



## รายงานการวิจัย

การปรับปรุงคุณสมบัติของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมบิสมัทด้วยการเติมสาร  
ลดแรงตึงผิวเพื่อประยุกต์ใช้งานทางเซลล์แสงอาทิตย์และและออปโต  
อิเล็กทรอนิกส์

(Improvement of the characteristics of Bi-Doped Zinc Oxide  
thin films with using additional surfactant for solar cell and  
optoelectronic applications)

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



## รายงานการวิจัย

การปรับปรุงคุณสมบัติของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมบิสมัทด้วยการเติมสาร  
ลดแรงตึงผิวเพื่อประยุกต์ใช้งานทางเซลล์แสงอาทิตย์และและออปโต

อิเล็กทรอนิกส์

(Improvement of the characteristics of Bi-Doped Zinc Oxide  
thin films with using additional surfactant for solar cell and  
optoelectronic applications)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ผู้ร่วมวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ทิพย์วรรณ ฟังสุวรรณรักษ์

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2558

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กรกฎาคม 2560

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงอย่างสมบูรณ์ได้ด้วยความอนุเคราะห์จากทุกฝ่ายที่เกี่ยวข้อง  
คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณ

เจ้าหน้าที่ประจำศูนย์ปฏิบัติการเครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี สำหรับการอำนวยความสะดวกและช่วยเหลือในการใช้ห้องปฏิบัติการตลอดจนเครื่องมือต่างๆ

ดร.ทวีวัฒน์ กระจ่างสังข์ นักวิจัยประจำห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีพลังงานแสงอาทิตย์ ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC)

ดร.รุ่งเรือง พัฒนากุล นักวิจัยประจำศูนย์ปฏิบัติการวิจัยเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน แห่งชาติ ที่ให้คำปรึกษาทางด้านวิชาการและอำนวยความสะดวกสำหรับการใช้บริการเครื่องมือวัดในงานวิจัยนี้

นักศึกษาผู้ร่วมงานวิจัยห้องปฏิบัติการเซลล์แสงอาทิตย์ ที่อาคารเครื่องมือ 5 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ได้แก่ นายใจเพชร แก้วโกคา นางสาวกรรณิกา ขุนชนะ นายภาณุวัฒน์ ครอง อารมณั นายณัฐพงศ์ ผิวผา นางสาวนวลละออง สระแก้ว นางสาวรติญา เพ็ชรนิล และนายอภิรักษ์ แก้วมังกร

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัย จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2558

ผศ.ดร.ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์

ผศ.ดร.ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์

คณะผู้วิจัย

## บทคัดย่อ

ชั้นฟิล์มไดอิเล็กทริกบนผิวด้านรับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์มีความสำคัญในการลดความสูญเสียทางแสงที่เกิดจากการสะท้อนกลับที่ผิวของเซลล์แสงอาทิตย์และมีหน้าที่เป็นชั้นพาสซีเวชัน (Passivation) เพื่อลดผลของค่าความเร็วการรวมตัวใหม่ของพาหะที่ผิวเซลล์ จากหน้าที่ทั้งด้านทางแสงและไฟฟ้าไดอิเล็กทริกจึงมีส่วนสำคัญต่อการเพิ่มประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ ในปัจจุบันชั้นฟิล์มไดอิเล็กทริกนิยมผลิตจากซิลิคอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) และ ซิลิคอนไนไตรต์ ( $\text{SiN}_x$ ) เนื่องจากมีสมบัติทางแสง เช่นค่าดัชนีหักเหแสงเหมาะสม ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่มีค่าต่ำในช่วงความยาวแสงที่มองเห็นได้ อย่างไรก็ตามฟิล์มดังกล่าวไม่สามารถให้อัตราการขยายการผลิตพาหะภายใต้แสงที่สูง จึงเป็นเพียงชั้นเพื่อป้องกันการสะท้อนแสง และชั้นพาสซีเวชัน แต่ผิวเซลล์ที่มีโครงสร้างผิวขรุขระจากกระบวนการสกัดด้วยเคมีสามารถเพิ่มประสิทธิภาพจากการทำหน้าที่กักแสง (Light-trapping) ให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ได้ เนื่องจากมีพื้นที่รับแสงมากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้เซลล์แสงอาทิตย์มีกระแสลัดวงจรและแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจรสูงขึ้น

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาและผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาท ( $\text{nc-ZnO:Bi}$ ) ที่ผลิตด้วยเทคนิคการเคลือบผิวด้วยแรงหมุนเหวี่ยง (Spin coating) จากการเตรียมสารละลายโซล-เจล (Sol-gel) ซิงค์ออกไซด์ตั้งต้น สำหรับเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง และชั้นพาสซีเวชันให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิคอน เทคนิคการผลิตดังกล่าวมีต้นทุนการผลิตที่ต่ำกว่าชั้นซิลิคอนไนไตรต์ ที่ผลิตในระบบพลาสมาและสุญญากาศพิเศษ อีกทั้งเทคนิคโซลเจลยังให้โครงสร้างผิวขรุขระแบบเม็ดผลึกทรงกลมมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางในระดับไมครอนโนเมตร ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวกักแสงมากขึ้น คุณสมบัติที่โดดเด่นของฟิล์มบาง  $\text{nc-ZnO:Bi}$  คือค่าช่องว่างพลังงานทางแสงกว้างมีค่าประมาณ 3.33-3.35 eV และมีอัตราการผลิตพาหะให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์จากแสงโฟตอนที่ตกกระทบในช่วงความยาวคลื่นสั้นมีค่าที่สูง โดยให้ค่าอัตราการขยายกระแสโฟโตสูงขึ้นไปประมาณ  $10^4$  เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับการนำไฟฟ้าในสภาวะที่มีด อีกทั้งงานวิจัยนี้ได้ศึกษา วิธีการลดจุดบกพร่อง (Defect) ที่เกิดขึ้นจากการเติมสารเจือด้วยบิสมาทด้วยวิธีฟอร์มมิงก๊าซ (Forming gas) และปรับปรุงคุณภาพพื้นผิวของฟิล์มบางด้วยการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก ไตรเมทิลแอมโมเนียมโบไมด์ (CTAB) เพื่อช่วยในการยึดเกาะโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์ ซึ่งจะส่งผลต่อคุณภาพของผิวฟิล์มบางและสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงดีขึ้น ภายใต้การเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวกในปริมาณที่เหมาะสม อีกทั้งในงานวิจัยได้นำฟิล์มบาง  $\text{nc-ZnO:Bi}$  มาประยุกต์ใช้เป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ ซึ่งมีค่าการทะลุผ่านของแสงมากกว่า 95 % และลดค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเท่ากับ 5.26% ที่ความยาวคลื่น 600 nm โดยเคลือบบนชั้นรับแสง n-Si ของเซลล์แสงอาทิตย์ผลึกซิลิคอนโครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น ซึ่งผลิตด้วย

วิธี Spin on doping (SOD) ร่วมกับเทคนิคการหมุนเหวี่ยงของสารละลาย เพื่อลดการพึ่งพาเทคโนโลยีสุญญากาศ ส่งผลให้เซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้ มีต้นทุนการผลิตที่ต่ำ ผลการวัดประสิทธิภาพเชิงควอนตัม (QE) พบว่าการเพิ่มขึ้นฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi ช่วยให้การผลการตอบสนองแสงสีน้ำเงินมากขึ้น และให้ค่า%QE สูงขึ้นประมาณ 40% เมื่อเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ที่ไม่มีฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi และเมื่อนำเซลล์ต้นแบบไปวัดค่าทางไฟฟ้า ได้ให้ค่ากระแสลัดวงจรเท่ากับ 25.81 mA และแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจรเท่ากับ 601.3 mV ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์อยู่ที่ประมาณ 12.23% ภายใต้การทดสอบด้วยแบบจำลอง PC1D



## Abstract

Dielectric thin film coating on the top of solar cells is an important layer in order to reduce the optical loss caused by reflections on the surface. In addition, dielectric film is also electronically relevant with surface passivation to reduce surface carrier recombination velocity of solar cell. Both optical and electronic contributions are crucial to improve the energy conversion efficiency of solar cell. In the present, silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) and silicon nitride ( $\text{SiN}_x$ ) is mostly used for a dielectric film because their optical properties such as refractive index suitability and low reflectance in visible light wavelength. However, the dielectric films are not able to obtain the gain of photo carrier generation. They have only been an anti-reflection coating layer (ARC) and a passivation layer. Nevertheless, surface of solar cell textured by chemical etching is a light-trapping part to improve short circuit current and open circuit voltage of the cell efficiency due to more surface cell area.

This research was studied in the fabrication of Bismuth doped ZnO thin films based on nanocrystalline (ZnO:Bi) structure by using a spin coating technique. The precursor of the sol-gel for the ZnO:Bi layer was investigated to be used for ARC and passivation of silicon solar cells. The sol-gel preparation is a low-cost technique as compared Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) in the plasma and vacuum condition. Moreover, the sol-gel technique provided a roughness surface structure from spherical nano-crystal of nc-Zn:Bi film with the size of several nanometer diameter which contributed the increase of light-trapping area. Moreover, nc-ZnO:Bi film has a crucial property about the large optical energy band gap which was approximately 3.33-3.35 eV and high carrier generation under the short light wavelength. The measured gain of photo-current generation increased by  $10^4$  times comparing with that of the dark condition. Therefore, This study aims to improve the ZnO:Bi nanocrystalline with reducing defects in Bi doped ZnO by annealing process under forming gas. Meanwhile, the surface quality of ZnO:Bi thin films was obtained due to surfactant addition of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in order to improve molecules adhesion of zinc oxide. CTAB addition and forming gas procedures can affect to the quality of morphology, optical and electrical properties of the thin films. Moreover, ZnO:Bi thin films with high

transmittance above 95% and low reflectance of 5.26% at the light wavelength at 600nm were used as a function of ARC layer of crystalline silicon solar cell with using n-Si emitter layer from non-vacuum spin on doping (SOD) technique. As a result, the solar cells with nc-ZnO:Bi layer showed higher blue- light response and increase of quantum efficiency of 40% , approximately comparing with a reference p/n solar cell. The results of electrical parameters obtained increase of short circuit current of 25.81 mA and open circuit voltage of 601.3 mV with 12.23% efficiency under PC1D simulation.



## สารบัญเรื่อง

กิตติกรรมประกาศ.....	ก
บทคัดย่อ .....	ข
Abstract .....	ง
สารบัญเรื่อง.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ .....	ฉ
บทที่ 1.....	1
บทนำ .....	1
1.1    ความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2    วัตถุประสงค์การวิจัย .....	3
1.3    ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4    วิธีดำเนินการวิจัย.....	4
1.5    ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2.....	6
ปริทัศน์วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง .....	6
2.1    บทนำ.....	6
2.2    งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.2.1    ฟิล์มบาง ZnO ที่มีการเติมสารเจือชนิดต่างๆ.....	7
2.2.2    การปรับปรุงคุณภาพของฟิล์มบางด้วยการใช้สารลดแรงตึงผิวและ.....	8
เทคนิค forming gas .....	8
2.2.3    ชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ .....	9
2.2.4    ชั้นออกไซด์พาสซีเวชันสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์.....	9
2.3    ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	14



2.3.1	คุณลักษณะโครงสร้างทางเคมีของซิงค์ออกไซด์.....	14
2.3.2	สารละลายโซล-เจล สำหรับการผลิตฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์.....	17
2.3.3	การใช้สารลดแรงตึงผิวในโซล-เจล เพื่อปรับปรุงคุณภาพของฟิล์มบางผลึกนาโน ZnO .....	18
2.3.4	กระบวนการ forming gas เพื่อลดจุดบกพร่องในโครงสร้างของฟิล์มบางผลึกนาโน ZnO:Bi .....	21
2.3.5	การสูญเสียทางแสงของเซลล์แสงอาทิตย์และการเพิ่มประสิทธิภาพด้วยชั้นออกไซด์พาสซีเวชัน.....	24
2.3.6	กลไกการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอนรอยต่อ p-n .....	29
2.4	สรุป.....	34
บทที่ 3	.....	35
	การผลิตและปรับปรุงคุณภาพฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือบิสมีท .....	35
3.1	บทนำ.....	35
3.2	การสังเคราะห์ฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทด้วยวิธีโซล-เจล .....	36
3.3	การผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทกับการเคลือบผิวฟิล์มด้วยวิธีแรงหมุนเหวี่ยง.....	39
3.4	วิธีการวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท .....	44
3.4.1	เทคนิคการวิเคราะห์ความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์44	
3.4.2	เทคนิคการวัดความหนาด้วยเครื่อง Optical profiler .....	46
3.4.3	เทคนิคการวิเคราะห์สัณฐานของผิวฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน 48	
	ชนิดส่องกราด.....	48
3.4.4	เทคนิคการวัดสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับและการทะลุผ่านของแสงด้วย UV-Vis spectrophotometer.....	49
3.4.5	เทคนิคการวัดสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่องอิเล็กทรอนิกส์ (Electrometer) 51	
3.5	สรุป.....	54

บทที่ 4.....	56
ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติผลึกนาโนของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือบิสมีท.....	56
4.1 บทนำ.....	56
4.2 ผลกระทบของความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว CTAB ชนิดประจุบวก ที่มีต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางไฟฟ้า และทางแสง .....	56
4.3 ผลกระทบของปริมาณความเข้มข้นของสารเจือบิสมีทที่มีต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ .....	65
4.4 วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซส่งผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท .....	70
4.4.1 ผลกระทบอัตราการไหลของก๊าซ.....	70
4.4.2 ผลกระทบของอุณหภูมิการอบความร้อน.....	72
4.4.3 ผลกระทบจากเวลาที่ใช้ในการอบความร้อน.....	81
4.5 สรุป .....	83
บทที่ 5.....	84
ชั้นป้องกันการสะท้อนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท.....	84
5.1 บทนำ .....	84
5.2 เซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Heterostructure ด้วยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท.....	84
5.3 กระบวนการสร้างรอยต่อพี-เอ็นด้วยเทคนิค Spin on Dopant .....	88
5.3.1 การเตรียมสารละลายตั้งต้นเพื่อเป็นฟิล์ม PSG จากแหล่งสารเจือฟอสฟอรัส88	
5.3.2 การทำความสะอาดแผ่นฐานซิลิคอน (Silicon wafer) .....	89
5.3.3 การเคลือบฟิล์มบาง PSG ด้วยแรงหมุนเหวี่ยงจากเครื่องสปินเนอร์ .....	89
5.3.4 กระบวนการสกัดชั้น PSG เพื่อเคลือบฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท .....	90

5.3.5 กระบวนการสกัดชั้น PSG เพื่อให้ได้ความหนา PSG สำหรับเป็นชั้นไดอิเล็กทริก ด้านบนของเซลล์แสงอาทิตย์.....	92
5.4 การวิเคราะห์ค่าความต้านทานแผ่นของรอยต่อพี-เอ็นด้วยเทคนิค 4-point probe .....	93
5.5 การวิเคราะห์ค่าช่วงอายุพาหะของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ Heterostructure ด้วยผลึก นาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัท.....	95
5.6 การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Ag grid/ ZnO:Bi /n-Si/p-Si/Al contact.....	99
5.6.1 กระบวนการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ.....	99
5.6.2 ผลการวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยเครื่องจำลองแสงเทียม .....	101
5.6.3 ผลการคำนวณประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยแบบจำลองผล PC1D ..	104
5.7 สรุป .....	107
บทที่ 6.....	109
สรุปงานวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	109
6.1 สรุปงานวิจัย.....	109
6.2 ข้อเสนอแนะ.....	110
รายการอ้างอิง.....	111
ภาคผนวก.....	117
ภาคผนวก ก.....	118
สารเคมีที่ใช้สำหรับงานวิจัยนี้.....	118
ภาคผนวก ข.....	120
คุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์.....	120
ภาคผนวก ค .....	123
การคำนวณการเตรียมโซล-เจล ZnO:Bi.....	123
กับการเติมสารลดแรงตึงผล CTAB ชนิดประจุบวก .....	123
ค1. การคำนวณการเตรียมสารละลาย Ethanolamine (MEA) 0.7 mol/l (M) ใน Ethylene glycol (EG).....	124

ค2. การเตรียมสาร Zinc acetate dihydrate (ZnAc).....	125
ค3. การเตรียม Bismuth(III) Nitrate Pentahydrate (Bi) ที่ความเข้มข้น 0.2 at% .....	125
ค4. การเตรียม CTAB ที่ปริมาณความเข้มข้น 0.1 wt% .....	126
ภาคผนวก ง.....	128
การคำนวณความเข้มข้นของสารเจือฟอสฟอรัส .....	128
ง1. การคำนวณหาความเข้มข้นของสารเจือฟอสฟอรัส $H_3PO_4$ .....	129
ภาคผนวก จ.....	131
บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่.....	131



## สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1	กระบวนการผลิตฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	11
ตารางที่ 2.2	ชนิดและคุณสมบัติของสารลดแรงตึงผิว.....	20
ตารางที่ 3.1	สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจลของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท .....	37
ตารางที่ 3.2	การเตรียมสารละลายโซล-เจลของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท .....	37
ตารางที่ 3.3	ปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก CTAB จากการเตรียม .....	38
ตารางที่ 3.4	ปริมาณความเข้มข้นของสารเจือ $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (เตรียมเจลปริมาตร 25 มิลลิลิตร).....	38
ตารางที่ 4.1	คุณสมบัติต่าง ๆ ทางโครงสร้าง เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิว.....	59
ตารางที่ 5.1	ค่าช่วงอายุพาหะและอัตราความเร็วของการรวมตัวใหม่ของโครงสร้างรอยต่อต่าง ๆ .....	98
ตารางที่ 5.2	รายละเอียดราคาของเครื่องจักรที่ใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวิธี PECVD.....	101
ตารางที่ 5.3	รายละเอียดราคาของเครื่องจักรที่ใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวิธีโซล-เจล.....	101
ตารางที่ 5.4	ค่าพารามิเตอร์สำหรับประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ระหว่างโครงสร้างฟิล์มบาง PSG	103
ตารางที่ 5.5	ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในแบบจำลอง PC1D เพื่อนำไปคำนวณหาค่าประสิทธิภาพ .....	105
ตารางที่ 5.6	ค่าพารามิเตอร์ทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์กับโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์.....	106

## สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2. 1 โครงสร้างแบบ WURTZITE ของ ZNO (FIERRO ET AL.; 2006).....	16
รูปที่ 2.2 การเกาะเกี่ยวของอะตอม $Bi^{3+}$ แพร่เข้าไปในอะตอม $Zn^{2+}$ .....	17
รูปที่ 2.3 ตัวอย่างการสังเคราะห์สารละลายด้วยวิธีโซล-เจล (ก) ฟิล์มจากโซลอนุภาคเล็ก (COLLOIDAL SOL) (ข) ของแข็ง (POWDER) จากโซลอนุภาคเล็กเปลี่ยนไปเป็นเจล (GEL) .....	18
รูปที่ 2.4 โครงสร้างของสารลดแรงตึงผิว .....	19
รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างจุดบกพร่องของผลึก.....	22
รูปที่ 2. 6 แสดงโครงสร้างผลึกเกิดการเกาะเกี่ยวแบบแขนขาต .....	22
รูปที่ 2.7 แสดงการเลื่อนของโครงสร้างผลึก .....	22
รูปที่ 2.8 แผนภาพการเกาะเกี่ยวอะตอมไฮโดรเจนในZNO .....	23
รูปที่ 2. 9 การสูญเสียทางแสงของโครงสร้างรอยต่อพี-เอ็นของเซลล์แสงอาทิตย์ .....	24
รูปที่ 2.10 เปรียบเทียบการสะท้อนแสงกลับของวัสดุ $SiO_2$ และ ZNO ระหว่างแผ่นฐานซิลิกอนกับอากาศ (อ้างอิง : <a href="http://PVEDUCATION.ORG">HTTP://PVEDUCATION.ORG</a> ) .....	26
รูปที่ 2. 11 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด PERL.....	27
รูปที่ 2. 12 กลไกการรวมตัวใหม่ของพาหะในสารกึ่งตัวนำ .....	28
รูปที่ 2. 13 โครงสร้างรอยต่อพี-เอ็นของเซลล์แสงอาทิตย์.....	30
รูปที่ 2. 14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า.....	31
รูปที่ 2. 15 วงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์ .....	32
รูปที่ 2.16 ผลของความต้านทานอนุกรม ( $R_s$ ) ต่อลักษณะกระแสและแรงดัน .....	32
รูปที่ 2.17 ผลของความต้านทานขนั้ ( $R_{SH}$ ) ต่อลักษณะกระแสและแรงดัน.....	33
รูปที่ 3.1 แผนภาพการสังเคราะห์สารละลายโซลเจลซึ่งคือออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทกับการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ชนิดประจุบวก.....	39
รูปที่ 3.2 แผนภาพการทำความสะอาดชั้นตอน RCA1.....	40
รูปที่ 3.3 แผนภาพการทำความสะอาดชั้นตอน RCA2.....	40
รูปที่ 3. 4 เครื่องมือสำหรับเคลือบผิวฟิล์มบางบนแผ่นฐานด้วยแรงหมุนเหวี่ยง .....	42
รูปที่ 3. 5 แผนภาพการเคลือบฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซึ่งคือออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท จำนวน 1 ชั้น บนแผ่นฐาน ซิลิกอนและพีวีซีควอตซ์ .....	43
รูปที่ 3.6 หลักการทำงานของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	46

รูปที่ 3. 7 การวัดความหนาฟิล์มด้วยเครื่องมือ OPTICAL PROFILER บริษัท VEECO รุ่น WYKO NT1100	47
รูปที่ 3.8 หน้าจอแสดงหลักการวัดความหนาด้วยโปรแกรม	47
รูปที่ 3. 9 การวัดพื้นผิวฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด	48
รูปที่ 3.10 การเคลือบทองบนฟิล์มบางด้วยเครื่อง ION SPUTTERING DEVICE	49
รูปที่ 3. 11 เครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับและการทะลุผ่านของแสง	50
รูปที่ 3. 12 อุปกรณ์ SPECTRALON ใช้ตั้งค่าการ BASELINE	50
รูปที่ 3. 13 ภาพเข็ม 2 โพรบสัมผัสกับขั้วไฟฟ้าบนแผ่นฐานพีวซ์ควอตซ์	52
รูปที่ 3. 14 หน้าจอโปรแกรม LABVIEW ที่ออกแบบใช้งาน	53
รูปที่ 3.15 ไดอะแกรมหลักการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเทคนิค 2-โพรบ	53
รูปที่ 3.16 ภาพถ่ายการสร้างขั้วไฟฟ้าจากโลหะเงิน (SILVER PLATE) บนฟิล์มบาง	54
รูปที่ 4.1 XRD PATTERN ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น CTAB	57
รูปที่ 4.2 การหัตถ์ของฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท	59
รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด ที่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ CTAB (ก) 0 (ข) 0.05 (ค) 0.1 (ง) 0.2 (จ) 0.3 (ฉ) 0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์	60
รูปที่ 4.4 (ก) ภาพถ่ายการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค ENERGY DISPERSIVE X-RAY	61
รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายพื้นผิวมุมมองเอียงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท	62
รูปที่ 4.6 ความหนาของฟิล์มบางจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารลดแรงตึงผิว CTAB	63
รูปที่ 4.7 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในสภาวะมืดและแสงตกกระทบ	65
รูปที่ 4.8 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เปลี่ยนแปลงสารเจือบิสมัทตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์	66
รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดของผิวฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ (ก) ปราศจากสารเจือบิสมัท (ข) 0.1 (ค) 0.2 (ง) 0.3 (จ) 0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์	67
รูปที่ 4.10 สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่เปลี่ยนแปลงปริมาณการเติมสารเจือบิสมัท	69
รูปที่ 4. 11 ความสัมพันธ์ค่ากระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า ที่เปลี่ยนแปลงปริมาณ	69
รูปที่ 4. 12 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแส ที่เปลี่ยนแปลงสารเจือบิสมัท	70
รูปที่ 4. 13 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของก๊าซ และเปรียบเทียบบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 °C	71

รูปที่ 4.14 ความเข้มสัญญาณจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อสภาวะอุณหภูมิแตกต่างกันภายใต้วิธีฟอร์มมิ่ง ก๊าซ (FG) ด้วยอัตราการไหล 100 SCCM.....	73
รูปที่ 4.15 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด ภายใต้การอบความร้อนด้วยวิธี ฟอร์มมิ่งก๊าซที่ เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (ก) 400 (ข) 500 และ (ค) 600 องศาเซลเซียส .....	74
รูปที่ 4.16 สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ และเปรียบเทียบบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส .....	75
รูปที่ 4.17(ก) ความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซและ เปรียบเทียบบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส .....	76
รูปที่ 4.18 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อนภายใต้สภาวะมืดและ แสงตกกระทบ.....	78
รูปที่ 4.19 เปรียบเทียบการทะลุผ่านของแสงภายใต้บรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซของฟิล์มบางผลึกนาโน ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทบนแผ่นฐานฟิวซ์ควอตซ์ .....	79
รูปที่ 4.20 เปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับภายใต้บรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซของฟิล์ม บางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทบนแผ่นฐานฟิวซ์ควอตซ์.....	80
รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(AHV)^2$ กับพลังงานโฟตอน เปรียบเทียบระหว่าง.....	81
รูปที่ 4. 22(ก) เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงระยะเวลาการอบความร้อนภายใต้สภาวะ มืดและแสงตกกระทบ .....	82
รูปที่ 5.1 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ HETEROSTRUCTURE ด้วยผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย บิสมีท.....	85
รูปที่ 5. 2 เปรียบเทียบประสิทธิภาพเชิงควอนตัมระหว่างรอยต่อเฮตเตโรกับรอยต่อพี-เอ็น (อ้างอิง : ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์ และคณะ., 2552) .....	86
รูปที่ 5.3 แผนภาพตัดขวางของชิ้นงานที่มีโครงสร้างฟิล์มต่าง ๆ ประกอบด้วย (ก) SAMPLE 1 (ข) SAMPLE 2 (ค) SAMPLE 3 (ง) SAMPLE 4 (จ) SAMPLE 5 (ฉ) SAMPLE 6.....	87
รูปที่ 5.4 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายสำหรับฟิล์ม PSG ด้วยเทคนิค SOD .....	90
รูปที่ 5.5 กระบวนการสกัดชั้น PSG บนแผ่นฐานซิลิคอน .....	91
รูปที่ 5.6 ขั้นตอนการสกัดชั้น PSG เพื่อให้ได้ความหนา PSG สำหรับเป็นชั้น.....	93
รูปที่ 5.7 หลักการวัดค่าความต้านทานแผ่นด้วยวิธี 4-POINT PROBE.....	94
รูปที่ 5.8 ค่าความต้านทานแผ่นของรอยต่อพี-เอ็นใช้เทคนิค 4-POINT PROBES ในตำแหน่งที่ต่างกัน	95



รูปที่ 5.9 เครื่องมือวัดช่วงอายุพาหะ บริษัท SINTON รุ่น WCT-120 จากศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และ  
คอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC)..... 96

รูปที่ 5.10 ความสัมพันธ์ความหนาแน่นพาหะส่วนเกินกับอัตราความเร็วในการรวมตัวใหม่ของพาหะของ  
โครงสร้างแบบต่าง ๆ จากเครื่องมือวัด SINTON ..... 97

รูปที่ 5.11 เปรียบเทียบค่าช่วงอายุพาหะของการเตรียมฟิล์มบางด้วยวัสดุชนิดต่าง ๆ..... 99

รูปที่ 5.12 แสดงภาพถ่ายลวดลายโลหะขนาด 1x1 CM<sup>2</sup> บนเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวิธี ..... 100

รูปที่ 5.13 การวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยการจำลองแสงเทียม ..... 102

รูปที่ 5.14 เปรียบเทียบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ระหว่างฟิล์มบาง PSG ..... 103

รูปที่ 5.15 เปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าจากการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ ..... 106

รูปที่ 5.16 หน้าต่างการทำงานของโปรแกรม PC1D จากการกำหนดพารามิเตอร์ต่าง ๆ..... 107



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความสำคัญของปัญหา

จากวิกฤติด้านพลังงานทำให้มีความตื่นตัวในการวิจัยและพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทนแหล่งอื่นๆ เพื่อให้เพียงพอต่อความต้องการในการใช้พลังงานทางไฟฟ้าของมนุษย์ที่เพิ่มมากขึ้น เช่น พลังงานลม พลังงานชีวมวล พลังงานใต้พิภพ พลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น ซึ่งในเวลานี้พลังงานแสงอาทิตย์เริ่มเข้ามามีบทบาท มีการนำมาใช้เป็นแหล่งจ่ายพลังงานทดแทนในประเทศไทยมากขึ้น จากข้อมูลของกระทรวงพลังงานพบว่าประเทศไทยมีการผลิตไฟฟ้าจากเซลล์แสงอาทิตย์ มีอัตราเพิ่มขึ้นสูงเป็น 56.12% จากปีพ.ศ.2555 ซึ่งพลังงานแสงอาทิตย์เหมาะสมกับสภาพภูมิอากาศของประเทศไทย ที่เป็นเขตร้อนชื้น มีแสงแดดตลอดปี พลังงานแสงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานที่ใช้ได้ไม่มีวันสิ้นสุด โดยไม่มีค่าใช้จ่ายในการซื้อแหล่งวัตถุดิบ เป็นพลังงานที่สะอาดและยังไม่ก่อเกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งพลังงานแสงสามารถแปลงเป็นพลังงานไฟฟ้ากระแสตรงได้โดยตรงจากอุปกรณ์ที่เรียกว่า เซลล์แสงอาทิตย์

เซลล์แสงอาทิตย์เป็นสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำทางอิเล็กทรอนิกส์โครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น ที่สร้างขึ้นเพื่อเป็นอุปกรณ์สำหรับเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยการนำสารกึ่งตัวนำ เช่น ซิลิกอน ซึ่งมีราคาถูกและมีมากบนพื้นโลกมาผ่านกระบวนการทางวิทยาศาสตร์เพื่อผลิตให้เป็นแผ่นบางบริสุทธิ์ เมื่อแสงตกกระทบบนแผ่นซิลิกอนรอยต่อพี-เอ็น รังสีของแสงที่มีอนุภาคของพลังงานประกอบที่เรียกว่า โฟตอน จะถ่ายเทพลังงานให้กับอิเล็กตรอนแถบวาเลนซ์ ในสารกึ่งตัวนำจนมีพลังงานมากพอที่จะกระโดดไปยังชั้นแถบความนำและเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ พร้อมกับการเกิดพาหะโฮลที่ชั้นแถบวาเลนซ์ ดังนั้นเมื่ออิเล็กตรอน-โฮลเคลื่อนที่ครบวงจรจะทำให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรงขึ้น

เซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำจากสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนแบบผลึกเดี่ยว (Single crystallize silicon) และหลายผลึก (Poly crystallize silicon) ให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงประมาณ 15-17 % และมีเสถียรภาพการผลิตจากวัสดุสารกึ่งตัวนำซิลิกอน ชนิดโครงสร้างผลึกดีกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตจากฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิกอน ส่วนสำคัญของการพัฒนาประสิทธิภาพการแปลงพลังงานให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ คือ

1. การลดการสูญเสียทางแสง ประกอบด้วย ลดการสะท้อนแสงกลับที่ผิวเซลล์ ด้วยการสร้างเซลล์ให้มีโครงสร้างผิวขรุขระ ในอุตสาหกรรมใช้วิธี Anisotropic etching ทำให้เกิดผิวพีระมิดเล็กๆ เพื่อเพิ่มการกักแสง (light trapping)

2. การเคลือบฟิล์มบางไดอิเล็กทริก ที่ให้สมบัติทางไฟฟ้า-อิเล็กทรอนิกส์ดีขึ้นจากการสร้างการพาสนิวตันที่ผิวเพื่อลดผลของพาหะที่จะเกิดการรวมตัวกันที่ผิวและด้านสมบัติทางแสงได้ให้สมบัติการหักเหแสงอย่างเหมาะสม ในอุตสาหกรรมได้ใช้  $\text{Si}_3\text{N}_4$  มีค่าดัชนีการหักเหแสง  $n=2.02$  หรือ  $\text{SiO}_2$  มีค่าดัชนีการหักเหแสง  $n=1.54$  ชั้นบางๆ เพื่อเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับ (Antireflection coating : ARC)

จากปัจจัยข้างต้น พบว่ากระบวนการผลิตเพื่อให้ได้เซลล์ที่มีประสิทธิภาพนั้น ต้องพึ่งพาเทคโนโลยีสุญญากาศเพื่อผลิตฟิล์มบางเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนกลับ ดังนั้นงานวิจัยนี้ได้พัฒนาฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่ผลิตด้วยเทคนิคการเคลือบผิวด้วยแรงหมุนเหวี่ยง (Spin coating) จากการใช้สารตั้งต้นของโซลเจล (Sol-gel) อีกทั้งโครงการวิจัยต้องการมุ่งเน้นศึกษาการผลิตรอยต่อพี-เอ็น ด้วยวิธี Spin on doping (SOD) ที่ใช้เทคนิคการหมุนเหวี่ยงของสารละลายเพื่อลดการพึ่งพาเทคโนโลยีสุญญากาศ เพื่อส่งผลให้เซลล์แสงอาทิตย์มีต้นทุนการผลิตลดลงและให้ประสิทธิภาพสูง

ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) มีการเติมสารเจือด้วยอะตอมชนิดต่างๆ เช่น Ga, B, เป็นต้น มีค่าความต้านทานไฟฟ้าต่ำ ในช่วง  $4.2 \times 10^{-3} - 6.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  ผลิตด้วยวิธี Sol-gel ดังนั้นฟิล์มบาง ZnO ที่เติมสารเจือดังกล่าว จะนำไปใช้เป็นชั้นไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent conducting oxide: TCO) ให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ เนื่องจากคุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์ มีลักษณะเฉพาะตัว เช่น ซิงค์ออกไซด์เป็นสารที่ไม่มีพิษต่อสิ่งแวดล้อมตอบสนองได้ดีในช่วงความยาวคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet light) เพราะแถบพลังงานสูงประมาณ 3.37 eV ซึ่งแถบพลังงานเป็นแบบโดยตรง (Direct-band gap semiconductor) และโปร่งแสง (Transparent) ได้ดีในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็น (Visible light) มีพลังงานกระตุ้นสูงประมาณ 60 meV โครงสร้างผลึกของ ZnO เป็นแบบเฮกซะโกนอลโคลสแพค (Hexagonal closed pack : HCP) มีโครงสร้างออกซิเจนไอออน (Oxygen ions :  $\text{O}^{2-}$ ) แทรกอยู่ตรงตำแหน่งกึ่งกลางระหว่างซิงค์ไอออน (Zinc ions :  $\text{Zn}^{2+}$ ) มีโครงสร้างพันธะแบบ เตตระฮีดรอล (Tetrahedral) เรียกว่า เวิร์ตไซต์ (Wurtzite structure)

การสังเคราะห์ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide: ZnO) ที่เติมสารเจือบิสมัท (Bismuth: Bi) ด้วยวิธีโซล-เจล (Phanuwat K.2012) ซึ่งเป็นวิธีที่มีต้นทุนต่ำกว่าวิธีอื่น ๆ เนื่องจากไม่พึ่งพากระบวนการผลิตฟิล์มบางภายใต้สุญญากาศพิเศษ ฟิล์มบางที่ผลิตได้นั้นมีคุณสมบัติทางแสงที่ดี เช่น ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง, ช่องว่างพลังงานทางแสงสามารถปรับเปลี่ยนได้, ค่าความต้านทานไฟฟ้าสามารถปรับเปลี่ยนได้ อีกทั้งยังมีคุณสมบัติการสะท้อนแสงที่ต่ำและแสงทะลุผ่านได้สูงในช่วงความยาวคลื่นที่กว้าง ตั้งแต่ 250 - 1200 นาโนเมตร งานวิจัยในห้องปฏิบัติการของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารียังได้ประสบความสำเร็จในการผลิตชั้น p-n Silicon ด้วยวิธีการแพร่สารเจือด้วยความร้อน (Thermal diffusion) จากแหล่งสารเจือชนิดโซล-เจลที่เรียกว่าวิธี Spin on doping (SOD) ที่มีกระบวนการผลิตสอดคล้องกับการผลิตฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ซึ่งให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานไฟฟ้าประมาณ 6% ในขณะที่ยังไม่มีชั้นผิวขรุขระและไม่มีชั้นป้องกันการสะท้อนแสง

โครงการวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่มีการปรับปรุงโครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยการลดจุดบกพร่อง (Defect) ที่เกิดขึ้นจากการเติมสารเจือด้วย Bi ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างพื้นผิวด้วยการศึกษาการเติมสารลดแรงตึงผิว

Hexadecyltrimethylammonium Bromide (CTAB) ช่วยในการยึดเกาะโมเลกุลของ ZnO ที่ส่งผลต่อคุณภาพของผิวฟิล์ม ZnO และต่อผลของคุณสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงภายใต้การเติมสารเจือที่เหมาะสม อีกทั้งศึกษาผลของการลดจุดบกพร่อง (defect) ของโครงสร้างผลึกด้วยวิธี forming gas เพื่อนำฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์มาใช้เพื่อลดความสูญเสียทางแสงซึ่งจะส่งผลดีต่อประสิทธิภาพในเซลล์แสงอาทิตย์ นอกจากนี้โครงการวิจัยยังมีแนวคิดสำหรับการต่อยอดที่นำไปสู่การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ได้ในประเทศไทยที่มีประสิทธิภาพกับต้นทุนการผลิตที่ต่ำกว่านั้น ในโครงสร้างของ Ag grid / ZnO:Bi multi-layers / n-Si / p-Si / Al ซึ่งจะต่อยอดจากการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทให้มีค่าความต้านทานไฟฟ้าสูงเพื่อเป็นชั้นไดอิเล็กตริก (Dielectric layer)

## 1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1.2.1 เพื่อปรับปรุงและพัฒนาคุณภาพของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือบิสมัท ในการปรับปรุงและเพิ่มสมบัติทางไฟฟ้า ทางแสงให้เหมาะสมในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์หรืออุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์อื่นๆ และสามารถพัฒนาประยุกต์เพื่อนำไปใช้ในกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง

1.2.2 ศึกษาสถานะและปัจจัยต่างๆในการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือบิสมัทและการอบแอนนิล (annealing) ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจนหรือไฮโดรเจน ในการพัฒนาคุณภาพของฟิล์มและต่อยอดงานวิจัยจากการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือด้วยกระบวนการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง

1.2.3 เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือสำหรับการใช้เป็นหน้าต่างรับแสงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์หรืออุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์อื่นๆ (Optoelectronic devices) ด้วยกระบวนการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 เพื่อศึกษาชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวและสถานะต่างๆในการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือบิสมัทหรือสารเจืออื่นๆโดยกระบวนการโซล-เจลและเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงต่อการปรับปรุงจุลโครงสร้างของผิวฟิล์มให้มีคุณภาพฟิล์มที่เหมาะสมการใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์หรืออุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์อื่นๆ

1.3.2 เพื่อศึกษาผลของการแอนนิลภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจนและ 5% ไฮโดรเจน (Forming gas) ต่อสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือ

## 1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1.4.1 ค้นคว้าและศึกษาเพื่อต่อยอดจากผลงานวิจัยที่ผ่านมา จากหนังสือ วารสารวิชาการ สิทธิบัตร และเอกสารที่เกี่ยวข้อง จัดซื้อสารเคมี วัสดุ อุปกรณ์อื่นๆ และประสานงานการใช้ห้องทดลองและเครื่องมือ วิเคราะห์กับหน่วยงานทั้งภายในและภายนอกมหาวิทยาลัย

1.4.2 ศึกษาและออกแบบการทดลองเพื่อศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือบิสมีท ในการปรับปรุงคุณภาพของผิวฟิล์ม เช่น ชนิดและความเข้มข้นของสารตั้งต้น ชนิดและความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวหรือตัวเติมอื่นๆ อุณหภูมิในการเตรียมเจล เวลาในการบ่มเจล การให้ความร้อนและอัตราการให้ความร้อนกับฟิล์มก่อนการเคลือบแต่ละชั้น (Preheated treatment) จำนวนชั้นของฟิล์มที่เคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง เป็นต้น ต่อคุณภาพของฟิล์มบาง สมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง โดยการเตรียมสารละลายไฮล-เจลของซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือบิสมีทหรือสารเจืออื่นๆ จากสารละลาย zinc acetate dehydrate [ $\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] , Ethylene glycol, monoethanolamine (MEA), Bismuth nitrate pentahydrate [ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ] หรือสารตั้งต้นสำหรับสารเจืออื่นๆ และศึกษาผลของการเติมสารลดแรงตึงผิวเช่น Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB,  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ ) พร้อมกับกวนผสมด้วย magnetic stirrer เมื่อได้เจลใสจะทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องเพื่อบ่มเจลก่อนนำไปเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงด้วยกระบวนการ spin coating

1.4.3 ทดลองนำฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทหรือสารเจืออื่นๆ มาผ่านการแอนนิล (annealing treatment) ที่สภาวะต่างๆ เช่น อุณหภูมิ เวลา และบรรยากาศที่มีการเติมก๊าซ (Forming gas) เพื่อศึกษาสมบัติด้านพื้นผิว คุณภาพของฟิล์ม ด้วย SEM, AFM และโครงสร้างทางเคมี ด้วยเทคนิค Glancing-XRD และสมบัติทางแสง ด้วย UV-visible spectrophotometer และสมบัติทางไฟฟ้าด้านการนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง

1.4.4 เขียนบทความตีพิมพ์ หรือจดสิทธิบัตร เพื่อเผยแพร่เทคโนโลยีการผลิตฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ไปสู่องค์กรหรือภาคอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้อง และเพื่อส่งเสริมการผลิตในเชิงพาณิชย์และสรุปจัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์

## 1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ

1.5.1 ด้านวิชาการ:

- ได้รับองค์ความรู้ในการพัฒนาสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของฟิล์มบาง ซึ่งค้อออกไซด์เพื่อนำไปเผยแพร่ความรู้ และต่อยอดความรู้ในการพัฒนาให้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ หรืออุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์อื่นๆ ให้กับภาครัฐและภาคเอกชน

- สามารถเผยแพร่ความรู้ในงานประชุมสัมมนาทางวิชาการทั้งในและนอกประเทศ ตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารทางวิชาการและจดสิทธิบัตรได้

- สามารถผลิตบัณฑิต นักวิจัยผู้ที่มีความรู้และความชำนาญในการผลิตเทคโนโลยีฟิล์มบาง

- จดสิทธิบัตร ..

