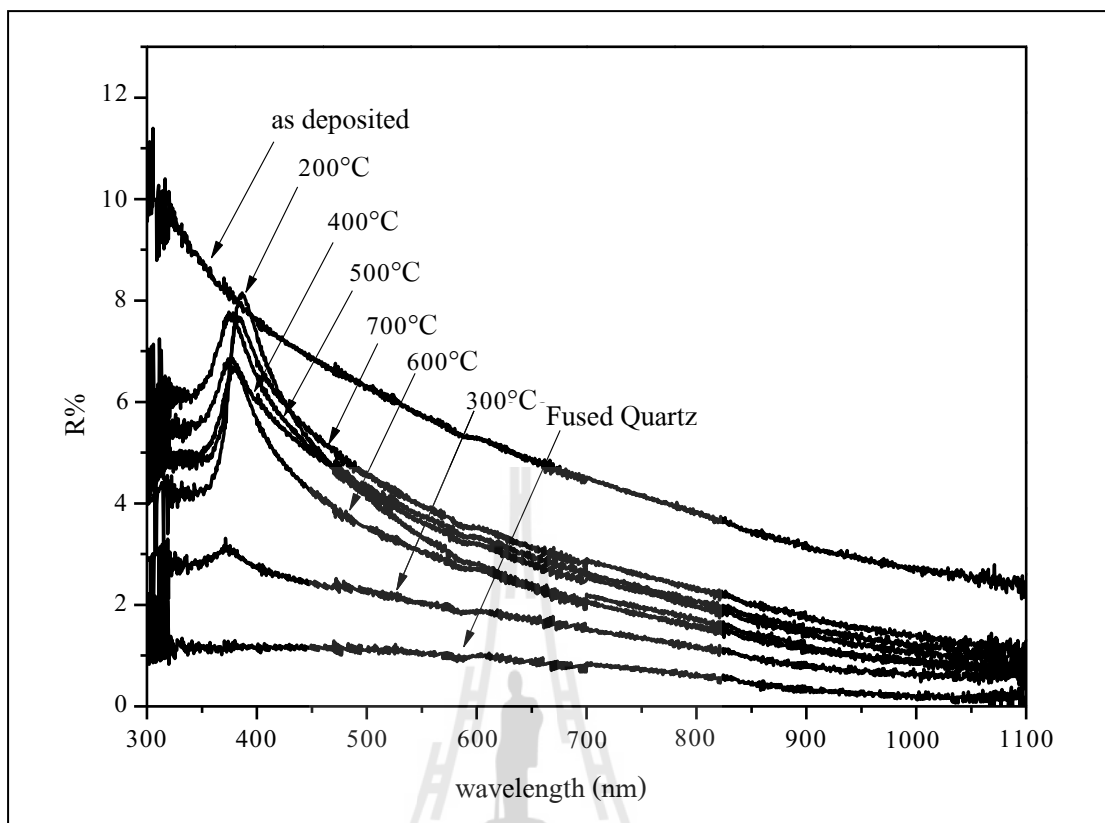
4.4.2 ผลของอุณหภูมิการแอนนิลฟิล์มที่มีต่อค่าพลังงานแถบช่องว่างทางแสงของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

จากผลของการเกิดการจัดเรียงผลึกตามแนวแกนซี (preferred orientation) ที่ดีกว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เงื่อนไขการเจือด้วยบิสมีทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จึงเลือกฟิล์มบางดังกล่าวมาทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการแอนนิล (annealing) ที่มีต่อสมบัติทางแสง โดยทำการวิเคราะห์ค่าการทะลุผ่านของแสงและค่าการสะท้อนกลับของแสง ดังรูปที่ 4.16 และ 4.17 ตามลำดับ พบว่าแสงสามารถทะลุผ่านฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ได้ดีและทะลุผ่านมากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงแสงที่สายตามนุษย์มองเห็นได้ และยังมีการตอบสนองต่อแสงสีน้ำเงินด้วย

นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีสเปกตรัมที่ผิดปกติไปจากเงื่อนไขอื่น ๆ ซึ่งแสงสามารถทะลุผ่านได้มากตั้งแต่ แสงสีน้ำเงินจนถึงแสงใต้แดง (infrared) โดยเป็นผลมาจากการเกิดรอยแยกขนาดใหญ่บนผิวของฟิล์มบาง เมื่อผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิสูงขึ้น

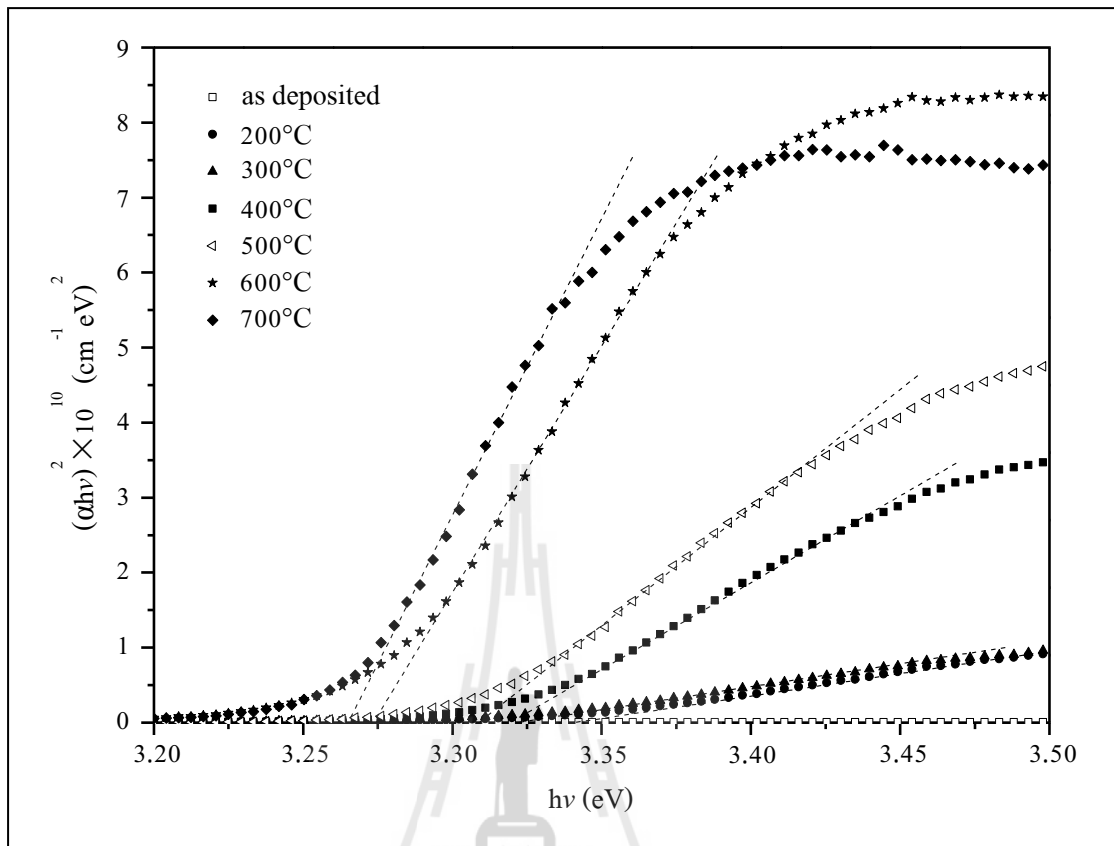


รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่น (λ) กับเปอร์เซ็นต์การทะลุผ่านของแสง (T%) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น หลังผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่น (λ) และเปอร์เซ็นต์การสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้นหลังผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน (photon energy) และ $(\alpha h\nu)^2$ ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือไนการเจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้นผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าค่าพลังงานแถบช่องว่าง (Optical band gap) ของฟิล์มบางแคบลงเมื่ออุณหภูมิในการแอนนัลสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลจากตำหนิต่าง ๆ ลดลง และเกรนของซิงค์ออกไซด์ภายในฟิล์มบางที่โตขึ้น อันเนื่องมาจากการอุณหภูมิในการแอนนัลที่สูงขึ้นและมีงานวิจัยดังนี้ Ng et al., (2012); Sengupta et al., (2011) ที่รายงานผลของการแคบลงของพลังงานโฟตอนอันเนื่องมาจากอุณหภูมิในการแอนนัลที่เพิ่มขึ้น ซึ่งให้ข้อมูลที่สอดคล้องกัน



รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน (photon energy) กับ $(\alpha h\nu)^2$ ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการเจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 4.8 ค่าพลังงานแถบช่องว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เงื่อนไขการเจือด้วยบิสมีท ปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

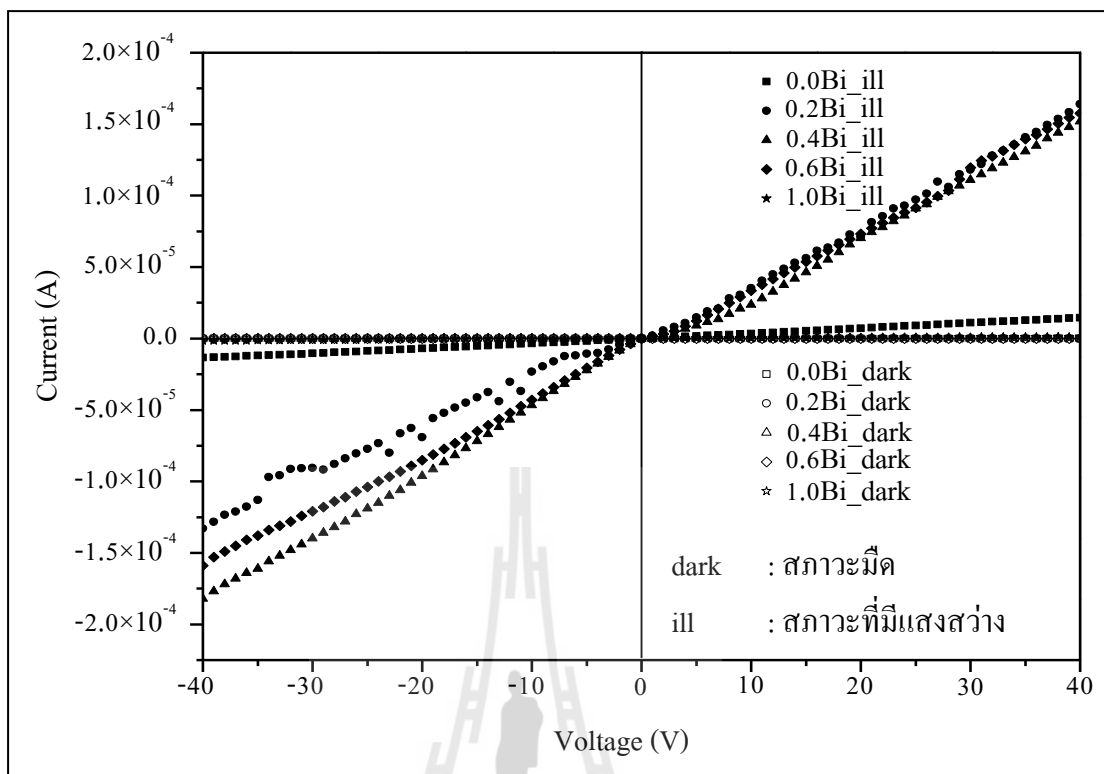
อุณหภูมิในการแอนนัล (องศาเซลเซียส)	ความเข้มข้นของบิสมีท (at.%)	ค่าพลังงานแถบช่องว่าง (อิเล็กตรอนโวลต์, eV)
600	0.0	3.28
As deposited	0.2	-
200		3.34
300		3.32
400		3.32
500		3.31
600		3.27
700		3.26

4.5 ผลการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท

4.5.1 ผลของปริมาณสารเจือบิสมีทที่มีต่อค่าความนำทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

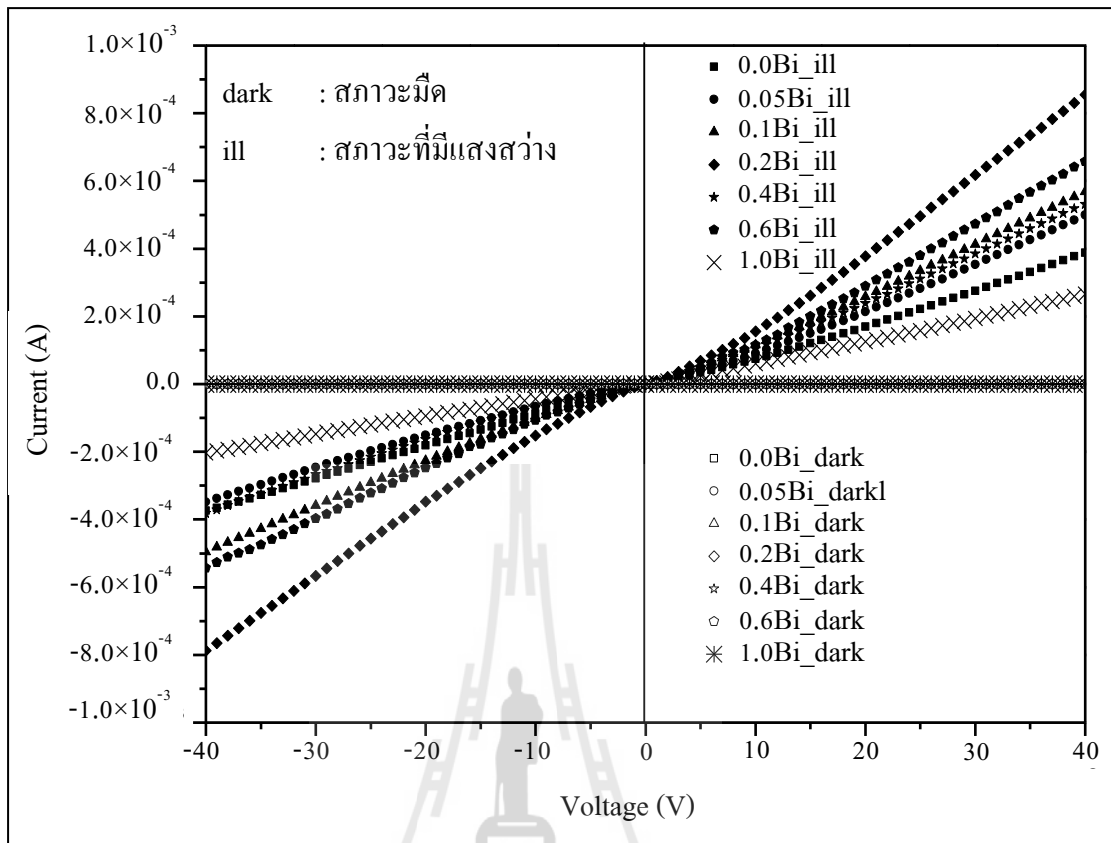
จากผลการวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณ 0.0 ถึง 1.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงจากสารละลายที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล จำนวน 1 ชั้น และ 5 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยวิเคราะห์กระแส-แรงดันไฟฟ้า (I-V curve) ในสภาวะมืดและสภาวะที่มีแสงที่มีความเข้มแสงประมาณ $948 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ดังรูปที่ 4.19 และ 4.20 ตามลำดับ

พิจารณากรณีฟิล์มบาง 1 ชั้น รูปที่ 4.19 พบว่าในสภาวะมืด ฟิล์มบางทั้งหมดยังมีการนำไฟฟ้าต่ำในอันดับ 8.40×10^{-6} ถึง $1.58 \times 10^{-5} \text{ (ohm}\cdot\text{cm)}^{-1}$ แต่ในสภาวะที่มีแสง ฟิล์มบางตัวอย่างมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่าฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นมีการตอบสนองต่อแสงและให้การนำไฟฟ้าที่มากขึ้น แต่ด้วยผลของรอยแตกที่ผิวของฟิล์มบางที่เตรียมเพียง 1 ชั้น จึงยังให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ไม่เหมาะสมและเพียงพอ อย่างไรก็ตามฟิล์มบางที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ มีค่าการนำไฟฟ้าที่เหมาะสมต่อการพัฒนา จึงใช้เป็นเงื่อนไขในการศึกษาผลของจำนวนชั้นของการเคลือบเพื่อสร้างฟิล์มบางต่อการนำไฟฟ้าของฟิล์ม



รูปที่ 4.19 กราฟกระแส-แรงดันไฟฟ้า (I-V curve) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ ที่จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

กรณีฟิล์มบาง 5 ชั้น ดังรูปที่ 4.20 พบว่าในสภาวะมืด ฟิล์มบางทั้งหมดยังมีการนำไฟฟ้าต่ำ แต่ในสภาวะที่มีแสง ฟิล์มบางตัวอย่างมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นเช่นเดียวกับกรณีฟิล์มบาง 1 ชั้น แต่ฟิล์มบาง 5 ชั้น ให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าฟิล์มบาง 1 ชั้น



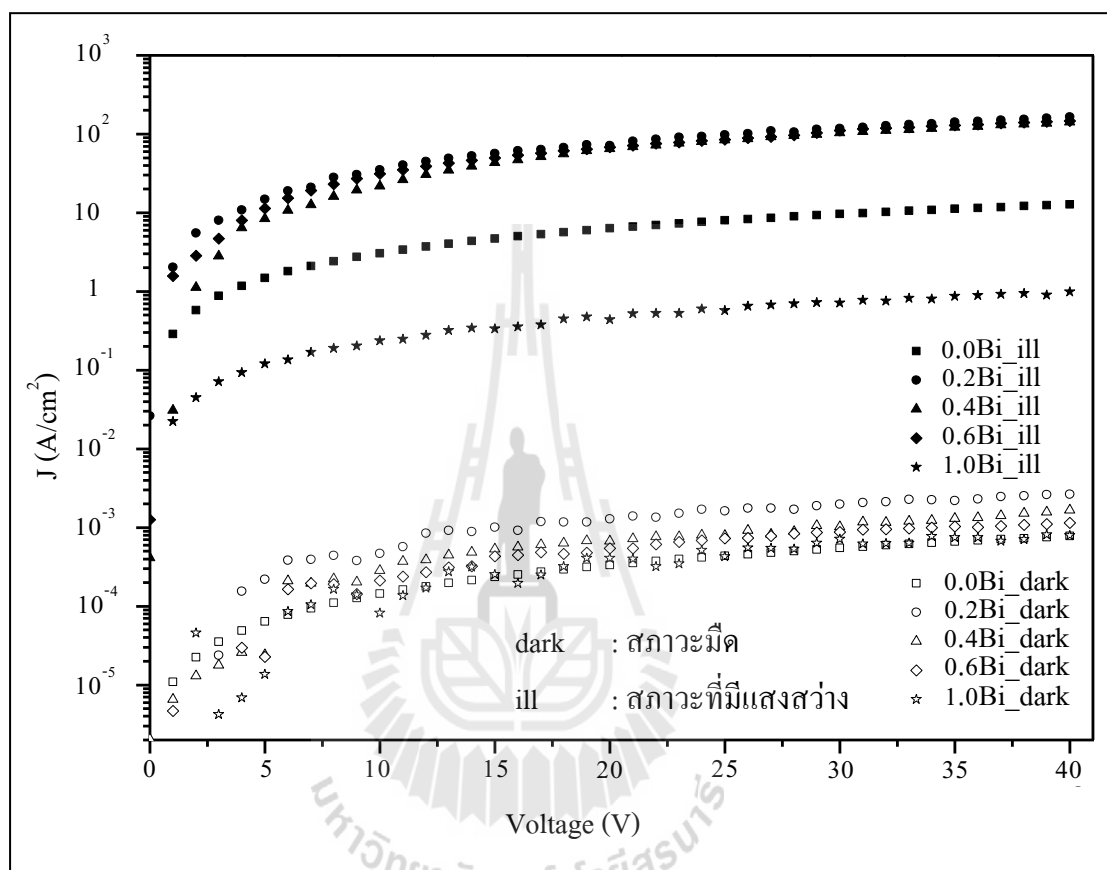
รูปที่ 4.20 กราฟกระแส-แรงดันไฟฟ้า (I-V curve) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ ที่จำนวน 5 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ส่วนการวิเคราะห์ค่าความเข้มของกระแสไฟฟ้า (J) ที่ได้ต่อพื้นที่หน้าตัดของฟิล์มบาง (A) จากความสัมพันธ์

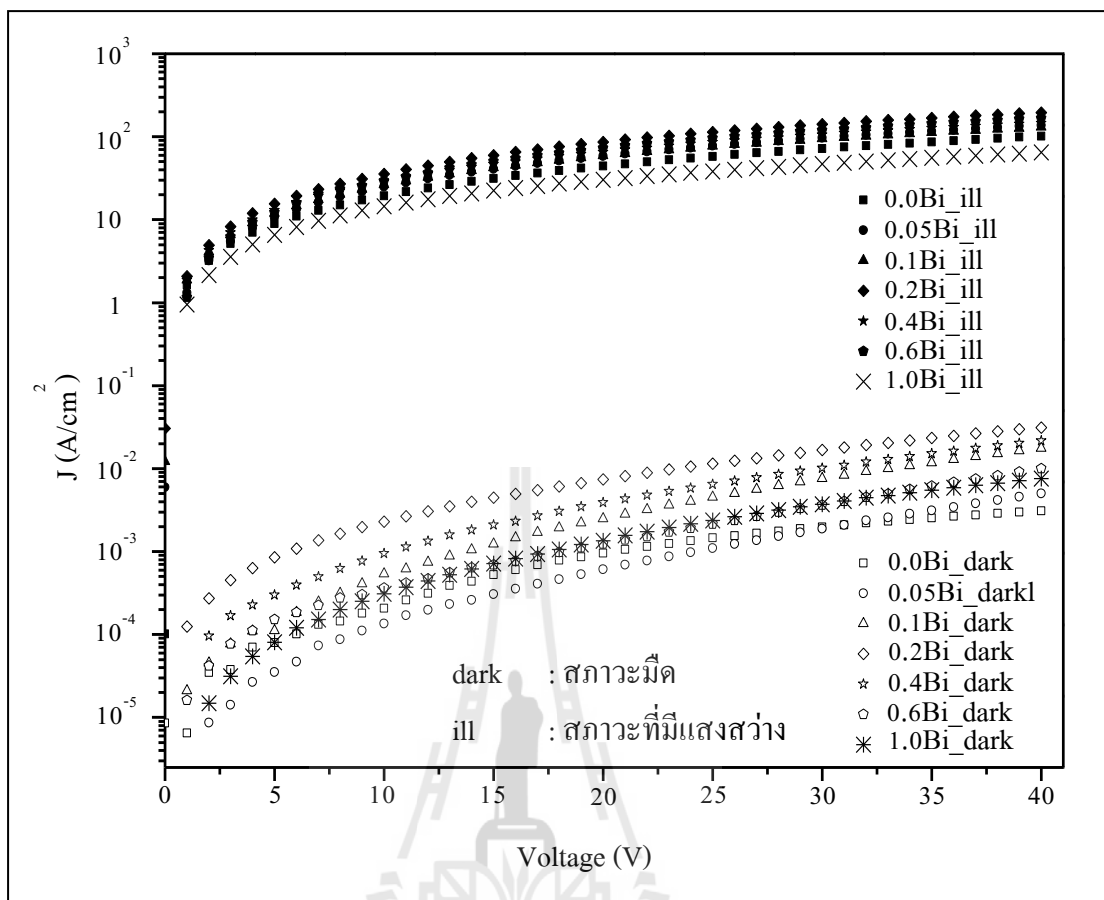
$$J = \frac{I}{A} = \frac{I}{d \times W} \quad (4.1)$$

เมื่อ d คือ ความหนาของฟิล์ม
 W คือ ความกว้างของขั้วไฟฟ้า

แล้วนำค่าดังกล่าวมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า (J-V curve) ดังรูปที่ 4.21 และ 4.22 ก็ให้ผลที่สนับสนุนและไปในทางเดียวกันกับความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า

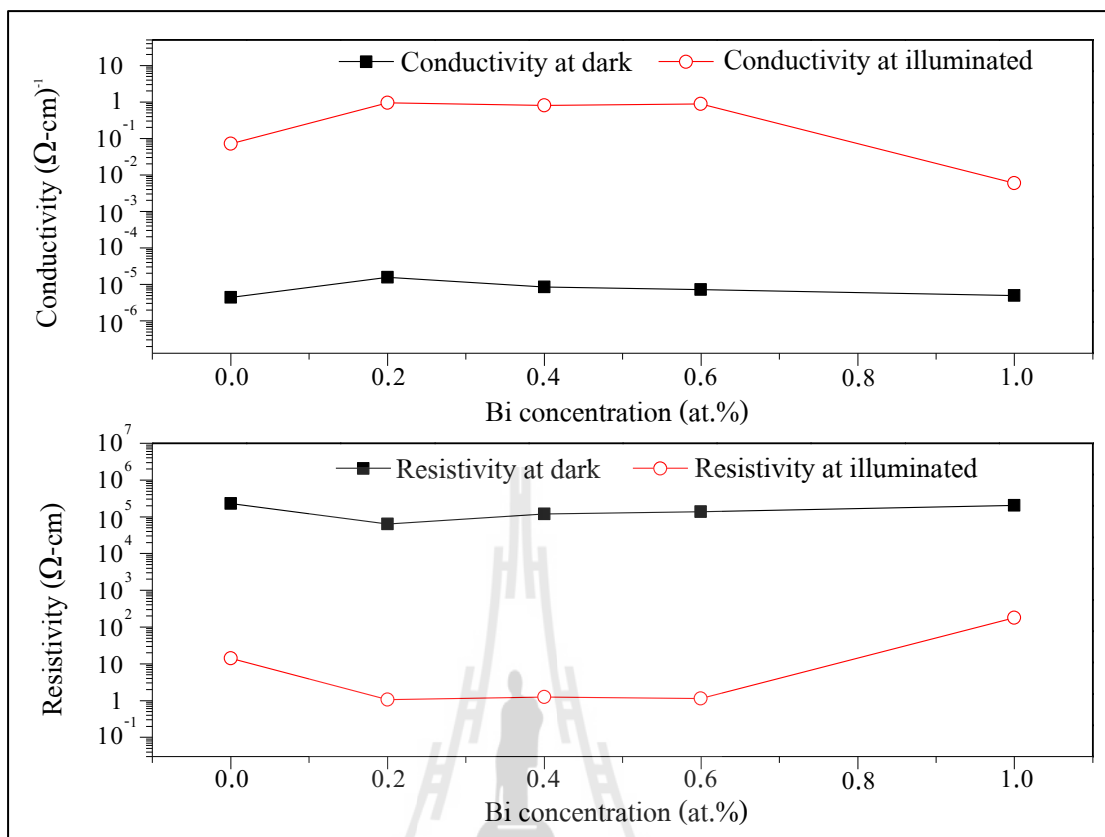


รูปที่ 4.21 กราฟความเข้มของกระแส-แรงดันไฟฟ้า (J-V curve) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ ที่จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

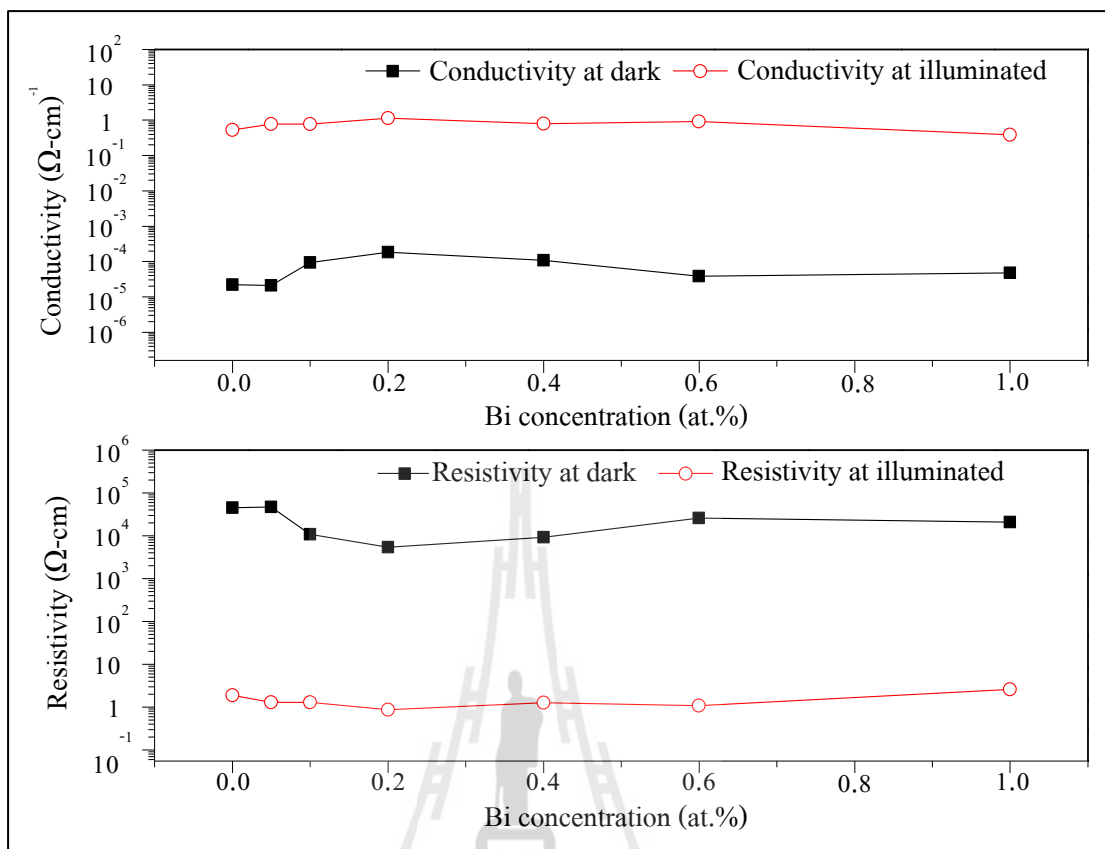


รูปที่ 4.22 กราฟความเข้มของกระแส-แรงดันไฟฟ้า (J-V curve) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ ที่จำนวน 5 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ความสัมพันธ์ของค่ากระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท กับค่าพิคต์ความต้านทานไฟฟ้า (Resistivity, ρ) แสดงได้จากสมการที่ 3-10 และ 3-11



