รหัสโครงการ SUT7-711-53-24-28

รายงานการวิจัย

การเตรียมผลึกนาโนซิลิคอนและการประยุกต์ใช้งานกับเซลล์แสงอาทิตย์

Preparation of Nanocrystalline Silicon for Its Applications on Photovoltatic Cells

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

รหัสโครงการ SUT7-711-52-12-68

รายงานการวิจัย

การเตรียมผลึกนาโนซิลิคอนและการประยุกต์ใช้งานกับเซลล์แสงอาทิตย์

Preparation of Nanocrystalline Silicon for Its Applications on Photovoltatic Cells

ผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผศ.ดร. ทิพย์วรรณ ฟังสุวรรณรักษ์

สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2553

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กันยายน 2556

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ประจำปีงบประมาณ 2553 ผู้วิจัยขอขอบคุณมา ณ โอกาสนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ผศ.ดร.ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์ และดร. อรรถพล มณีแดง สำหรับคำแนะนำที่เป็นประโยชน์กับการสังเคราะห์สาร

ผศ.ดร. ทิพย์วรรณ ฟังสุวรรณรักษ์

2556

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นการผลิตฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอท (nc-Si dots) ในเฟสของซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2) ด้วยวิธีเคลือบสารละลายโซล-เจลแบบหมุนเหวี่ยง (sol-gel spin-coating) เพื่อหาแนวทางการนำไปใช้เป็นชั้นหน้าต่างรับแสงที่ความยาวคลื่นกว้างขึ้นให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนาโนควอนตัมดอท และได้ศึกษาการผลิตฟิล์มบาง SiO_2 และฟิล์บาง nc-Si dots ด้วย sol-gel spin-coating ซึ่งเป็นกระบวนการผลิตที่อุณหภูมิห้อง ในบรรยากาศปกติ และเป็นเทคนิคการผลิตที่ไม่พึ่งพาระบบสุญญากาศพิเศษส่งผลให้ต้นทุนการผลิตต่ำและเหมาะกับการผลิตอุปกรณ์ในเชิงพาณิชย์ได้ ฟิล์ม nc-Si dots ที่ผลิตได้ใช้สารละลายแขวนลอยเป็นสารตั้งต้นที่ประกอบด้วยสารละลายตั้งต้นจากเตตระเอทิลออโธซิลิเกต และผงผลึกนาโนซิลิคอน การศึกษานี้ได้ผลิตผงผลึกนาโนซิลิคอนขึ้นเองด้วยวิธีการบดละเอียด ขนาดของผงมีขนาดเล็กไม่เกิน 250 nm คุณภาพความเป็นผลึกนาโนได้ทดสอบด้วยเทคนิคการวัดไมโครรามานสเปกโตรสโคปี พบว่าผง nc-Si ที่สังเคราะห์ได้มีคุณภาพผลึกในระดับนาโนเมตรที่ดี เนื่องจากสเปกตรัมรามานเลื่อนตำแหน่งยอดของความถี่ไปทางความถี่ต่ำลงจาก 521 cm^{-1} สำหรับแผ่นผลึกเดี่ยวซิลิคอนเป็น 511 cm^{-1} ผลดังกล่าวสามารถคำนวณหาขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของแกนผลึกนาโน (crystalline core) ได้มีค่าประมาณ 3 nm อยู่ในระดับที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นหน้าต่างรับแสงให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดโครงสร้างแทนเดม

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม SiO_2 ด้วยเทคนิคฟลูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี พบยอดของสเปกตรัมหลักแสดงการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่างอะตอมของ Si-O-Si ลักษณะนี้สามารถระบุถึงโครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม SiO_2 ที่ผลิตด้วยวิธี sol-gel อีกทั้งจุดประสงค์ของการเตรียมผง nc-Si dots ด้วยวิธีการบดคือต้องการให้มีสารเจือเกาะเกี่ยวในโครงสร้างของ nc-Si dots เพื่อปรับเปลี่ยนปริมาณสารเจือได้ ในการศึกษานี้จึงได้ใช้เทคนิคการวัดโฟโตอิมิสชันสเปกโตรสโคปี (PES) พบว่ามีสเปกตรัมที่ระดับพลังงาน 187 eV แสดงถึงการมีพันธะเกาะเกี่ยวระหว่างอะตอม B-Si ผลการวิจัยสามารถนำฟิล์มบาง nc-Si dots ที่มีสารเจือในโครงสร้างผลึกนาโน ซึ่งผลิตด้วยวิธี sol-gel spin-coating นำไปพัฒนาผลิตเป็นชั้นหน้าต่างรับแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ จากการเปลี่ยนแปลงขนาดของผลึกนาโนได้

Abstract

This work is focused on the fabrication of nano-silicon dot (nc-Si dots) thin films embedded in the silicon dioxide (SiO_2) with using sol-gel spin coating technique. The aim of the synthesize of nc-Si dot thin film is to study the use of nc-Si dot thin film for the window layer of silicon solar cell responding to the wider light wavelength. Meanwhile, sol-gel spin coating is an alternative technique to be able to prepare SiO_2 and nc-Si dots films at room temperature in ambient air. This technique is not necessary to use a high vacuum system that is a higher-cost effective process. The sol-gel spin coating process for producing Si nanostructure is possible to run in the further industrial production line. Nc-Si dot films were prepared from the sol-suspension consisting of Tetraethylorthosilicate (TEOS) solution and nc-Si powders. In this study, nc-Si powders were fabricated in house from grinding p-type Si wafers. The prepared nc-Si powders obtained the average cluster size about 250 nm. The crystallinity quality of the prepared nc-Si powders is able to be verified by Micro-Raman spectroscopy measurement. It was found that the main frequency (1TO) peak for nc-Si powders at 511 cm^{-1} shifted downwardly from 521 cm^{-1} (c-Si wafer). The downward shift of the Raman peak indicates to their quality of nano-crystal and is able to calculate the approximate diameter size of the crystalline core that is around 3 nm. The average nc-Si size about a few nanometers is in the scale for applying in tandem silicon solar cell.

The results from Fourier transform infrared spectroscopy measurement are able to indicate Si-O-Si bonding in the prepared SiO_2 structure. It was noticed that SiO_2 film fabricated from sol-gel of TEOS solution provides the same oxide quality as one from other fabrication. The objectives to use nc-Si dots from grinding preparation are the existence of B-Si bonding and adjustability of dopant quantity in the Si nanostructure. Therefore, photoemission spectroscopy (PES) was used to identify Bi-Si bonding corresponding with the spin energy level at 187 eV. The experimental results showed the energy peak relating to B-Si bonding. This study results are able to develop various sizes of nc-Si dot film into novel window layers of all tandem silicon solar cell.

สารบัญ

หน้า

กิตติกรรมประกาศ ..... ก
บทคัดย่อ ..... ข
Abstract ..... ค
สารบัญ ..... ง
สารบัญตาราง ..... ฉ
สารบัญภาพ ..... ช

บทที่ 1 บทนำ
1.1 ความเป็นมา และความสำคัญของปัญหา 1
1.2 วัตถุประสงค์ 2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย 2
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย 2
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย 3

บทที่ 2 สมบัติทางแสง และอิเล็กทรอนิกส์ของผลึกนาโนซิลิคอนควอนตัมดอทสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์
2.1 บทนำ 5
2.2 ความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีด้านโฟโตนิกส์ของวัสดุซิลิคอน 6
2.2.1 หลักการการจำกัดพลังงานทางควอนตัม 7
2.2.2 กลไลการสูญเสียภายในของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพี-เอ็น 10
2.3 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอน 12
2.4 สรุป 15

บทที่ 3 กระบวนการผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิลิคอนดอทด้วยเทคนิค sol-gel
3.1 บทนำ 17
3.2 หลักการของกลไกลการเกิด sol-gel 17
3.2.1 กระบวนการเคลือบหมุนเหวี่ยง (Spin coating) 20
3.3 การผลิตฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอทในเฟสของออกไซด์ด้วยวิธี sol-gel 21
3.3.1 กระบวนการผลิตผงผลึกนาโนซิลิคอนด้วยวิธีการบด 22
3.3.2 กระบวนการผลิตฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอทในเฟสของ SiO_2 23

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 4 การศึกษาลักษณะทางโครงสร้าง สมบัติทางแสง และคุณลักษณะทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ และฟิล์มบางผลึกนาโนซิลิคอนดอท

4.1 บทนำ 26

4.2 ลักษณะทางโครงสร้างและคุณภาพความเป็นผลึกของผงนาโนซิลิคอนและฟิล์มบาง nc-Si dots 26

4.2.1 ขนาดและรูปร่างของผงนาโนซิลิคอน 26

4.2.2 คุณภาพความเป็นผลึกของผงนาโนซิลิคอน 28

4.2.3 สเปกตรัมรามานของฟิล์ม nc-Si ที่ฝังในเฟสออกไซด์ 30

4.3 โครงสร้างทางเคมี และสมบัติทางแสงของฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ที่ผลิตด้วยเทคนิค sol-gel 31

4.3.1 ผลการวัดสเปกตรัม Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ของฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ 32

4.3.2 ผลการวัดค่าคงที่ทางแสงของฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ 37

4.3.3 ผลการวิเคราะห์ธาตุในฟิล์มนาโนซิลิคอนดอทในออกไซด์ด้วยเทคนิค Photoemission spectroscopy (PES) 39

4.4 โครงสร้างทางกายภาพ และความหนาของฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ที่ผลิตด้วยเทคนิค sol-gel 43

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 บทนำ 45

5.2 ผลลัพธ์จากการสังเคราะห์ฟิล์มซิลิคอนไดออกไซด์ให้มีคุณภาพที่ดีโดยศึกษาจากสมบัติทางโครงสร้างและเคมี 45

5.3 ผลลัพธ์จากการผลิตผง nc-Si dots ชนิด p 46

5.4 ผลลัพธ์จากการสังเคราะห์ฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 โดยใช้ผงนาโนซิลิคอนบด 46

บรรณานุกรม 47

ภาคผนวก 51

ก กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะและความหนาแน่นของอะตอมสารเจือในผลึกซิลิคอน 52

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ข การทำความสะอาดแผ่นฐานรองด้วยหลักการ Radio Corporation of America (RCA) และอัตราส่วนสารละลายกรดบัฟเฟอร์ไฮโดรฟลูออริก 53
ค คุณลักษณะของผลึกนาโนซิลิคอนจากบริษัท American elements 54

ประวัติผู้วิจัย 58

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1 ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา sol-gel ที่ผลิตเป็นฟิล์ม SiO_2 19
ตารางที่ 3.2 สัดส่วนของสารเคมีที่ใช้สังเคราะห์ sol-gel เป็นสารตั้งต้นสำหรับ SiO_2 22
ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบค่า Wavenumber ของโมเลกุล SiO_2 ที่ผลิตได้จากเทคนิค thermal oxidation กับเทคนิค sol-gel 34

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 การส่งผ่านพลังงานแบบตรง และแบบไม่ตรงของวัสดุสารกึ่งตัวนำ 6

รูปที่ 2.2 โครงสร้างของฟิล์มบางโครงสร้างนาโนและการจำกัดพลังงานควอนตัมเปรียบเทียบกับก้อนผลึก 8

รูปที่ 2.3 โครงสร้างพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์ nano-quantum dots ชนิด Schottky cell (ก) ชนิดDepleted hetero-junction cell (ข) ชนิด Hybrid polymer cells (ค) และชนิด Quantum dot sensitized cell (ง) 9

รูปที่ 2.4 สเปกตรัมความเข้มแสงที่ส่องสว่างจากดวงอาทิตย์ในความยาวคลื่นช่วงกว้างที่ผ่านชั้นบรรยากาศตามมาตราฐาน 11

รูปที่ 2.5 กลไกการสูญเสียประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหนึ่งรอยต่อ 12

รูปที่ 2.6 ไดอะแกรมแถบพลังงานกับระดับพลังงาน quantized ของ nc-Si ที่ฝังใน SiO_2 13

รูปที่ 2.7 ไดอะแกรมแถบพลังงานที่เกิดแถบมินิแบนด์ของวัสดุนาโนที่ฝังในวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีช่องว่างพลังงานกว้างขึ้นในโครงสร้างซูปเปอร์แลตทิซ 14

รูปที่ 2.8 การเปล่งแสงโฟโตลูมิเนสเซนต์ที่อุณหภูมิห้อง (295 K) ของซิลิคอนควอนตัมดอทในออกไซด์เมตริกซ์ 14

รูปที่ 2.9 โครงสร้างของ tandem solar cells ด้วยวัสดุ nc-Si quantum dots 15

รูปที่ 3.1 ลักษณะการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของเหลวเป็นเจล 18

รูปที่ 3.2 การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคหมุนเหวี่ยง 21

รูปที่ 3.3 ผงนาโนซิลิคอนผลิตขึ้นด้วยวิธีการบด (ก) และ ผงนาโนซิลิคอนจากบริษัท American elements (ข) 23

รูปที่ 3.4 ภาพถ่ายกำลังขยาย 50 เท่าของผิวหน้าฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ด้วยเงื่อนไขต่างกันโดยใช้เวลาบ่มเจล 1 วัน (ก) R=2 (ข) R=2.5 (ค) R=3 (ง) R=3.5 และ (จ) R=4 24

รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารละลาย gel สำหรับ SiO_2 และสารละลายแขวนลอยสำหรับฟิล์มบาง nc-Si dots ที่ฝังในเฟส SiO_2 25

รูปที่ 4.1 ภาพตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงนาโนซิลิคอนจากกระบวนการบด (ก) และจากการซื้อ (ข) 27

รูปที่ 4.2 สเปกตรัมรามานของผงนาโนซิลิคอนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีบด ผงนาโนจากบริษัท American elements เปรียบเทียบกับแผ่นผลึกเดี่ยวซิลิคอน 28

รูปที่ 4.3 สเปกตรัมรามานที่ประกอบด้วยการรวมสเปกตรัม 2 ส่วน 30

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.4 สเปกตรัมรามานของฟิล์ม nc-Si ที่ฝังในเฟสซิลิคอนออกไซด์เปรียบเทียบกับผงนาโนซิลิคอนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีบด และแผ่นผลึกเดี่ยวซิลิคอน 31

รูปที่ 4.5 การเปรียบเทียบสเปกตรัม FTIR ของฟิล์ม SiOx ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค sol-gel อบที่อุณหภูมิ 60°C ในบรรยากาศในเงื่อนไขเวลาการบ่ม gel ต่าง ๆ 33

รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งยอดสเปกตรัมและ x-composition ของฟิล์มบางซิลิคอนออกไซด์ในเงื่อนไขระยะเวลาการบ่ม gel 34

รูปที่ 4.7 สเปกตรัม FTIR ของฟิล์มก่อนและหลังอบที่อุณหภูมิต่างกันตั้งแต่ 60 – 500 °C โดยใช้ gel ที่บ่ม 1 วัน 36

รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งยอดสเปกตรัมและ x-composition ของฟิล์มบางซิลิคอนออกไซด์ในเงื่อนไขการอบฟิล์มที่อุณหภูมิต่างกัน 37

รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาฟิล์ม ค่าดัชนีหักเหแสงกับอุณหภูมิการอบฟิล์มโดยใช้เวลาการบ่ม gel 1 วัน 38

รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มซิลิคอนออกไซด์และค่าดัชนีหักเหแสงภายใต้เงื่อนไขของเวลาบ่ม gel ตั้งแต่ 1-4 วัน 39

รูปที่ 4.11 แผนภาพแสดงระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนในของแข็ง (ซ้ายล่าง) เปรียบเทียบกับสเปกตรัมพลังงานโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ (ขวาบน) 41

รูปที่ 4.12 สเปกตรัม PES ที่ระดับพลังงาน Si2p และ B2s ของฟิล์ม nc-Si dots ภายใต้การอบที่อุณหภูมิระหว่าง 60°C ถึง 400°C 42

รูปที่ 4.13 สเปกตรัม PES ที่ความละเอียดเท่ากับ 0.2 eV ในระดับพลังงาน B2s ของฟิล์ม nc-Si dots ในออกไซด์ 42

รูปที่ 4.14 ภาพถ่าย SEM ด้านตัดขวางของฟิล์ม nc-Si dots ที่ฝังในเฟส SiO_2 (ซ้าย) และภาพถ่ายด้านบนขยาย 2 เท่า (ขวา) 43

รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM ด้านบนของฟิล์มฟิล์ม nc-Si dots ที่ฝังในเฟส SiO_2 44

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมา และความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันประเทศไทยมีแนวโน้มใช้พลังงานมากขึ้น การวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนควรเกิดขึ้นอย่างจริงจังเพื่อลดการนำเข้าจากต่างประเทศ และเกิดความมั่นคงทางพลังงานสืบยิ่งขึ้นไป ดังนั้นผู้เสนอโครงการวิจัยเล็งเห็นว่าพลังงานหมุนเวียนจากพลังงานแสงอาทิตย์ควรมีการวิจัยและพัฒนาอย่างจริงจัง สถานภาพของการวิจัยประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ในประเทศไทยโดยส่วนใหญ่สามารถแบ่งตามชนิดของวัสดุได้ 3 ชนิดใหญ่ ๆ คือวัสดุชนิดซิลิคอน (Si) สารประกอบ GaAs และ $CuInSe_2$ ถึงแม้ว่าในปัจจุบันมีนักวิจัยจำนวนมากกำลังศึกษาวัสดุโพลิเมอร์กันมากขึ้นและพบว่าบางชนิดสามารถแปลงพลังงานแสงเป็นไฟฟ้าได้ จนกระทั่งงานวิจัยเกี่ยวกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดโพลิเมอร์ทั้งที่ใช้เป็นวัสดุหลัก (polymer-based solar cells) หรือเป็นส่วนประกอบร่วม (hybrid nanocrystal/nanorod-polymer solar cells) มีมากขึ้น เนื่องจากต้นทุนการผลิตต่ำ ไม่ต้องพึ่งพาเทคโนโลยีระบบสุญญากาศประสิทธิภาพสูง อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการแปลงพลังงานไฟฟ้าและเสถียรภาพยังมีค่าต่ำ หากเราพิจารณาถึงความเข้มแข็งของการวิจัยเซลล์แสงอาทิตย์ในประเทศพบว่ามีการใช้วัสดุตั้งต้นชนิดซิลิคอนและพัฒนาเทคโนโลยีซิลิคอนมาอย่างต่อเนื่องทั้งโครงสร้างแบบผลึกเดี่ยว ผลึกโพลี ผลึกไมโคร และแบบฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิคอน เพราะว่าวัสดุซิลิคอนโครงสร้างผลึกมีคุณสมบัติทางแสง ทางไฟฟ้าและความเสถียรภาพที่ดีเหมาะสมสำหรับนำไปประดิษฐ์เป็นสิ่งประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ที่ให้ประสิทธิภาพสูง และในปัจจุบันพบว่าการปรับปรุงประสิทธิภาพได้ก้าวเข้าสู่ยุคที่พัฒนาอย่างเต็มที่ (maturity) นั่นคือเซลล์ชนิดซิลิคอนแบบ 1 รอยต่อมีค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานเข้าใกล้ค่าจำกัดสูงสุดทางทฤษฎีเท่ากับ 29% ตามหลักการ detailed balance limit อีกทั้งจากต้นทุนการผลิตวัสดุผลึกด้วยเทคโนโลยีสุญญากาศประสิทธิภาพสูงทำให้เซลล์ชนิดนี้มีราคาแพง ดังนั้นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนฟิลม์บางจึงเข้ามามีบทบาทเพื่อลดต้นทุนโดยการลดปริมาณของวัตถุดิบซิลิคอนซึ่งเป็นข้อดีของเซลล์ชนิดฟิล์มบางนี้ อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพก็ลดลงจากการเกิดจุดบกพร่องในวัสดุฟิลม์บางอะมอร์ฟัส จากแนวคิดที่ต้องการรวมข้อดีของผลึกซิลิคอนที่มีความโดดเด่นในด้านความเสถียรภาพสูง ไม่เป็นพิษ มีจำนวนมากบนโลก มาผสมผสานกับข้อดีของฟิลม์บาง ดังนั้นจึงเกิดการวิจัยบนหลักการแบบใหม่โดยนำวัสดุโครงสร้างผลึกนาโน (nanocrystalline materials) ที่มีคุณสมบัติพิเศษทางแสง ทางอิเล็กทรอนิกส์ และทางไฟฟ้าเพื่อนำไปสู่นวัตกรรมทางวิศวกรรมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ สำหรับสถานภาพของเทคโนโลยีวัสดุนาโนในประเทศไทยขณะนี้ คณะวิจัยจากห้องปฏิบัติการ SDRL ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยได้ศึกษาวัสดุสารกึ่งตัวนำกลุ่ม III-V ด้วยโครงสร้างนาโนควอนตัมดอต InAs ที่อยู่ระหว่างชั้น GaAlAs และ GaAs เพื่อนำคุณสมบัติพิเศษของสารกึ่งนำตัวโครงสร้างนาโนมาใช้ให้เป็นประโยชน์สำหรับการประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์แบบ p-n hetero-junction ด้วยเครื่อง MBE (molecular beam epitaxy)

ผู้เสนอโครงการวิจัยเล็งเห็นว่าวัสดุนาโนซิลิคอนเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำในกลุ่ม IV มีความน่าสนใจมากสำหรับเทคโนโลยีเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ด้วยเนื่องจากเป็นการรวมข้อดีของหลักการต้นทุนต่ำของซิลิคอนฟิลม์บางกับการตอบสนองความยาวคลื่นแสงที่กว้างขึ้น และการดูดกลืนแสงที่มากขึ้นซึ่งเป็นคุณสมบัติพิเศษของวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้นที่มีโครงสร้างซิลิคอนนาโน อีกทั้งโครงการนี้จะเป็นส่วนหนึ่งของนวัตกรรมที่ต่อยอดจากเทคโนโลยีซิลิคอนที่ประเทศไทยมีวิทยาการพื้นฐานสะสมมาต่อเนื่องเพื่อก้าวนำไปสู่เทคโนโลยีซิลิคอนนาโนที่ทัดเทียมกับต่างประเทศ ซึ่งงานวิจัยต่างประเทศด้านนาโนซิลิคอนต่างก็ยอมรับหลักการใหม่ของการสังเคราะห์ซิลิคอนควอนตัมดอตในเมตริกซ์ของซิลิคอนออกไซด์ ไนไตรด์ หรือคาร์ไบด์เพื่อให้เกิดมินิแบนด์ (mini-band) หรือเรียกว่าซับแบนด์ (sub-band) ขึ้นและจะได้คุณสมบัติพิเศษของการดูดกลืนแสงแบบใหม่เพื่อนำไปสู่เป้าหมายการผลิตเป็นเซลล์ 2 ถึง 3 เซลล์ซ้อนทับกันที่เรียกว่าโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบ tandem และกล่าวได้ว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนาโนซิลิคอนโครงสร้าง tandem ได้ใช้วัตถุดิบจากซิลิคอนทั้งสิ้น

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 สนับสนุนการวิจัยด้านพลังงานหมุนเวียนจากการวิจัยและพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ เพื่อเพิ่มความเข้มแข็งด้านการวิจัยพลังงานในประเทศ

1.2.2 ต่อยอดเทคโนโลยีซิลิคอนที่มีอยู่ในปัจจุบันโดยใช้ประโยชน์จากการสังเคราะห์ฟิล์มบางผลึกนานาโนซิลิคอนเพื่อลดปริมาณการใช้วัสดุซิลิคอนและได้ประสิทธิภาพสูงจากคุณสมบัติพิเศษของผลึกนาโนซิลิคอน

1.2.3 เพิ่มขีดความสามารถการวิจัยด้านเทคโนโลยีวัสดุผลึกนาโนซิลิคอน เพื่อก้าวสู่นวัตกรรมทางวิศวกรรมเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 วิจัย และพัฒนาการสังเคราะห์ผลึกนาโนซิลิคอนที่ฝังตัวอยู่ในฉนวนด้วยเทคนิค Sol-gel ที่ห้องอุณหภูมิห้อง ภายใต้ความดันบรรยากาศ

1.3.2 วิเคราะห์คุณสมบัติพิเศษทางแสง และทางไฟฟ้าของชั้นผลึกนาโนซิลิคอน เพื่อให้ได้ชั้น *i* ที่เหมาะสมของเซลล์แสงอาทิตย์

1.3.3 ศึกษาหาลู่ทางการเพิ่มค่าความนำทางไฟฟ้าของชั้นผลึกนาโนซิลิคอนศึกษาเพื่อเป็นชั้น p และ n ที่เหมาะสมสำหรับการประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์นาโนซิลิคอนประสิทธิภาพสูง

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1.4.1 ศึกษาหาข้อมูลที่เกี่ยวข้องเพิ่มเติม เพื่อเป็นประโยชน์ต่อการดำเนินโครงการจากหนังสือ วารสารวิชาการ สิทธิบัตร และเอกสารต่างๆที่เกี่ยวข้อง (literature survey)

1.4.2 ศึกษาแบบแผนของการผลิตชั้นซิลิคอนไดอิเล็กตริกที่มีความบางมาก ๆ เพื่อใช้เป็นกระบวนการผลิตร่วมกันกับฟิล์มบางสารประกอบอะมอร์ฟัสซิลิคอนเพื่อให้เกิดโครงสร้างแบบ superlattice

ศึกษากลไกการผลิตชั้นนาโนซิลิคอนซุปเปอร์แลททีสด้วยเทคนิค sol-gel หรือ RF magnetron sputtering และเลือกวิธีที่เหมาะสมที่สุด

สังเคราะห์ SiO_2 สำหรับเป็นตัวกลางให้แก่ฟิล์มบางนาโนซิลิคอน

14.3 ศึกษาหาส่วนผสมที่ดีเพื่อสังเคราะห์ฟิล์มบาง SiO_2 จากสารตั้งต้นหลักของสาร TEOS และ EtOH ในรูปของ sol-gel เพื่อให้ฟิล์มมีโครงสร้างที่ดี สำหรับเป็นตัวกลางของฟิล์มนาโนซิลิคอน

14.4 ศึกษาหาเงื่อนไข annealing ฟิล์มที่ได้ภายใต้อุณหภูมิต่าง ๆ และระยะเวลาที่เหมาะสมภายใต้สภาวะก๊าซเฉื่อย (N_2)

14.5 ทำการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนซิคอนด้วยการบด เปรียบเทียบลักษณะสมบัติกับผงผลึกนาโนที่ซื้อจากบริษัท

14.6 หาส่วนผสมที่ดีเพื่อสังเคราะห์ฟิล์มบางผลึกนาโนซิคอนที่ฝังในเฟส SiO_2 จากการใช้สารละลายแขวนลอยของผงผลึกนาโนซิลิคอนใน sol-gel เพื่อเป็นสารตั้งต้น

14.7 หาเงื่อนไขการปลูกฟิล์มบางด้วยวิธี Spin-coating เพื่อให้ฟิล์มมีความสม่ำเสมอทั่วแผ่น

14.8 ศึกษาหาเงื่อนไข annealing ฟิล์มบางผลึกนาโนซิคอนที่ฝังในเฟส SiO_2 ที่ได้ภายใต้อุณหภูมิต่าง ๆ และระยะเวลาที่เหมาะสม ภายใต้สภาวะก๊าซเฉื่อย (N_2)

วัดผล และวิเคราะห์

14.9 วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี โครงสร้างผิว และสมบัติทางแสงของฟิล์ม SiO_2 และฟิล์ม nc-Si ด้วยเครื่องเทคนิค Fourier transform infrared, Photo-emission และ UV-VIS spectrophotometer เป็นต้น

14.10 วัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าต่างๆ เช่นคุณสมบัติขั้วไฟฟ้าโอห์มมิค ค่าความต้านทานอนุกรมค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ผิวสัมผัส สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์

ทดสอบประสิทธิภาพ และสรุปผลการทดลอง

14.11 ประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบที่ประกอบด้วยชั้นผลึกนาโนซิลิคอน และวิเคราะห์ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน

14.12 สรุปและรวบรวมเขียนรายงาน

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1.5.1 เป็นองค์ความรู้ส่วนหนึ่งที่สำคัญของการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนด้วยเทคนิค spin coating ซึ่งเป็นแนวทางที่ไม่พึ่งพาระบบสุญญากาศพิเศษ เพื่อลดต้นทุนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์

1.5.2 เผยแพร่ผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ และตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการ ดังนี้

1. K. Kunchana and T. Fangsuwannarak “Thin Film preparation of silicon nanocrystals embedded in silicon oxide by sol-gel method” 9th Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology Conference (ECTI-CON), 6-18 May 2012 Page(s):1 – 4, ISBN:978-1-4673-2026-9

2. T. Fangsuwannarak, K. Khunchana and S.T. Rattanachan “Optical Band Gaps and Electrical Conductance of Si nanocrystals in SiO2 Matrix for Optoelectronic Applications, Key Engineering Materials Vol. 545 (2013) pp 134-140 (2013) Trans Tech Publications, Switzerland doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.545.134

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 2
สมบัติทางแสง และอิเล็กทรอนิกส์ของผลึกนาโนซิลิคอนควอนตัมดอทสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์

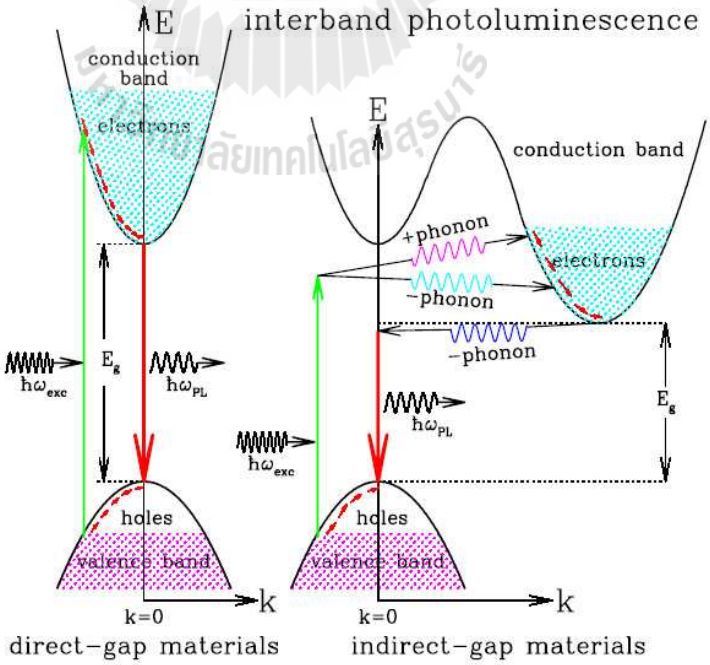
2.1 บทนำ

เซลล์แสงอาทิตย์เป็นอุปกรณ์ที่มีกลไกลการแปลงพลังงานจากแสงเป็นไฟฟ้าได้โดยตรงสามารถที่ผลิตจากวัสดุ Si ที่ไม่เป็นพิษ มีมากในเมื่อเทียบกับวัสดุแกลเลียมอาร์เซไนด์ (GaAs) โดยทั่วไปเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอน (Si) ที่ผลิตในเชิงอุตสาหกรรมสามารถแบ่งประเภทตามโครงสร้างผลึกของวัสดุ Si ได้เป็น 3 ประเภท คือเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอน (mono-crystalline Si) ชนิดผลึกหลายรูป (poly-crystalline Si) และซิลิคอนชนิดอสัณฐาน (amorphous Si, a-Si) จากโครงสร้างผลึก และไม่เป็นผลึกนี้เราสามารถจัดเซลล์แสงอาทิตย์ได้เป็น 3 รุ่น (solar cell generations) ตามระดับประสิทธิภาพและเทคโนโลยี โดยรุ่นที่ 1 เป็นโครงสร้างของแผ่นผลึกเดี่ยวซิลิคอนให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงกว่า 24% แต่มีต้นทุนการผลิตสูงเช่นกัน ในเทคโนโลยีรุ่นที่ 2 เซลล์ชนิด a-Si:H หรือเรียกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ฟิล์มบางซิลิคอนนั้นมีต้นทุนต่ำกว่า แต่ยังมีข้อจำกัดด้านค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานมีค่าต่ำลงกว่า 10% ถึงแม้ว่าฟิล์มบาง a-Si:H ที่มีค่าช่องว่างพลังงานทางแสงประมาณ 1.5 eV ซึ่งกว้างกว่า Si เป็นเหตุให้สามารถตอบสนองต่อความยาวคลื่นแสงช่วงความเข้มสูงกว่าผลึกซิลิคอน (c-Si) ก็ตาม แต่โครงสร้างของวัสดุ a-Si:H นั้นนอกจากยังพบจุดบกพร่องของโครงผลึกแม้มีอะตอมของไฮโดรเจนเกาะเกี่ยวอยู่นั้น วัสดุนี้ยังให้เสถียรภาพของประสิทธิภาพเซลล์ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับชนิดอื่น ขณะเดียวกันได้มีงานวิจัยต่าง ๆ ที่ใช้ประโยชน์จากโครงสร้างผลึกซิลิคอนที่มีเกรนขนาดไมโครเมตร (micro-crystalline Si, μc-Si) เพื่อปรับปรุงให้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนี้มีค่าประสิทธิภาพสูงขึ้นและเพิ่มเสถียรภาพการใช้งาน แต่กระบวนการผลิตฟิล์มเพื่อก่อตัวเป็นผลึก μc-Si นั้นใช้พลังงานที่สูงขึ้นด้วย แต่กระนั้นจุดด้อยของ Si คือไม่สามารถนำไปใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้างรอยต่อ p-n หลายรอยต่อจากการใช้วัสดุชนิดเดียวกันที่เรียกว่าเซลล์แสงอาทิตย์แบบแทนเดม (tandem solar cell) โครงสร้างหลายรอยต่อนั้นประกอบด้วยวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด pและ n ด้านบนสุดที่จำเป็นต้องมีค่าช่องว่างพลังงานทางแสง (E_g) ที่กว้างกว่ารอยต่อด้านล่าง จนถึงรอยต่อ p-n ของส่วนที่เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำแผ่นฐาน ด้วยเหตุที่ค่าช่องว่างพลังงานทางแสงของ c-Si และ μc-Si ต่างก็มีค่าประมาณ 1.1 eV ทำให้วัสดุนี้ไม่สามารถผลิตเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดแทนเดมได้เพื่อตอบสนองต่อแสงที่ความยาวคลื่นในค่าต่างๆ และแปลงเป็นพลังงานไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นได้ในที่สุด จากข้อจำกัดดังกล่าวนี้ได้มีแนวคิดใหม่จาก M.A. Green ซึ่งเป็นนักวิจัยที่เชี่ยวชาญทางด้านวิศวกรรมเซลล์แสงอาทิตย์ได้นำหลักการของการควอนไตส์ระดับพลังงานเพื่อให้เกิดการขยายค่า E_g ของวัสดุ Si ในรูปแบบของโครงสร้างผลึกในระดับนาโนเมตร (nc-Si) ที่ฝังในวัสดุไดอิเล็กตริกของซิลิคอนเช่น SiO_2 SiC หรือ SiN เป็นต้น นั้นนำมาประยุกต์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอน ลักษณะโครงสร้างนี้เรียกว่าโครงสร้างซุปเปอร์แลททีซ (supper lattice) หรืออาจเรียกว่าผลึกนาโนซิลิคอนควอนตัมดอท (nc-Si quantum

dots) และจัดเป็นแนวคิดเพื่อนำไปสู่เทคโนโลยีรุ่นที่ 3 ในบทที่ 2 นี้จะได้กล่าวถึงสมบัติทางแสง และอิเล็กทรอนิกส์ของผลึกนาโนซิลิคอนควอนตัมดอท เพื่อหาแนวทางนำวัสดุนี้ไปประยุกต์ใช้ในโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ต่อไป

2.2 ความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีด้านโฟโตนิกส์ของวัสดุซิลิคอน

เป็นที่รู้กันทั่วไปว่าผลึกซิลิคอนนั้นไม่สามารถนำมาผลิตเป็นอุปกรณ์โฟโตนิกส์ได้เนื่องจากสมบัติทางฟิสิกส์ที่ไม่เหมาะสำหรับการเปล่งแสงที่อุณหภูมิห้อง หรือในย่านที่ตามองเห็นได้เนื่องจากมีพฤติกรรมแถบพลังงานแบบไม่ตรง (indirect bandgap) แสดงกลไกได้ดังรูปที่ 2.1 การดูดกลืนแสงที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจากยอดสูงสุดของแถบเวเลนซ์ขึ้นไปจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชันในกรณีฉนวนและสารกึ่งตัวนำเรียกว่า การดูดกลืนแสงพื้นฐาน (fundamental absorption) และเรียกตำแหน่งหรือความยาวคลื่นของสเปกตรัมมีการดูดกลืนแสงนี้ว่า ขอบของการดูดกลืนแสงพื้นฐาน (absorption edge) การดูดกลืนแสงชนิดนี้มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำมาก ซึ่งบางครั้งจำเป็นต้องแสดงลักษณะแถบพลังงานเป็นฟังก์ชันเลขคลื่น (wave number : k) ของอิเล็กตรอน และมีความหมายแสดงถึงโมเมนตัมของอิเล็กตรอนซึ่งมีค่าเท่ากับ $p = \vec{\hbar}k$ ในกรณีที่ยอดสูงสุดของแถบเวเลนซ์อยู่ตรงกับจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชันที่ตำแหน่งของ $k = 0$ พอดี เราเรียกว่าสารกึ่งตัวนำที่มีลักษณะส่งผ่านพลังงานแบบตรง หรืออาจเรียกว่าแถบพลังงานแบบตรง (direct bandgap) ส่วนในกรณีที่ยอดสูงสุดของแถบเวเลนซ์อยู่ในตำแหน่งที่ไม่ตรงกับจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชัน เราเรียกสารกึ่งตัวนำที่มีลักษณะการถ่ายโอนพลังงานแบบไม่ตรงนี้อาจเรียกว่าแถบพลังงานแบบไม่ตรง (indirect bandgap)



รูปที่ 2.1 การส่งผ่านพลังงานแบบตรง และแบบไม่ตรงของวัสดุสารกึ่งตัวนำ (ned.ipac.caltech.edu)

จากลักษณะการดูดกลืนแสงในแถบพลังงานแบบไม่ตรง จุดต่ำสุดของแถบคอนดักชันไม่ได้อยู่ในแนวดิ่งกับจุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์ จึงไม่มีสถานะพลังงานใดๆ ที่จะรองรับอิเล็กตรอนข้างบนในแนวดิ่ง ดังนั้นอิเล็กตรอนจึงกระโดดขึ้นไปสู่แถบคอนดักชันได้ก็ต่อเมื่ออิเล็กตรอนกระโดดขึ้นไปแล้วเปลี่ยนค่าโมเมนตัมโดยการมีอันตรกิริยากับโครงผลึก (lattice) ซึ่งได้แก่การรับหรือถ่ายเทโมเมนตัมให้กับโครงผลึกที่กำลังสั่นอยู่ ในปรากฏการณ์นี้ค่าโมเมนตัมขอทางระบบจะยังรักษาให้คงที่ไว้ได้ จึงทำให้การดูดกลืนแสงในแถบพลังงานแบบไม่ตรงเกิดขึ้นได้ แต่เมื่ออยู่ในสถานการณ์ปล่อยพลังงานแบบรวมตัวใหม่ (recombination emission) จะไม่มีประสิทธิผลที่ดี ดังนั้นวัสดุสารกึ่งตัวนำซิลิคอนเราจะไม่พบการใช้งานเป็นอุปกรณ์แปล่งแสงได้เลย

2.2.1 หลักการการจำกัดพลังงานทางควอนตัม (Quantum Confinement)

วัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ได้แสดงสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และทางแสงเปลี่ยนไปจากสมบัติจำเพาะเดิมของก้อนผลึกที่พาหะสามารถเดินทางอิสระได้ทุกทิศทาง ไปสู่การจำกัดการเคลื่อนที่ของประจุพาหะ เกิดเป็นปรากฏการณ์การจำกัดพลังงานทางควอนตัม (quantum confinement effect) ผลดังกล่าวทำให้เกิดแถบพลังงานย่อย ๆ (sub-bands) ขึ้นในบ่อพลังงาน ซึ่งเรียกว่าระดับพลังงานควอนไตซ์ (quantized energy levels) ทำให้ขอบพลังงานคอนดักชัน และวาเลนซ์เลื่อนไป และได้ค่า E_g กว้างมากขึ้นเมื่อเทียบกับก้อนผลึก การเกิดระดับพลังงานควอนไตซ์ของวัสดุสามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภทตามลักษณะทิศทางการจำกัดพลังงาน ได้ดังนี้

1. One-dimension confinement เรียกว่าโครงสร้างแบบ quantum well แสดงถึงประจุพาหะสามารถเคลื่อนที่ได้สะดวกในสองแกน หรือ 2 มิติ (2D carrier transportation)

2. Two-dimension confinement เรียกว่าโครงสร้างแบบ quantum wire แสดงถึงประจุพาหะสามารถเคลื่อนที่ได้สะดวกในเพียงหนึ่งแกน หรือ 1 มิติ (1D carrier transportation)

3. Three-dimension confinement เรียกว่าโครงสร้างแบบ quantum dot แสดงถึงประจุพาหะถูกฝังในวัสดุตัวกลางอื่น จำกัดเคลื่อนที่ทั้งสามแกน หรือเรียกอีกอย่างว่าการเคลื่อนที่ 0 มิติ (0D carrier transportation)

การเคลื่อนที่พาหะถูกจำกัดทั้ง 3 มิติ แสดงเส้นกราฟความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (density of state) เปลี่ยนไปเมื่อเทียบกับเส้นกราฟต่อเนื่องของก้อนผลึกด้านบนสีแดง อีกทั้งตำแหน่งขอบพลังงานคอนดักชัน (E_C) เลื่อนออกไป แสดงดังรูปที่ 2.2

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

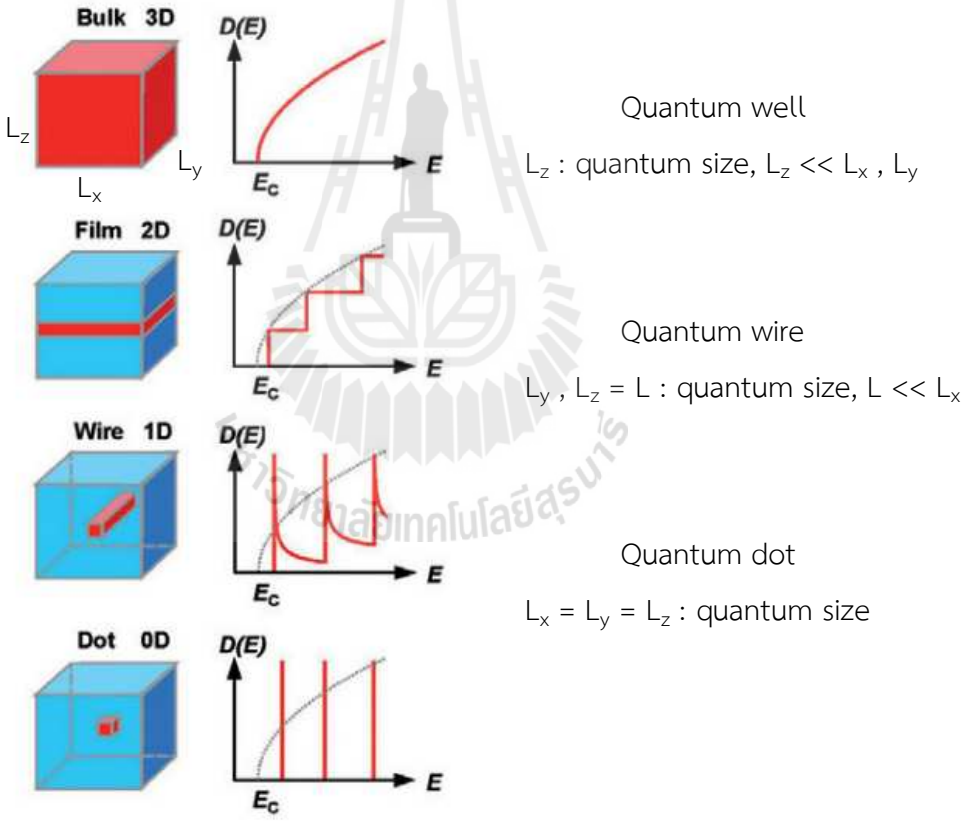
ความหนาแน่นของสถานะพลังงานในระบบ quantum wire มีลักษณะไม่ต่อเนื่อง เมื่อพาหะถูกจำกัดในแกน y และ z ซึ่งเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในแกน x จะได้ขนาด $L_y = L_z = L$ ในกรณีเช่นนี้ระดับ

พลังงานของอิเล็กตรอนในระบบ quantum wire แสดงได้ดังนี้ และฟังก์ชันความหนาแน่นของสถานะพลังงานใน quantum wire คือ

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

ความหนาแน่นของสถานะพลังงานในระบบ quantum dots มีลักษณะเป็นเส้น เมื่อพาหะถูกจำกัดในแกน x y และ z จะได้ขนาด $L_x = L_y = L_z = L$ ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนใน quantum dot มีค่าไม่ต่อเนื่อง ดังนี้

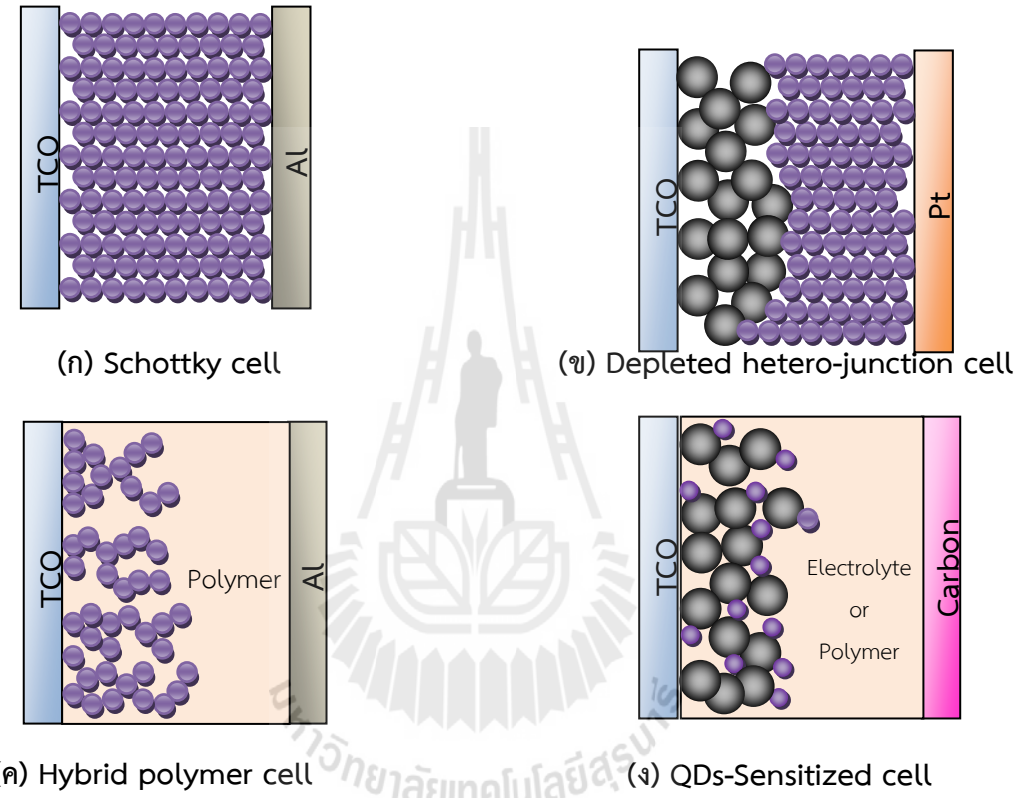
$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m^*}\frac{1}{L^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) \quad (2.3)$$



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของฟิล์มบางโครงสร้างนาโนและการจำกัดพลังงานควอนตัมเปรียบเทียบกับก้อนผลึก

เมื่อนำโครงสร้างนาโนเพื่อจำกัดพลังงานทางควอนตัมมาประยุกต์ใช้ในชั้นสารกึ่งตัวนำชนิดพีและเอ็นของเซลล์แสงอาทิตย์ จะได้เซลล์ที่มีลักษณะพิเศษ เรียกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซูปเปอร์แลตทิซ

(superlattice solar cell) มีโครงสร้างของชั้นสารกึ่งตัวนำที่มีความบางๆ ต่างชนิดกันให้ซ้อนทับกันแบบหลายชั้น (multi-layers) ในโครงสร้างซูปเปอร์แลตทิซเช่นนี้จะเกิดปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์ ทางไฟฟ้า และทางแสงที่ต่างไปจากธรรมชาติ เนื่องจากการเกิดระดับพลังงานควอนไตซ์ ทำให้เกิดการดูดกลืนแสง และการเปล่งแสงอย่างแรงในเวลาต่อมา คุณสมบัติพิเศษต่างๆ เหล่านี้ได้ถูกนำไปประยุกต์ทางด้านสิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ไดโอดเปล่งแสง (light emission diode : LED) อุปกรณ์ตรวจจับแสง (photodetector) และ เลเซอร์ เป็นต้น



(ก) Schottky cell (ข) Depleted hetero-junction cell

(ค) Hybrid polymer cell (ง) QDs-Sensitized cell

รูปที่ 2.3 โครงสร้างพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์ nano-quantum dots ชนิด Schottky cell (ก) ชนิด Depleted hetero-junction cell (ข) ชนิด Hybrid polymer cells (ค) และชนิด Quantum dot sensitized cell (ง)

ปัจจุบันได้มีการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวัสดุชนิดต่าง ๆ กัน ด้วยโครงสร้าง nano-quantum dots แสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งประกอบด้วย

1. เซลล์แสงอาทิตย์ nano-quantum dots ชนิดชอตต์กี (schottky solar cell) คือ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตจากวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดเดียวกัน เช่น ซิลิคอน แกลเลียมอาเซไนซ์ หรือ เจอเมเนียม เป็นต้น

2. เซลล์แสงอาทิตย์ nano-quantum dots ชนิดรอยต่อเฮตเทโร (depleted hetero-junction solar cell) คือ เซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อพี-เอ็นที่ผลิตจากวัสดุสารกึ่งตัวนำต่างชนิดกัน

3. เซลล์แสงอาทิตย์ nano-quantum dots ชนิดไฮบริดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ (Hybrid organic-inorganic solar cell) คือ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตจากวัสดุพอลิเมอร์และสารกึ่งตัวนำ

4. เซลล์แสงอาทิตย์ nano-quantum dots ชนิดสีย้อม (Dye-sensitized solar cell) คือ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตจากวัสดุพอลิเมอร์และสารกึ่งตัวนำ ซึ่งใช้กระบวนการผลิตจากปฏิกิริยาเคมี

2.2.2 กลไลการสูญเสียภายในของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพี-เอ็น

ปรากฏการณ์ photo-electric หรือ photovoltaic ด้วยการอธิบายทฤษฎีจาก อัลเบิร์ต ไอน์สไตน์ บนทฤษฎีพื้นฐานทางแสงของ Planck ที่ได้รับรางวัลโนเบลในปี 1918 ซึ่งให้นิยามของแสงเป็นก้อนพลังงานเรียกว่าโฟตอน เป็นผลให้ไอน์สไตน์สามารถอธิบายปรากฏการณ์ photovoltaic สำเร็จ และได้รับรางวัลโนเบลในปี 1921 โดยได้กล่าวว่าแสงมีสมบัติ 2 อย่างพร้อมกัน (duality properties) คือ สมบัติความเป็นคลื่นและอนุภาค เมื่อแสงหรือพลังงานโฟตอนตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพี-เอ็น เซลล์จะสามารถแปลงพลังงานโฟตอนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง แต่มีข้อจำกัดหลักคือพลังงานโฟตอนที่ถูกดูดกลืนได้ในเซลล์หรือสามารถใช้ประโยชน์ได้นั้นอยู่ในช่วงความยาวคลื่นจำกัด คือพลังงานโฟตอนมากกว่าค่า E_g ของวัสดุรอยต่อพี-เอ็น สำหรับกรณีของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็นนั้น แสงที่ตกกระทบและเซลล์สามารถดูดกลืนได้ต้องมีช่วงความยาวคลื่นแสงที่สั้นกว่า 1,127 nm นั่นคือมีพลังงานโฟตอนมากกว่า 1.1 eV (E_g ของ Si) สมการที่ 2.4 แสดงความสัมพันธ์แบบผกผันระหว่างพลังงานโฟตอนของแสงและความยาวคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{2.4}$$

โดยที่ E คือ พลังงานโฟตอน (eV)

h คือ Planck's constant = 6.62×10^{-17} erg.sec = 4.5×10^{-15} eV.sec

c คือ ความเร็วแสง =2.998×10^{8} m/sec

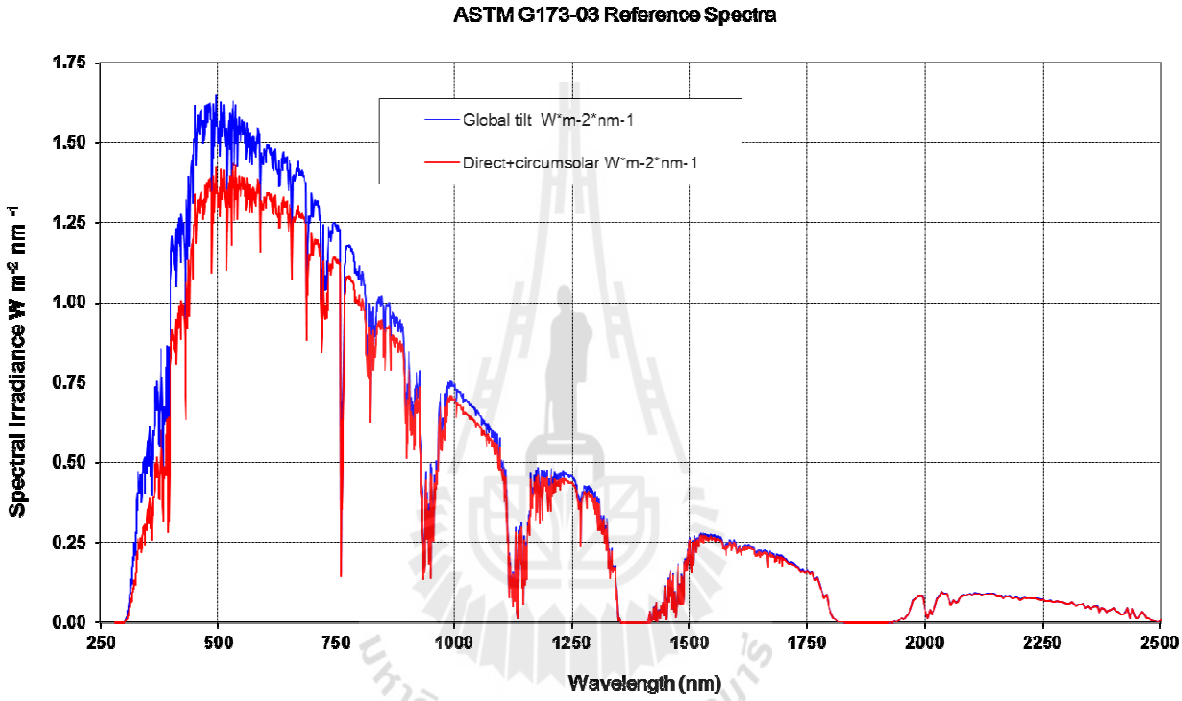
λ คือ ความยาวคลื่น (nm)

ν คือ ความถี่ของพลังงานโฟตอน (Hz)