- ผลงานตีพิมพ์ในระดับชาติ และนานาชาติ

#### 1.5.2 ด้านนโยบาย

- เป็นการศึกษาเพื่อหาแหล่งพลังงานทดแทนจากแสงอาทิตย์ พลังงานจากแสงซึ่งเป็นเทคโนโลยีสะอาด

#### 1.5.3 ด้านเศรษฐกิจ/พาณิชย์

- ได้องค์ความรู้ในการเตรียมฟิล์มบางซึ่งค้อออกไซด์ที่มีคุณภาพและสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงที่เหมาะสมในการผลิตเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ หรืออุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์อื่นๆที่มีต้นทุนต่ำลง และสามารถต่อยอดเป็นการผลิตในเชิงพาณิชย์ได้

#### 1.5.4 ด้านสังคมและชุมชน

- ทำให้ประชาชน สังคมและชุมชนได้ใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์ ซึ่งเป็นพลังงานที่สะอาดและไม่มีต้นทุนพลังงาน เนื่องจากราคาของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ถูกลงและสามารถนำมาใช้งานได้อย่างแพร่หลาย

## บทที่ 2

### ปรีทัศน์วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 บทนำ

เซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบาง มีการพัฒนาเป็นฟิล์มบางที่ใช้เป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง (Anti-reflection coating) ชั้นฟิล์มบางนี้ควรมีค่าดัชนีหักเหแสงที่เหมาะสม ปัจจุบันในอุตสาหกรรมใช้ฟิล์มบางซิลิกอนไนไตรด์ ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) และซิลิกอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) ส่วนใหญ่ผลิตด้วยวิธี PECVD ภายใต้ระบบสุญญากาศพิเศษ มีค่าดัชนีหักเหแสงประมาณ 2.3 อีกทั้งสมบัติไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางซิลิกอนไนไตรด์ยังสามารถเป็น Passivation ให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ได้ดี จากการลดผลของการรวมตัวใหม่ของพาหะที่ผิว เกิดช่วงเวลาชีวิตของพาหะยาว ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ที่ถูกเจือด้วยบิสมัท (Bismuth: Bi) พร้อมกับเติมสารลดแรงตึงผิว โดยใช้เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางบนแผ่นฐานซิลิกอนด้วยสารละลายโซล-เจล (Sol-gel) เพื่อประยุกต์ใช้ฟิล์มบาง ZnO มาเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ อย่างไรก็ตามกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมซึ่งยังคงเน้นกระบวนการผลิตแบบ PECVD หรือ Sputtering หรือ Chemical vapor deposition ซึ่งเป็นเทคนิคที่พึ่งพิงระบบสุญญากาศพิเศษ ส่วนวิธีการเตรียมฟิล์มบางด้วยกระบวนการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงยังมีไม่มากนัก และแนวคิดของโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือบิสมัทเพื่อทำเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงตามโครงการวิจัยนี้ได้คิดดัดแปลงขึ้นและคาดหวังว่าจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ได้ดีกว่าแบบเดิมและสามารถลดต้นทุนการผลิตในอุตสาหกรรมเชิงพาณิชย์ได้ต่อไป

#### 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่นำเสนอเกี่ยวข้องกับฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือและการปรับปรุงผิวฟิล์มบางด้วยสารลดแรงตึงผิว พร้อมทั้งการนำฟิล์มบาง ZnO เป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง ด้วยคุณสมบัติเด่นของ ZnO นี้จึงมีการพัฒนากระบวนการผลิตที่หลากหลายทั้งผู้วิจัยในประเทศและต่างประเทศได้ทำการศึกษา ค้นคว้ามานี้เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานด้านอุตสาหกรรมเชิงพาณิชย์ให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุด เช่น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางแสง ไดโอดเปล่งแสง เซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น ต่อไปจะกล่าวถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ ดังนี้

### 2.2.1 फिल्मบาง ZnO ที่มีการเติมสารเจือชนิดต่างๆ

Caglar และคณะ (2011) ทำการศึกษาเกี่ยวกับผลกระทบการเติมสารเจือโบรอน (Boron) ในฟิล์มบาง ZnO โดยวิธีโซล-เจล บนอินเดียมทินออกไซด์ (ITO substrate) ซึ่งฟิล์ม ZnO แสดงความเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) และมีความนำไฟฟ้าที่สูง การเตรียมสารตั้งต้น Trimethyl borate ( $B(OCH_3)_3$ ) เติมสารเจือลงใน ZnAc, MEA, เอทานอลลาไมน์ ที่ปริมาณ Boron=1% และ 5% จากการวิเคราะห์ด้วย X-ray diffraction พบว่าโครงสร้างผลึกวงตัวแนวแกนซีระนาบ 002 ถ้าวัดปริมาณ สารเจือลงจะทำให้พีคระนาบ 002 ลดลง นอกจากนี้จากการวิเคราะห์ผล FESEM และ AFM พบว่าพื้นผิวฟิล์มเรียบขึ้นที่เติมสารเจือ 5% ยิ่งกว่านั้นค่า Energy bandgap ( $E_g$ ) เปลี่ยนแปลงได้โดยควบคุมปริมาณการเติมสารเจือ Boron และการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิด้วย

Caglar และคณะ (2009) การเตรียมฟิล์มบาง ZnO เตรียมโดยวิธีการเคลือบด้วย Spin coating พบว่าผลึกเป็น polycrystalline โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ย 28 nm และมีความโปร่งแสง 90% พบว่าฟิล์มเป็น n-type มีค่า Band-gap 3.30 eV ที่อุณหภูมิห้อง

Jiang, Liu และคณะ (2009) ศึกษาผลของการเตรียมฟิล์มบาง ZnO ด้วยเทคนิค RF magnetron sputtering บนแผ่นฐานแก้วด้วยความดันแก๊สอาร์กอน จาก Target ที่ผสมระหว่าง ZnO กับ Bismuth oxide โดยผ่านการ Annealing ที่อุณหภูมิ 400 °C ในบรรยากาศสุญญากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่า ZnO มีการจัดเรียงผลึกตามแนวแกนซีระนาบ 002 ค่าความต้านทานไฟฟ้าต่ำประมาณ  $1.89 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  และค่าการส่องผ่านของแสง (Transmittance) ประมาณ 85%

Sahal และคณะ (2008) การเตรียมฟิล์มบาง ZnO ที่เติมสารเจือ Al เคลือบลงบนกระจกเตรียมได้โดยวิธี Spin coating พบว่าได้ฟิล์มที่มีผลึกแบบ polycrystalline และมีโครงสร้างเป็น Polycrystalline และมีโครงสร้างเป็น Hexagonal wurtzite ฟิล์มมีความโปร่งแสง 80-90% ในช่วง Visible ถึง 650 nm

Tsay และคณะ (2008) พบว่าฟิล์มบาง ZnO ที่เติมสารเจือด้วย Sn ในช่วง Sn/Zn= 0, 1, 2, 3, 5% เคลือบลงบนกระจกโดยวิธี Sol-gel ผลการทดลองพบว่าการเติมสารเจือ Sn ทำให้เกิดความขรุขระและเพิ่มความโปร่งแสงเนื่องจากขนาดผลึกลดลง

J.C. Lee และคณะ (2000) สิ่งประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์มีลักษณะโครงสร้าง n-type ZnO/ i-type ZnO/ CdS/ CIGs/ Mo/ Corning 7059 glass substrate ด้วยเทคนิค r.f magnetron sputtering พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงถึง 14.48%



## 2.2.2 การปรับปรุงคุณภาพของฟิล์มบางด้วยการใช้สารลดแรงตึงผิวและ

### เทคนิค forming gas

Zhong, Li และคณะ (2013) กล่าวถึงการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ในสารละลายโซล-เจล ZnO ผลวิเคราะห์จาก SEM พบว่าผิวฟิล์มเกิดความพรุน ลักษณะเป็นเม็ดๆ ส่งผลให้ขนาดของผลึก ZnO ใหญ่ขึ้น เกิดความพรุนอย่างกระจัดกระจายทั่วผิวฟิล์มบาง ZnO นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ XRD แสดงยอดพีคที่สมบูรณ์ของ ZnO มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล เวอร์ทไซต์ ยิ่งกว่านั้นการเติมปริมาณความเข้มข้น CTAB ที่เติมลงไป ในสารละลายโซล-เจล จะพบว่า Photovoltage ที่สูงกว่าไม่เติมสารลดแรงตึงผิว CTAB แสดงให้เห็นว่า CTAB เหมาะสมที่จะนำไปใช้ในงาน Photo-catalytic ได้ดี แต่ถ้าเติม CTAB มากเกินไป สารละลายโซล-เจลจะเกิดความหนืดมากขึ้น ส่งผลให้อนุภาคคอลลอยด์มีการรวมตัวใหม่ได้ง่ายที่ใจกลางฟิล์มบางและอนุภาคจะใหญ่ขึ้นด้วย และในทำนองเดียวกันนักวิจัย Zhong, Li และคณะ (2013) ได้ศึกษาคูณสมบัติการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB เช่นเดียวกันแต่สารตั้งต้นจะเปลี่ยนเป็น  $\text{TiO}_2$

Jamil Kamal Salem และคณะ (2009) ศึกษาเกี่ยวกับอนุภาคนาโนของ ZnO การเตรียมสารละลายประกอบด้วยน้ำ ที่เติมสารลดแรงตึงผิวต่างชนิดกัน คือ ชนิดไม่มีขั้ว  $T_{x-100}$  ชนิดขั้วลบ SDS และชนิดขั้วบวก CTAB พบว่า CTAB ทำให้ขนาดผลึกเล็กประมาณ 3.4 nm กว่าสารลดแรงตึงผิวชนิดอื่น แสดงให้เห็นว่าพฤติกรรมของ CTAB ทำให้เกิดความแตกต่างของขนาดผลึกและโครงสร้างอัญฐานของผลึก ZnO นอกจากนี้เมื่อเติม CTAB ส่งผลให้ค่า  $E_g$  ที่สูง 3.65 eV ส่งผลต่อการดูดกลืนแสงช่วงความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงินซึ่งเป็นแสงที่มีพลังงานสูง เนื่องจากคุณสมบัติ CTAB จะมีโครงสร้างมีประจุ(ชอบน้ำ) และไม่มีประจุ(ไม่ชอบน้ำ) เมื่อมีการเตรียมสารละลาย Zinc acetate ระหว่างตัวทำละลายและ CTAB หลังจากนั้นจะเกิดการแทรกสอดประจุของสารละลาย และเกิดการฟอร์มตัวให้ประจุสูงขึ้นระหว่างกึ่งกลางของสารละลาย

Medina-Valtierra และคณะ (2007) ได้ศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก (cetyltrimethyl ammonium bromide, CTAB) ส่งผลต่อความพรุน ขรุขระของโซล-เจลฟิล์มบางไททาเนียม พบว่าฟิล์มบางที่ได้มีโครงสร้างเป็นอนาเทสหลังจากผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามถ้าปรับปรุงโดยใช้สารลดแรงตึงผิว ชนิด CTAB แสดงคุณสมบัติประจุบวกเพิ่มในระบบการสังเคราะห์ฟิล์มบางนั้น พบว่าฟิล์มบางเกิดโครงสร้างรูทาล์ขึ้น นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์จากภาพถ่าย SEM พบว่าฟิล์มบางมีความเรียบและการยึดเกาะเป็นเนื้อเดียวกัน แต่เมื่อวิเคราะห์จากภาพถ่าย AFM แล้วพบว่าฟิล์มบางมีพื้นผิวลักษณะเม็ดเล็กๆ กระจายทั่วผิวฟิล์มบาง ดังนั้นแสดงให้เห็นว่าสารลดแรงตึงผิวสามารถปรับปรุงคุณภาพผิวฟิล์มบางให้ดีขึ้นได้

### 2.2.3 ชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์

Salman และคณะ 2011 ได้ทำการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ZnO) บนชั้นซิลิกอนรูพรุน (Porous silicon; PS) โดยวิธี RF sputtering และชั้นซิลิกอนรูพรุน (PS layer) ถูกเตรียมด้วยกระบวนการ Photo-electrochemical etching บนแผ่นผลึกซิลิกอน (Crystalline silicon wafer:c-Si) ที่ถูกเติมสารเจือฟอสฟอรัส สำหรับชั้น PS จะทำเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง (Anti-reflection coating: ARC) ลักษณะจะเป็นรูพรุนและค่าดัชนีหักเห (Refractive index) จะต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นผลึกซิลิกอน (c-Si) วัตถุประสงค์วิจัยนี้ศึกษาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ของผลึกซิลิกอน (c-Si) ผลที่วัด I-V measurements จะได้กระแสลัดวงจร ( $J_{sc}$ )=35.5 mA/cm<sup>2</sup> แรงดันเปิดวงจร ( $V_{oc}$ ) =627.30 mV ได้ค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ 18.15% สรุปได้ว่าฟิล์มบาง ZnO บนชั้น PS หรือชั้น ARC สามารถพัฒนาลักษณะการโปร่งแสง (Transparency) และการดูดซับแสงสูง (Trapping) ของผลึกซิลิกอนได้นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เพื่อทำเป็นชั้น ARC

Ishizuka และคณะ (2005) ทำการศึกษาเกี่ยวกับความหนาของชั้น i-ZnO เพื่อใช้เป็นชั้นไดโอดเล็กทริก ภายใต้เงื่อนไขฟิล์มบางของชั้น Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> : CIGS โดย Ga มีค่า x=0.5, E<sub>g</sub>=1.3 eV และชั้น Mo เคลือบบนแผ่น Soda-lime glass ด้วยวิธี Sputtering การวิจัยนี้เพื่อสังเกตผลกระทบเมื่อเปลี่ยนแปลงความหนาชั้น i-ZnO ตั้งแต่ 0-180 nm โดยฟิล์มนี้ไม่มีการเคลือบชั้น Anti-reflection ผลคือที่ความหนาชั้น i-ZnO=70nm จะได้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์สูงสุดที่ 16% แรงดันเปิดวงจรที่ 0.72 โวลต์และฟิวเพคเตอร์ (FF)=0.725 แต่ถ้าความหนาชั้น i-ZnO ต่ำกว่า 70nm จะเกิดกระแสรั่วไหล (Leakage current) เพิ่มขึ้นและ FF. จะต่ำลง นอกจากนั้นถ้าความหนาชั้น i-ZnO เพิ่มขึ้น จะทำให้ความหนาแน่นกระแส (Current density:J) ลดลง เนื่องจากความต้านทานอนุกรมมีค่าเพิ่มขึ้น ยิ่งถ้าเพิ่มความหนาหลายๆจะทำให้ชั้น i-ZnO เหมือนเป็นชั้นฉนวน และ FF.ก็จะลดลงไปด้วย ดังนั้นการควบคุมความหนาของชั้น i-ZnO ที่ปราศจากชั้น Anti-Reflection Coating เป็นตัวแปรที่สำคัญอย่างยิ่งสำหรับนำไปประยุกต์ใช้งาน

### 2.2.4 ชั้นออกไซด์พาสซีเวชันสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์

Green และคณะ (1984) โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด PESC (passivated emitter solar cell) มีลักษณะเป็นรอยต่อเอ็น-พี (n-p junction) ที่ด้านรับแสงมีชั้นฟิล์มไดโอดเล็กทริก คือ ชั้นฉนวนออกไซด์บางมาก (ประมาณ 2-3 nm) เคลือบไว้เพื่อช่วยลดการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮลและเพิ่มแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิดและเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงขั้วไฟฟ้าด้านบนสัมผัสทั้งฟิล์มฉนวนและชั้นเอ็น ผลการวัดภายใต้แสง AM1.5 หรือความเข้มแสง 100mW/cm<sup>2</sup> ได้ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ประมาณ 19.8 %

Wang, A. และคณะ (1990) เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีโครงสร้าง PERL (passivated emitter rear locally diffused) ที่ด้านหลังชั้นพีพลัส (P<sup>+</sup>) มีการแพร่ซึมสารเจือปนชนิดโบรอนบริเวณที่อยู่ใกล้รอยเปิดของ

ชั้นฉนวน (Dielectric) ให้มากเป็นพิเศษสำหรับผลการวัดภายใต้แสง AM1.5 ได้  $J_{sc}=42.9 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}= 696 \text{ mV}$ ,  $FF=0.81$  และประสิทธิภาพ  $\eta= 24.2 \%$

Chong, C.M. และคณะ (1988) เซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้างฝังขั้วไฟฟ้า (buried contact) ผิวด้านรับแสงมีลักษณะขรุขระแบบเทกซ์เจอร์ (Texture) เพื่อลดค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงและดูดกลืนแสงได้มากขึ้นและใช้แสงเลเซอร์เจาะผิวด้านบนให้เป็นร่องต่อจากนั้นจึงแพร่ซึมสารเจือปนชนิดเอ็นมากพิเศษ ( $n^{++}$ ) เข้าสู่ภายในร่องนี้พร้อมทั้งสร้างชั้นฉนวนไดอิเล็กทริกบางๆสำหรับผลการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์พื้นที่  $4 \text{ cm}^2$  และวัดภายใต้แสง AM1.5 ได้ลักษณะสมบัติเอาต์พุตดังนี้  $J_{sc}= 38 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}= 609\text{mV}$ ,  $FF = 0.802$  และประสิทธิภาพ  $\eta = 18.6 \%$

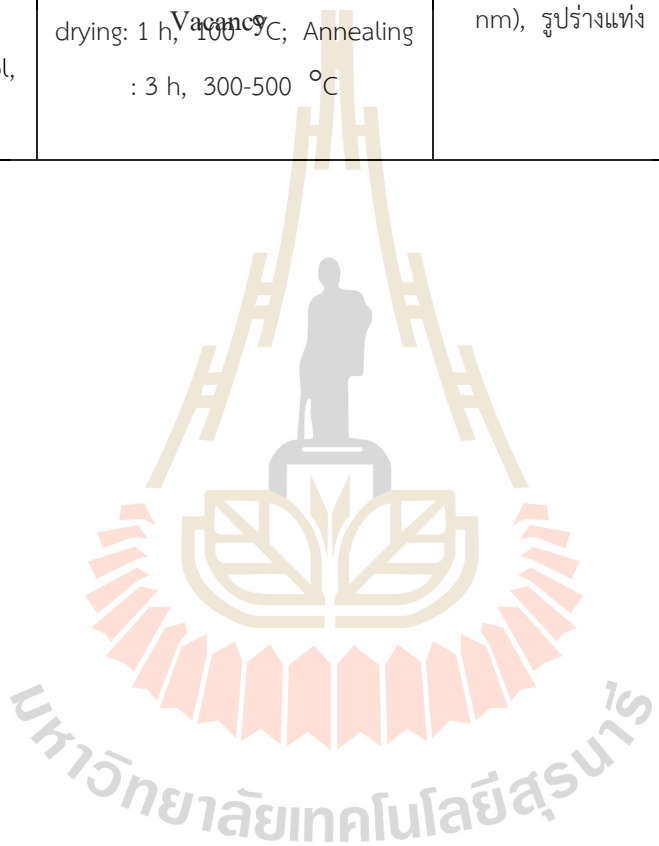


ตารางที่ 2.1 กระบวนการผลิตฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

วิธีการ	สารเคมี	เงื่อนไข	คุณสมบัติต่างๆ	อ้างอิง
Mechanochemical	ZnCl <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> NaCl	Annealing : 2 h, 600 °C	Hexagonal structure ; ขนาดผลึก : 21-25 nm	[30]
Precipitation	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , PEG10000 ในสารละลายน้ำ	Drying: 12 h, 100 °C; Annealing : 3 h, 450 °C	Zincite structure ; อนุภาคทรงกลม ( <i>D</i> ~ 30 nm); ประยุกต์ใช้งานสำหรับ photocatlyst	[36]
	ZnSO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> ethanol	drying: overnight, 100 °C; Annealing : 300-500 °C	wurtzite structure, ขนาดผลึก 9-20 nm และ <i>D</i> :~12 nm	[39]
	Zn()Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> aq.	Precipitation temperature: 85 °C ; drying: 10 h, 60 °C	Hexagonal structure, รูปร่างเป็นแท่ง (rod), flower-like ขนาดผลึก : <i>L</i> = 150 nm, <i>D</i> = 200 nm	[40]
Precipitation กักการ เติมสารลดแรงตึงผิว	ZnCl <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> OH, CTAB	Aging: 96 h, ambient temperature, Annealing : 2 h, 500 °C	Zincite structure; ขนาดผลึก : 54-60 nm	[44]
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NaOH, SDS, TEA (triethanolamine)	precipitation: 50-55 min, 101 °C	wurtzite structure, รูปร่างคล้ายแท่ง (rod) : <i>L</i> = 3.6 μm, <i>D</i> = 400-500 nm รูปร่างคล้ายนัต (nut) และ รูปร่างคล้ายข้าว (rice), ขนาด = 1.2-1.5 μm	[45]
Sol-gel	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , oxalic acid, ethanol and methanol	Reaction temperature: 60 °C; drying: 24 h, 80 °C; Annealing : 500 °C	zincite structure; ขนาดผลึก : ~ 100 nm; รูปร่างแท่ง <i>L</i> : ~500 nm, <i>D</i> : ~ 100 nm	[46]

วิธีการ	สารเคมี	เงื่อนไข	คุณสมบัติต่างๆ	อ้างอิง
	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , oxalic acid, (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) ethanol	Reaction: 50 °C, 60 °C; dried of gel : 80 °C , 20 h; Annealing 4 h at 650 °C	hexagonal wurtzite structure; รูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลม	[47]
	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , diethanolamine, ethanol	Reaction: room temperature; annealing 2 h , 500 °C	hexagonal wurtzite structure; ขนาดผลึก 70 nm	[49]
Solvothermal hydrothermal และ microwave	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> NaOH, HMTA (hexamethylenetetraamine)	Reaction: 5-10 h, 100-200 °C; HMTA concentration: 0-200 ppm	รูปร่างคล้ายทรงกลม (Spherical shape); ขนาดผลึก 55-110 nm	[51]
	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , zinc 2-ethylhexanoate, TMAH, ethanol, 2-propanol	Time of autoclaving: 15 min, 2-72 h; final pH: 7-10	ขนาดอนุภาคผลึก 20-60 nm	[53]
Emulsion	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , heptanes, Span-80, NH <sub>4</sub> OH	Reaction: 1 h; aging: 2.5 h; drying: in rotary evaporator;; Annealing : 2 h 700-1,000 °C	hexagonal structure; รูปร่างทรงกลม (spherical shape); ขนาดผลึก 0.05-0.15 μm	[59]
	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , NaOH and KOH, cyclohexane, non-ionic surfactants	reaction: ambient temperature; drying: 24 h, 120 °C	hexagonal structure; particles morphology: solids (164-955 nm), ellipsoids (459-2670 nm), rods (396-825 nm), flakes (220-712 nm); ขนาดผลึก 32-77 nm; ประยุกต์ใช้เป็น photocatalyst	[60]

วิธีการ	สารเคมี	เงื่อนไข	คุณสมบัติต่างๆ	อ้างอิง
Microemulsion	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , Aerosol OT, glycerol, C <sub>20</sub> H <sub>37</sub> NaO <sub>7</sub> S, n-heptane, NaOH, methanol, chloroform	Reaction: 24 h, 60-70 °C; drying: 1 h, 100 °C; Annealing : 3 h, 300-500 °C	hexagonal wurtzite structure, รูปร่างทรงกลม (15-24 nm), รูปร่างแท่ง (L: 66-72 nm, D: 21-28 nm)	[63]



อย่างไรก็ตามจากการใช้ ZnO สำหรับใช้ ARC และใช้เป็นชั้นฉนวนออกไซด์นั้นยังไม่มีการศึกษาอย่างแพร่หลายสำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการแพร่สารเจือปนใน ZnO อย่างเหมาะสมด้วยวิธีการเตรียมแบบ Sol-gel และใช้สารลดแรงตึงผิวเพื่อให้สารละลายมีความเสถียรอย่างเหมาะสมด้วยเทคนิคเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงนั้นมีการวิจัยอยู่ในวงจำกัด ดังนั้นผู้วิจัยจึงเล็งเห็นความสำคัญของการนำฟิล์มบางผลึกนาโน ZnO ที่โด๊ปด้วย Bi (ZnO:Bi) ซึ่งให้คุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้ามีความแตกต่างจาก ZnO ที่มีการโด๊ปด้วยสารเจือปนชนิดอื่นๆ เช่น ค่าความต้านทานไฟฟ้ามีค่าสูงเพียงพอสำหรับการใช้งานเป็นชั้นฉนวนออกไซด์ สำหรับเป็นชั้นพาสซีเวชัน เพื่อให้เกิดสนามไฟฟ้าที่รอยสัมผัสระหว่างสารกึ่งตัวนำและชั้นออกไซด์ ส่งผลให้เกิดการปรับปรุงคุณภาพให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ อีกทั้งคุณสมบัติทางแสงของ ZnO:Bi มีลักษณะโปร่งแสงและจากการเตรียมด้วยสารตั้งต้นโซล-เจล ทำให้ผิวมีลักษณะขรุขระ ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับมีค่าต่ำและมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นสั้นที่ดี

## 2.3 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

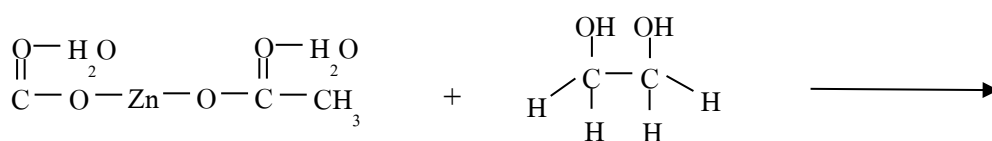
สมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าที่ดีมีความเกี่ยวข้องกับโครงสร้างทางเคมีที่เหมาะสม ดังนั้นในหัวข้อนี้ได้กล่าวคุณลักษณะโครงสร้างทางเคมีของซิงค์ออกไซด์

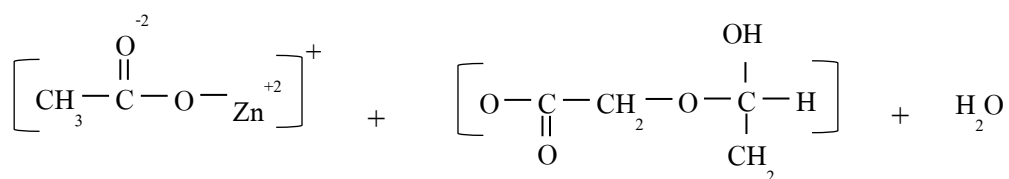
### 2.3.1 คุณลักษณะโครงสร้างทางเคมีของซิงค์ออกไซด์

ปฏิกิริยาทางเคมีในการเกิดเป็นสารประกอบซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ที่ประกอบด้วย ซิงค์อะซิเตต ไดไฮเดรต (Zinc Acetate Dihydrate: ZnAc) มีสูตรโมเลกุล  $[Zn-(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  ใช้เป็นสารตั้งต้น และเอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol: EG) มีสูตรโมเลกุล  $[CH_2OHCH_2OH]$  ใช้เป็นตัวทำละลายในสารละลายโซล-เจลของ ZnO ซึ่งสามารถแสดงปฏิกิริยารวมตัวกันทางโครงสร้างเคมีได้ดังนี้

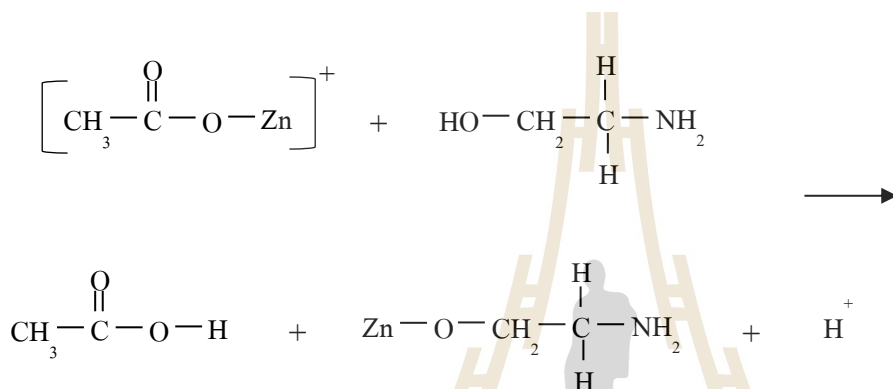


การเกาะเกี่ยวกันเป็นแบบพันธะโควาเลนต์ของ ZnAc กับ EG เรียกว่าปฏิกิริยาHydrolysis ทำให้โมเลกุลของธาตุทั้ง 2 แยกออกจากกันกลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน ( $H_2$ ) ที่แยกออกมา





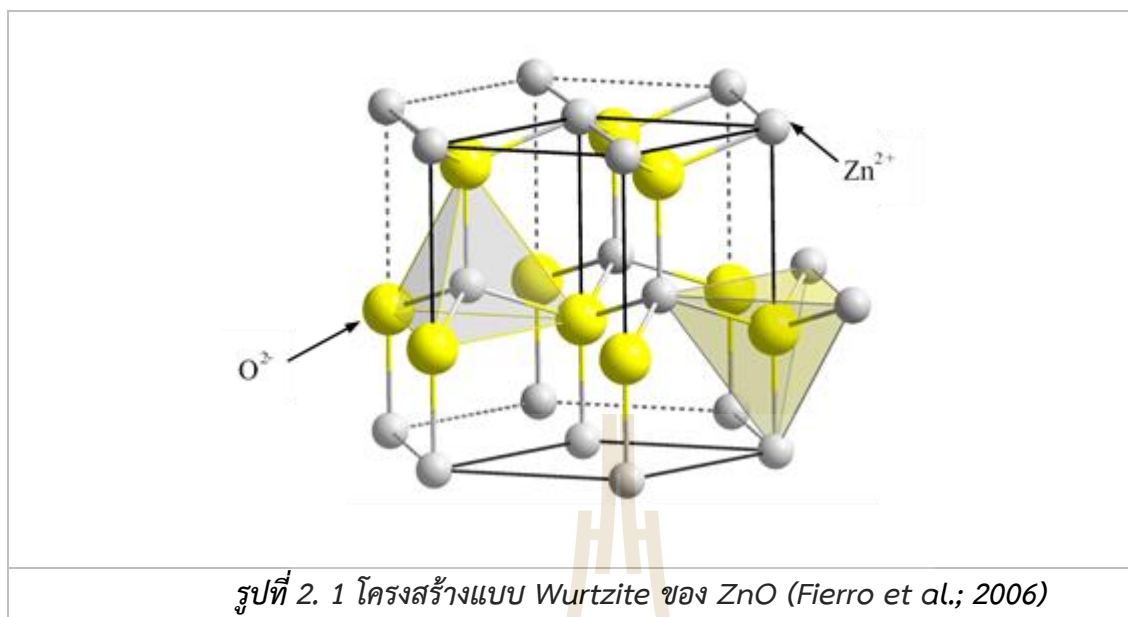
เกิดปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation reaction) ของพันธะโมเลกุลด้านบน ทำให้เกิดพันธะอะตอม Zn กับ O แยกออกมารวมกับพันธะอื่นๆ อีกทั้งยังเกิดไฮโดรเจนไอออนบวกด้วย



กระบวนการสุดท้ายเกิดปฏิกิริยาการเผา ด้วยเทคนิคการแอนนีลลิง (Annealing) ภายใต้อุณหภูมิสูงซึ่งจะเกิดการระเหยของโมเลกุล  $\text{Zn-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  ออกไปบางส่วน ดังนั้นจะได้อะตอม Zn กับ O ซึ่งรวมตัวกันเป็นสารประกอบ ZnO นั่นเอง

ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างพลังงานที่กว้างเป็นแบบโดยตรง (Direct-band gap semiconductor) มีการเกาะเกี่ยวแบบเฮกซะโกนอลโคลสแพค (Hexagonal closed pack : HCP) แสดงโครงสร้างแบบเวิทซ์ไชท์ (Wurtzite structure) แสดงดังรูปที่ 2.1 ประกอบด้วยไอออนลบของออกซิเจน (Oxygen ions :  $\text{O}^{2-}$ ) แทรกอยู่ตรงตำแหน่งกึ่งกลางไอออนบวกของซิงค์ (Zinc ions :  $\text{Zn}^{2+}$ )

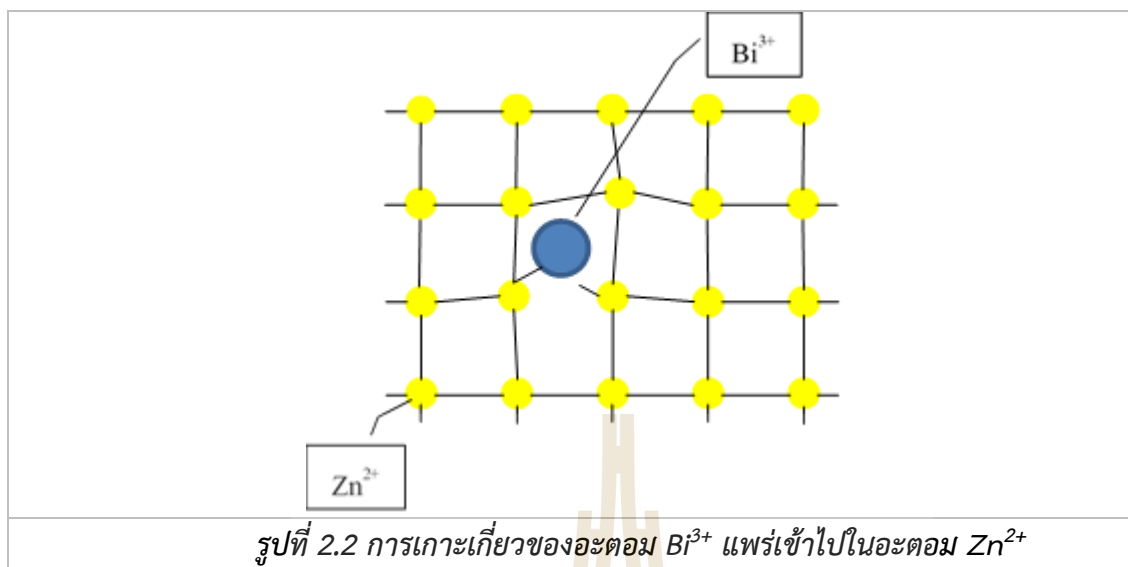




คุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์มีลักษณะเฉพาะ ดังนี้

- ช่องว่างของพลังงานที่กว้างประมาณ 3.37 eV
- พลังงานการเกาะเกี่ยวพันธะสูงเท่ากับ 60 meV [150-151] ที่อุณหภูมิห้อง
- สารที่ไม่มีพิษต่อสิ่งแวดล้อม
- โปร่งแสง (Transparent) ได้ดีในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็น (Visible light)
- ทบแสงได้ดีในช่วงความยาวคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ต
- ความคล่องตัวของพาหะสูง
- ความต้านทานไฟฟ้าต่ำประมาณ  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

อะตอมของสารเจือปนบิสมัท (Bismuth; Bi) เป็นอะตอมธาตุหมู่ 5 มีการเคลื่อนที่แบบแพร่เข้าไปอยู่ระหว่างอะตอม (Interstitial diffusion) เข้าไปในโครงผลึกของอะตอม Zn เนื่องจากการแพร่ของอะตอม Bi เป็นอนโลหะธาตุหนัก มีมวลอะตอม 208.98 กรัม/โมล ขนาดรัศมีอะตอม  $\text{Bi}^{3+}$  0.156 nm ใหญ่กว่า  $\text{Zn}^{2+}$  0.135 nm จึงไม่สามารถเข้าแทนที่ได้โดยตรง (Substitution diffusion) แต่จะเข้าไปเกาะเกี่ยวอยู่ภายในระหว่างอะตอม Zn แสดงดังรูปที่ 2.2

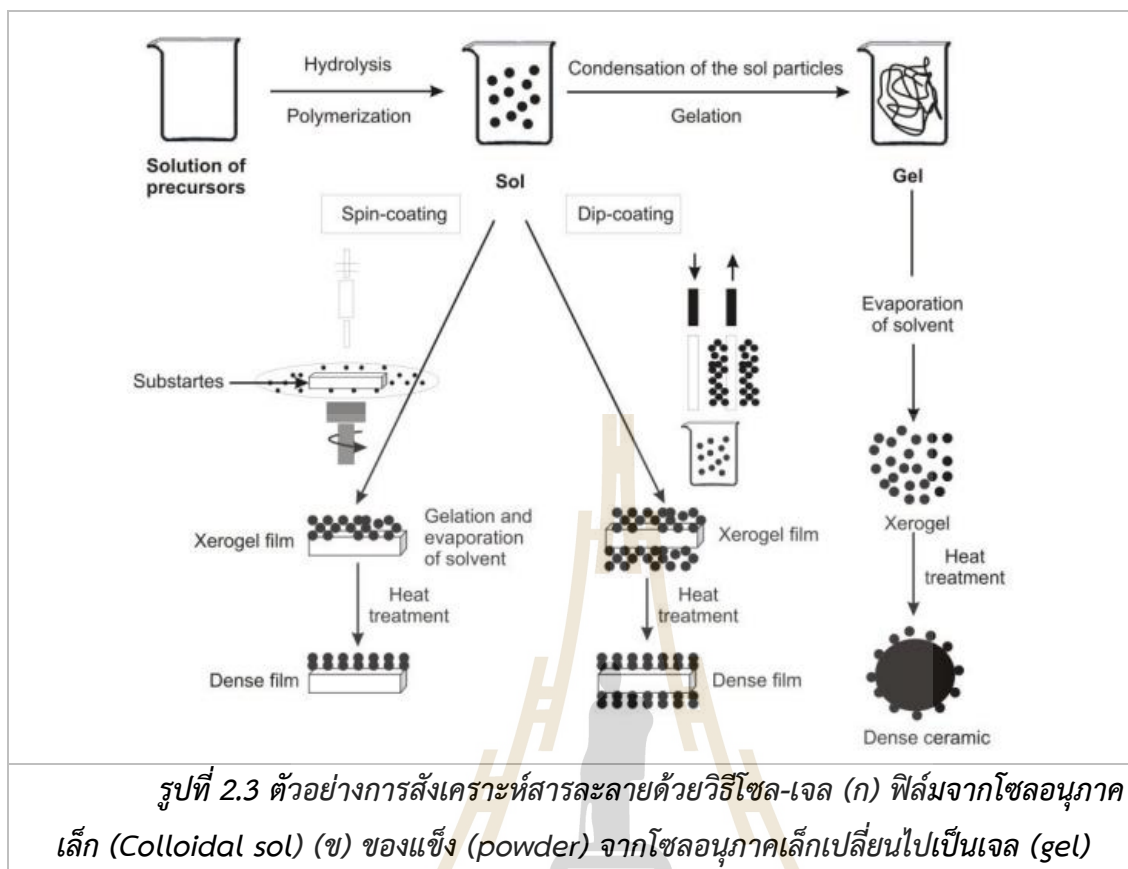


### 2.3.2 สารละลายโซล-เจล สำหรับการผลิตฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์

การสังเคราะห์สารละลายโซล-เจล (Sol-gel method) ของซิงค์ออกไซด์ขนาดเล็กระดับนาโน โดยวิธีโซลเจลสามารถควบคุมพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ ด้วยการเลือกสารประกอบตั้งต้นให้เหมาะสม ทำให้ปรับปรุงคุณสมบัติทางเคมี ทางโครงสร้างและคุณสมบัติทางแสงได้ง่ายขึ้นสำหรับนำไปประยุกต์ใช้งานต่างๆ ได้ ข้อดีของวิธีโซล-เจล มีรายละเอียดดังนี้