รูปที่ 4.23 เปรียบเทียบค่าพิคัดความต้านทานไฟฟ้า (resistivity) และค่าความนำทางไฟฟ้า (conductivity) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ 1 ชั้น ที่ปริมาณสารเจือบิสมีท์ต่าง ๆ ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.24 เปรียบเทียบค่าพิถัดความต้านทานไฟฟ้า (resistivity) และค่าความนำทางไฟฟ้า (conductivity) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ 5 ชั้น ที่ปริมาณสารเจือบิสมัทต่าง ๆ ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.9 ค่าความต้านทานไฟฟ้า (R), ค่าพิคัดความต้านทานไฟฟ้า (ρ), ค่าความนำไฟฟ้า (σ) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ ที่จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ความเข้มข้น ของ Bi (at.%)	ความหนาเฉลี่ย (nm)	สภาวะมืด			สภาวะสว่าง		
		R (ohm)	ρ (ohm-cm)	σ (ohm-cm) ⁻¹	R (ohm)	ρ (ohm-cm)	σ (ohm-cm) ⁻¹
0.0	91.27 ± 0.54	4.42 × 10 ¹⁰	2.28 × 10 ⁵	4.39 × 10 ⁻⁶	2.72 × 10 ⁶	14.023	0.071
0.2	89.24 ± 0.47	1.43 × 10 ¹⁰	6.32 × 10 ⁴	1.58 × 10 ⁻⁵	2.41 × 10 ⁵	1.066	0.938
0.4	93.73 ± 0.81	2.33 × 10 ¹⁰	1.19 × 10 ⁵	8.40 × 10 ⁻⁶	2.46 × 10 ⁵	1.257	0.796
0.6	87.41 ± 0.43	2.98 × 10 ¹⁰	1.38 × 10 ⁵	7.24 × 10 ⁻⁶	2.43 × 10 ⁵	1.126	0.888
1.0	90.34 ± 0.77	3.98 × 10 ¹⁰	2.04 × 10 ⁵	4.91 × 10 ⁻⁶	3.53 × 10 ⁷	180.805	0.006

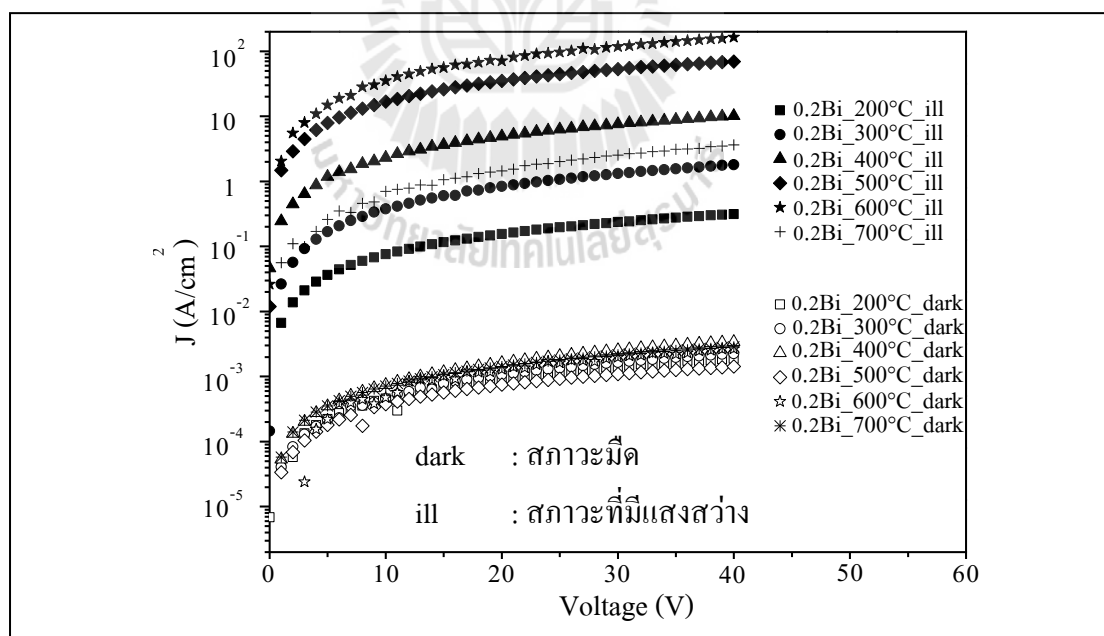


ตารางที่ 4.10 ค่าความต้านทานไฟฟ้า (R), ค่าพิคัดความต้านทานไฟฟ้า (ρ), ค่าความนำไฟฟ้า (σ) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์
 เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ ที่จำนวน 5 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

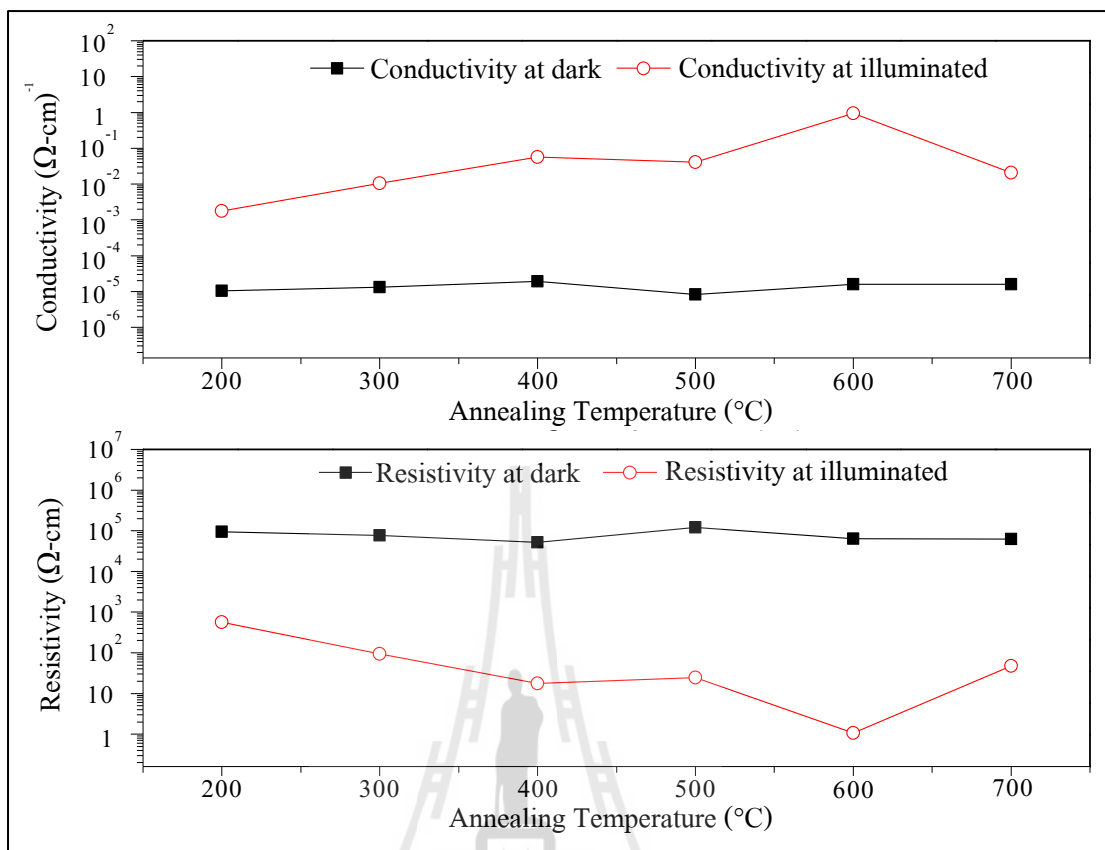
ความเข้มข้น ของ Bi	ความหนาเฉลี่ย (nm)	สภาวะมืด			สภาวะสว่าง		
		R (ohm)	ρ (ohm-cm)	σ (ohm-cm) ⁻¹	R (ohm)	ρ (ohm-cm)	σ (ohm-cm) ⁻¹
0.0	308.77	2.63×10^9	4.54×10^4	2.20×10^{-5}	1.09×10^5	1.879	0.532
0.05	319.90	2.82×10^9	4.70×10^4	2.13×10^{-5}	7.78×10^4	1.296	0.772
0.1	316.64	5.69×10^8	1.08×10^4	9.29×10^{-5}	6.87×10^4	1.300	0.770
0.2	354.97	2.82×10^8	5.42×10^3	1.84×10^{-4}	4.51×10^4	0.867	1.153
0.4	317.65	5.38×10^8	9.27×10^3	1.08×10^{-4}	7.32×10^4	1.261	0.793
0.6	350.93	1.39×10^9	2.58×10^4	3.88×10^{-5}	5.84×10^4	1.082	0.924
1.0	320.33	1.19×10^9	2.10×10^4	4.76×10^{-5}	1.48×10^5	2.614	0.383

4.5.2 ผลของอุณหภูมิการแอนนัลฟิล์มที่มีต่อค่าความนำทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

รูปที่ 4.25 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้นผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการแอนนัลสูงขึ้น ดังค่าที่คำนวณตารางที่ 4.11 เนื่องจากขอบเกรน (grain boundary) และจุดบกพร่องของผลึกภายในฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ลดลง (Ohyama et al., 1998) และแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการแอนนัลที่สูงขึ้น สามารถเพิ่มพาหะในการนำไฟฟ้า ซึ่งทำให้ค่าความนำทางไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์อยู่ภายใต้สภาวะที่มีพลังงานแสง ค่าความนำไฟฟ้าของฟิล์มบางเพิ่มขึ้นในช่วงระหว่าง 1.76×10^{-3} ถึง $0.938 \text{ (ohm-cm)}^{-1}$ เมื่ออุณหภูมิในการแอนนัลเพิ่มขึ้นจาก 200 ถึง 600 องศาเซลเซียส แต่อย่างไรก็ตาม ค่าความนำไฟฟ้าของฟิล์มบางกลับลดลง เมื่ออุณหภูมิในการแอนนัลเพิ่มขึ้นถึง 700 องศาเซลเซียส อันเป็นผลมาจากการเกิดรอยแตกกว้างขนาดใหญ่ภายในเนื้อฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ ดังข้อมูลสนับสนุนจากหัวข้อ 4.5.2 ซึ่งแสดงข้อมูลจากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการแอนนัลต่อจุดโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท



รูปที่ 4.25 กราฟความเข้มของกระแสแรงดันไฟฟ้า (J-V curve) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูปที่ 4.26 เปรียบเทียบค่าพิคัดความต้านทานไฟฟ้า (resistivity) และค่าความนำทางไฟฟ้า (conductivity) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

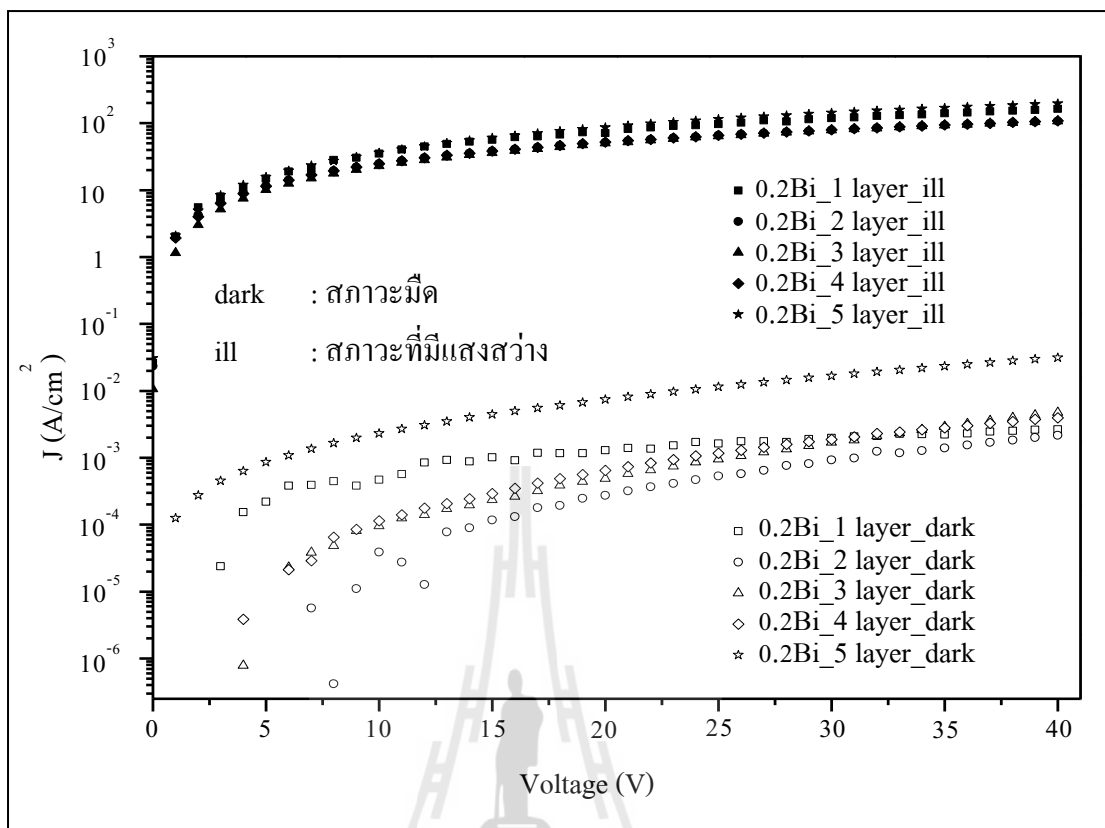
ตารางที่ 4.11 ค่าความต้านทานไฟฟ้า (R), ค่าพิคัดความต้านทานไฟฟ้า (ρ), ค่าความนำไฟฟ้า (σ) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปรอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิในการแอนนัล (°C)	ความหนาเฉลี่ย (nm)	สภาวะมืด			สภาวะสว่าง		
		R (ohm)	ρ (ohm-cm)	σ (ohm-cm) ⁻¹	R (ohm)	ρ (ohm-cm)	σ (ohm-cm) ⁻¹
200	120.96 ± 2.04	1.40 × 10 ¹⁰	9.48 × 10 ⁴	1.05 × 10 ⁻⁵	8.35 × 10 ⁷	566.706	1.76 × 10 ⁻³
300	117.85 ± 1.73	1.22 × 10 ¹⁰	7.60 × 10 ⁴	1.32 × 10 ⁻⁵	1.52 × 10 ⁷	94.695	1.06 × 10 ⁻²
400	113.32 ± 0.87	7.90 × 10 ⁹	5.19 × 10 ⁴	1.93 × 10 ⁻⁵	2.69 × 10 ⁶	17.677	5.66 × 10 ⁻²
500	105.21 ± 0.59	2.39 × 10 ¹⁰	1.20 × 10 ⁵	8.32 × 10 ⁻⁶	4.84 × 10 ⁶	24.354	4.11 × 10 ⁻²
600	89.24 ± 0.47	1.43 × 10 ¹⁰	6.32 × 10 ⁴	1.58 × 10 ⁻⁵	2.41 × 10 ⁵	1.066	0.938
700	81.72 ± 2.50	1.48 × 10 ¹⁰	6.23 × 10 ⁴	1.60 × 10 ⁻⁵	1.14 × 10 ⁷	48.043	2.08 × 10 ⁻²

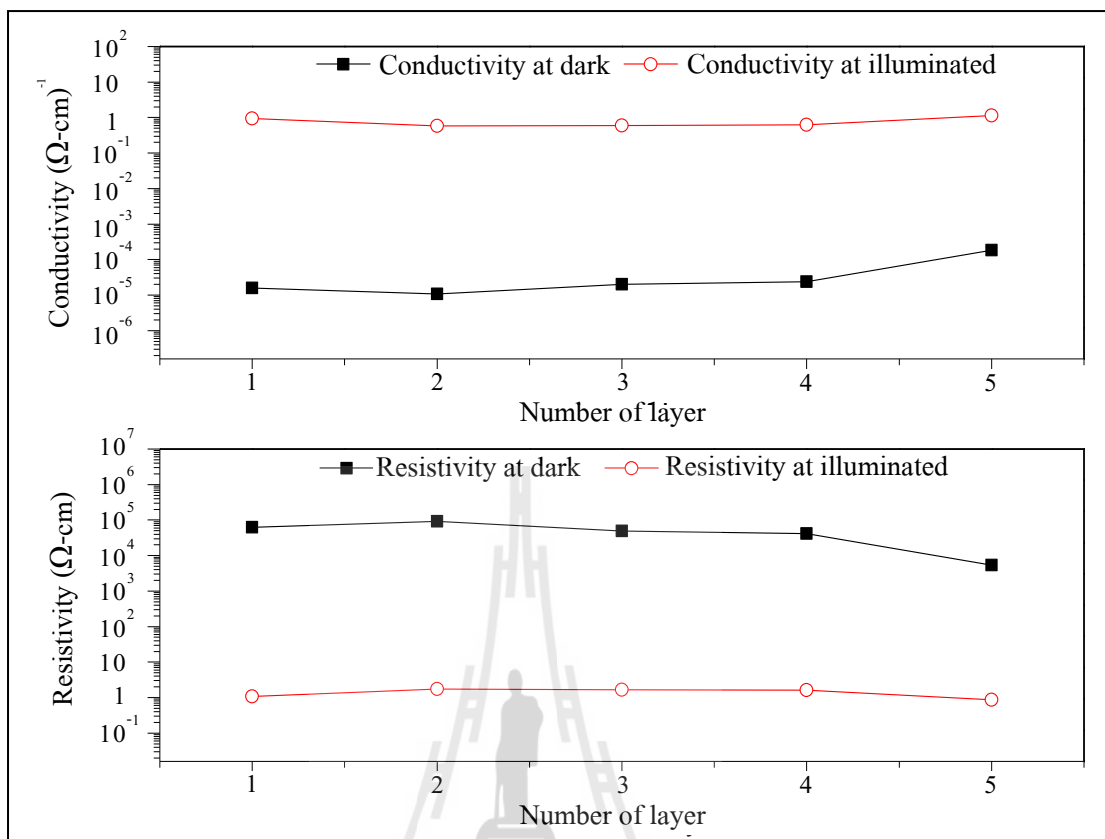
4.5.3 ผลของจำนวนชั้นฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่มีต่อค่าความนำทางไฟฟ้า

จากการวิเคราะห์ผลของปริมาณสารเจือบิสมัท และอุณหภูมิในการแอนนัลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ พบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ให้สมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสมที่สุดของการศึกษา ดังนั้นจึงใช้เงื่อนไขดังกล่าวในการศึกษาผลของจำนวนชั้นของฟิล์มต่อสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท รูปที่ 4.27 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มของกระแสไฟฟ้า (J) กับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวนชั้นต่าง ๆ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยการศึกษาพบว่า การเพิ่มจำนวนชั้นของฟิล์มบางส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางดีขึ้นและยังให้ค่าการนำไฟฟ้าที่มากขึ้นอีก เมื่อฟิล์มบางอยู่ภายใต้แสงสว่าง ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทจำนวน 5 ชั้น ในสภาวะสว่าง ให้ค่าการนำไฟฟ้าดีที่สุด คือ $1.153 \text{ (ohm-cm)}^{-1}$ ดังผลการคำนวณค่าทางไฟฟ้าใน ตารางที่ 4.12 โดยมีข้อมูลสนับสนุนจากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางดังกล่าว ซึ่งการเพิ่มจำนวนชั้นของฟิล์มบาง เป็นการลดรอยแตกร้าวในเนื้อฟิล์มบาง ซึ่งส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าดีขึ้น





รูปที่ 4.27 กราฟความเข้มของกระแสแรงดันไฟฟ้า (J-V curve) ในสภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์จำนวนชั้นต่าง ๆ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.28 เปรียบเทียบค่าพิถัดความต้านทานไฟฟ้า (resistivity) และค่าความนำทางไฟฟ้า (conductivity) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซนต์ จำนวนชั้นต่าง ๆ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.12 ค่าความต้านทานไฟฟ้า (R), ค่าพิภักความต้านทานไฟฟ้า (ρ), ค่าความนำไฟฟ้า (σ) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาท ปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวนชั้นต่าง ๆ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

จำนวนชั้น	ความหนาเฉลี่ย (nm)	สภาวะมืด			สภาวะสว่าง		
		R (ohm)	ρ (ohm-cm)	σ (ohm-cm) ⁻¹	R (ohm)	ρ (ohm-cm)	σ (ohm-cm) ⁻¹
1	89.24 ± 0.47	1.43 × 10 ¹⁰	6.32 × 10 ⁴	1.58 × 10 ⁻⁵	2.41 × 10 ⁵	1.066	0.938
2	121.86 ± 5.78	1.27 × 10 ¹⁰	9.18 × 10 ⁴	1.09 × 10 ⁻⁵	2.39 × 10 ⁵	1.728	0.579
3	160.02 ± 7.32	6.06 × 10 ⁹	4.96 × 10 ⁴	2.02 × 10 ⁻⁵	2.05 × 10 ⁵	1.678	0.596
4	204.21 ± 8.16	4.08 × 10 ⁹	4.17 × 10 ⁴	2.40 × 10 ⁻⁵	1.57 × 10 ⁵	1.603	0.624
5	354.97 ± 13.44	2.82 × 10 ⁸	5.42 × 10 ³	1.84 × 10 ⁻⁴	4.51 × 10 ⁴	0.867	1.153



4.6 สรุป

จากผลการวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ จึงผลการวิเคราะห์และสามารถสรุปได้ดังนี้

1. ผลของความเข้มข้นของสารเจือปนในฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อสมบัติทางเคมี จุลโครงสร้าง สมบัติทางแสงและทางไฟฟ้า

- การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือ พบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือแสดงความเป็นวัสดุภาคเดี่ยวมีโครงสร้างแบบ hexagonal wurtzite ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 ถึง 1.0 อะตอมเปอร์เซ็นต์ เกิดการจัดเรียงตัวตามแนวแกนซี (c-axis) เกิดความเครียดแบบดึงที่ผิวฟิล์ม แต่เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นเป็น 1.2 ถึง 6.0 อะตอมเปอร์เซ็นต์ กลับพบว่าฟิล์มบางไม่เกิดการจัดเรียงตัวตามแนวแกนซี เกิดความเครียดแบบกดที่ผิวฟิล์ม

- จุลโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ 1 ชั้น แสดงการเกิดรอยแตกที่ผิว เมื่อพิจารณาจากความหนาของฟิล์มแล้ว แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่ได้มีความหนาในช่วง 87.41 ถึง 93.73 นาโนเมตร ซึ่งทำให้รอยแตกไม่เชื่อมต่อ และอาจส่งผลกระทบต่อสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าของฟิล์ม จึงพิจารณาที่จะเตรียมฟิล์มให้มีความหนาเพิ่มขึ้น โดยการเคลือบผิวฟิล์มหลายชั้น

- ความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ในเงื่อนไขการปรับเปลี่ยนปริมาณสารเจือปนบิสมัท ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

- แสงสามารถส่องผ่านฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ได้มากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ ในช่วง 400 ถึง 800 นาโนเมตร นอกจากนี้ฟิล์มบางดังกล่าวมีการตอบสนองต่อแสงสีน้ำเงิน ซึ่งมีพลังงานสูงด้วย แต่เมื่อพิจารณาค่าพลังงานแถบช่องว่างของฟิล์ม กลับพบว่ามีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

- การนำไฟฟ้าของฟิล์มบางที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอมเปอร์เซ็นต์ มีค่ามากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณอื่น ๆ

2. ผลของอุณหภูมิแอนนิลต่อสมบัติทางเคมีและโครงสร้างทางเคมี จุลโครงสร้าง สมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.2 อะตอมเปอร์เซ็นต์

- อุณหภูมิในการแอนนิลมีผลต่อการจัดเรียงตัวตามแนวแกนซีของผลึกซิงค์ออกไซด์ภายในฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ กล่าวคือ ฟิล์มบางมีการจัดเรียงตัวตามแนวแกนซีมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแอนนิลเพิ่มขึ้นถึง 600 องศาเซลเซียส แต่อย่างไรก็ตามฟิล์มบางไม่เกิดการจัดเรียงตัวตามแนวแกนซีเมื่ออุณหภูมิในการแอนนิลเพิ่มขึ้นถึง 700 องศาเซลเซียส อันเป็นผลมาจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อะตอม

ของบิสมีท์สามารถแพร่มาจากโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ได้มาก จึงอาจกล่าวได้ว่าที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เกิดการแพร่ของอะตอมบิสมีท์จากโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์

- จุดโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ เนื่องจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ทำให้ผลึกของซิงค์ออกไซด์ภายในฟิล์มบางมีความเป็นผลึกที่สมบูรณ์มากขึ้น จึงส่งผลให้การจัดเรียงตามแนวแกนซีมากขึ้น และมีขนาดของผลึกใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแอนนัลเพิ่มขึ้น

- ความหนาของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ลดลงตามอุณหภูมิของการแอนนัลที่เพิ่มขึ้น เนื่องมาจากการระเหยของสารอินทรีย์ต่าง ๆ และน้ำในโครงสร้าง เกิดเป็นซิงค์ออกไซด์และฟิล์มบางมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น

- แสงสามารถส่องผ่านผิวฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 200 ถึง 300 องศาเซลเซียส ได้มากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงความยาวคลื่น 400 ถึง 800 นาโนเมตร และมีการตอบสนองต่อแสงสีน้ำเงิน และยังพบว่าแสงสามารถส่องผ่านผิวฟิล์มบางที่ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ได้มากในช่วงกว้าง เป็นผลมาจากฟิล์มบางอุณหภูมิดังกล่าวเกิดรอยแยกขนาดใหญ่ แสงจึงส่องผ่านได้มากผิดปกติ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าอุณหภูมิในการแอนนัลมีผลต่อค่าพลังงานแถบช่องว่าง โดยค่าพลังงานแถบช่องว่างมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิในการแอนนัลสูงขึ้น

- อุณหภูมิมีผลต่อการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ แต่ก็ยังพบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท์ปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ และผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีค่าการนำไฟฟ้ามากที่สุดของการวิจัย เท่ากับ $0.938 \text{ (ohm-cm)}^{-1}$ จึงกล่าวได้ว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์เนื้อไอซิ่งกล่าวเป็นฟิล์มบางในเงื่อนไขที่เหมาะสมของการวิจัย นอกจากนี้การพบว่าค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ขณะมีแสง ให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าฟิล์มบางที่อยู่ในสภาวะมืดประมาณ 1000 เท่า

3. ผลของจำนวนชั้นของการเคลือบผิวต่อจุดโครงสร้าง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

- รอยแตกร้าวลดลงเมื่อจำนวนชั้นการเคลือบผิวฟิล์มมากขึ้น เนื่องจากการซ้อนทับกันของฟิล์มบาง รอยแตกร้าวจึงถูกปิดไป แต่สิ่งที่สังเกตได้จากภาพถ่ายจุดโครงสร้าง คือผิวฟิล์มมีความขรุขระมากขึ้น และความหนาของฟิล์มมากขึ้นตามจำนวนชั้นของการเคลือบผิว

- ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นในช่วง 0.579 ถึง $1.153 \text{ (ohm-cm)}^{-1}$ ตามจำนวนชั้นของการเคลือบผิว อันเนื่องมาจากฟิล์มมีความหนาแน่นมากขึ้นและรอยร้าวมีการเชื่อมต่อ

บทที่ 5

การประยุกต์ใช้ฟิล์มบางซิงโครไซต์เป็นถึงประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์

5.1 บทนำ

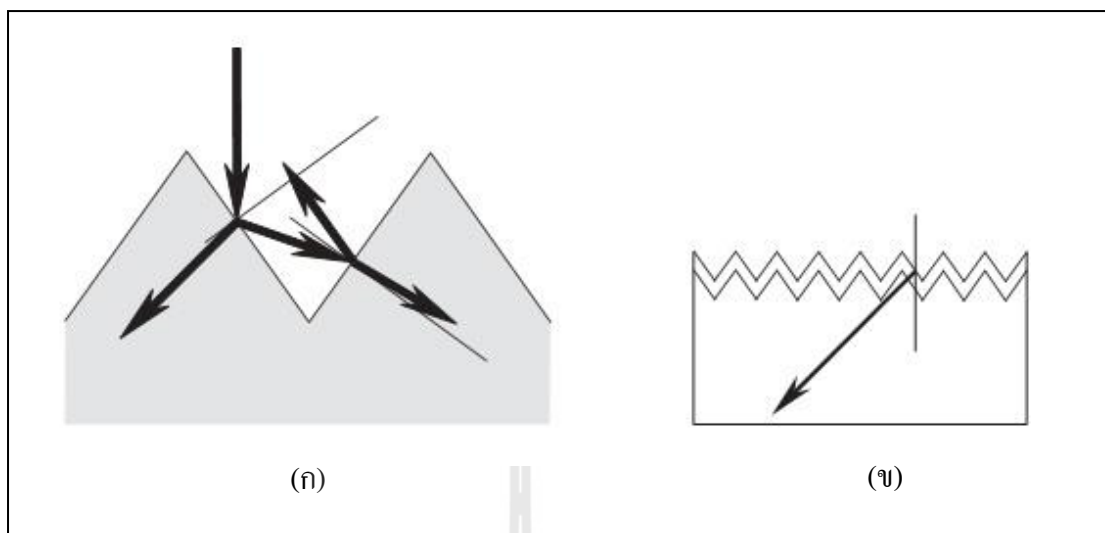
จากบทที่ 4 ผลการวัดและวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ทางโครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงโครไซต์ที่เจือด้วยบิสมัท ได้ประสบความสำเร็จในการผลิตชั้นฟิล์มบางนาโนซิงโครไซต์ด้วยวิธีเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง เมื่อได้สมบัติทางแสงที่มีค่าช่องว่างพลังงานทางแสงอยู่ในช่วงระหว่าง 3.27 ถึง 3.30 อิเล็กตรอน โวลต์ (eV) และมีสมบัติการส่องผ่านของแสงสูงเกินกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ ถึงแม้ว่าค่าความนำไฟฟ้ามีค่าต่ำกว่าการใช้งานสำหรับเป็นชั้นเอ็น (n) ของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ดี ในวิทยานิพนธ์นี้จึงได้ปรับปรุงด้วยการสร้างชั้นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ด้วยวิธีการแพร่ซึมสารเจือด้วยเทคนิคที่เรียกว่า Spin-On-Doping (SOD) และได้สร้างเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบรอยต่อเฮเทอโรในโครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si : p-type mono-Si/Al

5.2 วิธีการเตรียมและศึกษาสมบัติการลดค่าการสะท้อนกลับของแสงที่ผิวซิลิคอน แผ่นฐาน

5.2.1 กักตักแสง (Light Trapping)

ซิลิคอน (Si) ที่จะต้องใช้เป็นแผ่นฐานสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพดีจะต้องมีการสะท้อนของแสงที่ผิวน้อย ดังนั้นการเตรียมซิลิคอนแผ่นฐานให้มีสมบัติที่ดีดังกล่าวจะมีวิธีที่นิยมใช้ คือการสกัดผิวซิลิคอนให้มีโครงสร้างขรุขระแบบพีระมิดด้วยสารละลายเคมี ดังรูปที่ 5.1 แสดงภาพวาดด้านข้างของพีระมิดที่สกัดผิวด้วยสารละลายเคมี โดยโครงสร้างดังกล่าวเมื่อแสงตกกระทบจะเกิดการสะท้อนไปยังพีระมิดที่อยู่ข้าง ๆ และทำให้เกิดการดูดซับแสงมากขึ้นดังรูปที่ 5.1ก