ค่าความเข้มของแสง (irradiation intensity) ของแสงที่มีค่าต่าง ๆ ในค่าความยาวคลื่นต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 2.4 เส้นสีฟ้าของ AM1.5 Global spectrum พิจารณาใช้กับแผงรับแสงแบบเรียบ (flat plate modules) ผลรวมของกำลังงาน (integrated power) เท่ากับ 1000 W/m^2 (100 mW/cm^2) ในส่วนของเส้นสีแดงของ AM1.5 Direct (+circumsolar) spectrum แสดงถึงงานที่ประกอบด้วยชุดแผ่นรวบรวมแสงและลำแสงอาทิพย์แบบตรง ลักษณะนี้มีผลรวมของกำลังงานเท่ากับ 900 W/m^2 จากกราฟจะเห็นว่าความ

เข้มของแสงมีค่าสูงสุดอยู่ในช่วงความยาวคลื่นแสงมองเห็นได้ (visible wavelength) โดยเฉพาะย่านความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงิน

หลักการจำกัดค่าประสิทธิภาพของ Carnot ได้กล่าวว่าพลังงานจากดวงอาทิตย์สามารถแปลงเป็นพลังงานไฟฟ้ากับค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงถึง 95% เข้าใกล้ข้อจำกัดของ Carnot เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบ 1 รอยต่อพี-เอ็น (single junction solar cell) แล้วพบว่าถูกจำกัดที่ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงได้ถึงขอบความยาวคลื่น กรณีเซลล์ซิลิคอนจะไม่เกิน 1,127 nm



รูปที่ 2.4 สเปกตรัมความเข้มแสงที่ส่องสว่างจากดวงอาทิตย์ในความยาวคลื่นช่วงกว้างที่ผ่านชั้นบรรยากาศตามมาตราฐาน

แสงที่ดูดกลืนได้นั้นอาจจะไม่สามารถแปลงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิผลได้ทั้งหมด ทำให้ประสิทธิภาพทางทฤษฎีมีค่าไม่เกิน 31% เนื่องจากเกิดกลไกการสูญเสียภายในเซลล์แสงอาทิตย์แบบ 1 รอยต่อพี-เอ็น แสดงภาพได้ดังรูปที่ 2.5 เราสามารถแบ่งประเภทกลไกการสูญเสียพลังงานภายในเซลล์แสงอาทิตย์แบบ 1 รอยต่อนี้ได้เป็น 4 ส่วนใหญ่ ดังนี้

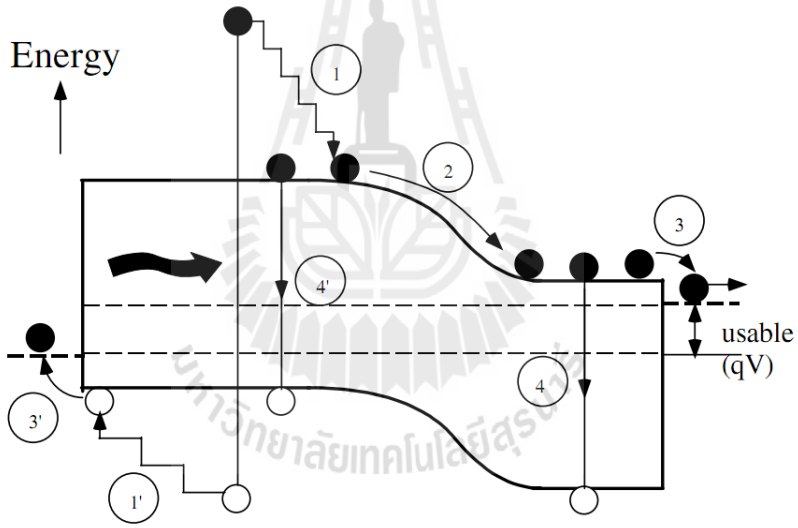
1. การสูญเสียเชิงความร้อน เนื่องจากพลังงานโฟตอนที่ดูดกลืนนั้นมากกว่าค่า E_g วัสดุรอยต่อพี-เอ็น ($\lambda < 1127$ nm) ทำให้เกิดพาหะที่ได้รับการกระตุ้นด้วยพลังงานโฟตอนที่สูงกว่าขอบของแถบพลังงานคอนดักชัน (conduction energy band edge, E_C) และขอบของแถบพลังงานวาเลนซ์ (valence energy

band edge, E_V) แสดงกลไกลในหมายเลข 1 และ $1'$ ซึ่งพาหะเหล่านี้จะคลายพลังงานโฟนอน และตกกลับลงขอบ E_C และ E_V

2. การสูญเสียที่รอยต่อพี-เอ็น เนื่องจากการเคลื่อนที่ของพาหะบริเวณรอยต่อด้วยกระแสไฟฟ้าแบบพัดพา (drift) ของสนามไฟฟ้าและเมื่อพาหะเคลื่อนที่ออกนอกรอยต่อเข้าสู่เนื้อวัตถุของเซลล์ เมื่อพาหะอิเล็กตรอน-โฮล เคลื่อนที่ด้วยกระแสไฟฟ้าแบบแพร่ (diffusion) เนื่องจากไม่มีสนามไฟฟ้านอกบริเวณรอยต่อ จึงเกิดการสูญเสียพาหะไปบางส่วนจากการจับ (trap) เนื่องจากมีจุดบกพร่องในเนื้อวัตถุและที่ผิว กลไกลดังกล่าวแสดงในหมายเลข 2

3. การสูญเสียแรงดันไฟฟ้าที่ขั้วโลหะสัมผัส เนื่องจากมีความต้านทานไฟฟ้าระหว่างรอยสัมผัสและขั้วโลหะ กลไกลนี้แสดงในหมายเลข 3 และ $3'$

4. การสูญเสียจากการรวมตัวใหม่ของพาหะ (recombination) ที่ได้รับการกระตุ้นจากแสงโฟตอน แต่ไม่เสถียรขณะเดินทางไปยังขั้วไฟฟ้าทำให้พาหะเหล่านั้นตกกลับ หรือเรียกว่าการรวมตัวใหม่ แสดงกลไกลนี้ในหมายเลข 4 และ $4'$



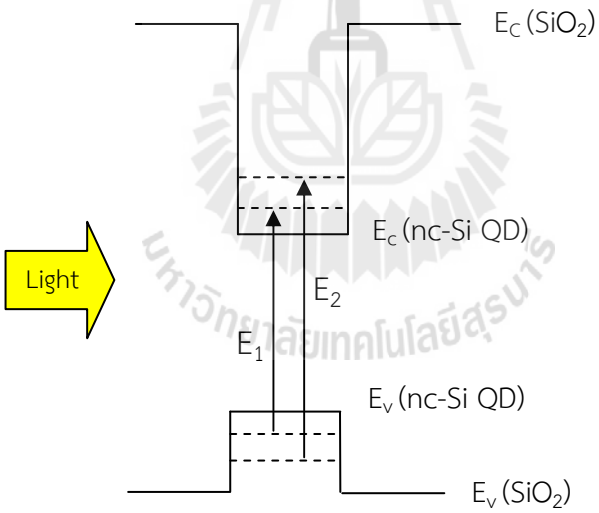
รูปที่ 2.5 กลไกการสูญเสียประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหนึ่งรอยต่อ (ภาพจากหนังสือ Third generation photovoltaic advanced energy conversion, M.A. Green, Springer)

2.3 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนาโนซิลิคอน (Silicon nanostructured solar cells)

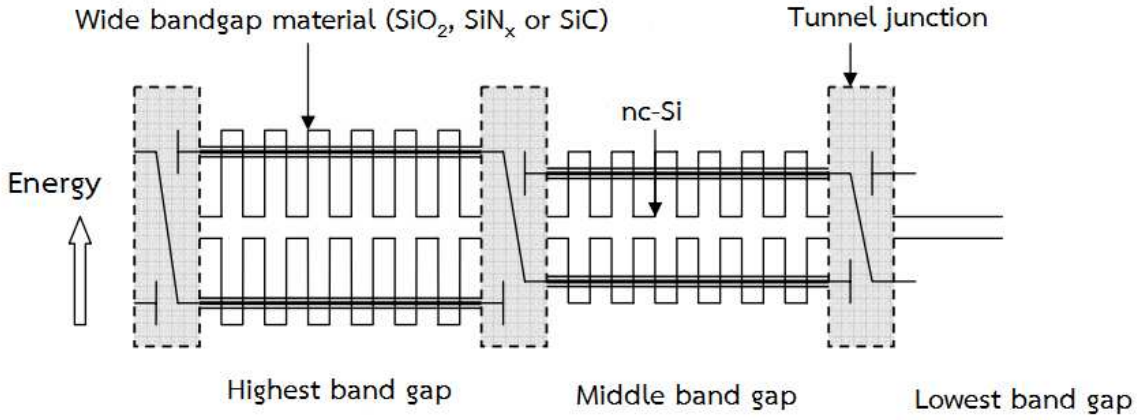
จากหัวข้อข้างต้นทำให้รู้ว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด 1 รอยต่อนั้นมีการสูญเสียในรูปความร้อนเป็นหลักเมื่อแสงมีพลังงานเกินกว่าค่า E_g ของวัสดุ ถ้าต้องการลดผลของการสูญเสียดังกล่าวเซลล์แสงอาทิตย์จำเป็นต้องมีรอยต่อมากกว่า 1 รอยต่อโดยให้ค่า E_g ที่กว้างขึ้นซ้อนทับกันตามลำดับ เพื่อสามารถดูดกลืนแสงให้เข้าคู่กับค่าพลังงานโฟตอนนั้น ๆ ได้ เซลล์ชนิดนี้เรียกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซ้อนทับกันหลายชั้น

(multi-layer solar cell) หรือเรียกว่า tandem cell หลักการของ tandem cell ประกอบด้วยรอยต่อพี-เอ็นที่ผลิตจากวัสดุที่ต่างชนิดกัน ลักษณะนี้เป็นระบบของเซลล์แสงอาทิตย์ที่พัฒนาให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นแบบพิเศษ (ultra-high-efficiency systems) ในปัจจุบันยังมีการใช้งานกันอยู่กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง a-Si:H ที่ซ้อนทับกัน 3 เซลล์ อย่างไรก็ตามเซลล์ชนิดฟิล์มบาง a-Si:H จะมีข้อจำกัดจากโครงสร้างที่ไม่เป็นผลึกมีจุดบกพร่องของโครงผลึก ประสิทธิภาพต่ำ และไม่มีเสถียรภาพการแปลงพลังงานในระยะยาว

ดังนั้นแนวคิดของวัสดุฟิล์มบางผลึกนาโนซิลิคอน (nanocrystalline silicon) ในแบบโครงสร้างซูปเปอร์แลตทิชจึงเกิดขึ้นในลักษณะที่มีโครงผลึกซิลิคอนขนาดไม่กี่นาโนเมตรฝังอยู่ในวัสดุไดอิเล็กทริกเช่น SiO_2 SiC หรือ SiN เป็นต้น เพื่อให้เกิดบ่อพลังงานแคบ ๆ และเกิดเป็นมินิแบนด์หรือซับแบนด์ บริบทนี้อาจกล่าวได้ว่าเป็นวิศวกรรมแถบพลังงานของ Si quantum dot ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวแสดงในรูปที่ 2.6 โดยระดับพลังงานนี้จะมีค่าระดับพลังงานที่ต่างกันเป็นขั้น ๆ และไม่ต่อเนื่องกันเรียกว่าพฤติกรรมแบบควอนไตเซชัน (quantization) เมื่อโครงสร้างก่อตัวในระดับใหญ่แล้วระดับสถานะพลังงานจะต่อเนื่องกันเป็นมินิแบนด์หรือซับแบนด์ แสดงดังรูปที่ 2.7 ซึ่งเป็นโครงสร้างทางแถบพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอนแบบ tandem cell

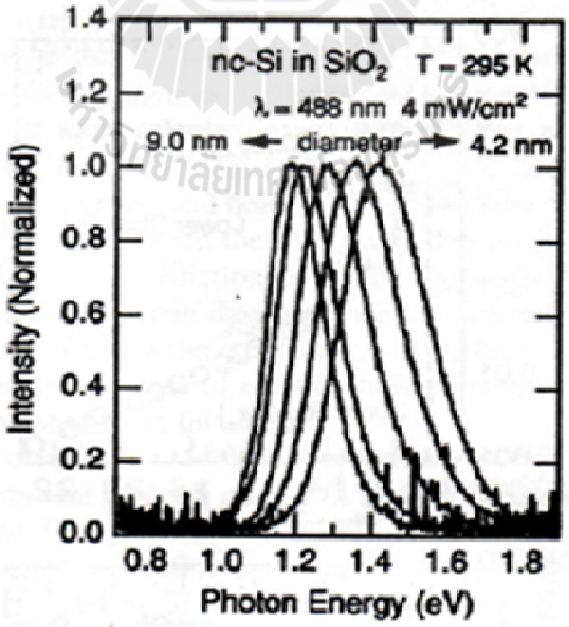


รูปที่ 2.6 ไดอะแกรมแถบพลังงานกับระดับพลังงาน quantized ของ nc-Si ที่ฝังใน SiO_2



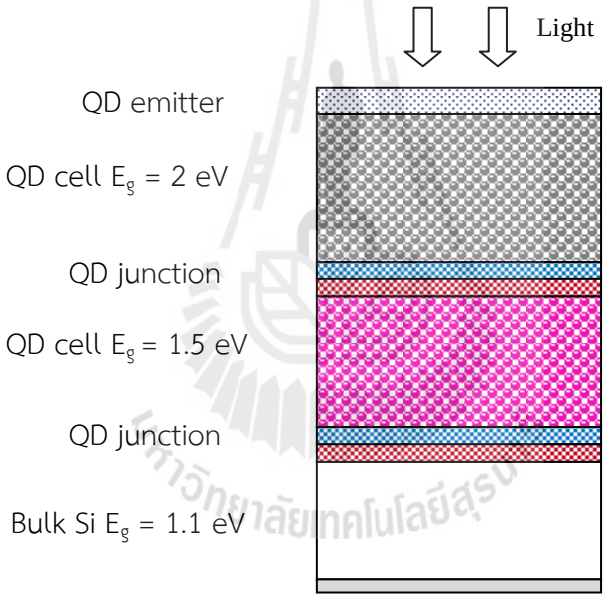
รูปที่ 2.7 ไดอะแกรมแถบพลังงานที่เกิดแถบมินิแบนด์ของวัสดุนาโนที่ฝังในวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีช่องว่างพลังงานกว้างขึ้นในโครงสร้างซูปเปอร์แลตทิซ

จากวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับพฤติกรรมการเปล่งแสงโฟโตลูมิเนสเซนต์ (photoluminescence : PL) ภายใต้อุณหภูมิห้องของวัสดุโครงสร้าง nc-Si quantum dots นั้นเป็นสิ่งที่แสดงให้เห็นถึงสมบัติพิเศษที่แตกต่างจากก้อนผลึก c-Si และสามารถนำไปสู่การประยุกต์สำหรับอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ยุคใหม่ได้ รูปที่ 2.8 แสดงสเปกตรัม PL ที่มีตำแหน่งของยอดคลื่นที่ระดับพลังงานต่าง ๆ ที่มีความยาวคลื่นเลื่อนเข้าสู่ช่วง visible ตามขนาดของ nc-Si ที่เล็กลงไปจาก 9 nm



รูปที่ 2.8 การเปล่งแสงโฟโตลูมิเนสเซนต์ที่อุณหภูมิห้อง (295 K) ของซิลิคอนควอนตัมดอทในออกไซด์เมตริกซ์ (Takeoka, S., 2000)

การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด c-Si แบบหนึ่งรอยต่อที่มีค่า E_g = 1.1 eV เท่านั้น ทำให้ถูกจำกัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานได้ไม่เกิน 29 % ในปัจจุบันได้มีการวิจัยและพัฒนาเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ให้สูงขึ้น เช่น การเคลือบวัสดุลดการสะท้อนแสงที่ผิวหน้า การทำโครงสร้างพื้นผิวขุรขระเพื่อเพิ่มพื้นที่รับแสง และการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบซ้อนทับกัน ซึ่งจะมีผลให้เซลล์แสงอาทิตย์มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานเพิ่มขึ้นกว่าเดิมร้อยละ 13 ถึง ร้อยละ 18 รูปที่ 2.9 แสดงโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด nc-Si quantum dot ในแบบ tandem cells จากแนวคิดของ Green M. A. แรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร (V_{oc}) อาจสูงขึ้นได้ประมาณ 0.8-0.9 V ซึ่งสูงกว่ากรณีเซลล์ชนิด c-Si (V_{oc} = 0.5-0.6 V) เนื่องจากประกอบไปด้วยเซลล์ที่ซ้อนทับกัน 2 ชั้น โดยควบคุมให้ช่องว่างพลังงานกว้างขึ้นจาก 1.1 eV เป็น 2 eV เมื่อเซลล์ได้รับพลังงานแสงที่ความยาวคลื่นยาวจะได้รับการตอบสนองในบริเวณรอยต่อของเซลล์ที่มีช่องว่างพลังงานกว้างกว่าชั้นอื่นๆ ส่วนความยาวคลื่นแสงสั้นกว่าจะทะลุผ่านไปยังรอยต่อที่สอง การเกิดในลักษณะเช่นนี้จะส่งผลให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าสูงขึ้น



รูปที่ 2.9 โครงสร้างของ tandem solar cells ด้วยวัสดุ nc-Si quantum dots

2.4 สรุป

การจำกัดพลังงานทางควอนตัมเป็นหลักการที่สามารถนำมาใช้ได้กับวัสดุซิลิคอนที่มีขนาดผลึกเล็กในระดับไม่กี่นาโนเมตรเพื่อให้เกิดพฤติกรรมการเปล่งแสงภายใต้อุณหภูมิห้องได้ หรือมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นช่วง visible ได้ ซึ่งเป็นเหตุจากการปรากฏการณ์ quantization จากการเกิดแถบพลังงานที่เพิ่มขึ้นเหนือระดับ E_C หรือต่ำกว่าระดับ E_V ดังนั้นวัสดุ nc-Si จึงมีค่า E_g กว้างกว่า 1.1 eV ซึ่งค่า E_g เป็นตัวแปรที่สำคัญสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ เนื่องจากเป็นตัวจำกัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานเชิงควอนตัม ดังนั้นการออกแบบเซลล์แสงอาทิตย์รุ่นที่ 3 จึงสนใจนำหลักการของวิศวกรรม

แถบพลังงาน เพื่อนำมาใช้ประโยชน์กับ tandem solar cell โดยมี nc-Si quantum dot เป็นชั้นนำไฟฟ้าหรือผลิตพาหะให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ อีกทั้งการเข้าใจถึงข้อจำกัดของประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์นั้นจะนำไปสู่การพัฒนาได้ต่อไป

บทที่ 3
กระบวนการผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิลิคอนดอทด้วยเทคนิค sol-gel

3.1 บทนำ

การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ในปัจจุบันส่วนใหญ่ต่างให้ความสนใจและศึกษาการใช้ประโยชน์จากเทคโนโลยีผลึกนาโนซิลิคอน (nano-crystalline silicon, nc-Si) เพื่อหาแนวทางประยุกต์ใช้กับเซลล์แสงอาทิตย์รุ่นที่ 3 และก้าวข้ามข้อจำกัดการแปลงพลังงานของเซลล์ชนิด 1 รอยต่อ ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการผลิตฟิล์มบาง nc-Si quantum dots ซึ่งโครงสร้างฟิล์มประกอบด้วยผลึก nc-Si มีขนาดไม่กี่นาโนเมตรฝังในเฟสของซิลิคอนออกไซด์ กระบวนการผลิตฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส oxide มีอยู่ด้วยกันหลายวิธี อาทิเช่น การปลูกผลึกด้วยการยิงไอออน (ion-implantation) การปลูกผลึกอิพิแทกซีด้วยการยิงลำแสงโมเลกุล (molecular beam epitaxy, MBE) การสปัตเตอร์อิออนด้วยสนามแม่เหล็กไฟฟ้าคลื่นความถี่วิทยุ (radio-frequency reactive magnetron sputtering) หรือการปลูกฟิล์มด้วยเลเซอร์แบบพลัลซ์ (pulsed laser ablation) เป็นต้น เทคนิคดังกล่าวใช้วัสดุของแข็ง หรือเป็นก๊าซ-ไอระเหย เป็นวัสดุตั้งต้นในกระบวนการทำงานภายใต้ระบบสุญญากาศพิเศษ ทำให้ในกระบวนการมีต้นทุนการผลิตสูง และมีตัวแปรควบคุมการผลิตที่ซับซ้อน สำหรับวิธีการปลูกฟิล์มบางด้วยวิธีโซล-เจล (sol-gel) เป็นอีกวิธีที่สามารถผลิตฟิล์มบางด้วยวิธีการเคลือบผิว (coating) โดยมีวัสดุตั้งต้นอยู่ในรูปของสารละลาย (solution) เทคนิคนี้ใช้อุณหภูมิต่ำในการผลิตฟิล์มบาง ไม่พึ่งพาระบบสุญญากาศพิเศษ ใช้พลังงานต่ำกว่า และสามารถเคลือบฟิล์มต่างชนิดกันซ้อนทับกันได้หลายชั้นส่งผลให้ต้นทุนการผลิตต่ำ มีความเหมาะสมในการผลิตเชิงพาณิชย์ได้ อย่างไรก็ตามฟิล์มบางที่ผลิตด้วยวิธี sol-gel นั้นมีเงื่อนไขหรือปัจจัยที่แตกต่างไปจากวิธีที่ใช้พลังงานสูง เช่น กระบวนการอบฟิล์มบางเพื่อให้ฟิล์มบางมีคุณภาพทางโครงสร้าง และการยึดเกาะกับแผ่นฐานที่ดี กระบวนการเคลือบผิวให้มีความสม่ำเสมอ เป็นต้น ดังนั้นในบทที่ 3 จะกล่าวถึงหลักการการผลิตฟิล์มด้วยเทคนิคการเคลือบด้วยวิธีหมุนเหวี่ยง (spin coating method) ปัจจัย และเงื่อนไขการผลิตเพื่อให้ฟิล์มมีคุณภาพสำหรับการประยุกต์ในเซลล์แสงอาทิตย์ หรืออุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์อื่น ๆ เป็นต้น

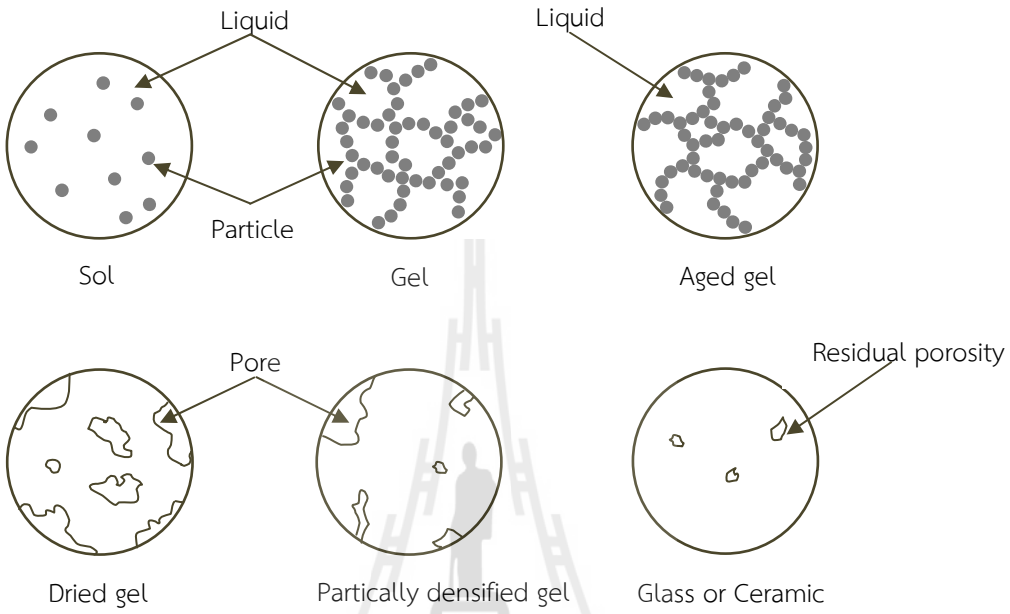
3.2 หลักการของกลไกลการเกิด sol-gel

กระบวนการผลิต sol-gel เป็นกระบวนการเตรียมสารละลายเพื่อเป็นสารตั้งต้นในการผลิตแก้วและเซรามิก และยังสามารถผลิตเป็นฟิล์มบางที่มีความบริสุทธิ์สูงได้อีกด้วย โดยทั่วไปแล้วสารละลาย sol-gel มีกลไกลการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเรียกว่า sol ไปเป็นของเหลวกึ่งแข็งเรียกว่า gel แสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของเหลวเป็น gel ได้ในรูปที่ 3.1

กลไกการเกิดปฏิกิริยา sol-gel ประกอบด้วย 3 ขั้นตอนคือ กลไกลการเกิดไฮโดรไลซิส (hydrolysis) กลไกลการควบแน่นที่ผลิตน้ำ (water condensation) และกลไกลการควบแน่นที่ผลิตแอลกอฮอล์ยกตัวอย่างเช่น สารละลายเตตระเอทิลออโธซิลิเกต (Tetraethylorthosilicate, TEOS) ซึ่ง

เป็นสารลายตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์ฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ที่เป็นตัวกลางของฟิล์มบาง nc-Si dots แสดงปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอน ตามสมการที่ (3.1)-(3.3)

$$Si - O - C_2H_5 + H_2O \longleftrightarrow Si - OH + C_2H_5 - OH \qquad (3.1)$$



รูปที่ 3.1 ลักษณะการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของเหลวเป็นเจล (Brinker and Scherer, 1990)

ต่อมาได้เกิดปฏิกิริยาควบแน่นที่ผลิตน้ำแสดงในสมการที่ (3.2)

$$Si - OH + HO - Si \longleftrightarrow Si - O - Si + H_2O \qquad (3.2)$$

หรือได้เกิดปฏิกิริยาควบแน่นที่ผลิตแอลกอฮอล์แสดงในสมการที่ (3.3)

$$Si - O - C_2H_5 + HO - Si \longleftrightarrow Si - O - Si + C_2H_5 - OH \qquad (3.3)$$

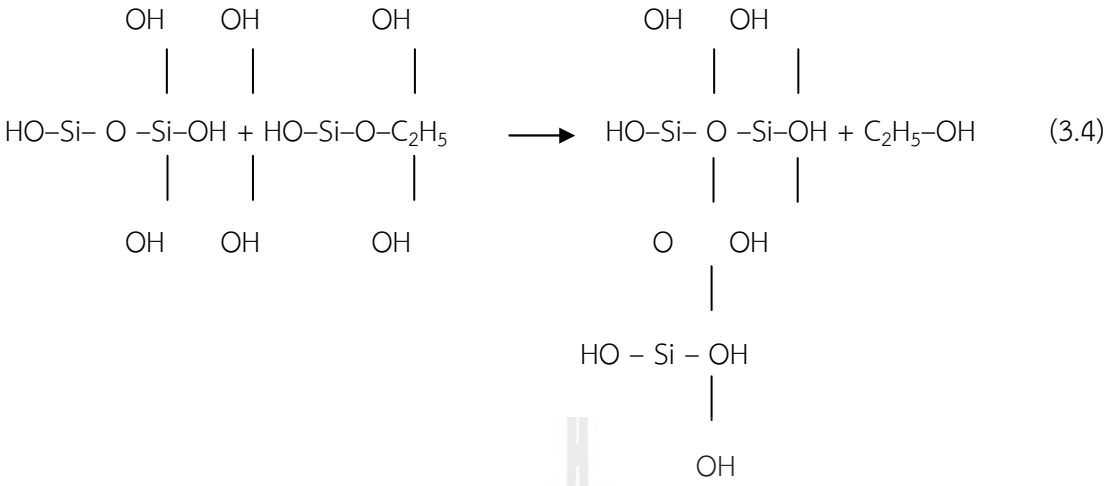
ตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา sol-gel ได้แก่ ความเป็นกรด-ด่าง ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโมลของน้ำกับโลหะ และอุณหภูมิ เป็นต้น ตัวแปรเหล่านี้จะมีผลต่อสมบัติของ gel และฟิล์มบางที่ได้ต่อไป รายละเอียดแสดงผลกระทบของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีต่อ gel แสดงในตารางที่ 3.1