- ความเรียบง่าย ไม่ยุ่งยากในการเตรียมสารละลาย
- ใช้ต้นทุนการสังเคราะห์ต่ำ เพราะไม่พึ่งพิงระบบสุญญากาศพิเศษ
- สามารถเตรียมสารละลายต่างๆ ได้ เหมาะสำหรับงานวิจัย งานทดลองใหม่ๆ
- เตรียมสารละลายภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำ

สำหรับการสังเคราะห์สารละลายด้วยวิธีโซล-เจลนั้น จะมี 2 ตัวอย่างการเตรียม คือ ฟิล์มจากโซลอนุภาคเล็ก (Colloidal sol) และของแข็ง (powder) จากโซลอนุภาคเล็กเปลี่ยนไปเป็นเจล (gel) แสดงดังรูปที่



การผลิตฟิล์มบางจากสารละลายโซล-เจลมีหลากหลายวิธี เช่น การ dip จุ่มแผ่นฐานที่ต้องการ (Thongsuriwong, Amornpitoksuk, & Suwanboon, 2013), สเปย์ (Gahtar, Rahal, Benhaoua, & Benramache, 2014), การพิมพ์ลวดลาย (Hočevár et al., 2013) และ spin coating (Mahroug, Boudjadar, Hamrit, & Guerbous, 2014) และผ่านกระบวนการอบด้วยความร้อนเพื่อให้ฟิล์มมีการยึดเกาะบนแผ่นฐานที่ดีและเกิดการก่อตัวเป็นผลึกโครงสร้างนาโน ZnO ที่สมบูรณ์ ในงานวิจัยนี้ได้เลือกเทคนิคการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง ด้วยการควบคุมความเร็วรอบและเวลาที่ต้องการได้ รายละเอียดจะได้อีกกล่าวถึงในบทที่ 3 ต่อไป

### 2.3.3 การใช้สารลดแรงตึงผิวในโซล-เจล เพื่อปรับปรุงคุณภาพของฟิล์มบางผลึกนาโน ZnO

การเตรียมฟิล์มบาง ZnO:Bi ด้วยวิธี Sol-gel เคลือบผิวด้วยเทคนิคแรงหมุนเหวี่ยงที่ผ่านมาพบว่าพื้นผิวฟิล์มเกิดรอยแยก ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้ต้องมีการปรับปรุงผิวฟิล์มบาง ZnO ซึ่งในงานวิจัยนี้จะปรับปรุงคุณภาพผิวโดยใช้สารลดแรงตึงผิวเข้ามาช่วยลดแรงตึงของสารละลายและพัฒนาคุณภาพผิวฟิล์มให้จับตัวเป็นเนื้อเดียวกัน สารลดแรงตึงผิวมีหลากหลายชนิด ดังนั้นในส่วนหัวข้อนี้ จะกล่าวถึงหลักการทำงานของสารลดแรงตึงผิว



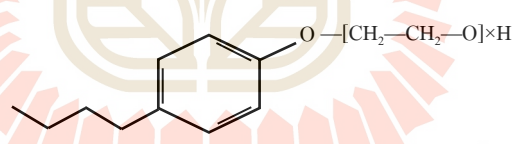
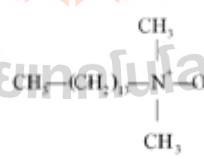
สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) หมายถึง สารที่ช่วยลดแรงตึงผิวของสารละลายด้วยการดูดซับหรือช่วยการเชื่อมต่อน้ำที่ผิวของสารละลาย ซึ่งสารลดแรงตึงผิวมีลักษณะของโมเลกุลประกอบด้วย 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนหัวหรือเรียกว่า Hydrophilic จับตัวกับน้ำได้ดี และส่วนหาง เรียกว่า Hydrophobic เป็นสารชนิดที่ไม่ชอบน้ำ แสดงดังรูปที่ 2.4



สารลดแรงตึงผิวมีหลักการทำงาน คือช่วยลดแรงตึงผิวของน้ำ ปกติโมเลกุลของน้ำจะมีคุณสมบัติแรงตึงที่ผิวทำให้เกิดแรงดึงดูดต่อกัน เมื่อมีการเติมสารลดแรงตึงผิวลงไปทำปฏิกิริยาในน้ำกับสารละลายชนิดต่างๆ ส่วนหัวจะจับตัวกับน้ำและส่วนที่ไม่ชอบน้ำจะถูกผลักออกไปทำให้โมเลกุลไปเรียงตัวกันอยู่ที่ผิวน้ำ และทำให้แรงตึงผิวของน้ำลดลง น้ำจึงเข้าไปสัมผัสกับสารละลายชนิดต่างๆ ได้ง่ายตามต้องการ

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

ตารางที่ 2. 2 ชนิดและคุณสมบัติของสารลดแรงตึงผิว

ชนิดสารลดแรงตึงผิว	ชื่อสารเคมี	โครงสร้างทางเคมี	คุณสมบัติ
Anionic	Sodium dodecylsulfate (SDS), สบู่และเกลือของกรดไขมัน	 <chem>CCCCCCCCCCCCOS(=O)(=O)[O-].[Na+]</chem>	ประจุไฟฟ้าส่วนหัวแสดงประจุลบส่วนมากแสดงอยู่ในรูป carboxylate, sulfate, sulfonate
Cationic	Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), Cetylpyridinium chloride (CPC), Benzethonium chloride (BZT)	 <chem>CCCCCCCCCCCC[N+](C)(C)C.[Br-]</chem>	ประจุไฟฟ้าบนส่วนหัวให้ประจุบวก ไม่สามารถทำงานได้ในสภาวะแวดล้อมที่เป็นด่างสูง (pH10-11) เนื่องจาก ammonium salt มีการสูญเสียประจุบวกทำให้เกิดการตกตะกอน
Nonionic	Triton-X 100, Ethylene oxide, Nonylphenoethoxylates, Dodecyl dimethylamine oxide	 <chem>CCCCCCCCCCCCN(C)C=O.OCCO</chem>	สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ส่วนหัว แสดงโมเลกุลไม่มีประจุ
Zwitterions	Tetradecyldimethylamino oxide, Dodecyl betain, Cocoamphoglyinate	 <chem>CCCCCCCCCCCCN(C)C=O</chem>	ประจุไฟฟ้าส่วนหัว สามารถให้ได้ทั้งประจุบวกและลบโดยจะแสดงคุณสมบัติประเพทใดขึ้นอยู่กับสภาพความเป็นกรด-ด่างของสภาวะแวดล้อม

จากคุณสมบัติสารลดแรงตึงผิวที่ได้กล่าวมา โครงการวิจัยนี้จึงมีความสนใจการใช้สารลดแรงตึงผิว เพื่อการปรับปรุงโครงสร้างทางพื้นผิวของโซลเจล ZnO ที่เติมสารเจือ Bi ด้วยเทคนิคการเคลือบผิวด้วยการหมุนเหวี่ยงซึ่งสารลดแรงตึงผิวมี 3 ชนิด คือ SDS (ชนิด anionic), CTAB (ชนิด cationic), PEG6000 (ชนิด Nonionic) เนื่องจากเป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีราคาถูกลงและสารละลายต่างชนิดกัน ทำให้ผู้วิจัยเล็งเห็นการศึกษาสารลดแรงตึงผิวชนิดต่างๆ สำหรับเตรียมสารละลายโซล-เจล ของ ZnO ให้เหมาะสมเพื่อใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดดังกล่าวมาช่วยปรับปรุงคุณภาพฟิล์มบาง ZnO และสำหรับงานวิจัยอื่นๆ ได้ศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติสารลดแรงตึงผิวอย่างกว้างขวาง เช่น (Stambolova et al., 2012),(Qin, Shao, & Zhao, 2012) เป็นต้น

### 2.3.4 กระบวนการ forming gas เพื่อลดจุดบกพร่องในโครงสร้างของฟิล์มบางผลึกนาโน ZnO:Bi

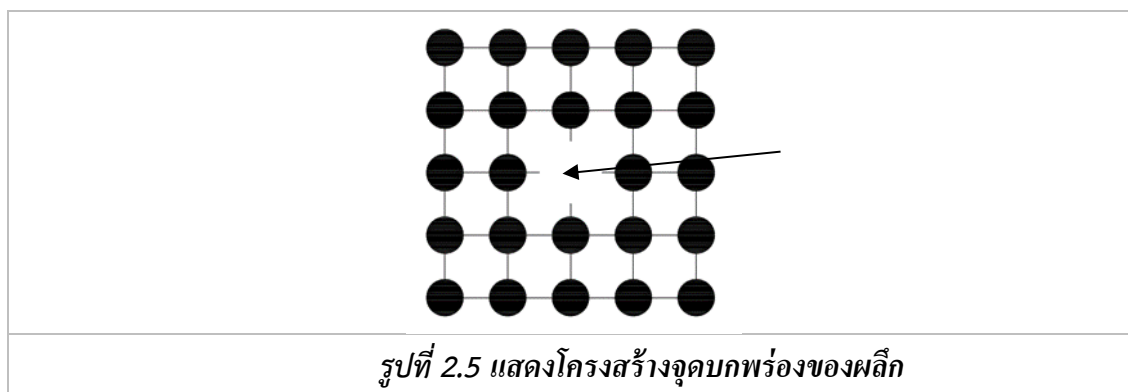
จากกระบวนการผลิตฟิล์มบาง ZnO ด้วยวิธี sol-gel และผ่านการอบที่อุณหภูมิระหว่าง 400 - 700 °C จะพบว่าโครงสร้างของฟิล์มบางมีลักษณะเป็นผลึก ซึ่งมีขนาดของเกรนผลึกในระดับหลักสิบถึงหลักร้อยนาโนเมตร ที่บริเวณขอบเขตของเกรน (grain boundary) จะเกิดจุดบกพร่อง (defect) ผลของจุดบกพร่องที่จะมีผลต่อคุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้า ดังนั้นเราจึงจำเป็นต้องลดผลของการเกิดจุดบกพร่อง ในปัจจุบันมีหลักการลดจุดบกพร่อง 2 แบบ คือ

1. Rapid thermal processing (RTP) เป็นกระบวนการควบคุมอุณหภูมิด้วยความเร็วสูงเพื่อให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ทำให้โครงสร้างผลึกเกิดการเกาะเกี่ยวพันธะอย่างรวดเร็วและสมบูรณ์มากขึ้น ก่อนที่จะเกิดจุดบกพร่องขึ้น

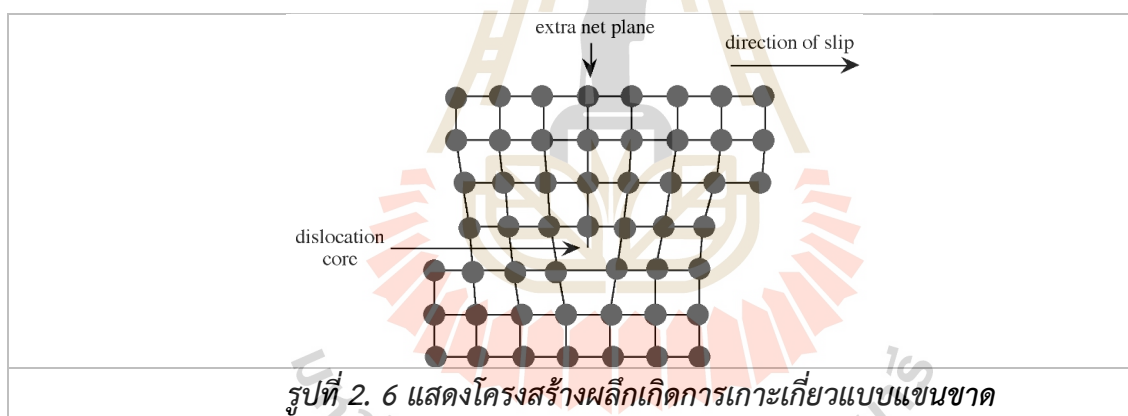
2. Forming gas กระบวนการอบภายใต้บรรยากาศของก๊าซที่ประกอบไปด้วยไฮโดรเจนปริมาณ 5% ในไนโตรเจน เพื่อให้อะตอมของไฮโดรเจนเข้าไปแทรกในโมเลกุลของสารละลาย ลดจุดบกพร่องของโครงสร้างผลึกแบบแขวนขาด (Dangling bond) ได้ พร้อมทั้งวิธีนี้จะเป็นวิธีที่ประหยัดและง่ายต่อกระบวนการผลิตกว่าวิธี RTP ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธี forming gas เพื่อลดจุดบกพร่องของผลึก

การเกิดจุดบกพร่องในโครงสร้างผลึกสารกึ่งตัวนำมีสาเหตุหลักๆ 3 ประการ คือ

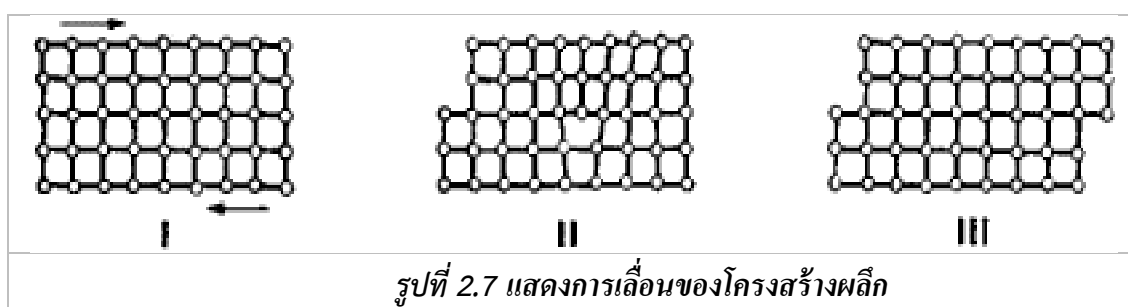
1. Point defects เกิดได้จากช่องว่าง (Vacancy) ในผลึกต่อเนื่องจากการเกาะเกี่ยว (Bond) ของอะตอมไม่สมบูรณ์ ซึ่งช่องว่างนี้แสดงพฤติกรรมเหมือนกับ acceptor คอยจับ (Trapping) อิเล็กตรอนอิสระและ point defect ยังเกิดได้จากการแทรก (Interstitial) ของอะตอมในผลึก ซึ่งแสดงพฤติกรรมเหมือนกับ donor จากสาเหตุทั้งสองทำให้ lifetime ของพาหะสั้นลง แสดงโครงสร้างจุดบกพร่อง ดังรูปที่ 2.5



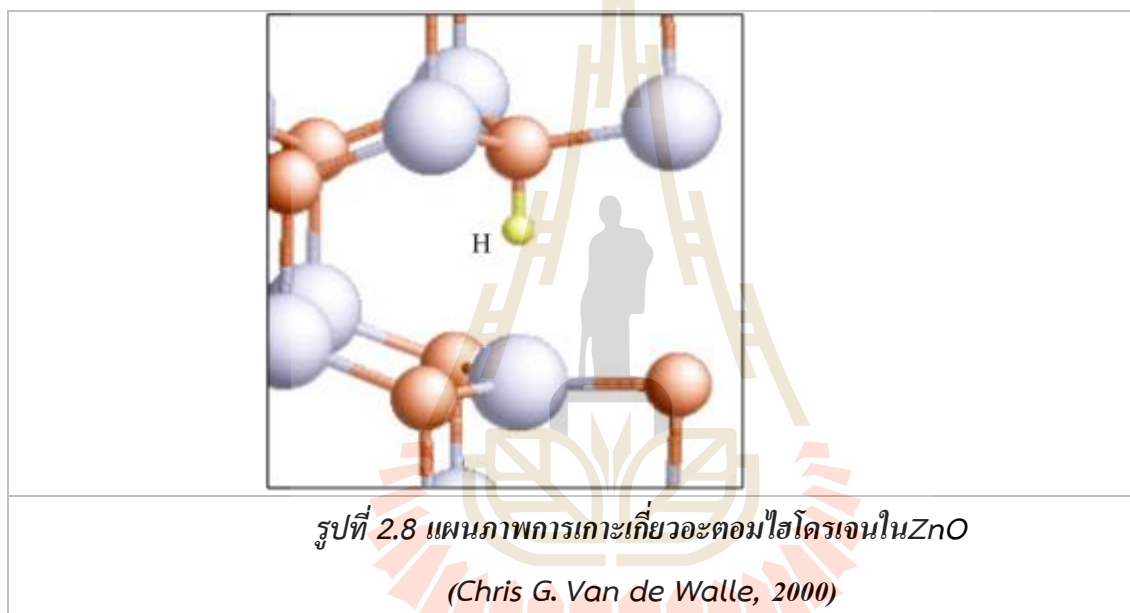
2. Dislocation เป็นความไม่สมบูรณ์ของลักษณะโครงสร้างผลึกเกิด Dangling bond คือแขนที่เกาะเกี่ยวกันขาดจากกัน จะเกิดระดับพลังงานต่างๆ มากที่บริเวณกลางๆ ภายในช่องว่างพลังงาน (Eg) ทำให้เกิดศูนย์กลางการรวมตัวระหว่างช่องว่างพลังงาน ทำให้พาหะอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปไม่ถึงแถบการนำ (Conduction band) และพาหะโฮลที่แถบวาเลนซ์ (Valence band) ทำให้การจัดเรียงอะตอมไม่เป็นระเบียบ ดังรูปที่ 2.6



3. Planar Slip เป็นการเสียรูปร่างของโครงสร้างผลึกแบบหนึ่งที่บริเวณ grain boundary เกิดการเลื่อนของขอบรอบๆ โครงสร้างผลึก ดังรูปที่ 2.7



จุดเสียของผลึกจะทำให้ผลึกไม่สมบูรณ์ และเมื่อนำไปสร้างสารกึ่งตัวนำฟิล์มบางนาโน จะทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีคุณภาพต่ำ ดังนั้นจึงได้ศึกษาการสร้างฟิล์มบางเพื่อหาทางป้องกันไม่ให้เกิดจุดเสียของผลึกนี้ขึ้นมา โดยการลดอะตอมแขนขาตรงระหว่าง ZnO กับ Bi ด้วยวิธีการฟอร์มมิ่งก๊าซไฮโดรเจน (forming gas) เพื่อให้อะตอมไฮโดรเจนไปเกาะเกี่ยวพันธะอะตอมที่แขนขา เพราะไฮโดรเจนมีปฏิกิริยาที่ความแข็งแรงในการลด defect และความไม่สมบูรณ์ (impurities) ของผลึก (Chris G. Van de Walle and etc.) ซึ่งจะส่งผลให้ฟิล์มบาง ZnO ที่เจือด้วยบิสมัทมีคุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าสูงขึ้นดังรูปที่ 2.8 แสดงการเกาะเกี่ยวพันธะของไฮโดรเจนในโมเลกุล ZnO



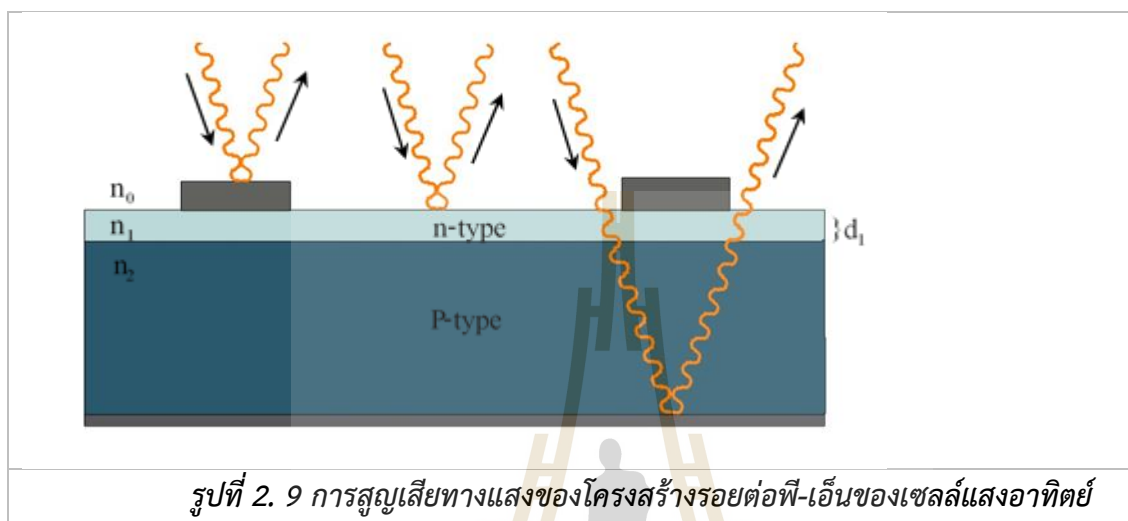
ฟิล์มบาง ZnO:Bi ผ่านการ Annealing ภายใต้ forming gas จะทำให้โมเลกุลของไฮโดรเจนจะเข้าไปอุดข้อบกพร่อง (Defects) ที่ผิวของฟิล์มบาง ZnO ที่เจือด้วยบิสมัท เกิดการรวมตัวของโครงผลึก ZnO:Bi ที่สมบูรณ์ สำหรับในวิจัยนี้จะเลือกใช้อุณหภูมิการ annealing ภายใต้ forming gas ที่ 500 °C (Khan, al. 2012) และเปรียบเทียบการ annealing ภายใต้บรรยากาศปกติ ซึ่งจะส่งผลต่อคุณสมบัติไฟฟ้า

การนำฟิล์มบางผลึกนาโน ZnO นำมาประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ จำเป็นต้องมีกลไกการสูญเสียทางแสงที่เกิดขึ้นในเซลล์แสงอาทิตย์ ดังนั้นในหัวข้อถัดไปจะกล่าวถึงวิธีการลดการสูญเสียทางแสงของ PV



### 2.3.5 การสูญเสียทางแสงของเซลล์แสงอาทิตย์และการเพิ่มประสิทธิภาพด้วยชั้นออกไซด์พาสซีเวชัน

การสูญเสียทางแสงของเซลล์แสงอาทิตย์เป็นปัจจัยที่สำคัญที่ส่งผลต่อการลดลงของประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ประกอบด้วย 3 ส่วนหลักๆ แสดงดังรูปที่ 2.9 ซึ่งประกอบไปด้วย



1. แสงเกิดการสะท้อนกลับที่ผิวโลหะด้านหน้าเกิดการกักแสงไม่ให้ทะลุผ่านเซลล์ ดังนั้นต้องลดพื้นที่การสร้างรอยต่อผิวโลหะด้านหน้า แต่จะเกิดผลกระทบให้เกิดค่าความต้านทานอนุกรมแฝงขึ้น จึงต้องมีการออกแบบรอยต่อผิวโลหะให้เหมาะสม

2. สร้างผิวหน้าให้มีโครงสร้างขรุขระ (Surface texturing) สามารถลดการสะท้อนแสงกลับของแสงได้ อีกทั้งยังสามารถเพิ่มโอกาสให้แสงที่ผ่านเข้าแผ่นเซลล์แสงอาทิตย์กลับจากด้านหลังขึ้นมาที่ผิวได้อีก ประโยชน์ของการสร้างผิวขรุขระอีกอย่าง คือ แสงสามารถหักเหเข้าสู่แผ่นเซลล์หรือเรียกว่าการกักตักแสง (Light trapping) ด้วยหลักการกฎของ Snell ดังสมการที่ 2.1

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2.1)$$

โดยที่	$n_1$	คือ ค่าดัชนีหักเหแสงของตัวกลางในส่วนที่แสงตกกระทบ
	$n_2$	คือ ค่าดัชนีหักเหแสงของตัวกลางในส่วนแสงหักเหสู่ตัวกลาง
	$\theta_1$	คือ มุมของแสงที่ตกกระทบบนผิวสัมผัสเทียบกับระนาบเส้นปกติ
	$\theta_2$	คือ มุมของแสงที่หักเหออกจากผิวสัมผัสเทียบกับระนาบเส้นปกติ

3. เคลือบผิวหน้าด้วยชั้นป้องกันการสะท้อนแสง (Antireflection coating, ARC) การสร้างชั้นป้องกันการสะท้อนแสงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ หลักการคล้ายกับเลนส์ในกล้องถ่ายรูป ซึ่ง ARC จะสร้างเป็นชั้นบางๆ ที่มีคุณสมบัติเป็นชั้นไดอิเล็กทริก (Dielectric) และชั้น ARC ต้องคำนึงถึงความหนาของฟิล์มบางที่อยู่ระหว่างอากาศกับซิลิกอนด้วย เพราะความยาวคลื่นแสงที่ตกกระทบจะถูกสะท้อนกลับที่ผิวของชั้น ARC ด้านบน ด้วยมุมเฟส (Out of phase) ที่แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับการออกแบบความหนา, ค่าดัชนีการหักเห (Refractive index,  $n$ ) ให้เหมาะสมในแต่ละวัสดุสารกึ่งตัวนำสำหรับในอุตสาหกรรมทั่วไปใช้  $\text{SiO}_2$  มีค่าดัชนีการหักเหประมาณ 1.54 และ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  มีค่าดัชนีการหักเหประมาณ 2.30 เป็นต้น สำหรับงานวิจัยนี้ได้เลือกวัสดุ  $\text{ZnO}$  ซึ่งมีค่าดัชนีหักเหประมาณ 2.02 เป็นวัสดุที่ผู้วิจัยอื่นๆกำลังให้ความสนใจศึกษาอย่างมากมาย เนื่องจากคุณสมบัติเด่นมากมายจากที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น

กระบวนการผลิตฟิล์มบาง  $\text{ZnO}$  ( $n_1 = 2$ ) สำหรับนำมาใช้เป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง ต้องคำนึงถึงความหนาของฟิล์มบางเพื่อให้การสะท้อนแสงกลับน้อยที่สุด ทำให้ผู้วิจัยได้ออกแบบความหนาของชั้น ARC ที่เหมาะสมประมาณ 60-90 nm พิจารณาที่ความยาวคลื่นแสงประมาณ 600 nm ที่ให้ประสิทธิภาพความเข้มแสงมากที่สุด แสดงการคำนวณจากสมการที่ 2.2

$$d_1 = \frac{\lambda_0}{4n_1} \quad (2.2)$$

โดยที่  $d_1$  คือ ความหนาของฟิล์มบาง  
 $\lambda_0$  คือ ความยาวคลื่น (Wavelength)  
 $n_1$  คือ ค่าดัชนีการหักเหแสงของฟิล์มบาง  $\text{ZnO}$

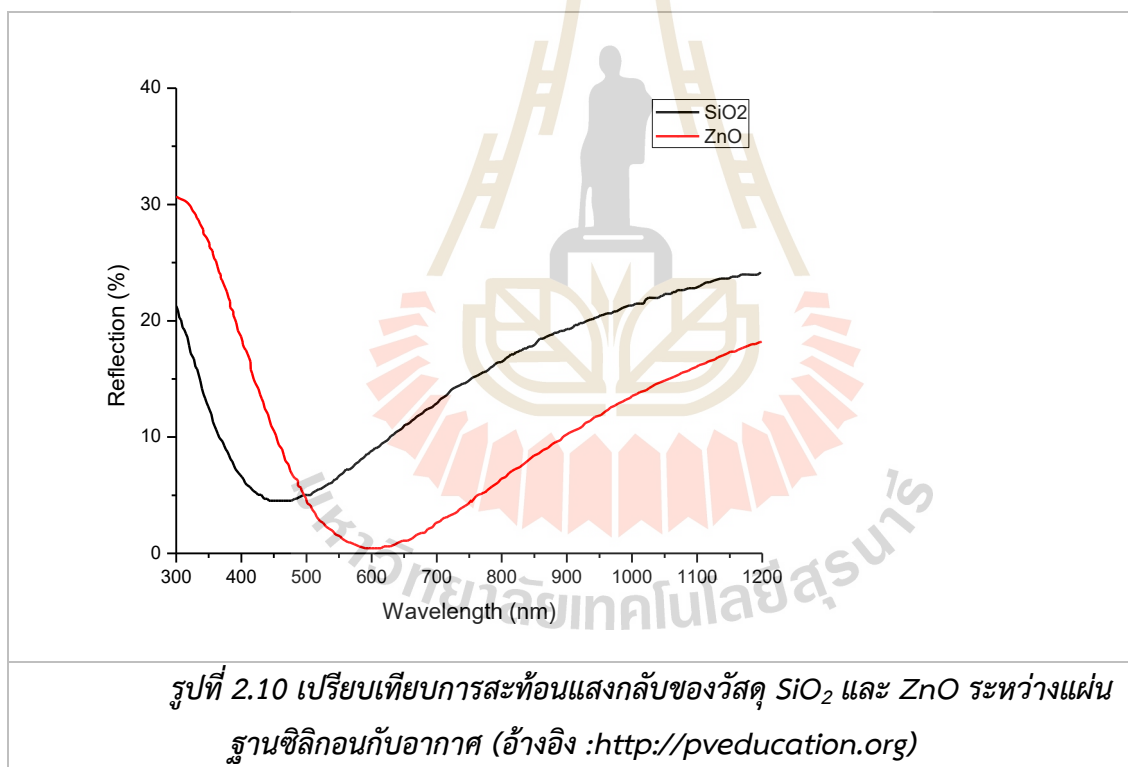
สำหรับการสะท้อนแสงกลับที่เหมาะสมนั้น ค่าดัชนีการหักเหแสงของชั้นป้องกันการสะท้อนแสง ( $n_1$ ) หาได้จากจํานวนรากกำลังสองของดัชนีการหักเหด้านบนของชั้นป้องกันการสะท้อนแสง เช่น แก้ว ( $n_0 = 1.5$ ), อากาศ ( $n_0 = 1$ ) และด้านล่างของชั้นป้องกันการสะท้อนแสงสำหรับผลิตเป็นเซลล์แสงอาทิตย์เป็นวัสดุซิลิกอน ( $n_1 = 3.9$ ) อธิบายได้จากสมการที่ 2.3

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \quad (2.3)$$

โดยที่  $n_0$  คือ ค่าดัชนีการหักเหแสงของอากาศหรือกระจก

$n_2$  คือ ค่าดัชนีการหักเหแสงของแผ่นฐานซิลิกอน

จากรูปที่ 2.10 แสดงกราฟระหว่างค่าการสะท้อนแสงกลับและความยาวคลื่นแสงของวัสดุ  $\text{SiO}_2$  มีค่า ( $n_1=1.54$ ) และวัสดุ  $\text{ZnO}$  มีค่า ( $n_1=2$ ) สำหรับการออกแบบชั้น ARC ที่อยู่ระหว่างแผ่นฐานเป็นวัสดุซิลิกอนและอากาศ ในสถานะเมื่อแสงโพตอนตกกระทบวัสดุที่มีความยาวคลื่นตั้งแต่ 300 – 1200 นาโนเมตร พบว่าค่าการสะท้อนแสงกลับของวัสดุ  $\text{ZnO}$  มีค่าลดลงเกือบเป็นศูนย์ แต่วัสดุ  $\text{SiO}_2$  ให้ค่าการสะท้อนแสงกลับประมาณ 9% ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตรซึ่งเป็นความยาวคลื่นช่วงที่ตามองเห็น ดังนั้นในงานวิจัยนี้ วัสดุสารกึ่งตัวนำ  $\text{ZnO}$  เหมาะสมสำหรับนำมาเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับ เพื่อให้แสงเกิดการดูดกลืนเข้าสู่เนื้อเซลล์ได้มากขึ้น



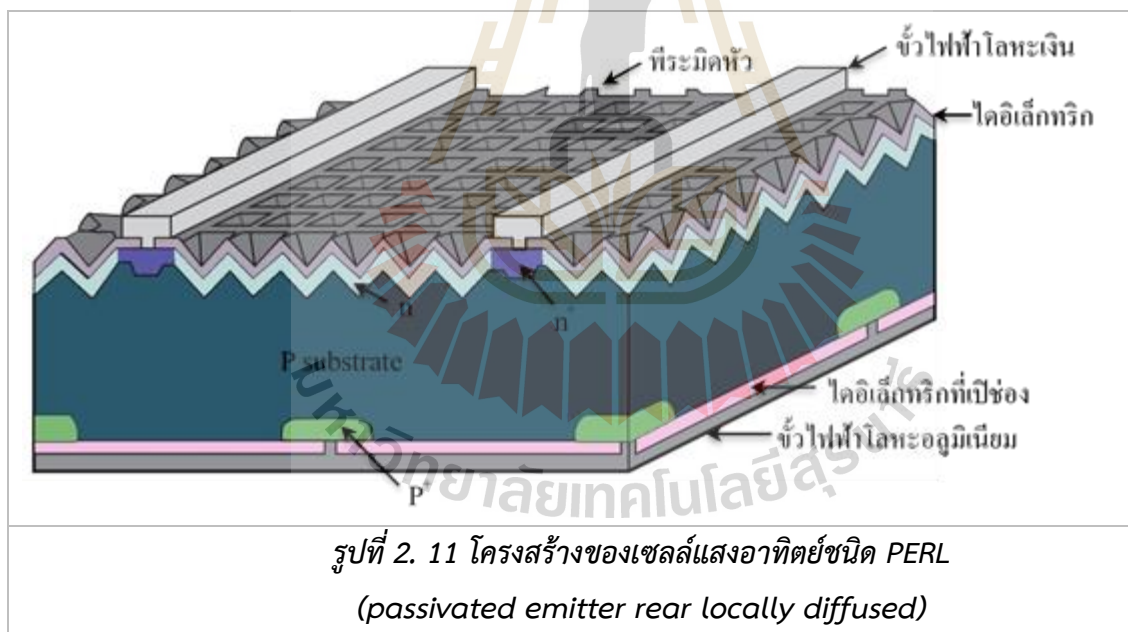
นอกจากการลดการสูญเสียทางแสงเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพของเซลล์เพิ่มขึ้น แล้วยังจำเป็นต้องสร้างสนามไฟฟ้าภายในเพิ่มขึ้นด้วยชั้นพาสซีเวชัน (Passivation) เพื่อให้เกิดประสิทธิผลของการรวบรวมพาหะที่ขั้วไฟฟ้าตีมากขึ้น จากการมีความยาวในการแพร่ของพาหะสูง ค่าช่วงชีวิตของพาหะยาวขึ้น ดังนั้นเซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูงจำเป็นต้องมีชั้นพาสซีเวชันของฟิล์มบางไดออกไซด์ทริก เพื่อสร้างสนามไฟฟ้าที่รอยต่อ

ส่งผลให้เกิดการลดการรวมตัวของพาหะที่ผิว ตลอดเวลา 30 ปีสำหรับอุตสาหกรรมทางด้านอิเล็กทรอนิกส์สามารถทำได้โดยการเคลือบชั้นฟิล์มบางออกไซด์ที่มีความบางมากๆ อาทิเช่น ซิลิคอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) ซิลิคอนไนไตรด์ ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) และ ซิลิคอนคาร์ไบด์ ( $\text{SiC}$ ) ซึ่งได้มีการพัฒนาชั้นพาสซีเวชันมาอย่างต่อเนื่องด้วยลักษณะโครงสร้างต่างๆ หลักการเกิดสนามไฟฟ้าที่รอยต่อในทางปฏิบัติสามารถผลิตโครงสร้าง ดังต่อไปนี้

1. ชั้นพาสซีเวชันด้านหลัง (Back surface field) มีความสำคัญเพื่อลดการผลของการรวมตัวใหม่ (Recombination) ของพาหะบริเวณด้านหลังของเซลล์ ซึ่งจะส่งผลให้กระแสลัดวงจร ( $I_{sc}$ ) แรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร ( $V_{oc}$ ) สูงขึ้น

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

3. ชั้นไดอิเล็กทริก (Dielectric layer) บางๆ ระหว่างสารกึ่งตัวนำกับขั้วโลหะไฟฟ้า เพื่อเพิ่มประจุไฟฟ้า (Electrical charges) ส่งผลให้การเดินทางของอิเล็กตรอน-โฮลให้เร็วขึ้นและการรวมตัวของพาหะบริเวณผิวลดลงในที่สุด แสดงดังรูปที่ 2.11



ค่าช่วงเวลาชีวิตของพาหะ (Life time) เป็นพารามิเตอร์ที่มีความสัมพันธ์กับค่าระยะทางการแพร่ของพาหะข้างน้อยของอิเล็กตรอน ( $L_e$ ) และระยะทางการแพร่ของพาหะข้างน้อยของโฮล ( $L_h$ ) ใช้เป็นตัวกำหนดค่ากระแสไฟฟ้าลัดวงจรของเซลล์แสงอาทิตย์แสดงดังสมการที่ 2.4

$$L_e = \sqrt{D_e \tau_e} \quad \text{และ} \quad L_h = \sqrt{D_h \tau_h} \quad (2.4)$$

โดยที่  $L_e$  และ  $L_h$  คือ ระยะทางการแพร่ของอิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ

$\tau_e$  และ  $\tau_h$  คือ อายุของพาหะ (life time) ของ excited อิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ

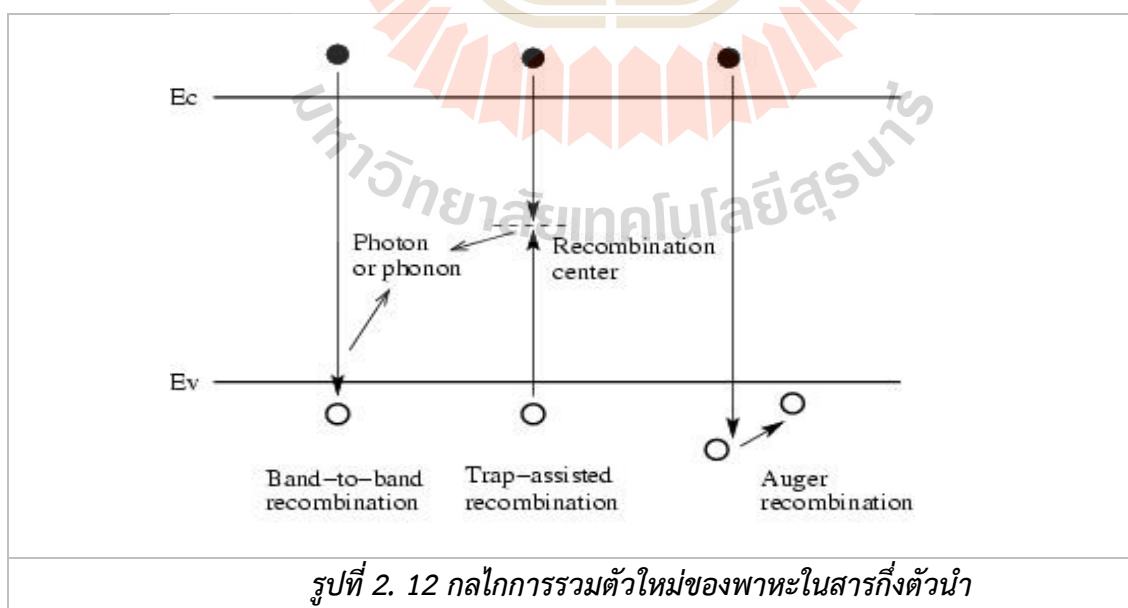
$D_e$  และ  $D_h$  คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของอิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ

จากความสัมพันธ์ดังกล่าวจะเห็นว่าระยะทางการแพร่ของพาหะข้างน้อยจะแปรผันโดยตรงกับค่าเวลาอายุของพาหะข้างน้อย และยังเป็นพารามิเตอร์ที่กำหนดค่าอัตราการรวมตัวใหม่ของพาหะซึ่งเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญต่อค่ากระแสที่ผลิตได้จากเซลล์แสงอาทิตย์ การรวมตัวใหม่ของพาหะที่เกิดขึ้นในวัสดุของสารกึ่งตัวนำ แบ่งได้เป็น 3 ชนิดใหญ่ๆ ดังนี้

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

2. การรวมตัวแบบ Auger (Auger Recombination) เป็นกลไกการรวมตัวของพาหะที่เกิดได้สูงในเซลล์แสงอาทิตย์นี้ เกิดในวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีการเติมสารเจือปริมาณความเข้มข้นสูง

3. การรวมตัวชนิดเปล่งแสง (Radiative Recombination) หรือเรียกอีกอย่างว่า Band-to-band กลไกนี้เกิดขึ้นในวัสดุสารกึ่งตัวนำ จากการปล่อยพลังงานความยาวคลื่นจากขอบต่ำสุดของแถบความนำ ( $E_c$ ) ไปยังขอบบนสุดของแถบพลังงานวาเลนซ์ ( $E_v$ ) พลังงานที่เปล่งออกมาจะเท่ากับค่าพลังงานช่องว่างของวัสดุสารกึ่งตัวนำนั้นๆ การรวมตัวใหม่สามารถแสดงพาหะทั้ง 3 กลไกดังรูปที่ 2.12



และค่าการรวมตัวของพาหะทั้งก้อนผลึกซิลิกอน (Bulk Recombination) แสดงได้ดังฟังก์ชันของค่าช่วงชีวิตพาหะจากกลไกการรวมตัวทั้ง 3 แบบได้ดังสมการที่ 2.5

$$\tau_{bulk} = \frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_R} \quad (2.5)$$

โดยที่  $\tau_{bulk}$  คือ การรวมตัวของพาหะทั้งก้อนผลึกซิลิกอน (Bulk Recombination)

$\tau_T$  คือ การรวมตัวของพาหะที่ศูนย์กลางกับดัก (Recombination at Trap centers)

$\tau_A$  คือ การรวมตัวแบบ Auger (Auger Recombination)

$\tau_R$  คือ รวมตัวชนิดเปล่งแสง (Radiative Recombination)