นอกจากการสร้างผิวขรุขระที่ผิวของซิลิคอนแผ่นฐานแล้ว ยังมีเทคนิคการลดแสงที่สะท้อนที่ผิวอีก คือการใช้ฟิล์มบางไดออกไซด์ทริกของซิลิคอน ไดออกไซด์ (SiO_2) หรือซิลิคอนไนไตรด์ (SiN) เคลือบบนเซลล์แสงอาทิตย์ โดยอาศัยหลักการของดัชนีหักเหแสง (n) ที่ต่างกันระหว่าง อากาศกับฟิล์มบางไดออกไซด์ทริก โดยทั่วไปแล้วซิลิคอน (Si) มีค่าดัชนีหักเหแสงเท่ากับ 3.42 ดังนั้นดัชนีหักเหของฟิล์มบางไดออกไซด์ทริก ควรมีค่าน้อยกว่าซิลิคอนและมากกว่าอากาศ เพื่อให้แสงที่สะท้อนกลับมาจากเซลล์สามารถสะท้อนกลับเข้าไปในเซลล์ได้อีกครั้ง



รูปที่ 5.1 ผลของการสร้างพีระมิดที่ผิวของซิลิคอนแผ่นฐาน (ก) ลดการสะท้อนกลับของแสง (ข) เพิ่มการสร้างเนื่องจากแสงที่ฐานเซลล์

5.2.2 วิธีการสกัดผิวผลึกซิลิคอนแบบแอนไอโซโทรปิก (Anisotropic)

กล่าวถึงการสร้างกับดักแสงให้เซลล์แสงอาทิตย์โดยการทำให้ผิวเซลล์ขรุขระเพื่อหลีกเลี่ยงการสะท้อนกลับและการรั่วไหลของแสง ดังนั้นเพื่อให้แสงผ่านเข้ามาในเซลล์ให้มากที่สุด และเซลล์แสงอาทิตย์สามารถดูดกลืนโฟตอนจากแสงแล้วนำไปใช้ประโยชน์ได้มากที่สุด กับดักแสงจึงมีประโยชน์เป็นอย่างยิ่ง การสร้างผิวขรุขระแบบแอนไอโซโทรปิกที่ผิวของผลึกซิลิคอนจะใช้สารละลายอัลคาไลน์ในการสกัด โดยซิลิคอนแผ่นฐานที่มีระนาบ [100] จะยอมให้สารละลายอัลคาไลน์สกัดแบบสุ่ม เกิดโครงสร้างพีระมิดแบบฐานสี่เหลี่ยมในระดับไมครอน โดยการควบคุมเวลาและอุณหภูมิในการสกัด การสร้างพีระมิดที่ผิวหน้า (Texturing) ถูกนำมาใช้ทั้งในอุตสาหกรรมและห้องปฏิบัติการเซลล์แสงอาทิตย์ ดังนั้นกระบวนการเตรียมแผ่นฐานซิลิคอน ดังนี้

ขั้นตอนการทำความสะอาดแผ่นฐานซิลิคอน

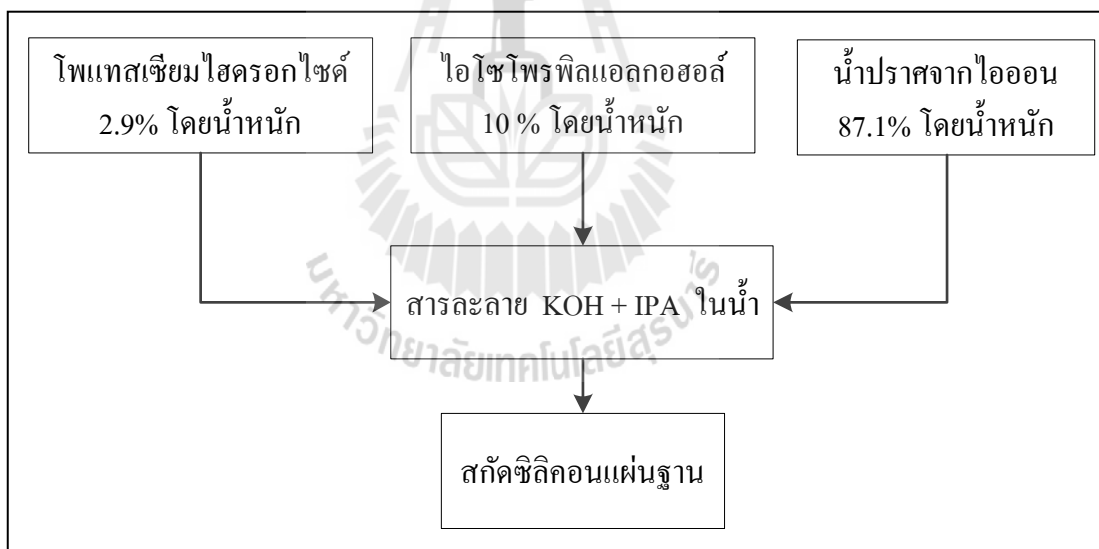
การทำความสะอาดแผ่นฐานซิลิคอนในการศึกษานี้ ใช้หลักการของ Ratio Corporation of America (RCA) ดังแสดงในหัวข้อ 3.2.3

การสกัดแผ่นฐานซิลิคอนแบบแอนไอโซโทรปิก

การสกัดแผ่นซิลิคอนแบบแอนไอโซโทรปิก ด้วยสารละลายอัลคาไลน์ผสมระหว่าง โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) กับไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Isopropyl alcohol, IPA) ในน้ำปราศจากไอออน (DI water) ซึ่งมีกลไกการสกัด (etching mechanism) แบ่งตามหน้าที่ของสารแต่ละชนิด ดังนี้

1. KOH จะทำหน้าที่ในการกัดแผ่นฐานซิลิคอน โดยจะทำการสกัดแบบแอนไอโซโทรปิก บนระนาบของแผ่นฐานในทุกทิศทาง และทำให้เกิดผิวหน้าขรุขระลดทลายพีระมิด
2. IPA จะทำหน้าที่เป็นน้ำจาง เพื่อป้องกันการเกิดฟองไฮโดรเจนไม่ให้เกิดมากเกินไป (โดยที่ฟองไฮโดรเจนจะทำหน้าที่ในการสร้างพีระมิดขึ้น) ซึ่งช่วยให้เกิดการกระจายตัวของพีระมิดเป็นแบบสม่ำเสมอ (uniformity) และพีระมิดมีขนาดใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ยังช่วยให้พีระมิดมีความแหลมคมมากขึ้นอีกด้วย
3. อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการสกัด จะเป็นตัวกำหนดและควบคุมขนาดของฟองไฮโดรเจน ซึ่งเป็นผลทำให้สามารถกำหนดขนาดของพีระมิดที่เกิดขึ้นได้

โดยทำการผสมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ร้อยละ 2.9 โดยน้ำหนัก และไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (IPA) ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ในน้ำปราศจากไอออน (DI water) ร้อยละ 87.1 โดยน้ำหนัก ให้ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน ดังแผนภาพ รูปที่ 5.2 (Kittisak Amonsurintawong, 2010)



รูปที่ 5.2 กระบวนการผสมสารผสม KOH + IPA

การสกัดแผ่นฐานซิลิคอนแบบแอนไอโซโทรปิก ด้วยสารผสม KOH + IPA ในน้ำปราศจากไอออน โดยแบ่งเป็น 2 ขั้นตอนดังนี้

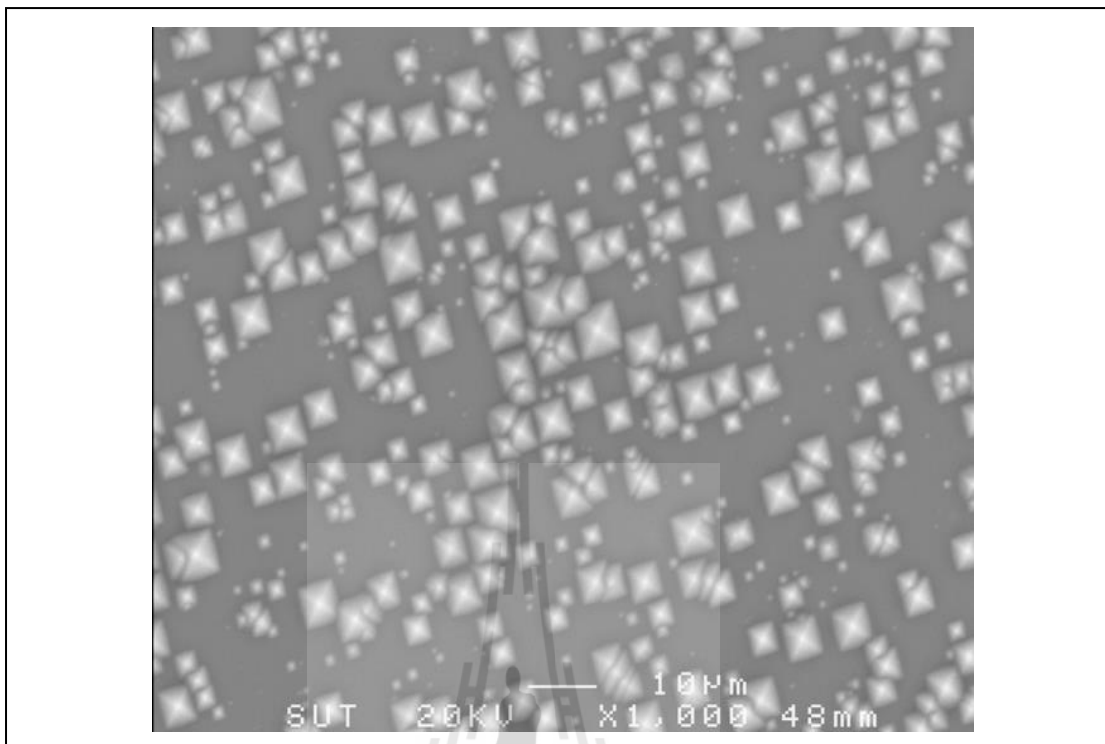
1. Hydrofluoric acid dipped (HF dip) คือการกำจัด เนทีฟออกไซด์ (native oxide) ออกจากแผ่นฐานซิลิคอนก่อนทำการกัดด้วยสารละลาย KOH และ IPA (หลังจากผ่านกระบวนการ RCA clean) {(Kem, 1993), (Vossen, 1978)} โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) 5 เปอร์เซ็นต์ (%)

2. การสกัดแผ่นฐานซิลิคอนแบบแอนไอโซโทรปิก ด้วยสารละลาย KOH + IPA ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 40 นาที

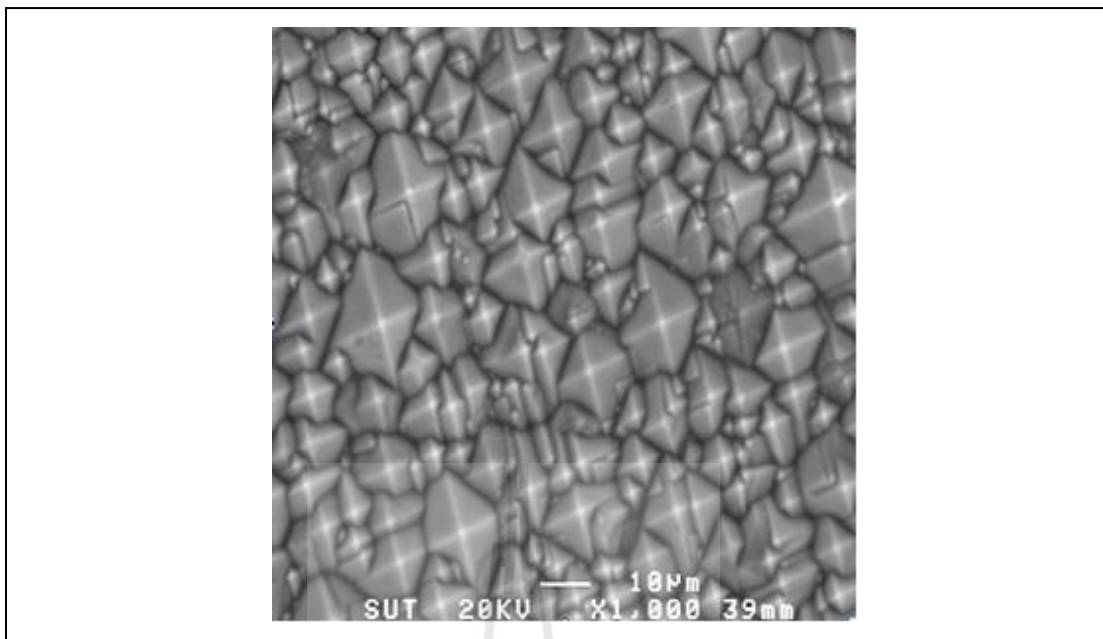
ตารางที่ 5.1 แสดงสารเคมีที่ใช้ในการสกัดผิวผลึกแผ่นฐานซิลิคอน

ชื่อสารเคมี	สูตรเคมี	ตัวย่อ	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	KOH	-	30%	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
ไฮโซโทรฟิลแอลกอฮอล์	C ₃ H ₈ O	IPA	30%	Merck KGaA

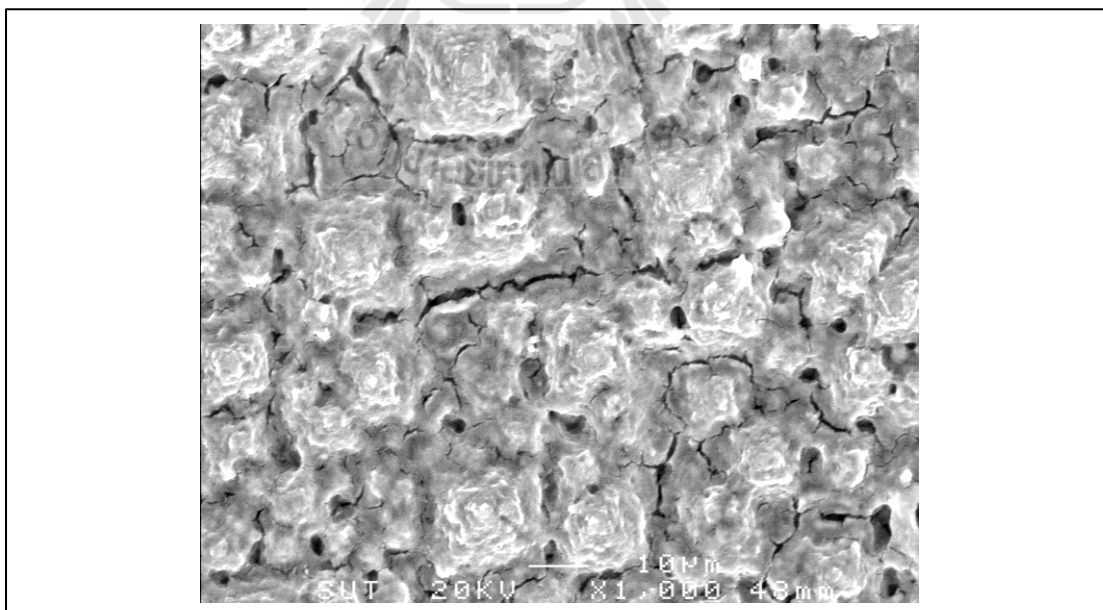
จากรูปที่ 5.3 พบว่าการสกัดซิลิคอนแผ่นฐานด้วยส่วนผสมและเงื่อนไขดังกล่าว ให้แผ่นฐานมีลักษณะผิวหน้าเป็นพีระมิดแบบแอนไอโซโทรปิกที่เหมาะสมในการเป็นกับดักแสงในงานวิจัยนี้ หลังจากเคลือบฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ แต่อย่างไรก็ตามกลับพบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์เกิดรอยแตกร้าว เมื่อเคลือบบนซิลิคอนแผ่นฐานที่มีลักษณะผิวหน้าเป็นพีระมิดแบบแอนไอโซโทรปิกที่สร้างตามเงื่อนไขของนักวิจัย (Kittisak Amonsurintawong, 2010) ดังรูปที่ 5.4 โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิและเวลาในการสกัดที่ต่างกัน



รูปที่ 5.3 ภาพจุลโครงสร้างด้านบน (top view) ของพีระมิดที่ผ่านการกัดผิวด้วยสารละลาย KOH + IPA ในน้ำปราศจากไอออน (DI water) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 40 นาที



รูปที่ 5.4 ภาพจุลโครงสร้างด้านบน (top view) ของพีระมิดที่ผ่านการสกัดผิวด้วยสารละลาย KOH + IPA ในน้ำปราศจากไอออน (DI water) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 นาที (Kittisak Amonsurintawong, 2010)



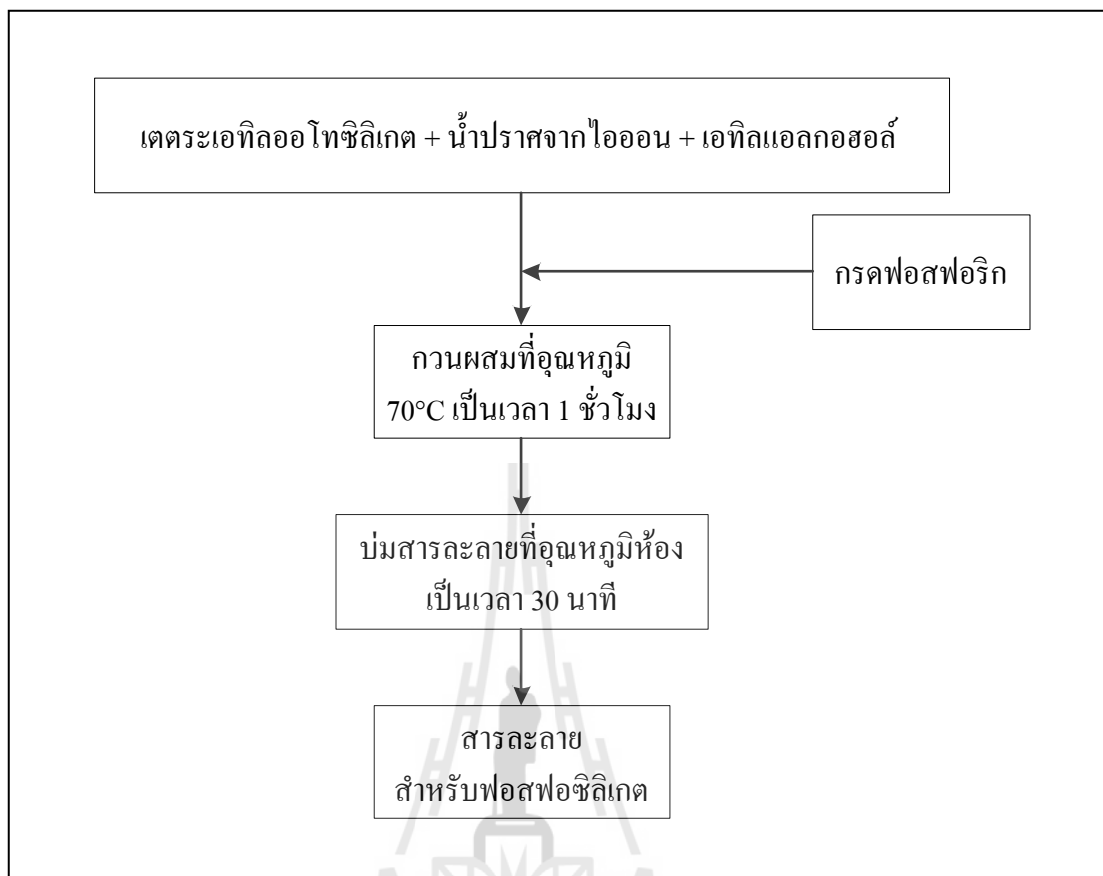
รูปที่ 5.5 ภาพจุลโครงสร้างด้านบนของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เคลือบบนพีระมิดที่สกัดที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 นาที

5.3 กระบวนการผลิตชั้น n-type Si ด้วยกระบวนการแพร่ซึมสารเจือด้วยเทคนิค Spin-on-doping (SOD)

ในปัจจุบันอุตสาหกรรมการผลิตวงจรรวม จะทำการแพร่สารเจือบนแผ่นซิลิคอนให้เกิดรอยต่อพีเอ็น (p-n junction) โดยใช้เทคนิคการแพร่ด้วยความร้อน (Thermal Diffusion) จากสารเจือทั้งที่เป็นของแข็งและแก๊ส ในเตาที่สะอาดเหมาะสม แต่เนื่องจากฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือบิสมัทที่เหมาะสมที่สุดของการวิจัย ยังค่าความต้านทานไฟฟ้าต่ำไม่เพียงพอเมื่อเปรียบเทียบกับชั้นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n) ในเชิงพาณิชย์ ซึ่งค่าความต้านทานไฟฟ้าแบบแผ่นประมาณ 50 ถึง 100 Ω/sqr ดังนั้นในวิทยานิพนธ์นี้ใช้เทคนิคการเคลือบสารละลายเจือที่มีส่วนผสมหลักระหว่างเตตระเอทิลอโทซิลิเกต และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เพื่อให้เกิดฟิล์มของแข็งและฟอสฟอซิลิเกต (PSG) เป็นแหล่งสารเจือของอะตอมฟอสฟอรัส (P) ในการแพร่ซึมในซิลิคอนแผ่นฐานชนิดพี (p-Si) และก่อตัวเป็นรอยต่อพีเอ็นในที่สุด

5.3.1 การสังเคราะห์สารละลายเพื่อเตรียมฟิล์มฟอสฟอซิลิเกต (PSG) (Y. Tang et al., 2012)

1. เตรียมสารละลายจากส่วนผสมระหว่าง เตตระเอทิลอโทซิลิเกต ต่อ น้ำปราศจากไอออน ต่อ เอทิลแอลกอฮอล์ ในอัตราส่วน 10 ต่อ 20 ต่อ 3 โดยปริมาตร และผสมสารละลายทั้งหมดด้วยเครื่องกวนผสมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส
2. เติมสารละลายกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid, H_3PO_4) เข้มข้น 0.1 mol/L ลงในสารละลายข้อ 1 ขณะเริ่มเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยให้อัตราส่วนเตตระเอทิลอโทซิลิเกต ต่อ กรดฟอสฟอริก โดยปริมาตรเท่ากับ 6 : 1 พร้อมกวนผสมต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้สารละลายเย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้เกิดเป็นเจลหรือสารละลายฟอสฟอซิลิเกต



รูปที่ 5.6 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายพอสฟอซิลิเกต

ตารางที่ 5.2 รายละเอียดส่วนผสมของสารเคมีในการสังเคราะห์สารละลายฟอสฟอซิลิเกต (ปริมาณ Batch 17.33 มิลลิลิตร)

สารเคมี	ความเข้มข้นเริ่มต้น (ความเข้มข้นที่ขวดสาร)	ความเข้มข้นที่ใช้	ปริมาณ (มิลลิลิตร)
เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate :TEOS)	99.0%	99.0%	5.00
น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)	100.0%	100.0%	10.00
เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol)	99.9%	99.9%	1.50
กรดฟอสฟอริก (phosphoric acid)	85.0%	0.1 mol/L	0.83
	นำกรดฟอสฟอริกจากขวดจำนวน 0.66 ml ละลายในน้ำ แล้วปรับให้ได้ 10 มิลลิลิตร		

5.3.2 การเตรียมซิลิคอนแผ่นฐาน (Si wafer)

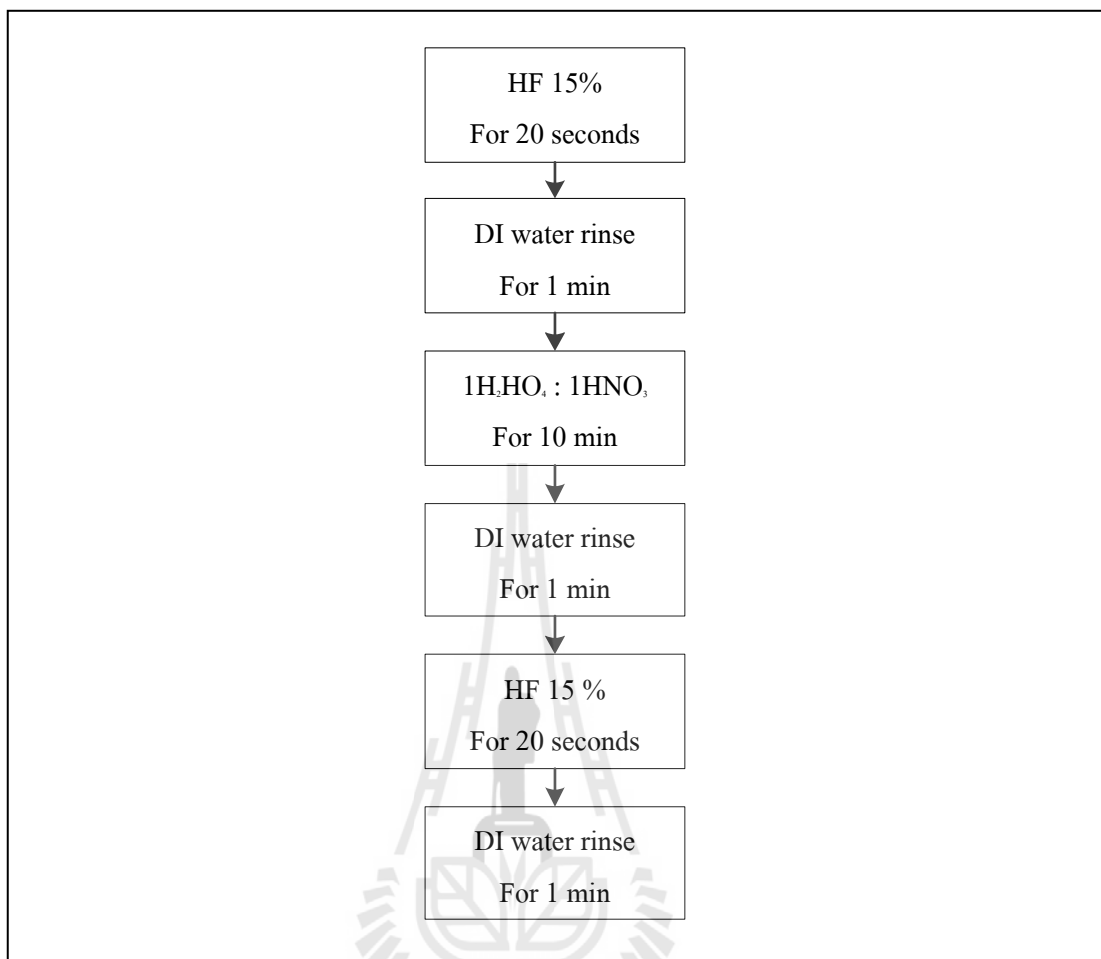
1. ทำการล้างแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพี p-type Si wafer (100) ที่มีค่าความต้านทานไฟฟ้า 1-4 Ω -cm แบบขัดผิวหน้า ด้วยกระบวนการ RCA1 และ 2 ตามลำดับ
2. กำจัด native SiO_2 บนผิวแผ่นฐานซิลิคอนด้วยสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ความเข้มข้น 5% เป็นเวลา 5 นาที

5.3.3 การเตรียมฟิล์มบางฟอสฟอซิลิเกต

1. ทำการเคลือบผิวฟิล์มฟอสฟอซิลิเกตด้วยแรงเหวี่ยง ด้วยความเร็วรอบ 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที บนแผ่นฐานซิลิคอนที่ผ่านการทำความสะอาด
2. ทำการอบ (prebaking) ในเตาอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 20 นาที
3. ทำการแพร่สารเจือด้วยความร้อน (Thermal Diffusion) ในเตาเผาอุณหภูมิสูงแบบท่อ (Tube Furnace) ในบรรยากาศไนโตรเจน ด้วยอัตราการไหล (flow rate) ของแก๊สไนโตรเจน 100 sccm (standard cubic centimeters per minute) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที

5.3.4 ขั้นตอนการผลิตชั้น n-type Si

1. สกัดชั้นฟิล์มฟอสฟอซิลิเกต โดยแช่ในสารละลายไฮโดรฟลูออริก (HF) 15% เป็นเวลา 20 วินาที จากนั้นให้น้ำปราศจากไอออน (deionized water) ไหลผ่านเป็นเวลา 1 นาที
2. แช่ตัวอย่างในสารละลายที่ประกอบด้วยกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) และกรดไนตริก (HNO_3) ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 เป็นเวลา 10 นาที เพื่อออกซิไดซ์โบรอนที่ผิวจากนั้นให้น้ำปราศจากไอออนไหลผ่านเป็นเวลา 1 นาที
3. แช่ในสารละลายไฮโดรฟลูออริกเข้มข้น 15% เป็นเวลา 20 วินาที เพื่อสกัดฟิล์มโบโรซิลิเกตที่ถูกออกซิไดซ์จากนั้นให้น้ำปราศจากไอออนไหลผ่านเป็นเวลา 1 นาที และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน



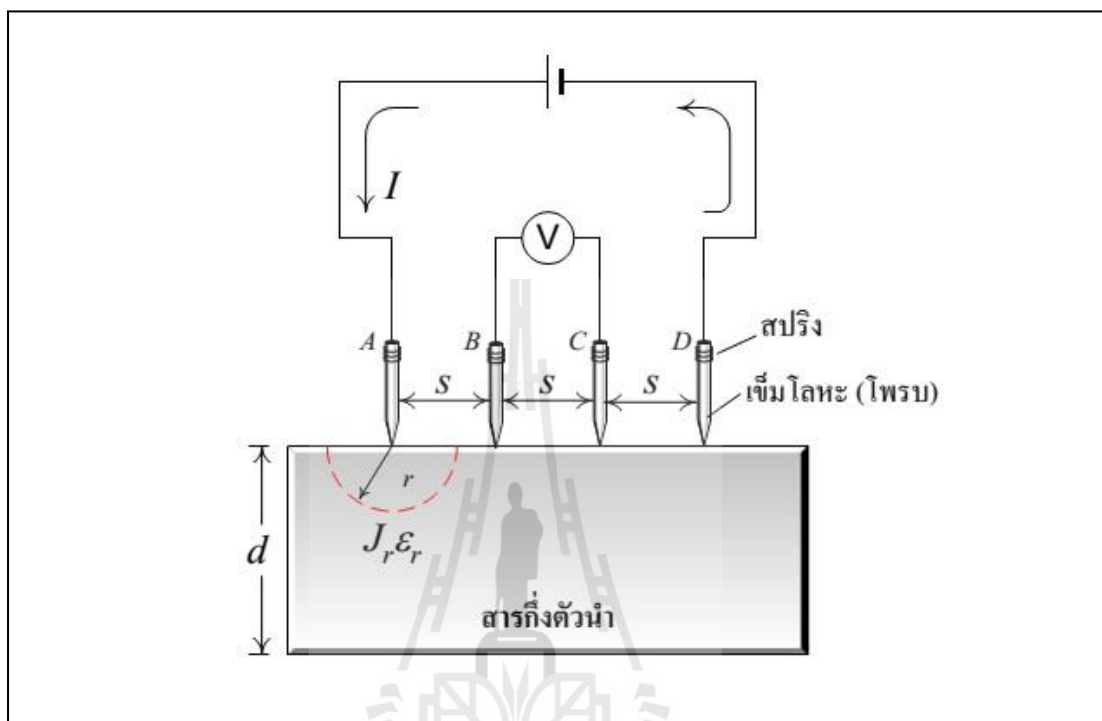
รูปที่ 5.7 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสกัดชั้นฟิล์มฟอสฟอซิลิกเกตหลังกระบวนการ SOD