การผสมสารตั้งต้นกับน้ำเป็นขั้นตอนแรกที่มีความสำคัญ สารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการsol-gel เป็นสารประกอบโลหะ หรือสารกึ่งตัวนำบางชนิดที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา สำหรับโลหะแอลคอกไซด์

(metal alkoxide) นั้นเป็นสารตั้งต้นที่ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดี ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้สารประกอบ TEOS เป็นสารตั้งต้นตัวหนึ่งสำหรับสังเคราะห์ฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นตัวกลางให้กับ nc-Si dots โดยแสดงเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำแสดงดังสมการที่ (3.1) สารประกอบที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นต่อไปจนกลายเป็นโครงร่างตาข่าย silica อยู่ในสถานะของ gel ดังนั้นเราจึงเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวว่าปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่นดังสมการที่ (3.4)

ตารางที่ 3.1 ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา sol-gel ที่ผลิตเป็นฟิล์มซิลิคอนไดออกไซด์ (สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์)

ตัวแปร	ผล
สารตั้งต้น	อัตราการย่อยสลายลดลงเมื่อขนาดของโมเลกุลแอลคอกไซด์ใหญ่ขึ้น (Si-O-Si)
ความเข้มข้นของสารตั้งต้น	ความหนาแน่นของโมเลกุลแอลคอกไซด์ (Si-O-Si) ลดลงทำให้เวลาในการเกิด gel เร็วขึ้น
ตัวเร่งปฏิกิริยา	เมื่อใช้สารละลายกรดแล้วเวลาในการย่อยสลายจะมากขึ้นทำให้อัตราการเกิด gel ลดลงในระยะแรก และเมื่อปริมาณกรดเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้อัตราการเกิด gel เป็นศูนย์เมื่อใช้สารละลายเบส ปฏิกิริยาจะเกิดตรงข้าม
สภาวะแวดล้อม	ในสภาวะระบบเปิด สารละลายตั้งต้นจะเกิด gel ได้เร็วกว่าในสภาวะระบบปิด เนื่องจากในระบบเปิดผลิตภัณฑ์บางตัว เช่น แอลกอฮอล์ และน้ำสามารถระเหยไปได้ทำให้เกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น
ความชื้น	ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการควบแน่นได้เร็วขึ้น
อุณหภูมิ	เวลาที่ใช้ในการเกิด gel จะสั้นลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น
เวลา	เมื่อเวลาในการบ่ม gel นานขึ้น สารละลาย gel จะมีความหนืดมากขึ้น
ความหนืด	เมื่อความหนืดมากขึ้นจะส่งผลต่อขนาดของเส้นใยพอลิเมอร์และความหนาของฟิล์ม
ค่า pH	เวลาในการเกิด gel ต่างกัน โดยค่า pH ที่แสดงของกรด>กลาง >เบส
อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อแอลคอกไซด์ (R)	กรณีสารละลายมีสภาพเป็นเบส เวลาในการเกิด gel จะลดลงเมื่อ R เพิ่มขึ้น กรณีสารละลายมีสภาพเป็นกรด เวลาในการเกิด gel จะลดลงเมื่อ R เพิ่มขึ้น
ตัวแปรเชิงกล	การกวนส่งผลทำให้เกิดอัตรา gel มากขึ้น ขนาดของอนุภาค การจับตัวกัน แต่การกวนด้วยอุลตร้าโซนิคทำให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกัน และมีการกระจายตัวของสารละลายสูงขึ้น



ในกระบวนการผลิตทั้งจากสถานะที่เป็น sol หรือ gel สุดท้ายจะเข้าสู่สถานะของแข็ง และจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น เส้นใย (fiber) แอโรเจล (aerogel) ซีโรเจล (xerogel) ผง (powder) และฟิล์มบาง (thin film) ซึ่งใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมต่างๆ สำหรับการนำเทคโนโลยีการผลิตจาก sol-gel มาใช้ประโยชน์สามารถทำได้หลายรูปแบบ เช่น แก้ว สารเคลือบป้องกันการสึกกร่อน การสะท้อนแสง และการเกาะติดผิวของน้ำ เป็นต้น

กระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการผลิตฟิล์มบางด้วยวิธี sol-gel มีดังนี้

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

2. การบ่ม (aging) เมื่อเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันขึ้นจะนำไปสู่การเกิด gel และเป็นของแข็งในที่สุด เมื่อเวลาผ่านไปสายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดการแพร่ผ่านและจับโครงสร้างเป็นตาข่ายหลักทำให้มีความแข็งแรงมากยิ่งขึ้น

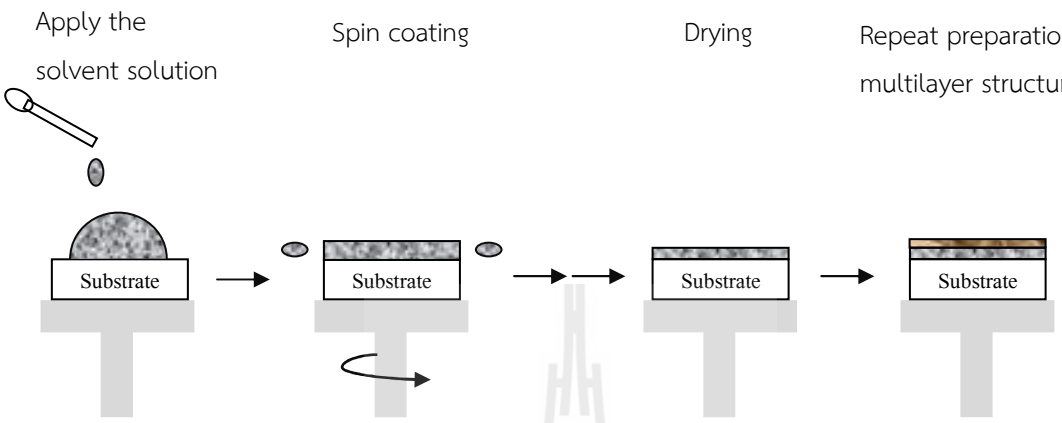
3. การเกิด gel (gelation) เมื่อผสมสารตั้งต้นเข้าด้วยกันแล้วปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่วงนี้ยังเป็นปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและควบแน่นทำให้ความหนืดของสารละลายสูงขึ้น

4. การอบให้ฟิล์มแห้ง (drying) ความร้อนจะลดเวลาทำให้ฟิล์มแห้งเร็วขึ้นจากการระเหยตัวทำละลาย และยังช่วยให้ฟิล์มยึดเกาะผิวที่แผ่นฐานรองดีขึ้น ไม่หลุดเมื่อทำการเคลือบชั้นต่อไป

3.2.1 กระบวนการเคลือบหมุนเหวี่ยง (Spin coating)

การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเป็นวิธีการเคลือบอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตฟิล์มบางอย่างง่าย โดยการหยดสารละลายเจลลงบนจุดศูนย์กลางของวัสดุฐานและเหวี่ยงด้วยความเร็วสูง ความเร่งสู่ศูนย์กลางทำให้สารเคลือบกระจายทั่วแผ่นฐานรอง สุดท้ายจะเกิดฟิล์มบางเคลือบบนวัสดุฐานแสดงในรูปที่ 3.2 สำหรับคุณภาพของฟิล์มจะเกี่ยงข้องกับปัจจัยหรือตัวแปรต่างๆ เช่น ความหนา ความหนืด สมบัติของสารละลาย

เจล อัตราการทำให้แห้ง เปอร์เซ็นต์ของแข็งและแรงดึงผิว เป็นต้น ปัจจัยเบื้องต้นที่มีผลต่อความหนาของฟิล์มในกระบวนการหมุนเหวี่ยง คือ ความเร็วของการหมุน เวลาในการหมุน ความหนืดของสารละลายเจล เป็นต้น



รูปที่ 3.2 การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคหมุนเหวี่ยง

3.3 การผลิตฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอทในเฟสของออกไซด์ด้วยวิธี sol-gel

กระบวนการผลิตฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟสออกไซด์มีอยู่ด้วยกันหลายวิธี อาทิเช่น การฝังอิออน (ion-implantation) การปลูกฟิล์มด้วยลำแสงโมเลกุล (molecular beam epitaxy, MBE) การปลูกฟิล์มด้วยการสปัตเตอร์แมกนีตรอนที่ความถี่วิทยุ (RF magnetron sputtering) หรือ การปลูกฟิล์มด้วยเลเซอร์พลัลซ์ (pulsed laser ablation) เป็นต้น เทคนิคดังกล่าวล้วนแต่ใช้เครื่องมือที่มีประสิทธิภาพสูง ควบคุมภายใต้ระบบสุญญากาศพิเศษทำให้มีต้นทุนการผลิตสูง และมีตัวแปรควบคุมการผลิตที่ซับซ้อน สำหรับงานวิจัยนี้เลือกใช้เทคนิคการผลิตฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 ด้วยวิธี sol-gel ที่ประกอบด้วย ผง nc-Si และสารละลายเจลตั้งต้นสำหรับ SiO_2 ซึ่งเป็นผสมตัวกลางที่สำคัญ ในการศึกษานี้ได้ทำการทดลองผลิตผง nc-Si ขึ้นเองในห้องปฏิบัติการด้วยวิธีการบด รายละเอียดแสดงในหัวข้อ 3.3.1 เพื่อนำมาเปรียบเทียบกับผง nc-Si ที่ผลิตใช้ในอุตสาหกรรม

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาการสังเคราะห์ sol-gel เป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟสออกไซด์ จากส่วนผสมหลักคือ TEOS EtOH H_2O และ HCl แสดงสัดส่วนทางเคมีในตารางที่ 3.2 และรายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมฟิล์ม nc-Si dots แสดงในภาคผนวก ก.

ตารางที่ 3.2 สัดส่วนของสารเคมีที่ใช้สังเคราะห์ sol-gel เป็นสารตั้งต้นสำหรับซิลิคอนไดออกไซด์

ชนิดของฟิล์ม	สารเคมี	อัตราส่วนโดย		ความเข้มข้น (%)	บริษัท
		*โมล (mol)	ปริมาตร (ml)		
ซิลิคอนไดออกไซด์	TEOS	1	11.82	99	Merck
	EtOH	2	6.05	99.9	Peace
	H_2O	2.35	1.87	-	-
	HCl	0.05	0.26	37	Merck

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

3.3.1 กระบวนการผลิตผงผลึกนาโนซิลิคอนด้วยวิธีการบด (grinding technique)

กระบวนการผลิตผงผลึกซิลิคอนในงานวิจัยเป็นการนำแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพี (1-10 Ω·cm) ที่เหลือใช้ หรือแตกหักเสียหาย นำกลับมาใช้ให้เป็นประโยชน์ในรูปของผง หรือสามารถใช้แผ่นผลึกโพลีได้เช่นกัน เนื่องจากวัสดุซิลิคอนตั้งต้นนั้นอยู่ในรูปของผลึกเดี่ยวหรือโพลี ทำให้วิธีการนี้สอดคล้องกับการได้ผลิตผลโดยตรงของผงซิลิคอนในรูปของผลึกนาโน โดยไม่ผ่านกระบวนการอบที่ความร้อนสูงเพื่อเปลี่ยนเฟสอะมอร์ฟัสเป็นผลึก ดังเช่นกระบวนการผลิตอื่น ๆที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น ก่อนเข้าสู่วิธีการบดแผ่นผลึกซิลิคอนเราได้ทำความสะอาดแผ่นฐานรองตามหลักการการผลิตวงจรรวม โดยใช้วิธี RCA (Radio Corporation of America) แสดงขั้นตอนการทำความสะอาดในภาคผนวก ก. ขั้นตอนการผลิตผงผลึกซิลิคอนในงานวิจัยนี้แสดงได้ดังต่อไปนี้

- นำชิ้นแผ่นผลึกซิลิคอนที่แตกหักแล้ว มาบดให้มีขนาดเล็กในระดับหนึ่ง นำมาผสมลงในสารละลาย EtOH ซึ่งบรรจุอยู่ในขวดพลาสติกชนิดพีพีภายในขวดมีลูกบด (ball mill) ประมาณครึ่งขวด
- นำขวดพลาสติกดังกล่าวไปใส่ในเครื่องบด (milling machine) เป็นเวลานาน 1 สัปดาห์
- เมื่อได้ผงซิลิคอนมีขนาดเล็กลงในระดับหนึ่งแล้ว นำไปอบที่อุณหภูมิ 70°C นาน 2 วัน เพื่อให้ EtOH ระเหยออกไป
- นำผงซิลิคอนมาบดอีกครั้งในโกร่งเพื่อแยกผงผลึกออกจากกัน แล้วร่อนผ่านตะแกรง (sieve) ขนาด 45-90 μm จะได้ผงผลึกซิลิคอนขนาดเล็กแสดงในรูปที่ 3.3 (ก)

ในการศึกษานี้ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบผงผลึกซิลิคอนที่ผลิตขึ้นกับผงนาโนซิลิคอนจากบริษัท American elements ที่ระบุขนาดเม็ดซิลิคอนประมาณ 100 nm และสมบัติจำเพาะต่าง ๆ แสดงรายละเอียดในภาคผนวก ข. ลักษณะของผงนาโนซิลิคอนในรูปที่ 3.3 (ข) ส่วนผงผลึกซิลิคอนที่ผลิตขึ้นเองนั้นมีสีเข้มกว่าแสดงถึงขนาดที่ใหญ่กว่า

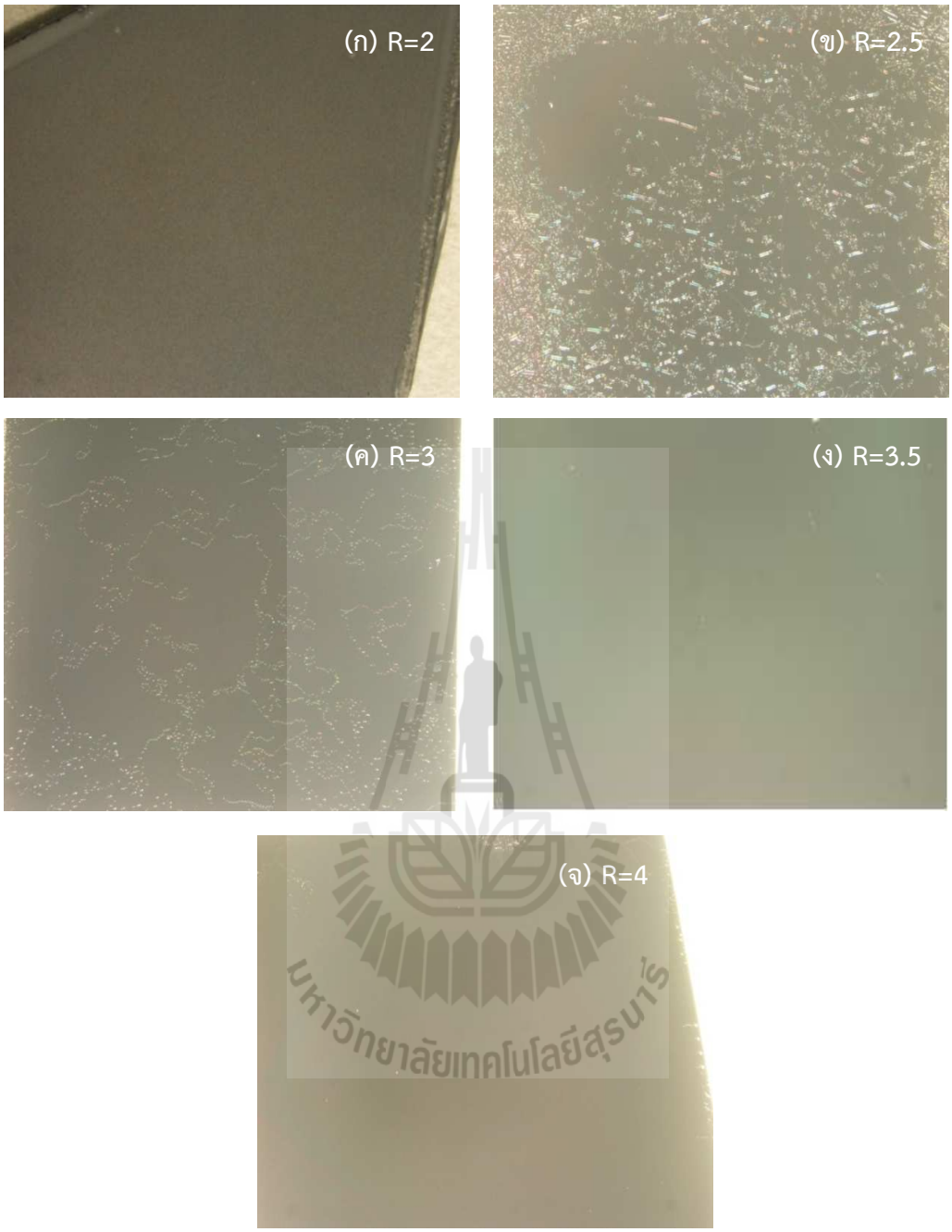
รูปที่ 3.3 ผงนาโนซิลิคอนผลิตขึ้นด้วยวิธีการบด (ก) และ ผงนาโนซิลิคอนจากบริษัท American elements (ข)

3.3.2 กระบวนการผลิตฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอทในเฟสของ SiO_2

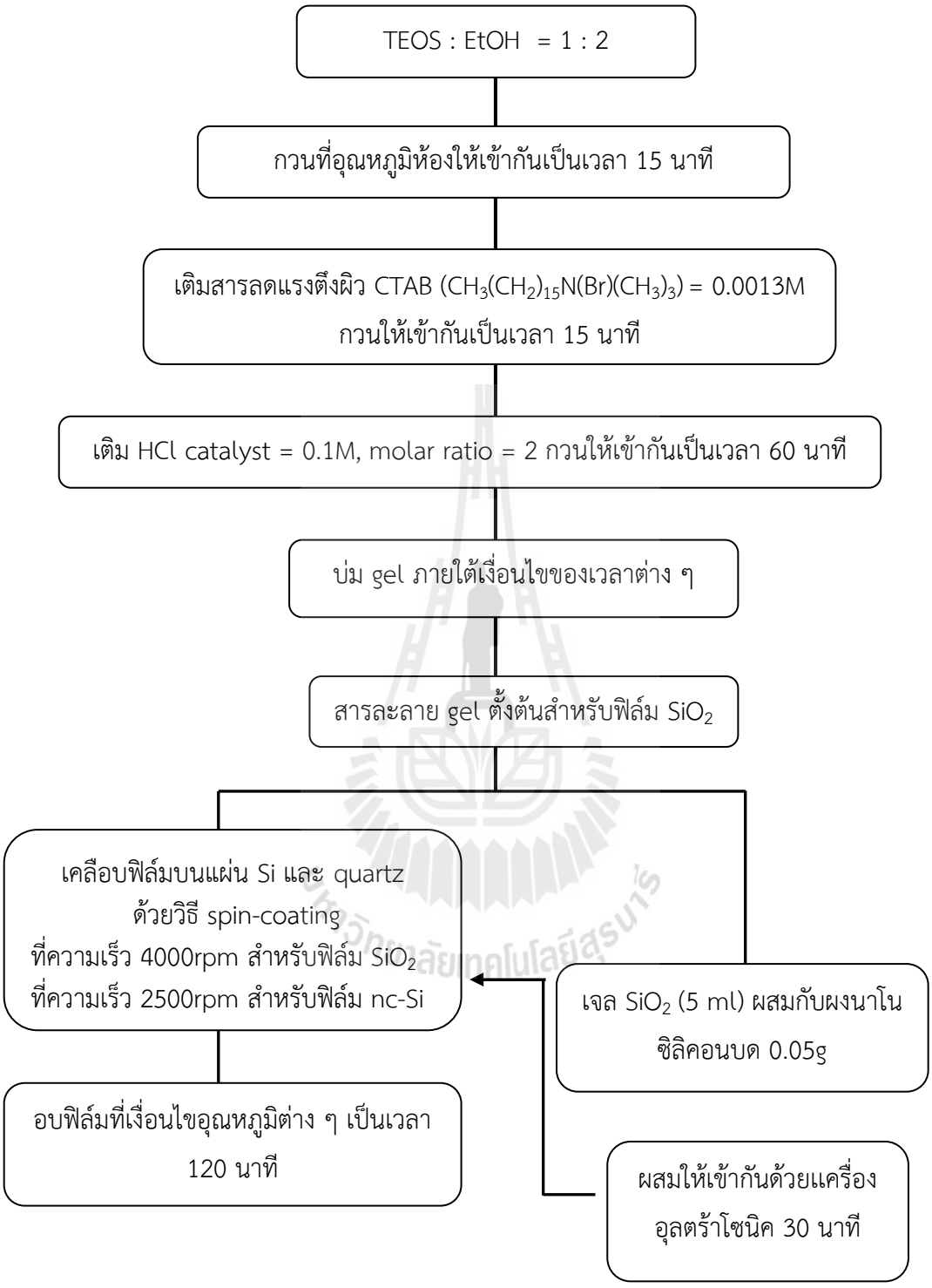
ในขั้นต้นได้ศึกษาการเตรียมสารละลาย TEOS สำหรับการผลิตฟิล์ม SiO_2 ซึ่งเป็นเฟสตัวกลางที่สำคัญของฟิล์มบาง nc-Si dots และได้ทดสอบหาอัตราส่วนทางเคมีที่เหมาะสม เมื่อทำเป็นฟิล์มบางความหนาไม่กี่ร้อยนาโนเมตร เราจำเป็นต้องได้ฟิล์มที่มีคุณภาพ ความหนาสม่ำเสมอทั่วแผ่น การยึดติดแน่นที่ผิวแผ่นฐานรองที่ดี ดังนั้นในขั้นต้นเราจึงปรับเปลี่ยนสัดส่วน molar ratio (R) จาก 2, 2.5, 3, 3.5 และ 4 ตามลำดับ จากผลการส่องกล้องขยาย 50 เท่าพบว่า R = 2 เกิดการก่อตัวเป็นฟิล์มบางที่ดี สม่ำเสมอ ไม่หดตัวภายหลัง และไม่หลุดร่อน จากนั้นทำการศึกษาเวลาการอบฟิล์ม SiO_x เพื่อกำจัดสารตัวละลาย EtOH โดยเริ่มจากจุดต่ำสุดของการระเหยกำหนดที่ 60°C ระบบควบคุมความร้อนในเตาอบกำหนดให้มีช่วงเวลาการ heating up และการ cooling down เท่ากับ 1 °C/นาที เราพบว่าเวลาการอบเพื่อให้ฟิล์มมีคุณภาพตามที่กล่าวไว้ข้างต้นนั้นมีค่าเท่ากับ 120 นาที รูปที่ 3.4 แสดงภาพถ่ายกำลังขยาย 50 เท่า ของฟิล์ม

อัตราส่วนปริมาตรของสารละลายประกอบที่ใช้งานวิจัยนี้แสดงในตารางที่ 3.2 มีขั้นตอนการเตรียมสารละลายดังนี้ TEOS ปริมาณ 11.82 ml เป็นสารตั้งต้นละลายใน EtOH ปริมาตร 6.05 ml เติมน้ำ DI ปริมาตร 1.87 ml แล้วกวนส่วนผสมที่อุณหภูมิห้องให้เข้ากัน 10 นาที จากนั้นหยดกรด HCl เข้มข้น 0.05 โมลาร์ ซึ่งมีปริมาตร 0.26 ml แล้วกวนผสมอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 90 นาที จากนั้นจะได้สารละลายgel ตั้งต้นหลังจากบ่ม gel เป็นเวลา 1 วัน ที่อุณหภูมิห้องสำหรับผลิตฟิล์ม SiO_2 เมื่อต้องการสารละลายแขวนลอยที่ประกอบด้วยผงนาโนซิลิคอน ขั้นตอนต่อมาใช้ปิเปตต์ตวงสารละลาย gel ปริมาตร 5 ml เติมผงซิลิคอนที่บดได้ปริมาณ 0.05 g และกวนผสมภายใต้อุณหภูมิห้องนาน 30 นาที จะได้สารละลายแขวนลอย nc-Si dots กระจายตัวที่ดีในสารตัวกลาง ขั้นตอนการสังเคราะห์สารแขวนลอยนี้แสดงไดอะแกรมดังรูปที่ 3.5

ในงานนี้ได้ศึกษาหาเงื่อนไขของความเร็วและเวลาของการหมุนเหวี่ยง และระดับอุณหภูมิการอบฟิล์มในค่าต่าง ๆ เพื่อให้ได้ฟิล์มเกาะทั่วแผ่นฐานอย่างสม่ำเสมอ หลังการอบได้ฟิล์มที่เกาะแน่นไม่หลุดร่อนง่าย ฟิล์มทั้งสองชนิดได้ผลิตลงแผ่นฐานควอทซ์ และแผ่นฐานซิลิคอนขนาด 1.2×1.2 cm^2



รูปที่ 3.4 ภาพถ่ายกำลังขยาย 50 เท่าของผิวหน้าฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ด้วยเงื่อนไขต่างกันโดยใช้เวลาบ่มเจล 1 วัน (ก) R=2 (ข) R=2.5 (ค) R=3 (ง) R=3.5 และ (จ) R=4



รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารละลาย gel สำหรับ SiO_2 และสารละลายแขวนลอยสำหรับฟิล์มบาง nc-Si dots ที่ฝังในเฟส SiO_2

บทที่ 4
การศึกษาลักษณะทางโครงสร้าง สมบัติทางแสง และคุณลักษณะทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ และฟิล์มบางผลึกนาโนซิลิคอนดอท

4.1 บทนำ

ในบทที่ผ่านมาได้กล่าวถึงขั้นตอนการผลิตฟิล์มบาง SiO_x และฟิล์มบาง nc-Si dots ที่ฝังในเฟส SiO_x ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการเตรียม sol-gel และผ่านกระบวนการ spin-coating ก่อตัวเป็นฟิล์มบาง ดังนั้นในบทนี้จะแสดงผลการวัดและวิเคราะห์โครงสร้างทางสารประกอบเคมีของฟิล์มทั้งสอง เพื่อหาเงื่อนไขการผลิตที่เหมาะสมและได้ฟิล์มบาง SiO_2 และฟิล์มบาง nc-Si dots ที่มีคุณภาพทางโครงสร้างที่ดีเหมาะสำหรับการประยุกต์ในงานอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ และเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ต่อไป การวัดที่เพื่อบ่งบอกถึงลักษณะทางโครงสร้างของวัสดุที่ผลิตขึ้น การศึกษาผลของเงื่อนไขการผลิตที่มีต่อความหนาของฟิล์ม และสมบัติทางแสงเช่นค่าดัชนีหักเหแสงจะได้กล่าวในบทที่ 4 รวมถึงการบ่งบอกถึงคุณภาพความเป็นผลึกของฟิล์มบาง nc-Si dots จากการวัดด้วยหลักการสั่นของโมเลกุล ซึ่งจะได้นำเสนอในส่วนนี้

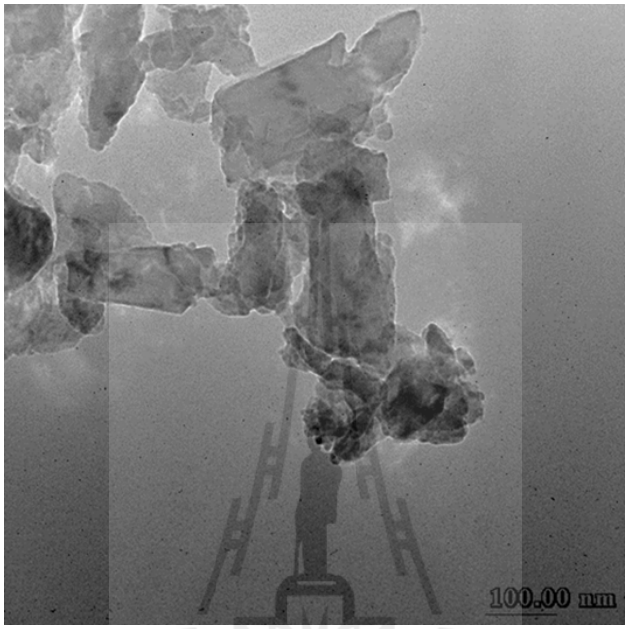
4.2 ลักษณะทางโครงสร้างและคุณภาพความเป็นผลึกของผงนาโนซิลิคอน และฟิล์มบาง nc-Si dots