และแสดงประสิทธิภาพของค่าช่วงชีวิตพาหะ (Effective Lifetime; ) จากการผลรวมของอัตราการรวมตัวทั้ง 3 กลไกดังสมการที่ 2.6

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_R} \quad (2.6)$$

กรณีการเกิดพันธะแขวนขาด (Dangling bonds) จะมีค่าช่วงอายุของพาหะข้างน้อยทั้งก้อนผลึก (Bulk) ที่สูงกว่าที่ผิวสัมผัส (Surface) ที่มีค่า  $\tau_{surface} < \tau_{bulk}$  ทำให้ค่าช่วงชีวิตพาหะ  $\tau_{eff} \approx \tau_{bulk}$  [Firoz Khan et al. 2012] ซึ่งเป็นส่วนกลับของประสิทธิภาพผลความเร็วการรวมตัวใหม่ที่ผิว แสดงดังสมการที่ 2.7

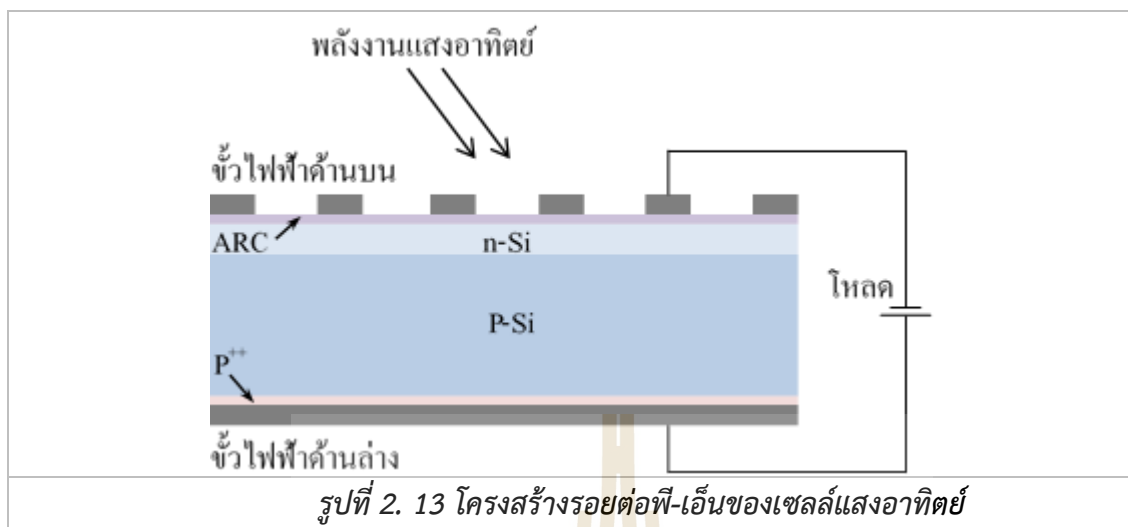
$$S_{eff} = \frac{W}{2\tau_{eff}} \quad (2.7)$$

โดยที่  $\tau_{eff}$  คือ ประสิทธิภาพค่าช่วงชีวิตของพาหะ (effective minority carrier lifetime)

$S_{eff}$  คือ ประสิทธิภาพผลความเร็วการรวมตัวใหม่ที่ผิว

W คือ ความหนาแผ่นฐานเวเฟอร์

### 2.3.6 กลไกการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอนรอยต่อ p-n

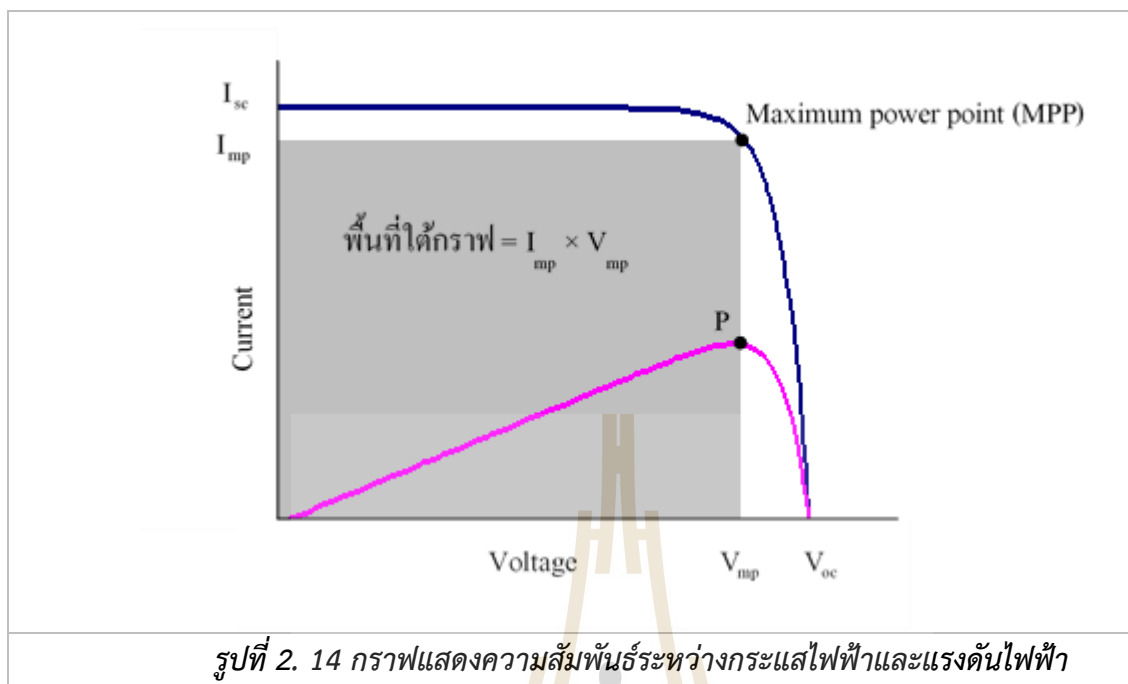


โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ในอุตสาหกรรมทั่วไป ประกอบไปด้วยส่วนหลักๆ ดังนี้

1. รอยต่อสารกึ่งตัวนำซิลิกอนชนิดพีและเอ็น เพื่อให้เกิดสนามไฟฟ้าภายในที่รอยต่อ ในทางทฤษฎีมีค่าไม่เกิน 0.7 V และมีค่ากระแสไฟฟ้าจากพาหะอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นเอ็น(n-Si) และพาหะโฮลในชั้นพี(p-Si) และจะมีการไหลครบวงจรเมื่อมีการต่อโหลดภายใต้สภาวะที่มีแสงตกกระทบแสดงได้ดังรูปที่ 2.13 สมการของกระแสไฟฟ้าภายใต้สภาวะส่องสว่างแสดงได้ดังสมการ 2.8

$$I = I_L - I_0 \left( e^{q(V + IR_s)/nkT} - 1 \right) - \frac{(V + IR_s)}{R_{sh}} \quad (2.8)$$

I-V curve โดยแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันดังรูปที่ 2.14 พื้นที่ใต้กราฟแสดงถึงกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้กับโหลด



รูปที่ 2. 14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า

2. ชั้น BSF P++ ที่เกิดขึ้นจากการอบด้วยความร้อนที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดการแพร่ของอะตอมอลูมิเนียมเข้าสู่เนื้อผลึก p-Si และก่อตัวเป็นชั้น P++ ในที่สุด ความแตกต่างของอะตอมสารเจือในชั้น P/P+ เป็นผลให้เกิดสนามไฟฟ้าที่รอยสัมผัสและเป็นผลให้เกิดการความยาวในการแพร่ของพาหะสูงชัน ช่วงอายุของพาหะมากขึ้นทำให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์สูงขึ้นในที่สุด

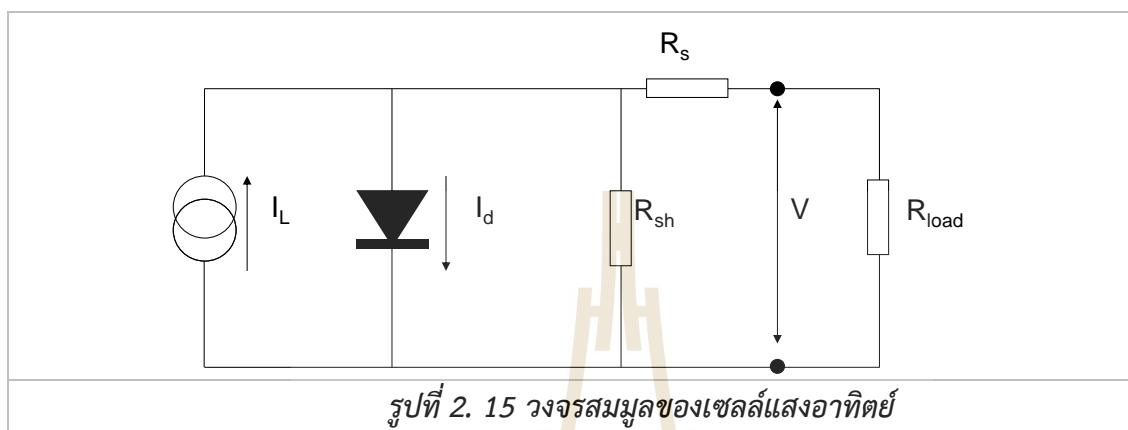
3. ชั้น ARC ด้วยฟิล์มบางที่มีค่าดัชนีหักเหทางแสงเหมาะสม ในปัจจุบันในอุตสาหกรรมใช้ฟิล์มบางซิลิกอนไนไตรต์ที่ผลิตจากกระบวนการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยพลาสมา (PECVD)

4. ขั้วไฟฟ้าแบบกริดด้านบน ที่ทำจากโลหะเงิน เพื่อรวบรวมกระแสไฟตอนจากพาหะอิเล็กตรอนในชั้นเอ็นไปยังขั้วไฟฟ้าด้านบน ส่วนด้านหลังของเซลล์มีขั้วไฟฟ้าชนิดอลูมิเนียมเคลือบอยู่บนแผ่นฐานซิลิกอน (p-Si) เพื่อรวบรวมกระแสไฟตอนจากพาหะโฮลไปยังชั้นพีด้านหลังแผ่นซิลิกอน แสดงดังรูป 2.14 ของโครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น

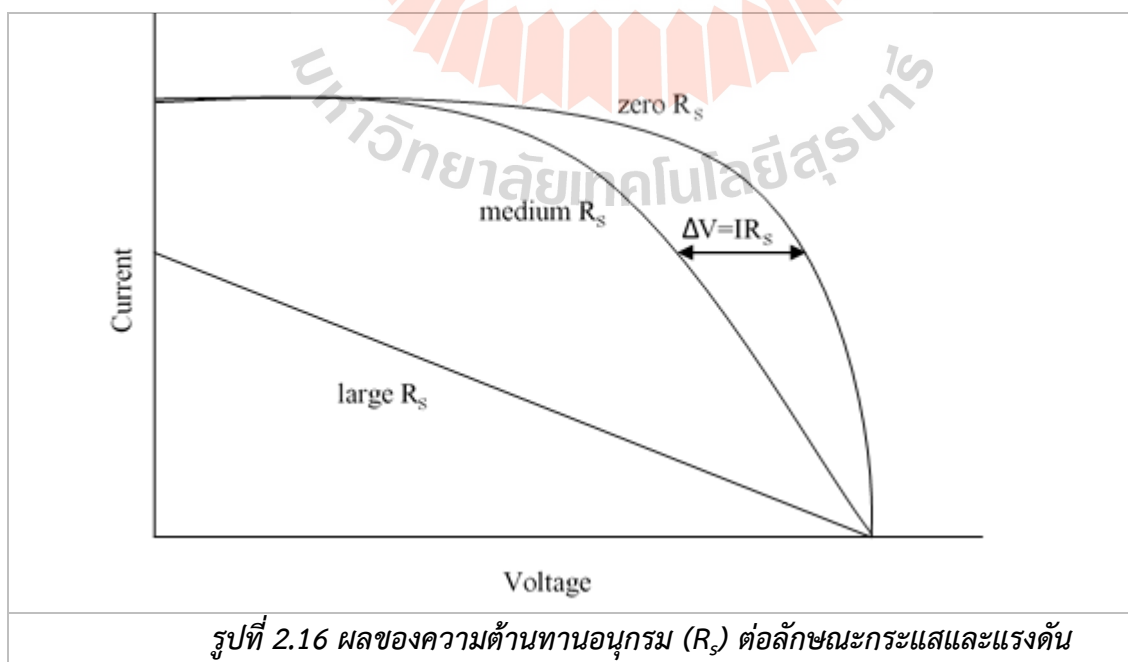
จากโครงสร้างดังกล่าว พบว่าภายในเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าความต้านทานภายในต่างๆ ประกอบไปด้วย ค่าความต้านทานไฟฟ้าแบบอนุกรม ( $R_s$ ) เกิดจากความต้านทานไฟฟ้าของเนื้อผลึกสารกึ่งตัวนำและความต้านทานไฟฟ้าที่รอยสัมผัสระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ส่วนความต้านทานไฟฟ้าแบบขนาน ( $R_{sh}$ ) เกิดจากรอยสัมผัสของรอยต่อพีและเอ็นภายในเซลล์ เรียกค่าความต้านทานไฟฟ้าทั้งสองเป็น ค่าความต้านทานไฟฟ้าแฝง (Parasitic Resistance) ภายในเซลล์แสงอาทิตย์ ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์มีวงจรสมมูลไฟฟ้าที่ประกอบไปด้วยแหล่งกำเนิดกระแสจากการเกิดกระแสไฟตอน ( $I_{ph}$ ) เมื่อแสงอาทิตย์ตกกระทบ วงจรไดโอดเนื่องจากรอยต่อพี

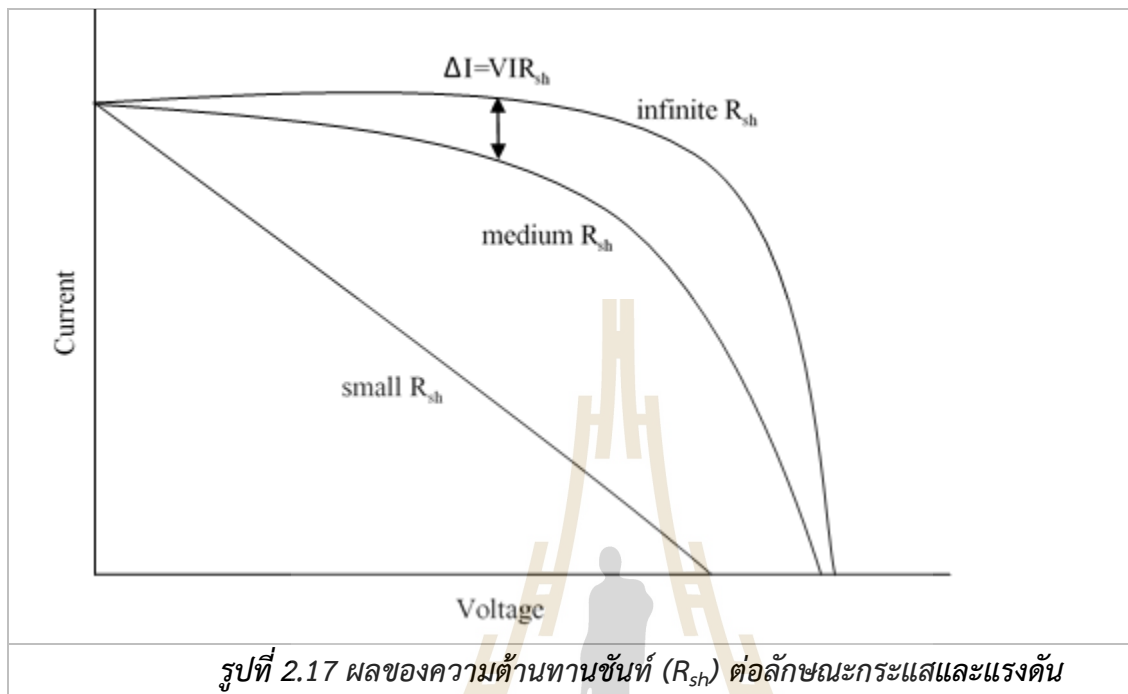


เอ็นของเซลล์แสงอาทิตย์มีทิศทางกระแสไฟฟ้าไดโอด ( $I_d$ ) ตรงข้ามกับกระแสโฟตอน  $R_s$  และ  $R_{sh}$  แสดงวงจรสมมูลดังรูปที่ 2.15



ผลของ  $R_{sh}$  และ  $R_s$  จากวงจรสมมูลมีผลกระทบต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ถ้า  $R_s$  มีค่าสูงเกินไปและ  $R_{sh}$  มีค่าน้อยเกินไป อันเนื่องมาจากการผลิตข้อผิดพลาดที่ไม่เหมาะสมหรือค่าความต้านทานของชั้นพีและเอ็นไม่เหมาะสม จะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ลดลงอย่างมาก แสดงผลของค่า  $R_s$  และ  $R_{sh}$  ดังกราฟ I-V ที่ 2.16-2.17 ตามลำดับ





ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ แสดงดังสมการ 2.9 ดังนี้

$$\eta = \frac{P_{mp}}{P_{in}} = \frac{I_{mp} V_{mp}}{P_{in}} \quad (2.9)$$

โดยที่

- $\eta$  คือ ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์
- $P_{in}$  คือ กำลังไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ด้านเข้า
- $P_{mp}$  คือ กำลังไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ด้านออกสูงสุด
- $I_{mp}$  คือ กระแสไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์สูงสุด
- $V_{mp}$  คือ แรงดันไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์สูงสุด

## 2.4 สรุป

ในบทนี้จะกล่าวถึงปรีทัศน์วรรณกรรมในงานวิจัยต่างๆที่เกี่ยวข้อง เช่น การเตรียมฟิล์มบาง ZnO ที่มีการเติมสารเจือชนิดต่างๆ การปรับปรุงคุณภาพผิวฟิล์มโดยใช้สารลดแรงตึงผิว การผลิตฟิล์มบางสำหรับเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับและการสร้างชั้นออกไซด์พาสซีเวชันสำหรับผลิตเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ อีกทั้งทฤษฎีที่เกี่ยวกับคุณสมบัติของ ZnO ในการเตรียมสารละลายโซล-เจล ที่เติม สารลดแรงตึงผิวเพื่อปรับปรุงคุณภาพผิวฟิล์มและการลดจุดบกพร่องทางโครงสร้างผลึกด้วยวิธี forming gas และความสูญเสียทางแสงจากพลังงานโฟตอนที่ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์พร้อมทั้งแนวทางการป้องกันเพื่อลดความสูญเสียทางแสงดังกล่าว ที่จะส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ประกอบด้วยคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางเคมี ทางแสง และทางไฟฟ้าได้



## บทที่ 3

### การผลิตและปรับปรุงคุณภาพฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือ บิสมีท

#### 3.1 บทนำ

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

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ที่มีโครงสร้างของผลึกนาโนเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นชั้นรับแสงในย่านแสงความยาวคลื่นสั้น และเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอน สำหรับกระบวนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์นั้นได้มีหลากหลายประเภท เช่น การใช้เทคนิคทางกายภาพ (Physical techniques method) เช่น วิธี Sputtering วิธี Pulsed laser deposition และวิธี Molecular beam epitaxy หรือการใช้เทคนิคทางเคมี (Chemical techniques method) เช่น วิธี Chemical vapor deposition และวิธีโซล-เจล (Sol-gel method) ซึ่งการวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธีการเตรียมฟิล์มบางด้วยเทคนิคโซล-เจล ที่มีการเคลือบผิวบนแผ่นฐานซิลิคอนด้วยแรงเหวี่ยง (Spin coating) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ง่ายและราคาถูก อีกทั้งไม่พึ่งพากระบวนการสุญญากาศซึ่งช่วยลดต้นทุนเซลล์แสงอาทิตย์ได้ รายละเอียดในการผลิตฟิล์มได้กล่าวในหัวข้อต่อไป

### 3.2 การสังเคราะห์ฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทด้วยวิธีโซล-เจล

ในการศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทโดยใช้วิธีโซล-เจล ได้ทำการปรับปรุงคุณภาพของผิวฟิล์มบางให้จับตัวเป็นเนื้อเดียวกันด้วยการเติมสารลดแรงตึงผิวลงไป สารละลายโซล-เจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ซึ่งเป็นวิธีการเตรียมที่ใช้อุณหภูมิต่ำและขั้นตอนไม่ยุ่งยาก เทคนิคที่ใช้พลังงานต่ำ สำหรับฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทจากการเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล เป็นทางเลือกหนึ่งในอุตสาหกรรมการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ เนื่องจากใช้ต้นทุนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ที่ต่ำกว่าเทคนิค PECVD ซึ่งต่อไปจะกล่าวถึงกระบวนการเตรียมสารละลายโซล-เจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท มีขั้นตอนดังนี้

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

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

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

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

5. ตั้งสารละลายซิงค์ออกไซด์ ที่ไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นนำสารละลาย MEA ใน EG ปรับให้ได้ปริมาตรเป็น 25 มิลลิลิตร

6. ทิ้งให้สารละลายจากข้อ 5 ไว้ที่อุณหภูมิห้อง เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อให้เจลเกิดความสมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ดังรูปที่ 3.1

ตารางที่ 3. 1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจลของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

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

ตารางที่ 3. 2 การเตรียมสารละลายโซล-เจลของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท  
(เตรียมเจลปริมาณ 25 มิลลิลิตร)

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

ตารางที่ 3.3 ปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก CTAB จากการเตรียม

สารละลายโซล-เจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท (เตรียมเจลปริมาตร 25 มิลลิลิตร)

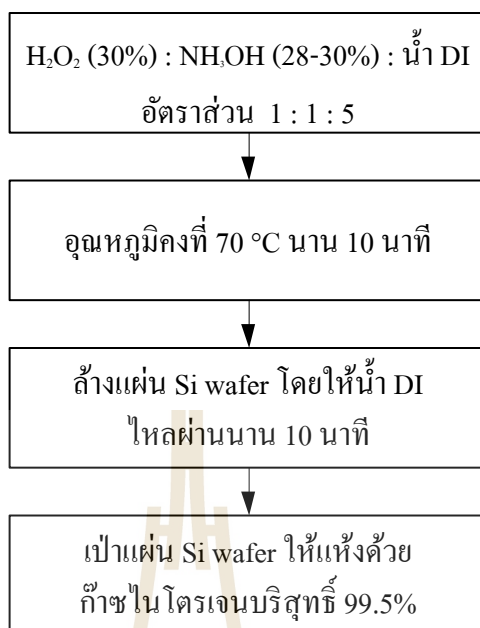
ความเข้มข้น CTAB (น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์)	ปริมาณที่หยดสาร CTAB (มิลลิลิตร)	อัตราส่วนโมลาร์ ZnAc : MEA : CTAB
0	0	1 : 1 : 0
0.05	0.34	1 : 1 : 0.002
0.1	0.68	1 : 1 : 0.004
0.2	1.37	1 : 1 : 0.008
0.3	2.06	1 : 1 : 0.012
0.6	2.74	1 : 1 : 0.016

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

ความเข้มข้นบิสมีท (อะตอม เปอร์เซ็นต์)	ปริมาณสารละลายบิสมีท (มิลลิลิตร)
0	0
0.1	0.14
0.2	0.28
0.3	0.42
0.6	0.85







รูปที่ 3.2 แผนภาพการทำความสะอาดขั้นตอน RCA1



รูปที่ 3.3 แผนภาพการทำความสะอาดขั้นตอน RCA2

สำหรับสารเคมีที่ใช้ในการศึกษานี้ ได้แสดงรายละเอียดในภาคผนวก ก ตารางที่ 1 ชนิดของแผ่นฐานที่ใช้ในการศึกษานี้ประกอบไปด้วยแผ่นฐานซิลิคอนและแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์ เพื่อให้เกิดความเหมาะสมในการวัดคุณสมบัติต่าง ๆ สำหรับแผ่นฐานซิลิคอนที่ใช้มี ขนาด 18×18 ตารางมิลลิเมตร ความหนา 380 ไมครอน หนา 100 และค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า 5-10  $\square$ .cm และแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์บริสุทธิ์ ขนาด 25×25 ตารางมิลลิเมตร ความหนา 1 มิลลิเมตร แผ่นฐานทั้งสองผ่านการตัดด้วยปากกาหัวเพชรและปากกาตัดกระจกตามลำดับ

หลังจากที่ได้ฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท จากสารละลายตั้งต้นที่เตรียมจากข้างต้นแล้ว ขั้นตอนที่สำคัญที่จะเปลี่ยนโครงสร้างของฟิล์มบางให้เป็นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท นั้นคือการอบความร้อน ด้วยความร้อน 2 ขั้นตอน คือการอบความร้อน ที่ความร้อนต่ำ (Drying) ประมาณ 250 องศาเซลเซียส เพื่อให้ตัวทำละลายและสารลดแรงตึงผิว CTAB ระเหยไปทำให้ฟิล์มแห้งสนิท หลังจากนั้นอบที่ความร้อนสูงขึ้น ประมาณ 600 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศไฮโดรเจนเป็นวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ (Forming gas) เพื่อให้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ เกิดโครงสร้างผลึกนาโนและให้อะตอมบิสมัทเกาะเกี่ยวกับพันธะในโมเลกุลซิงค์ออกไซด์ แบบ In-phase corporation (Phanuwat, 2012) สำหรับโครงสร้างผลึกที่เกิดจากการอบความร้อน ด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศปกติอาจเกิดจุดบกพร่องของการเกาะเกี่ยวพันธะโครงสร้างผลึกขึ้นจากการเผาอุณหภูมิที่สูง หรือเรียกว่าพันธะแขวนขาด (Dangling bond) ผู้วิจัยจึงได้ปรับปรุงจุดบกพร่องของผลึกด้วยการอบความร้อนความรู้อุณหภูมิภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ และไนโตรเจน 95 เปอร์เซ็นต์ หรือเรียกว่าวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ สามารถช่วยให้อะตอมไฮโดรเจนเข้าไปเกาะเกี่ยวกับพันธะแขวนขาดที่เกิดจากโครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ได้ แสดงขั้นตอนดังนี้

นำสารละลายโซล-เจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่บ่มไว้ 24 ชั่วโมง โดยทำการหยดสารละลายลงบนแผ่นฐาน ฟิวส์ควอตซ์ขนาด 25×25 ตารางมิลลิเมตร และ แผ่นฐานซิลิคอนขนาด 18×18 ตารางมิลลิเมตร ที่ได้ผ่านการทำความสะอาดเตรียมไว้ สำหรับการเคลือบผิวฟิล์มบางด้วยแรงหมุนเหวี่ยง (Spin coating) ใช้ความเร็วรอบ 2 ขั้นตอน ดังนี้ ความเร็วขั้นตอนแรกใช้ความเร็วรอบการหมุนที่ 500 รอบต่อนาที นาน 15 วินาที และขั้นตอนสองใช้ความเร็วรอบการหมุนที่ 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 40 วินาที แสดงดังรูป 3.4

ทั้งฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท บนแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์และแผ่นฐานซิลิคอนที่เคลือบจำนวน 1 ชั้น ไว้ภายในตู้ไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ เพื่อให้ฟิล์มบางแห้งสนิท และปราศจากออกไซด์เกาะบนผิวฟิล์ม

นำฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท บนแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์และแผ่นฐานซิลิคอนจำนวน 1 ชั้นไปอบ (Drying) ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ให้ความร้อนขึ้นไปด้วยอัตรา 1

องศาเซลเซียส/นาที่ เพื่อให้ฟิล์มบางเกิดการระเหยของตัวทำละลาย (Solvent) และสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก CTAB ออกไปให้หมด

4. นำชิ้นงานที่อบแล้ว มาผ่านการอบด้วยความร้อนในช่วงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิตั้งแต่ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ รวมทั้งหมด 3 เงื่อนไข ด้วยอัตราการให้ความร้อน 1 องศาเซลเซียส ต่อนาที ภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ

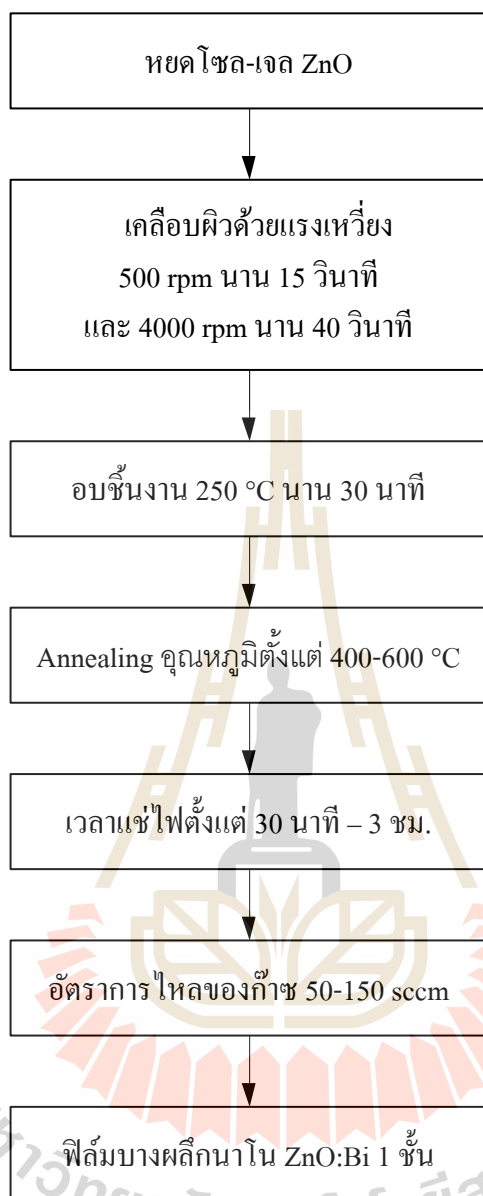
5. เปลี่ยนแปลงช่วงเวลาแช่ไฟตั้งแต่ 30 นาที 1 2 และ 3 ชั่วโมง ตามลำดับ รวมทั้งหมด 4 เงื่อนไข ภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ

6. เปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนตั้งแต่ 50 100 และ 150 Standard cubic centimeters per minute (sccm) ปรับตั้งค่าสเกลเครื่องมือวัดการไหล (Flow meter) ไว้ที่ 9 18 และ 27 มิลลิเมตร สำหรับค่าอัตราการไหลของก๊าซที่ใช้จริง คือ 50 100 และ 150 มิลลิตร/นาที่ ตามลำดับ โดยการคำนวณหน่วย มิลลิตร/นาที่ เท่ากับหน่วย sccm

7. ได้ฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่จำนวน 1 ชั้น บนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์และแผ่นฐานซิลิคอน แสดงขั้นตอนดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3. 4 เครื่องมือสำหรับเคลือบผิวฟิล์มบางบนแผ่นฐานด้วยแรงหมุนเหวี่ยง



รูปที่ 3. 5 แผนภาพการเคลือบฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท จำนวน 1 ชั้น บนแผ่นฐานซิลิคอนและพีวส์ควอตซ์

จากที่กล่าวข้างต้นเกี่ยวกับกระบวนการสังเคราะห์โซล-เจล ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท กับการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ผ่านการเคลือบผิวฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท บนแผ่นฐานซิลิคอนและพีวส์ควอตซ์ด้วยเทคนิคแรงหมุนเหวี่ยงที่ผ่านมานั้น ต้องมีการวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท เช่น การวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมี ทางโครงสร้าง ทางแสงและทางไฟฟ้า

พร้อมทั้งเครื่องมือต่าง ๆ ที่ใช้วัดฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ดังจะกล่าวเครื่องมือการวิเคราะห์ ในหัวข้อต่อไป

### 3.4 วิธีการวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

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

#### 3.4.1 เทคนิคการวิเคราะห์ความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

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

หลักการของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นไปตามกฎของแบรกก์ ดังสมการที่ 3.1

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

โดยที่  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นแสง  
 $n$  คือ ลำดับของการสะท้อน  
 $d_{hkl}$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl)

$\theta$  คือ มุมตกกระทบและมุมสะท้อนในแนวระนาบ

การคำนวณขนาดผลึกของฟิล์มบางหาได้จากสมการของเซอร์เรอร์ (Scherrer's equation) แสดงดังสมการที่ 3.2

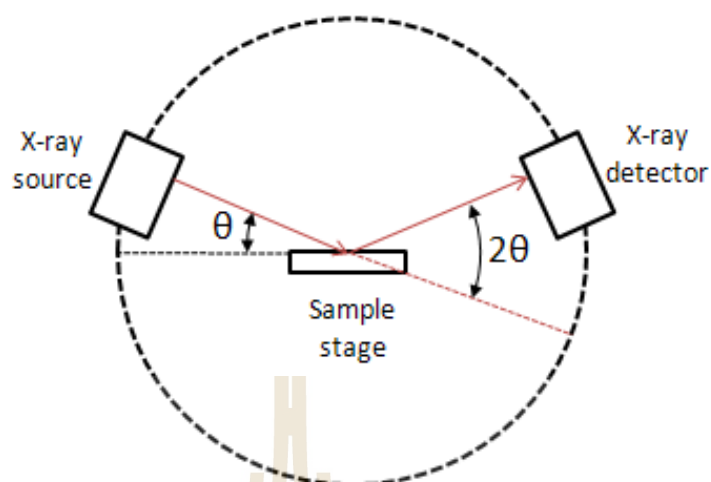
$$d = \frac{k\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (3.2)$$

- โดยที่
- $d$  คือ ขนาดของผลึกที่ระนาบที่สนใจ
  - $k$  คือ ค่าคงที่ เท่ากับ 0.9
  - $\theta_B$  คือ มุมของ Bragg (เรเดียน)
  - $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ เท่ากับ 1.54059 Å
  - $B$  คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของความสูงของยอดสัญญาณความเข้มแสง (FWHM)

การคำนวณความเข้มของสัญญาณเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์สัมพัทธ์ (Relative intensity) ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ดังสมการ 3.3

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

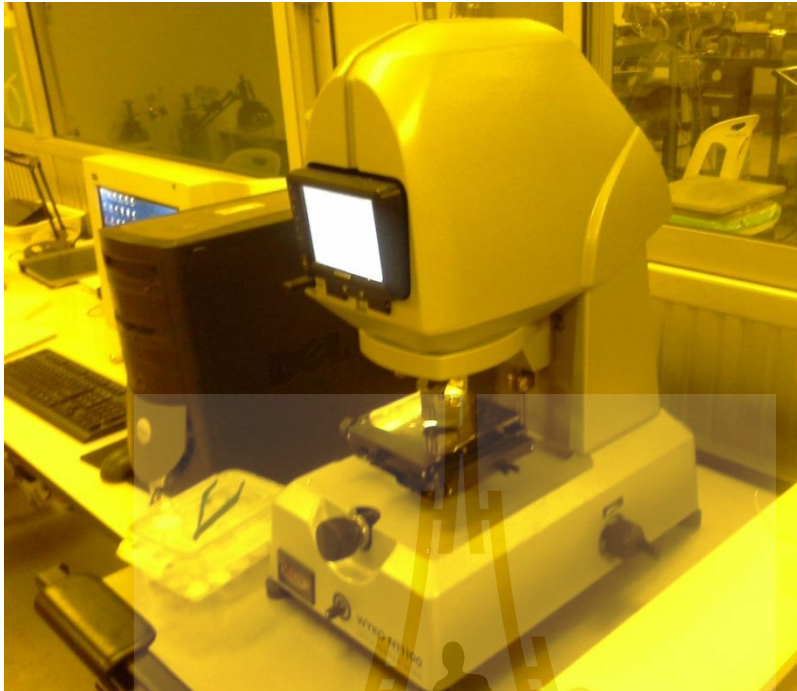
- โดยที่
- $I_{(hkl)}$  คือ ความเข้มของสัญญาณระนาบ (hkl) ที่ต้องการ
  - $I_{n(hkl)}$  คือ ความเข้มของสัญญาณระนาบ (hkl) ที่ n
  - $n$  คือ จำนวนของยอดสัญญาณความเข้มแสงที่มีนัยสำคัญ



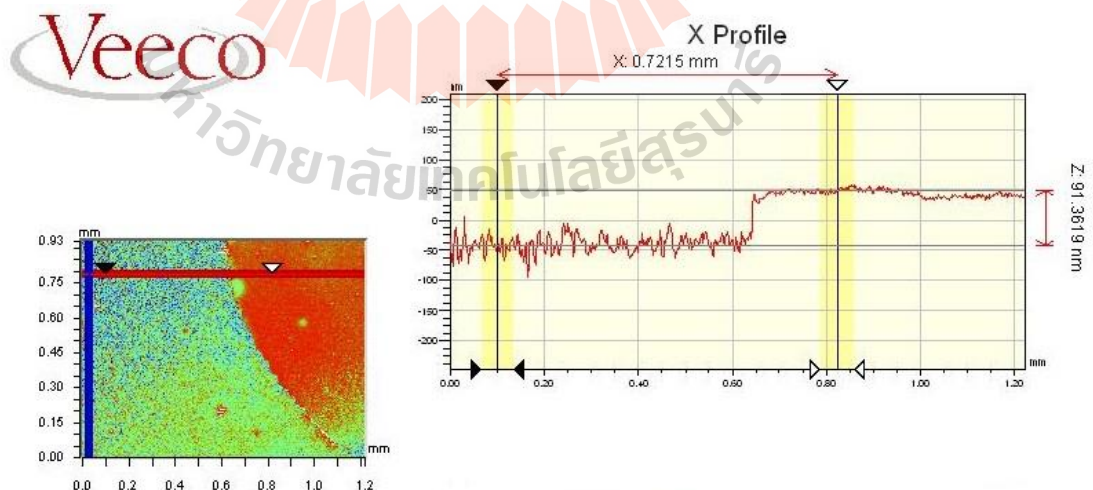
รูปที่ 3.6 หลักการทำงานของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

### 3.4.2 เทคนิคการวัดความหนาด้วยเครื่อง Optical profiler

เครื่องมือวัด Optical profiler บริษัท Veeco รุ่น WYKO NT1100 ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ใช้ศึกษาความหนาของฟิล์มบาง แสดงดังรูปที่ 3.7 โดยหลักการทำงานใช้คุณสมบัติความแตกต่างของคลื่นสเปกตรัม โดยการเปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับในระดับความสูงที่ต่างกันของผิวฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท กับผิวของวัสดุอ้างอิง ดังรูปที่ 3.8 พบว่าความแตกต่างของระดับความสูงของฟิล์มในแนวแกน Z แสดงความหนาประมาณ 91 นาโนเมตร แต่ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดดังกล่าวต้องทำการสกัดฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ออกบางส่วนด้วยกรดไนตริก (Nitric acid) ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์ ลงบนแผ่นฐานซิลิคอนที่มีฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่เจือด้วยบิสมีทในตำแหน่งที่ต้องการวัด หลังจากนั้นล้างแผ่นด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (Deionized water) สุดท้ายยเป่าแผ่นซิลิคอนให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 3.7 การวัดความหนาฟิล์มด้วยเครื่องมือ Optical profiler บริษัท Veeco รุ่น WYKO NT1100



รูปที่ 3.8 หน้าจอแสดงหลักการวัดความหนาด้วยโปรแกรม



### 3.4.3 เทคนิคการวิเคราะห์พื้นฐานของผิวฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด

การศึกษาพื้นฐานของพื้นผิวของฟิล์มบางในลักษณะ 3 มิติ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Field emission scanning electron microscopy, FESEM) บริษัท JEOL รุ่น JSM-7800F ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (F10) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีตั้งรูปที่ 3.9 หลักการทำงานคือมีแหล่งจ่ายความต่างศักย์สูง ใช้ลำแสงอิเล็กตรอนส่องกราดไปบนผิวของชิ้นงาน เพื่อให้อิเล็กตรอนหลุดออกและวิ่งไปกระทบพื้นผิววัสดุ ทำให้มีสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับของพลังงานเกิดขึ้น โดยมีตัวรับพลังงานและเปลี่ยนให้เป็นสัญญาณทางไฟฟ้า แล้วส่งสัญญาณยังจอภาพหลอดรังสีคาโทด (Cathode ray tube) เพื่อให้เกิดภาพเป็นลักษณะ 3 มิติ ในงานวิจัยนี้ใช้ความต่างศักย์ 5kV อัตราการขยาย 30000 เท่า ก่อนนำชิ้นงานไปวัด FESEM ได้ ต้องเตรียมชิ้นงานด้วยการเคลือบทองคำ เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าของอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขึ้น ด้วยเครื่องเคลือบทอง ใช้หลักการ Sputtering ด้วยเครื่อง Ion sputtering device บริษัท JEOL รุ่น JFC-1100E ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (F10) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีตั้งรูปที่ 3.10



รูปที่ 3. 9 การวัดพื้นผิวฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด



รูปที่ 3.10 การเคลือบทองบนฟิล์มบางด้วยเครื่อง Ion sputtering device

#### 3.4.4 เทคนิคการวัดสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับและการทะลุผ่านของแสงด้วย UV-Vis spectrophotometer

สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับ (%R) และการทะลุผ่านของแสง (%T) วิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวัดการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometer) ในโหมด Integrating sphere จากบริษัท AJUK รุ่น SPECORD 259 plus แสดงดังรูปที่ 3.11 เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ฟิล์มบางโดยใช้หลักการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ต และช่วงที่ตามองเห็น (Visible) ความยาวคลื่นช่วงตั้งแต่ 190-1100 นาโนเมตร สแกนลงบนตัวอย่างฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท บนแผ่นฐานไพวซ์ควอตซ์และแผ่นฐานซิลิคอน เกิดการดูดกลืนรังสี UV-Vis หรือแสงบางส่วนไว้ แสงที่ไม่ดูดกลืนผ่านออกมายังเครื่องวัดแสง เครื่องวัดแสงทำการวัดปริมาณแสงที่ออกมา โดยการหักล้างกับปริมาณของแสงก่อนดูดกลืน จากนั้นทำการประมวลผลเป็นกราฟซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า %R และ %T กับค่าความยาวคลื่นแสงที่ต้องการวัด สำหรับแผ่นฐานไพวซ์ควอตซ์และแผ่นฐานซิลิคอน ใช้อากาศและอุปกรณ์ที่ชื่อว่า Spectralon ในการ Baseline ตามลำดับ ดังรูปที่ 3.12



รูปที่ 3. 11 เครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับและการทะลุผ่านของแสง



รูปที่ 3. 12 อุปกรณ์ Spectralon ใช้ตั้งค่าการ Baseline

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

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

โดย  $h\nu$  คือ พลังงานโฟตอน เพื่อแสดงความสัมพันธ์จากกราฟระหว่าง  $(ah\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอน ทุกช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการ

### 3.4.5 เทคนิคการวัดสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่องอิเล็กทรอนิกส์ (Electrometer)

การวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าเพื่อวัดค่าความต้านทานจำเพาะของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท โดยการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB บนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์ด้วยเครื่องมือที่ใช้เทคนิค 2-โพรบ หลักการทำงานคือป้อนแหล่งจ่ายแรงดันไฟฟ้าและวัดค่ากระแสไฟฟ้าออกมาตามที่กำหนด โดยใช้เข็มโพรบสัมผัสขั้วไฟฟ้า 2 จุดที่สร้างจาก Silver Paste มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 930 ไมโครเมตร และระยะห่างระหว่าง 2 จุดประมาณ 270 ไมโครเมตร บนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์ อีกทั้งวัดขึ้นงานในกล่องฟาราเดย์ที่ทำจากกล่องโลหะอลูมิเนียม ดังรูปที่ 3.13 เพื่อต้องการลดสัญญาณรบกวนจากระบบการวัด ระบบการวัดนี้ใช้เครื่องวัด Electrometer รุ่น Keithley 2400 ทำงานด้วยคำสั่งโปรแกรมคอมพิวเตอร์ผ่านระบบ GPIB ด้วยการเขียนโปรแกรม Labview ดังรูปที่ 3.14 แล้วโปรแกรมนำค่าระหว่างกระแสไฟฟ้า (I) และแรงดันไฟฟ้า (V) ที่ได้มาประมวลผลโดยความชันของกราฟที่ได้ คือ  $1/R$  โดยส่วนกลับก็คือค่าความต้านทานไฟฟ้า (R) ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ในการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า ทำการวัดภายใต้สภาพสถานะแสง 2 แบบ ได้แก่ สภาพแสงในที่มืดและสภาพแสงในที่สว่างที่ใช้หลอดฮาโลเจนเป็นแหล่งพลังงานความเข้มแสงคงที่เท่ากับ  $1.77 \text{ mW/cm}^2$  แสดงไดอะแกรมหลักการวัดดังรูปที่ 3.15

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

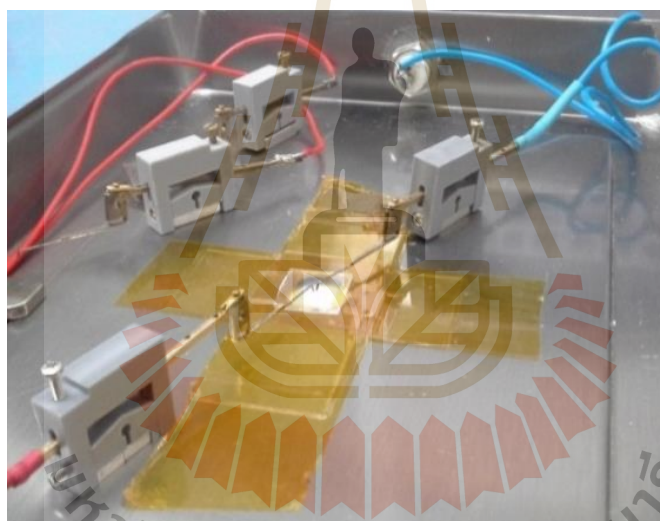
$$J = \frac{I}{A} \quad (3.5)$$

คุณสมบัติของรอยสัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้ากับฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่ดี ต้องมีความต้านทานไฟฟ้าต่ำซึ่งหาได้จากส่วนกลับของความชันเส้นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า และจากความสัมพันธ์ความต้านทานไฟฟ้า (R) สามารถหาค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า ( $\rho$ ) และสภาพนำไฟฟ้า ( $\sigma$ ) ของฟิล์มบางผลึกนาโน ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ดังสมการ 3.6 และ 3.7

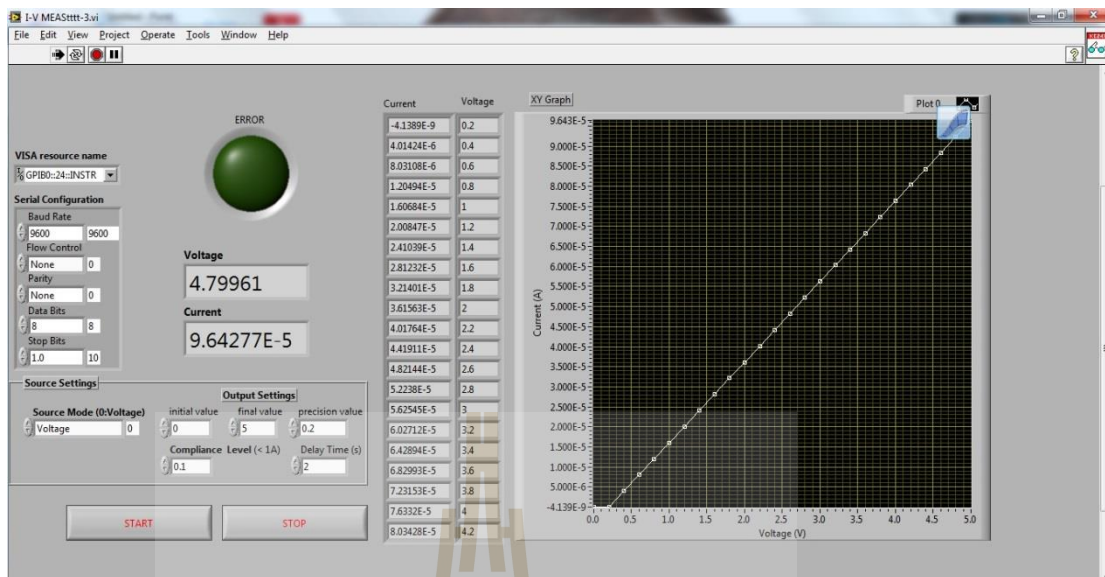
$$\rho = \frac{R.A}{l} = \frac{R.d.W}{l} \quad (3.6)$$

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

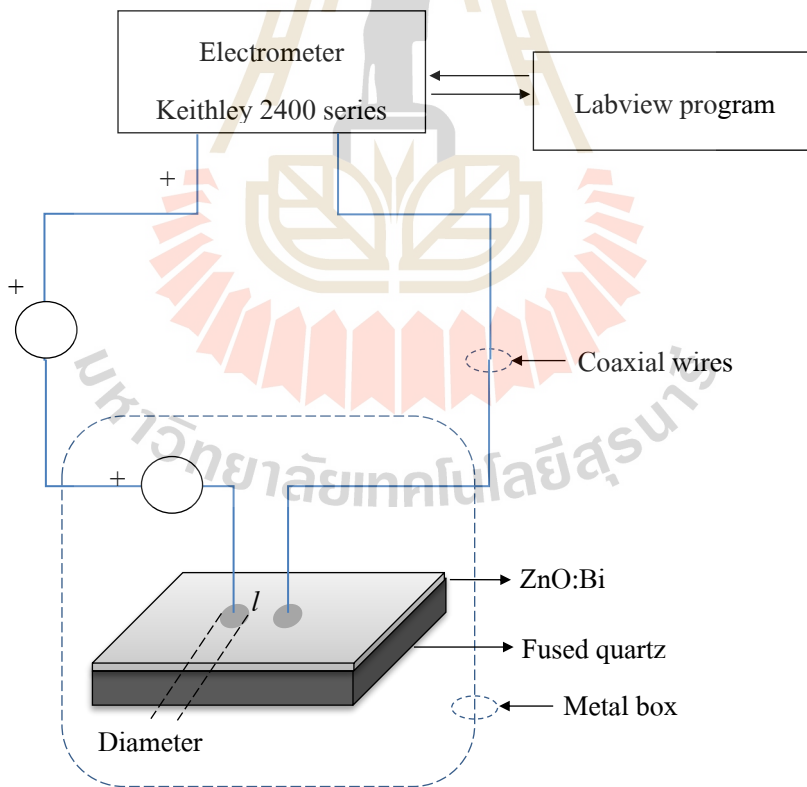
โดยที่	A	คือ พื้นที่ของกระแสไฟฟ้าไหลเข้า-ออก (cm <sup>2</sup> )
	W	คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วไฟฟ้า (cm)
	d	คือ ความหนาของฟิล์ม (cm)
	l	คือ ระยะห่างของขั้วไฟฟ้า 2 จุด (cm)
	$\sigma$	คือ ค่าความนำไฟฟ้าของวัสดุ ( $\Omega/\text{cm}$ )



รูปที่ 3. 13 ภาพเข็ม 2 โพรบสัมผัสกับขั้วไฟฟ้าบนแผ่นฐานพีวซ์ควอตซ์

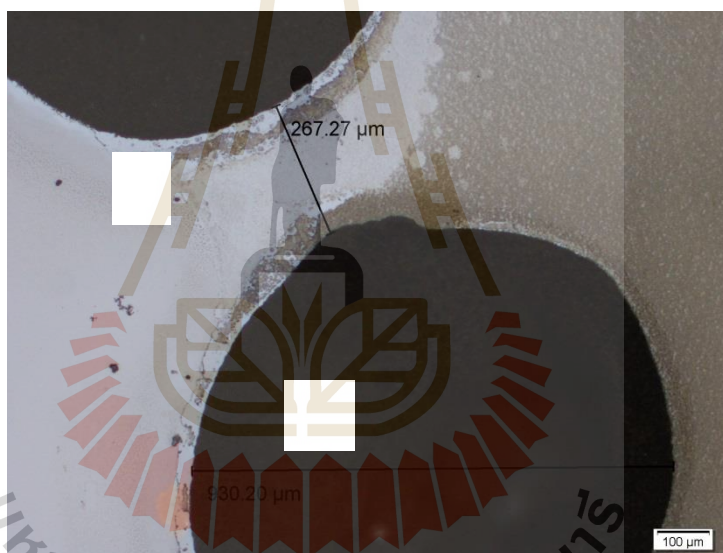


รูปที่ 3. 14 หน้าจอโปรแกรม Labview ที่ออกแบบใช้งาน



รูปที่ 3.15 ไดอะแกรมหลักการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเทคนิค 2-โพรบ

การวิเคราะห์ถึงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ด้วยเทคนิค 2-โพรบ ต้องสร้างขั้วโลหะ 2 จุดด้วย Silver plate ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า (L) ประมาณ 267 ไมโครเมตร และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง (W) แต่ละจุดประมาณ 930 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 3.16 สร้างบนฟิล์มซิงค์ออกไซด์เคลือบบนพีวีซีควอตซ์ โดยวิเคราะห์คุณสมบัติไฟฟ้าจากเครื่องมือวัด Electrometer รุ่น Keithley 2400 จากการจ่ายแหล่งกำเนิดแรงดันไฟฟ้าที่ต้องการและวัดค่ากระแสไฟโต์ออกมา ประมวลผลแล้วแสดงผลเป็นกราฟ I-V หลังจากนั้นคำนวณค่าความหนาแน่นกระแสจากสมการ  $J=I/A$  โดยที่ค่าพื้นที่ของกระแสไฟฟ้าไหลเข้า-ออก (A) เท่ากับผลคูณของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วไฟฟ้า (W) กับความหนาของฟิล์ม (d) คำนวณจากสมการ  $A=d \times W$  สำหรับความหนาของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ สามารถวิเคราะห์จากเครื่องมือวัด Optical profiler ยี่ห้อ Veeco



รูปที่ 3.16 ภาพถ่ายการสร้างขั้วไฟฟ้าจากโลหะเงิน (Silver plate) บนฟิล์มบาง

### 3.5 สรุป

ในบทนี้กล่าวถึงกระบวนการสังเคราะห์โซล-เจลของฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ด้วยเทคนิคเคลือบผิวด้วยแรงหมุนเหวี่ยง จำนวน 1 ชั้นบนแผ่นฐานพีวีซีควอตซ์และซิลิคอน โดยมีการควบคุมพารามิเตอร์ที่สำคัญสำหรับการผลิตฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท เช่น ปริมาณความเข้มข้นสารเจือ ระยะเวลาการบ่มเจล ความหนืดของเจล ความเร็วและเวลาการเคลือบผิว เป็นต้น นอกจากนี้ยังปรับปรุงพื้นผิวฟิล์มบางด้วยสารลดแรงตึงผิว CTAB อีกทั้งผิวเกิดความพรุนที่ช่วยเพิ่มการกักแสง (Light trapping) และการลดจุดบกพร่องโครงสร้างผลึกด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ จากการเตรียมฟิล์มบางผลึก

นาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่เติมสารเจือบิสมัทดังกล่าวจะนำไปวิเคราะห์ผลองค์ประกอบทางเคมี ทางโครงสร้างอัญฐาน ด้วยเครื่องมือวัดเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ วัดคุณสมบัติทางแสงด้วย Optical profiler วิเคราะห์สัณฐานของผิวฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด วัดสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับและการทะลุผ่านของแสงด้วย UV-Vis spectrophotometer และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย เครื่องอิเล็กทรอนิกส์ เพื่อนำผลวิเคราะห์จากเครื่องวัดดังกล่าวที่เหมาะสมเพื่อนำไปผลิตเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ รอยต่อเฮเทอโรโครงสร้างคุณภาพสูงต่อไป





## บทที่ 4

### ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติผลึกนาโนของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เติมสารเจือบิสมีท

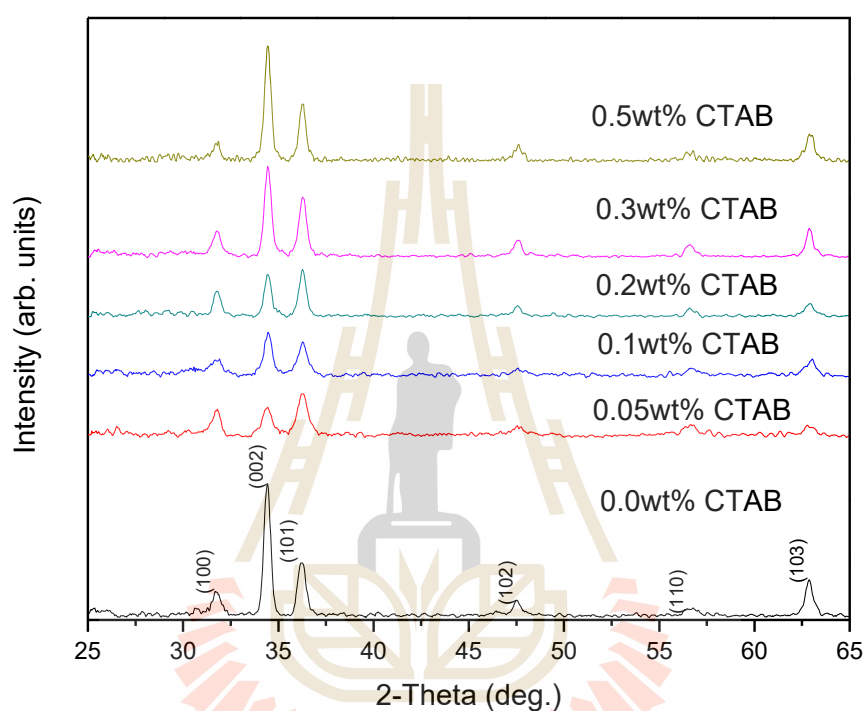
#### 4.1 บทนำ

ฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่มีส่วนผสมของสารเจือบิสมีท ภายใต้การเตรียมสารละลายโซล-เจล ในเงื่อนไขต่าง ๆ ประกอบด้วย การเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว CTAB ชนิดประจุบวก และปริมาณความเข้มข้นสารเจือบิสมีท (Bismuth) ที่เคลือบบนแผ่นฐานพิวสควอตซ์และซิลิคอนด้วยเทคนิคการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง ซึ่งรายละเอียดได้กล่าวไว้ในบทที่ 3 โดยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท หลังจากผ่านกระบวนการอบความร้อน แล้วมีความหนาเหมาะสมสำหรับเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง (Anti-reflection coating) และตอบสนองต่อย่านความยาวคลื่นสั้นที่ดี ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการวัดและการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมี โครงสร้าง ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ในเงื่อนไขต่าง ๆ ประกอบด้วย อุณหภูมิการอบความร้อน ทั้งภายใต้บรรยากาศปกติ และวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ เพื่อให้ได้คุณสมบัติทางแสงและไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับนำมาเป็นป้องกันการสะท้อนแสงให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ต่อไป

#### 4.2 ผลกระทบของความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว CTAB ชนิดประจุบวก ที่มีต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางไฟฟ้า และทางแสง

รูปที่ 4.1 แสดงผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ความเข้มข้น 0.2 อะตอมเปอร์เซ็นต์ และมีการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ปริมาณต่าง ๆ ในสารละลายตั้งต้นฟิล์มที่ศึกษาได้เคลือบบนแผ่นฐานพิวสควอตซ์จำนวน 1 ชั้น ผ่านการอบความร้อน ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และภายใต้การอบความร้อนในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ที่เติมสารลดแรงตึงผิว ยอดสัญญาณของความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์อยู่ในตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบน ( $\theta$ ) เท่ากับ 31.76 องศา 34.44 องศา และ 36.28 องศา ซึ่งบ่งบอกถึงฟิล์มบางที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ในความเข้มข้น 0.3 น้ำหนักเปอร์เซ็นต์ นั้นมีการจัดเรียงตัวของผลึกในระนาบ (002) (100) และ (101) ที่เด่นชัด ตามลำดับ อีกทั้งยังมีการ

จัดเรียงตัวตามแนวแกนซี ขึ้นไป ถ้าฟิล์มบางมีส่วนผสมของ CTAB ที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 0.3 น้ำหนักเปอร์เซ็นต์ พบว่ายอดสัญญาณของความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ระนาบ (002) ไม่เด่นชัด นอกจากนี้ฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท แสดงโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal wurtzite สอดคล้องกับ Zincite (ZnO) ตามมาตรฐาน JCPDS no. 036-1451



รูปที่ 4.1 XRD pattern ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัท ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น CTAB

นอกจากนั้นผลการวัดเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้น สามารถนำไปคำนวณขนาดของผลึก ดังที่กล่าวไว้ในสมการ 3.2 สำหรับความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์สัมพันธ์และพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงค่าความเค้นแบบแรงดึง เป็นแบบแรงกด ในแนวขนานกับผิวฟิล์ม แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึก “c” ของสเปกตรัมในระนาบ (002) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเด่นชัด แต่ความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์สัมพันธ์ระนาบ (002) มีค่าลดลงเมื่อเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB คือปริมาณ CTAB 0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ยอดสัญญาณของความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีค่าสูง ขนาดผลึกประมาณ 21 นาโนเมตร แต่เมื่อลดปริมาณ CTAB จะเกิดความเข้มของสัญญาณแต่ละยอดสัญญาณของความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ลดลงและขนาดผลึก 14 นาโนเมตร สอดคล้องกับงานวิจัยของ (Jamil Kamal Salem, 2009) ซึ่งได้ศึกษาผลของการเติม CTAB ในวัสดุซิงค์ออกไซด์

ทำให้ขนาดผลึกเล็กลงและความเข้มของสัญญาณต่ำลงด้วย อย่างไรก็ตามเมื่อเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.7 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ และ 1.0 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ผิวฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ จะเกิดการหดตัวที่รุนแรง ไม่สามารถนำมาผลิตเป็นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.2 ทำให้ปริมาณการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ตั้งแต่ 0.7 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ขึ้นไปนั้น พื้นผิวฟิล์มไม่เหมาะสมสำหรับนำมาวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และการถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด ดังนั้นกล่าวได้ว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท เปลี่ยนแปลงการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิด CTAB ที่ปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 0.3-0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ให้ความเข้มสัญญาณที่เด่นชัดในระนาบ (002) แสดงความเป็นผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สมบูรณ์และเหมาะสมสำหรับเงื่อนไขการทดลองนี้

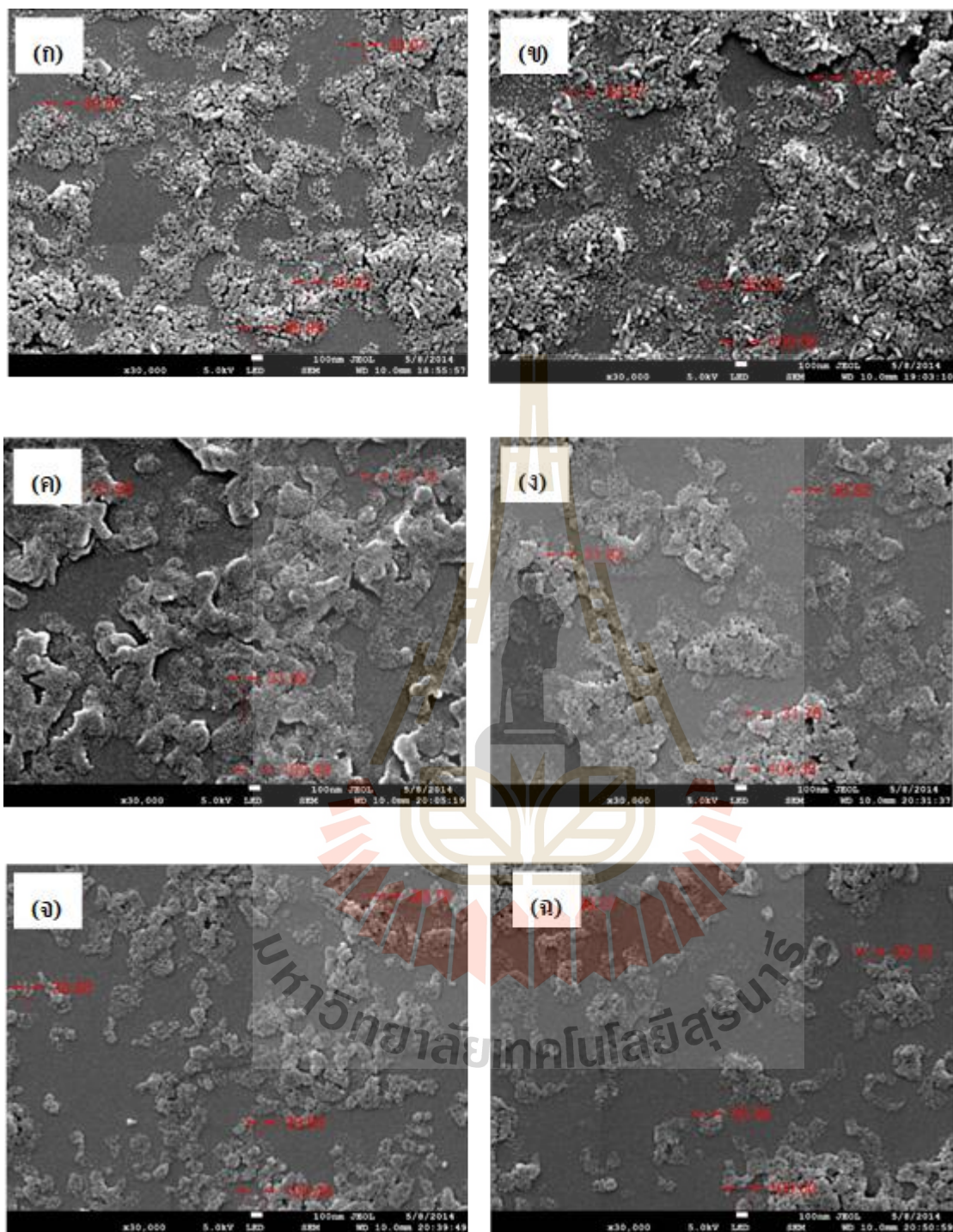
จากรูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจุลโครงสร้างของพื้นผิวฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ที่เติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ชนิดประจุบวก ปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 0-0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ บนแผ่นฐานซิลิคอนจำนวน 1 ชั้น ที่ผ่านการอบความร้อน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ผ่านการเคลือบทองด้วยเครื่อง Ion sputtering device รุ่น JEOL JFC-1100E เป็นเวลา 10 นาที ให้ฟิล์มเกิดการนำไฟฟ้า ก่อนนำไปถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด จากภาพถ่ายพื้นผิว พบว่าการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ที่ปริมาณความเข้มข้นต่ำกว่า 0.1 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ พบว่าผิวฟิล์มมีความพรุนและการเกาะเกี่ยวขนาดอนุภาคผลึกใหญ่ขึ้น การจัดเรียงตัวไม่สม่ำเสมอ อย่างไรก็ตามถ้าปริมาณสารลดแรงตึงผิว CTAB มีปริมาณความเข้มข้นมากกว่า 0.1 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ พบว่าการรวมตัวของผลึกการจัดกระจายอย่างสม่ำเสมอ สอดคล้องกับงานวิจัย (Bahadur, Srivastava, Sharma, & Chandra, 2007) ที่แสดงขนาดอนุภาคผลึกซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 20-60 นาโนเมตร ผิว ซิงค์ออกไซด์ พื้นผิวฟิล์มเกาะกลุ่มการจัดกระจายอย่างสม่ำเสมอ ดังนั้นการเติมปริมาณสารลดแรงตึงผิว CTAB ที่เหมาะสมในสารละลายโซล-เจล ทำให้ผิวของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ มีขนาดผลึกการจัดกระจายอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้สารลดแรงตึงผิว CTAB นั้นส่งผลต่อความพรุนและลักษณะผิวฟิล์มมีการจับตัวกันไม่พรอียดแตกบนฟิล์ม สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพคุณภาพของผิวฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทให้ดีขึ้นได้

ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติต่าง ๆ ทางโครงสร้าง เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิว CTAB ปริมาณต่าง ๆ

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

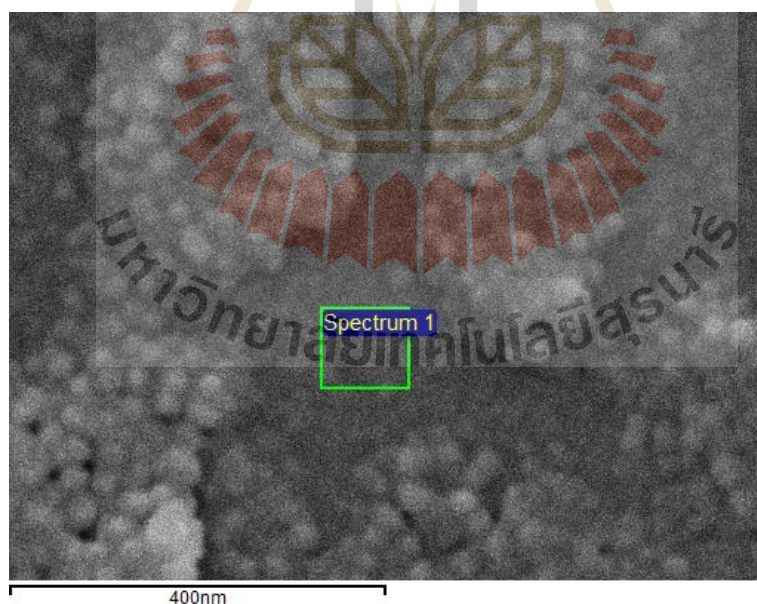


รูปที่ 4.2 การหัตถ์ของฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมันท์จากการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ที่ไม่เหมาะสม

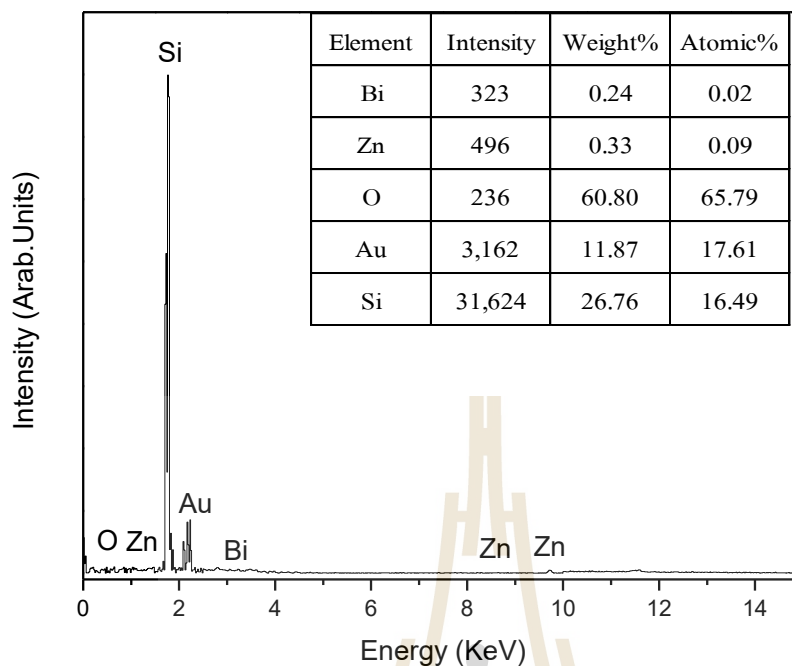


รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด ที่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ CTAB (ก) 0 (ข) 0.05 (ค) 0.1 (ง) 0.2 (จ) 0.3 (ฉ) 0.5 น้ำหนัก เปอร์เซนต์

เครื่องมือวิเคราะห์ธาตุและสารประกอบโดยการยิง Energy dispersive X-ray (EDX) ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.3 อะตอม เปอร์เซ็นต์ เต็ม CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ บนแผ่นฐานซิลิคอนจำนวน 1 ชั้น ภายใต้ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.4 (ก) ด้วยเครื่องวัดกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด วิเคราะห์จากสเปกตรัมของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ดังรูปที่ 4.4 (ข) พบว่ายอดสัญญาณอะตอมซิลิคอน (Si) เด่นชัด ใช้กำลังที่ 1.74 keV งานวิจัยนี้ใช้เป็นแผ่นฐาน สำหรับยอดสัญญาณซิลิคอน ที่สูงกว่าอะตอมอื่นๆ เพราะความหนาฟิล์มบางมากทำให้ลำแสงอิเล็กตรอนของเครื่องวัดมีกำลังที่สูงยิ่งผ่านทะลุความหนาฟิล์มลงไปสู่แผ่นฐาน ส่วนอะตอมซิงค์ (Zn) เส้นกราฟกำลังของ  $ZnK\alpha$  อยู่ที่ 8.64 keV และ  $ZnK\beta$  เท่ากับ 9.57 keV จะไม่เห็นยอดสัญญาณเนื่องจากความหนาฟิล์มบางมากเกิดการทะลุผ่าน พร้อมทั้งมียอดสัญญาณอะตอมบิสมัท (Bi) ใช้เป็นเจือสารและยอดสัญญาณทอง (Au) ใช้เคลือบทองบนฟิล์มด้วย สอดคล้องกับวิจัย (Bahadur et al., 2007) เป็นฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ความหนา 200 – 250 นาโนเมตร ที่แสดงยอดสัญญาณอะตอมซิลิคอนที่เด่นชัดเช่นกัน ดังนั้นการวิเคราะห์สเปกตรัม EDS สามารถบ่งบอกชนิดของอะตอมในฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ได้ แต่สิ่งที่พิสูจน์ความเป็นผลึกบางอีกอย่าง ก็คือผลการวิเคราะห์ภาพถ่ายฟิล์มบาง 3 มิติจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด

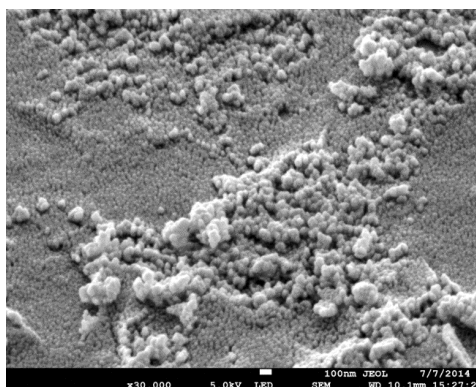


รูปที่ 4.4 (ก) ภาพถ่ายการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray



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

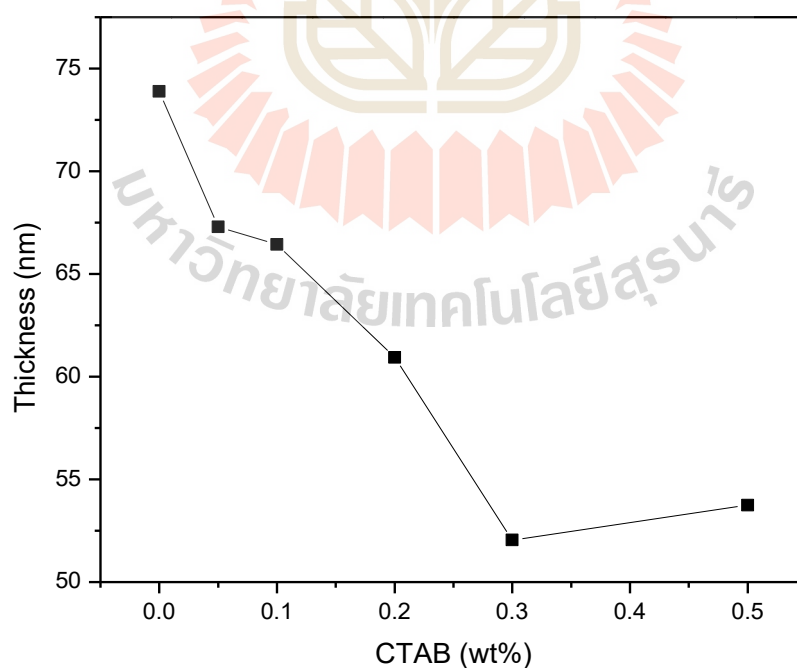
การถ่ายภาพพื้นผิวฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่วิเคราะห์จากเครื่องวัดกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดที่เอียงทำมุมในแนวระนาบ 30 องศา ด้วยอัตราขยาย 30000 เท่า ผ่านการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง บนแผ่นฐานซิลิคอนซึ่งจากการวัดด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray ที่กล่าวมา จะไม่เห็นยอดสัญญาณอะตอม Zn ที่เด่นชัด แต่สามารถพิสูจน์ภาพถ่าย รูปที่ 4.5 ได้ว่าอนุภาคผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ มีอนุภาคทรงกลมเล็ก ๆ กระจุกกระจายทั่วบนแผ่นฐานซิลิคอนเกิดขึ้นจริง



รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายพื้นผิวมุมมองเอียงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

จากรูปที่ 4.6 แสดงสภาวะการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิว CTAB ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ทำการวิเคราะห์ความหนาฟิล์มด้วยเครื่อง Optical profiler พบว่าความหนาลดลงแปรผกผันกับการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ที่เพิ่มขึ้น ตั้งแต่ 0-0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ที่ความหนาอยู่ในช่วง 52-68 นาโนเมตร แต่เมื่อเพิ่มปริมาณสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ความหนาเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเล็กน้อยประมาณ 53 นาโนเมตร ดังนั้นความหนาฟิล์มที่ได้จากการเติมสารลดแรงตึงผิวมีความเหมาะสมสำหรับนำมาเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง ที่ประมาณ 60-90 นาโนเมตร หรือจากการคำนวณจากสมการ 2.5 พิจารณาที่ค่าดัชนีการหักเหแสงของ ZnO เท่ากับ 2 และความยาวคลื่นแสง 600 นาโนเมตร

ผลของการวัดค่าคุณลักษณะทางไฟฟ้าของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ด้วยเทคนิคสร้างขั้วโลหะไฟฟ้าแบบ 2-โพรบ นั้นสามารถแสดงกราฟ Semi-log ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส (J) และแรงดันไฟฟ้า ในรูปที่ 4.7 โดยพิจารณาการวัดฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ในเงื่อนไขการเตรียมสารตั้งต้นที่เติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ในปริมาณต่าง ๆ ผ่านการอบความร้อน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติ และได้ทำการวัดภายใต้สภาวะมีแสงที่ความเข้มแสง  $1.77 \text{ mW/cm}^2$  ด้วยแสงสีขาวยของหลอดฮาโลเจน และการวัดภายใต้สภาวะมืด จากผลการวัดพบว่าในสภาวะมีแสง ค่าความหนาแน่นกระแสสามารถแบ่งได้ 2 กลุ่ม คือ



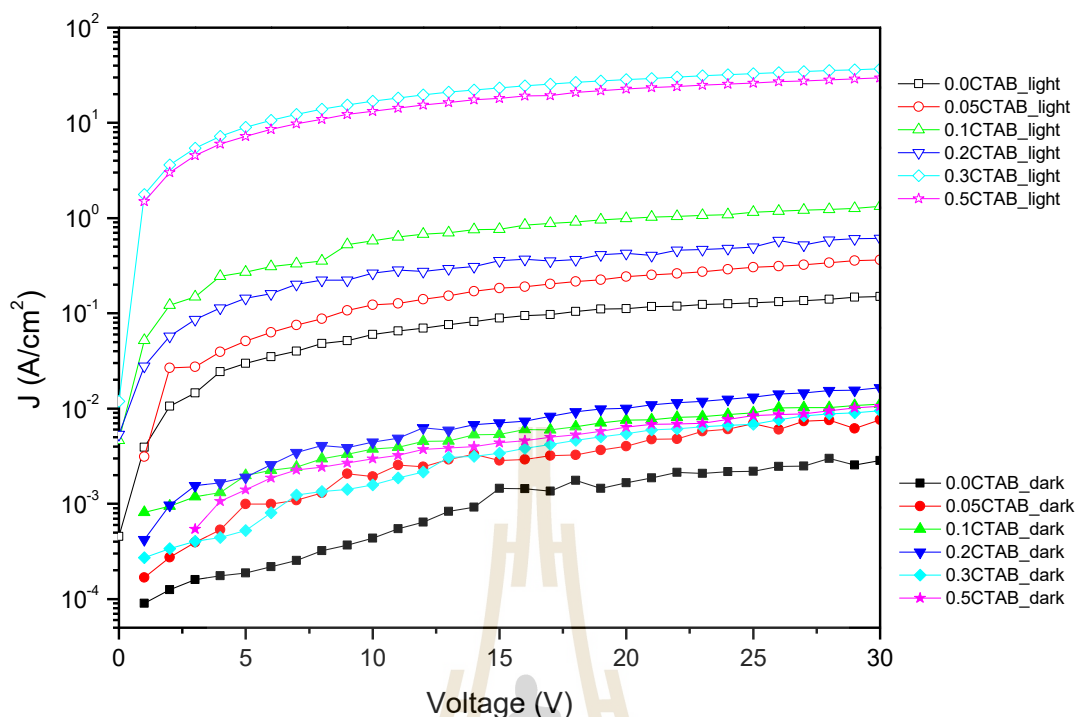
รูปที่ 4.6 ความหนาของฟิล์มบางจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารลดแรงตึงผิวCTAB



- กลุ่มที่ 1 ปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว CTAB ตั้งแต่ 0-0.2 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ แสดงการตอบสนองต่อแสงที่ต่ำกว่าค่าความหนาแน่นกระแสเท่ากับ  $1 \text{ A/cm}^2$  และความหนาแน่นกระแสแตกต่างกันประมาณ 100 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับสภาวะมืด

- กลุ่มที่ 2 ปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว CTAB ในช่วง 0.3-0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ มีค่าความหนาแน่นกระแสเท่ากับ  $13 \text{ A/cm}^2$  และความแตกต่างของความหนาแน่นกระแสประมาณ  $10^4$  เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับสภาวะมืด

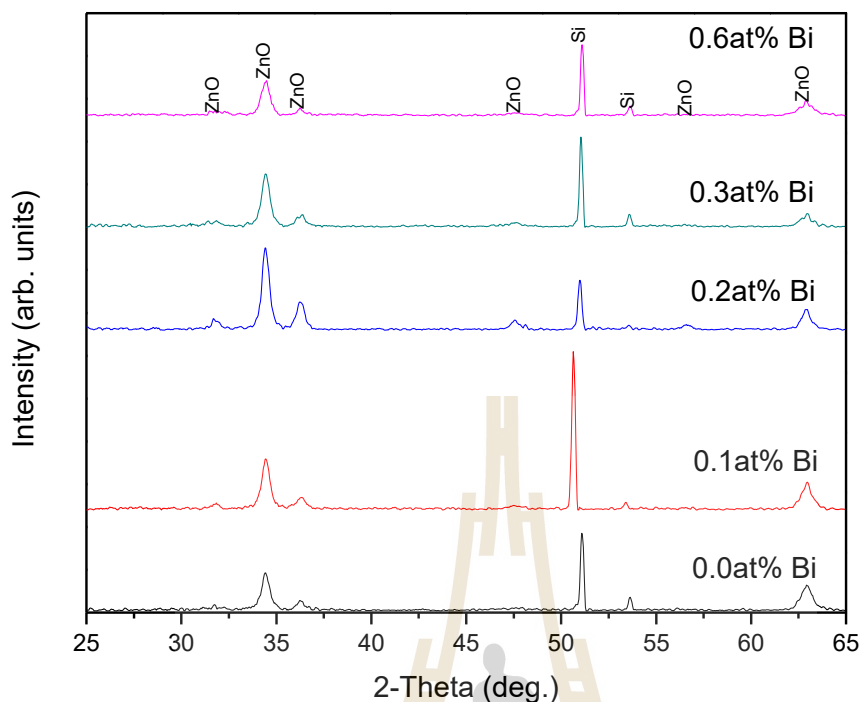
จากการวิเคราะห์ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าปริมาณความเข้มข้น CTAB ที่แตกต่างกันนั้นส่งผลต่อค่าความหนาของฟิล์มที่แตกต่างกัน และมีผลต่อลักษณะทางโครงสร้างที่มีการก่อตัวเป็นผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ทรงกลมเล็ก ๆ ขึ้นที่ผิว และกระจายตัวที่แตกต่างกัน เพราะผลของการใช้ CTAB ที่มีปริมาณเหมาะสมในช่วง 0.3-0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ นั้นส่งผลต่อการกระจายอย่างสม่ำเสมอมากขึ้น ของอนุภาคทรงกลมเล็กของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าสูงกว่า ทำให้ชั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ นั้นสามารถเป็นชั้นดูดกลืนแสงได้ และยังมีสมบัติเป็นเป็นป้องกันการสะท้อนแสงด้วยเช่นเดียวกับการศึกษาผลของ CTAB ต่อโครงสร้างของผลึกนาโนในงานวิจัยที่ผ่านมา (Maiti, 2008) ได้ศึกษาโครงสร้างซิงค์ออกไซด์ Nanorods เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ปริมาณต่างกัน ปริมาณมากขึ้น 0-3.5 กรัมที่ส่งผลต่อความหนาแน่นของกระแสสูงขึ้น เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามสำหรับงานวิจัยนี้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดเมื่อเติมสารลดแรงตึงผิวปริมาณ CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมที่สุด และสอดคล้องกับภาพถ่ายพื้นผิวจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด ที่ผิวฟิล์มไม่เกิดรอยแตกร้าวและผิวมีความพรุนกระจายสม่ำเสมอเมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิว CTAB ปริมาณอื่น ๆ ในงานวิจัยนี้



รูปที่ 4.7 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในสภาวะมืดและแสงตกกระทบ

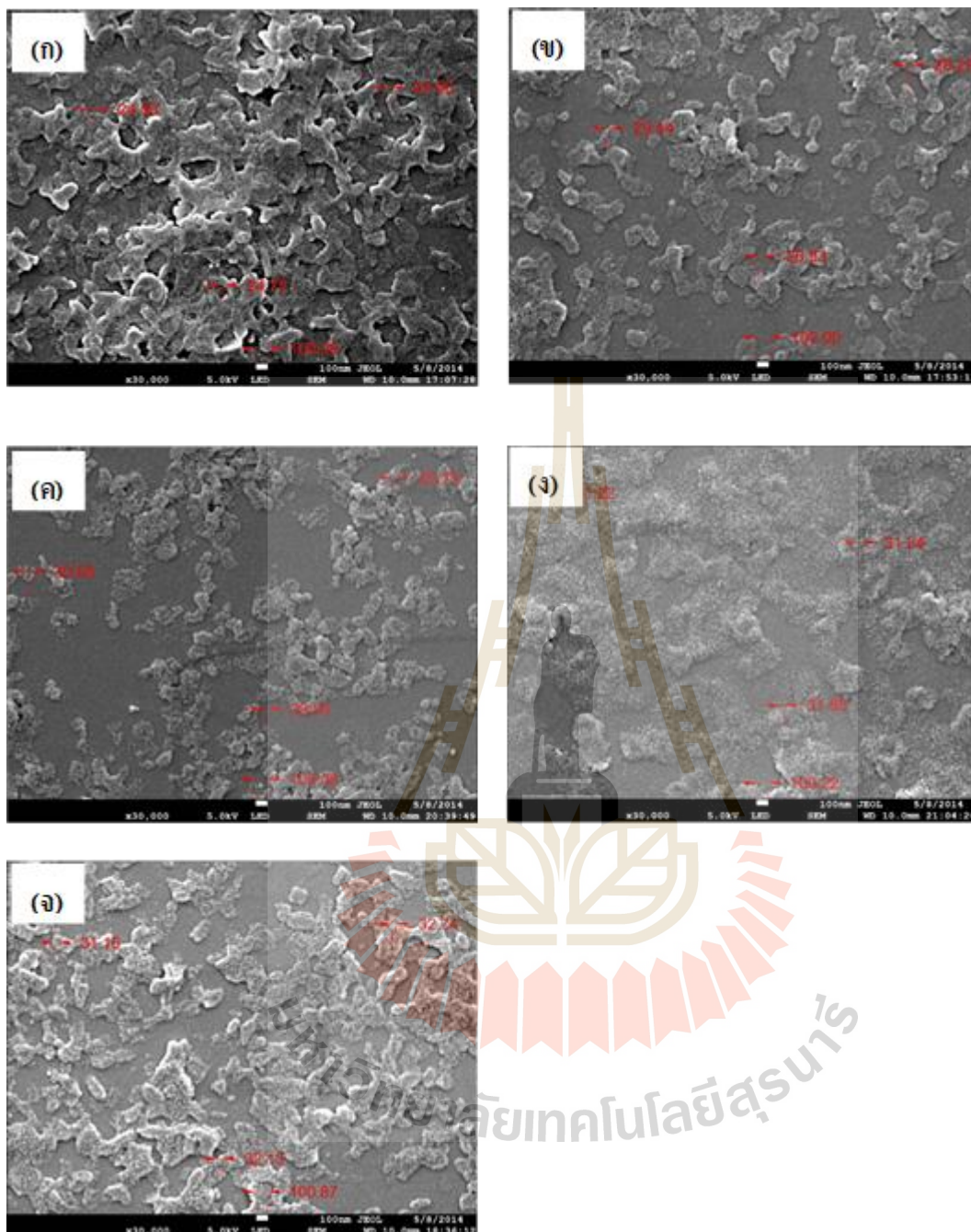
### 4.3 ผลกระทบของปริมาณความเข้มข้นของสารเจือปนที่มีต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์

รูปที่ 4.8 แสดงรูปแบบของสัญญาณที่ได้จากการวัดเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ ในสภาวะการเติมสารเจือปนที่มีค่าความเข้มข้นระหว่าง 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ในสารละลายโซล-เจลของซิงค์ออกไซด์มีการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ที่เคลือบฟิล์มบนแผ่นฐานซิลิคอน ผ่านการอบความร้อน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ผลการวัดด้วยเทคนิค Glancing-XRD พบว่าการเติมอะตอมบิสมัท ความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ทำให้เกิดโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ มีการจัดเรียงตัวตามแนวแกนซี ในแนวระนาบ (002) ที่มีมุม  $\theta = 31.76^\circ$  มีความเข้มของสัญญาณที่สูงเด่นชัดกว่าปริมาณความเข้มข้นอื่น ๆ จากปริมาณสารเจือปนที่ทำการศึกษาที่ได้อ้างอิงงานวิจัยของ (Phanuwat, 2012) กล่าวไว้ว่าปริมาณความเข้มข้นของสารเจือปนมากกว่า 1.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ นั้นได้พบเฟสของโมเลกุล  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  แยกเฟส (Out of phase) จากโครงสร้าง ซิงค์ออกไซด์ ทำให้คุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าต่ำลง ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าปริมาณความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ นั้นแสดงคุณสมบัติทางไฟฟ้าประสิทธิภาพสูงสุดสอดคล้องกับผู้วิจัยที่ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับผลกระทบของสารเจือปน เป็นแนวโน้มเดียวกัน



รูปที่ 4.8 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เปลี่ยนแปลงสารเจือบิสมีท์ตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์

จากรูปที่ 4.9 ภาพถ่ายจุลโครงสร้างของพื้นผิวฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ บนแผ่นฐานซิลิคอน จำนวน 1 ชั้น ที่เติมสารเจือบิสมีท์ ตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ในเงื่อนไขที่เติมสารลดแรงตึงผิวปริมาณ 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ฟิล์มบางผ่านการอบความร้อน (Annealing) ภายใต้อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด พบว่ามีกลุ่มของอนุภาคขนาดเล็ก รวมตัวกันเป็นหย่อม ๆ เมื่อมีปริมาณสารเจือบิสมีท์ เพิ่มขึ้น ตั้งแต่ 0.1-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ขนาดของอนุภาคผลึกทรงกลมขนาดเล็ก ขนาดเฉลี่ยตั้งแต่ 29-32 นาโนเมตร อนุภาคทรงกลมขนาดเล็กนี้ได้กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอขึ้น แต่เมื่อปราศจากสารเจือบิสมีท์ แล้วอนุภาคขนาดเล็กรวมตัวกันคล้ายปะการังหนา มากกว่า และได้ขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 24.74 นาโนเมตร ซึ่งเล็กลงอย่างเด่นชัด ดังนั้นสรุปได้ว่าปริมาณสารเจือบิสมีท์ เหมาะสมนั้น ระหว่าง 0.2-0.3 อะตอม เปอร์เซ็นต์ มีผลต่อการกระจายตัวของอนุภาคผลึกทรงกลม ขนาดเล็ก ได้ดี และทำให้ขนาดของผลึกเปลี่ยนไปด้วย ผลดังกล่าวจะได้เพื่อนำไปพิจารณาเกี่ยวกับคุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าในหัวข้อถัดไป

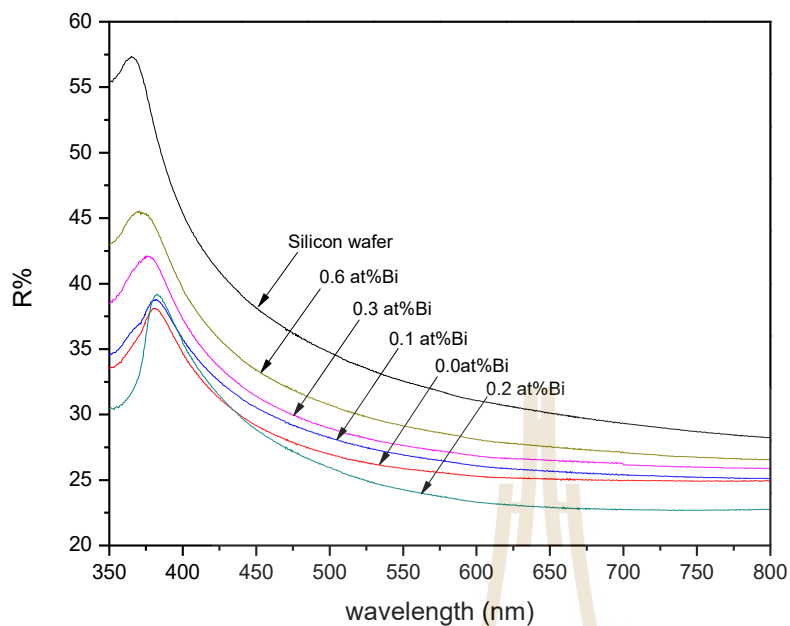


รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดของผิวฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ (ก) ปราศจากสารเจือบิสมีท์ (ข) 0.1 (ค) 0.2 (ง) 0.3 (จ) 0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์

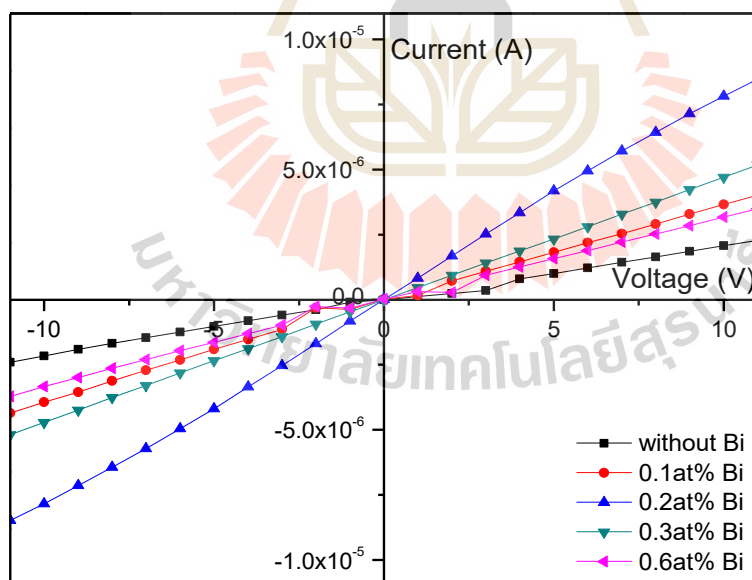
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวัดคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท์กับการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ซึ่งฟิล์มเคลือบบนแผ่นฐานซิลิคอนระนาบ 100 ความหนา 380 ไมโครเมตร

จำนวน 1 ชั้น เพื่อให้เหมาะสมสำหรับเป็นป้องกันการสะท้อนแสง ความหนาฟิล์มบางมีค่าประมาณ 60-90 นาโนเมตร รูปที่ 4.10 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ในเงื่อนไขที่ใช้สารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ โดยเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์ และฟิล์มผ่านการอบความร้อน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จากผลพบว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ มีสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับต่ำกว่า 45 เปอร์เซ็นต์ ตั้งแต่ความยาวคลื่น 350 ถึง 800 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นฐานซิลิคอนแบบขัดมันที่นั่นให้ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับอยู่ที่ 57 เปอร์เซ็นต์ โดยฟิล์มบางที่เติมสารเจือบิสมีท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ แสดงค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับต่ำที่สุด ประกอบด้วย 2 ช่วงความยาวคลื่น ได้แก่ ช่วงความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงิน ตั้งแต่ 350-400 นาโนเมตร ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเท่ากับ 38 เปอร์เซ็นต์ และช่วงความยาวคลื่นแสงที่สายตามองเห็นได้ตั้งแต่ 400-700 นาโนเมตร ได้ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเท่ากับ 25 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับต่ำสุดสอดคล้องกับภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด พบว่าผิวฟิล์มมีความพรุน ความขรุขระ การกระจายกระจายอย่างสม่ำเสมอ และขนาดผลึกเหมาะสม สำหรับทำให้แสงที่ตกกระทบฟิล์มสามารถกับดักแสงเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ชั้นฟิล์มดูดกลืนแสงได้มากขึ้นเช่นกัน

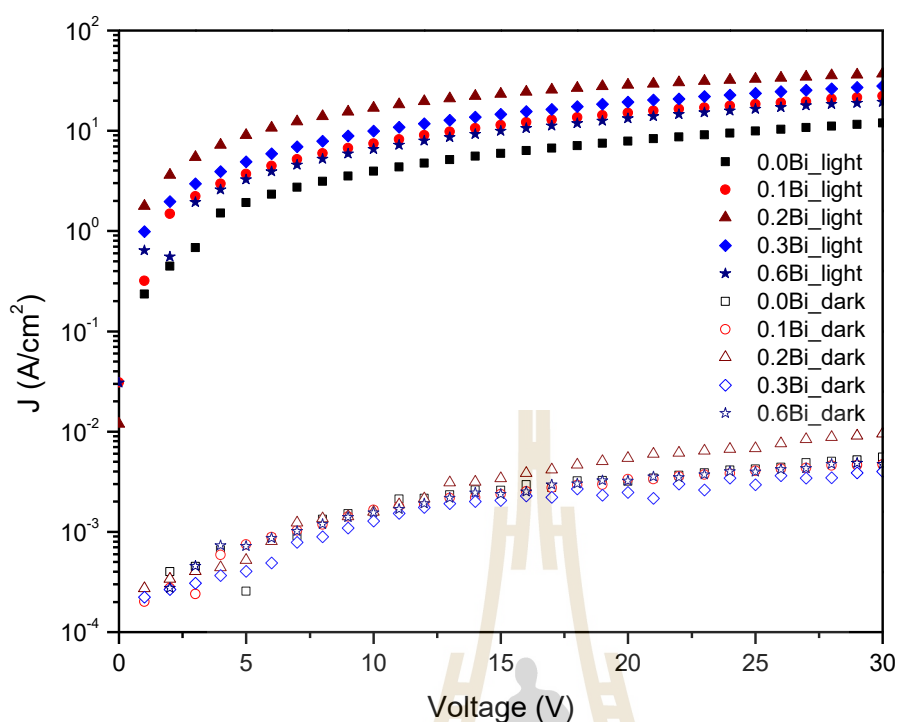
จากรูป 4.11 แสดงผลการวัดค่ากระแสโพล्ट ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ที่ปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์ กับการเติม CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ บนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์จำนวน 1 ชั้น ที่ผ่านการอบความร้อน 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง การวัดใช้เทคนิค 2-โพรบ ภายใต้ความเข้มแสง  $1.77 \text{ mW/cm}^2$  ที่จ่ายแรงดันไฟฟ้าตั้งแต่ -10 ถึง 10 โวลต์ พบว่าแสดงกราฟ I-V มีลักษณะความชันเป็นเส้นตรง ซึ่งแสดงพฤติกรรมแบบรอยสัมผัสโอห์มมิก (Ohmic contact) ทำให้รอยสัมผัสขั้วไฟฟ้ากับฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์มีค่าความต้านทานต่ำ นอกจากนี้กราฟ I-V นี้สามารถนำไปสร้างกราฟ Semi-log ในรูปแบบของกราฟ J-V เพื่อต้องการเปรียบเทียบในหน่วยพื้นที่เซลล์และพิจารณาความแตกต่างของความหนาแน่นกระแสได้ แสดงดังรูปที่ 4.12 จากกราฟพบว่าการตอบสนองต่อแสงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ ออกไซด์ ระหว่างภายใต้มีแสงและที่มืด มีกระแสโพล्टเพิ่มขึ้นได้ถึง  $10^4$  เท่า ดังนั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ที่เติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท นั้นเหมาะสมสำหรับผลิตเป็นชั้นรับแสงและป้องกันการสะท้อนแสง ด้านบนของเซลล์แสงอาทิตย์ได้



รูปที่ 4.10 สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่เปลี่ยนแปลงปริมาณการเติมสารเจือบิสมีท



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ค่ากระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า ที่เปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือบิสมีทตั้งแต่ 0-0.6 อะตอม เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 4. 12 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแส ที่เปลี่ยนแปลงสารเจือบิสมีท ภายใต้สภาวะมืด และแสงตกกระทบ

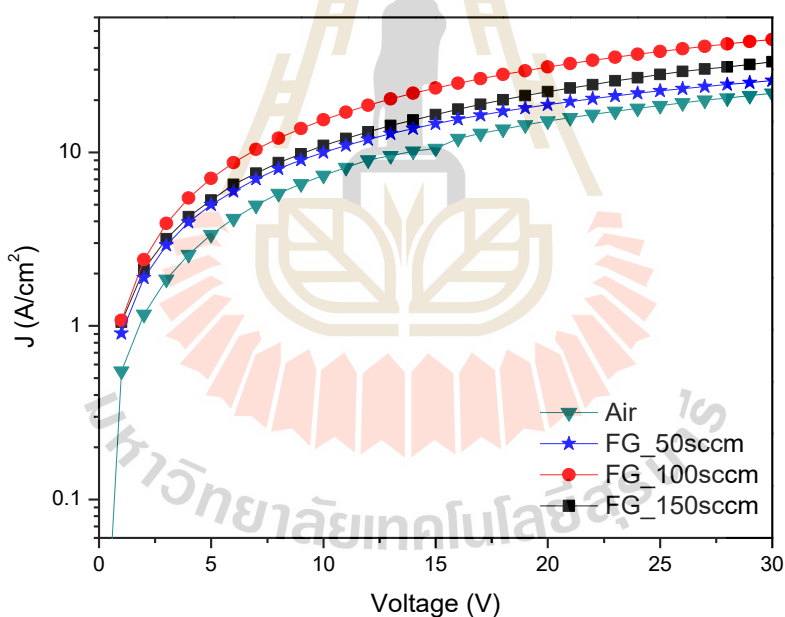
#### 4.4 วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซส่งผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท

การศึกษาที่ผ่านมาพบว่าฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ผ่านการอบความร้อน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ นั้นให้คุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสงและทางไฟฟ้าที่ดี นั้นได้ใช้เงื่อนไขการเติมสารเจือบิสมีท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ และสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ อย่างไรก็ตามการปรับปรุงให้ฟิล์มบางด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ ยังเป็นสิ่งที่จำเป็นต้องพัฒนา ทำให้งานวิจัยนี้ยังได้ทำการศึกษาฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ที่ผ่านการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ ซึ่งมีส่วนผสมของก๊าซไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ และก๊าซไนโตรเจน 95 เปอร์เซ็นต์ เข้ามาปรับปรุงเพื่อลดจุดบกพร่องของโครงสร้างผลึกซิงค์ออกไซด์ที่เกิดจากพันธะแขวนขาด (Dangling bond) เป็นพันธะที่ไม่สมบูรณ์ของโครงผลึก ปัจจัยที่สำคัญสำหรับวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ เช่น อุณหภูมิการอบความร้อน ความร้อนระยะเวลา และอัตราการไหลของก๊าซ ซึ่งจะกล่าวดังต่อไปนี้

##### 4.4.1 ผลกระทบอัตราการไหลของก๊าซ

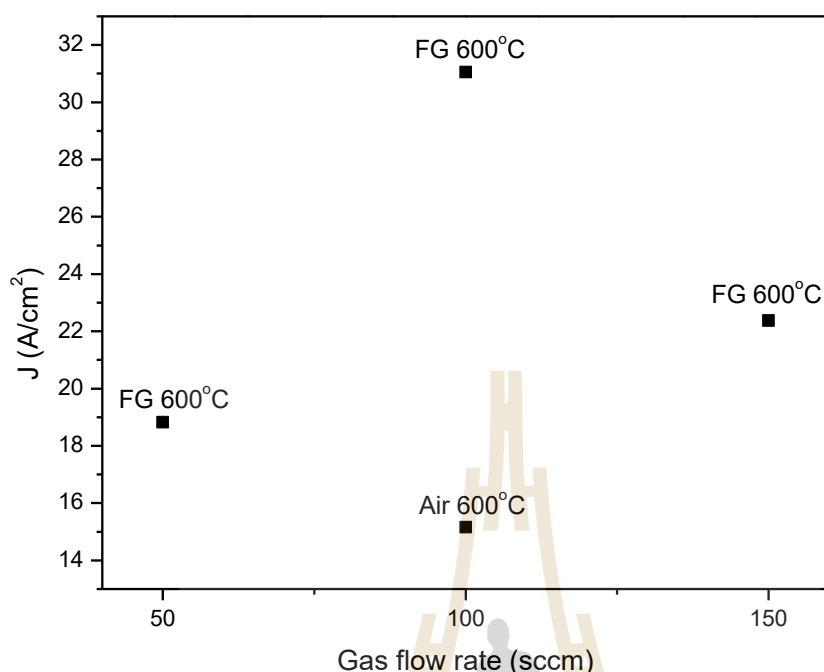
เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงค่าอัตราการไหลของวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ ในกระบวนการอบความร้อนฟิล์มแล้วได้ทำการวัดค่าความสัมพันธ์ I-V จากรูปที่ 4.13 (ก) แสดงผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของฟิล์ม

บางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท์ความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ด้วยการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ภายใต้การอบความร้อน ในบรรยากาศไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อัตราการไหลของก๊าซปริมาณต่าง ๆ ภายในเตาเผาอุณหภูมิสูง เมื่อทำการวัดค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจากการใช้เทคนิค 2-โพรบ ด้วยเครื่องมือวัด Electrometer รุ่น Keithley 2400 แล้วพบว่าที่อัตราการไหลของก๊าซ 50 sccm (Standard cubic centimeter per minute) फिल्मที่ได้นั้น ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (J) ประมาณ  $18.80 \text{ A/cm}^2$  ที่ระดับแรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 20 โวลต์ แต่เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของก๊าซเป็น 100 sccm ได้  $J = 31.05 \text{ A/cm}^2$  อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอัตราการไหลเป็น 150 sccm แล้วค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ามีค่าลดลง  $J = 22.37 \text{ A/cm}^2$  และเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มในบรรยากาศปกติ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเท่ากัน พบว่า ค่า  $J = 15.16 \text{ A/cm}^2$  ต่ำกว่าวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ แสดงดังรูปที่ 4.13 (ข) สรุปได้ว่าปริมาณการไหลของก๊าซไฮโดรเจนที่เหมาะสมอยู่ที่ 100 sccm ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดสำหรับในงานวิจัยนี้



รูปที่ 4. 13 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลง อัตราการไหลของก๊าซ และเปรียบเทียบบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 °C





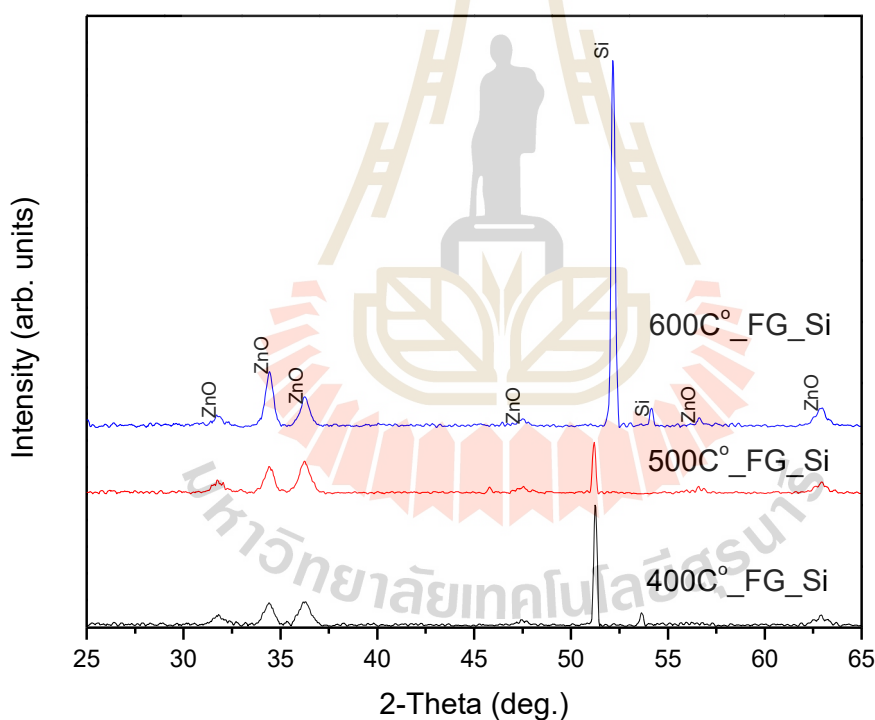
รูปที่ 4.13 (ข) เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนที่ระดับแรงดัน 20 โวลต์

#### 4.4.2 ผลกระทบของอุณหภูมิการอบความร้อน

ฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ได้ผ่านกระบวนการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ เพื่อลดจุดบกพร่องที่ผิวสัมผัส และในโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาหาเงื่อนไขระดับอุณหภูมิที่เหมาะสม ซึ่งโดยทั่วไปวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ ใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนักการอบความร้อน อยู่ระหว่าง 400-600 องศาเซลเซียส (Young-Hee Kim, 2003) ใช้อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และ 600 องศาเซลเซียส ที่ส่งผลต่อความแตกต่างค่าช่วงชีวิตพาหะ (Carrier lifetime) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาอุณหภูมิการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก คุณลักษณะทางแสง และทางไฟฟ้าของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ในการทดลองนี้ได้ศึกษาอุณหภูมิไม่เกิน 600 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่อุณหภูมิที่สูงเกินนั้นจะก่อให้เกิดผลึกของสารประกอบ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Rattanachan, 2013)

รูปที่ 4.14 แสดงรูปแบบของสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ในเงื่อนไขที่เติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ โดยฟิล์มเคลือบบนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์จำนวน 1 ชั้น ภายใต้การบรรยากาศก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เวลาที่ใช้ในการอบความร้อน ความร้อน 2 ชั่วโมง ที่อัตราการไหลของก๊าซที่เหมาะสมจากหัวข้อ 4.4.1 มีค่าเท่ากับ 100 sccm พบว่าที่อุณหภูมิ 400 และ 500

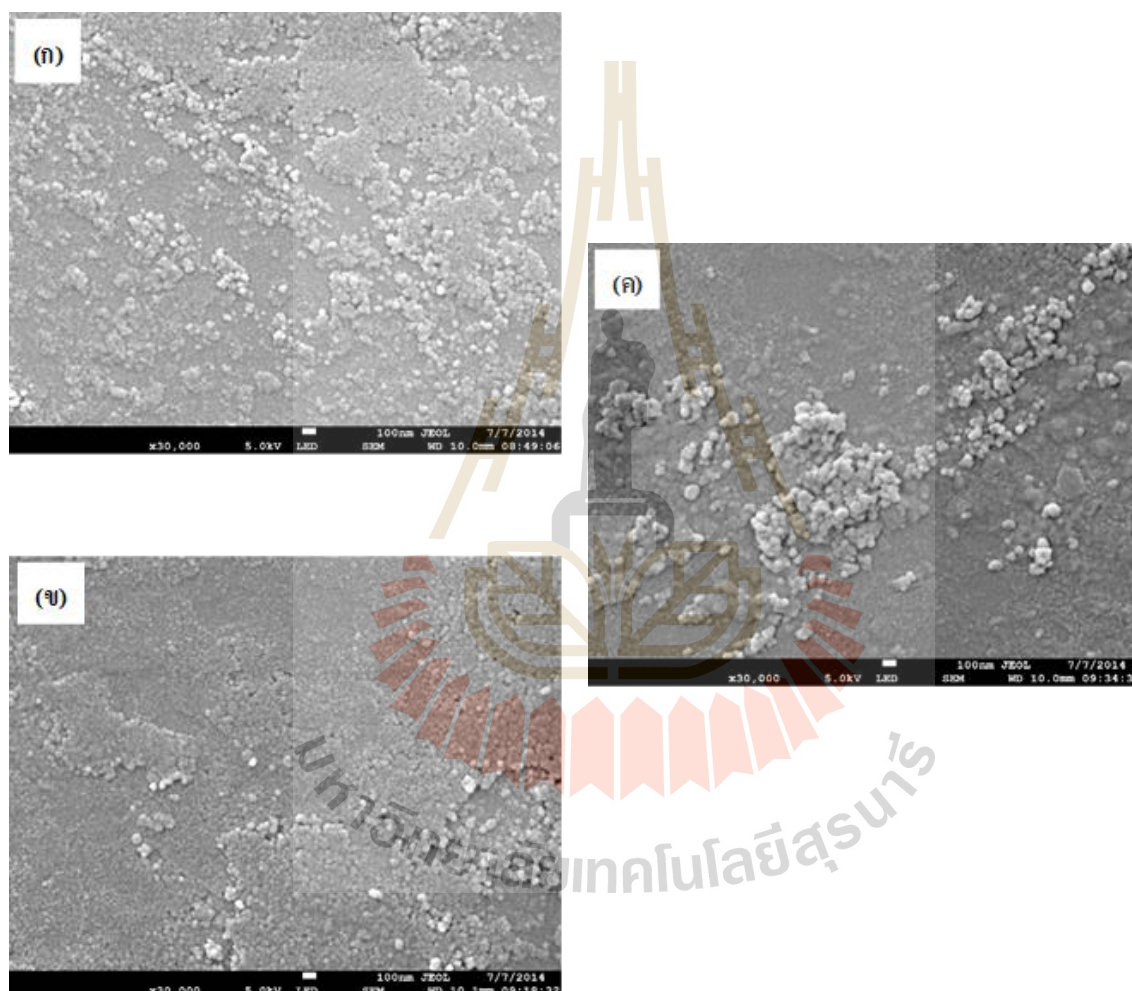
องศาเซลเซียส มีความเข้มของสัญญาณในระนาบ (002) ยอดสัญญาณของความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงความเข้มของสัญญาณระนาบ (002) เด่นชัดขึ้น มีการจัดเรียงตัวตามแนวแกนซีมากขึ้น ดังนั้นที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ก่อให้เกิดโครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่ชัดเจนและสมบูรณ์แบบมากที่สุด เนื่องจากวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ เกิดการแทรกตัวของอะตอมไฮโดรเจนที่เข้าไปเกาะเกี่ยวกับโครงสร้างพันธะที่ไม่สมบูรณ์หรือเรียกว่าพันธะแขวนขาดของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ ทำให้โครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ มีความสมบูรณ์มากขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ (Van de Walle, 2000) ที่ใช้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ เข้ามาช่วยปรับปรุงโครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ ให้อะตอมไฮโดรเจนจับตัวกับโมเลกุลเพื่อลดพันธะแขวนขาด เนื่องจากอะตอมไฮโดรเจน สามารถเคลื่อนที่ได้เร็ว เพราะน้ำหนักอะตอมเบา นอกจากนี้การใช้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ ไม่ทำให้โครงสร้างทางเคมีของ ซิงค์ออกไซด์ เปลี่ยนแปลงสอดคล้องจากผลการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.14 ความเข้มสัญญาณจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อสภาวะอุณหภูมิแตกต่างกัน ภายใต้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ (FG) ด้วยอัตราการไหล 100 sccm

จากรูปที่ 4.15 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด อัตราการขยาย 30000 เท่า ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ที่เติม CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ภายใต้เงื่อนไขการอบความร้อนวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ ที่เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิตั้งแต่ 400-600

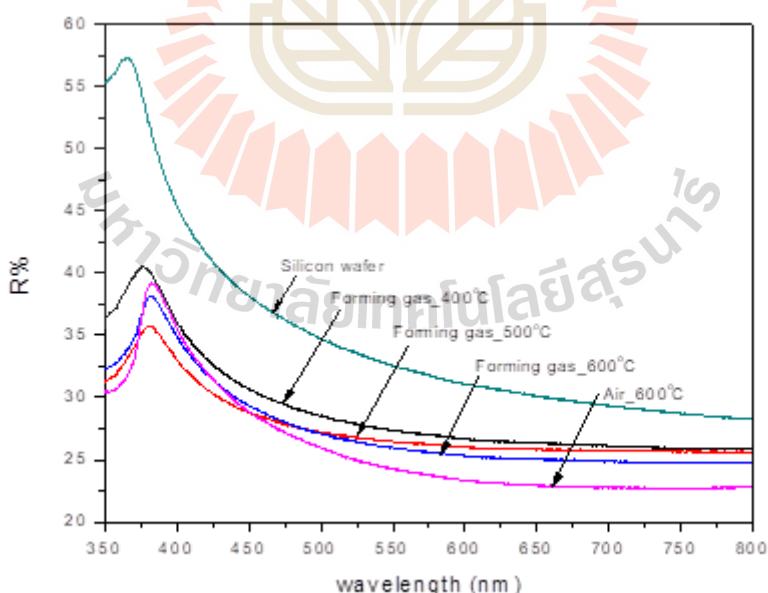
องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส พื้นผิวไม่เกิดเม็ดผลึกขึ้น ทำให้เกิดโครงสร้างผลึกไม่สมบูรณ์ แสดงดังรูปที่ 4.15 (ก) และ 4.15 (ข) แต่สำหรับการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าพื้นผิวเกิดลักษณะขนาดอนุภาคผลึกเป็นทรงกลม รวมตัวกันอย่างเด่นชัด มีความพรุนของผิวเกิดขึ้นดังรูปที่ 4.15 (ค) ซึ่งสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ รูปที่ 4.14 ที่แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เด่นชัด ในระนาบ (002) ในสภาวะการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



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

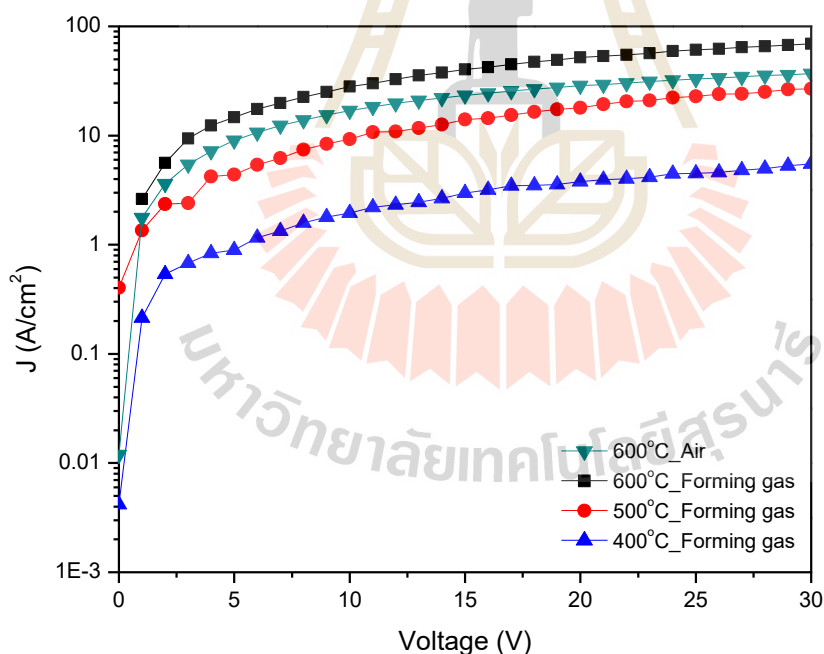
รูปที่ 4.16 แสดงค่าการสะท้อนแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงตั้งแต่ 350 ถึง 800 นาโนเมตรของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ในเงื่อนไขที่เต็มสาร

ลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซนต์ फिल्मบางเคลือบบนแผ่นฐานซิลิคอนจำนวน 1 ชั้น และผ่านกระบวนการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิงก๊าซ ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง พิจารณาช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็น ตั้งแต่ 400-700 นาโนเมตร จากผลพบว่าชั้นงานที่อบความร้อน อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ให้ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับมากที่สุดเฉลี่ย 28.32 เปอร์เซนต์ ส่วนชั้นงานที่อบความร้อน อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเฉลี่ย 27.17 เปอร์เซนต์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับต่ำสุดเฉลี่ย 26.98 เปอร์เซนต์ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นที่ 600 องศาเซลเซียส ในการอบความร้อนชั้นงานภายใต้วิธีฟอร์มมิงก๊าซ นั้นทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับลดลง เมื่อเทียบกับการอบความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่า จากผลดังกล่าวนี้ สอดคล้องกับผลภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด ที่ผิวฟิล์มมีเม็ดอนุภาคทรงกลมเล็ก ๆ ขนาดสม่ำเสมอ และบางบริเวณนั้นมีการเกาะกลุ่มเม็ดอนุภาคที่ใหญ่กว่ารวมเป็นกลุ่มก้อนอย่างกระจัดกระจาย เมื่อเปรียบเทียบเงื่อนไข 400 และ 500 องศาเซลเซียส ดังนั้นอนุภาคทรงกลมเล็ก ๆ ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท นั้นสามารถช่วยลดการกระเจิงของแสงได้ เพิ่มพื้นที่การดูดกลืนแสงให้มากขึ้น ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญ และเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่อบความร้อน ในบรรยากาศปกติ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสที่อุณหภูมิเท่ากันพบว่า ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเฉลี่ย 25.60 เปอร์เซนต์ มีค่าน้อยกว่าวิธีฟอร์มมิงก๊าซ จึงต้องพิจารณาผลของค่าช่วงชีวิตพาหะในหัวข้อถัดไป