5.4 หลักการพื้นฐานการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าแบบแผ่น

การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าแบบแผ่น (sheet resistivity, ρ_s) ของวัสดุสารกึ่งตัวนำ จากวิธีหัวโพรบ 4 เข็ม (4-point probe) ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่จำเป็นต้องสร้างขั้วไฟฟ้า แต่อาศัยรอยสัมผัสระหว่างเข็มโลหะกดลงผิววัสดุสารกึ่งตัวนำหรือฟิล์มตัวอย่างต่อเข้ากับเครื่องมือวัดแรงดันไฟฟ้าและเครื่องจ่ายกระแสไฟฟ้าตรง แสดงดังรูปที่ 5.8

อุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดและทดลอง ประกอบด้วยเข็มโลหะจำนวน 4 เข็ม มีปลายแหลมและอาจมีสปริงช่วยให้ปลายของเข็มถูกกดและสามารถสัมผัสกับระนาบผิวหน้าด้านที่ขัดมันของชิ้นสารกึ่งตัวนำได้เป็นอย่างดีเข็มทั้ง 4 คือ A, B, C และ D อยู่ห่างกันเป็นระยะ s เท่า ๆ กัน ซึ่งในทางปฏิบัติทั่วไป จะมีค่าราว 0.5 ถึง 1 มม. ดังแสดงในรูปที่ 5.8 และอยู่ในแนวระนาบเดียวกันในการวัดจะเริ่มจากการปล่อยกระแสไฟฟ้าลงที่เข็มด้านนอกสุด คือเข็ม A และ D ทำให้มีกระแสไหลจากขั้ว A

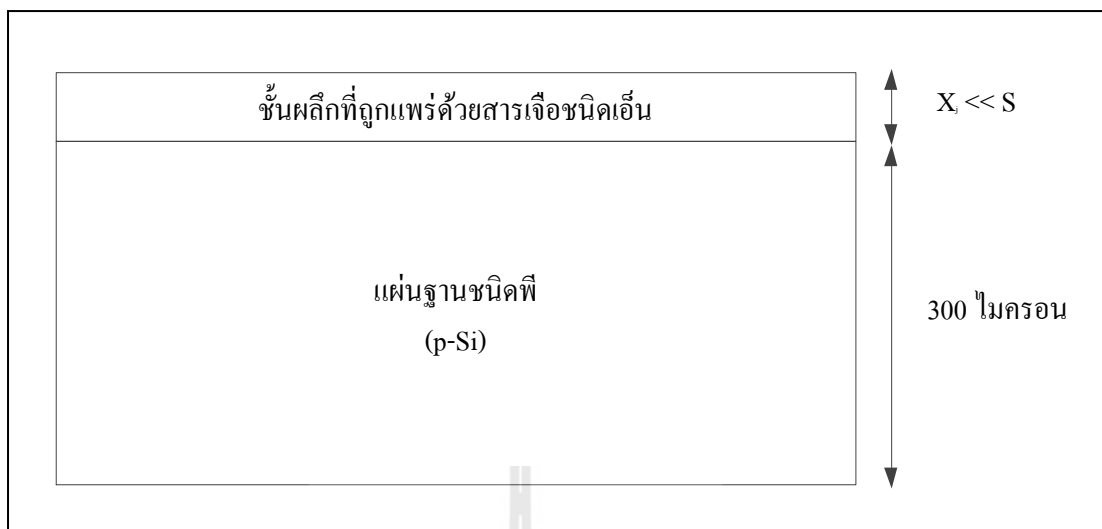
ผ่านเนื้อสารกึ่งตัวนำไปยังเข็ม D จึงเกิดมีแรงดันตกคร่อมเนื้อสารและถูกวัดออกมาที่ขั้ว B และ C นำค่ากระแสที่ I และแรงดัน V ที่วัดได้มาคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าแบบแผ่นได้



รูปที่ 5.8 การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีโพรบ 4 เข็ม (4-point probe)

สำหรับการวัดแผ่นสารกึ่งตัวนำที่มีความบางมาก ๆ เช่นการวัดชั้นบางๆของสารกึ่งตัวนำที่ถูกแพร์ด้วยอะตอมสารเจือปนแผ่นฐาน ดังในรูปที่ 5.9 ในกรณีนี้ ความหนาของชั้นสาร (x_j) มีค่าน้อยกว่าระยะห่างระหว่างเข็ม หรือ $x_j \ll s$ ดังนั้น จะสามารถวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าแบบแผ่น (ρ_s) ได้จากสมการที่ (5-2) (Schroder, 1990)

$$\rho_s = 4.532 \frac{V}{I} \quad \Omega / sqr \quad (5-2)$$



รูปที่ 5.9 ภาพตัดขวางของโครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น (p-n junction) ของเซลล์แสงอาทิตย์



5.5 ผลการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าแบบแผ่นของชั้น n-type Si

เนื่องจากค่าที่ใช้อ้างอิง (Yao, 2005) ในการสร้างรอยต่อพีเอ็นของเซลล์แสงอาทิตย์ คือมีค่าความต้านทานไฟฟ้าประมาณ $100 \Omega/\text{sqr}$. ดังนั้นจึงต้องวัดความต้านทานของชั้น n-Si ที่สร้างขึ้นจากกระบวนการ SOD ด้วยวิธีโพรบ 4 เข็ม (For point probe)

ตารางที่ 5.3 ความต้านทานไฟฟ้าต่อพื้นที่ ของชั้น n-Si ที่สร้างที่อุณหภูมิการแพร่ต่าง ๆ

อัตราส่วนของสารละลาย เตตระเอทิลออลโทซิลิเกต : กรดฟอสฟอริก	ค่าความต้านทานไฟฟ้าแบบแผ่น (Ω/sqr)		
	อุณหภูมิในการแพร่ (องศาเซลเซียส)		
	800	900	1000
4:1	465.75	288.00	128.50
6:1	-	345.27	-

5.6 การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อเฮเทอโรในโครงสร้าง Ag-Al grid/

ZnO:Bi/n-type Si:p-type mono-Si/Al

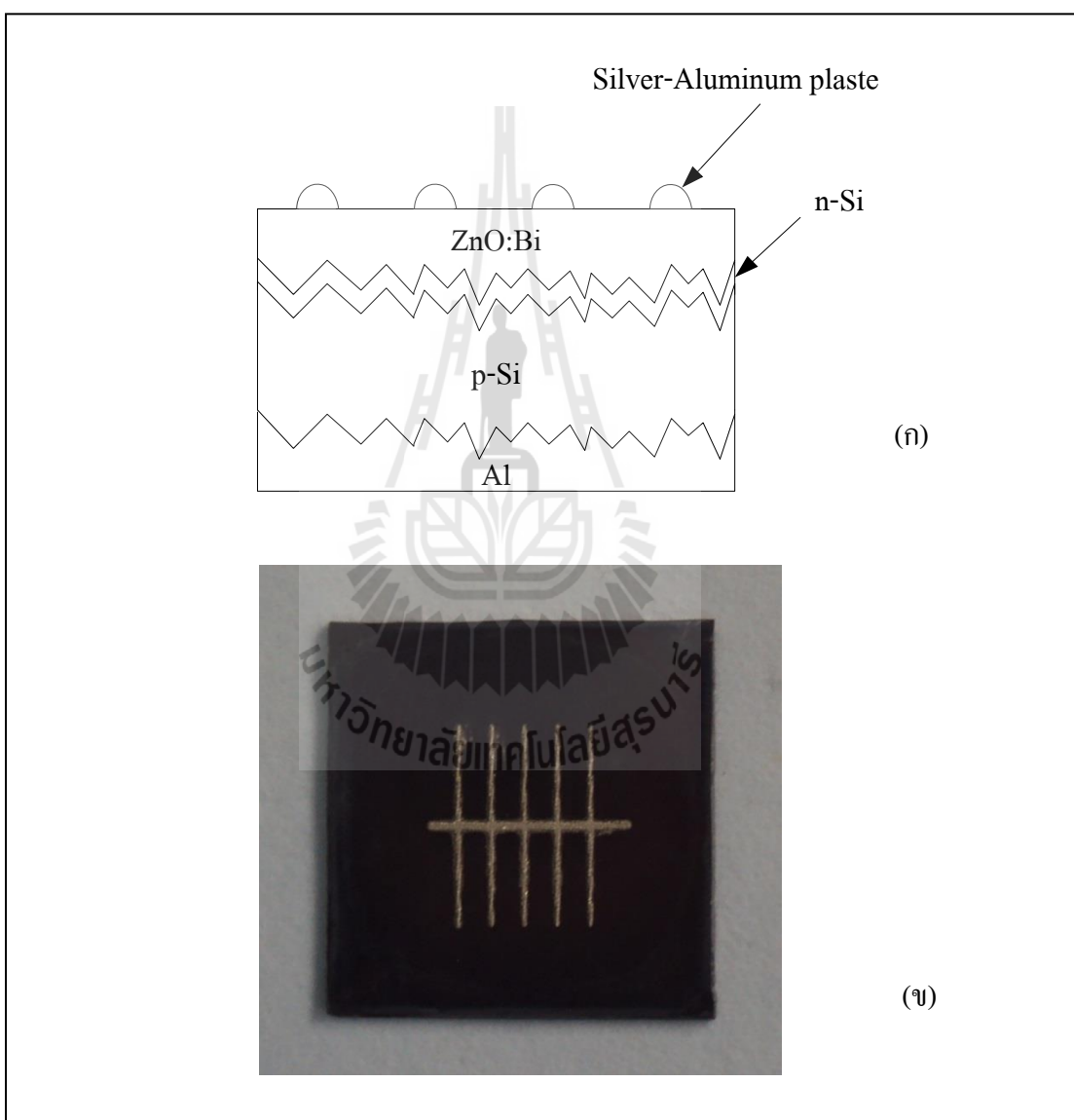
5.6.1 วิธีการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ตัวอย่างแบบรอยต่อเฮเทอโรในโครงสร้าง

Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si:p-type mono-Si/Al

- ผลิตชั้น n-Si ด้วยวิธี SOD ตามกระบวนการดังหัวข้อ 5.3 ในอัตราส่วนของเตตระเอทิลออลโทซิลิเกต ต่อ กรดฟอสฟอริก ($\text{TEOS} : \text{H}_3\text{PO}_4$) เท่ากับ 6:1 แล้วทำการแพร่สารเจือฟอสฟอรัสเข้าสู่ผลึกซิลิคอนด้วยความร้อน (Thermal Diffusion) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที
- เคลือบสารละลายซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ (at.%) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล จำนวน 5 ชั้น และแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- ทำการสร้างขั้วไฟฟ้าโลหะอะลูมิเนียมด้านหลังของเซลล์ด้วยเทคนิคการสกรีนลวดลาย (screen printing) ด้วย Al-paste แล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที และเผาผนึก (firing) ขั้วไฟฟ้าด้านหลังที่อุณหภูมิ 578 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที
- ทำการสร้างขั้วไฟฟ้าโลหะผสมระหว่างเงินและอะลูมิเนียม ด้วยวิธีการสกรีนลวดลาย ด้วย Ag-Al paste ด้านบนของเซลล์ แล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศา

เซลล์เซียงส เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นทำการเผาผนึกขั้วไฟฟ้าด้านหน้าทีอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที

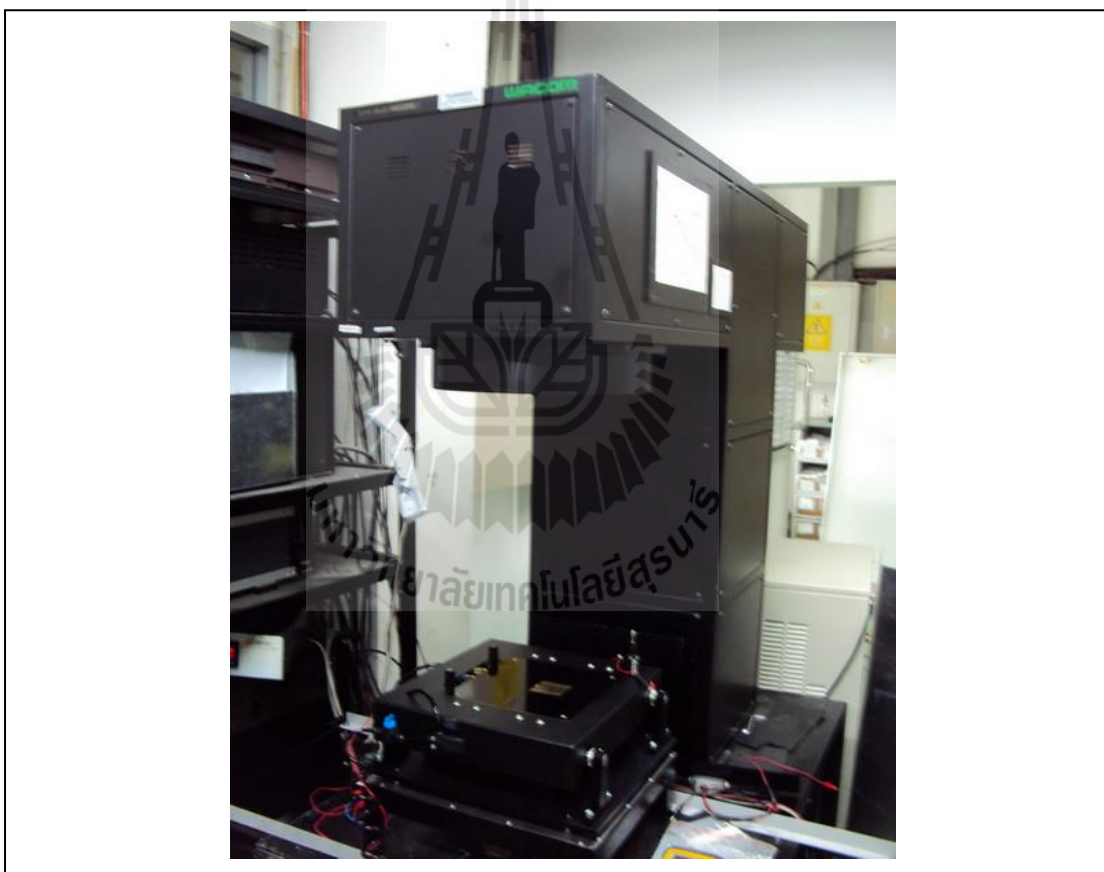
5. ทำการวัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงเป็นไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ ด้วยเครื่องจำลองพลังงานแสงอาทิตย์ (Solar Simulator) ซึ่งจำลองแสงสเปกตรัม AM 1.5



รูปที่ 5.10 ลักษณะเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างขึ้นในงานวิจัย ก) ภาพตัดขวางของโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ตัวอย่างที่ทำการวัดประสิทธิภาพ ข) เซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบที่สร้างขึ้นเพื่อวัดประสิทธิภาพ

5.6.2 ผลการวัดค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อเฮเทอโรในโครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si:p-type mono-Si/Al

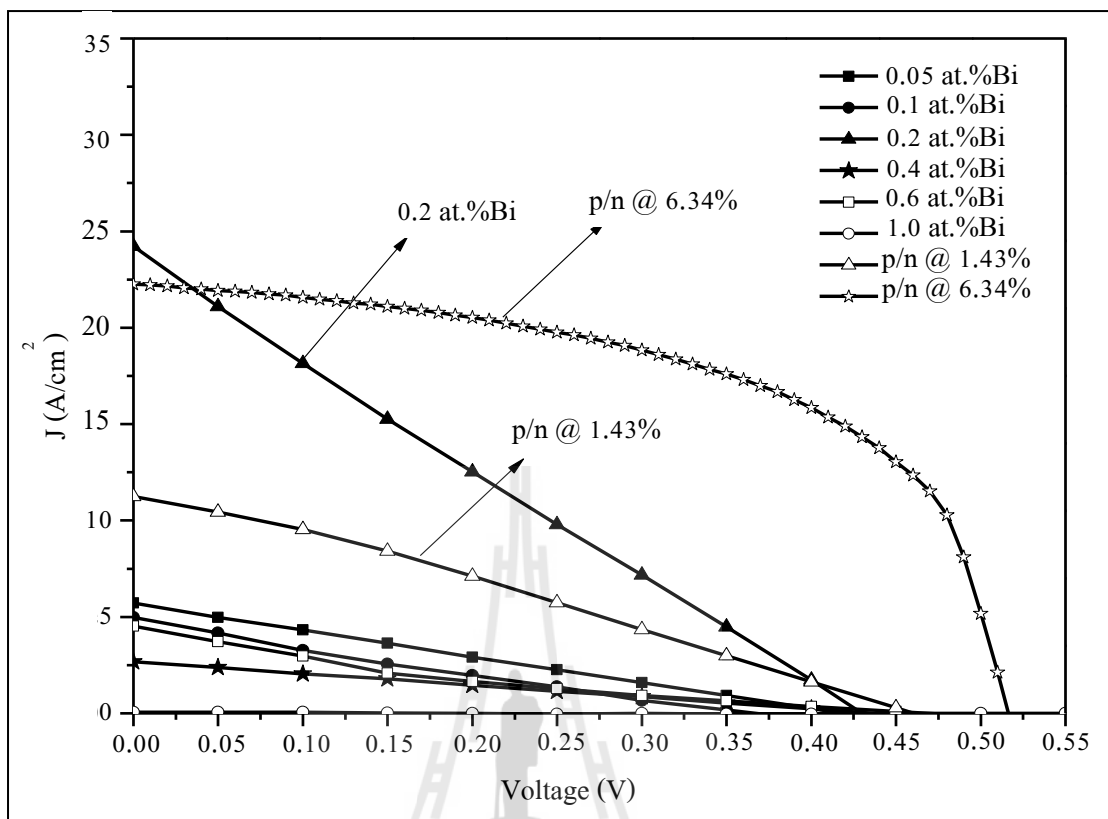
ในวิทยานิพนธ์นี้ได้วิเคราะห์ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบด้วยเครื่อง WACOM Electric Super Solar Simulator ดังรูป 5.11 ที่จำลองแสงสเปกตรัม AM 1.5 มีความเข้มแสงมาตรฐาน เท่ากับ $1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ของสถาบันพัฒนาเทคโนโลยีพลังงานแสงอาทิตย์ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้



รูปที่ 5.11 เครื่องวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ (WACOM Electric Super Solar Simulator)

จากการวิเคราะห์ผลการทดลองดังบทที่ 4 ได้ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เหมาะสมที่สุดของการวิจัย จึงได้เลือกฟิล์มบางดังกล่าว (ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ เคลือบผิวจำนวน 5 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส) มาสร้างเป็นเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อเฮเทอโรในโครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si:p-type mono-Si/Al ต้นแบบเพื่อวัดประสิทธิภาพและความน่าจะเป็นในการประยุกต์ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ พร้อมเปรียบเทียบกับฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์เงื่อนไขอื่น ๆ และวิทยานิพนธ์นี้จึงเป็นการศึกษาหาแนวทางสร้างเซลล์อาทิตย์ชนิดเฮเทอโรด้วยฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ซึ่งเป็นเซลล์ต้นแบบเพื่อนำไปพัฒนาเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีคุณภาพสูงยิ่งขึ้นต่อไป

รูปที่ 5.12 แสดงความสัมพันธ์ของแรงดันไฟฟ้า (V) และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (J) ของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบที่มีฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์เงื่อนไขต่าง ๆ จากการวิเคราะห์พบว่า เงื่อนไขของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ให้สมบัติที่เหมาะสมที่สุดของการวิจัยให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้มากที่สุด คือ 2.51 เปอร์เซ็นต์ (%) และเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ที่ไม่มีฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ (1.43 เปอร์เซ็นต์) ที่เตรียมชั้น n-Si ด้วยวิธี SOD โดยควบคุมอัตราส่วนของ เตตระเอทิลออลโทซิลิเกต ต่อ กรดฟอสฟอริก (TEOS : H_3PO_4) เท่ากับ 6:1 ดังตารางที่ 5.3 พบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เหมาะสมจากการวิจัยสามารถเพิ่มประสิทธิภาพให้กับเซลล์ได้ แต่เนื่องจากงานวิจัยได้ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีความนำทางไฟฟ้าที่ยังไม่ดีพอ ดังนั้นควรมีการปรับปรุงฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ให้มีการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นในอนาคต ซึ่งจะส่งผลให้เซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบมีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าหลังจากแผ่นฐานรอยต่อพีเอ็น (p-n junction) ผ่านการปรับปรุงเงื่อนไขการสร้าง จึงทำให้แผ่นฐานดังกล่าวให้ประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นเป็น 6.34 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 5.12 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้า (V) และความหนาแน่นไฟฟ้า (J) ของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ โครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si:p-type mono-Si/Al

โดย p/n @ 1.43% และ p/n @ 6.34% คือประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงเป็นไฟฟ้าของโครงสร้างพีเอ็นที่เตรียมขึ้น n-Si ด้วยกระบวนการ SOD โดยควบคุมอัตราส่วนของเตตระเอทิลอซิโกลิเกต ต่อ กรดฟอสฟอริก (TEOS : H_3PO_4) เท่ากับ 6:1 และ 4:1 ตามลำดับ

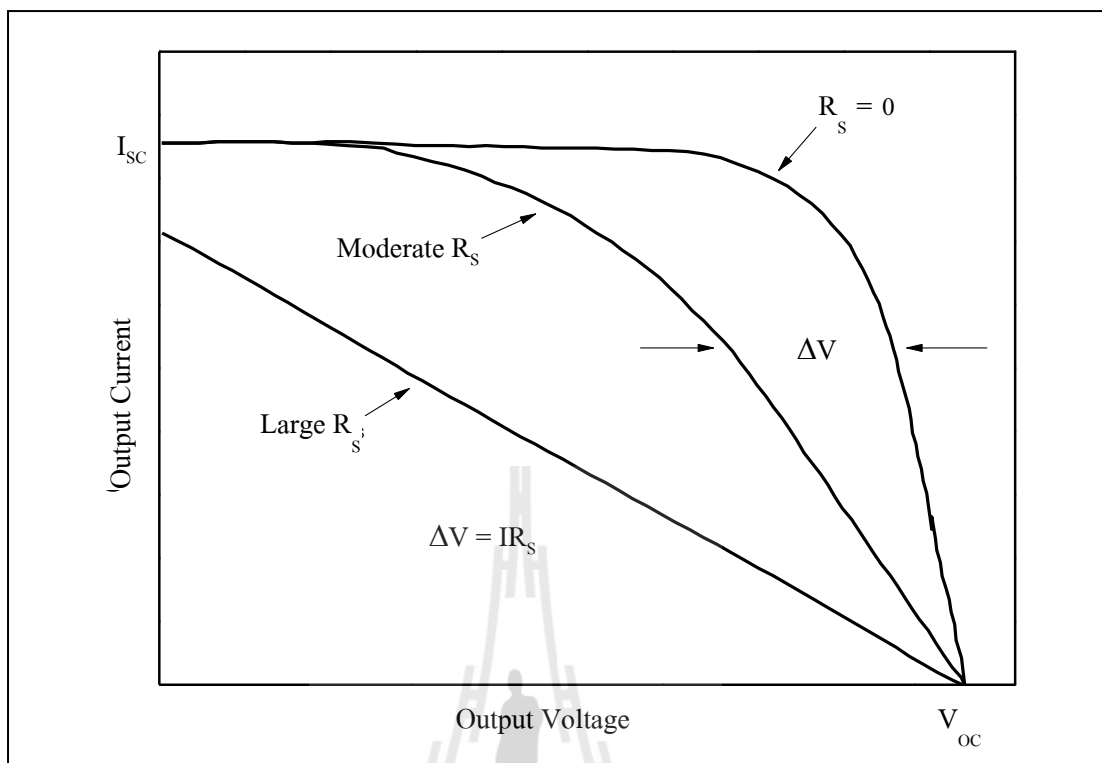
ตารางที่ 5.4 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบสีอินไซด์ต่าง ๆ

โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์	ประสิทธิภาพ (%)
Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si:p-type mono-Si/Al เงื่อนโซฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณต่าง ๆ (at.% Bi)	
0.05 (6:1)	0.58
0.10 (6:1)	0.39
0.20 (6:1)	2.51
0.40 (6:1)	0.29
0.60 (6:1)	0.33
1.00 (6:1)	0.00
Ag-Al grid/n-type Si:p-type mono-Si/Al (6:1)	1.43
Ag-Al grid/n-type Si:p-type mono-Si/Al (4:1)	6.34

ผลที่แสดงในรูปที่ 5.12 จะพบว่า V_{oc} ของเซลล์มีค่าประมาณ 0.43 โวลต์ ซึ่งบ่งชี้ถึงคุณภาพรอยต่อพี-เอ็น (p-n junction) ที่ดีในระดับหนึ่ง ในอุตสาหกรรมมีค่าประมาณ 500 ถึง 680 มิลลิโวลต์ (mV) อย่างไรก็ตาม จากผลการลดลงของค่า I_{sc} ของเซลล์ที่ประกอบด้วยชั้นฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทนั้น เป็นการแสดงถึงการให้ค่าประสิทธิภาพที่ต่ำ อันเนื่องมาจากเซลล์มีค่าความต้านทานไฟฟ้าอนุกรม (Series Resistance, R_s) ที่สูงเกินไป รูปที่ 5.13 (Green, 1982) แสดงความต้านทานอนุกรมที่มีมากเกินไป โดยมีสาเหตุหลักดังนี้

1. เกิดจากความต้านทานของขั้วไฟฟ้าโลหะ (metallic contact) ซึ่งวัสดุผสมเงินและอะลูมิเนียมที่ใช้อาจเสื่อมสภาพ ซึ่งให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่สูงประมาณ 3 โอห์ม และเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตในอุตสาหกรรมซึ่งมีค่าประมาณ 0.005 โอห์ม หรือน้อยกว่า ดังนั้นจึงอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้มีค่าความต้านทานอนุกรมสูง จึงได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้า (V) และความหนาแน่นไฟฟ้า (J) ที่มีลักษณะไม่เป็นสี่เหลี่ยม

2. ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่นำมาสร้างเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบมีความต้านทานไฟฟ้าแบบแผ่น (ρ_s) ในช่วง 2.44×10^4 ถึง $8.16 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$. ซึ่งชั้นวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) ในเชิงพาณิชย์ต้องการประมาณ 50 ถึง $100 \Omega/\text{sq}$. จากความต้านทานไฟฟ้าแบบแผ่นที่สูงแล้วส่งผลให้เกิดความต้านทานไฟฟ้าอนุกรมของเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าสูงด้วย จึงให้แรงดันไฟฟ้าต่ำลง



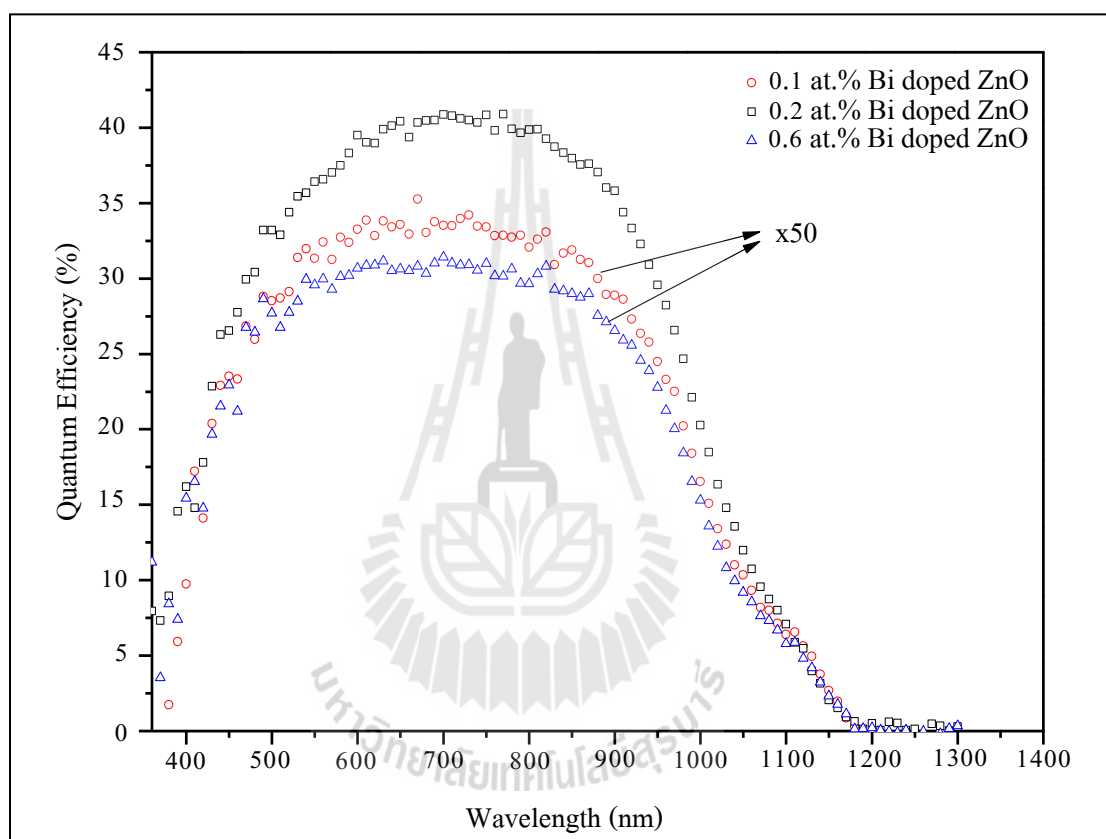
รูปที่ 5.13 ผลกระทบของตัวแปรค่าความต้านทานไฟฟ้าอนุกรม (R_s) ที่มีต่อเส้นกราฟกระแสและแรงดันไฟฟ้า (I-V curve) ของเซลล์แสงอาทิตย์

3. ชั้น n-Si ที่ผลิตจากวิธี SOD ที่ใช้อัตราส่วน เตตระเอทิลออลโทซิลิเกต ต่อ กรดฟอสฟอริก (TEOS : H_3PO_4) เท่ากับ 6:1 ยังให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่สูงหรือไม่เหมาะสมสำหรับเป็นชั้นเอ็น (n-type) ของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ให้ประสิทธิภาพดี ซึ่งได้ทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนดังกล่าวเป็น 4:1 พบว่ามีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์ที่สูงขึ้น เท่ากับ 6.34 เปอร์เซ็นต์

5.6.3 ผลการวัดค่าประสิทธิภาพควอนตัมของเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อเฮเทอโรในโครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si:p-type mono-Si/Al