การศึกษานี้ได้นำผงซิลิคอนที่ผลิตด้วยวิธีการบดและซื้อจากบริษัท American elements นั้นไปผสมในสารละลาย EtOH และสั่นด้วยเครื่องอัลตร้าโซนิคเพื่อให้ผงผลึกซิลิคอนเกิดการกระจายตัวที่ดี จากนั้นนำผงผลึกตัวอย่างใส่กริดขนาด 1 mm อบให้ความร้อนจนผงซิลิคอนแห้งก่อนนำไปส่องดูลักษณะโครงสร้างและขนาดของผงผลึกซิลิคอนทั้งสองชนิดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) มีอัตราการขยาย 25,000 เท่า รุ่น JEM - 2010 บริษัท JEOL อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้ได้มีความสนใจในผงผลึกซิลิคอนที่บดจากแผ่นผลึกชนิดพีที่มีการเติมอะตอมสารเจือโบรอน เพื่อที่จะได้ฟิล์มบาง nc-Si dots ที่สามารถควบคุมระดับสารเจือได้ ดังนั้นจึงได้นำผงซิลิคอนดังกล่าวไปทดสอบผสมลงในสารละลายเจลเพื่อศึกษาคุณภาพความเป็นผลึกของผง nc-Si ทั้งสองชนิดจากเทคนิค micro-Raman spectroscopy ดังจะได้กล่าวรายละเอียดถัดไป อีกทั้งเพื่อศึกษาองค์ประกอบทางเคมี และอะตอมของธาตุต่างๆ ซึ่งพบในฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 จากเทคนิคการ Photoemission spectroscopy (PES)

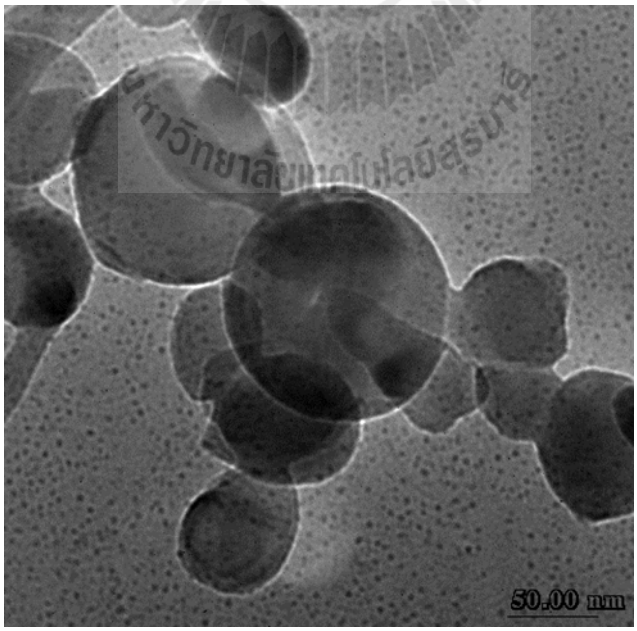
4.2.1 ขนาดและรูปร่างของผงนาโนซิลิคอน

รูปที่ 4.1 (ก) แสดงรูปร่างของผงซิลิคอนที่บดขึ้นซึ่งมีรูปร่างไม่แน่นอน รูปทรงเหลี่ยมมีขนาดต่าง ๆ กันไม่เกิน 200 nm แต่ผงซิลิคอนจากบริษัท American elements มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีขนาดเล็กเส้นผ่าศูนย์กลางอยู่ระหว่าง 50 nm ถึง 100 nm แสดงดังรูปที่ 4.1 (ข) ถึงแม้ว่าขนาดของผงผลึกจะเป็นข้อมูลที่สำคัญอย่างหนึ่งแต่เมื่อนำไปผลิตเป็นฟิล์มบางเพื่อประยุกต์ใช้ในงานอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์

เราจำเป็นต้องรู้และเข้าใจถึงคุณภาพความเป็นผลึกในระดับนาโนเมตร และสัดส่วนปริมาตรของผลึกในระดับนาโนเมตร (crystallinity volume fraction) เพื่อบ่งบอกถึงสัดส่วนปริมาตรของเฟสผลึกและส่วนของอะมอร์ฟัส รวมถึงส่วนบกพร่องของโครงผลึก เนื่องจากคุณภาพของโครงสร้างเหล่านี้มีผลอย่างมากกับสมบัติทางแสง และไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ ดังนั้นในหัวข้อ 4.2.2 จะกล่าวถึงผลการวัดคุณภาพความเป็นผลึกของผงนาโนซิลิคอน



(ก)

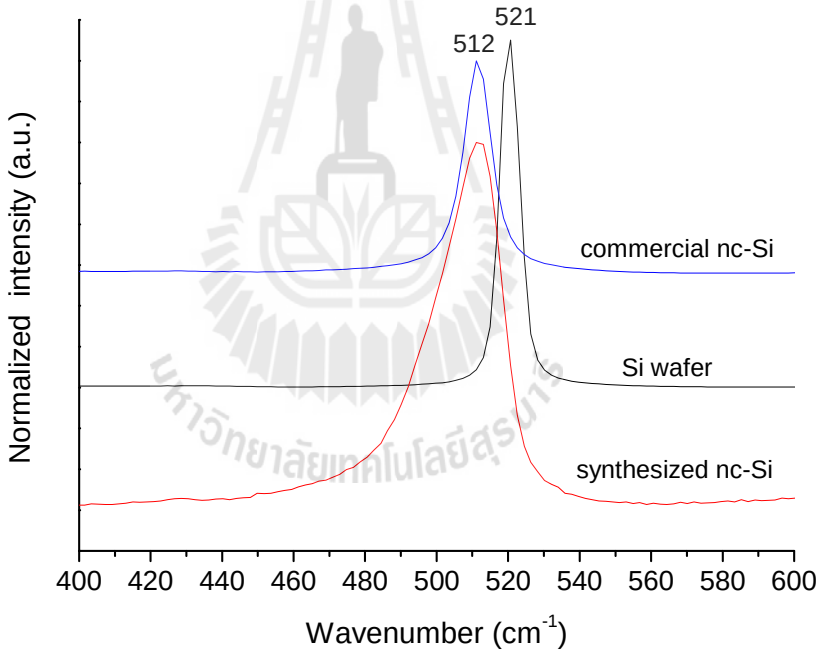


(ข)

รูปที่ 4.1 ภาพตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงนาโนซิลิคอนจากกระบวนการบด (ก) และจากการซื้อ (ข)

4.2.2 คุณภาพความเป็นผลึกของผงนาโนซิลิคอน

โดยทั่วไปแล้วการตรวจสอบคุณภาพของผลึกซิลิคอนที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรจะนิยมใช้เทคนิคไมโครรามานสเปกโตรสโคปี เนื่องจากสเปกตรัมรามานในโหมด first-order (1TO mode) สามารถตอบสนองได้ดีต่อการจัดเรียงโครงสร้างของอะตอมจากการตรวจจับความถี่การสั้นของพันธะอะตอมที่เกาะเกี่ยวกัน ในการศึกษาคุณภาพความเป็นผลึกของผงนาโนซิลิคอนที่ผลิตได้ด้วยวิธีการบดและจากการซื้อนั้น เราสามารถวิเคราะห์ได้จากผลการวัดด้วยเครื่องไมโครรามานสเปกโตรสโคปี ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องรุ่น NT-MDT บริษัท Ntegra Spectra ในช่วงความถี่หรือ wavenumber ตั้งแต่ 200-2000 cm^{-1} โดยมีความละเอียดในการสแกนเท่ากับ 2 cm^{-1} การวัดค่าสเปกตรัมรามานนั้นได้อาศัยหลักการสั่นของโมเลกุลเป็นผลให้อะตอมเคลื่อนที่ และเกิดชนกันและกระเจิงในลักษณะแบบ tyndall scattering และปรากฏเป็นสัญญาณสเปกตรัมรามานในตำแหน่งความถี่ต่างๆ ขึ้นอยู่กับชนิดของโมเลกุล หรืออะตอมนั้นๆ เช่นแผ่นผลึกเดี่ยวซิลิคอน (c-Si) ให้ตำแหน่งยอดสเปกตรัมที่ความถี่เท่ากับ 521 cm^{-1} ส่วน SiO_2 เท่ากับ 2,800 cm^{-1}



รูปที่ 4.2 สเปกตรัมรามานของผงนาโนซิลิคอนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีบด ผงนาโนจากบริษัท American elements เปรียบเทียบกับแผ่นผลึกเดี่ยวซิลิคอน

รูปที่ 4.2 แสดงผลของสเปกตรัมรามานในโหมด 1TO พบว่าผงผลึกซิลิคอนสังเคราะห์ด้วยวิธีบดบดแสดงสเปกตรัมรามานรูปร่างไม่สมมาตร มีฐานกว้างกว่า และมียอดในตำแหน่งความถี่เลื่อนไปทางความถี่ต่ำที่ 512 cm^{-1} (เส้นสีแดง) เมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมรามานของผลึกเดี่ยวซิลิคอน ซึ่งมีรูปร่าง

สมมาตรฐาน และฐานของสเปกตรัมแคบหรือมีค่ากว้างที่ระดับครึ่งหนึ่งของความสูงสัญญาณ (Full width at half maximum, FWHM) อยู่ที่ประมาณ 4 cm^{-1} ถึง 6 cm^{-1} ยอดเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 521 cm^{-1} (เส้นสีดำ) ลักษณะของแผ่นผลึกซิลิคอนนี้แสดงลักษณะมาตราฐานที่พบได้ทั่วไป สำหรับสเปกตรัมรามานของผงผลึกซิลิคอนจากบริษัท American elements เกิดขึ้นในตำแหน่ง 511 cm^{-1} (เส้นสีน้ำเงิน) ใกล้เคียงกับตำแหน่งของผลึกซิลิคอนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีบด แต่มีฐานของสัญญาณแคบกว่า และมีรูปทรงสมมาตร แสดงถึงความสมบรูณ์ของผลึกนาโน สำหรับรูปร่างของสัญญาณที่ไม่สมมาตรนั้นแสดงถึงจุดพกพร่องของโครงผลึกบริเวณรอบๆ ที่ผิวของ nc-Si dots

จากการศึกษาของ Zi *et al.* (1996) ได้แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งความถี่ที่ยอดสเปกตรัมรามานกับขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของผลึกนาโนซิลิคอน แสดงในสมการที่ (4.1)

$$\Delta\omega(D) = -A\left(\frac{a}{D}\right)^{\gamma} \tag{4.1}$$

โดยที่ $\Delta\omega(D)$ คือค่าความต่างของความถี่ที่เลื่อนจาก 520 cm^{-1}

D คือขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของ nc-Si dots

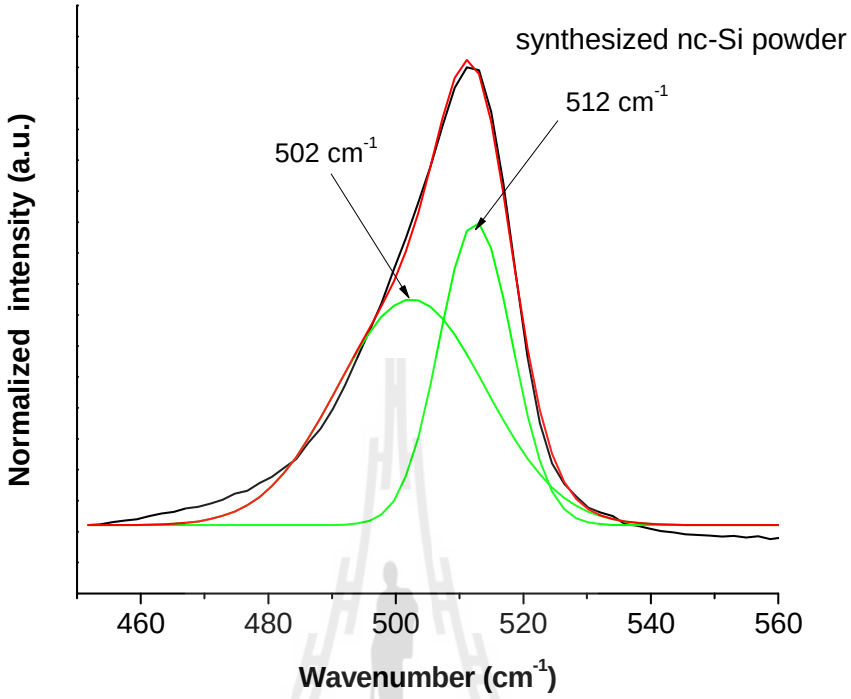
a คือค่า lattice constant ของ Si เท่ากับ 0.543 nm

A, γ คือค่า fit parameters เท่ากับ 97.462 และ 1.39 cm^{-1} ตามลำดับซึ่งเกี่ยวข้องกับ phonon confinement ของผลึกเล็กในระดับนาโนเมตร พิจารณาจากโมเดล correlation length (Viera *at al.,* 2001)

ดังนั้นในงานวิจัยได้ทำการประมาณค่าของขนาดของผลึกนาโน โดยแทนค่า $\Delta\omega(D)$ = 512-520 = -9 cm^{-1} ลงในสมการ (4.1) ซึ่งผงซิลิคอนจากการซื้อและจากการบดนั้นให้ขนาดเฉลี่ยของผลึกเท่ากับ 3 nm ซึ่งค่าดังกล่าวมีค่าน้อยกว่าขนาดของเม็ดซิลิคอนที่ได้จากภาพถ่าย TEM เนื่องจากขนาดดังกล่าวอาจมีส่วนของ SiO shell ที่บริเวณผิวและอาจลึกเข้าไปในเนื้อของเม็ดนาโนซิลิคอน

รูปที่ 4.3 แสดงสเปกตรัม 2 ส่วนที่แยกออกจากสเปกตรัมรามานที่ไม่สมมาตรของผงซิลิคอนที่ผลิตด้วยวิธีการบด พบว่าสเปกตรัมที่มีตำแหน่งของยอดสัญญาณที่ 512 cm^{-1} บ่งบอกถึงการสั่นของพันธะอะตอมในส่วนที่มีโครงสร้างแบบผลึก ซึ่งมีปริมาตรความเข้มสัญญาณสูงกว่าที่ตำแหน่ง 502 cm^{-1} ที่บ่งบอกถึงโครงสร้างที่เกิดจุดบกพร่องที่รอบนอกของเม็ดนาโนซิลิคอนอาจเป็นส่วนของ shell ที่อยู่รอบ ๆ มีลักษณะการเกาะเกี่ยวพันธะแบบ tetrahedrally bonded atoms ดังเช่นที่กล่าวไว้ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Ehbrecht M., *at al.*(1997) Faraci G., *at al.*(2005)) การเลื่อนตำแหน่งยอดสัญญาณไปทางด้านความถี่ต่ำจาก 520 cm^{-1} นั้นเกี่ยวข้องกับการเกิดความเค้นและความเครียดของโครงผลึกขนาดเล็ก (Loechelt *et al*., 1995) และยังเกี่ยวข้องกับการเกิดขึ้นของการจำกัดระดับพลังงานควอนตัมในโมเมนตัมของโฟนอน ซึ่งยังเป็นเหตุผลที่สำคัญอย่างหนึ่งที่ทำให้ยอดสเปกตรัมรามานในโหมด 1TO เลื่อนต่ำลง

(Richter *et al.*, 1981) ดังนั้นจากผลการวิจัยนี้เราสามารถกล่าวได้ว่าผงซิลิคอนทั้งสองชนิดมีโครงผลึกที่สมบูรณ์มีขนาดเล็กไม่กี่นาโนโมตร

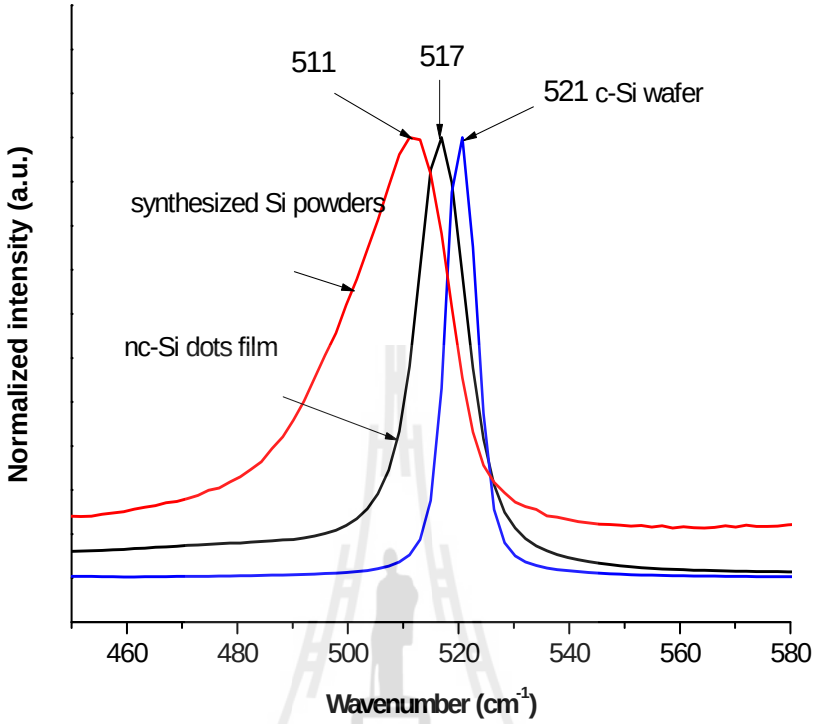


รูปที่ 4.3 สเปกตรัมรามานที่ประกอบด้วยการรวมสเปกตรัม 2 ส่วน

4.2.3 สเปกตรัมรามานของฟิล์ม nc-Si ที่ฝังในเฟสออกไซด์

จากกระบวนการผลิตฟิล์มบาง nc-Si ที่ฝังในเฟสของ SiO_x หลังผ่านการอบที่อุณหภูมิ 60°C เมื่อนำไปวัดสมบัติความเป็นผลึกจะได้สเปกตรัมรามานแสดงในรูปที่ 4.4 ซึ่งแสดงสเปกตรัมรามานของฟิล์มบาง nc-Si ที่ฝังใน SiO_x เปรียบเทียบกับผงผลึกนาโนซิลิคอนที่สังเคราะห์ และแผ่นผลึกเดี่ยวซิลิคอน จากผลการวัดพบว่าฟิล์มบาง nc-Si ที่ฝังใน SiO_x มีค่ายอดสเปกตรัมที่ความถี่ 517 cm^{-1} เลื่อนไปทางความถี่ต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับแผ่น c-Si แสดงให้เห็นถึงการมีการเกาะเกี่ยวพันธะของซิลิคอนที่มีโครงสร้างเป็นผลึกในขนาดไม่กี่นาโนเมตร และพบว่าเมื่อนำผงผลึกนาโนที่มีมาก่อตัวในรูปของฟิล์มบางและอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60°C ตำแหน่งของยอดสเปกตรัมเลื่อนไปทางความถี่สูงหรือเข้าใกล้ค่า 520 cm^{-1} ซึ่งบ่งบอกถึงขนาดของผลึกที่ใหญ่ขึ้นอันเนื่องจากความหนาแน่นของ nc-Si dots ในฟิล์ม และอุณหภูมิในการอบ โดยปกติแล้วจุดหลอมเหลวของก้อนผลึก Si มีค่าสูงประมาณ 1400 °C แต่ nc-Si dots มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรนั้นอาจทำให้ nc-Si มีการรวมตัวกันที่อุณหภูมิต่ำได้ จากผลยังพบว่าไม่พบเฟสของอะมอร์ฟัสซิลิคอน (a-Si) ในฟิล์ม nc-Si dots เนื่องจากไม่พบตำแหน่งยอดสเปกตรัมรามานที่ 480 cm^{-1} ผลที่แสดงให้เรารู้ว่าฟิล์มบาง nc-Si dots ที่ผลิตจากสารละลายแขวนลอยของผงนาโนซิลิคอนใน gel ของสารละลาย TEOS นั้นให้

คุณภาพของผลึกนาโนซิลิคอนที่ดี เป็นวิธีทางเลือกหนึ่งที่สามารถนำไปผลิตฟิล์มบางโดยไม่พึ่งพาระบบที่ใช้พลังงานสูง ภายใต้ระบบสุญญากาศพิเศษ



รูปที่ 4.4 สเปกตรัมรามานของฟิล์ม nc-Si ที่ฝังในเฟสซิลิคอนออกไซด์เปรียบเทียบกับผงนาโนซิลิคอนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีบด และแผ่นผลึกเดี่ยวซิลิคอน

4.3 โครงสร้างทางเคมี และสมบัติทางแสงของฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ที่ผลิตด้วยเทคนิค sol-gel

ฟิล์มบาง SiO_x ที่ผลิตได้จากสารตั้งต้น sol-gel ด้วยวิธี spin-coating บนแผ่นฐานซิลิคอนผิวเรียบ มีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ 1 Ω-cm พบว่าความหนืดของสารละลายทั้งต้นซึ่งควบคุมได้จากเวลาที่บ่ม gel อัตราการความเร็วของ spin-coating และอุณหภูมิการอบฟิล์มนั้นมีผลต่อความหนาของฟิล์ม SiO_2 การวิเคราะห์โครงสร้างซิลิคอนออกไซด์ที่ผลิตได้เพื่อหาเงื่อนไขการผลิตที่เหมาะสมสำหรับการให้ฟิล์ม SiO_2 หรือมี x-composition เท่ากับ 2 จะให้ค่าไดอิเล็กทริกที่ดี ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) รุ่น 6700 (Attenuated total reflectance mode : ATR) บริษัท Nicolet ในช่วงความยาวคลื่น 5 μm ถึง 50 μm หรือ wavenumber ตั้งแต่ 400 cm^{-1} ถึง 4000 cm^{-1} มีความละเอียดในการสแกน 2 cm^{-1} วัตถุประสงค์ของการวิเคราะห์นี้เพื่อบ่งชี้ถึงคุณลักษณะทางโครงสร้างพันธะทางเคมีของโมเลกุลซิลิคอนออกไซด์ โดยเฉพาะยังสามารถวิเคราะห์โครงสร้างวัสดุนาโนได้ FTIR เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างในช่วงคลื่นอินฟราเรด ส่งผลให้เกิดการสั่น

ของพันธะโมเลกุลที่เกิดจากอะตอมต่างกันหรือเหมือนกันนั้นเกาะเกี่ยวกันในลักษณะต่าง ๆ จนเกิดการสั่นที่ความถี่จำเพาะนั้น ๆ โดยความยาวคลื่นแสงระดับต่าง ๆ ที่ส่องผ่านวัสดุจะสามารถบ่งชนิดของวัสดุนั้นได้

ค่าคงที่ทางแสงเป็นสมบัติทางแสงของฟิล์มบางที่ผลิตขึ้นนั้นเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญสำหรับการออกแบบอุปกรณ์ทางแสงต่าง ๆ งานวิจัยได้ศึกษาการวัดค่าดัชนีหักเหแสงของฟิล์มบาง SiO_2 ที่ผลิตจากวิธี sol-gel ด้วยเครื่อง Ellipsometry รุ่น L117 Gaertner Corp ที่ใช้แสงเลเซอร์ความยาวคลื่นประมาณ 638 nm ค่าความหนาและดัชนีหักเหแสงของฟิล์มบางสามารถบ่งชี้ถึงความเป็นสมบัติไดอิเล็กทริกของฟิล์มซิลิคอนไดออกไซด์ที่ดี และได้เปรียบเทียบดัชนีหักเหแสงของซิลิคอนไดออกไซด์มาตรฐานที่ผลิตด้วยวิธี thermal diffusion มีค่าประมาณ 1.47 เครื่อง Ellipsometry เป็นเครื่องมือสำหรับวัดคุณสมบัติของฟิล์มบางโดยไม่ทำลายตัวอย่างทดสอบ เช่น วัดค่าความหนาของฟิล์มบาง ค่าคงที่ของแสง เช่น ดัชนีหักเหแสง (n) สัมประสิทธิ์การสูญเสีย (k) และสามารถวัดคุณสมบัติของวัตถุอีกหลายชนิด เช่น ฉนวน สารกึ่งตัวนำ โลหะ และอื่น ๆ โดยอาศัยหลักการสะท้อนแสงของสารกึ่งตัวนำในช่วงคลื่นอินฟราเรด ซึ่งประกอบไปด้วยส่วนของแหล่งกำเนิดแสงโพลาร์ไรเซอร์ แผ่นกระจก ส่วนวิเคราะห์ กล้อง CCD ส่วนของซอฟแวร์ควบคุมการทำงาน ส่วนประมวลผล และอุปกรณ์ประกอบในการเตรียมตัวอย่างวิเคราะห์

4.3.1 ผลการวัดสเปกตรัม Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ของฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์

รูปที่ 4.5 แสดงการเปรียบเทียบสเปกตรัม FTIR ของฟิล์ม SiO_x ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค sol-gel อบที่อุณหภูมิ 60°C ในบรรยากาศในเงื่อนไขเวลาการบ่ม gel ต่าง ๆ จากผลการวัดเราพบว่ายอดคลื่นสเปกตรัมมีแนวโน้มเหมือนกัน แสดงให้เห็นว่าระยะเวลาการบ่ม gel ไม่มีผลต่อลักษณะทางโครงสร้างเคมีของฟิล์ม สเปกตรัมในที่ตำแหน่งสำคัญสามารถบ่งบอกถึงลักษณะทางโครงสร้างของ SiO_2 ได้ดังนี้ (Lehmann, *et al.,* 1983)

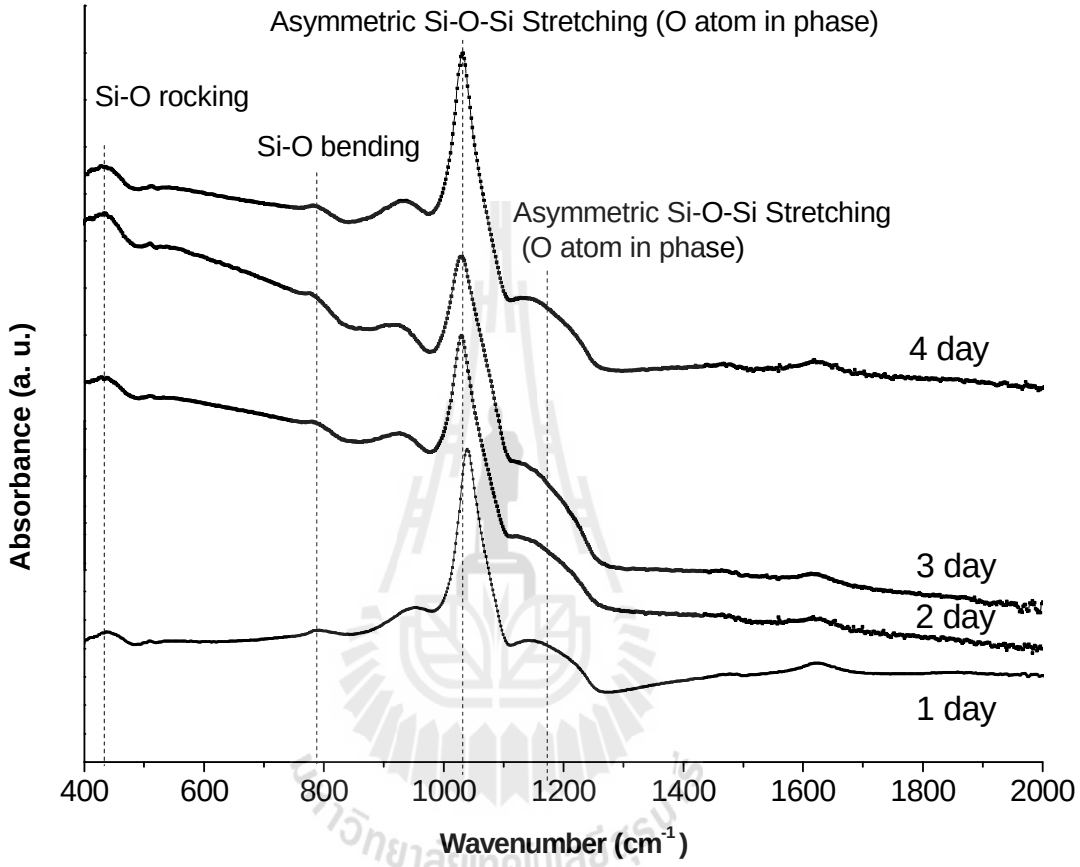
1. 460 cm^{-1} แสดงถึงพันธะเกาะเกี่ยวของ Si-O rocking mode
2. 800 cm^{-1} แสดงถึงพันธะเกาะเกี่ยวของ Si-O bending mode
3. 1000-1100 cm^{-1} แสดงถึงพันธะเกาะเกี่ยวของ Asymmetric Si-O-Si Stretching mode กับการเชื่อมต่อของ O-atoms แบบ in phase
4. 1150-1200 cm^{-1} แสดงถึงพันธะเกาะเกี่ยวของ Asymmetric Si-O-Si Stretching mode กับการเชื่อมต่อของ O-atoms แบบ out of phase
5. ใกล้กับ 800 cm^{-1} ยังสามารถบ่งบอกการเกาะเกี่ยวของโมเลกุลเอทานอล

ในรายละเอียดงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาถึงค่า x-composition ของฟิล์ม SiO_x เพื่อหาเงื่อนไขการผลิตที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ x เข้าใกล้ 2 โดยสามารถหาได้จากการทดลองของ J. U. Schmidt (Schmidt, J. U., and Schmidt, B., 2003) ซึ่งทำการศึกษาและวิจัยจนได้เทคนิคการหาค่า X-composition ด้วยวิธี elastic recoil detection (ERD) และมีสมการแสดงความสัมพันธ์ดังนี้

$$V = 978.72 + 30.63x \quad (4.2)$$

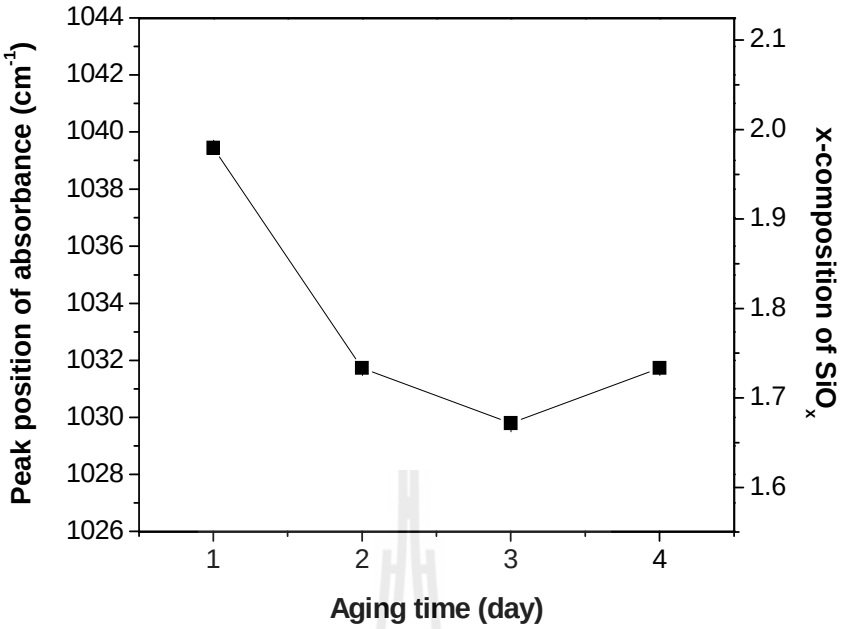
โดยที่ V คือ ความถี่ (cm^{-1}) ที่ตำแหน่งของยอดคลื่น Asymmetric Si-O-Si Stretching mode กับการเชื่อมต่อของ O-atoms แบบ in phase

x คือ ค่าส่วนประกอบเคมีของออกซิเจนในฟิล์ม SiO_x (ไม่มีหน่วย)



รูปที่ 4.5 การเปรียบเทียบสเปกตรัม FTIR ของฟิล์ม SiO_x ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค sol-gel อบที่อุณหภูมิ 60°C ในบรรยากาศในเงื่อนไขเวลาการบ่ม gel ต่าง ๆ

รูปที่ 4.6 แสดงถึงระยะเวลาการบ่ม gel นั้นมีผลต่อค่า x-composition เมื่อก่อตัวเป็นฟิล์มซิลิคอนออกไซด์ เราพบว่าเมื่อบ่ม gel มากกว่า 1 วันแล้วนำไปผลิตเป็นฟิล์มบางค่า x-composition ที่ได้จากการคำนวณนั้นมีค่าลดลงจาก 2 เป็น 1.65 และเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจากเวลาการบ่มตั้งแต่ 3 วัน ถึง 4 วัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้พบว่าระยะเวลาการบ่ม gel 1 วัน นั้นมีความเหมาะสมสำหรับการผลิตฟิล์ม SiO_2



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งยอดสเปกตรัมและ x-composition ของฟิล์มบางซิลิคอนออกไซด์ในเงื่อนไขระยะเวลาการบ่ม gel

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความถี่ wavenumber ที่วัดได้จากเทคนิค FTIR ของฟิล์มบาง SiO_2 ที่ผลิตจากเทคนิคต่าง ๆ ผลของสเปกตรัมที่วัดได้จากฟิล์ม SiO_2 ที่ผลิตจากวิธี sol-gel ได้นำมาเปรียบเทียบกับการผลิตฟิล์ม SiO_2 ด้วยเทคนิค sputtering และ thermal-oxidation เป็นต้น โดยที่เทคนิคสปัตเตอร์ริงนั้นมียอดสเปกตรัม FTIR ที่แสดงพันธะของ Si-O-Si เกิดขึ้นในตำแหน่ง 1068 cm^{-1} ลักษณะของสเปกตรัมมีความสมมาตร ซึ่งบ่งบอกถึงการเกาะเกี่ยวอะตอมของออกซิเจนว่ามีมากหรือน้อย สำหรับฟิล์มที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค sol-gel พบยอดสเปกตรัมของ Si-O-Si ต่ำกว่า 1068 cm^{-1} แสดงว่ามีการเกาะเกี่ยวอะตอมของออกซิเจนน้อย หรือฟิล์มมีความเป็นออกไซด์น้อย

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบค่า Wavenumber ของโมเลกุล SiO_2 ที่ผลิตได้จากเทคนิค thermal oxidation กับเทคนิค sol-gel

Wavenumber (cm^{-1})				Vibrational assignment
Oxidation [*1]	Quartz [*2]	Sol-gel [*3-4]	Sol-gel (this work)	
460-465	454	457-507	430-515	Si-O Rocking mode
800-805	815	810-820	783	Si-O Bending mode
-	-	940-960	930-944	Si-OH Bending mode
1045-1090 (TO mode)	1066	1050-1080 (TO mode)	1031-1035 (TO mode)	Asymmetric Si-O-Si Stretching mode with O atom adjacent in phase
1150-1200 (LO mode)	1209	1170-1250 (LO mode)	1140-1148 (LO mode)	Asymmetric Si-O-Si Stretching mode with O atom adjacent out of phase
-	-	1488-1600 [*5]	1632	C-H Stretching mode

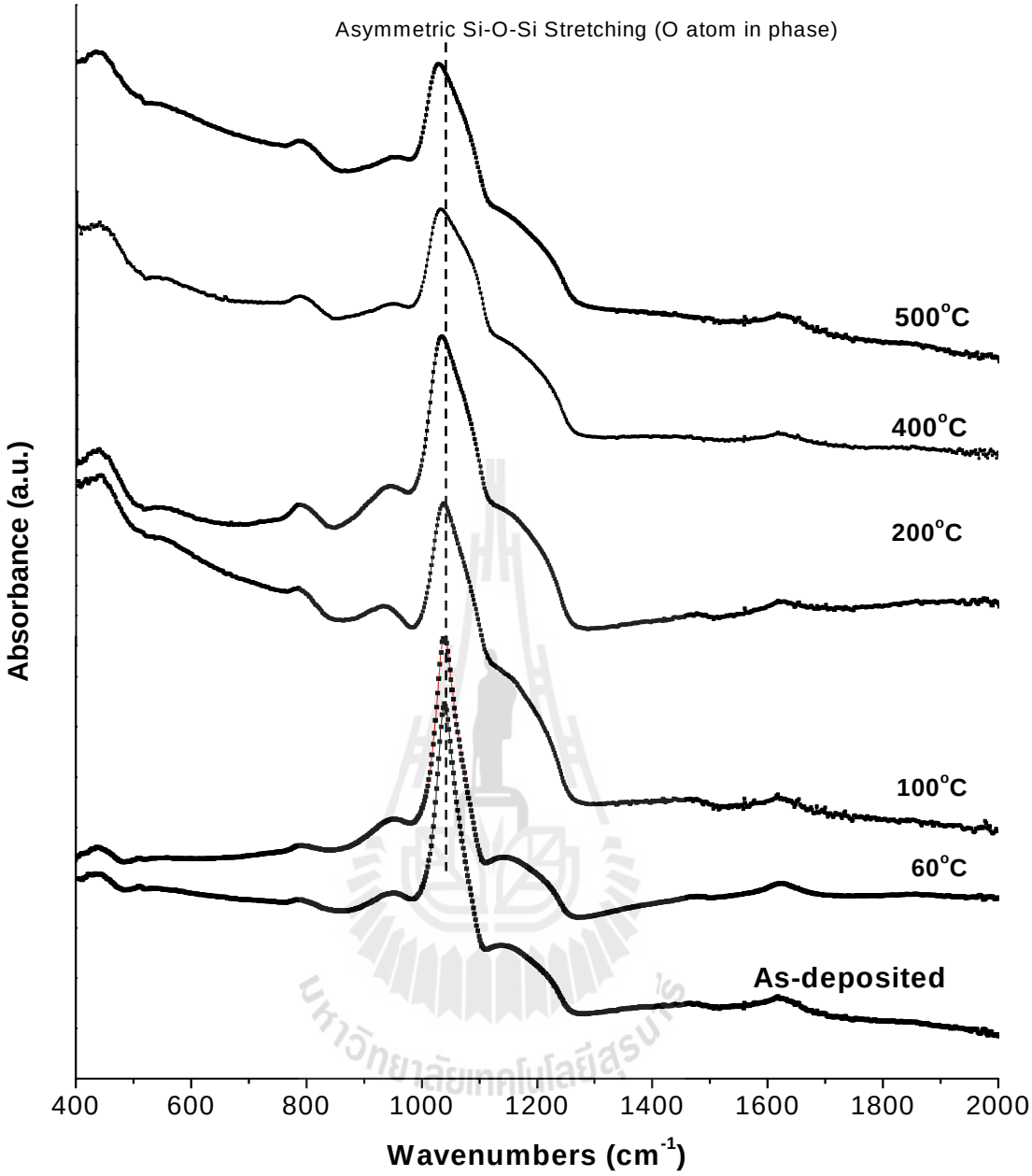
หมายเหตุ [*1] ข้อมูลจาก (Schmidt, J. U. และ Schmidt, B., 2003)

[*2] คือ (Fangsuwannarak, T., 2007)

[*3-4] คือ (Innocenzi, P., 2003) และ (Mondragona, M. A., 1995)

[*5] คือ (Wang, X., 2010)

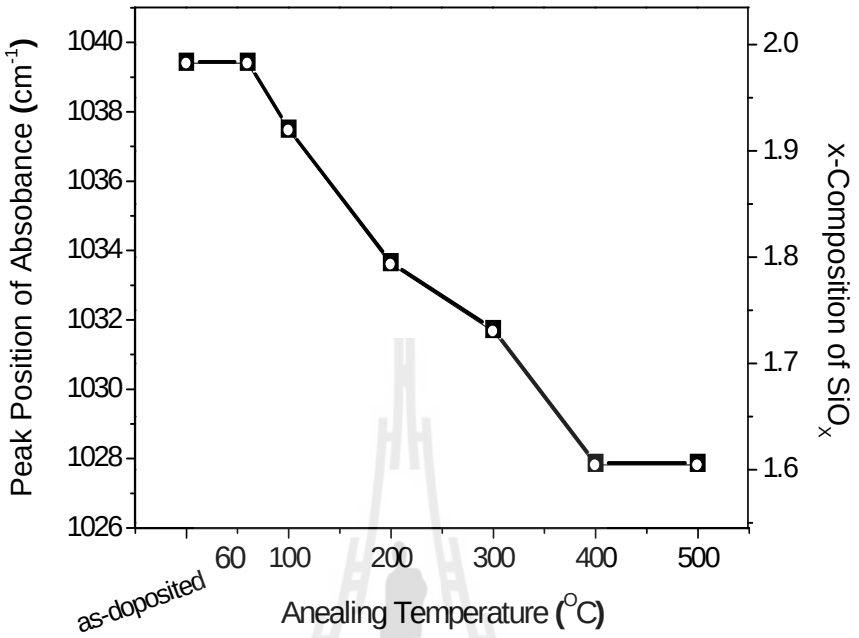
รูปที่ 4.7 แสดงสเปกตรัม FTIR ของฟิล์มก่อนและหลังอบที่อุณหภูมิต่างกันตั้งแต่ 60 – 500 °C โดยใช้ gel ที่บ่ม 1 วัน จากผลการวัดพบว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการอบฟิล์มส่งผลให้ยอดคลื่นที่ตำแหน่งความถี่ 1028-1041 cm^{-1} มีการเลื่อนตำแหน่งไปทางด้านความถี่ต่ำ ตำแหน่งนี้แสดงถึงพันธะเกาะเกี่ยวแบบ Si-O-Si stretch mode ซึ่งสามารถอธิบายได้หลายเหตุผล เช่น เกิด spit band และ shoulder band ในช่วงความถี่ 1100-1200 cm^{-1} (Kirk, C. T., 1988) ทั้งสองแถบพลังงานนี้มีความสัมพันธ์กับการเคลื่อนที่ของอะตอมออกซิเจนในโหมด out of phase เพื่อไปแทนที่อะตอมของซิลิคอนทำให้เกิดโหมดการสั่นระหว่าง longitudinal optic (LO) และ transverse optic (TO)



รูปที่ 4.7 สเปกตรัม FTIR ของฟิล์มก่อนและหลังอบที่อุณหภูมิต่างกันตั้งแต่ 60 – 500 °C โดยใช้ gel ที่บ่ม 1 วัน

รูปที่ 4.8 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งยอดสเปกตรัมและ x-composition ของฟิล์มบางซิลิคอนออกไซด์ในเงื่อนไขการอบฟิล์มที่อุณหภูมิต่างกัน และได้เปรียบเทียบกับฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบความร้อน จากผลการวัดพบว่าค่า x-composition นั้นลดลงเมื่อผ่านการอบที่อุณหภูมิสูงขึ้น และค่า x อยู่ระหว่าง 1.60 ถึง 2.0 ดังนั้นเรากล่าวได้ว่าการอบฟิล์มที่อุณหภูมิไม่เกิน 100 °C นั้นเป็นเงื่อนไขที่

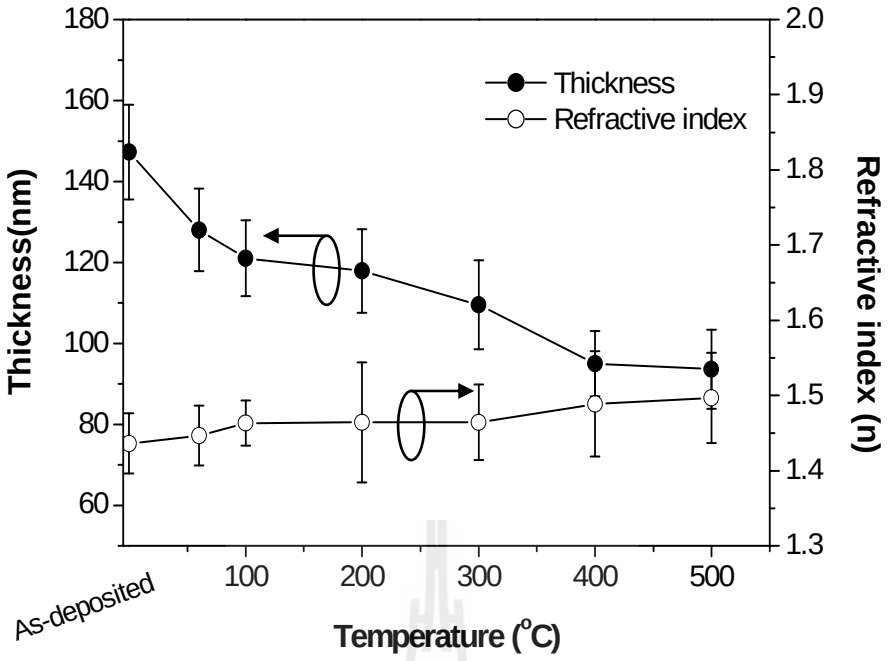
เหมาะสมสามารถให้ฟิล์มซิลิคอนออกไซด์ที่มีค่า x -composition เข้าใกล้ 2 แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสมบัติของไดอิเล็กทริกของฟิล์มลดลง



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งยอดสเปกตรัมและ x-composition ของฟิล์มบางซิลิคอนออกไซด์ในเงื่อนไขการอบฟิล์มที่อุณหภูมิต่างกัน

4.3.2 ผลการวัดค่าคงที่ทางแสงของฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์

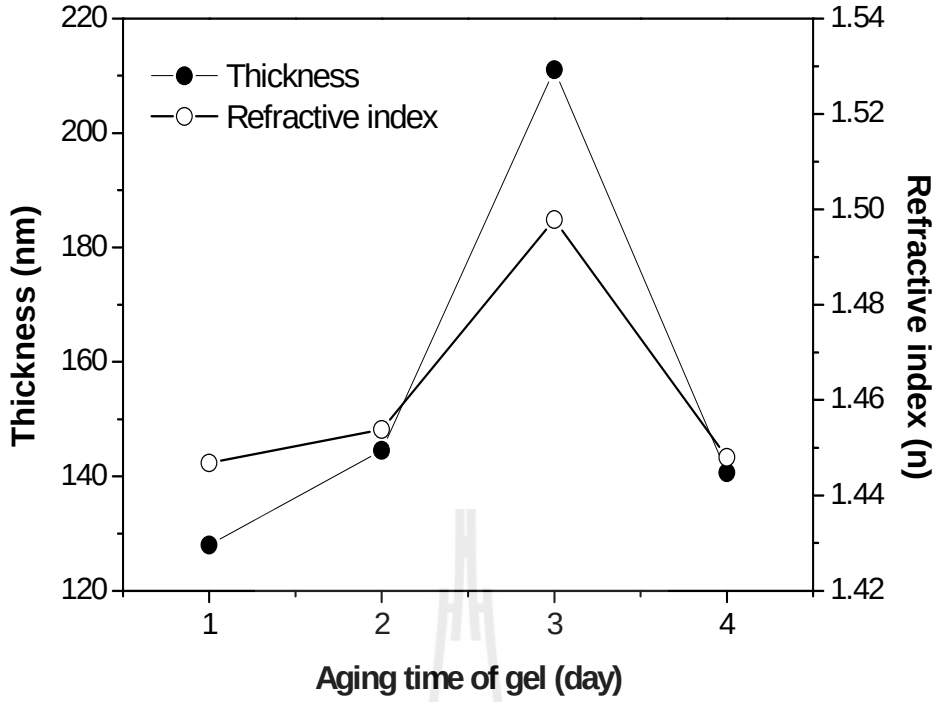
ค่าดัชนีหักเหแสงของฟิล์มบางเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญในการออกแบบอุปกรณ์ประเภทโฟโตนิค อาทิเช่น optical amplifiers (Ruan. J., 2003) micro-disk resonators (Zhang. R. J., 2006) และ waveguides (Lin, G. R., 2010) เป็นต้น รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการอบที่อุณหภูมิต่าง ๆ กับค่าความหนาและค่าดัชนีหักเหแสงของฟิล์ม SiO_2 ซึ่งใช้ gel ที่มีเวลาบ่มเจล 1 วัน จากผลการวัดด้วยเครื่อง Ellipsometry เราพบว่าอุณหภูมิการอบที่เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 60 – 500°C ทำให้ได้ค่าดัชนีหักเหแสงของฟิล์มเพิ่มขึ้นจากค่า 1.46-1.50 ขณะที่ความหนาของฟิล์มลดลงอย่างเห็นได้ชัดจาก 150 nm ถึง 90 nm เนื่องจากการหดตัวของ gel ระหว่างการอบความร้อนทำให้แรงตึงผิวของ EtOH ลดลงอย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตามขณะที่อุณหภูมิอบเพิ่มขึ้นนั้นไม่สามารถหลีกเลี่ยงการเกิดแรงตึงผิวระหว่างของเหลวกับไอน้ำได้ ผลทำให้เกิดรอยแตก ดังนั้นหากต้องการลดรอยแตกจะต้องลดการหดตัวของฟิล์มด้วยการไม่อบความร้อนฟิล์มหรืออบความร้อนที่อุณหภูมิต่ำๆ ไม่เกินประมาณ 100°C



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาฟิล์ม ค่าดัชนีหักเหแสงกับอุณหภูมิการอบฟิล์มโดยใช้เวลาการบ่ม gel 1 วัน

รูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาบ่ม gel กับความหนาและค่าดัชนีหักเหแสงของฟิล์มภายใต้อุณหภูมิการอบต่ำ 60°C เป็นเวลา 120 นาที เราพบว่าที่ระยะเวลาบ่ม gel นานขึ้นทำให้ความหนาของฟิล์มมากขึ้นตามความหนืดของเจลที่เพิ่มขึ้น สำหรับเวลาบ่มเจล 4 วัน ความหนา และดัชนีหักเหแสงกลับลดลงอาจเป็นเพราะว่าเกิดการระเหยตัวของ EtOH ที่ยังมีค้างอยู่ในโครงสร้างเพราะอุณหภูมิที่ใช้ในการอบเพียง 60 °C โดยสาร EtOH มีหน้าที่เป็นทำละลายส่งผลให้โครงสร้างฟิล์มหดตัวรวดเร็ว (Dai, S., 2000)

ดังนั้นผลของการศึกษาฟิล์ม SiO_2 ด้วยเทคนิค sol-gel นั้นให้ค่าดัชนีหักเหแสงของฟิล์มมีค่าระหว่าง 1.45-1.50 และสรุปได้ว่าเงื่อนไขการผลิตที่เหมาะสมที่สุดสำหรับผลิตฟิล์มซิลิคอนไดออกไซด์ให้มีคุณภาพดี คือ เงื่อนไขอัตราส่วนของสารละลายประกอบ molar ratio, R=2 และบ่ม gel 1 วัน โดยมีอุณหภูมิการอบประมาณ 60 – 100 °C นาน 120 นาที ซึ่งสอดคล้องคุณภาพของฟิล์มที่สังเกตได้จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ที่ได้แสดงในบทที่ 3



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มซิลิคอนออกไซด์และค่าดัชนีหักเหแสงภายใต้เงื่อนไขของเวลาบ่ม gel ตั้งแต่ 1-4 วัน

4.3.3 ผลการวิเคราะห์ธาตุในฟิล์มนาโนซิลิคอนดอทในออกไซด์ด้วยเทคนิค Photoemission spectroscopy (PES)

ในปัจจุบันงานวิจัยต่างที่ศึกษาฟิล์มบาง nc-Si dots ที่ฝังในเฟสของวัสดุไดอิเล็กตริกต่าง ๆ ด้วยวิธีการผลิตต่าง ๆ กันนั้น นักวิจัยเหล่านี้ต่างก็มีจุดมุ่งหมายเหมือนกันคือ ต้องการควบคุมปริมาณการโด๊ปด้วยสารเจือชนิด n และ p เพื่อปรับเปลี่ยนสมบัติทางแสง และไฟฟ้า-อิเล็กทรอนิกส์ได้สำหรับออกแบบและประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางแสงได้ตามต้องการ จากที่กล่าวไว้ในส่วนบทนำของบทที่ 3 ว่าส่วนใหญ่แล้วเทคโนโลยีการผลิตฟิล์มบางนั้นใช้ระบบสุญญากาศเพื่อผลิตฟิล์มด้วยการใช้พลังงานสูง ส่วนใหญ่ผลผลิตที่ได้นั้นจะเป็นฟิล์มโครงสร้างอะมอร์ฟัส $SiO_{x<2}$ ที่เรียกว่า silicon rich oxide หลังจากนั้นต้องผ่านกระบวนการอบที่ความร้อนสูงประมาณ 1,000 ^{o}C จึงจะเกิดการแยกเฟสระหว่างเฟสออกไซด์กับเฟสซิลิคอนและตกผลึกเป็นโครงสร้างผลึกนาโนซิลิคอนที่ฝังตัวในเฟสออกไซด์ ซึ่งกระบวนการอบที่อุณหภูมิสูงนี้ทำให้อะตอมสารเจือที่พยายามโด๊ปอยู่ในเฟสอะมอร์ฟัสแล้วนั้นไม่สามารถเกาะเกี่ยวอยู่ในโครงสร้างผลึกนาโนซิลิคอนได้ ดังนั้นงานวิจัยมีแนวคิดผลิตฟิล์ม nc-Si dots จากสารละลายแขวนลอย เพื่อให้อะตอมสารเจือยังอยู่ในโครงสร้าง nc-Si dots โดยที่ผงบดจากแผ่น c-Si ที่มีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ 1 Ω.cm หรือเทียบได้ว่ามีความหนาแน่นของอะตอมสารเจือ B ประมาณ 10^{16} atoms/cm^{3} โดยในส่วน 4.3.3 นี้ได้วิเคราะห์ธาตุโบรอน (B) ที่เกาะเกี่ยวใน nc-Si dots ด้วยเทคนิคการวัด Photoemission

spectroscopy (PES) ก่อนทำการวัดได้ทำความสะอาดตัวอย่างด้วย plasma cleaning ภายในแชมเบอร์สุญญากาศเป็นเวลา 10 นาที ในการวิเคราะห์ธาตุ Si นั้นระบบ PES จะปฏิบัติงานในระดับพลังงาน 20-160 eV สำหรับสำหรับวิเคราะห์ธาตุ B ระบบ PES จะปฏิบัติงานอยู่ที่ระดับพลังงาน 20-257 eV ความละเอียดในการสแกนเท่ากับ 1 eV