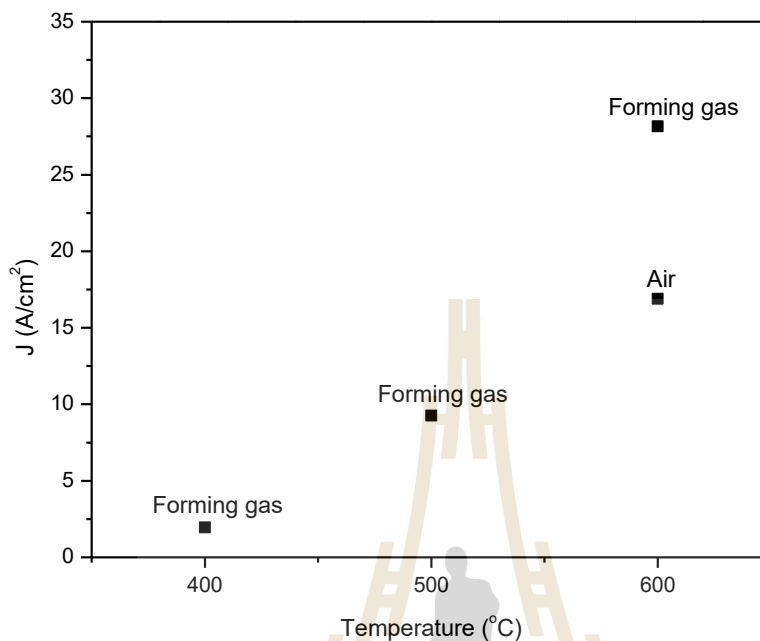


รูปที่ 4.16 สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิงก๊าซ และเปรียบเทียบบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.17 (ก) แสดงความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าของฟิล์มผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ภายใต้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน การวัดคุณลักษณะ J-V ได้ใช้หลักการวิธี 2-โพรบ จากผลความสัมพันธ์พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส จนถึง 600 องศาเซลเซียส ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้นตั้งแต่  $5 \text{ A/cm}^2$  ถึง  $31 \text{ A/cm}^2$  ที่ระดับแรงดัน 20V แสดงค่าความหนาแน่นกระแสกับ แสดงดังรูปที่ 4.17 (ข) โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นั้นให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุด จากผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่แสดงความเข้มของสัญญาณ (002) ที่เด่นชัด ฟิล์มอบความร้อนอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส บ่งบอกถึงโครงสร้างผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่สมบูรณ์กว่าเงื่อนไขอื่น อีกทั้งผลดังกล่าวยังได้สอดคล้องกับผลของภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด ที่มีอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กกระจายอย่างเห็นได้ชัดเจนนกว่าเงื่อนไขอื่น ๆ ดังนั้นจากผลดังกล่าวจึงสามารถยืนยันได้ว่าวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ ที่เงื่อนไขอุณหภูมิ และค่าอัตราการไหลของก๊าซที่เหมาะสมนั้นสามารถช่วยปรับปรุงคุณภาพทางไฟฟ้า และทางแสงได้ ทำให้มีความเป็นไปได้สูงที่จะนำฟิล์มบางผลึก พบว่าผิวมีความพรุน สามารถกับดักแสงได้เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงขึ้น

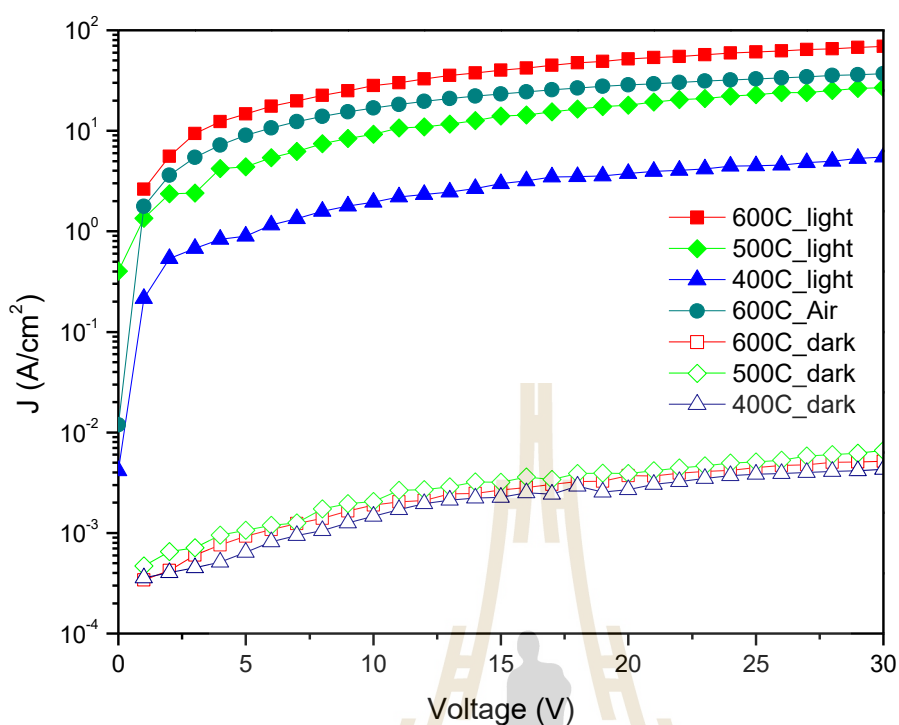


รูปที่ 4.17(ก) ความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซและเปรียบเทียบบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.17 (ข) ความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อนที่แรงดัน 20 โวลต์

รูปที่ 4.18 แสดงการเปรียบเทียบค่าคุณลักษณะ J-V ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาท ภายใต้การวัดที่มีด และสว่าง ที่มีเงื่อนไขการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ ที่อัตราการไหลของก๊าซ 100 sccm ที่อุณหภูมิต่างกัน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ที่ผลิตได้เคลือบบนกระจกฟิวส์ควอตซ์ 1 ชั้น ในเงื่อนไขเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ จากผล J-V พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสในการวัดสภาวะมืดใกล้เคียงกัน แต่เมื่อมีแสงตกกระทบฟิล์ม ทำให้เกิดกระแสโฟโตที่เพิ่มขึ้นเห็นได้อย่างชัดเจน ซึ่งพิจารณาที่แรงดัน 20 V ฟิล์มที่ผ่านการอบความร้อน อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส นั้นให้ค่าความหนาแน่นกระแสโฟโตประมาณ 3 17 และ 51 A/cm<sup>2</sup> ตามลำดับ สรุปได้ว่าแนวโน้มของความหนาแน่นกระแสโฟโตเพิ่มขึ้นแปรผันกับอุณหภูมิการอบความร้อนที่เพิ่มขึ้นด้วย ลักษณะการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นกระแส มีลักษณะเดียวกันกับงานวิจัยของ (Qiu, 2014) ที่แสดงพารามิเตอร์อุณหภูมิต่อกระแสโฟโตเช่นกัน

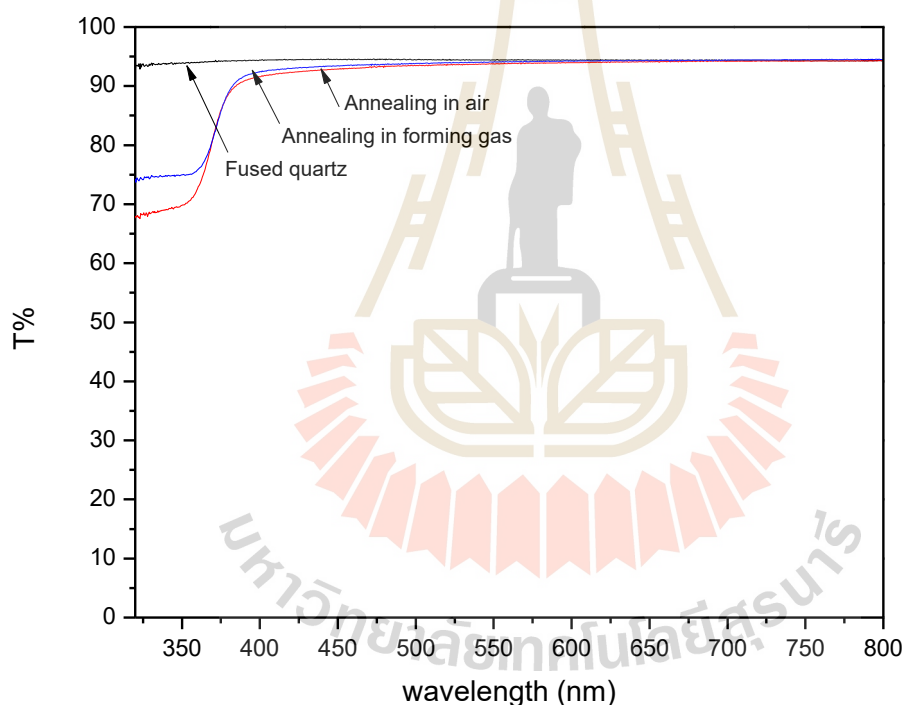


รูปที่ 4.18 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการอบความร้อน ภายใต้สภาวะมืดและแสงตกกระทบ

จากการศึกษาที่ผ่านมาได้พบว่าการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ ภายใต้สภาวะการเปลี่ยนแปลงอัตราการไหล อุณหภูมิการอบความร้อน และระยะเวลาการอบความร้อน ซึ่งมีผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ให้กระแสโพลีเพิ่มขึ้น เนื่องจากอะตอมไฮโดรเจนจากวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซสามารถไปเกาะเกี่ยวพันธะแขนขาที่เกิดจากจุดบกพร่องของโครงสร้างฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท์ขึ้นได้ ดังนั้นต่อไปจะศึกษาการเปรียบเทียบผลของการอบความร้อน ภายใต้บรรยากาศปกติ และวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซโดยบรรยากาศไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ ที่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสงและทางไฟฟ้า

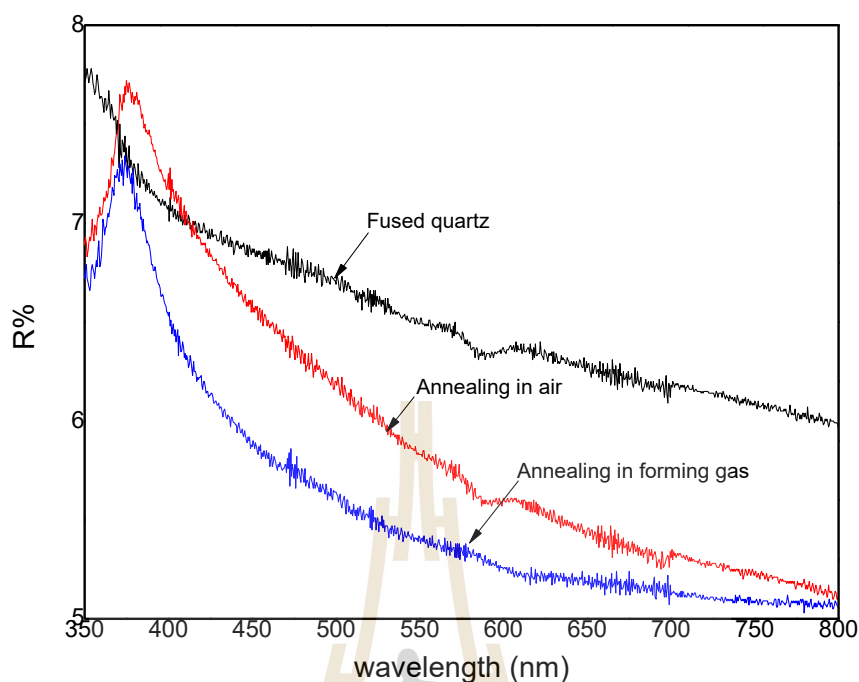
จากรูปที่ 4.19 แสดงค่าการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท์ความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ที่เติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ บนแผ่นฐานพีวส์ควอตซ์จำนวน 1 ชั้น ภายใต้การอบความร้อน อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบระหว่างฟิล์มที่ อบความร้อน ในบรรยากาศปกติ และบรรยากาศฟอร์มมิ่งก๊าซ ที่อัตราการไหลของก๊าซ 100 sccm จากผลพบว่าความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงินตั้งแต่ 350-400 นาโนเมตร มีการทะลุผ่านของแสงทุกเงื่อนไขมากกว่า 65 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นย่านความยาวคลื่นที่ให้พลังงานแสงสูง ยิ่งกว่านั้นความยาวคลื่นแสงในช่วงที่ตามนุษย์มองเห็นตั้งแต่ 400-700 นาโนเมตร สำหรับตัวอย่างทั้งหมดแสดงค่าการทะลุผ่านของแสงมากกว่า 94

เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นค่าการทะลุผ่านของแสงที่สูง พลังงานโฟตอนผ่านฟิล์มบางได้ดีมาก โดยเฉพาะการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศก๊าซไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ นั้น ทำให้ค่าการทะลุผ่านของแสง 75 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงินนั้นสูงกว่าเงื่อนไขการอบความร้อน ในบรรยากาศปกติ ที่มี การทะลุผ่านของแสง ประมาณ 67 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นไม่เพียงแต่การปรับปรุงกระแสโฟโตที่ได้จากฟิล์มที่เงื่อนไขการอบความร้อนในบรรยากาศวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซเท่านั้น แต่ยังส่งผลต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มด้วยที่มีค่าการทะลุผ่านของแสง สูงขึ้น อีกทั้งค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับซึ่งแสดงดังรูปกราฟที่ 4.20 นั้นมีค่าต่ำกว่า 8 เปอร์เซ็นต์ ทุกช่วงความยาวคลื่น โดยเฉพาะฟิล์มในเงื่อนไขการอบความร้อนวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ นั้นให้ค่า การสะท้อนกลับของแสง ต่ำสุด จากผลการวัดดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ที่เผาภายใต้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ มีปัจจัยที่เหมาะสมสำหรับเป็นป้องกันการสะท้อนแสง ให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ได้



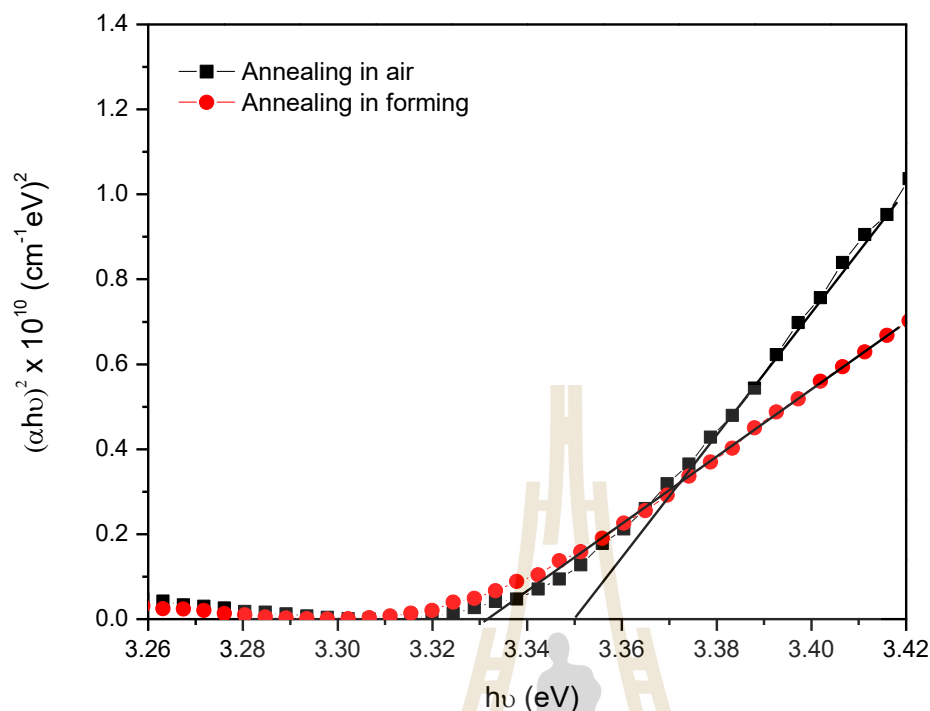
รูปที่ 4.19 เปรียบเทียบการทะลุผ่านของแสงภายใต้บรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทบนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์





รูปที่ 4.20 เปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับภายใต้บรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทบนแผ่นฐานฟิวซ์ควอตซ์

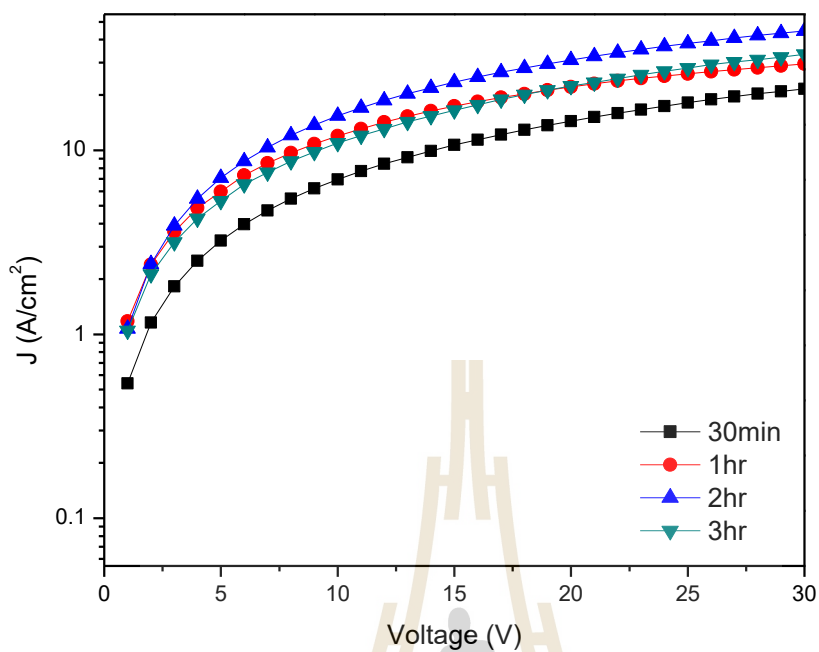
จากผลการวัด การทะลุผ่านของแสง และการสะท้อนกลับของแสง นั้นสามารถประมาณหาค่าช่องว่างพลังงานทางแสง ( $E_g$ ) ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด Direct band gap ด้วยความสัมพันธ์ของ Tauc's plot ในสมการ 3.4 ในบทที่ 3 เพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอนของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในเงื่อนไขการอบความร้อน ในบรรยากาศปกติ และวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ แสดงดังกราฟที่ 4.21 จากผลพบว่าการอบความร้อน ในบรรยากาศปกติมีช่องว่างของแถบพลังงานประมาณ 3.35 อิเล็กตรอนโวลต์ และที่บรรยากาศก๊าซไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ มีค่าช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.33 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งค่าทั้งสองไม่มีความแตกต่างกันมากอย่างมีนัยสำคัญ ช่วงค่าดังกล่าวแสดงถึงการตอบสนองที่ต่อแสงสีน้ำเงิน ซึ่งเป็นช่วงพลังงานสูง อย่างไรก็ตาม เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับฟิล์มในงานวิจัยที่ปราศจากการเติมสารลดแรงตึงผิว พบว่าค่า  $E_g$  มีค่าน้อยกว่ามีค่าประมาณ 3.27 อิเล็กตรอนโวลต์ (Phanuwat, 2012)



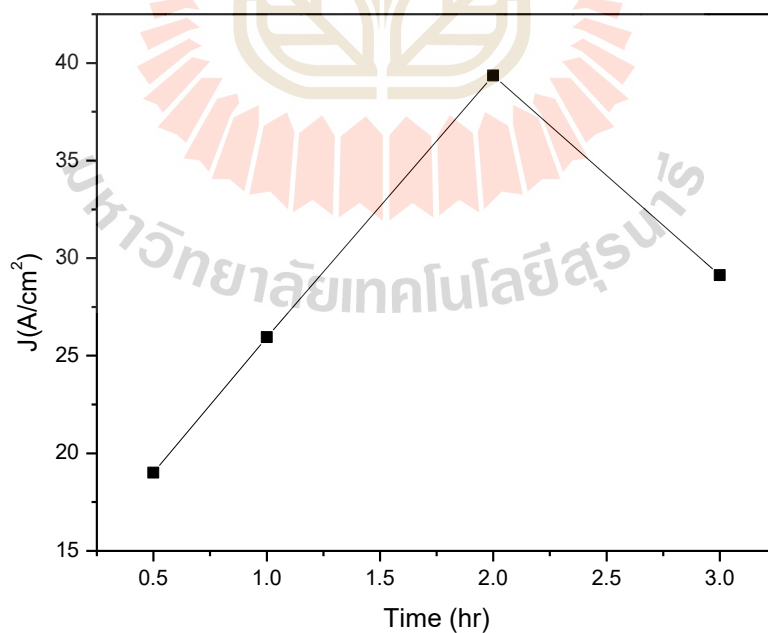
รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  กับพลังงานโฟตอน เปรียบเทียบระหว่างการอบความร้อนภายใต้บรรยากาศปกติและวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ

#### 4.4.3 ผลกระทบจากเวลาที่ใช้ในการอบความร้อน

รูปที่ 4.22 (ก) แสดงผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของฟิล์มบางผลึกนาโน ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาทความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ เจือไนซ์ที่เติมสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ อบความร้อนภายใต้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ ที่อัตราการไหลของก๊าซ 100 sccm ด้วยอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่เปลี่ยนแปลงเวลาการอบความร้อน ตั้งแต่ 30 นาที ถึง 3 ชั่วโมง จากผลการวัด J-V พบว่า เวลาเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 30 นาที 1 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 17 26 และ 40 A/cm<sup>2</sup> ตามลำดับ อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มเวลานาน 3 ชั่วโมงค่าความหนาแน่นของกระแสเริ่มลดลง เป็น 29 A/cm<sup>2</sup> ดังรูปที่ 4.22 (ข) เพราะความร้อนการอบความร้อน นานเกินไปอาจเป็นสาเหตุให้อะตอมเกิดการเกาะเกี่ยวพันธะแขนขาที่ไม่สมบูรณ์ จนเกิดจุดบกพร่องและความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก ซิงค์ออกไซด์ ขึ้น ดังนั้นระยะเวลาที่มีความสำคัญต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัย (Phanuwat, 2012) ที่ใช้เวลา 2 ชั่วโมง เกิดความเป็นผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาทที่สมบูรณ์และแสดงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่สูง



รูปที่ 4. 22(ก) เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแส เมื่อเปลี่ยนแปลงระยะเวลาการอบความร้อนภายใต้สภาวะมืดและแสงตกกระทบ



รูปที่ 4.22 (ข) ความหนาแน่นกระแสเมื่อเปลี่ยนแปลงระยะเวลาการอบความร้อนที่แรงดัน 20 โวลต์

#### 4.5 สรุป

เงื่อนไขต่าง ๆ ที่เหมาะสมของการเตรียมฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท อาทิ เช่น ความเข้มข้นของเจือบิสมัท เท่ากับ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว CTAB ชนิดประจุบวก ในสารละลายตั้งต้นเท่ากับ 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ต่างก็มีผลต่อคุณภาพที่ดีขึ้นของผิวฟิล์มทั้งสิ้น รวมถึงการเพิ่มขึ้นของกระแสโฟโตได้  $10^4$  เท่า และการลดลงของสัมประสิทธิ์การสะท้อนกลับของแสงต่ำกว่า 5 เปอร์เซ็นต์ อีกทั้งเงื่อนไขการอบความร้อน ฟิล์มในบรรยากาศที่ต่างกันนั้นก็ส่งผลต่อคุณสมบัติต่าง ๆ ด้วยเช่นกัน จากผลการทดสอบพบว่าในบรรยากาศการอบความร้อนด้วยวิธีฟอร์มมิงก๊าซ ที่อุณหภูมิเหมาะสมที่ 600 องศาเซลเซียส นั้นส่งผลให้ฟิล์มมีจุดบกพร่องลดลงจากผลของกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญทั้งในสถานะที่มีด และมีแสงตกกระทบ อีกทั้งลักษณะการก่อตัวของอนุภาคผลึกทรงกลมเล็ก ๆ ที่เพิ่มขึ้นมีขนาดประมาณ 29-32 นาโนเมตร ที่กระจายทั่วฟิล์มในเงื่อนไขของวิธีฟอร์มมิงก๊าซนี้ ส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนกลับของแสงที่ลดลงอย่างชัดเจน เนื่องจากความพรุน ขรุขระดังกล่าวนี้ทำให้ได้กับดักแสงได้ดีขึ้น ดังนั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล จึงจัดได้ว่าเป็นฟิล์มชนิดหนึ่งที่มีเหมาะสมต่อการประยุกต์เป็นป้องกันการสะท้อนแสงให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ได้

## บทที่ 5

### ขั้นป้องกันการสะท้อนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยฟิล์มบางผลึก นาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

#### 5.1 บทนำ

จากผลการปรับปรุงฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท (ZnO:Bi) เพื่อให้ผิวฟิล์มมีคุณภาพดี ด้วยการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ชนิดประจุบวก และลดจุดบกพร่องทางโครงสร้างผลึกด้วยกระบวนการอบความร้อน ในบรรยากาศไฮโดรเจนวิธีฟอร์มมิ่งก้ำขุ่น ทำให้ประสบความสำเร็จในการศึกษาคุณสมบัติของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ซึ่งมีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์สารกึ่งตัวนำเป็นชนิดเอ็น ที่มีพื้นผิวฟิล์มไม่เกิดรอยแตกร้าว เกิดอนุภาคผลึกทรงกลมขนาดเล็กกระจายที่ผิวฟิล์ม ทำให้ผลของค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงมีค่าต่ำ แต่ค่าการทะลุผ่านของแสงมีค่าสูงกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าช่องว่างพลังงานประมาณ 3.34 อิเล็กตรอนโวลต์ ทำให้ฟิล์มบาง ผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท สามารถตอบสนองต่อแสงสีน้ำเงินได้ดี ด้านสมบัติทางไฟฟ้าผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่เตรียมจากสารตั้งต้นของสารละลาย โซล-เจล นั้นให้สมบัติเป็นฉนวนไดอิเล็กทริก ซึ่งสามารถลดสถานะพลังงานที่ผิว (Surface states) ทำให้ลดผลของการเกิดการรวมตัวใหม่ที่ผิวได้

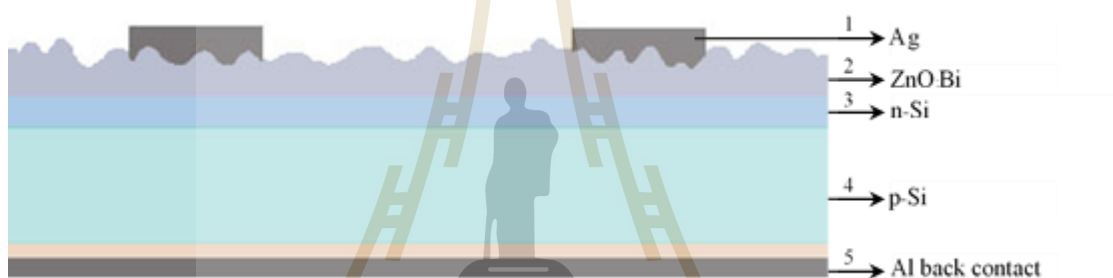
ในการศึกษาในบทนี้จะกล่าวถึงการนำคุณสมบัติเด่นของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท มาประยุกต์ใช้เป็นขั้นป้องกันการสะท้อนแสง (Anti-reflection coating) และชั้นรับแสงช่วงความยาวคลื่นสั้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงานให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็น

#### 5.2 เซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Heterostructure ด้วยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

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

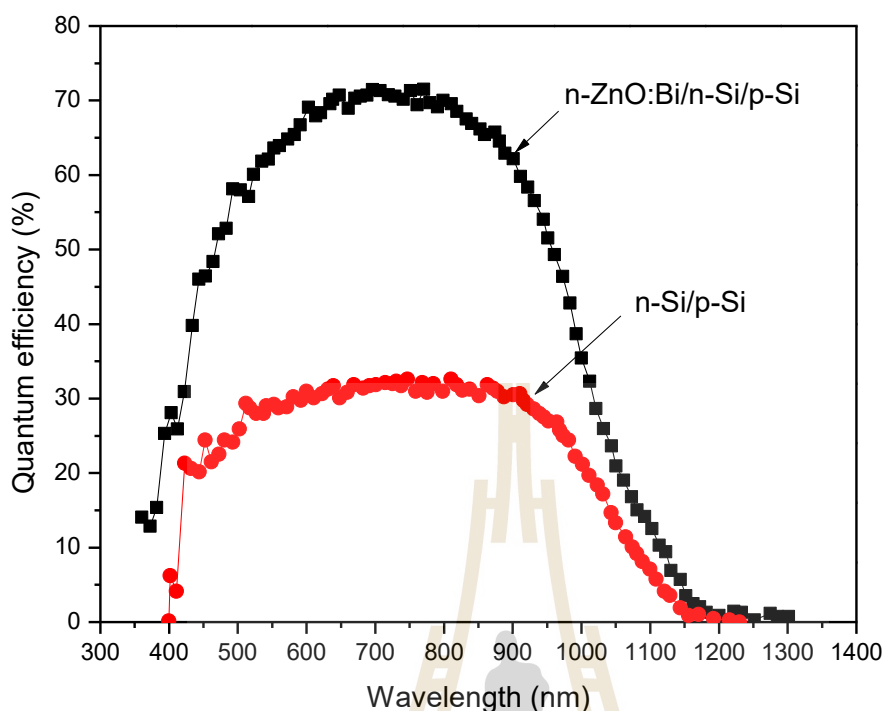
- ชั้นที่ 1 ขั้วไฟฟ้าเงิน (Ag) ทึบแสงด้านบนมีลักษณะเป็นรูปก้างปลา ซึ่งมีคุณสมบัตินำไฟฟ้าได้ดี สำหรับการใช้งานต้องเลือกความหนาและระยะห่างที่เหมาะสม

- ชั้นที่ 2 ชั้นป้องกันการสะท้อนแสงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท เพื่อลดการสะท้อนแสงกลับ อีกทั้งยังเป็นชั้นไดอิเล็กทริกเพื่อลดการรวมตัวใหม่ของพาหะที่ผิว
- ชั้นที่ 3 ชั้นของซิลิคอนที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่เจือด้วยอะตอมฟอสฟอรัสโดยผ่านกระบวนการแพร่สารเจือด้วยความร้อน (Thermal Diffusion)
- ชั้นที่ 4 ชั้นแผ่นฐานจากซิลิคอนผลึกเดี่ยว (Crystal Silicon) ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี ระบาย (100) มีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ  $7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$
- ชั้นที่ 5 ชั้นไฟฟ้าอลูมิเนียม (Al) ทึบแสงด้านล่าง เมื่อผ่านกระบวนการ Firing contact จะทำให้เกิดชั้นสนามไฟฟ้าด้านหลังหรือ  $p^{++}$  ระหว่างแผ่นฐานกับชั้นอลูมิเนียม



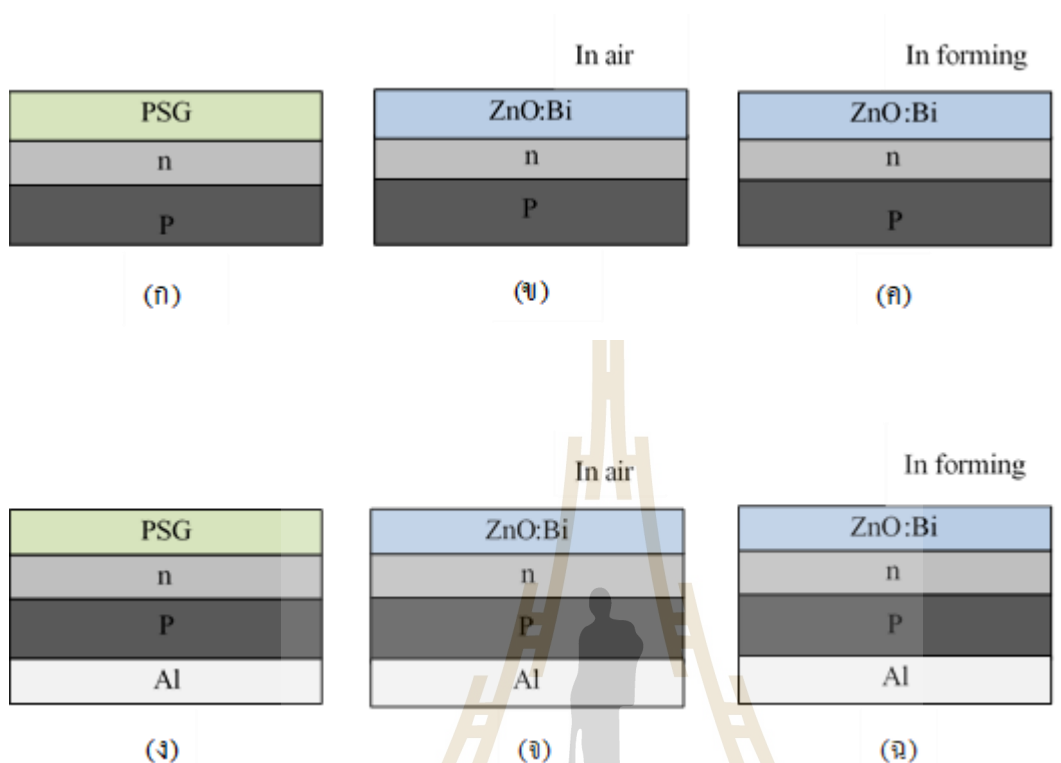
รูปที่ 5.1 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ Heterostructure ด้วยผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

การนำชั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่มีความหนาประมาณ 60-90 นาโนเมตร เพื่อนำมาใช้ชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับที่ด้านบนของผิวเซลล์แสงอาทิตย์นั้น เนื่องจากคุณสมบัติเด่นของซิงค์ออกไซด์มีค่าดัชนีหักเหแสงประมาณ 2 เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด Direct bandgap ที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเชิงโมเมนตัมในรูปของพลังงานความร้อน อีกทั้งมีช่องว่างของพลังงานที่กว้างประมาณ 3.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ที่ทำให้ประสิทธิภาพมีการดูดกลืนแสงในย่านความยาวคลื่นสั้นที่ดี ซึ่งเป็นความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงินที่ให้พลังงานแสงสูง ส่งผลต่อประสิทธิภาพเชิงควอนตัมที่สูงขึ้นในย่านความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงินของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อพี-เอ็น ที่ปราศจากชั้นฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ สังเกตได้จากกราฟรูปที่ 5.2



รูปที่ 5. 2 เปรียบเทียบประสิทธิภาพเชิงควอนตัมระหว่างรอยต่อเฮเทอโรจังก์ชันรอยต่อพี-เอ็น  
(อ้างอิง : ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์ และคณะ., 2552)

รูปที่ 5.3 แสดงโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อพี-เอ็นบนแผ่นฐานซิลิคอนขนาด 18×18 ตารางเซนติเมตร ชนิดพีเจือด้วยสารโบรอน หนา (100) ความหนา 380 ไมโครเมตร ความต้านทานจำเพาะ  $7 \square \text{cm}$  ที่ผลิตเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงที่แตกต่างกัน สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ Heterostructure ประกอบด้วย ชั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท (ZnO:Bi) ภายใต้การอบความร้อนบรรยากาศปกติ (Air) และบรรยากาศไฮโดรเจนวิธีฟอร์มมิงก๊าซ และชั้นฟิล์มฟอสฟอรัสซิลิเกต (Phosphorus silicate, PSG) ซึ่งเป็นชั้นไดอิเล็กทริกบาง ๆ โครงสร้างมีความหนาฟิล์ม 60 นาโนเมตร เพื่อลดผลของการรวมตัวใหม่ของพาหะ อีกทั้งสร้างเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อพี-เอ็น ที่มีขั้วไฟฟ้าอลูมิเนียมด้านหลัง (Al back contact) โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบในการศึกษางานวิจัยนี้ ได้นำมาศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้า-อิเล็กทรอนิกส์ ประกอบด้วยการวิเคราะห์ค่าความต้านทานแผ่นรอยต่อพี-เอ็น ค่าช่วงเวลาอายุพาหะ (Lifetime) ค่าความเร็วการรวมตัวใหม่ของพาหะอิเล็กตรอน-โฮล (Surface recombination velocity) และค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ซึ่งจะกล่าวดังต่อไปนี้



รูปที่ 5.3 แผนภาพตัดขวางของชิ้นงานที่มีโครงสร้างฟิล์มต่าง ๆ ประกอบด้วย (ก) Sample 1 (ข) Sample 2 (ค) Sample 3 (ง) Sample 4 (จ) Sample 5 (ฉ) Sample 6

รายละเอียดโครงสร้างต่าง ๆ ของเซลล์แสงอาทิตย์อธิบายได้ดังต่อไปนี้

(ก) Sample 1 คือการสร้างรอยต่อพี-เอ็น จากการเตรียมโซล-เจล ที่เติมสารเจือกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid,  $H_3PO_4$ ) ต่ออัตราส่วนสารละลาย TEOS 1:5 ด้วยเทคนิคการเคลือบผิวฟิล์มด้วยแรงเหวี่ยงที่เรียกว่าเทคนิค SOD ผ่านการแพร่สารเจือ ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ด้วยทำให้ร้อนขึ้น 20 องศาเซลเซียส/นาที จะได้โครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น พร้อมทั้งมีชั้น PSG หนา 350 นาโนเมตร ความหนาประมาณ 60 นาโนเมตร ด้วยเทคนิค Etching BHF ดังรูปที่ 5.6

(ข) Sample 2 คือสร้างรอยต่อพี-เอ็น ด้วยเทคนิค SOD พร้อมทั้ง Etching ชั้น PSG ด้วย HF Dip หลังจากนั้นเคลือบผิวฟิล์มชั้นซิงค์ออกไซด์ ด้วยเทคนิคการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงจำนวน 1 ชั้น หนา 60 นาโนเมตร ผ่านการอบความร้อน อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติ

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



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

(จ) Sample 5 คือสร้างรอยต่อพี-เอ็น ด้วยเทคนิค SOD หลังจากนั้นเคลือบผิวฟิล์มชั้นซิงค์ออกไซด์ หนา 60 นาโนเมตร ผ่านการอบความร้อน อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติ (Air) พร้อมทั้งสร้างลวดลายขั้วไฟฟ้าอลูมิเนียมด้านหลังและ Firing อลูมิเนียม

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

### 5.3 กระบวนการสร้างรอยต่อพี-เอ็นด้วยเทคนิค Spin on Dopant

ในขั้นตอนแรกจำเป็นต้องสร้างรอยต่อชนิดพี-เอ็นเพื่อให้เกิดคุณสมบัติ Photovoltaic effect เมื่อมีแสงตกกระทบบรอยต่อพื้นของพี-เอ็นในงานนี้ได้เลือกวิธีการสร้างรอยต่อพี-เอ็นด้วยการแพร่ซึมที่ความร้อนสูง โดยใช้สารเจือเป็นฟิล์มบางของแข็งที่เตรียมด้วยเทคนิค Spin on Dopant (SOD) (Tang, 2012) ซึ่งสอดคล้องกับการเตรียมด้วยวิธีโซล-เจลของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาท โดยขั้นตอนแรกได้ทำการสังเคราะห์สารละลายโซล-เจลของฟอสฟอรัสที่อุณหภูมิต่ำ และผ่านกระบวนการเคลือบผิวฟิล์มบางด้วยแรงหมุนเหวี่ยงจากเครื่องสปินลงบนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพี หลังจากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างแพร่ซึมสารเจือฟอสฟอรัสด้วยความร้อน (Thermal diffusion) ด้วยอุณหภูมิและเวลาที่ออกแบบไว้ตามความเหมาะสมสำหรับการแพร่ซึมของฟอสฟอรัสลงไปในซิลิคอนชนิดพี จะได้แผ่นฐานซิลิคอนที่มีโครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น ตามความลึกของชั้นเอ็นและค่าความต้านทานแผ่นตามต้องการได้

#### 5.3.1 การเตรียมสารละลายตั้งต้นเพื่อเป็นฟิล์ม PSG จากแหล่งสารเจือฟอสฟอรัส

1. สังเคราะห์สารละลายที่ประกอบด้วย เตตระเอทิลออลโทซิลิเกต (TEOS) น้ำปราศจากไอออน (DI water) และเอทิลแอลกอฮอล์ ( $C_2H_5OH$ ) ด้วยอัตราส่วน 5:10:1.5 โดยปริมาตรตามลำดับ
2. กวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
3. หยดสารละลายกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid,  $H_3PO_4$ ) ในอัตราส่วน TEOS: $H_3PO_4$  เท่ากับ 5:1 ค่อย ๆ หยดลงไปในปริมาณ 1 มิลลิลิตร

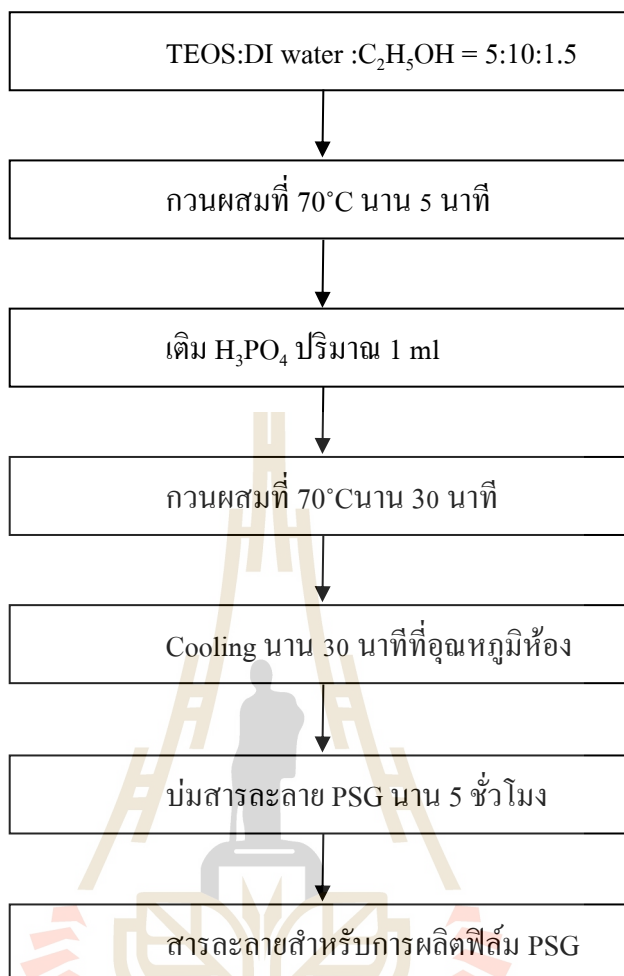
4. กวนสารละลายต่อที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที
5. ปล่อยให้สารละลายเย็นตัวภายใต้อุณหภูมิห้องนาน 30 นาที จะได้สารละลาย ฟอสฟอซิลิเกต (Phosphosilicate)
6. บ่มสารละลาย PSG นาน 5 ชั่วโมง ให้เกิดความเสถียรภาพของสารละลายก่อนนำไปเคลือบเพื่อเป็นฟิล์มบาง PSG แสดงขั้นตอนการเตรียมในรูปที่ 5.4