ประสิทธิภาพควอนตัม (Quantum Efficiency, Q.E.) คืออัตราส่วนระหว่างจำนวนพาหะที่ถูกรวบรวมโดยเซลล์แสงอาทิตย์ ต่อจำนวน โฟตอนที่ให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ หรือความยาวคลื่นแสง ดังนั้นจากรูปที่ 5.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและประสิทธิภาพควอนตัมของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ โครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si:p-type mono-Si/Al ที่เงื่อนไขของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ต่าง ๆ พบว่าฟิล์มทุกเงื่อนไขตอบสนองต่อความยาวคลื่นต่าง ๆ ตั้งแต่แสงเหนือม่วง (ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 นาโนเมตร) ถึงแสงใต้แดง (ความยาวคลื่นมากกว่า 800 นาโนเมตร)

ยังพบว่าเซลล์ต้นแบบที่เคลือบด้วยฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอมเปอร์เซ็นต์ (ฟิล์มที่เหมาะสมที่สุดของงานวิจัย) ให้ประสิทธิภาพควอนตัมที่มากขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน ซึ่งหมายความว่าเมื่อโฟตอนจากแสงตกกระทบ ทำให้เกิดพาหะและเซลล์สามารถรวบรวมพาหะได้มากกว่า จึงสอดคล้องกับผลการวัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงเป็นไฟฟ้า (ตารางที่ 5.3) ที่มากกว่าเงื่อนไขอื่น



รูปที่ 5.14 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและประสิทธิภาพควอนตัมของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ โครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si;p-type mono-Si/Al ที่เงื่อนไขของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ต่าง ๆ

5.7 สรุป

จากการศึกษาความเป็นไปได้ในการสร้างเซลล์อาทิตย์จากฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ แบบรอยต่อเฮเทอโรโรโน โครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si:p-type mono-Si/Al จากฟิล์มบางที่เหมาะสมที่สุดของการศึกษาวิจัยนี้ และเปรียบเทียบกับฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์เงื่อนไขอื่น พบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีความเหมาะสม ให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงเป็นไฟฟ้า มากกว่าฟิล์มบางเงื่อนไขอื่น และยังให้การตอบสนองต่อแสงสีที่มีพลังงานต่างกันได้ กล่าวคือฟิล์มดังกล่าวตอบสนองตั้งแต่แสงเหนือม่วงถึงแสงใต้แดง ซึ่งจะทำให้เซลล์แสงอาทิตย์สามารถเก็บเกี่ยวพลังงานได้ในช่วงกว้าง ดังนั้นจากศึกษาครั้งนี้ จึงกล่าวได้ว่าประสบความสำเร็จในการการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ



บทที่ 6

บทสรุป

6.1 บทนำ

การศึกษาการเตรียมฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ด้วยการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยง (spin coating) จากสารละลายที่สังเคราะห์ด้วยวิธี โซล-เจล เพื่อสร้างเป็นชั้นหน้าต่างรับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ ซึ่งมีต้นทุนที่ถูกลงและสามารถผลิตได้ครั้งละจำนวนมาก และเหมาะในการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม ในบทที่ 6 จะได้กล่าวถึงบทสรุปและข้อเสนอแนะจากการวิจัยการสร้างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท และการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบแบบรอยต่อเฮเทอโรโครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si/p-type mono-Si/Al

6.2 สรุปผลการวิจัย

1. สารละลายโซล-เจล ของซิงค์ออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยความเข้มข้น 0.7 mol L^{-1} มีความคงทนเป็นสารละลายใสได้ภายใน 5 วัน โดยไม่ตกตะกอน
2. ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ออกไซด์ถูกเตรียมด้วยการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยง (spin coating) ด้วยความเร็วรอบที่เหมาะสม คือ 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 วินาที และตามด้วย 2500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 วินาที
3. ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือบิสมัท แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับ zincite (ZnO) JCPDS no. 036-1451 มีโครงสร้างแบบ hexagonal wurtzite และพบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 ถึง 1.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เกิดการเรียงตัวตามแนวแกนซีของผลึก โดยพีคที่ระนาบ (002) มีความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (Intensity) สูงขึ้น ขนาดผลึกเล็กกว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือ และเกิดความเครียดแบบดึงที่ผิวฟิล์มบาง และในทางตรงกันข้ามฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในปริมาณที่มากกว่า 1.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ไม่เกิดการจัดเรียงตามแนวแกนซีของผลึก และเกิดความเครียดแบบกดที่ผิวฟิล์มบาง
4. จุดโครงสร้างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์มีรูพรุนและรอยแตกจำนวนมาก สำหรับฟิล์มบางที่เคลือบจำนวน 1 ชั้น แต่เมื่อเพิ่มจำนวนชั้นมากขึ้นพบว่าฟิล์มบางมีรูพรุนและรอยแตกรายน้อยลง ปริมาณสารเจือบิสมัทไม่มีผลที่เป็นนัยสำคัญต่อจุด โครงสร้างและความหนาของฟิล์มบาง

แต่อุณหภูมิในการแอนนัลมีผลต่อจุดโครงสร้างและความหนาของฟิล์มอย่างชัดเจน กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิการแอนนัลสูงขึ้น ขนาดของผลึกใหญ่ขึ้นและความหนาลดลงเนื่องจากสารตัวทำละลายและสารอินทรีย์ละลายออกจากเนื้อฟิล์ม ยังพบว่าที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ฟิล์มบางเกิดรอยแยกขนาดใหญ่ ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่อะตอมบิสมัทแพร่ออกมาตามโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์

5. ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สร้างขึ้นมีความโปร่งแสง ซึ่งมีค่าการทะลุผ่านของแสง (Transmittance) มากกว่าร้อยละ 80 ในช่วงแสงที่สายตามนุษย์มองเห็นได้และตอบสนองต่อแสงสีน้ำเงิน ด้วย ปริมาณสารเจือปนบิสมัทมีผลน้อยมากต่อค่าช่องว่างพลังงาน (energy band gap) ของฟิล์มบาง แต่กลับพบว่าอุณหภูมิในการแอนนัลสูงขึ้น จะทำให้ค่าช่องว่างพลังงานของฟิล์มบางแคบลง

6. ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ให้ค่าการนำไฟฟ้าที่มากกว่าเงื่อนไขอื่น นอกจากนี้ยังพบว่าจำนวนชั้นของฟิล์มบางที่มากขึ้น หรือการเพิ่มความหนาของฟิล์มบางจะส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าดีขึ้น สำหรับงานวิจัยนี้ฟิล์มบางที่จำนวน 5 ชั้น ให้ผลที่ดีกว่าและเหมาะสมต่อการสร้างเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบของงานวิจัยนี้

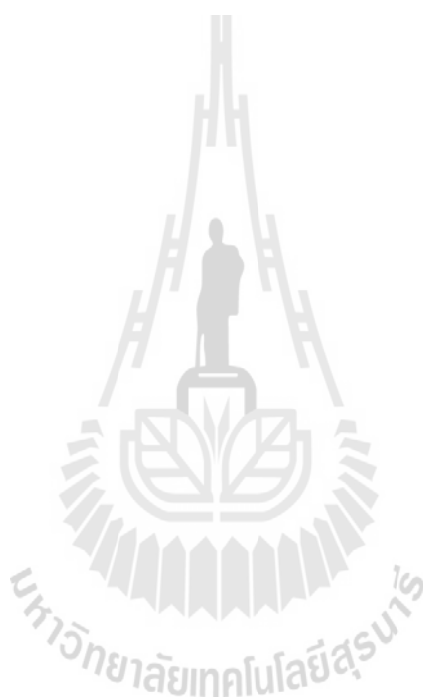
7. เนื่องจากฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ศึกษาไม่มีการนำไฟฟ้าที่ไม่ดีพอ จึงทำการสร้างชั้นสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ด้วยเทคนิค spin-on-doping (SOD) เพื่อแพร่ซึมสารเจือฟอสฟอรัสบนผิวของแผ่นฐานซิลิคอน เพื่อสร้างชั้นอื่นบาง ๆ ในการช่วยเพิ่มการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

8. ฟิล์มบางที่เหมาะสมที่สุดของการวิจัยคือฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ เคลือบผิวจำนวน 5 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่ 600 องศาเซลเซียส จึงนำฟิล์มบางเงื่อนไขดังกล่าวมาสร้างเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ แบบรอยต่อเฮเทโรโรน โครงสร้าง Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si:p-type mono-Si/Al ได้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงเป็นไฟฟ้า 2.51 เปอร์เซ็นต์ (%) ซึ่งมากกว่าแผ่นฐาน n/p Si ที่ไม่ได้เคลือบด้วยฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ ซึ่งมีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานเพียง 1.43 เปอร์เซ็นต์ (%)

6.3 ข้อเสนอแนะ

1. จากผลการวิจัย พบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ มีลักษณะผิวหน้ายังไม่เหมาะสม ซึ่งส่งผลให้สมบัติทางแสง และไฟฟ้าไม่ดีพอ ดังนั้นการปรับปรุงกระบวนการสร้างฟิล์มบางจึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง นอกจากนี้ในอนาคตอาจต้องเติมสารช่วยลดแรงตึงผิว (Surfactant) ในระหว่างสังเคราะห์สารละลายโซล-เจล ซิงค์ออกไซด์ เพื่อช่วยในการเกาะติดของฟิล์มบนแผ่นฐาน และให้ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีคุณภาพเพิ่มขึ้น

2. ศึกษาปัจจัยหรือเงื่อนไขอื่น ๆ ที่อาจมีผลต่อความเสถียรของสารละลายโซล-เจล เพื่อให้สามารถใช้งานได้จำนวนครั้งหรือระยะเวลานานขึ้น
3. เตาเผาอุณหภูมิสูง จำเป็นต้องไม่มีสารเจือชนิดอื่นเจือปน ซึ่งสารเจือปนอื่น ๆ จะส่งผลกระทบต่อจุดบกร่องของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ ทำให้สมบัติทางไฟฟ้าลดลง



เอกสารอ้างอิง

- กีรติกร, ด. ก. **Fundamental of solar cells**: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
ปัญญาแก้ว, ศ. (2526). **เทคโนโลยีเซลล์แสงอาทิตย์**: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- B.D. Cullity, S. R. S. (1978). **Elements of X-Ray Diffraction**: Addison-Wesley.
- Bao, D., Gu, H., & Kuang, A. (1998). **Sol-gel-derived c-axis oriented ZnO thin films**. *Thin Solid Films*, 312(1–2), 37-39.
- Ben Ayadi, Z., El Mir, L., Djessas, K., & Alaya, S. (2009). **Effect of the annealing temperature on transparency and conductivity of ZnO:Al thin films**. *Thin Solid Films*, 517(23), 6305-6309.
- Bernardo, G., Gonçalves, G., Barquinha, P., Ferreira, Q., Brotas, G., Pereira, L., . . . Fortunato, E. (2009). **Polymer light-emitting diodes with amorphous indium-zinc oxide anodes deposited at room temperature**. *Synthetic Metals*, 159(11), 1112-1115.
- 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.
- Castañeda, L., García-Valenzuela, A., Zironi, E. P., Cañetas-Ortega, J., Terrones, M., & Maldonado, A. (2006). **Formation of indium-doped zinc oxide thin films using chemical spray techniques: The importance of acetic acid content in the aerosol solution and the substrate temperature for enhancing electrical transport**. *Thin Solid Films*, 503(1–2), 212-218.
- Chen, X. L., Xu, B. H., Xue, J. M., Zhao, Y., Wei, C. C., Sun, J., . . . Geng, X. H. (2007). **Boron-doped zinc oxide thin films for large-area solar cells grown by metal organic chemical vapor deposition**. *Thin Solid Films*, 515(7–8), 3753-3759.
- Chennupati Jagadish, S. P. (2006). **Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures : processing, properties and applications**: Elsevier.
- Chouikh, F., Beggah, Y., & Aida, M. S. (2011). **Optical and electrical properties of Bi doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis**. *Journal of Materials Science-materials in Electronics*, 22(5), 499-505.

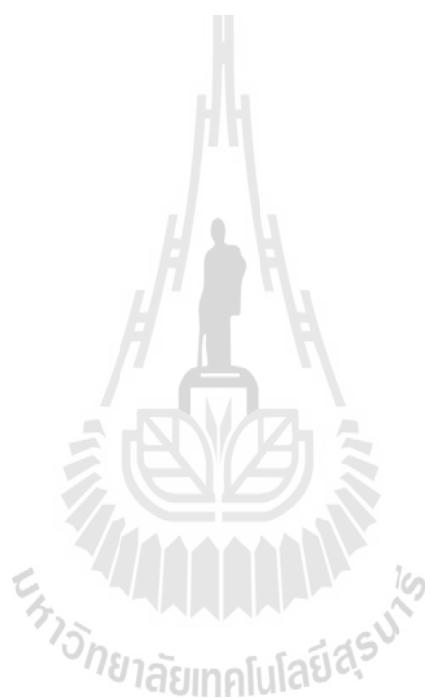
- Chua, B. S., Xu, S., Ren, Y. P., Cheng, Q. J., & Ostrikov, K. (2009). **High-rate, room temperature plasma-enhanced deposition of aluminum-doped zinc oxide nanofilms for solar cell applications.** *Journal of Alloys and Compounds*, 485(1–2), 379-384.
- Çopuroğlu, M., O'Brien, S., & Crean, G. M. (2009). **Sol-gel synthesis, comparative characterisation, and reliability analyses of undoped and Al-doped zinc oxide thin films.** *Thin Solid Films*, 517(23), 6323-6326.
- Ding, J. J., Ma, S. Y., Chen, H. X., Shi, X. F., Zhou, T. T., & Mao, L. M. (2009). **Influence of Al-doping on the structure and optical properties of ZnO films.** *Physica B: Condensed Matter*, 404(16), 2439-2443.
- Eason, R. (2007). **Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials.** New Jersey: WILEY-INTERSCIENCE.
- Fathollahi, V., & Amini, M. M. (2001). **Sol-gel preparation of highly oriented gallium-doped zinc oxide thin films.** *Materials Letters*, 50(4), 235-239.
- Fortunato, E., Raniero, L., Silva, L., Gonçalves, A., Pimentel, A., Barquinha, P., . . . Martins, R. (2008). **Highly stable transparent and conducting gallium-doped zinc oxide thin films for Photovoltaic applications.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(12), 1605-1610.
- Gabás, M., Barrett, N. T., Ramos-Barrado, J. R., Gota, S., Rojas, T. C., & López-Escalante, M. C. (2009). **Chemical and electronic interface structure of spray pyrolysis deposited undoped and Al-doped ZnO thin films on a commercial Cz-Si solar cell substrate.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(8), 1356-1365.
- Ghosh, R., Basak, D., & Fujihara, S. (2004). **Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films.** *Journal of Applied Physics*, 96(5), 2689-2692.
- Green, M. A. (1982). **Solar cells: Operating Principle technology and System Applications:** Prentice-Hall.
- Haga, K., Wijesena, P. S., & Watanabe, H. (2001). **Group III impurity doped ZnO films prepared by atmospheric pressure chemical-vapor deposition using zinc acetylacetonate and oxygen.** *Applied Surface Science*, 169–170(0), 504-507.

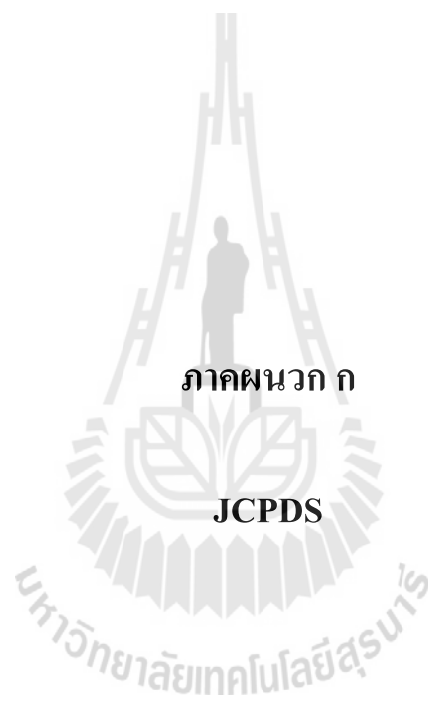
- Houng, B., Huang, C.-L., & Tsai, S.-Y. (2007). **Effect of the pH on the growth and properties of sol-gel derived boron-doped ZnO transparent conducting thin film.** *Journal of Crystal Growth*, 307(2), 328-333.
- Hu, J., & Gordon, R. G. (1992). **Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition.** *Journal of Applied Physics*, 71(2), 880-890.
- Huang, Y.-C., Li, Z.-Y., Chen, H.-h., Uen, W.-Y., Lan, S.-M., Liao, S.-M., . . . Chiang, C.-C. (2009). **Characterizations of gallium-doped ZnO films on glass substrate prepared by atmospheric pressure metal-organic chemical vapor deposition.** *Thin Solid Films*, 517(18), 5537-5542.
- Jiang, M., Liu, X., & Wang, H. (2009). **Conductive and transparent Bi-doped ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering.** *Surface and Coatings Technology*, 203(24), 3750-3753.
- Kern, W. (1993). **Handbook of Semiconductor Cleaning Technology.** Park Ridge, NJ: Noyrs Publishing.
- Kittisak Amonsurintawong, T. F. (2010). **Effect of Reflectance on Pyramidal Surface of Silicon Solar Cell.** การประชุมเชิงวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 6.
- Lennon, C., Tapia, R. B., Kodama, R., Chang, Y., Sivananthan, S., & Deshpande, M. (2009). **Effects of Annealing in a Partially Reducing Atmosphere on Sputtered Al-Doped ZnO Thin Films.** *Journal of Electronic Materials*, 38(8), 1568-1573.
- Liu, Y., Li, Q., & Shao, H. (2009). **Properties of ZnO:Al films deposited on polycarbonate substrate.** *Vacuum*, 83(12), 1435-1437.
- Liu, Y., & Lian, J. (2007). **Optical and electrical properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition.** *Applied Surface Science*, 253(7), 3727-3730.
- Lokhande, B. J., Patil, P. S., & Uplane, M. D. (2001). **Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis technique.** *Physica B: Condensed Matter*, 302-303(0), 59-63.
- Lucio-López, M. A., Luna-Arias, M. A., Maldonado, A., de la L. Olvera, M., & Acosta, D. R. (2006). **Preparation of conducting and transparent indium-doped ZnO thin films by chemical spray.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(6), 733-741.

- Maldonado, A., Luz Olvera, M. d. I., Guerra, S. T., & Asomoza, R. (2004). **Indium-doped zinc oxide thin films deposited by chemical spray starting from zinc acetylacetonate: effect of the alcohol and substrate temperature.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 82(1–2), 75-84.
- Ng, Z.-N., Chan, K.-Y., & Tohsophon, T. (2012). **Effects of annealing temperature on ZnO and AZO films prepared by sol–gel technique.** *Applied Surface Science*, 258(24), 9604-9609.
- O'Brien, S., Çopuroglu, M., Tassie, P., Nolan, M. G., Hamilton, J. A., Povey, I., . . . Pemble, M. E. (2011). **The effect of dopants on the morphology, microstructure and electrical properties of transparent zinc oxide films prepared by the sol-gel method.** *Thin Solid Films*, 520(4), 1174-1177.
- Ohyama, M., Kozuka, H., & Yoko, T. (1998). **Sol-Gel Preparation of Transparent and Conductive Aluminum-Doped Zinc Oxide Films with Highly Preferential Crystal Orientation.** *Journal of the American Ceramic Society*, 81(6), 1622-1632.
- Oliveira, C., Rebouta, L., de Lacerda-Arôso, T., Lanceros-Mendez, S., Viseu, T., Tavares, C. J., . . . Alves, E. (2009). **Structural and electrical properties of Al doped ZnO thin films deposited at room temperature on poly(vinilidene fluoride) substrates.** *Thin Solid Films*, 517(23), 6290-6293.
- Owen, J., Son, M. S., Yoo, K. H., Ahn, B. D., & Lee, S. Y. (2007). **Organic photovoltaic devices with Ga-doped ZnO electrode.** *Applied Physics Letters*, 90(3), 033512-033513.
- Pankove, J. I. (1976). **Optical Processes in Semiconductors.** New York: Dover Publications.
- Paul, G. K., & Sen, S. K. (2002). **Sol–gel preparation, characterization and studies on electrical and thermoelectrical properties of gallium doped zinc oxide films.** *Materials Letters*, 57(3), 742-746.
- Pawar, B. N., Cai, G., Ham, D., Mane, R. S., Ganesh, T., Ghule, A., . . . Han, S.-H. (2009). **Preparation of transparent and conducting boron-doped ZnO electrode for its application in dye-sensitized solar cells.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4), 524-527.
- Periasamy, C., Prakash, R., & Chakrabarti, P. (2010). **Effect of post annealing on structural and optical properties of ZnO thin films deposited by vacuum coating technique.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 21(3), 309-315.
- Raoufi, D., & Raoufi, T. (2009). **The effect of heat treatment on the physical properties of sol–gel derived ZnO thin films.** *Applied Surface Science*, 255(11), 5812-5817.

- Rim, Y. S., Kim, S. M., Choi, H. W., Park, S. J., & Kim, K. H. (2008). **Preparation of Al-doped ZnO thin film deposited at room temperature.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313–314(0), 461-464.
- Sahoo, T., Kim, M., Lee, M.-H., Jang, L.-W., Jeon, J.-W., Kwak, J. S., . . . Lee, I.-H. (2010). **Nanocrystalline ZnO thin films by spin coating-pyrolysis method.** *Journal of Alloys and Compounds*, 491(1–2), 308-313.
- Sengupta, J., Sahoo, R. K., Bardhan, K. K., & Mukherjee, C. D. (2011). **Influence of annealing temperature on the structural, topographical and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films.** *Materials Letters*, 65(17–18), 2572-2574.
- Sharma, R., Sehrawat, K., & Mehra, R. M. (2010). **Epitaxial growth of highly transparent and conducting Sc-doped ZnO films on c-plane sapphire by sol–gel process without buffer.** *Current Applied Physics*, 10(1), 164-170.
- Smirnov, M., Baban, C., & Rusu, G. I. (2010). **Structural and optical characteristics of spin-coated ZnO thin films.** *Applied Surface Science*, 256(8), 2405-2408.
- Sundaram, K. B., & Khan, A. (1997). **Characterization and optimization of zinc oxide films by r.f. magnetron sputtering.** *Thin Solid Films*, 295(1–2), 87-91.
- 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.
- Tseng, J.-Y., Chen, Y.-T., Yang, M.-Y., Wang, C.-Y., Li, P.-C., Yu, W.-C., . . . Wang, S.-F. (2009). **Deposition of low-resistivity gallium-doped zinc oxide films by low-temperature radio-frequency magnetron sputtering.** *Thin Solid Films*, 517(23), 6310-6314.
- Vossen, W. K. a. J. (1978). **Thin film process.** New York: Academic Press.
- Wang, H., & Chiang, Y.-M. (1998). **Thermodynamic Stability of Intergranular Amorphous Films in Bismuth-Doped Zinc Oxide.** *Journal of the American Ceramic Society*, 81(1), 89-96.
- Xu, C., Chun, J., Kim, D. E., Kim, J.-J., Chon, B., & Joo, T. (2007). **Electrical properties and near band edge emission of Bi-doped ZnO nanowires.** *Applied Physics Letters*, 90(8), 083113-083113.
- Yao, G. (2005). **High Efficiency Metal Stencil Printed Silicon Solar Cells.** doctor of Philosophy, University of New South Wales.

Zhang, Y., Lin, B., Fu, Z., Liu, C., & Han, W. (2006). **Strong ultraviolet emission and rectifying behavior of nanocrystalline ZnO films.** *Optical Materials*, 28(10), 1192-1196.





Pattern: PDF 36-1451 Radiation: 1.54060 Quality: Star (*)

Formula		Zn O		d	2 θ	l	h	k	l
Name		Zinc Oxide		2.81430	31.770	57	1	0	0
Name (mineral)		Zincite, syn		2.60332	34.422	44	0	0	2
Name (common)		chinese white, zinc white		2.47592	36.253	100	1	0	1
				1.91114	47.539	23	1	0	2
				1.62472	56.603	32	1	1	0
				1.47712	62.864	29	1	0	3
				1.40715	66.380	4	2	0	0
				1.37818	67.963	23	1	1	2
				1.35825	69.100	11	2	0	1
Lattice:		Hexagonal		1.30174	72.562	2	0	0	4
S.G.:		P63mc (186)		1.23801	76.955	4	2	0	2
		Mol. weight = 81.38		1.18162	81.370	1	1	0	4
		Volume [CD] = 47.62		1.09312	89.607	7	2	0	3
		Dx =		1.06384	92.784	3	2	1	0
		Dm =		1.04226	95.304	6	2	1	1
		l/lcor = -1.000		1.01595	98.613	4	1	1	4
a = 3.24982	alpha =			0.98464	102.946	2	2	1	2
b =	beta =			0.97663	104.134	5	1	0	5
c = 5.20661	gamma =			0.95561	107.430	1	2	0	4
a/b = 1.00000	Z = 2			0.93812	110.392	3	3	0	0
c/b = 1.60212				0.90694	116.279	8	2	1	3
				0.88256	121.572	4	3	0	2
				0.86768	125.188	1	0	0	6
				0.83703	133.932	3	2	0	5
				0.82928	136.520	1	1	0	6
				0.82370	138.513	2	2	1	4
				0.81247	142.918	3	2	2	0
Sample Source Or Locality: The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA									
Powder Data (additional reference): References to other early patterns may be found in reference (5)									
Optical Data: B=2.013, Q=2.029, Sign=+									
Color: Colorless									
General Comments: The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2)									
Polymorphism/Phase Transition: A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4)									
Temperature Of Data Collection: The approximate temperature of data collection was 26 C									
Additional Pattern: To replace 00-005-0664 (5)									
Additional Pattern: See ICSD 31052 (PDF 01-075-1526)									
Primary Reference									
Publication: Powder Diffraction									
Detail: volume 1, page 76 (1986)									
Authors: McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettlinger, L., Hubbard, C.									
Radiation:	CuK α 1	Filter:	M						
Wavelength:	1.54060	d-spacing:							
SS/FOM:	129.6 (0.0072,29)								

Pattern: PDF 77-0374 Radiation: 1.54060 Quality: Calculated

Formula Bi ₂ O ₃ Name Bismuth Oxide Name (mineral) Name (common)		<table border="1"> <thead> <tr> <th>d</th> <th>2θ</th> <th>I</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>3.26087</td><td>27.328</td><td>999</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>2.82400</td><td>31.658</td><td>386</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.99687</td><td>45.381</td><td>223</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.70294</td><td>53.787</td><td>170</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>1.63044</td><td>56.387</td><td>39</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>1.41200</td><td>66.123</td><td>12</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.29574</td><td>72.952</td><td>24</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>1.26293</td><td>75.169</td><td>19</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.15289</td><td>83.848</td><td>10</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td></tr> </tbody> </table>	d	2 θ	I	h	k	l	3.26087	27.328	999	1	1	1	2.82400	31.658	386	2	0	0	1.99687	45.381	223	2	2	0	1.70294	53.787	170	3	1	1	1.63044	56.387	39	2	2	2	1.41200	66.123	12	4	0	0	1.29574	72.952	24	3	3	1	1.26293	75.169	19	4	2	0	1.15289	83.848	10	4	2	2
d	2 θ	I	h	k	l																																																									
3.26087	27.328	999	1	1	1																																																									
2.82400	31.658	386	2	0	0																																																									
1.99687	45.381	223	2	2	0																																																									
1.70294	53.787	170	3	1	1																																																									
1.63044	56.387	39	2	2	2																																																									
1.41200	66.123	12	4	0	0																																																									
1.29574	72.952	24	3	3	1																																																									
1.26293	75.169	19	4	2	0																																																									
1.15289	83.848	10	4	2	2																																																									
Lattice: Cubic S.G.: Fm-3m (225)	Mol. weight = 465.96 Volume [CD] = 180.17 Dx = Dm = I/Icor = 16.180																																																													
a = 5.64800 b = c = a/b = 1.00000 c/b = 1.00000	alpha = beta = gamma = Z = 2																																																													
ICSD Collection Code: 038436 Temperature Factor: ITF Article Title: The structural properties of the oxygen conducting delta phase of Bi ₂ O ₃ Wyckoff Sequence: f c a (FM3-M) ANX: A2X3																																																														
Structure Publication: J. Phys. C: Solid State Phys. Detail: volume 16, page 561 (1983) Authors: Battle, P.D., Catlow, C.R.A., Drennan, J., Murray, A.D. Primary Reference Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++																																																														
Radiation: CuK α 1 Wavelength: 1.54060 SS/FOM: 999.9 (0,9)	Filter: Not specified d-spacing:																																																													

The logo of Sakon Nakhon Rajabhat University is a large, light gray watermark centered on the page. It features a stylized figure of a person standing on a platform, with a large 'A' shape above it. Below the figure is a circular emblem containing a book and a gear. The text 'มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี' is written in a circular path around the bottom of the emblem.