PES ใช้หลักการของโฟโตอิเล็กตรอนซึ่งสามารถตรวจจับระดับ spin energy และทิศทางของอิเล็กตรอนอิสระที่ได้รับพลังงานกระตุ้นเนื่องจากปรากฏการณ์โฟโตอิเลคทริก ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นเมื่อพลังงานโฟตอนถูกถ่ายเทให้อิเล็กตรอน เมื่อพลังงานโฟตอนที่ใช้ในการกระตุ้นนี้มีค่ามากกว่าพลังงานที่ยึดเหนี่ยว (binding energy : E_B) ซึ่งยึดอิเล็กตรอนไว้ให้อยู่ในวงจรโคจรดึงดูดภายในอะตอม อิเล็กตรอนจะใช้พลังงานเท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยว ปลดปล่อยตัวเองให้อิสระออกจากวงจรโคจรของอะตอม ส่วนพลังงานที่เหลือจะกลายเป็นพลังงานจลน์ (kinetic energy : E_{kin}) ของอิเล็กตรอน โดยระดับพลังงานเฟอร์มิจะแยกออกจากระดับพลังงานของสุญญากาศด้วยค่าฟังก์ชันงาน (work function, Φ_o) แสดงความสัมพันธ์ตามสมการที่ (4.3)

$$E_{kin} = h\upsilon - \phi_o - E_B \tag{4.3}$$

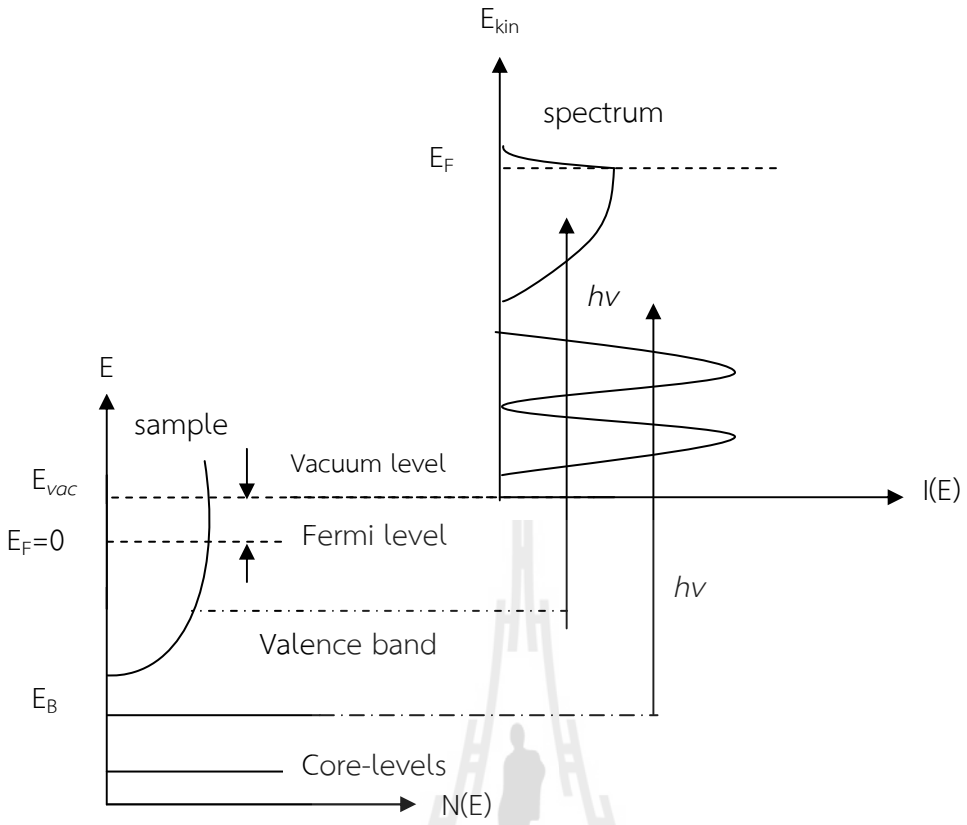
โดยที่ E_{kin} คือ พลังงานจลน์ (eV)

$h\nu$ คือ พลังงานโฟตอน (eV)

Φ_o คือ ฟังก์ชันงาน (eV)

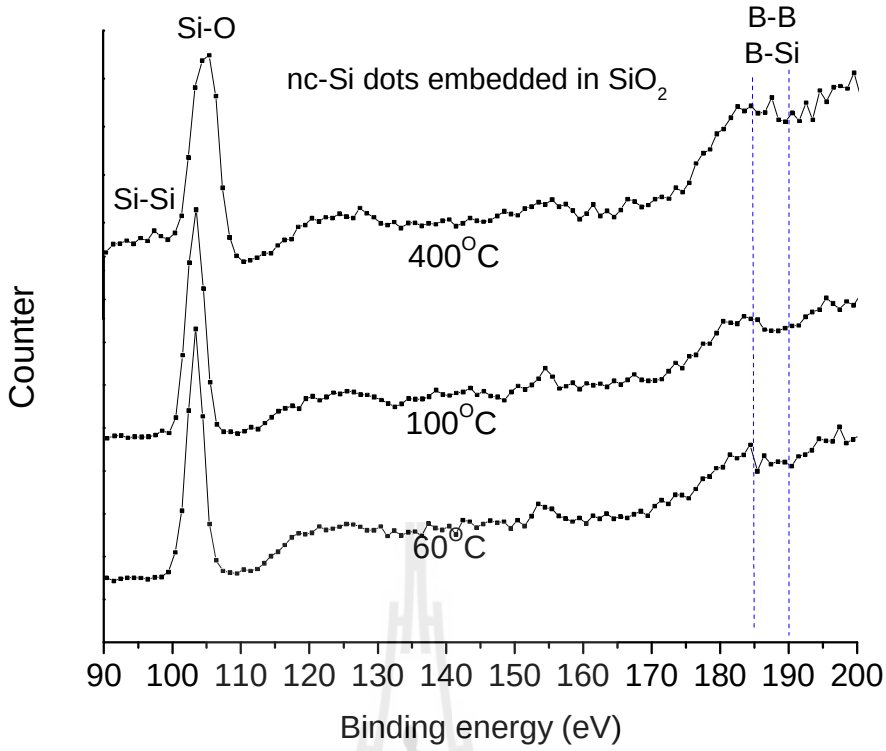
E_B คือ พลังงานยึดเหนี่ยว (eV)

ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่คำนวณได้จากส่วนต่างระหว่างพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนกับพลังงานโฟตอนที่ใช้ในระบบ PES สามารถบ่งบอกถึงชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารตัวอย่างได้ เนื่องจากสถานะทางพลังงานในอะตอมนั้นมีค่าเฉพาะสำหรับอะตอมแต่ละชนิด และขึ้นอยู่กับสถานะของสสารอีกด้วย นอกจากนี้เทคนิค PES ยังเป็นวิธีวัดโดยตรงที่แสดงถึงโครงสร้างพลังงานของอิเล็กตรอนในวัสดุบริเวณผิวหน้าจากการวิเคราะห์โมเมนตัม และพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอน โดยทั่วไปเทคนิค PES จะเรียกชื่อเฉพาะต่างกันไปขึ้นกับช่วงพลังงานของแสงที่ใช้ เช่น แสงที่ใช้กระตุ้นอยู่ในย่าน X-ray จะเรียกว่าเทคนิคนี้ว่า XPS และถ้าแสงที่ใช้อยู่ในย่านอัลตราไวโอเลตจะเรียกว่า UPS โดยข้อมูลที่ได้จากการวัด PES จะอยู่ในรูปของสเปคตรัมพลังงานของอิเล็กตรอน

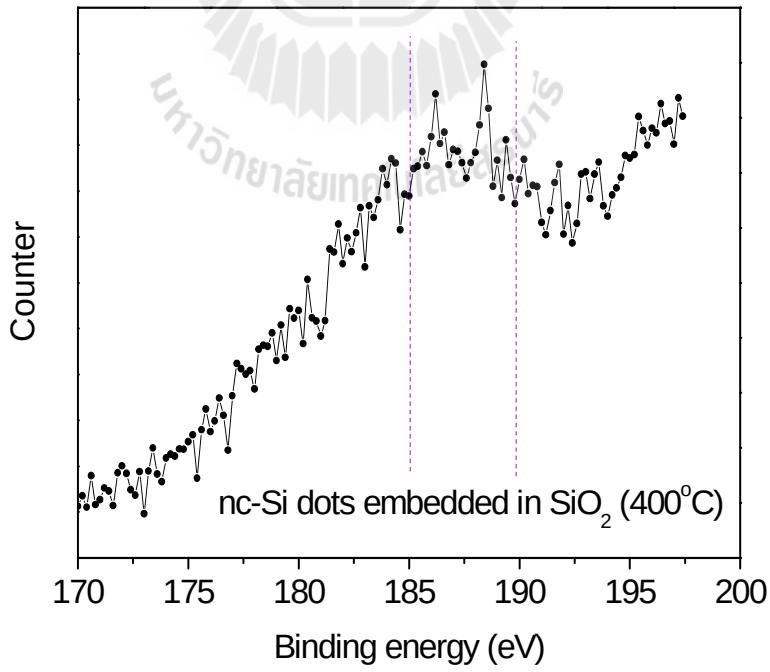


รูปที่ 4.11 แผนภาพแสดงระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนในของแข็ง (ซ้ายล่าง) เปรียบเทียบกับสเปกตรัมพลังงานโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ (ขวาบน)

รูปที่ 4.12 แสดงสเปกตรัม PES ที่ระดับพลังงาน Si2p และ B2s ของฟิล์ม nc-Si dots ที่ผลิตสารละลายแขวนลอยของผงนาโนซิลิคอนที่ได้จากการบด ภายใต้เงื่อนไขการอบฟิล์มตั้งแต่ 60°C - 400°C จากผลการวัดสเปกตรัม PES พบว่า spin energy ของ B2s แสดงพันธะ B-B และ B-Si ปรากฏที่ระดับพลังงาน 185-190 eV สำหรับพันธะ Si-O ของเฟสซิลิคอนไดออกไซด์พบที่ 103 eV เป็น spin energy ของ Si2p และที่ระดับ spin energy ของ Si2s ที่ประมาณ 99 eV ไม่สามารถสังเกตให้ได้อย่างชัดเจน เนื่องจากผลึกนาโนซิลิคอนมีการตอบสนองในช่วงพลังงานที่ต่ำมากจึงไม่พบยอดคลื่นของนาโนซิลิคอนเกิดขึ้น หลังจากนำฟิล์มไปผ่านการอบความร้อนแล้วพบการเกาะเกี่ยวของพันธะ B-B และ B-Si ที่ระดับพลังงาน 187 eV โดยยอดคลื่นมีขนาดเล็กมากเนื่องจากผงผลึกสังเคราะห์จากแผ่นฐาน c-Si ชนิด p ที่มีปริมาณความเข้มข้นของสารเจือ B น้อยประมาณ 10^{16} atom/cm^{-3} รายละเอียดในภาคผนวก ข. สำหรับอุณหภูมิอบความร้อน 400°C ได้พบพันธะ B-O ที่ระดับพลังงาน 193 eV และยังสังเกตว่าการอบความร้อนด้วยอุณหภูมิสูงทำให้อะตอมของโบรอนแพร่ออกจากพันธะ B-B และ B-Si ไปยังสภาพแวดล้อมภายนอกได้ รูปที่ 4.13 แสดงสเปกตรัม PES ที่มีความละเอียดในการสแกนสูงขึ้นเพื่อสังเกตระดับ spin energy ของการเกาะเกี่ยวพันธะ B-O จากผลการวัดดังกล่าวสามารถยืนยันได้ว่าการผลิตฟิล์มบาง nc-Si dots ด้วยสารแขวนลอยตั้งต้นนั้นมีพันธะการเกาะเกี่ยว B-Si อยู่ในโครงสร้าง



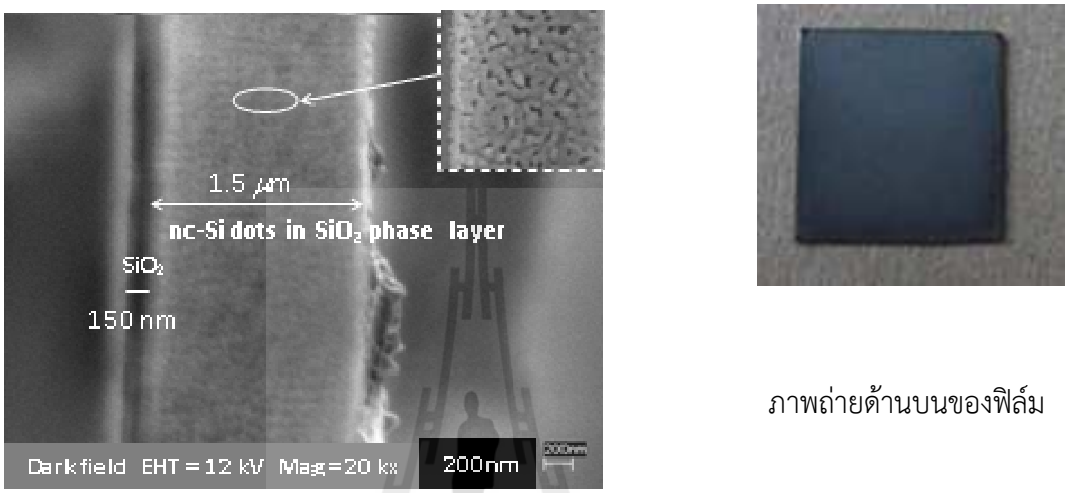
รูปที่ 4.12 สเปกตรัม PES ที่ระดับพลังงาน Si2p และ B2s ของฟิล์ม nc-Si dots ภายใต้การอบที่อุณหภูมิระหว่าง 60°C ถึง 400°C



รูปที่ 4.13 สเปกตรัม PES ที่ความละเอียดเท่ากับ 0.2 eV ในระดับพลังงาน B2s ของฟิล์ม nc-Si dots ในออกไซด์

4.4 โครงสร้างทางกายภาพ และความหนาของฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ที่ผลิตด้วยเทคนิค sol-gel

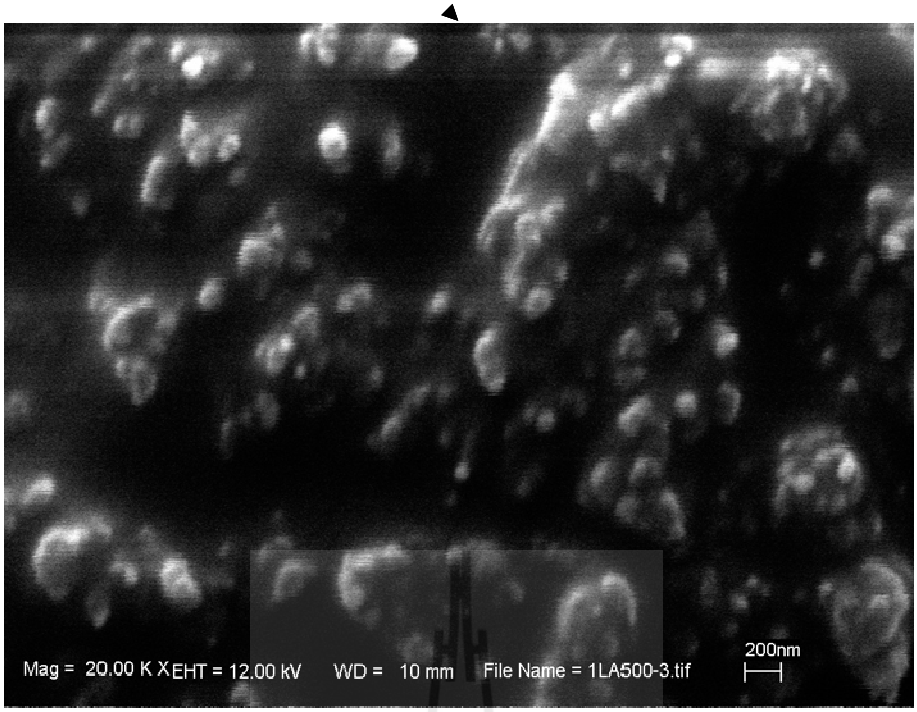
โครงสร้างระดับจุลภาคของฟิล์มบาง nc-Si dots ที่ผลึกที่ฝังตัวในตัวกลางออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวของแผ่นฐานควอตซ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) รุ่น VP – 1450 บริษัท LEO กำลังขยาย 20,000 เท่า รูปที่ 4.14 แสดงภาพถ่าย SEM ด้านตัดขวาง



ภาพถ่ายด้านบนของฟิล์ม

รูปที่ 4.14 ภาพถ่าย SEM ด้านตัดขวางของฟิล์ม nc-Si dots ที่ฝังในเฟส SiO_2 (ซ้าย) และภาพถ่ายด้านบนขยาย 2 เท่า (ขวา)

ความหนาของฟิล์ม nc-Si dots มีค่าประมาณ 1.5 μm ในเงื่อนไขการอบ 60°C เป็นเวลา 120 นาที รูปที่ 4.15 พบว่าผลึกนาโนซิคอนฝังตัวอยู่ในเฟสออกไซด์ โดยที่เกรนของผลึกนาโนซิลิคอนนั้นมีขนาดเล็กลงกว่าเดิมถึง 100 nm แสดงว่าอุณหภูมิมีผลต่อขนาดเกรนของผลึก



รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM ด้านบนของฟิล์มฟิล์ม nc-Si dots ที่ฝังในเฟส SiO_2

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 บทนำ

ในปัจจุบันฟิล์มบางผลึกนาโนซิลิคอนฝังในเฟสของออกไซด์มีโครงสร้างเป็นเกรนผลึกขนาดไม่กี่นาโนเมตรฝังในเฟสของวัสดุไดอิเล็กทริก อาทิเช่น ออกไซด์ ไนไตร์ และคาร์ไบด์ ซึ่งจากการศึกษากันอย่างกว้างได้พบว่ามีคุณสมบัติพิเศษซึ่งแตกต่างจากก้อนผลึกเดี่ยว เช่น มีช่องว่างพลังงานทางแสงที่กว้างขึ้นทำให้มีสมบัติการดูดกลืนแสง และผลิตพาหะในย่านความยาวคลื่นต่างๆ ที่ต้องการได้ อย่างไรก็ตามสมบัติทางแสงพิเศษของฟิล์มบาง nc-Si dots เหล่านี้จำเป็นต้องสามารถผลิตพาหะอิเล็กตรอน โฮลจากการกระตุ้นด้วยพลังงานโฟตอนหรือพลังงานภายนอก หมายถึงมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p และ n ได้ตามต้องการเพื่อประยุกต์ใช้เป็นชั้นไวงาน (active layer) สำหรับอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ โดยเฉพาะเซลล์แสงอาทิตย์รุ่น 3

สำหรับการศึกษาในงานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นในส่วนการสังเคราะห์ฟิล์มบางนาโนซิลิคอนดอทในเฟสของซิลิคอนไดออกไซด์เพื่อหาแนวทางการนำไปใช้เป็นชั้น p และ n ในโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอนควอนตัมดอทแบบทับซ้อนหลายชั้น เพื่อให้เซลล์ตอบสนองต่อความยาวคลื่นต่าง ๆ กันจากการปรับเปลี่ยนขนาดของผลึกนาโนซิลิคอน อีกทั้งในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงจากสารละลาย gel แขวนลอย ที่ประกอบด้วยสารละลายตั้งต้นจากเตตระเอทิลออโธซิลิเกต และผงนาโนซิลิคอน ภายใต้การผลิตที่มีการควบคุมตัวแปรต่างๆ เช่น ความหนาแน่นของผงนาโนซิลิคอน อุณหภูมิการอบ เพื่อให้ได้ฟิล์มมีการยึดเกาะกับแผ่นฐานที่ดี และมีความสม่ำเสมอทั่วแผ่น วิธีการเคลือบฟิล์มนี้ได้ใช้วิธีการหมุนเหวี่ยงเป็นวิธีที่ไม่ต้องพึ่งพาระบบสุญญากาศพิเศษ อบความร้อนอุณหภูมิต่ำ และยังสามารถควบคุมปริมาณความหนาแน่นของผงนาโนซิลิคอนที่ฝังในออกไซด์ได้ง่ายด้วยการเติมปริมาณผงนาโนซิลิคอนตามต้องการ เป้าหมายที่สำคัญของงานวิจัยนี้นอกจากการใช้วิธีการผลิตฟิล์มที่ไม่พึ่งพาระบบสุญญากาศพิเศษแล้วยังหาวิธีสังเคราะห์ฟิล์ม nc-Si dots ที่มีพันธะการเกาะเกี่ยวของสารเจือในโครงสร้างนาโนซิลิคอน และปรับเปลี่ยนความหนาแน่นของสารเจือได้ด้วยวิธีการบดผงซิลิคอนจากแผ่น c-Si ที่มีปริมาณสารเจือที่ต้องการ แผ่น c-Si ที่ใช้อาจเป็นแผ่นที่หักเสียหายหรือเหลือจากกระบวนการอื่น ๆ ทำให้วิธีการนี้เป็นแนวทางการนำเซลล์แสงอาทิตย์ที่เสื่อมคุณภาพสามารถนำกลับมาผลิตใหม่ในรูปของผงผลึกนาโนซิลิคอนได้

5.2 ผลลัพธ์จากการสังเคราะห์ฟิล์มซิลิคอนไดออกไซด์ให้มีคุณภาพที่ดี โดยศึกษาจากสมบัติทางโครงสร้าง และเคมี

ซิลิคอนไดออกไซด์เป็นเฟสตัวกลางที่สำคัญสำหรับฟิล์มบาง nc-Si dots ในงานวิจัยได้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ฟิล์มบาง SiO_2 ในระดับนาโนเมตรที่มีคุณภาพโครงสร้างทางเคมี และทางแสง

ที่ดีด้วยวิธี sol-gel spin-coating ด้วยอัตราส่วนผสมของสารละลายเตตระเอทิลออโธซิลิเกตกับเอทานอล ภายใต้ตัวแปรควบคุมต่างๆ เช่น เวลาบ่มเจล อุณหภูมิอบความร้อน ความเร็วในการเคลือบผิวแบบหมุนเหวี่ยง และสภาพแวดล้อมภายนอก เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ได้หาเงื่อนไขการผลิตฟิล์มซิลิคอนไดออกไซด์ที่มีคุณภาพดีสุดเมื่ออัตราส่วนโมลของน้ำต่อโมลของแอลคอกไซด์มีค่าเท่ากับ 2 เวลาบ่มเจลนาน 1 วัน ภายใต้อุณหภูมิอบความร้อนต่ำ 60°C นาน 120 นาที ซึ่งไม่ทำให้ผิวหน้าฟิล์มเกิดรอยร้าว และใช้ความเร็วเคลือบผิว 4000 rpm 30 sec จากผลการวัดสมบัติโครงสร้างทางเคมี และทางแสงทำให้ทราบว่าฟิล์มที่ผลิตได้มีคุณภาพที่ดีดังนี้

- พบยอดสเปกตรัม FTIR ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1068 cm^{-1} แสดงการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่างอะตอม Si-O-Si
- ผลที่ได้จากการวัดสมบัติทางแสงของฟิล์มด้วยเครื่อง Eliipsometry พบว่าฟิล์มที่ผลิตด้วยวิธีเคลือบหมุนเหวี่ยงให้มีดัชนีหักเหแสงเท่ากับ 1.47 ซึ่งเป็นค่ามาตรฐานของฟิล์มบางซิลิคอนไดออกไซด์ที่ผลิตได้ทั่วๆ ไปจากเทคนิคระบบสุญญากาศแบบพิเศษ

5.3 ผลลัพธ์จากการผลิตผง nc-Si dots ชนิด p

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการผลิตผงนาโนซิลิคอนชนิดพีขึ้นเองด้วยวิธีการบด (grinding technique) แผ่นฐานผลึกซิลิคอนชนิดพี ให้เป็นผงโดยมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ซึ่งเป็นแนวทางที่สำคัญในการปรับเปลี่ยนชนิดหรือความหนานแน่นของสารเจือได้จากการเลือกใช้แผ่น c-Si หรือ poly-Si ได้ ผง nc-Si dots ชนิด p ขนาดประมาณ 250 nm อย่างไรก็ตามผู้วิจัยได้ตั้งข้อสังเกตและมีข้อเสนอแนะเกี่ยวกับขนาด nc-Si dots นั้นสามารถลดขนาดลงได้ 2 วิธีคือ

- ผ่านกระบวนการทางเคมี Si etching
- การอบฟิล์มภายใต้อุณหภูมิที่เหมาะสม และในบรรยากาศออกซิเจน เพื่อให้ขนาดผลึกนาโนในฟิล์มนั้นลดลงจากการเกิด oxidation

คุณภาพความเป็นผลึกของผงนาโนซิลิคอนวิเคราะห์ได้จากการวัดด้วยเทคนิค Micro-Raman spectroscopy ได้บ่งบอกถึงลักษณะโครงสร้างความเป็นผลึกนาโนที่ดี มีขนาด crystalline core ที่ขนาดเส้นผ่าศูนย์ประมาณ 3 nm

5.4 ผลลัพธ์จากการสังเคราะห์ฟิล์มบาง nc-Si dots ในเฟส SiO_2 โดยใช้ผงนาโนซิลิคอนบด

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการผลิตฟิล์มบาง nc-Si dots ที่มีสม่ำเสมอ ฟิล์มมีความบางได้ถึง 1.5 μm ด้วยวิธี sol-gel spin-coating จากการวิเคราะห์ยอดสเปกตรัม PES ที่สัมพันธ์กับการเกาะเกี่ยวพันธะระหว่าง B-Si และ B-B ได้บ่งบอกถึงการเกาะเกี่ยวพันธะของสารเจือโบรอนในโครงสร้างผลึกนาโนซิลิคอน ผลดังกล่าวสามารถเป็นแนวทางการผลิตชั้น nc-Si ชนิด p และ n ให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์รุ่น 3 เพื่อสามารถแปลงพลังงานในช่วงความยาวคลื่นแสงอื่นได้ และทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์สูงขึ้นในที่สุด

บรรณานุกรม

ดุสิต เครืองาม., (2542). **สิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ ฟิสิกส์ เทคโนโลยี และการใช้งาน เล่ม 2,** สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ครั้งที่ 1, ISBN : 9-743-32817-3

สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์., **วิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีกระบวนการโซล-เจล**, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Anastasescu, M. *et al*., (2006). **Loss of phosphorus in silica-phosphate sol-gel films**, J. Sol-gel. Sci. Techno. 40, 325-333.

Apuzzo, M. D′. *et al*., (2000). **Sol-gel synthesis of humidity-sensitive P_2O_5-SiO_2 amorphous films**, J. Sol-gel. Sci. Techno. 17, 247-254.

Brinker, C. J., and Scherer, G.W., (1990). **Sol-gel Science - The Physics and Chemistry of sol-gel processing**, Academic Press, New York, pp.

Comrie, L. J., (1949). Edinburgh.

Dai, S., *et al*., (2000). **Preparation of silica aerogel using ionic liquids as solvents**, Chem. Commun., 243-244.

Ehbrecht, M., *et al.,* (1997). **Photoluminescence and resonant Raman spectra of silicon films produced by size-selected cluster beam deposition,** Phy. Rev. B, 56, 6958.

Elisa, M. *et al*., (2010). **Structural and thermal characterization of SiO_2-P_2O_5 sol-gel powders upon annealing at high temperatures**, J. Non-Crys. Solids. 356, 495-501.

Fangsuwannarak, T., (2007). **Electronic and Optical Characterisations of Silicon Quantum Dots and its Applications in Solar Cells**, Thesis submitted to the University of New South Wales, 44.

Faraci, G., *et al.,* (2005). **Si/SiO_2 core shell clusters probed by Raman spectroscopy,** The European Physical Journal B, 46, 457.

Fardad, M. A. *et al*., (2000). **Catalysts and the structure of SiO_2 sol-gel films**, J. Mat. Sci. 35, 1835-1841.

Globus, T. *et al*., (1997). **Analysis of Refractive Index and Absorption Coefficient of Silicon Membranes**, Proceedings of the 1997 International Semiconductor Device Research Symposium, Charlottesville VA, ISBN : 1-880920-05-0.

Green, M. A. *et al*., (2000). **Third generation photovoltaics**, Centre for Photovoltaic Engineering.

บรรณานุกรม (ต่อ)

Green, M. A. *et al*., (2001). **Third generation photovoltaics : Ultra-high conversion efficiency at low cost**, Prog. Photovolt : Res. Appl. 9, 123-135.

Green, M. A. *et al*., (2009). **This report is available from: ARC Photovoltaics Centre of Excellence**, Prog. Photovolt : Res. Appl. 17, 77-80.

Innocenzi, P., (2003). **Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview**, Journal Non-Crystal Solids 316, 309-319.

Jarger, R. C., (2002). **Introduction to microelectronic fabrication**, Prentice-Hall,

Kern, W., and Vossen, J., (1978). **Thin film processes**, Academic Press : New York.

Kern, W., (1993). **Handbook of Semiconductor Cleaning Technology**, Noyrs Publishing : Park

Kirk, C. T., (1988). **Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica**, Physic Review B38, 1255-1273.

Lehmann, A., *et al*., (1983). **Optical Phonons in Amorphous Silicon Oxides I. Calculation of the Density of States and Interpretation of Lo_To Splittings of Amorphous SiO_2**, Physica Status Solidi B117, 689-698.

Li, W. *et al.*, (2003). **Physical and optical properties of sol-gel nano-silver doped silica film on glass substrate as a function of heat-treatment temperature**, J. Appl. Phys. 93, (12) 9553-9561.

Lin, G. R. *et al.,* (2010). **Gain analysis of optically-pumped Si nanocrystal waveguide amplfiers on silicon substrate**, Optics Express18, 9213–9219.

Loechelt, G. H., *et al*., (1995). **Measuring the tensor nature of stress in silicon using polarized off-axis Raman spectroscopy**, Applied Physical Letters 66, 3639.

Massiot, Ph. *et al*., (2001). **Thermal evolution of sol-gel-obtained phosphosilicate solids (SiPO)**, J. Non-Crys. Solids. 292, 158-166.

Mondragona, M. A. and Castano, V. M., (1995). **Vibrational analysis of $Si(OC_2H_5)_4$ and spectroscopic studies on the formation of glasses via silica gels**, Vibrational Spectroscopy 9, 293-304.

Pankove, J. I., (1971). **Optical processes in semiconductors**, New York, International Standard ISBN : 0-486-60275-3

บรรณานุกรม (ต่อ)

Park, S. *et al*., (2009). **n-Type silicon quantum dots and p-type crystalline silicon heteroface solar cells**, Solar energy materials & Solar cell 93, 684-690.

Prakash, S. *et al*., (2008). **Phosphorus-doped glass proton exchange membranes for low temperature direct methanol fuel cells**, Journal of Power Sources 175, 91-97.

Richter, H., *et al*., (1981). **The one phonon Raman Spectrum in microcrystalline silicon**, Solid stat commun 39, 625.

Ruan, J. *et al.*, (2003). **Stimulated emission in nanocrystalline silicon superlattices**, Appl. Phys. Lett. 83, 54795481.

Saga, T. *et al*., (2010). **Advances in cryatalline silicon solar cell technology for industrial mass production**, NPG Asia Mater 2(3), 96-102.

Schmidt, J. U. and Schmidt, B., (2003). **Investigation of Si nanocluster formation in sputter-deposited silicon sub-oxides for nanocluster memory structures**, Materials Science and Engineering B101, 28-33.

Švrcek, V. *et al*., (2002). **Photoluminescence properties of sol-gel derived SiO_2 layers doped with porous silicon**, Mat. Sci. Eng. C19, 233-236.

Švrcek, V. *et al*., (2004). **Ex situ prepared Si nanocrystals embedded in silica glass : Formation and characterization**, J. Appl. Phys. 95, 3158-3163.

Švrcek, V. *et al*., (2004). **Optical gain in porous silicon grains embedded in sol-gel derived SiO_2 matrix under femtosecond excitation**, J. Phys. Lett. 84, 3280-3282.

Sze, S. M., (1981). **Physics of Semiconductor Devices**, 2nd edition, John Wiley and Sons, 790-830.

Takeoka, S. *et al*., (2000). **Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime**, Physical Review B62, 16820-16825.

Thiyagu, S. *et al.*, (2012). **Ultra-low reflectance, high absorption microcrystalline silicon nanostalagmite**, *Nano. Res. Lett.* **7**, 171.

Uma, T. and Nogami, M., (2006). **Synthesis and characterization of P_2O_5–SiO_2–X (X = phosphotungstic acid) glasses as electrolyte for low temperature H_2/O_2 fuel cell application**, Journal of Membrane Science 280, 744-751.

บรรณานุกรม (ต่อ)

Viara, G., *et al.,* (2001) Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy, J. Appl. Phys. 90, 4175-4183.

Wang, X. *et a.l*, (2010). **Preparation of mesoporous silica thin films on polystyrene substrate by electrochemically induced sol-gel technique**, Surface & Coatings Technology 204, 2187-2192.

Wenham, S. R., *et al*., (2007). **Applied Photovoltaics**, 2nd edition, Earthscan

Yujie, T., *et al*., (2012). **Preparation of n^+ emitter on p-type silicon wafer using the spin-on doping method**, Materials Science in Semiconductor Processing 15, 359**.**

Zi, J., *et al*., (1996). **Raman shifts in Si nanocrystals**, Applied Physical Letters 69, 200.

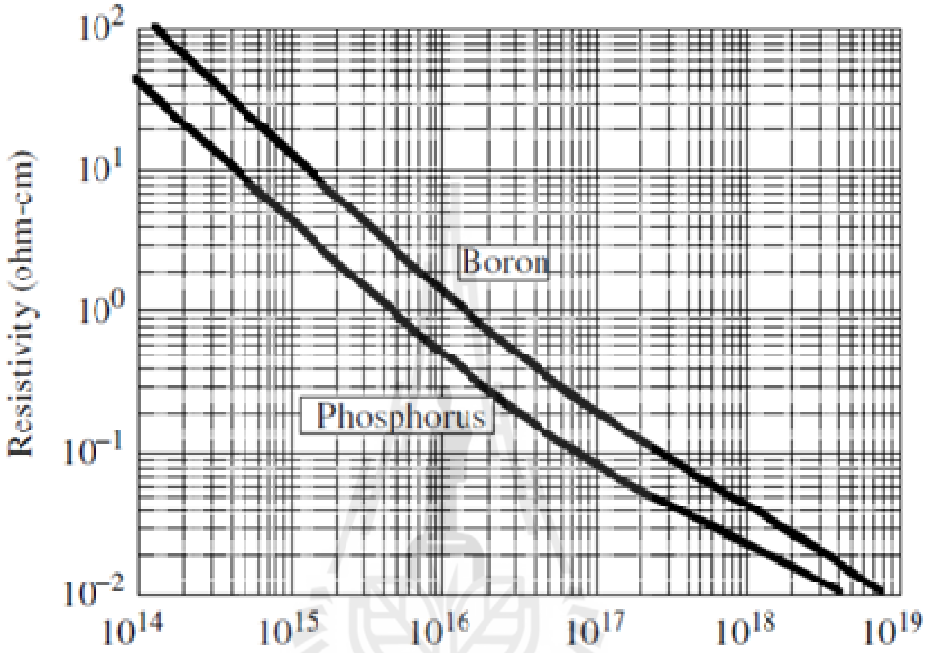
Zhang, R. J. *et al.*, (2006). **Visible range whisperinggallery mode in microdisk array based on size-controlled Si nanocrystals**, Appl. Phys. Lett. 88, 153120.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ภาคผนวก ก

ภาคผนวก ก.

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะและความหนาแน่นของอะตอมสารเจือในผลึกซิลิคอน



มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ภาคผนวก ข.

การทำความสะอาดแผ่นฐานรองด้วยหลักการ Radio Corporation of America และอัตราส่วนสารละลายกรดบัฟเฟอร์ไฮโดรฟลูออริก

การทำความสะอาดแผ่นฐานรองด้วยหลักการ Radio Corporation of America

ในการศึกษานี้ได้ใช้หลักการทำความสะอาดแผ่นฐานด้วยวิธี Radio Corporation of America (RCA) (Kern, W., และ Vossen, J., 1978) และ (Kern, W., 1993) ซึ่งประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน คือ RCA 1 และ RCA 2 แผ่นฐานที่นำมาใช้สำหรับเคลือบฟิล์มบางคือ ซิลิคอน และควอตซ์

1) RCA 1 คือ การทำความสะอาดแผ่นฐาน เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ (organic) ออกจากที่ผิว ประกอบด้วย

- ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2, 30%) : แอมโมเนีย (NH_3, 30%) : น้ำ DI (deionized water ผสมด้วยอัตราส่วนโดยปริมาตร 1 : 1 : 5
- นำแผ่นฐานมาวางในหลักยึด (anchor) ซึ่งทำจากวัสดุเทฟรอน และแช่ในสารละลายที่เตรียมไว้
- ให้ความร้อนด้วยอุณหภูมิคงที่ 70°C นาน 10 นาที
- ล้างสารละลายออกจากแผ่นฐานโดยให้น้ำ DI ไหลผ่านฌป็นเวลา 5 นาที

2) RCA 2 คือ การทำความสะอาดแผ่นฐาน เพื่อกำจัดอะตอมโลหะ (metal ions) ออกจากผิว ประกอบด้วย

- ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ : กรดไฮโดรคลอริก (HCl, 37%) : น้ำ DI ผสมด้วยอัตราส่วนโดยปริมาตร 1 : 1 : 5
- นำแผ่นฐานมาวางในหลักยึดอีกครั้ง และแช่ในสารละลายที่เตรียมไว้
- ให้ความร้อนด้วยอุณหภูมิคงที่ 70°C นาน 10 นาที
- ล้างสารละลายออกจากแผ่นฐานด้วยน้ำ DI อีกครั้งนาน 5 นาที
- เป่าแผ่นฐานให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.99%

อัตราส่วนสารละลายกรดบัฟเฟอร์ไฮโดรฟลูออริก (buffered hydrofluoric : BHF)

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

ภาคผนวก ค.

คุณลักษณะของผลึกนาโนซิลิคอนจากบริษัท American elements

AMERICAN ELEMENTS
The World's Manufacturer of Engineered & Advanced Materials
Tweet
Share
Like 1

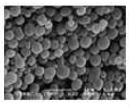
Silicon Nanoparticles

High Purity Si Nanoparticles / Nanopowder
CAS 7440-21-3

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

	Formula	CAS No.	PubChem SID	PubChem CID	MDL No.	EC No	IUPAC Name	Beilstein Re. No.	SMILES Identifier	InChI Identifier	InChI Key
CHEMICAL IDENTIFIER	Si	7440-21-3	24882537	N/A	MFCD00085311	231-130-8	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

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



Silicon (Si) Nanoparticles, nanowire or Nanopowder are spherical high surface area metal particles. Nanoscale Silicon Particles are typically 5-25 nanometers (nm) with specific surface area (SSA) in the 30 - 70 m 2 /g range and also available with an average particle size of 80 -100 nm range with a specific surface area of approximately 5 - 10 m 2 /g. Thin film deposition of Silicon Nanoparticle quantum dots on the polycrystalline silicon substrate of a photovoltaic (solar) cell increases voltage output as much as 60% by fluorescing the incoming light prior to capture. Nano Silicon Particles are also available in ultra high purity and high purity and carbon coated and dispersed forms. They are also available as a nanofluid through the AE Nanofluid production group. Nanofluids are generally defined as suspended nanoparticles in solution either using surfactant or surface charge technology. Nanofluid dispersion and coating selection technical guidance is also available. Other nanostructures include nanorods, nanowhiskers, nanohorns, nanopyramids and other nanocomposites. Surface functionalized nanoparticles allow for the particles to be preferentially adsorbed at the surface interface using chemically bound polymers.

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

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

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

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

Elemental Silicon

Silicon (Si) Bohr Model

HEALTH, SAFETY & TRANSPORTATION INFORMATION

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

CUSTOMERS FOR SILICON NANOPARTICLES HAVE ALSO LOOKED AT

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

Show Me MORE Forms of Silicon

PACKAGING SPECIFICATIONS FOR BULK & RESEARCH QUANTITIES

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

Have a Question? Ask an AE Engineer

Request an MSDS or Certificate of Analysis

*

Catalog Search

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

Production Catalog Available in 36 Countries & Languages

Recent Research & Development for Silicon

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

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

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

PRODUCT CATALOG | Silicon Products | News | Foil | Submicron & Nanopowder | Tolling | Ultra High Purity | Sputtering Target | Crystal Growth | Rod, Plate, Powder, etc. | Home

Tweet Share Like 1

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

Print this Page REACh

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

ประวัติของผู้วิจัย

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถ.มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000
โทรศัพท์ 0 4422 4582 โทรสาร 0 4422 4601

thipwan@g.sut.ac.th

ผศ.ดร.ทิพย์วรรณ ฟังสุวรรณรักษ์

Assistant Professor Dr. Thipwan Fangsuwannarak

หมายเลขประจำตัวประชาชน **3 3001 00526 88 0**

ประวัติการศึกษา

ระดับปริญญาตรี

2536 วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต เกียรตินิยมอันดับ 2 (B.Eng (2nd Honor in Electronic Engineering) มหาวิทยาลัยวงษ์ชวลิตกุล จ. นครราชสีมา

ระดับปริญญาโท

2540 วิศกรรมศาสตร์มหาบัณฑิต (Electrical Engineering, Semiconductor Devices Research Laboratory, SDRL) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ

ระดับปริญญาเอก

2551 Ph.D. (Photovoltaic Engineering) Centre of Excellence for Advanced Silicon Photovoltaics and Photonics, University of New South Wales, Australia

ประวัติการทำงาน

2540-ปัจจุบัน	อาจารย์ประจำ และนักวิจัย วิศวกรรมไฟฟ้า มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี สุรนารี จ.นครราชสีมา
2555	ที่ปรึกษา R&D group, Innovative Harvesting Energy, China
2554	ผู้ทรงคุณวุฒิประเมินข้อเสนอโครงการวิจัย ให้แก่วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล HDD สถาบันพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
2552-2554	วิทยากรผู้เชี่ยวชาญฝึกอบรมการผลิตและวิเคราะห์ฟิล์มบางอุสาหกรรมฮาร์ดิสไดฟ์ ให้แก่บริษัทซีเกต บริษัทเวสเทินท์ดิจิตอล บริษัทฮิตาชิฮาร์ดิสไดฟ์
2553	ออกแบบระบบเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อการเรียนรู้ และจัดบรรยาย อบรมภาคสนาม ให้แก่โรงเรียนบ้านเฉลียงวิทยา และผู้นำชุมชน อ.ครบุรี จ. นครราชสีมา
2548-2550	นักวิจัยในกลุ่มโครงการ Global Climate and Energy Project (GCEP) แหล่งทุนจาก Stanford University, USA

ผศ. ดร.ทิพย์วรรณ ฟังสุวรรณรักษ์
Assist. Prof. Dr. Thipwan Fangsuwannarak

ประวัติการทำงาน

2540	นักวิจัยห้องปฏิบัติวิจัยสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor Devices Research Laboratory, SDRL)) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ
2536-2537	อาจารย์ประจำวิศวกรรมไฟฟ้า มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ บางเขน กรุงเทพฯ

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

- กระบวนการผลิตฟิล์มบางออปโตขอิเล็กทรอนิกส์ (LEDs, OEIC and Photodiodes)
- การวิเคราะห์วัสดุสารกึ่งตัวนำ และวัสดุเก็บเกี่ยวพลังงาน (Physical, Optical and Electrical Measurements)
- การผลิตเซลล์อาทิตย์โครงสร้างนาโน (Fabrication of Nanostructured Solar Cells)
- ออกแบบระบบอบความร้อนด้วยพลังงานแสงอาทิตย์ด้วยการใช้ข้อมูลจากองค์กร NASA
- ออกแบบระบบและติดตั้งโรงงานไฟฟ้าพลังงานเซลล์แสงอาทิตย์
- ออกแบบระบบไฮบริดพลังงานไฟฟ้าระหว่างระบบพลังงานเซลล์แสงอาทิตย์ และระบบเก็บเกี่ยวพลังงานด้วย PZT

ผลงานและรางวัล

1. Patent (2012) อนุสิทธิบัตรการประดิษฐ์ “การใช้วัสดุเทฟลอนสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์โดยไม่ใช้สารละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์” เลขที่อนุสิทธิบัตร 6976
2. บทความยอดเยี่ยม Energy Materials paper award for 7th Conference on Energy Network of Thailand, 2011 “การสร้างชั้นพาสซิเวชันด้านหลังสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิคอนด้วยวิธีการทะลุของอะลูมิเนียม และการแลกเปลี่ยนเฟสระหว่างชั้น
3. Group Scholarship: Global Climate and Energy Project (GCEP) 2005-2007, Stanford University, USA
4. Ph.D. Scholarship สำนักงานแผนนโยบายพลังงานแห่งชาติ ประเทศไทย ในหัวข้อวิทยานิพนธ์เกี่ยวกับ Third-generation of Silicon Solar cells ศึกษาที่ Centre of Excellence for Advanced Silicon Photovoltaics and Photonics, UNSW, Australia

ผศ. ดร.ทิพย์วรรณ ฟังสุวรรณรักษ์
Assist. Prof. Dr. Thipwan Fangsuwannarak

การบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ

งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว

1. งานวิจัยเรื่อง Global Climate and Energy Project (GCEP) 2005-2007, Stanford University, USA
สถานภาพ ผู้ร่วมวิจัย
แหล่งทุน Stanford University, USA
2. งานวิจัยเรื่อง การเตรียมผลึกนาโนซิลิคอนและการประยุกต์ใช้งานกับเซลล์แสงอาทิตย์
สถานภาพ หัวหน้าโครงการวิจัยระยะเวลา 2 ปี
แหล่งทุน วช. 2553-2554 เสร็จสมบรูณ์

3. งานวิจัยเรื่อง การศึกษาคุณภาพของผิวพาซิเวชันด้านหลัง ต้นทุนต่ำ สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์
สถานภาพ หัวหน้าโครงการวิจัยระยะเวลา 1 ปี
แหล่งทุน สกว. 2552 เสร็จสมบรูณ์
4. งานวิจัยเรื่อง การลดการสะท้อนแสงที่ผิวหน้าเซลล์ด้วย ANISOTROPIC TEXTURE ETCHING เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอน
สถานภาพ หัวหน้าโครงการวิจัยระยะเวลา 1 ปี
แหล่งทุน วช. 2552 เสร็จสมบรูณ์
5. งานวิจัยเรื่อง การศึกษาเครื่องยนต์ฟลูอิดไดน์และการประยุกต์ใช้งาน : ออกแบบทรานสดิวเซอร์ในภาค tuning line
สถานภาพ หัวหน้าโครงการ ใช้ระยะเวลา 1 ปี (2545)
แหล่งทุน มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี เสร็จสมบรูณ์

งานวิจัยที่กำลังทำ

1. งานวิจัยเรื่อง การปรับปรุงค่าความนำไฟฟ้าและช่องว่างอิเล็กทรอนิกส์ทางแสงของผลึกนาโนซิลิคอนควอนตัมดอทสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์
สถานภาพ หัวหน้าโครงการวิจัยระยะเวลา 1 ปี
แหล่งทุน วช. 2556 ลุล่วงไปแล้ว 50%
2. งานวิจัยเรื่อง การสร้างผิวซิลิคอนขรุขระรูปทรงพีระมิดสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยการใช้หน้ากากกริดในสารละลายเคมีที่ไม่ใช้ไอโซโพรพิลแอลกอฮอร์
สถานภาพ หัวหน้าโครงการวิจัยระยะเวลา 1 ปี
แหล่งทุน วช. 2555 ลุล่วงไปแล้ว 95%
3. งานวิจัยเรื่อง เทคนิคต้นทุนต่ำด้วยการฉีดสารละลายเพื่อสร้างชั้นรอยต่อพาสซิเวชันคุณภาพสูงที่ด้านหลังของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอน
สถานภาพ หัวหน้าโครงการวิจัยระยะเวลา 2 ปี
แหล่งทุน วช. 2554-2555 ลุล่วงไปแล้ว 98%

ผลงานตีพิมพ์

1. **T. Fangsuwannarak**, K. Kunchan, "Optical Properties of Nano-crystalline Silicon Films Prepared by Using Sol-Gel Spin Coating Process" The Romanian Review Precision Mechanics, Optics & Mechatronics, No. 43 (2013)
2. **T. Fangsuwannarak** , K. Amonsurintawong and S. Sopitpan, "Aluminum-induced crystallization of p^+silicon pinholes for the formation of rear passivation contact in solar cell" Key Engineering Materials Vol. 547 (2013) pp 31-40 (2013) Trans Tech Publications, Switzerland doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.547.31
3. **T. Fangsuwannarak**, K. Khunchana and S.T. Rattanachan "Optical Band Gaps and Electrical Conductance of Si nanocrystals in SiO2 Matrix for Optoelectronic Applications" Key Engineering Materials Vol. 545 (2013) pp 134-140 (2013) Trans Tech Publications, Switzerland doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.545.134
4. **T. Fangsuwannarak**, P. Krongarrom, J. kaewphoka and S. T. Rattanachan, "Bismuth doped ZnO films as anti-reflection coatings for solar cells" Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON), 978-1-4799-0545-4/13 ©2013 IEEE
5. K. Kunchana and **T. Fangsuwannarak**, "Thin Film preparation of silicon nanocrystals embedded in silicon oxide by sol-gel method" Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON), 978-1-4673-2025-2/12/ ©2012 IEEE
6. **T. Fangsuwannarak**, P. Krongarrom, and S. T. Rattanachan, "Synthesis and characterizations of bismuth doped zinc oxide via sol-gel technique for solar cells applications" 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 5-9 Sep. (2011)
7. Krongarrom P., Rattanachan S.T. and **Fangsuwannarak T.**, "Structural and optical characterizations of n-type doped ZnO by sol-gel method for photovoltaic", Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON), 2011 8th International Conference on, On page(s): 50 - 53, Volume: Issue: , 17-19 May (2011)

ผลงานตีพิมพ์

8. **ทิพย์วรรณ ฟังสุวรรณรักษ์** กิตติศักดิ์ อมรสุรินทวงศ์ และ สุวัฒน์ โสภิตพันธ์ “การสร้างชั้นพาสซิเวชันด้านหลังสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิคอนด้วยวิธีการทะลุของอะลูมิเนียม และการแลกเปลี่ยนเฟสระหว่างชั้นอะลูมิเนียมกับชั้นอะมอร์ฟัสซิลิคอน” การประชุมเชิงวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 7 จ.ภูเกต 5 - 7 พฤษภาคม 2554 CEN12-562 (***บทความยอดเยี่ยมประเภทวัสดุพลังงาน***)
9. กิตติศักดิ์ อมรสุรินทวงศ์ และ **ทิพย์วรรณ ฟังสุวรรณรักษ์** “ผลของการสะท้อนแสงของผิวเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนที่มีลวดลายพีระมิด” การประชุมเชิงวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 6, 5 - 7 พฤษภาคม 2553 ENETT6-1193
10. **T. Fangsuwannarak** and K. Amonsurintawong “Texturisation of monocrystalline Si wafer by wet chemical etchants without surfactant additive through PTFE masks”, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition and 5th World Photovoltaics Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Valencia, Spain, 6-10 Sep. (2010)
11. **T. Fangsuwannarak** and G. Scardera, “Effect of Annealing Temperature on Dark Current Density of Silicon nanocrystals embedded in a Nitride Matrix for Photovoltaic Application,” Proc. the 5th International Conference in Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications, and Information Technology, On page(s): 797 - 800, Volume: Issue: , 14-17 May (2008)
12. **T. Fangsuwannarak**, E.C. Cho, G. Conibeer, Y. Huang, T. Trupke and M.A. Green, “Analysis of The Effect of Silicon Quantum Dot Density on The Photoluminescence Spectra of Silicon Dot/Silicon Dioxide Superlattices,” *Proc. 21th European Photovoltaic Solar Energy Conf. Dresden, Germany,* (2006)
13. **T. Fangsuwannarak**, E. Pink, Y. Huang, G. Scardera, G. Conibeer, M. A. Green, “Effects of Silicon Nanocrystallite Density on The Raman-Scattering Spectra of Silicon Quantum Dot Superlattices,” *Proc. SPIE* **6415-07** (2006)
14. G. Conibeer, M. A. Green, R. Corkish, Y. Cho, E-C. Cho, C-W Jiang, **T. Fangsuwannarak**, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, “Silicon Nanostructures for Third Generation Photovoltaic Solar Cells,” *Thin Solid Film,* **511-512**, 654 (2006).

ผลงานตีพิมพ์

15. M. A. Green, E-C. Cho, Y. Cho, Y. Huang, E. Pink, T. Trupke, A. Lin, **T. Fangsuwannarak**, T. Puzzer, G. Conibeer, and R. Corkish, "All-Silicon Tandem Cells Based on "Artificial" Semiconductor Synthesised Using Silicon Quantum Dots in Dielectric Matrix," *The 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden* (2006)
16. G. Scardera, T. Puzzer, D. McGrouther, E. Pink, **T. Fangsuwannarak**, G. Conibeer, and M. A. Green, "Investigating Large Area Fabrication if Silicon Quantum dots in a Nitride Matrix for Photovoltaic Applications," *IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii,* **122** (2006)
17. **T. Fangsuwannarak**, E. Pink, Y. Huang, Y. H. Cho, G. Conibeer, T. Puzzer, and M. A. Green, "Conductivity of Self-Organized Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Dioxide," *Proc. SPIE* **6037**, 60370T (2005)
18. M. A. Green, E-C. Cho, Y. Cho, Y. Huang, E. Pink, T. Trupke, A. Lin, **T. Fangsuwannarak**, T. Puzzer, G. Conibeer, and R. Corkish, "Artificial Semiconductor Synthesised Using Si Quantum Dots in a Dielectric Matrix," *The 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona* (2005)
19. D. Kruangam, **T. Sujaridchai**, . Chirakawikul, B. Ratwises and S. Panyakeow, "Novel amorphous silicon alloy optoelectronic integrated circuits," Journal of Non-Crystalline Solids 227-330**,** 1146-1150 (1998)
20. K. Chirakawikul, **T. Sujaridchai**, B. Ratwises, D. Kruangam, S. Panyakeow, W. Boonkosum, T. Sugino and J. Shirafuji, "Preparation of p-type polycrystalline diamond films and their applications to hole injection layers in amorphous SiC:H thin film light emitting diodes," Journal of Non-Crystalline Solids, 227-230**,** 1156-1159 (1998)
21. W. Boonkosum, D. Kruangam, B. Ratwises, **T. Sujaridchai**, S. Panyakeow, S. Fujikake and H. Sakai, "Amorphous SiO:H thin film visible light emitting diode," Journal of Non-Crystalline Solids, **198-200**,1226-1229 (1998)
22. D. Kruangam, B. Ratwiset, **T. Sujaridchai**, S. Panyakeow, and W. Boonkosum, "Novel Application of Amorphous Silicon Flexible Solar Cells As Battery Charger for Personal Mobile Telephone," Technical Digest of the International PVSEC-9, Japan (1996)

ผลงานตีพิมพ์

23. D. Kruangam, **T. Sujaridchai**, K. Chirakawikul, B. Ratwiset and S. Panyakeow, "Application of Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition to the Fabrication of Si Alloy Optoelectronic Devices," Proceeding of 8th ASIAN Conference on Electrical Discharge ACED, Siam Inter-Continental, Bangkok (1996)
24. D. Kruangam, **T. Sujaridchai**, K. Chirakawikul, B. Ratwiset and S. Panyakeow, "Basic Properties of Amorphous Silicon Alloys for Optoelectronic IC Applications," Proceeding of Regional Symposium on Material Science, Fundamental and Applications on Semiconductor and Superconductors, Philippines (1996)
25. W. Boonkosum, D. Kruangam, B. Ratwiset, **T. Sujaridchai** and S. Panyakeow, "Visible Amorphous SiO:H Thin Film Light Emitting Diod," International Conference Amorphous Semiconductors Science&Technology (ICAS) (1995)
26. D. Kruangam, W. Boonkosum, B. Ratwiset, **T. Sujaridchai** and S. Panyakeow, "Fabrication of Amorphous Silicon Alloy Optical Devices for New Types of Thin Film Optoelectronic Integrated Circuits," Australia Microelectronic Conference (MICRO), Adelaide, Australia (1995)
27. W. Boonkosum, **T. Sujaridchai**, D. Kruangam, B. Ratwiset and S. Panyakeow, "Novel Matrix and Multi-Layer Amorphous Thin Film LED Flat Panel Display," Spring Meeting of Materials Research Society (MRS), Symposium V-Flat Panel Display San Francisco, USA, (1995)