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจล

ซิงค์ออกไซด์

การคำนวณสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจล ซิงค์ออกไซด์

สารเคมี

ตารางที่ ข.1 สารเคมีที่ต้องใช้ในการสังเคราะห์

สารตั้งต้น	สูตรเคมี	มวลโมเลกุล	หน้าที่
ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต (Zinc Acetate Dihydrate)	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	219.49	สารตั้งต้น ซิงค์ออกไซด์
เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol)	CH_2OHCH_2OH	62.07	สารตัวทำละลาย
โมโนเอทานอลามีน (Monoethanolamine)	$NH_2C_2H_4OH$	61.08	สารช่วยเพิ่มความเสถียรของโซล
บิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรต (Bismuth Nitrate Pentahydrate)	$Bi(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	485.07	สารเจือให้อะตอมบิสมัท

สิ่งที่ต้องเตรียม

1. สารละลายผสมระหว่างเอทิลีนไกลคอลและโมโนเอทานอลามีน
2. สารตั้งต้นซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตที่ต้องใช้ในสารละลาย 25 มิลลิลิตร
3. สารละลายบิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรตที่ต้องเตรียม 0.125 โมลาร์
4. สารละลายบิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรตที่ต้องเติมในสารละลายโซล-เจล

1. สารละลายผสมระหว่างเอทิลีนไกลคอลและโมโนเอทานอลามีน

- ปริมาณโมโนเอทานอลามีนที่ต้องใช้ในสารละลายผสมระหว่างเอทิลีนไกลคอลและ

โมโนเอทานอลามีน

โมโนเอทานอลามีน	1	mol	มีน้ำหนัก	61.08 g
โมโนเอทานอลามีน	0.7	mol	มีน้ำหนัก	61.08×0.7 = 42.756 g
โมโนเอทานอลามีน	42.756	กรัม	มีปริมาตร	$\frac{42.756 \text{ g}}{1.02 \text{ g/cm}^3} = 41.917 \text{ cm}^3$
สารละลาย	1000	cm^3	จะต้องใช้โมโนเอทานอลามีน	41.917 cm^3

$$\begin{aligned} \text{สารละลาย } 100 \text{ cm}^3 \text{ จะต้องใช้โมโนเอทานอลามีน } & \frac{(41.917 \text{ cm}^3) \times 100 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ & = 4.192 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

เนื่องจากโมโนเอทานอลามีนจากขวดมีความเข้มข้น 97.0%

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นจะต้องใช้โมโนเอทานอลามีน ทั้งสิ้น} & = \frac{4.192 \text{ cm}^3}{0.97} \\ & = 4.322 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น สารละลายผสมระหว่างเอทิลีนไกลคอลและโมโนเอทานอลามีน 100 cm³ จะมีโมโนเอทานอลามีนละลายอยู่ 4.322 cm³

2. สารตั้งต้นซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตที่ต้องใช้ในสารละลาย 25 มิลลิลิตร

$$\begin{aligned} \text{สารละลายโซล-เจล } 1 \text{ โมลาร์ มีเนื้อสารซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต} & 219.49 \text{ g} \\ \text{สารละลายโซล-เจล } 0.7 \text{ โมลาร์ มีเนื้อสารซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต} & 219.49 \times 0.7 \\ & = 153.643 \text{ g} \\ \text{สารละลายโซล-เจล } 1000 \text{ cm}^3 \text{ มีเนื้อสารซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต} & 153.643 \text{ g} \\ \text{สารละลายโซล-เจล } 25 \text{ cm}^3 \text{ มีเนื้อสารซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต} & \\ & = \frac{153.643 \text{ g} \times 25 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ & = 3.841 \text{ g} \end{aligned}$$

เนื่องจากซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตจากขวดมีความเข้มข้น 99.5%

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นจะต้องใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ทั้งสิ้น} & = \frac{3.841 \text{ g}}{0.995} \\ & = 3.860 \text{ g} \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น สารละลายผสม โซล-เจล 25 cm³ จะมีเนื้อสารซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตละลายอยู่ 3.860 g

3. สารละลายบิสมาท์ไนเตรตเพนตะไฮเดรตที่ต้องเตรียม 0.125 โมลาร์

$$\begin{aligned} \text{บิสมาท์ไนเตรต เพนตะไฮเดรต } 1 \text{ โมล มีน้ำหนัก} & 485.07 \text{ g} \\ \text{บิสมาท์ไนเตรต เพนตะไฮเดรต } 0.125 \text{ โมล มีน้ำหนัก} & 485.07 \text{ g} \times 0.125 \\ & = 60.634 \text{ g} \end{aligned}$$

เนื่องจากบิสมาท์ไนเตรต เพนตะไฮเดรตจากขวดมีความเข้มข้น 98.0%

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นจะต้องใช้บิสมัทไนเตรต เพนตะไฮเดรต ทั้งสิ้น} &= \frac{60.634 \text{ g}}{0.98} \\ &= 61.871 \text{ g} \end{aligned}$$

สารละลายบิสมัทไนเตรต เพนตะไฮเดรต 1000 cm^3 มีเนื้อสารบิสมัทไนเตรต เพนตะไฮเดรต 61.871 g

$$\begin{aligned} \text{สารละลายบิสมัทไนเตรต เพนตะไฮเดรต 10 } &\text{cm}^3 \text{ มีเนื้อสารบิสมัทไนเตรต เพนตะไฮเดรต} \\ &= \frac{61.871 \text{ g} \times 10 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ &= 0.619 \text{ g} \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น สารละลายบิสมัทไนเตรต เพนตะไฮเดรต 10 cm^3 จะมีเนื้อสารซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตละลายอยู่ 0.619 g

4. สารละลายบิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรตที่ต้องเติมในสารละลายโซล-เจล

- ตัวอย่างสารละลายโซล-เจล ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จากสมการ

$$\frac{[Bi]}{[Bi]+[Zn]} \times 100 = \text{at.}\% \quad (\text{ข.1})$$

โดย $[Bi]$ คือ ความเข้มข้นของบิสมัทไนเตรต เพนตะไฮเดรต (โมลาร์)
 $[Zn]$ คือ ความเข้มข้นของซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต (โมลาร์)

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \frac{[Bi]}{[Bi]+[Zn]} \times 100 &= 0.2 \text{ at.}\% \\ [Bi] &= 0.002[Bi] + 0.0014 \\ [Bi] &= 0.001403 \text{ โมลาร์} \end{aligned}$$

จากสมการ

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (\text{ข.2})$$

$$V_1 = \frac{(0.001403 \text{ M}) \times (25 \text{ cm}^3)}{0.125 \text{ M}} = 0.02806 \text{ cm}^3$$

เพราะฉะนั้น จะต้องเติมสารละลายบิสมัทไนเตรต เพนตะไฮเดรต ปริมาตร 0.2806 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้สารเจือบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์

* ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 1 โมลาร์
 จะมี $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ จำนวน 6.02×10^{23} โมเลกุล
 ดังนั้น จึงมีอะตอมของซิงค์ (Zn) ทั้งหมด 6.02×10^{23} อะตอม เช่นกัน



ภาคผนวก ค

ตัวอย่างการคำนวณพารามิเตอร์โครงผลึก (Lattice Parameters)

**ค่าความเครียดตามแนวแกนซี (Strain along c-axis) ความเข้มของสัญญาณ
การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์สัมพัทธ์ (Relative intensity) และค่าขนาดผลึกเฉลี่ย
(Average Crystalline Size)**

ค.1 ตัวอย่างการคำนวณพารามิเตอร์โครงผลึก (Lattice Parameters)

เลือกตัวอย่างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือปนผ่านกระบวนการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส
จากสมการ

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{4(h^2 + k^2 + hk) / 3a^2 + (l^2 / c^2)}} \quad (\text{ก.1})$$

เลือกใช้ฟิสิกการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ระนาบ (100) เพื่อคำนวณพารามิเตอร์โครงผลึก

เอ (a) โดยมี d_{hkl} เท่ากับ 2.8191

ดังนั้น จะได้

$$2.8191 = \frac{1}{\sqrt{4(1+0+0) / 3a^2 + (0)}} \\ a = 3.2552$$

เลือกใช้ฟิสิกการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ระนาบ (002) เพื่อคำนวณพารามิเตอร์โครงผลึก

ซี (c) โดยมี d_{hkl} เท่ากับ 2.6085

ดังนั้น จะได้

$$2.6085 = \frac{1}{\sqrt{4(0+0+0) / 3a^2 + (2^2 / c^2)}} \\ c = 3.217$$

จากนั้นใช้ค่าพารามิเตอร์โครงผลึก a และ c ที่ได้ในการคำนวณหาพารามิเตอร์โครงผลึกของทุกฟิสิกที่เกิดขึ้นในรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ และนำค่าพารามิเตอร์โครงผลึกของทุกฟิสิกมาหาค่าเฉลี่ย

โดยได้ค่าพารามิเตอร์โครงผลึกเฉลี่ย

$$a = 3.2521 \quad c = 5.2128$$

ค.2 ตัวอย่างการคำนวณความเครียดตามแนวแกนซี

เลือกตัวอย่างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือปนผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส
จากสมการ

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100 \quad (\text{ก.2})$$

โดย ε_{zz} คือ ความเครียดของฟิล์มตามแนวแกนซี
 c_0 คือ ค่าพารามิเตอร์โครงผลึกซี (c-lattice parameter) ของซิงค์ออกไซด์
 ที่ไม่มีความเครียด (unstrained)
 c คือ ค่าพารามิเตอร์โครงผลึกซี (c-lattice parameter) ของฟิล์มบาง
 ซิงค์ออกไซด์

ดังนั้น จะได้

$$\varepsilon_{zz} = \frac{5.2128 - 5.207}{5.207} \times 100$$

$$\varepsilon_{zz} = 0.111$$

ดังนั้น ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือปนผ่านการแอนนัลที่ 600 องศาเซลเซียส มีความเครียดตามแนวแกนซี เท่ากับ 0.111 เปอร์เซ็นต์

ค.3 ตัวอย่างการคำนวณความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์สัมพัทธ์

(Relative Intensity)

เลือกตัวอย่างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือปนด้วยปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส
จากสมการ

$$\text{Relative Intensity} = \frac{I_{(hkl)}}{\sum_{i=1}^n I_n(hkl)} \quad (\text{ก.3})$$

โดย $I_{(hkl)}$ คือ ความเข้มของสัญญาณ (intensity) ของระนาบ (hkl) ที่สนใจ
 $I_n(hkl)$ คือ ความเข้มของสัญญาณ (intensity) ของระนาบ (hkl) ที่ n
 n คือ จำนวนของพีคที่มีนัยสำคัญ

เลือกพีคระนาบ (002) ซึ่งเป็นพีคที่สนใจ เนื่องมีการเกิดการจัดเรียงตัวของผลึก (preferred orientation) ตามแนวแกนซี

โดย พีคระนาบ (002) มีความเข้มของสัญญาณ เท่ากับ 411 counts
 พีคระนาบ (101) มีความเข้มของสัญญาณ เท่ากับ 21 counts
 พีคระนาบ (103) มีความเข้มของสัญญาณ เท่ากับ 101 counts

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{Relative Intensity} &= \frac{I_{(002)}}{(I_{(002)} + I_{(101)} + I_{(103)})} \\ &= \frac{(411)}{(411 + 21 + 101)} \\ &= 0.771 \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น ความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์สัมพัทธ์ ตามแนวระนาบ (002) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เท่ากับ 0.771

ค.4 ตัวอย่างการคำนวณค่าขนาดผลึกเฉลี่ย (Average Crystalline Size)

เลือกตัวอย่างฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือบิสมัท ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

จากสมการ

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{ก.4})$$

โดย	d	คือ ขนาดของผลึกที่ระนาบที่สนใจ
	k	คือ ค่าคงที่ เท่ากับ 0.9
	θ_B	คือ มุมของ Bragg (เรเดียน)
	λ	คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ เท่ากับ 1.54059 Å
	B	คือ ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของพีค (FWHM)

เลือกพีคระนาบ (002) ซึ่งเป็นพีคที่สนใจ เนื่องมีการเกิดการจัดเรียงตัวของผลึก (preferred orientation) ตามแนวแกนซี

ดังนั้น จะได้

$$d_{(002)} = \frac{(0.9)(0.154059 \text{ nm})}{0.00873 \cos 0.2995}$$

$$d_{(002)} = 16.63 \text{ nm}$$

เพราะฉะนั้น ขนาดผลึกเฉลี่ย ตามแนวระนาบ (002) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือ บิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เท่ากับ 16.63 นาโนเมตร



ภาคผนวก ง

ตัวอย่างการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

และค่าพลังงานแถบช่องว่างทางแสง

ง.1 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

ตารางที่ ง.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าการทะลุผ่านของแสง (T%) และค่าการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

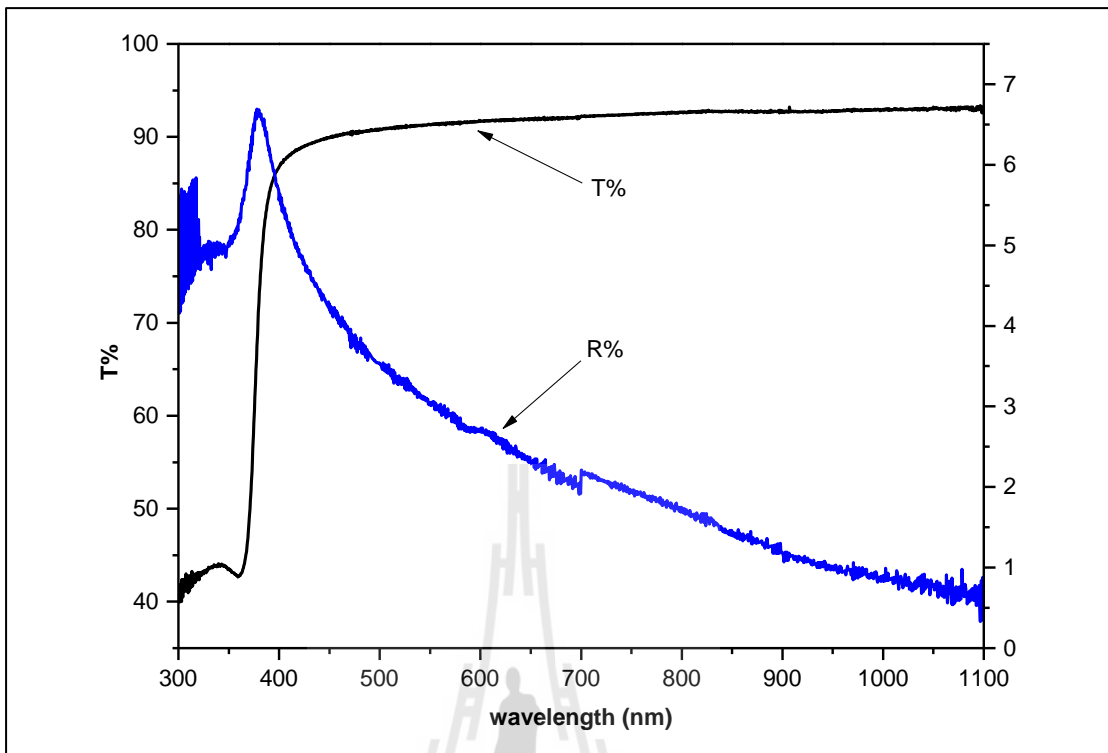
ความยาวคลื่น (nm)	ค่าการทะลุผ่านของแสง (T%)	ค่าการสะท้อนกลับของแสง (R%)
300.0	40.76	5.54
300.5	41.32	5.53
301.0	39.95	4.16
301.5	41.31	5.61
302.0	41.90	4.18
302.5	41.91	5.58
303.0	40.01	5.70
303.5	42.40	4.28
304.0	40.60	5.63
304.5	40.52	4.30
305.0	42.38	5.61
305.5	41.19	4.38
306.0	41.10	5.67
306.5	41.10	4.41
307.0	41.64	5.64
307.5	42.98	4.49
308.0	41.85	5.63
308.5	41.69	4.57
309.0	41.68	5.61
309.5	40.94	4.59
310.0	42.07	4.46
310.5	42.82	5.67

ตารางที่ ง.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าการทะลุผ่านของแสง (T%) และค่าการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปรอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ต่อ)

ความยาวคลื่น (nm)	ค่าการทะลุผ่านของแสง (T%)	ค่าการสะท้อนกลับของแสง (R%)
311.0	41.15	4.70
311.5	42.56	5.72
312.0	42.20	4.73
312.5	41.53	4.53
313.0	41.92	5.77
313.5	43.25	4.90
314.0	41.66	4.56
314.5	42.37	5.81
315.0	42.70	5.02
315.5	42.70	4.63
316.0	42.71	4.67
316.5	42.04	4.69
317.0	42.99	4.69
317.5	42.24	5.84
318.0	42.97	5.11
318.5	42.73	4.74
319.0	43.12	4.76
319.5	42.74	4.71
320.0	43.13	5.32
320.5	42.36	4.89
321.0	43.11	5.10
321.5	42.94	4.70
322.0	43.09	4.87
322.5	42.81	4.78
323.0	43.19	4.96

ตารางที่ ง.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าการทะลุผ่านของแสง (T%) และค่าการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปรอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ต่อ)

ความยาวคลื่น (nm)	ค่าการทะลุผ่านของแสง (T%)	ค่าการสะท้อนกลับของแสง (R%)
323.5	42.97	4.88
324.0	43.19	4.80
324.5	43.13	4.94
325.0	42.98	4.86
325.5	43.35	5.00
326.0	43.27	4.93
326.5	43.26	4.83
327.0	43.38	4.96
327.5	43.09	4.90
328.0	43.46	5.01
328.5	43.24	4.95
329.0	43.40	4.86
329.5	43.53	4.77
330.0	43.72	5.05
330.5	43.51	5.03
331.0	43.63	4.94
331.5	43.68	5.04
332.0	43.69	4.82
332.5	43.62	4.70
333.0	43.77	4.94
333.5	43.74	4.94
334.0	43.64	4.86
334.5	43.72	4.92
335.0	43.87	5.03
335.5	43.97	4.86



รูปที่ ง.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่น (λ) กับเปอร์เซ็นต์การทะลุผ่านของแสง (T%) และค่าการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซนต์ ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากข้อมูลการวัดค่าการทะลุผ่านของแสง (T%) และค่าการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซนต์ ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometer) ในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 1100 นาโนเมตร (nm) สามารถนำข้อมูลดังกล่าวมาคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (α) ได้ดังสมการ ง.1

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

โดยฟิล์มบางดังกล่าวมีความหนา (t) เท่ากับ 89.24 นาโนเมตร แล้วนำค่าต่าง ๆ ที่วัด แทนค่าในสมการ ง.1 เลือกข้อมูลที่ความยาวคลื่น 300 นาโนเมตร โดยมีค่า T% เท่ากับ 40.76% (หรือ T เท่ากับ 0.4076) และ R% เท่ากับ 5.54% (หรือ R เท่ากับ 0.0554) ดังวิธีการคำนวณ ดังนี้

$$\alpha = \frac{1}{89.24 \times 10^{-7}} \ln \left(\frac{\sqrt{(1-0.0554)^4 + 4(0.4076)^2(0.0554)^2} - (1-0.0554)^2}{2(0.4076)(0.0554)^2} \right)$$

$$\alpha = -8.79 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

ทำการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงจากทุกช่วงคลื่นของการวัด เพื่อใช้ในการในสมการความสัมพันธ์ในการคำนวณค่าพลังงานแถบช่องว่างทางแสง

ง.2 การคำนวณค่าพลังงานแถบช่องว่างทางแสง

ค่าพลังงานแถบช่องว่างทางแสง (Energy band gap, E_g) สามารถคำนวณได้จากการประมาณค่าจุดตัดแกน x จากเส้นลากสัมผัสกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ และ hv ณ $(\alpha hv) = 0$ หรืออีกชื่อหนึ่งว่า Tauc plot ดังสมการ ง.2

$$(\alpha hv) = A^* (hv - E_g)^{1/2} \quad (\text{ง.2})$$

โดย hv คือพลังงานโฟตอน หลังจากนั้นคำนวณค่า $(\alpha hv)^2$ และ hv ทุกช่วงคลื่นของการทดสอบ ดังข้อมูลการคำนวณตารางที่ ง.2 แล้วนำมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ และ hv ดังรูปที่ ง.2

ตารางที่ ง.2 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการค่า $(ahv)^2$ และ hv ทุกช่วงคลื่นของการทดสอบ ของฟิล์มบาง นาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณ 0.2อะตอม เปอร์เซนต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่าน การแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

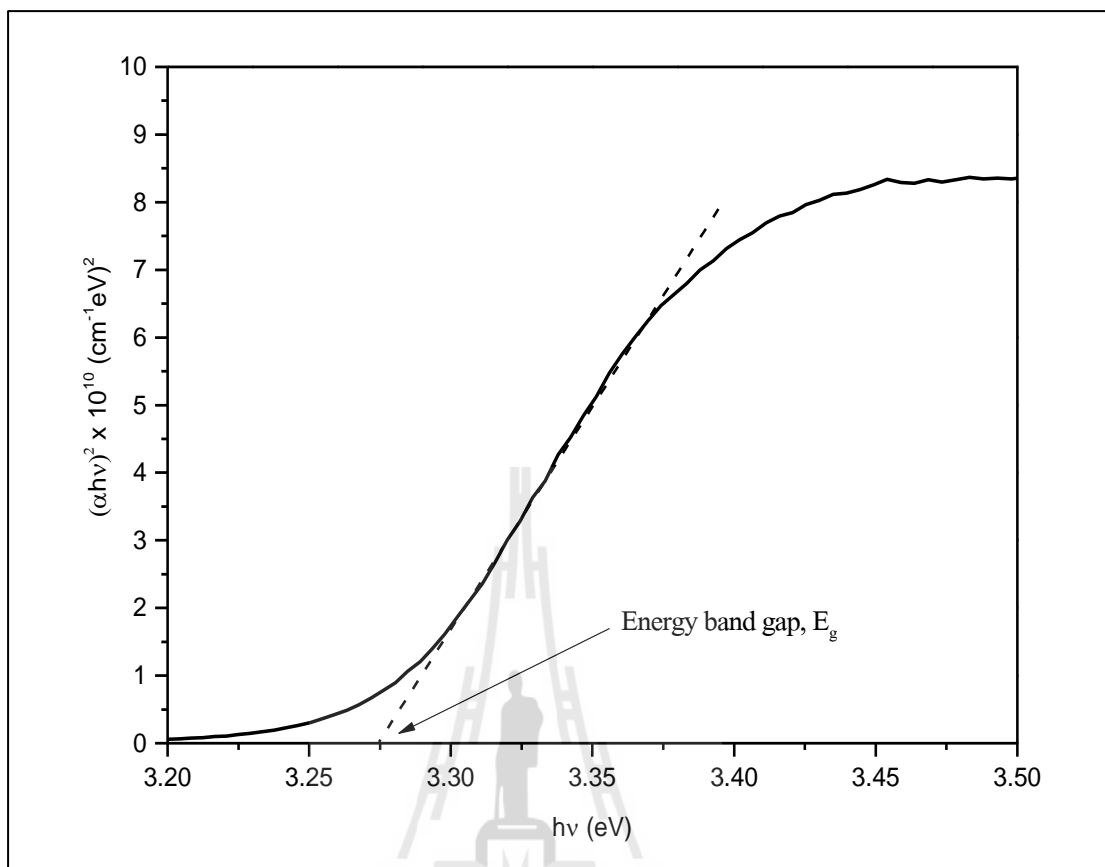
ความยาวคลื่น (nm)	hv (eV)	$(ahv)^2 \times 10^{10} (\text{cm}^{-1} \text{eV})^2$
300.0	4.133	13.190
300.5	4.126	12.700
301.0	4.120	14.783
301.5	4.113	12.569
302.0	4.106	13.040
302.5	4.099	12.043
303.0	4.092	13.436
303.5	4.086	12.458
304.0	4.079	12.912
304.5	4.072	13.860
305.0	4.066	11.481
305.5	4.059	13.167
306.0	4.052	12.324
306.5	4.046	13.132
307.0	4.039	11.854
307.5	4.033	11.578
308.0	4.026	11.629
308.5	4.019	12.399
309.0	4.013	11.691
309.5	4.006	12.884
310.0	4.000	12.067
310.5	3.994	10.735
311.0	3.987	12.525
311.5	3.981	10.814
312.0	3.974	11.648

ตารางที่ ง.2 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการค่า $(ahv)^2$ และ hv ทุกช่วงคลื่นของการทดสอบ ของฟิล์มบาง นาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณ 0.2อะตอม เปอร์เซนต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่าน การแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ต่อ)

ความยาวคลื่น (nm)	hv	$(ahv)^2$
312.5	3.968	12.229
313.0	3.962	11.124
313.5	3.955	10.706
314.0	3.949	11.997
314.5	3.943	10.683
315.0	3.937	10.902
315.5	3.930	11.104
316.0	3.924	11.038
316.5	3.918	11.456
317.0	3.912	10.768
317.5	3.906	10.551
318.0	3.899	10.465
318.5	3.893	10.810
319.0	3.887	10.507
319.5	3.881	10.754
320.0	3.875	10.110
320.5	3.869	10.834
321.0	3.863	10.186
321.5	3.857	10.495
322.0	3.851	10.268
322.5	3.845	10.468
323.0	3.839	10.090
323.5	3.833	10.244
324.0	3.827	10.118
324.5	3.821	10.046

ตารางที่ ง.2 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการค่า $(ahv)^2$ และ hv ทุกช่วงคลื่นของการทดสอบ ของฟิล์มบาง นาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท์ปริมาณ 0.2อะตอม เปอร์เซนต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่าน การแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ต่อ)

ความยาวคลื่น (nm)	hv	$(ahv)^2$
325.0	3.815	10.154
325.5	3.810	9.814
326.0	3.804	9.872
326.5	3.798	9.904
327.0	3.792	9.728
327.5	3.786	9.909
328.0	3.780	9.593
328.5	3.775	9.730
329.0	3.769	9.652
329.5	3.763	9.594
330.0	3.758	9.302
330.5	3.752	9.408
331.0	3.746	9.357
331.5	3.741	9.246
332.0	3.735	9.329
332.5	3.729	9.406
333.0	3.724	9.164
333.5	3.718	9.154
334.0	3.713	9.226
334.5	3.707	9.121
335.0	3.701	8.951
335.5	3.696	8.956
336.0	3.690	8.975
336.5	3.685	9.020
337.0	3.680	8.946



รูปที่ ง.2 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน โฟตอน (photon energy, $h\nu$) กับ $(\alpha h\nu)^2$ ของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือไนไตรด์ด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 ชั้น ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



ภาคผนวก จ

ตัวอย่างการคำนวณค่าพิคัดความต้านทานไฟฟ้า (Resistivity)

และค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity)

จ.1 การคำนวณค่าพิถัดความต้านทานไฟฟ้า (Resistivity) และค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity)

ในการศึกษานี้ใช้เทคนิคการวัดค่าความนำไฟฟ้าด้วยวิธี โพรบ 2 เข็ม (2 probe) โดยสร้างรอยสัมผัสโลหะ 2 จุด ขนาดเท่ากัน ดังรูปที่ จ.1 ผลรวมของค่าความต้านทานไฟฟ้า (R_T) ด้วยเทคนิคนี้มีค่าเป็น

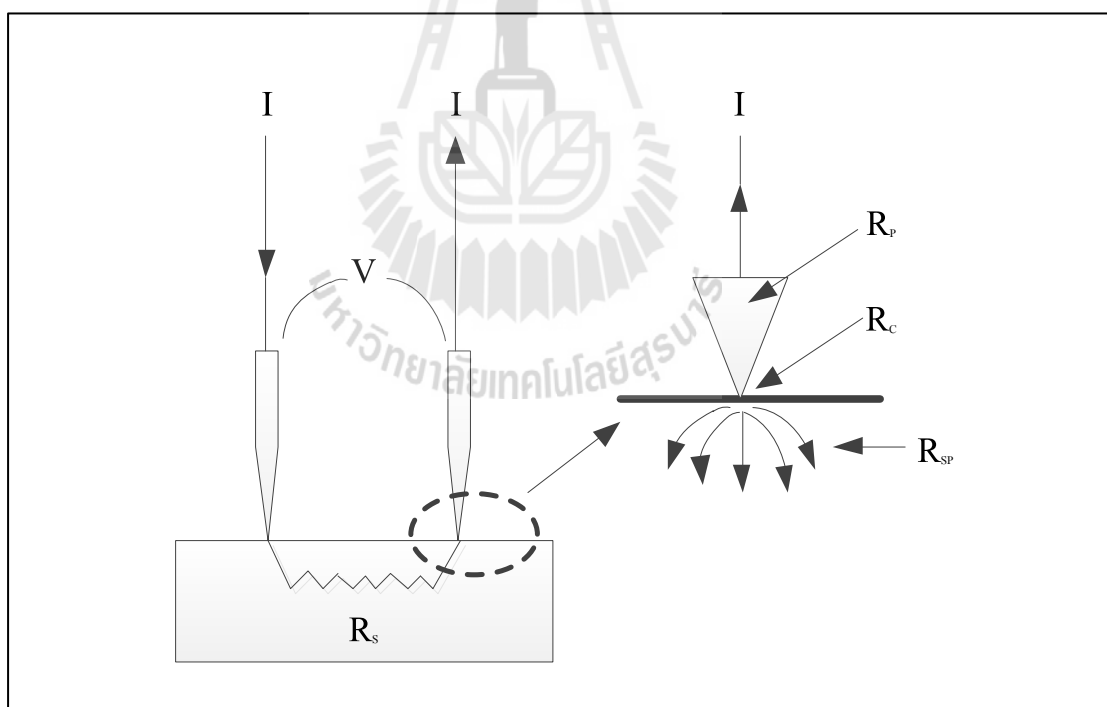
$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_p + 2R_c + 2R_{sp} + R_s \quad (\text{จ.1})$$

โดยที่ R_p คือ ค่าความต้านทานของโพรบ

R_c คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่รอยสัมผัสระหว่างเข็ม โพลกับผิวของวัสดุ

R_{sp} คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้ากระจาย

R_s คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุ



รูปที่ จ.1 ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการวัดสมบัติทางไฟฟ้าแบบโพรบ 2 เข็ม (2 probe)

ค่า R_T ดังสมการที่ จ.1 สามารถหาได้จากส่วนกลับของความชันเส้นกราฟการวัดกระแส-แรงดันไฟฟ้า ของฟิล์มบาง และค่าพิกัดความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบาง (ρ) แสดงดังสมการที่ จ.2

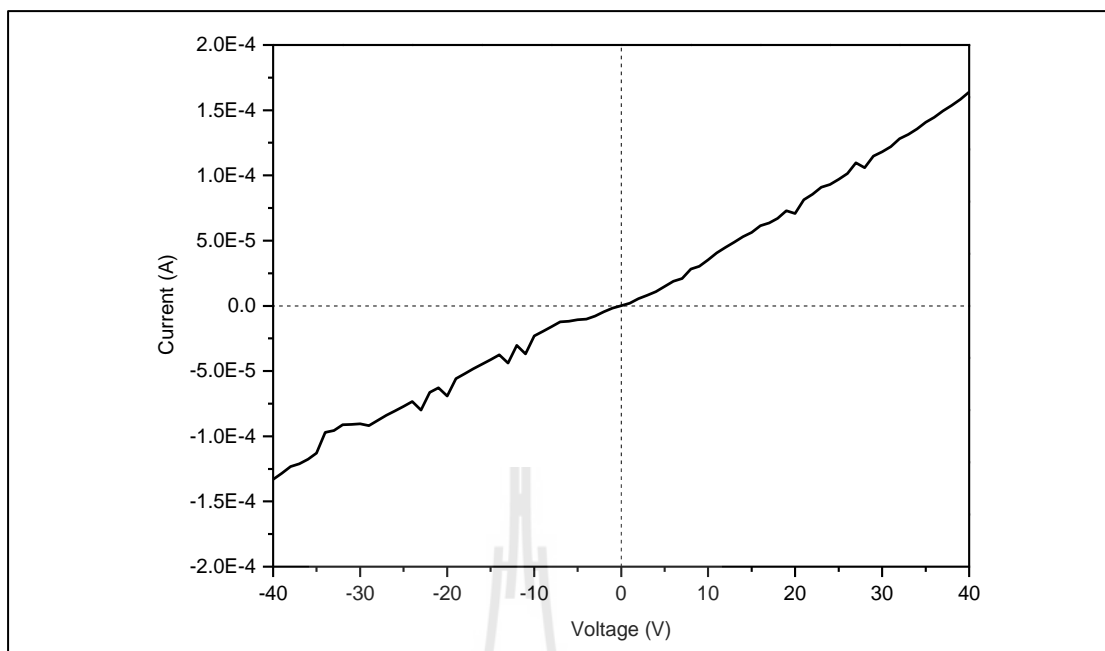
$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} = \frac{R \cdot t \cdot W}{l} \quad (\text{จ.2})$$

และ

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{จ.3})$$

โดยที่	A	คือ พื้นที่ที่กระแสไฟฟ้าไหลเข้า-ออก
	σ	คือ ค่าความนำทางไฟฟ้าของวัสดุ
	t	คือ ความหนาของฟิล์มบาง
	W	คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วไฟฟ้าโลหะ
	l	คือ ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าโลหะสองจุด

การคำนวณเลือกให้ข้อมูลการวัดกระแส-แรงดันไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะที่มีแสงสว่าง ดังรูปที่ จ.2 แล้วคำนวณความชันของกราฟด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป OriginPro 8.5 ซึ่งจะได้ส่วนกลับของความชันคือผลรวมของค่าความต้านทานไฟฟ้า (R_T) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.41×10^7 โอห์ม (Ω)



รูปที่ จ.2 กราฟกระแส-แรงดันไฟฟ้า (I-V curve) ในสภาวะที่มีแสงสว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากนั้นแทนค่าในสมการ (จ.2) เพื่อคำนวณค่าพิกัดความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบาง (ρ) โดยฟิล์มบางมีความหนา (t) เท่ากับ 89.24 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วไฟฟ้าโลหะ (w) เท่ากับ 0.112 เซนติเมตร และระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าโลหะสองจุด (l) เท่ากับ 0.226 เซนติเมตร ดังตัวอย่างการคำนวณดังนี้

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} = \frac{R \cdot t \cdot W}{l}$$

$$\rho = \frac{(2.41 \times 10^5 \Omega) \cdot (89.24 \times 10^{-7} \text{ cm}) \cdot (0.112 \text{ cm})}{(0.226 \text{ cm})}$$

$$\rho = 1.066 \text{ } (\Omega\text{-cm})$$

เพราะฉะนั้น ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าพิกัดความต้านทานไฟฟ้า เท่ากับ 1.066 ($\Omega\text{-cm}$) ภายใต้สภาวะที่มีแสง

หลังจากนั้นคำนวณค่าความนำทางไฟฟ้าของฟิล์มบางจากสมการ (จ.3) ซึ่งมีค่าเท่ากับส่วนกลับของค่าพิคัดความต้านทานไฟฟ้า โดยมีตัวอย่างการคำนวณดังนี้

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{(1.066 \text{ } \Omega\text{-cm})}$$

$$\sigma = 0.938 \text{ (}\Omega\text{-cm)}^{-1}$$

เพราะฉะนั้น ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซนต์ ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าความนำทางไฟฟ้าเท่ากับ $0.983 \text{ (}\Omega\text{-cm)}^{-1}$ ภายใต้สภาวะที่มีแสง



The logo of Sakon Nakhon Rajabhat University is a circular emblem. At the top, it features a stylized tower or spire. Below this, a central figure of a person stands on a platform. The base of the emblem is a circular seal containing a lotus flower. The entire emblem is surrounded by a decorative border.

ภาคผนวก จ

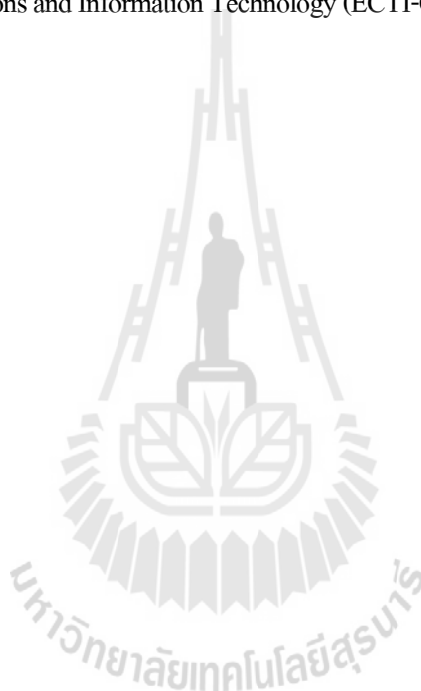
บทความวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์ในระหว่างการศึกษา

Krongarrom, P., Rattanachan, S. T., & Fangsuwannarak, T. (2012). **ZnO Doped with Bismuth in Case of In-Phase Behavior for Solar Cell Application**. Engineering Journal, 16(3), 59-70.

Krongarrom, P., Rattanachan, S. T., & Fangsuwannarak, T. (2011, 17-19 May 2011). **Structural and optical characterizations of n-type doped ZnO by sol-gel method for photovoltaic**. Paper presented at 8th International Conference on the Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON).



Structural and Optical Characterizations of n-type Doped ZnO by Sol-Gel method for Photovoltaic

Phanuwat Krongarom¹, Sirirat T. Rattanachan¹, Thipwan Fangsuwannarak²

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

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

Abstract- This paper presents the effect of Bi doping concentration and annealing temperature on structural and optical properties of zinc oxide thin films. The samples in this study were prepared by sol-gel technique. These thin films were characterized by X-ray diffractometer technique. XRD analysis revealed that the Bi-doped thin films after annealing indicated good preferential orientation along c-axis perpendicular to the substrate, in particular very low concentration of Bi dopant. As a result, it indicated that Bi atoms acting as donor impurities can be in phase of ZnO. The surface morphology was characterized by using SEM (Scanning Electron Microscope). The visible region was measured by UV-VIS spectrophotometer. Finally, the optical band gap of undoped and Bi-doped ZnO thin films were obtained by the Tauc plot. Varying the Bi doped in the range of 0.2-0.6 at.% under annealing temperature at 600 °C caused a no significant change in optical band gap. In contrast, the annealing procedure produced significant changes from 3.27eV to 3.32eV in the optical band gap in order to higher blue responsibility for photovoltaic.

I. INTRODUCTION

Zinc oxide (ZnO) is a n-type semiconductor material, as a wurtzite structure ZnO with a direct energy wide band gap (3.2 – 3.4 eV) and high exciton binding energy of 60 meV. This material is considered and applied as transparent conducting electrode in photovoltaic [1-2], gas sensor [3], and acoustic wave devices [4]. The advantages of zinc oxide are stable in hydrogen plasma and environment, low cost material and transparent in visible light region. In the recent, zinc oxide is interested and approached to replacement of indium tin oxide (ITO) widely used for transparent conducting contact. Nonetheless, ZnO nanostructures for n-type layer of photovoltaics have not been investigated extensively. Moreover, their structural and optical characteristics for this aim have not been fully understood.

Recently, n-type ZnO films doped with other elements has been prepared by various deposition techniques [5-12]. Sol-gel technique is very low-cost effective due to nanostructural preparation under low-temperature, and it is simple to control the dopant composition. The conductive and transparent Bi-doping ZnO films by sol-gel method have not been reported yet. M. Jiang et.al studied the effect of the annealing condition on the Bi-doped ZnO films prepared by r.f. magnetron

sputtering [13]. The Bi-doped ZnO films possessed high transmittance (about 85%) in the visible region and low resistivity value with high carries density of the film.

In this paper, the Bi-doped ZnO thin films were prepared by spin coating of the gel. The effect of dopant concentration and annealing temperature on structural and optical properties of Bi-doped ZnO thin films were investigated. Tauc plot was used for estimating the wider band gap of Bi-doped ZnO thin films that was appropriate to apply in solar cell.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Bismuth doped and undoped ZnO thin film were prepared by spin coating of the gel from zinc acetate dihydrate {Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O} (Ajax Finechem) and Bismuth nitrate pentahydrate { Bi(NO₃)₃ · 5H₂O } (Fluka) as starting material. Ethylene glycol (CARLO ERBA) and monoethanolamine (MEA) (Ajax Finechem) were used as a solvent and sol-stabilizer, respectively.

The zinc acetate dihydrate was dissolved in solution of ethylene glycol – MEA at room temperature. The concentration of zinc acetate was 0.7 M and molar ratio of zinc acetate dihydrate to MEA was kept at 1:1. The mixture was stirred at 80°C for 10 minutes and then added Bismuth nitrate pentahydrate of 0.125 M with varying concentration for 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 2, 4 and 6 at.%, respectively. Subsequently, the mixture was continuously stirred at 80°C for 1 hour until clear and homogeneous gel was appeared.

The quartz substrates were carefully cleaned by Ratio Corporation of America (RCA) method. The films were prepared by using Spin Coater at 2500 rpm for 10 s. The coated films were dried at 100°C for 30 minutes in oven. Finally, the films were annealed at 400°C and 600°C in air for 2 hours.

The structural characterization of films were determined by using X-ray diffractometer (RIGAKU TTRAX III) with a Cu-K α (1.54059 Å). Surface morphology was studied by using JEOL JSM-6400 scanning electron microscope (SEM). The film thickness was measured by optical profiler (Veeco WYKO NT1100). The optical transmittance and reflectance were measured by UV-Vis spectrophotometer (AJUK SPECORD 250+222P133) in the range of 300-1100 nm wavelength.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Structural characterization

The XRD patterns of undoped and Bi-doped ZnO thin films which annealed at the various temperature conditions are shown in Fig.1. This result shows that the structure of undoped ZnO thin film is polycrystal with hexagonal wurtzite structure and all of diffraction peaks match with that of ZnO (JCPDS #036-1451). Furthermore, ZnO with low Bi doped in the range of 0.2-0.6 at% are preferred orientation along c-axis.

As shown in XRD patterns in Fig.1, the ZnO thin film with high Bi concentration in the range of 2 - 6 at% obtained the peaks that identified to (100), (002), (101), (102), (110) and (103) plane of diffractions for a single phase hexagonal wurtzite structure as same as an undoped ZnO pattern. These results implied that Bi doped bonding occurred phase separation. In contrast, XRD spectra shows only the dominant (002) and (103) diffraction planes for very low Bi doping in the range of 0.2-0.6 at%. In particular the dominant (002) peak revealed that Bi-doped in ZnO thin films obtained the preferred orientation along c-axis and also it is in phase of ZnO nanostructure. Thus the ZnO thin film with Bi content of 0.2 at% especially indicate the most preferred orientation along c-axis because of the highest relative intensity and the constant lattice (a) in the table 1 matching with #036-1451 [14]. Fig. 2 show the XRD patterns of 0.2 at% Bi-doped ZnO thin film at the various temperature conditions. It was found that the film annealed at 600°C was more preferred orientation than which at 400°C. The average grain size (d) of the ZnO films was also determined by using the Scherrer's relation [15];

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

where λ is the X-ray radiation wavelength (0.154 nm), θ_B is the Bragg diffraction angle of XRD peak and B is the full width at half maximum (FWHM). In Table 1, the average grain size of ZnO nanostructure decreased from 20.2 nm to 18.9 nm in the change of % Bi content from 0.6 at% to 0.2 at%. This result causes from the larger Bi ion than Zn ion which is substitute into ZnO lattice. In the case of bigger ionic radius dopant ion, it was found that lattice parameter is higher than that of #036-1451 [16]. In contrast, the grain formation of undoped ZnO nanostructure became better with big average size of 25.3 nm because there was no Bi impurity in the grain structure.

The surface morphology of each of the films was determined by using SEM as shown in Fig. 3. From these figures, the pores appeared in the surface of the undoped ZnO film and decreased in the increase of Bi content while the surface cracks widely occurred in the case of increasing Bi content. Fig. 3(b) shows that 0.2 at% Bi-doped ZnO film was a uniform thin film in this work.

Fig. 3 (b) and (e) show 0.2 at% Bi-doped ZnO thin films at annealing temperature 600°C and 400°C, respectively. It was clear that the pores and cracks decreased in the increase of annealing temperature.

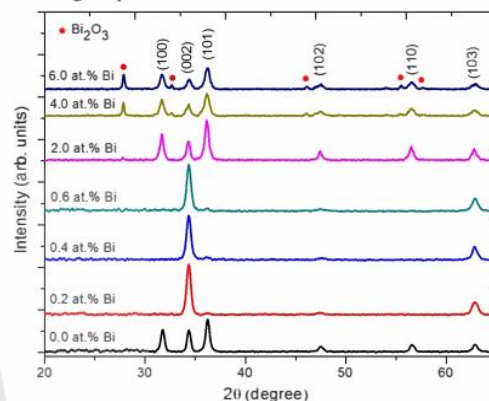


Fig. 1. XRD patterns of ZnO:Bi films annealed at 600°C with the variation of Bi concentration

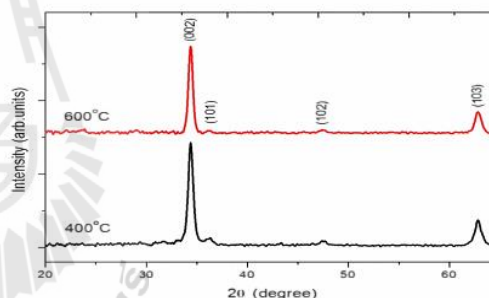


Fig. 2. XRD patterns of 0.2 at% Bi-doped ZnO thin film annealed at 400°C and 600°C

Optical characterization

Fig. 4 and 5 show the transmittance spectra of the ZnO films in the range of 300 – 1100 nm wavelength. It obtained the transmittance value about 90% for visible and infrared region. In particular to 350 – 400 nm in blue wavelength, 0.2 at% Bi-doped ZnO annealed at 400°C has higher responsibility than others as shown in Fig. 5. However, as shown in fig. 4, the relationship between the added Bi content and blue responsibility of the films was not clear. Since ZnO is a direct band gap semiconductor, as a result, the optical band gap (E_g) can be estimated by an extrapolation of the linear curve portion as a function of absorption coefficient (α) dependent on photon energy ($h\nu$) [17].

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

TABLE I
Lattice parameters, relative intensity and average grain size of prepared ZnO thin films

Bi dopant concentration (at.%)	Annealing temperature (°C)	Lattice parameters		Relative intensity	Average grain size (nm)
		<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)		
0.0	600	3.254	5.213	0.228	25.3
0.2		3.250	5.220	0.769	18.9
0.4		3.246	5.219	0.720	19.7
0.6		3.252	5.218	0.673	20.2
0.2	400	3.272	5.180	0.739	17.7
0.2	600	3.250	5.220	0.769	18.9
#036-1451	-	3.250	5.207	-	-

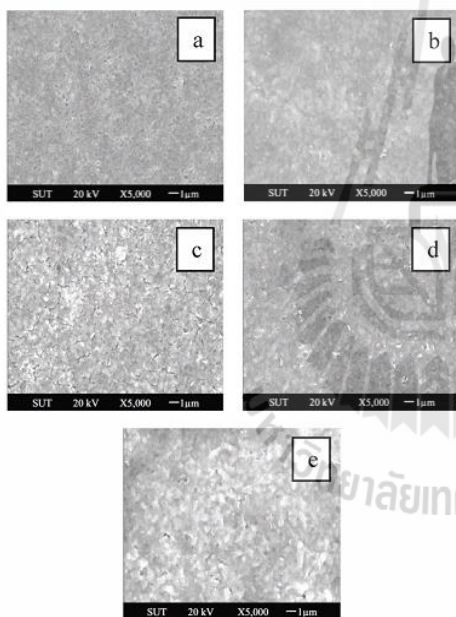


Fig. 3. SEM micrographs of ZnO:Bi thin films are annealed at 600°C with added (a) 0.0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6 at.% Bi and (e) 0.2 at.% Bi annealed at 400°C

where *C* is a constant for a direct transition and photon energy. The optical absorption coefficient (α) of the prepared films can be calculated by [18];

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

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

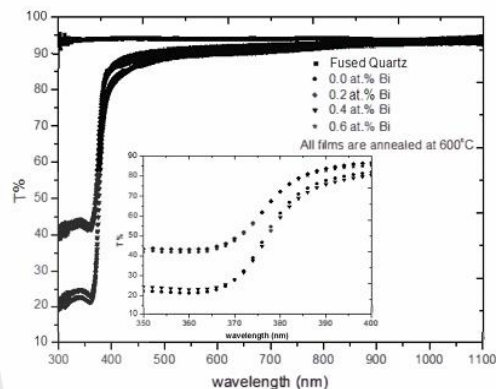


Fig. 4. Optical transmittance spectra of ZnO:Bi thin films are annealed at 600°C with varying Bi contents.

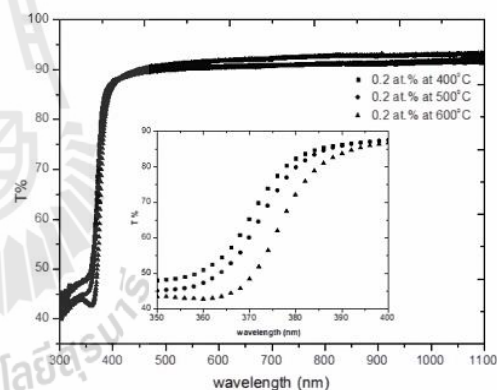


Fig. 5. Optical transmittance spectra of 0.2 at.% Bi-doped ZnO thin films annealed at various temperature conditions.

The plot of the relationship between $(\alpha h\nu)^2$ and $h\nu$ are shown in Fig.6 and 7. E_g of the prepared ZnO films was determined by extrapolation. Fig.6 shows Tauc plot curve of ZnO thin films with varying Bi contents which annealed at 600°C. It found that the E_g has no significant change. It is possible that the average grain size between 18.9–20.2 nm of ZnO films with varying Bi doped would not be related to quantum size effect.

Nevertheless, 0.2 at.% Bi-doped ZnO thin films annealed at varying temperature conditions has the change of the optical band gap which increased with decreasing of the annealing temperature, as shown in Fig. 7. This is impossible due to strong confinement limit of quantum size effect with the

average grain size of 17.7 nm but weak confinement limit in this study. [19-20].

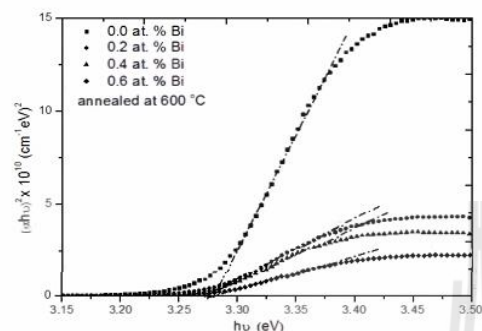


Fig. 6. $(ah\nu)^2$ versus $(h\nu)$ curves of ZnO:Bi thin films annealed at 600°C with various Bi concentration.

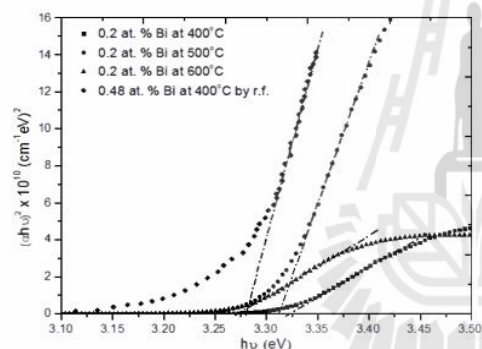


Fig. 7. $(ah\nu)^2$ versus $(h\nu)$ curves of 0.2 at.% Bi-doped ZnO thin films annealed with various temperatures compared with 0.48 at.% Bi-doped ZnO thin film deposited by rf magnetron sputtering [13].

IV. CONCLUSIONS

In summary, undoped and Bi-doped ZnO thin films on fused quartz have been prepared by spin coating from the gel solution. The ZnO thin films were doped with various at.% Bi contents and annealed in air with different temperature. In this work, XRD pattern of small Bi doping were efficient due to good preferential orientation and hexagonal wurtzite structure. This indicates that low %Bi content can be in phase into ZnO bonds. This result will be brought to high conductivity of the n-type ZnO solar cell due to excited electrons. In addition, the ZnO thin films were very high transparency with the average above 90% in visible and infrared region. This is a significant factor needs for a good active window layer of solar cell.

ACKNOWLEDGMENT

This work is financial supported by National nanotechnology center, National science and technology development agency, Ministry of science and technology, Thailand. Thankful to Dr.Nimit Chomnawang, Mr.Chalermchai Pantong from Microelectro-mechanical system laboratory and Dr.Rungrueng Pattanakun for Beamline 6 (DXL) at Siam photon Laboratory, Synchrotron light research institute, Nakhon Ratchasima, Thailand.

REFERENCES

- [1] S. Jager, B. Szyszka, J. Szczyrbowski, G. Brauer, "Comparison of transparent conductive oxide thin films prepared by a.c. and d.c. reactive magnetron sputtering", *Surface & Coating Technology*, vol. 98, 1998, pp.1304-1324.
- [2] J. Owen, M.S. Son, K.-H. Yoo, B.D. Ahn and S.Y. Lee, "Organic photovoltaic devices with Ga-doped ZnO electrode", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, 2007, 033512.
- [3] Wang et al., "Single-Crystal Mesoporous ZnO Thin Films Composed of Nanowalls", *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, 2009, pp.1791-1794.
- [4] G.S. Kino and R.S. Wagers, "Theory of interdigital couplers on non piezoelectric substrate", *J. Appl. Phys.*, vol. 44, 1973, pp.1480-1488.
- [5] K.B. Sundaram and A. Khan, "Characterization and optimization of zinc oxide films by r.f. magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 295, 1997, pp.87-97.
- [6] Y. Liu, J. Lian, "Optical and electrical properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, 2007, pp.3727-3730.
- [7] K. Haga, P.S. Wijesena and H. Watanabe, "Group III impurity doped ZnO films prepared by atmospheric pressure chemical-vapor deposition using zinc acetylacetonate and oxygen", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 169-170, 2001, pp.504-507.
- [8] P. Petrou, R. Singh and D.E. Brodie, "The use of ZnO in transparent type MIS solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 35, 1979, pp.930-931.
- [9] X.L. Chen et al., "Boron-doped zinc oxide thin films for large-area solar cells grown by metal organic chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, vol. 515, 2007, pp.3753-3759.
- [10] V. Fathollahi, M.M. Amini, "Sol-gel preparation of highly oriented gallium-doped zinc oxide thin films", *Materials Letters*, vol. 50, 2001, pp.235-239.
- [11] M. Copuroglu et al., "Sol-gel synthesis, comparative characterisation, and reliability analyses of undoped and Al-doped zinc oxide thin films", *Thin Solid Films*, vol. 517, 2009, pp.6323-6326.
- [12] B. Joseph et al., "Studies on the structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by chemical spray deposition", *Ceramics International*, vol. 32, 2006, pp.487-493.
- [13] M. Jiang et al., "Conductive and transparent Bi-doped ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering", *Surface & Coating Technology* 203, pp. 3750-3753, 2009.
- [14] The International Centre for Diffraction Data, *Zincite JCPDS no. 036-1451*.
- [15] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA (1978), p. 102.
- [16] S. Suwanboon, T. Ratana, T. Ratana, "Effect of Al and Mn dopant on structural and optical properties of ZnO thin film prepared by sol-gel route", *Walailak J. Sci. Tech.*, vol. 4, 2007, pp.111-121.
- [17] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications, New York: 1976.
- [18] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*. Wiley, New York, 1990.
- [19] L.E. Brus, J., "Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state Chem. Phys. vol.80, 1984, pp. 4403-4407
- [20] K.-F. Lin et al., "Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 409, 2005, pp.208-211.

ENGINEERING JOURNAL

Article

ZnO Doped with Bismuth in case of In-Phase Behavior for Solar Cell Application

Phanuwat Krongarrom¹, Sirirat T. Rattanachan^{1*}, and Thipwan Fangsuwannarak²

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

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

E-mail: sirirat.b@sut.ac.th*

Abstract. Zinc Oxide (ZnO) nanostructure thin films doped with bismuth atoms were initially achieved by spin coating preparation from zinc acetate gel on the fused quartz substrate. The optical and structural properties have been preliminary studied in order to obtain more understanding the optimized factors for transparent conductive oxides (TCOs) of thin film solar cell. The optical transmittance was higher than 90% in the visible range for all films. In addition, the optical band gap of the prepared films calculated by Tauc plot showed the change of lightly blue shift but no significantly changed with increasing of Bi doping concentration. The glancing incident X-ray diffraction result showed that the Bi doped in ZnO nanostructure thin films after annealing have polycrystalline hexagonal wurtzite structure and good preferential orientation along c-axis. This chemical characterization indicated that in-phase behavior occurred in low Bi dopant content between 0.2 – 1.0 at.% Bi content, hence 1 atomic percentage of Bi content was uppermost to obtain preferential orientation in this study. However, the quality of the films surface was improved due to the larger number of coating layers but the electrical properties was improved. The tentative study in term of electrical behavior was investigated for application in TCO film of solar cell. The electrical property showed that more multi ZnO layers affected on an increase in the electrical conductivity of the films.

Keywords: Bi doped ZnO, ZnO thin film, TCO film, photovoltaic.

ENGINEERING JOURNAL Volume 16 Issue 3

Received 19 November 2011

Accepted 14 March 2012

Published 1 July 2012

Online at <http://www.engj.org/>

DOI:10.4186/ej.2012.16.3.59

This paper is based on the oral presentation at the German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2011—Green Nanotechnology of the Future, GTSNN 2011, in Nakhon Ratchasima, Thailand, 13-16 September 2011.

1. Introduction

In the recent, Zinc Oxide is a semiconductor material that is interested and applied in many applications, such as solar cells, transparent electrode, gas sensor, photo catalysts, transducers, laser diodes and acoustic wave devices [1-5]. Due to its properties such as n-type semiconductor with wide direct energy band gap (3.37 eV), high exciton binding energy (60 meV) [6] and the electrical resistivity can be adjusted between low and high which depend on the processing, annealing temperature and doping concentration [7-9]. Furthermore ZnO is stable in hydrogen plasma and environment, low cost material and transparent in visible light region. Therefore ZnO is interested and approached to replacement of indium tin oxide (ITO) which is widely used for transparent conducting electrode.

Nowadays, doped n-typed ZnO thin films has been prepared by various deposition techniques e.g. r.f. magnetron sputtering, pulsed laser deposition (PLD), chemical vapor deposition (CVD), evaporation, metal organic chemical vapor deposition (MOCVD), sol-gel, and spray pyrolysis [10-17]. Sol-gel technique is very low-cost effective due to nanostructural preparation under low-temperature, and it is simple to control the dopant composition. M. Jiang et.al (2009) [11] studied the effect of the annealing condition on the Bi-doped ZnO films prepared by r.f. magnetron sputtering. The Bi-doped ZnO films possessed high transmittance (about 85%) in the visible region and resistivity value with high carries density of the film. Furthermore, F. Chouikh *et al.* (2011) [18] studied the structural, optical and electrical properties of undoped ZnO and Bi doped ZnO thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis technique. The conductive and transparent Bi-doping ZnO films by sol-gel method have not been reported yet. Moreover, their structural and optical characteristics for this film have not been fully understood.

In this paper, the Bi-doped ZnO thin films were prepared by spin coating of the sol-gel method. The effects of dopant concentration on structural, optical and electrical properties with various Bi doping concentrations of ZnO thin films were investigated. The transmittance of the layers deposited on glass was measured in UV-visible region. Tauc plot was used for estimating the band gap energy of Bi-doped ZnO thin films that was appropriate to apply in TCO film in solar cell.

2. Experimental

2.1. Materials

Undoped and bismuth doped ZnO gel were synthesized from zinc acetate dihydrate $\{Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O\}$, Bismuth nitrate pentahydrate $\{Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O\}$, ethylene glycol and monoethanolamine (MEA) as starting material for ZnO, bismuth dopant source, solvent and sol-stabilizer, respectively. All materials were purchased from Ajax Finechem, Fluka, CARLO ERBA, Ajax Finechem, respectively.

2.2. Sol-Gel and Thin Film Preparation

Zinc acetate dihydrate was added in the mixed solution of ethylene glycol and monoethanolamine (MEA). Concentration of zinc acetate was 0.7 M and molar ratio of zinc acetate dihydrate to MEA was kept at 1. The solution was stirred at 80°C for 10 minutes and then dropped bismuth dopant solution by varying the bismuth concentrations for 0.0 – 1.2 at.%, and continue stirred at 80°C for 1 hour. The fused quartz substrates in this work were carefully cleaned by Ratio Corporation of America (RCA) method. The undoped and bismuth doped ZnO nanostructure thin films were prepare by spin coating process on the fused quartz substrate by using spinning speed at 2500 rpm for 10 seconds. The films were dried at 100°C for 30 minutes in oven and then repeated coating again as shown in Fig. 1. All films were annealed at 600°C for 2 hrs in furnace with air atmosphere as followed to previous work [19].

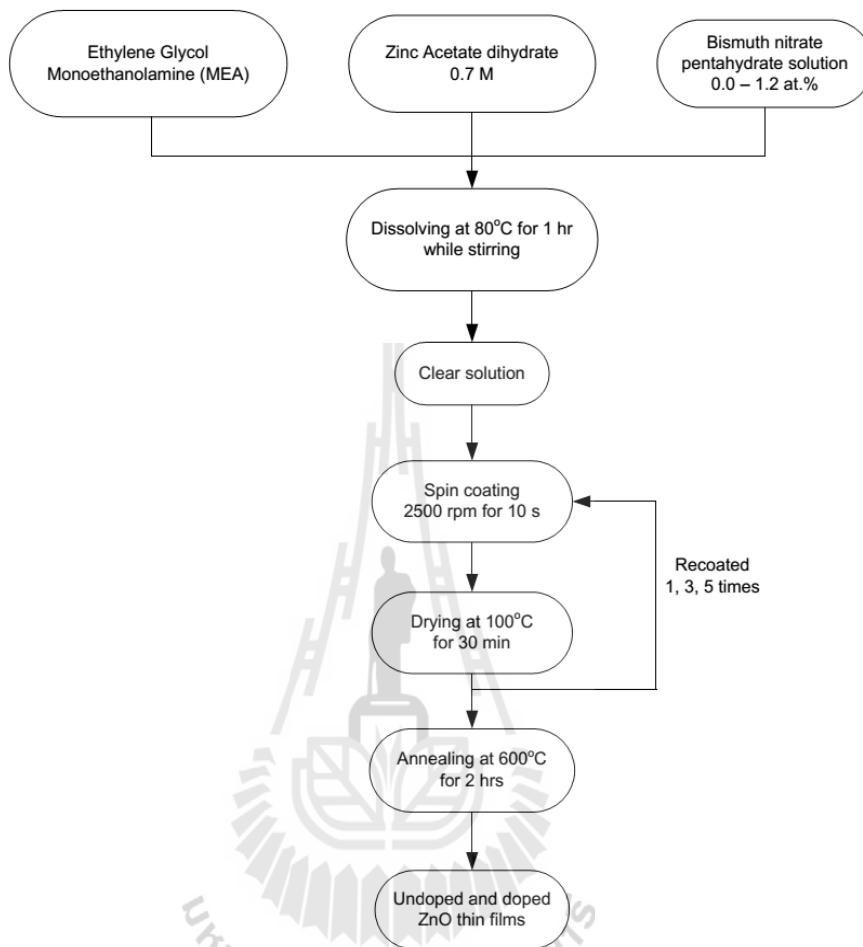


Fig. 1. Flow chart of Bi doped ZnO thin film preparation.

2.3. Characterization of Bi-doped ZnO Thin Films

The phase and structural characterization of thin films were determined by using Glancing X-ray diffractometer (RIGAKU TTRAX III) with a Cu-K_{α1} (1.54059 Å) as an X-ray source at 40 kV and 300 mA. Surface morphology was observed by using scanning electron microscope (Neo-1450VP). The optical transmittance and reflectance were measured by UV-Vis spectrophotometer (AJUK SPECORD 250+222P133) in the range of 300-1100 nm wavelength. The film thickness was measured by optical profiler (Veeco WYKO NT1100). The average grain size (*d*) of ZnO thin films was calculate by using Scherrer formula as Eq. (1) [20].

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

where λ , B , θ_B are wavelength of the X-ray radiation (1.54059 Å), full width at half maximum (FWHM), and the Bragg diffraction angle of the most intense peak in this study (002), respectively. Tauc plot method is used for estimating the band gap energy (E_g) of ZnO thin films by an extrapolation of the linear portion of $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ curve from Eq. (2) [21]:

DOI:10.4186/ej.2012.16.13.59

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

where C is a constant for a direct transition and photon energy. The optical absorption coefficient (α) of ZnO thin films can be calculated by Eq. (3) [21]:

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

where t, T, R are the thickness, the optical transmittance, the optical reflectance of the film, respectively.

The Current-Voltage (I-V) curve of ZnO thin films was measured by using Keithley 2400 source meter and plot a J-V curve as a function of ZnO thin film thickness. Silver plate was used as electrode on 0.2 at.% Bi doped ZnO thin films with varying film layers.

3. Result and Discussion

3.1. Structural Characterization

3.1.1. X-Ray Diffraction

The undoped and Bi doped ZnO thin films were first coated on clean fused quartz substrate and annealed at 600°C. The effect of Bi doping concentration on the chemical structure of ZnO thin films was studied. Figure 2 shows X-ray diffraction patterns of ZnO thin films and undoped ZnO thin film which are polycrystalline with hexagonal wurtzite structure. The diffraction peaks are identified to (100), (002), (101), (102), (110) and (103) in the scanning angle (2θ) from 25 – 65°, compared with ICDD JCPDS pattern no. 36-1451 (the powder diffraction of ZnO structure). The evaluated structure parameters of thin films are presented in Table 1. ZnO thin films with 0.2 – 1.0 at.% Bi contents showed preferential orientation along (002) and (103) peaks. However, the diffraction patterns of ZnO thin film with 1.2 at.% Bi content were same as that of undoped ZnO thin film. It indicated that Bi atom was not in-phase of ZnO but it was probably separated in Bi₂O₃ phase into the grain boundary. However, it could not detect the diffraction peaks of Bi₂O₃ due to its small concentration. The lattice parameters can be calculated by using the following formula [22]:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{4(h^2 + k^2 + hk) / 3a^2 + l^2 / c^2}} \quad (4)$$

where a and c are the lattice parameters and d_{hkl} is the crystalline surface distance of hkl indices. The lattice parameters of undoped ZnO thin films are closed to the parameters of $a_0 = 3.250 \text{ \AA}$ and $c_0 = 5.207 \text{ \AA}$ (JCPDS 36-1451). As can be seen in table 1, the different Bi doping concentrations give higher c values than undoped ZnO thin film. Bao *et al.* [23] have reported that slightly higher c values for ZnO thin films prepared on quartz glass substrates by a sol-gel method. The c-axis preferentially oriented ZnO thin film can be suggested that the value of the surface free energy is minimum for the ZnO (002) plane at the growth stage [24]. The increasing of parameter c value is possible to substitute Bi dopants into the Zn sites. The parameter c value slightly increased with increasing the Bi doping concentrations until 1.0 at.% and with further increasing in doping level, the parameter c value decreased to lower its value in undoped one at 1.2 at.% Bi dopant. Therefore, 1.0 at.% Bi concentration is the upper limit content for in-phase ZnO film in this study. The grain size of the different doping concentrations was determined using the XRD spectra and the Dybye-Scherer formula. The average grain size of doped ZnO decreased as compared to undoped ZnO film. The grain size slightly increased with increasing Bi doping contents until 0.6 at.% and decreased to 8.5 μm at 1.2 at.% Bi concentration as shown in Fig. 3.

Table 1. Lattice parameters and Crystallite size of ZnO thin films.

Bi dopant concentration (at.%)	Annealing temperature (°C)	Lattice parameters		Relative intensity of (002) peak
		a (Å)	c (Å)	
0.0	600	3.254	5.213	0.228
0.2		3.250	5.220	0.769
0.4		3.246	5.219	0.720
0.6		3.252	5.218	0.673
1.0		3.237	5.223	0.705
1.2		3.268	5.179	0.320

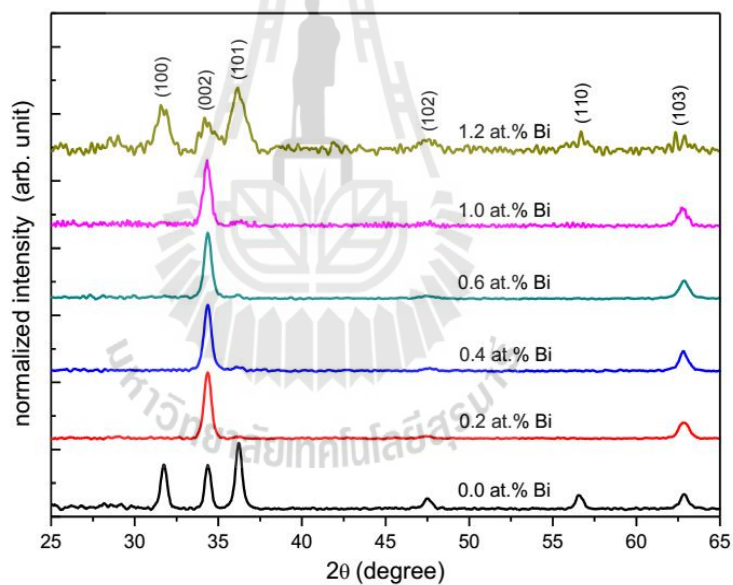


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Bi doped ZnO thin films annealed at 600°C with various Bi concentrations.

DOI:10.4186/ej.2012.16.13.59

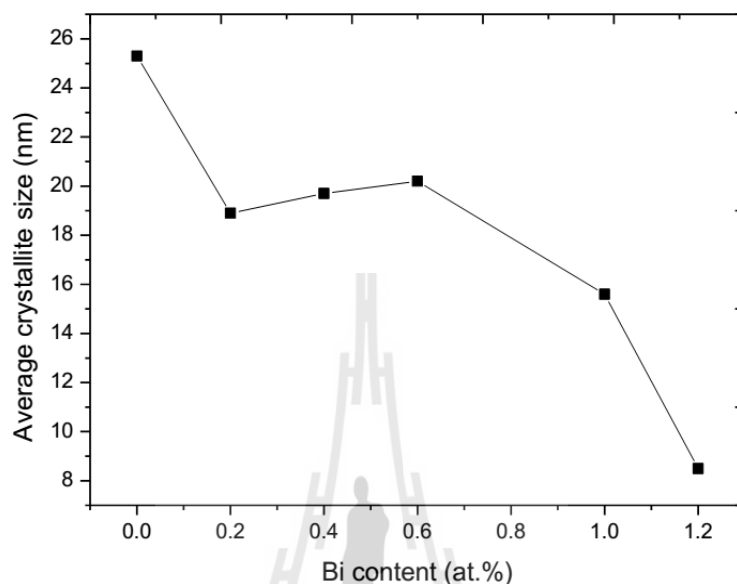


Fig. 3. Variation of average crystallite size of Bi doped ZnO thin films annealed at 600°C with Bi dopant concentrations.

3.1.2. Surface Morphology

From the previous work [18], 0.2 at% Bi doped ZnO thin film had the best preferential c-axis orientation. The surface morphology of this film with various dopant concentrations and coating layers was observed by using SEM as shown in Fig. 4 and 5, respectively. Figure 4(a)–(c) show the surface morphology of 1 layer ZnO thin films with various dopant concentrations. Pores and many small cracks appeared on surface for all films resulting in the low electrical conductivity of thin films. Figure 5(a)–(c) show the SEM micrographs of 0.2 at% Bi doped ZnO nanostructure thin films annealed at 600°C with various repeat coatings at 1, 3 and 5 layers, respectively. From these figures, the morphology of the film at 1 layer coating appeared cracks more than other films. In the other hand, the crack and porous defects were improved with increasing coating layers, but it appears higher roughness.

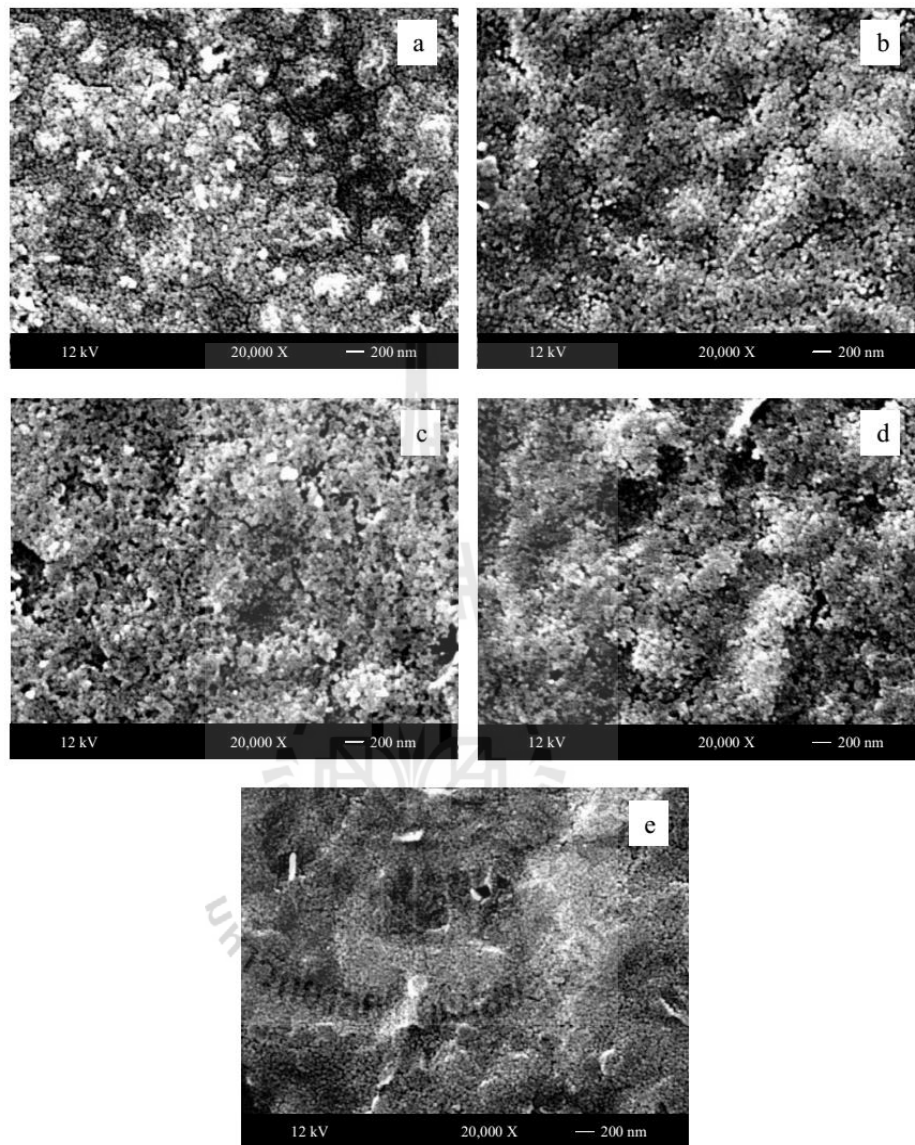


Fig. 4. SEM micrographs of Bi doped ZnO thin films annealed at 600°C with various Bi concentrations for 1 layer films (a) 0.0 at. %, (b) 0.2 at. %, (c) 0.4 at. %, (d) 0.6 at. %, (e) 1.0 at. %.

DOI:10.4186/ej.2012.16.13.59

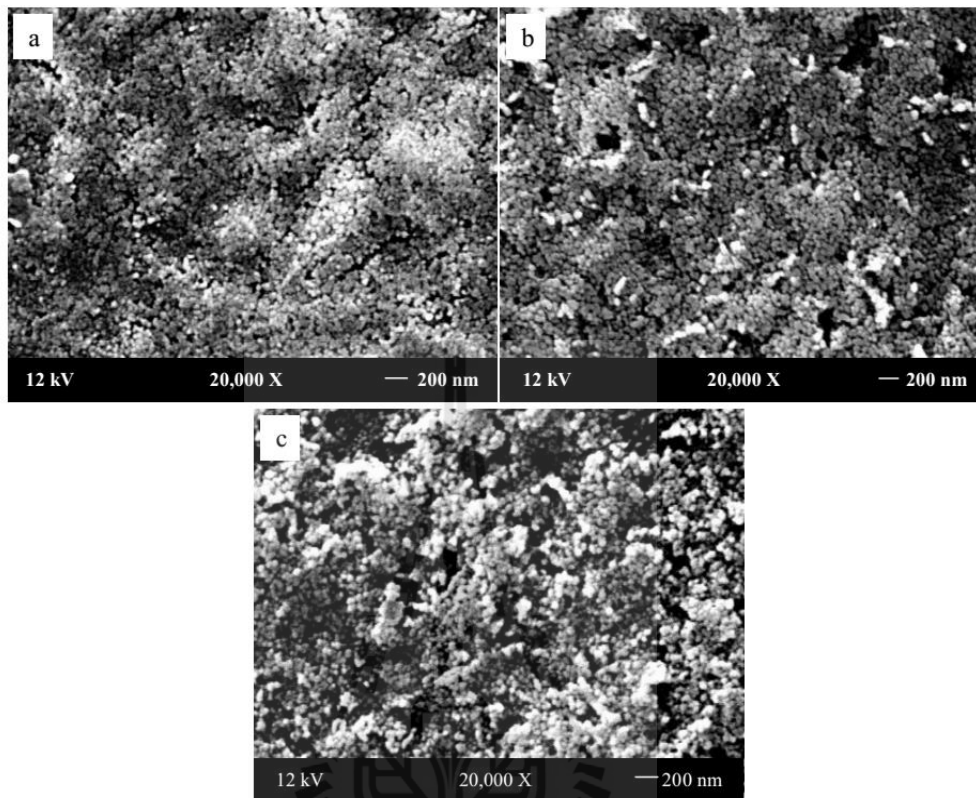


Fig. 5. SEM micrographs of 0.2 at.% Bi doped ZnO thin films annealed at 600°C with varying layers (a) 1 layer, (b) 3 layers, and (c) 5 layers.

3.2. Optical Characterization

Figure 6 and 7 show the transmittance and reflectance spectra of the ZnO thin films (1 layer thin film) in the range of 350 – 800 nm, respectively. It shows low reflectance value in visible light region. It can indicate that the ZnO thin films are transparent and suitable to apply as the TCO. Moreover, the ZnO thin films responded to 350 – 400 nm in blue light wavelength. The optical band gap (E_g) of ZnO thin films can be estimated from the relationship curve between $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ by extrapolation of the linear portion (Tauc plot). As can be seen in Fig. 8, the band gap energy of Bi doped ZnO thin films decreased (3.27 eV) as compared with undoped ZnO thin film (3.28 eV) and no significantly change with different Bi doping concentrations as summarized in Table 2. This result is against the report of M. Jiang *et al.* [10] who observed the band gap shift from 3.24 to 3.29 eV for the Bi-doped ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering with increasing the argon pressure from 1.0 to 3.0 Pa. F. Chouikh *et al.* [18] who found that the band gap shift from 3.19 to 3.24 eV for Bi-doped ZnO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis (to 5 mol% Bi concentration). They suggested that narrowing of optical band gap might be attributed to the forming of Bi impurity energy level. Therefore, the optical properties of thin films can be attributed to the deposition/ coating process and annealing temperature.

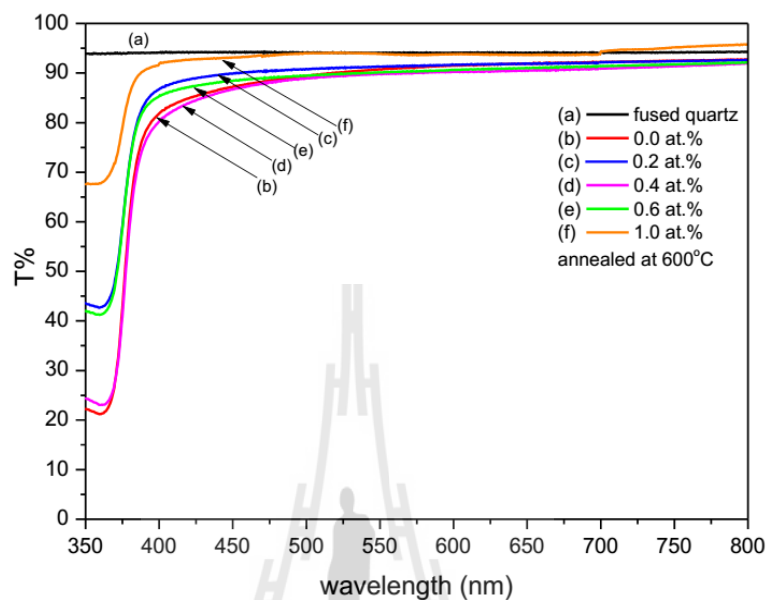


Fig. 6. Transmittance spectra of Bi doped ZnO thin films annealed at 600°C with varying Bi concentrations for 1 layer films.

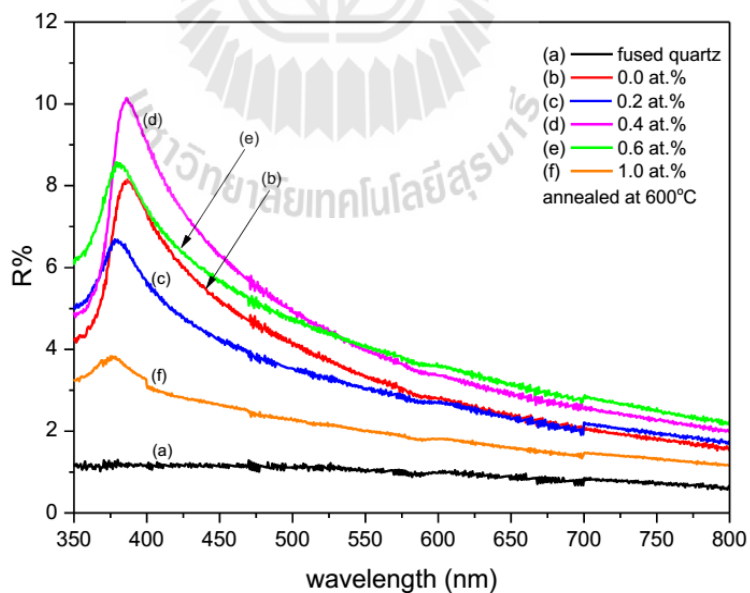


Fig. 7. Reflectance spectra of Bi doped ZnO thin films annealed at 600°C with varying Bi concentrations for 1 layer films.

DOI:10.4186/ej.2012.16.13.59

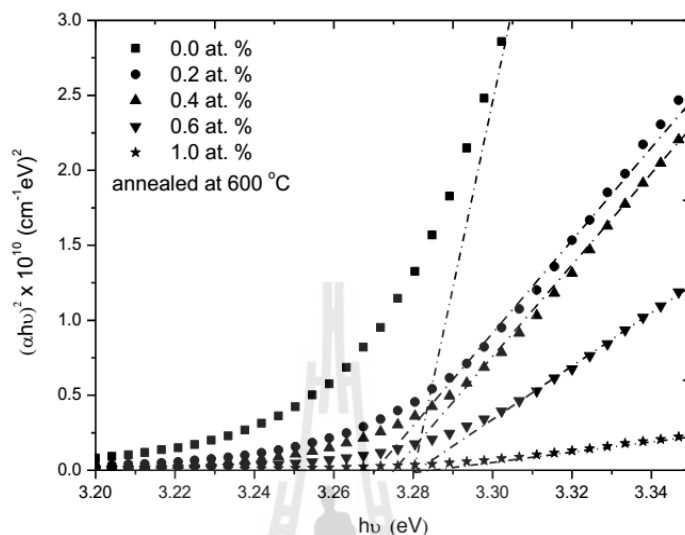


Fig. 8. $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ curve of Bi doped ZnO thin films annealed at 600°C with varying Bi contents for 1 layer films.

Table 2. Optical band gap of ZnO thin films (1 layer).

Bi (at. %)	Annealing Temp (°C)	E_g (eV)
0.0	600	3.28
0.2		3.27
0.4		3.275
0.6		3.28
1.0		3.28

3.3. Electrical Characterization

The 0.2 at.% Bi doped ZnO thin films with various repeat coating times as shown in Fig. 9. The J-V curve in dark condition of the ZnO thin films shows the ohmic behavior and the conductivity increased with increasing repeat coating times. The film quality was improved due to pores and crack defects were reduced and became homogenous. The resistivity of 5 layers ZnO thin film is 20.48 Ω -cm which is very high as compared to other reports [10, 18]. Bi-doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis have the electrical resistivity varies within four order of decade level (from 0.1-1000 Ω -cm) with increasing Bi doping level. Usually, the grain boundary and surface defect caused a large effect on the electrical properties. In this study, the electrical resistivity decreased with decreasing surface defects. As can be seen in surface morphology (Fig. 5), porosity and surface cracks decreased with increasing coating layers.

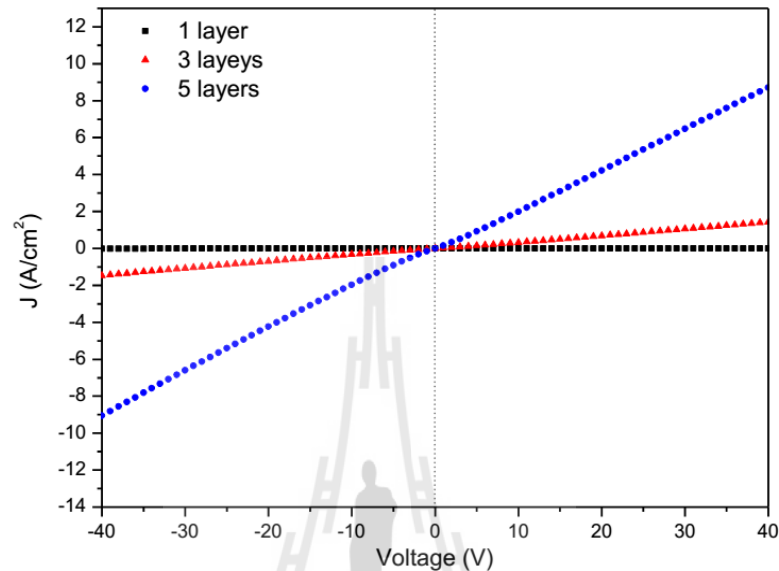


Fig. 9. J-V curve of 0.2 at.% Bi-doped ZnO thin films with varying coating layers.

4. Conclusions

In summary, undoped and Bi doped ZnO thin film on the fused quartz substrates have been prepared by a simple sol-gel spin coating method. XRD pattern of ZnO thin films with 0.2-1.0 at% Bi showed polycrystalline wurtzite structure with a preferential c-axis orientation. However, with 1.2 at% Bi doped ZnO thin film, it occurred out-of phase ZnO. The optical characteristic showed that Bi doped ZnO thin films were excellent transmission in visible light region. Moreover, the transmittance showed sharp absorption edge shift in blue wavelength. The reflectance spectra showed low reflectance value which will be brought high photon energy to attack solar cell structure. The energy band gap was not affected by Bi incorporation with different concentrations. The surface morphology of 0.2 at.% Bi doped ZnO thin film was improved with increasing the number of layer. Furthermore, the electrical conductivity increased with increasing the number of layer as well.

Acknowledgement

This research has been financial supported from The National Nanotechnology center and the scholarships for potential graduate students from National Research Council of Thailand. The authors would like to gratefully thank the researchers from Beamline 6 (DXL) at Siam photon Laboratory, Synchrotron light research institute, Nakhon Ratchasima, Thailand for their technical assistances.

DOI:10.4186/ej.2012.16.13.59

References

- [1] J. Löffler, R. Groenen, J. L. Linden, M. C. M. van de Sanden, and R. E. I. Schropp, "Amorphous silicon solar cells on natively textured ZnO grown by PECVD," *Thin Solid Films*, vol. 392, pp. 315-319, 2001.
- [2] J. Owen, M. S. Son, and K.-H. Yoo, B. D. Ahn, and S. Y. Lee, "Organic photovoltaic devices with Ga-doped ZnO electrode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, pp. 033512, 2007.
- [3] X. Wang, Y. Ding, Z. Li, J. Song, and Z. L. Wang, "Single-Crystal Mesoporous ZnO Thin Films Composed of Nanowalls," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 1791-1794, 2009.
- [4] T. Makino, C. H. Chia, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, Y. Matsumoto, and H. Koinuma, "High-throughput optical characterization for the development of ZnO-based ultraviolet semiconductor-laser," *Applied Surface Science*, vol. 189, pp. 277-283, 2002.
- [5] G. S. Kino and R. S. Wagers, "Theory of interdigital couplers on nonpiezoelectric substrate," *J. Appl. Phys.*, vol. 44, pp. 1480-1488, 1973.
- [6] D.G. Thomas, "The exciton spectrum of zinc oxide," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 15, pp. 86-96, 1960.
- [7] D. R. Sahu, "Properties of doped ZnO thin films grown by simultaneous dc and RF magnetron sputtering," *Materials Science and Engineering B*, vol. 171, pp. 99-103, 2010.
- [8] M. S. Tokumoto, A. Smith, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, A. F. Craievich, E. Elkaim, A. Traverse, and V. Brioso, "Structural electrical and optical properties of undoped and indium doped ZnO thin films prepared by the pyrosol process at different temperatures," *Thin Solid Films*, vol. 416, pp. 284-293, 2002.
- [9] S. W. Shin, K. U. Sim, J.-H. Moon, and J. H. Kim, "The effect of processing parameters on the properties of Ga-doped ZnO thin films by RF magnetron sputtering," *Current Applied Physics*, vol. 10, pp. S274-S277, 2010.
- [10] M. Jiang, X. Liu, and H. Wang, "Conductive and transparent Bi-doped ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering," *Surface & Coating Technology*, vol. 203, pp. 3750-3753, 2009.
- [11] M. Jiang and X. Liu, "Preparation and optical properties of Bi doped ZnO thin films with (100) orientation by rf magnetron sputtering," *J. Mater. Sci.: Mater Electron*, vol. 20, pp. 972-976, 2009.
- [12] Y. Liu and J. Lian, "Optical and electrical properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, pp. 3727-3730, 2007.
- [13] K. Haga, P. S. Wijesena, and H. Watanabe, "Group III impurity doped ZnO films prepared by atmospheric pressure chemical-vapor deposition using zinc acetylacetonate and oxygen," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 169-170, pp. 504-507, 2001.
- [14] P. Petrou, R. Singh, and D. E. Brodie, "The use of ZnO in transparent type MIS solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 35, pp. 930-931, 1979.
- [15] X. L. Chen, B. H. Xu, J. M. Xue, Y. Zhao, C. C. Wei, J. Sun, Y. Wang, X. D. Zhang, and X. H. Geng, "Boron-doped zinc oxide thin films for large-area solar cells grown by metal organic chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 3753-3759, 2007.
- [16] V. Fathollahi and M. M. Amini, "Sol-gel preparation of highly oriented gallium-doped zinc oxide thin films," *Materials Letters*, vol. 50, pp. 235-239, 2001.
- [17] M. Çopuroğlu, S. O'Brien, and G. M. Crean, "Sol-gel synthesis, comparative characterisation, and reliability analyses of undoped and Al-doped zinc oxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 6323-6326, 2009.
- [18] F. Chouikh, Y. Beggah, and M. S. Aida, "Optical and electrical properties of Bi doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis," *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 22, pp. 499-505, 2011.
- [19] P. Krongarrom, S. T. Rattanachan, and T. Fangsuwannarak, "Structural and optical characterizations of n-type doped ZnO by sol-gel method for photovoltaic," presented at 8th ECTI Conference, Khon Kaen, Thailand, 2011, pp. 50-53.
- [20] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. MA: Addison-Wesley, 1978, pp. 102.
- [21] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. New York: Dover Publications, 1976.
- [22] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*. New York: Wiley, 1990.
- [23] R. Ghosh, D. Basak, and S. Fujihara, "Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, pp. 2689-2692, 2004.
- [24] B. M. Ataev, A. M. Bagamadova, V. V. Mamedov, A. K. Omaev, and M. R. Rabadonov, "Highly conductive and transparent thin ZnO films prepared in situ in a low pressure system," *J. Crystal Growth*, vol. 198/199, pp. 1222-1225, 1999.

ประวัติผู้เขียน

นายภาณุวัฒน์ ครอบอารมณ์ เกิดเมื่อวันที่ 26 ธันวาคม พ.ศ. 2528 ที่หมู่บ้านโนนโพธิ์ ตำบลคอนสวรรค์ อำเภอคอนสวรรค์ จังหวัดชัยภูมิ สำเร็จการศึกษาระดับชั้นประถมศึกษาจากโรงเรียนบ้านโนนโพธิ์ ในปี พ.ศ. 2541 เข้ารับการศึกษาต่อในชั้นมัธยมศึกษาตอนต้นและมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียนคอนสวรรค์ ตำบลคอนสวรรค์ อำเภอคอนสวรรค์ จังหวัดชัยภูมิ จนสำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาในปี พ.ศ. 2546 และเข้ารับการศึกษาต่อในระดับอุดมศึกษาจนสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเซรามิก) จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี พ.ศ. 2551

หลังจากสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีแล้ว ได้เข้ารับการศึกษาต่อในระดับปริญญาโทที่สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี พ.ศ. 2552 โดยได้รับทุนการศึกษาสำหรับผู้มีศักยภาพเข้าศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี สำหรับใช้จ่ายค่าบำรุงการศึกษาและค่าธรรมเนียมการศึกษา ทุนผู้ช่วยวิจัยจากศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ(สวทช.) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ประกอบกับในระหว่างการศึกษาก็ได้ปฏิบัติงานในตำแหน่งผู้ช่วยสอนรายวิชาปฏิบัติการของสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก จึงทำให้เกิดการเรียนรู้ ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับงานในอนาคตได้

ระหว่างการศึกษาในระดับปริญญาโท ได้มีผลงานการนำเสนอในงานประชุมวิชาการและได้รับการตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการ โดยมีรายละเอียดดังในภาคผนวก จ.