### 5.3.2 การทำความสะอาดแผ่นฐานซิลิคอน (Silicon wafer)

1. เตรียมแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพีขนาด 18×18 ตารางมิลลิเมตร ความหนา 380 ไมโครเมตร ระบาย (100) ค่าความต้านทานจำเพาะ 7  $\square$ .cm ทำความสะอาดแผ่นซิลิคอนด้วยกระบวนการ RCA1 และ RCA2
2. สกัด Native oxide ที่ผิวหน้าซิลิคอนด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ที่ปริมาณความเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์ เป็นเวลา 5 นาที

### 5.3.3 การเคลือบฟิล์มบาง PSG ด้วยแรงหมุนเหวี่ยงจากเครื่องสปินเนอร์

1. หยดสารละลายตั้งต้นที่เตรียมไว้ลงบนแผ่นฐานซิลิคอน และระดับแรงหมุนเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 2 ขั้นตอน ดังนี้ ขั้นที่ 1 ความเร็วรอบ 500 รอบต่อนาที นาน 15 วินาที ต่อไปขั้นที่ 2 ความเร็วรอบ 1500 รอบต่อนาที นาน 30 วินาที
2. อบชิ้นงานในเตาอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส 30 นาที ทำให้ร้อนขึ้น 1 องศาเซลเซียส/นาที
3. เมื่อได้ฟิล์ม PSG สำหรับเป็นแหล่งสารเจือฟอสฟอรัสแล้วทำการแพร่สารเจือด้วยความร้อน (Thermal diffusion) ในเตาเผาอุณหภูมิสูงที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ทำให้ร้อนขึ้น 20 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ ด้วยอัตราการไหลของก๊าซ 100 sccm



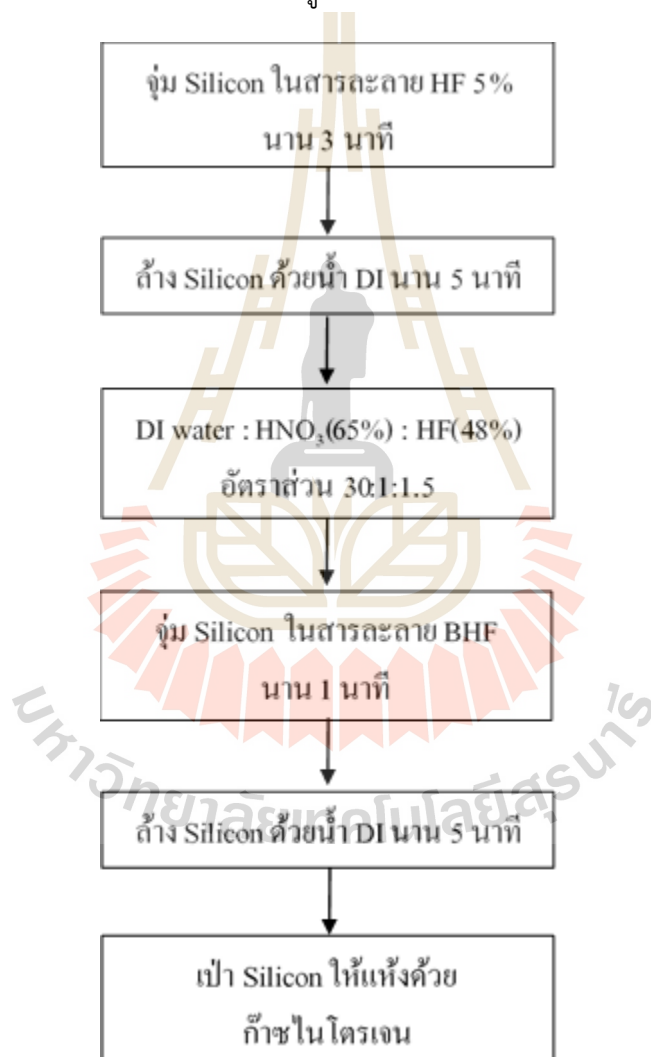
รูปที่ 5.4 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายสำหรับฟิล์ม PSG ด้วยเทคนิค SOD

#### 5.3.4 กระบวนการสกัดชั้น PSG เพื่อเคลือบฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท

1. หลังจากกระบวนการแพร่สารเจือด้วยความร้อนสูงแล้ว โดยทั่วไปต้องสกัด PSG ออกไป โดยจุ่มแผ่นซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็นในสารละลาย HF 5 เปอร์เซ็นต์ เป็นเวลา 3 นาที
2. ล้างแผ่นซิลิคอนให้น้ำไหลผ่านนาน 5 นาที จะได้แผ่นซิลิคอนที่มีโครงสร้างรอยต่อพี-เอ็น ส่วนด้านหลังนั้นเกิดฟิล์มบาง Borosilgate glass (BSG) จากการแพร่ของโบรอนในแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพี ออกมาที่ผิวด้านหลัง

3. สกัดฟิล์ม BSG จากการเตรียมสารละลาย BHF ที่ประกอบด้วยน้ำปราศจาก อีออน กรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) ความเข้มข้น 65 เปอร์เซ็นต์ และ HF ความเข้มข้น 48 เปอร์เซ็นต์ ด้วยอัตราส่วน 30:1:1.5 โดยปริมาตร เขย่าผสมให้เข้ากัน

4. จุ่มแผ่นซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็น ในสารละลาย BHF เวลา 1 นาที เพื่อกำจัดฟิล์ม BSG และล้างแผ่นซิลิคอนให้น้ำไหลผ่านนาน 5 นาที เป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน จะได้แผ่นฐานซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็น สำหรับนำไปเคลือบด้วยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท กับการเติมสารลดแรงตึงผิวจำนวน 1 ชั้น ขั้นตอนทั้งหมดสำหรับการสกัดชั้น PSG แสดงดังรูปที่ 5.5



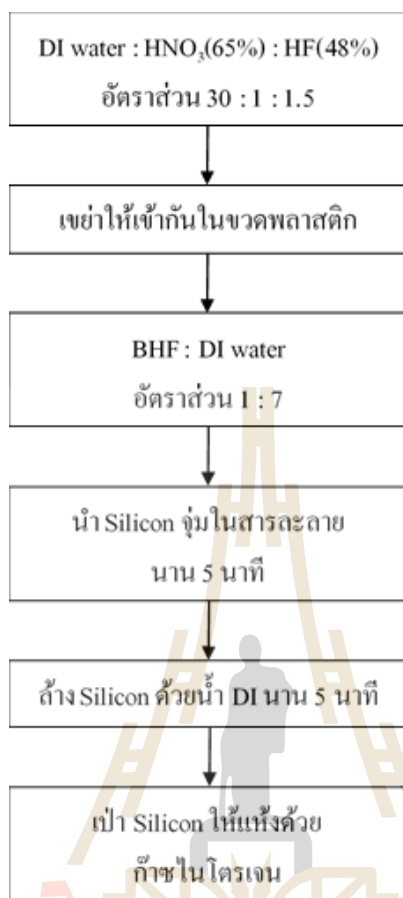
รูปที่ 5.5 กระบวนการสกัดชั้น PSG บนแผ่นฐานซิลิคอน

### 5.3.5 กระบวนการสกัดชั้น PSG เพื่อให้ได้ความหนา PSG สำหรับเป็นชั้นไดอิเล็กทริก

#### ด้านบนของเซลล์แสงอาทิตย์

กระบวนการสกัดชั้น PSG ที่เกิดจากการสร้างรอยต่อพี-เอ็นด้วยเทคนิค SOD นั้นได้วัดความหนาชั้น PSG ซึ่งมีค่าเท่ากับ 350 นาโนเมตร แต่เนื่องจากต้องการเปรียบเทียบความหนาของชั้น PSG ใกล้เคียงกับความหนาชั้นฟิล์มบางฟอสฟอรัสออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาท เท่ากับ 60 นาโนเมตร ดังนั้นจึงต้องทำการสกัดชั้น PSG ที่ได้จากการสร้างรอยต่อพี-เอ็นด้วยเทคนิค Spin on dopant ให้ชั้น PSG หนา 350 นาโนเมตรลดลงเหลือความหนา 60 นาโนเมตร ด้วยการสกัดฟิล์มบางชั้น PSG ออกด้วยเทคนิคที่เรียกว่า Etching BHF+DI water ซึ่งแสดงรายละเอียดและขั้นตอนการสกัดดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลาย BHF เหมือนกับกระบวนการเตรียมสารในหัวข้อ 5.3.4 ที่ประกอบด้วยน้ำปราศจากอ็อกซิเจน กรด  $\text{HNO}_3$  ความเข้มข้น 65 เปอร์เซ็นต์ และกรด HF ความเข้มข้น 48 เปอร์เซ็นต์ ด้วยอัตราส่วน 30:1:1.5 โดยปริมาตร เทลงในขวดพลาสติกที่ทนการกัดกร่อนกรดพร้อมด้วยเขย่าให้เข้ากัน
2. เตรียมสารละลาย BHF ที่ได้จากข้อ 1 มาผสมกับน้ำปราศจากอ็อกซิเจนอีกครั้ง ด้วยอัตราส่วน BHF: น้ำปราศจากอ็อกซิเจน เท่ากับ 1:7 โดยปริมาตร หลังจากนั้นเขย่าผสมสารละลายให้เข้ากันอีกครั้ง
3. จุ่มแผ่นซิลิคอนโครงสร้างรอยต่อพี-เอ็นที่มีฟิล์มชั้น PSG ความหนาประมาณ 350 นาโนเมตรลงในสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 2 เป็นเวลา 5 นาที
4. ล้างแผ่นซิลิคอน โดยให้น้ำปราศจากอ็อกซิเจนไหลผ่านนาน 5 นาที จากนั้นเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เมื่อได้ชิ้นงานที่มีชั้น PSG ให้นำไปวัดความหนาด้วยเครื่อง Optical profiler เพื่อได้ชั้น PSG ที่มีความหนาเท่ากับ 60 นาโนเมตร แสดงขั้นตอนการสกัดชั้น PSG ดังรูปที่ 5.6



รูปที่ 5.6 ขั้นตอนการสกัดชั้น PSG เพื่อให้ได้ความหนา PSG สำหรับเป็นชั้น ไดโกลีทริกด้านบนของเซลล์แสงอาทิตย์

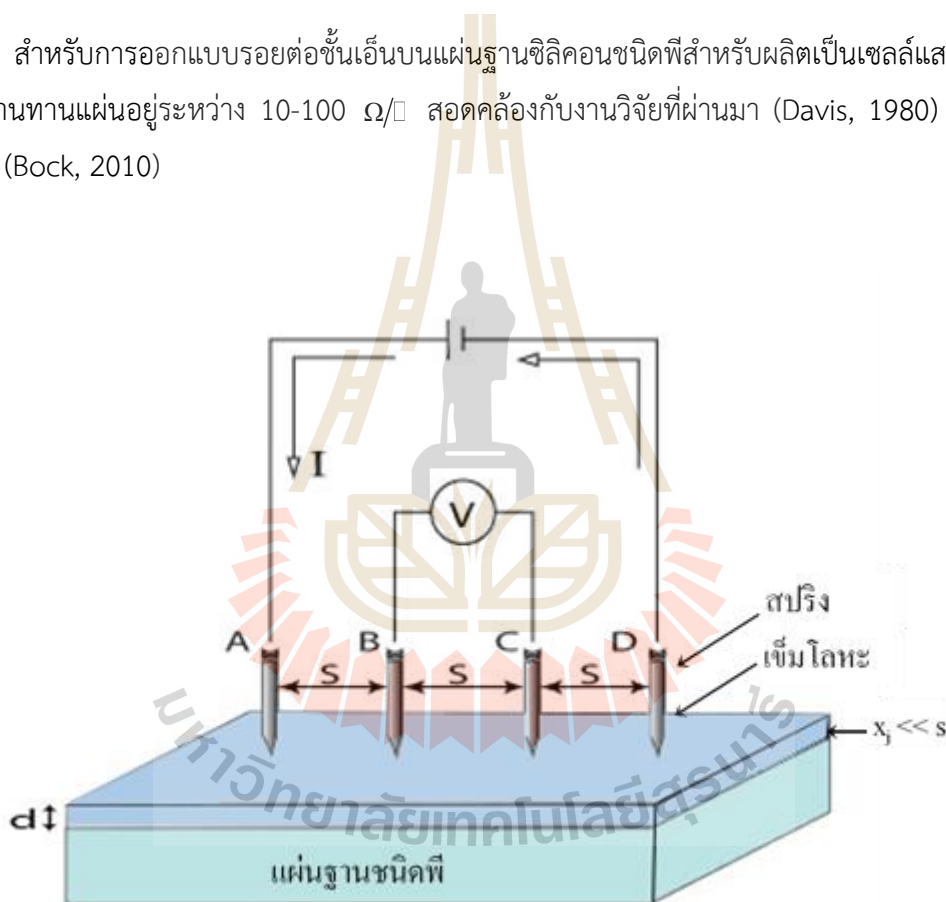
#### 5.4 การวิเคราะห์ค่าความต้านทานแผ่นของรอยต่อพี-เอ็นด้วยเทคนิค 4-point probe

ค่าความต้านทานแผ่น (Sheet resistivity,  $p_s$ ) มีหน่วยเป็น  $\Omega/\square$  ของชั้น n-Si ที่ผลิตได้จากการแพร่ซึมสารเจือฟอสฟอรัส ซึ่งค่า  $p_s$  นั้นมีความสำคัญต่อค่า  $V_{oc}$  ของเซลล์แสงอาทิตย์มาก โดยทั่วไปกำหนดให้  $p_s < 50 \Omega/\square$  ในการศึกษานี้ได้ทำการวัดด้วยเครื่องมือวัดปลายแหลมสี่ขั้ว (4-point probe) แสดงภาพหลักการในรูปที่ 5.7 ส่วนประกอบ 4-point probe ประกอบด้วยเข็มโลหะปลายแหลม 4 หัว มีสปริงช่วยประคองแรงกดของหัวเข็มที่สัมผัสกับผิวหน้าชิ้นงาน ระยะห่างระหว่างแต่ละเข็มมีระยะ  $S$  เท่า ๆ กัน เป็นแนวระนาบเดียวกัน หลักการวัดใช้แหล่งจ่ายกระแสไหลผ่านเข็มขั้ว A ผ่านเนื้อสารกึ่งตัวนำไปยังเข็มขั้ว D ทำการวัดแรงดันไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างเข็มขั้ว B และ C นำค่ากระแส ( $I$ ) และแรงดัน ( $V$ ) ที่วัดได้มาคำนวณหาค่าความต้านทานแผ่น

ในกรณีที่ความหนาของชั้นเอ็น ( $x_j$ ) มีค่าน้อยกว่าระยะห่าง ( $S$ ) ระหว่างเข็มโลหะ หรือ  $x_j \ll s$  และขนาดของชั้นสารนั้นมีความยาวและกว้างมากกว่าระยะห่างระหว่างเข็มโลหะ ดังนั้นค่าความต้านทานแผ่นสามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ในสมการที่ 5.1

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

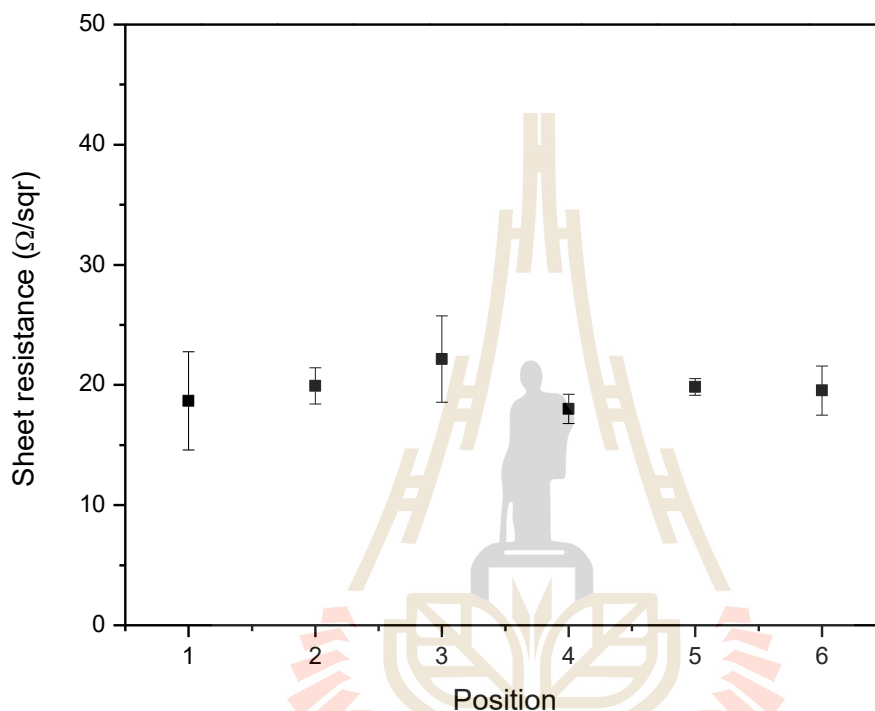
สำหรับการออกแบบรอยต่อชั้นเอ็นบนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพีสำหรับผลิตเป็นเซลล์แสงอาทิตย์นั้น มีค่าความต้านทานแผ่นอยู่ระหว่าง 10-100  $\Omega/\square$  สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา (Davis, 1980) (Komatsu, 2010) และ (Bock, 2010)



รูปที่ 5.7 หลักการวัดค่าความต้านทานแผ่นด้วยวิธี 4-point probe

จากรูปที่ 5.8 ผลของการวัดค่าความต้านทานแผ่นของรอยต่อ พี-เอ็น ที่ผ่านกระบวนการแพร่สารเจือด้วยความร้อน โดยมีแหล่งสารเจือจากฟิล์ม PSG ที่ได้แสดงรายละเอียดการเตรียมไว้ข้างต้น การวัดได้ทำการวัด 6 ตำแหน่งบนแผ่นซิลิคอน และวัดซ้ำตำแหน่งละ 3 ครั้ง จากผลพบว่าที่รอยต่อพี-เอ็นที่ทำการสกัดชั้น PSG ด้วยเทคนิค BHF+HF นั้น แสดงค่าความต้านทานแผ่นเฉลี่ยประมาณ 20  $\Omega/\square$  ซึ่งเหมาะสมสำหรับ

สร้างเป็นชั้นเอ็นของเซลล์แสงอาทิตย์ จากเทคนิค SOD ดังกล่าวเป็นวิธีการเตรียมสารละลายโซล-เจลที่ง่าย สามารถควบคุมความเข้มของสารเจือได้จากการเตรียมสารละลายตั้งต้นทำให้ขั้นตอนการแพร่ด้วยความร้อนสามารถทำได้ในขั้นตอนเดียว

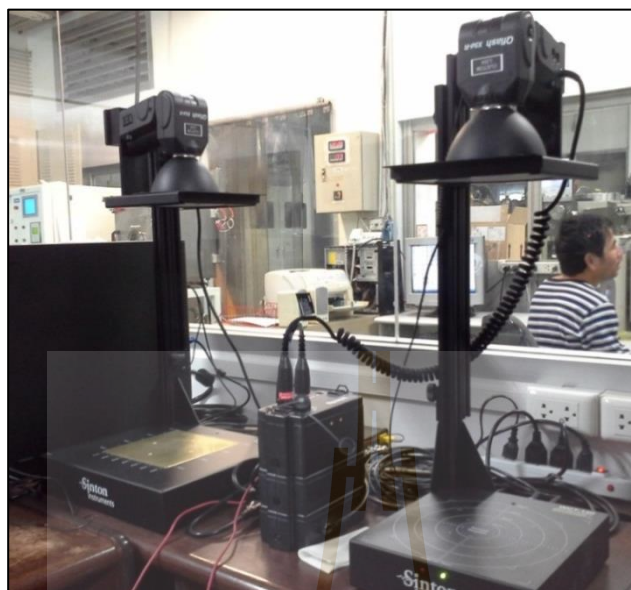


รูปที่ 5.8 ค่าความต้านทานแผ่นของรอยต่อพี-เอ็นใช้เทคนิค 4-point probes ในตำแหน่งที่ต่างกัน

### 5.5 การวิเคราะห์ค่าช่วงอายุพาหะของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ Heterostructure ด้วยผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมีท

ค่าช่วงอายุพาหะของของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ Heterostructure ด้วยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องวัด Photoconductance Lifetime Tester บริษัท Sinton instrument รุ่น WCT-120 ใช้เทคนิค Quasi-steady-state photoconductance (QSSPC) ใช้บริการที่ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) สำหรับวัดช่วงอายุพาหะและประสิทธิภาพของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท บนแผ่นฐานซิลิคอนชนิดพี เครื่องมือวัดนี้ใช้พารามิเตอร์ความเข้มข้นของอะตอม (Minority carrier density) เท่ากับ  $10^{14}$  atom/cm<sup>3</sup> แสดงดังรูปที่ 5.9



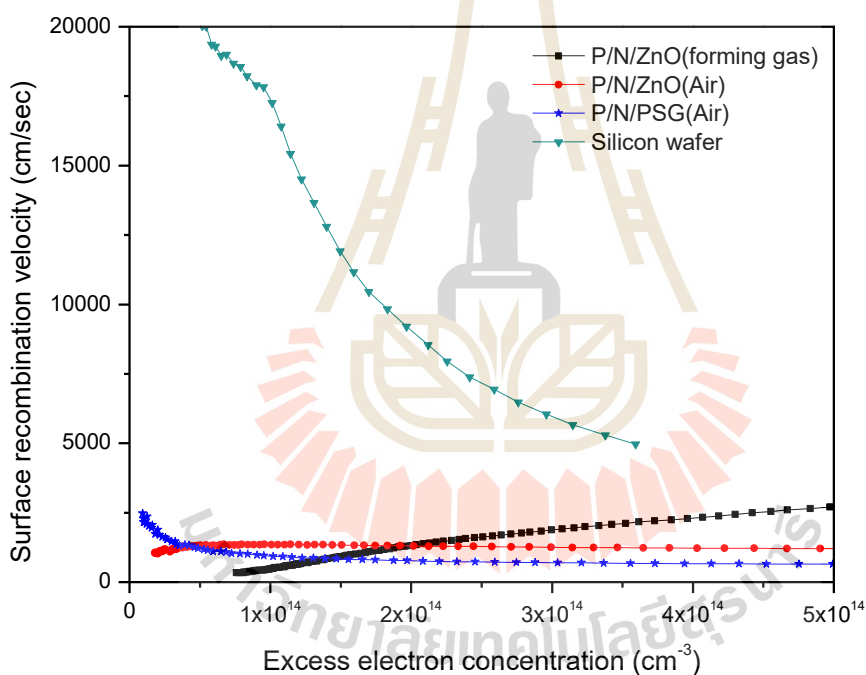


รูปที่ 5.9 เครื่องมือวัดช่วงอายุพาหะ บริษัท Sinton รุ่น WCT-120 จากศูนย์เทคโนโลยี อิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC)

รูปที่ 5.10 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพาหะส่วนเกินกับอัตราความเร็วในการรวมตัวใหม่ของพาหะ จากเงื่อนไขการสร้างรอยต่อพี-เอ็นในเงื่อนไขการเติมสารเจือฟอสฟอรัสอัตราส่วน  $\text{TEOS}:\text{H}_3\text{PO}_4 = 5:1$  ในอุณหภูมิการแพร่ซึม 1000 องศาเซลเซียส นาน 60 นาที เครื่องมือวัดนี้ได้วัดค่าช่วงชีวิตของพาหะที่บริเวณระยะลึกของเนื้อสาร ที่ให้ปริมาณพาหะส่วนเกินที่ระดับ  $10^{14} \text{ atom/cm}^3$  โครงสร้างรอยต่อพี-เอ็นที่ไม่พิจารณาข้อไฟฟ้าได้พิจารณาผลความแตกต่างระหว่างฟิล์มไดออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท และฟิล์ม PGS ที่มีความหนาใกล้เคียงกันประมาณ 60-70 นาโนเมตร จากผลการวัดแสดงให้เห็นว่า sample 3 กับโครงสร้าง  $\text{ZnO}:\text{Bi}(\text{FG})/\text{n-p-Si}$  ให้ค่าอัตราความเร็วในการรวมตัวใหม่ของพาหะที่ผิวสัมผัสมีค่าต่ำสุดประมาณ 473 cm/s คำนวณได้จากสมการ 2.7 ที่ว่า  $S_{\text{eff}} = W/2\tau_{\text{eff}}$  เมื่อ  $W$  คือความหนาของแผ่นฐานซิลิคอน เท่ากับ 380  $\mu\text{m}$  และแสดงให้เห็นว่าการอบความร้อนวิธีฟอร์มมิงก๊าซ ของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท นั้นมีผลช่วยปรับปรุงคุณภาพทางไฟฟ้า-อิเล็กทรอนิกส์ด้วย ซึ่งค่า  $S_{\text{eff}}$  มีค่าน้อยกว่า sample 2 โครงสร้าง  $\text{ZnO}:\text{Bi}(\text{air})/\text{n-p-Si}$  ที่ อบอุ่น ในบรรยากาศปกติ อย่างเห็นได้ชัด อีกทั้งเมื่อเปรียบเทียบกับ sample 1 ที่ใช้ฟิล์มบาง PSG นั้นให้ค่า  $S_{\text{eff}}$  มีค่าต่ำประมาณ 924 cm/s กว่าโครงสร้าง  $\text{ZnO}:\text{Bi}(\text{air})/\text{n-p-Si}$  ข้อมูลดังกล่าวแสดงให้เห็น ฟิล์มบาง PSG นั้นสามารถให้ผลของการลดสถานะพลังงานที่ผิวสัมผัสได้เช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตามโครงสร้าง sample 3 กับโครงสร้าง  $\text{ZnO}:\text{Bi}(\text{FG})/\text{n-p-Si}$  ให้ประสิทธิภาพลดอัตราการรวมตัวของพาหะที่ผิวสัมผัสที่ดี ข้อมูลสรุปในตารางที่ 5.1 การลดลงของอัตราความเร็ว

ในการรวมตัวใหม่ของพาหะนั้นสัมพันธ์อย่างผกผันกับค่าช่วงอายุของพาหะที่ให้ค่าสูงขึ้น ส่งผลต่อค่า  $I_{SC}$  และ  $V_{OC}$  มีค่าสูงขึ้น ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อนำโครงสร้างซิลิคอนรอยต่อ พี-เอ็น ที่มีชั้นไดออกไซด์ทริกด้านบนจากวัสดุแตกต่างกันของฟิล์ม PSG และ ZnO:Bi มาสร้างขั้วไฟฟ้าด้านหลังด้วย Al ซึ่งผ่านการ Firing contact ในเตาอบ ที่อุณหภูมิคงที่ต่อเนื่อง นั้นผลการวัดค่า  $S_{eff}$  นั้นได้ให้ค่าที่สูงขึ้นทุกกรณี สังเกตได้ใน sample 4-6 แม้ว่าโครงสร้าง ZnO:Bi(FG)/n/ p-Si/p<sup>+</sup>/Al นั้นให้ค่า  $S_{eff}$  ต่ำกว่าในกลุ่มก็ตาม สาเหตุการเพิ่มขึ้นของค่า  $S_{eff}$  นั้นหลายสาเหตุเช่น

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

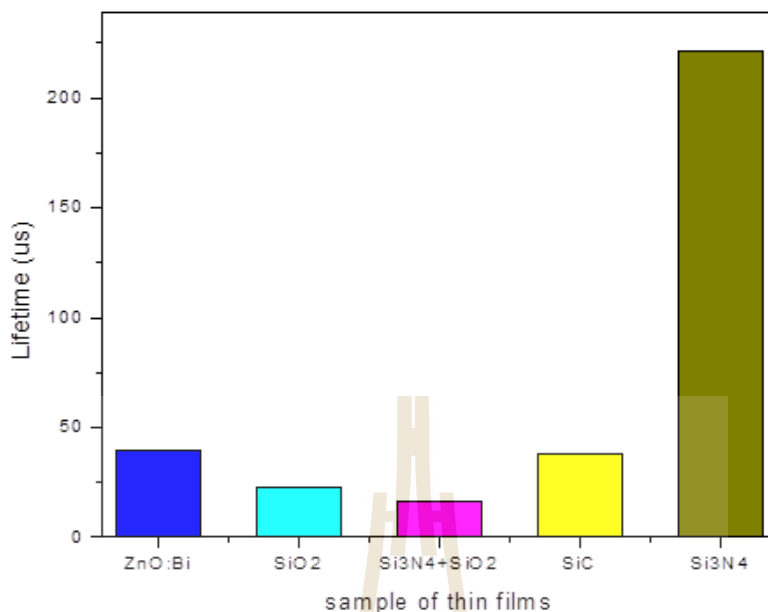


รูปที่ 5. 10 ความสัมพันธ์ความหนาแน่นพาหะส่วนเกินกับอัตราความเร็วในการรวมตัวใหม่ของพาหะของโครงสร้างแบบต่าง ๆ จากเครื่องมือวัด Sinton

ตารางที่ 5.1 ค่าช่วงอายุพาหะและอัตราความเร็วของการรวมตัวใหม่ของโครงสร้างรอยต่อต่าง ๆ

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

กราฟรูปที่ 5.11 แสดงการเปรียบเทียบค่าช่วงอายุพาหะ (Life time) ของวัสดุสารกึ่งตัวนำแตกต่างกัน เพื่อนำมาผลิตฟิล์มบางไดโอดีเล็กทริกบนชั้นรอยต่อพี-เอ็นเพื่อพัฒนาชั้นพาสซีเวชันลดผลการรวมตัวใหม่ที่ผิว จากการเปรียบเทียบพบว่าฟิล์มบาง  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (ความหนาที่ 100 นาโนเมตร) ที่ใช้ในอุตสาหกรรมเซลล์แสงอาทิตย์ ในปัจจุบันนั้นให้ค่าช่วงอายุของพาหะสูงสุดเท่ากับ 221 ไมโครเมตร (Lelièvre, 2009) เมื่อเทียบกับฟิล์มชนิดอื่น ๆ แต่เมื่อมีชั้นไดโอดีเล็กทริก  $\text{Si}_3\text{N}_4$  มีส่วนด้านบนของชั้น  $\text{SiO}_2$  เพิ่มเติมด้วย (ความหนาที่ 150 นาโนเมตร) นั้นได้ให้ค่า  $\tau$  ลดลงอย่างมากเท่ากับ 16 ไมโครเมตร (Claudio, 2009) สำหรับการใส่ฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท์ (ความหนาที่ 60 นาโนเมตร) ให้ค่า  $\tau$  ประมาณ 39.85 ไมโครเมตร ซึ่งมีค่าสูงกว่าการใช้  $\text{SiO}_2$  (ความหนาที่ 200 นาโนเมตร) ซึ่งให้ค่าเพียง 23 ไมโครเมตร อย่างไรก็ตาม ฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท์ ได้ให้ค่า  $\tau$  มีค่าใกล้เคียงกับฟิล์มบาง SiC (ความหนาที่ 41 นาโนเมตร) ที่ให้ค่าเท่ากับ 38 ไมโครเมตร ดังนั้นจากผลการเปรียบเทียบค่าช่วงอายุพาหะในฟิล์มไดโอดีเล็กทริกต่างๆ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท์ นั้นสามารถใช้เป็นวัสดุทางเลือกสำหรับชั้นพาสซีเวชันให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิคอนได้



รูปที่ 5.11 เปรียบเทียบค่าช่วงอายุพาหะของการเตรียมฟิล์มบางด้วยวัสดุชนิดต่าง ๆ กับฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท

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

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

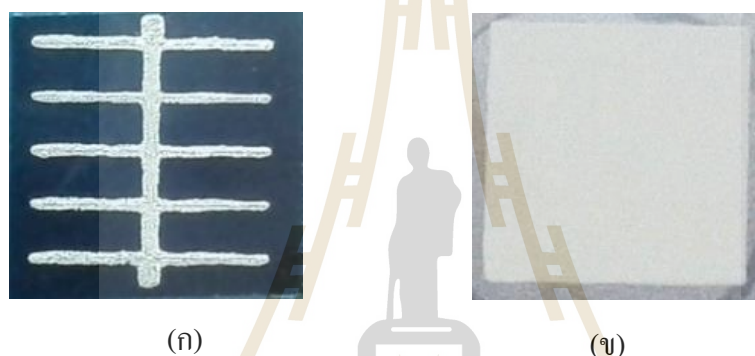
### 5.6.1 กระบวนการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ

1. สร้างรอยต่อพี-เอ็น ด้วยเทคนิค SOD ตามแผนภาพรูปที่ 5.2 ด้วยอัตราส่วน TEOS:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> เท่ากับ 5:1 โดยการแพร่สารเจือซึมฟอสฟอรัสเข้าสู่แผ่นฐานซิลิคอนระนาบ (100) ด้วยความร้อน (Thermal diffusion) ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส นาน 60 นาที ทำให้ร้อนขึ้น 20 องศาเซลเซียส/นาที
2. เตรียมสารละลายโซล-เจล ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ เติมนสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ เคลือบฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ด้วยแรง

หมุนเหวี่ยง จำนวน 1 ชั้น ผ่านการอบความร้อน อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ ไฮโดรเจน 5 เปอร์เซ็นต์ ไนโตรเจน 95 เปอร์เซ็นต์

3. สร้างขั้วไฟฟ้าโลหะอลูมิเนียมด้านหลังด้วยเทคนิค Screen printing ผ่านหน้ากากที่ ออกแบบลวดลายขั้วไฟฟ้าไว้ นำไปอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที ก่อนนำไปเผาขั้วไฟฟ้า อลูมิเนียมที่อุณหภูมิ 577 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์

4. สร้างกริดขั้วไฟฟ้าโลหะเงินด้านบน (Silver paste) ด้วยเทคนิค Screen printing ผ่าน หน้ากากที่ออกแบบลวดลายขั้วไฟฟ้า หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที แสดง ดังรูป 5.12



รูปที่ 5. 12 แสดงภาพถ่ายลวดลายโลหะขนาด  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  บนเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวิธี Screen printing (ก) ลวดลาย Ag ด้านหน้า (ข) ลวดลาย Al ด้านหลัง

สำหรับการปลูกฟิล์มบางอะมอร์ฟัสในอุตสาหกรรมผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ทั่วไปใช้เทคนิคกระบวนการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยพลาสมา (PECVD) เป็นเทคนิคที่ซับซ้อนและใช้ต้นทุนการลงทุนในกระบวนการผลิตที่สูง โดยเฉพาะในวิจัยนี้จะขอล่าวรายละเอียดราคาเครื่องจักรในกระบวนการผลิตเป็นสำคัญ แสดงดังตารางที่ 5.2 พบว่าราคาต้นทุนของเครื่องจักรและอุปกรณ์บำรุงรักษาอยู่ที่ราคาประมาณ 200 ล้านบาท (ดุสิต เครื่องงาม., 2548) เมื่อเปรียบเทียบกับการเตรียมฟิล์มบางอะมอร์ฟัสด้วยเทคนิคโซล-เจล ดังตารางที่ 5.3 แสดงต้นทุนราคาการผลิตฟิล์มบางประมาณ 4 แสนกว่าบาท ดังนั้นจะเห็นว่าการปลูกฟิล์มบางสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยเทคนิคโซล-เจลเป็นกระบวนการผลิตต้นทุนต่ำกว่าเทคนิค PECVD อย่างเห็นได้ชัดเจน อาจเป็นแนวทางสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมเชิงพาณิชย์ได้ การวิเคราะห์ต้นทุนการผลิตนี้ปราศจากการพิจารณา ต้นทุนกระบวนการปลูกฟิล์ม การประกอบแผงและยังไม่รวมค่าวัสดุต่าง ๆ

ตารางที่ 5.2 รายละเอียดราคาของเครื่องจักรที่ใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวิธี PECVD

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

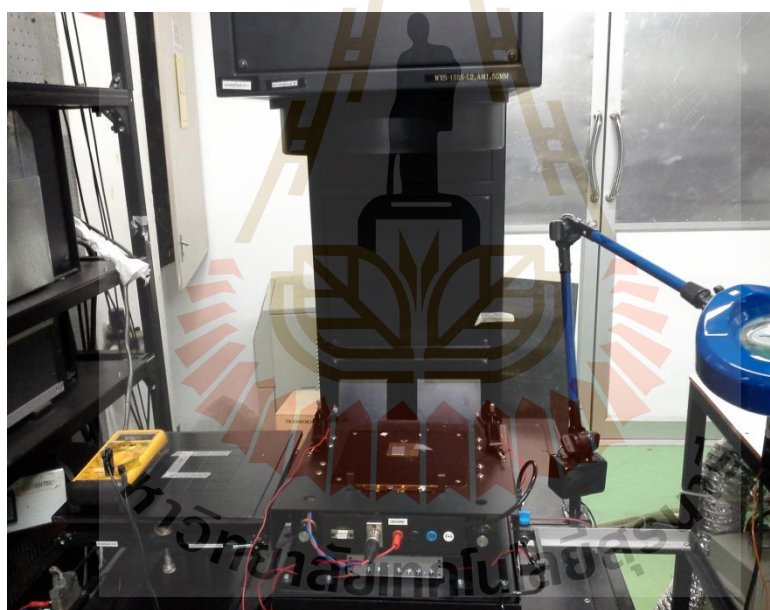
ตารางที่ 5. 3 รายละเอียดราคาของเครื่องจักรที่ใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวิธีโซล-เจล

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

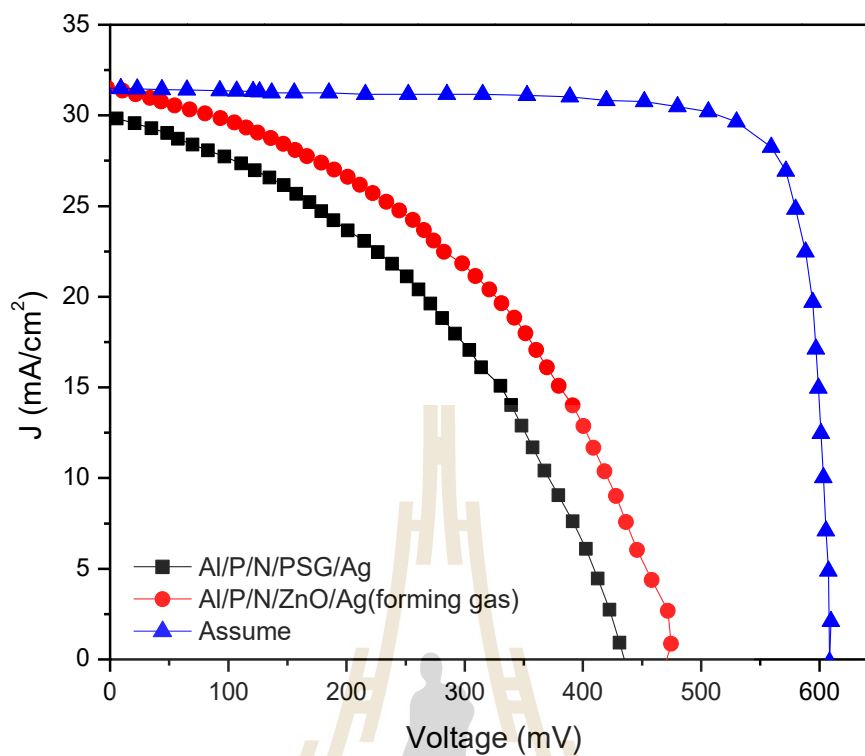
### 5.6.2 ผลการวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยเครื่องจำลองแสงเทียม

เครื่องมือวัดจำลองแสงเทียม (Solar simulator) บริษัท WACOM รุ่น WXS-155S-L2 พิกัดแสง AM1.5G ที่มีความเข้มแสงเท่ากับ 100 mW/cm<sup>2</sup> ดังรูปที่ 5.13 ภายใต้อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เซลล์

แสงอาทิตย์ที่ทำการวัดมีพื้นที่หน้าตัดเท่ากับ 1 ตารางเซนติเมตร เพื่อวัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ด้วยโครงสร้าง Ag/n/p-Si/p<sup>+</sup>/Al และ Ag/ZnO/n/p-Si/p<sup>+</sup>/Al ด้วยกระบวนการสร้างรอยต่อพี-เอ็นจากเทคนิค SOD ที่เติมสารเจือฟอสฟอรัสด้วยอัตราส่วน TEOS:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> เท่ากับ (5:1) ที่อุณหภูมิการแพร์ซิม 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ทำให้ร้อนขึ้น 20 องศาเซลเซียส/นาที จากรูปที่ 5.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ J-V พบว่าโครงสร้างชั้นป้องกันการสะท้อนแสง ที่สร้างจากฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ให้ค่าประสิทธิภาพเท่ากับ 6.5 เปอร์เซ็นต์ สูงกว่าฟิล์มบาง PSG เท่ากับ 5.3 เปอร์เซ็นต์ ที่ความหนาฟิล์มบาง 60 นาโนเมตร เท่ากันดังตารางที่ 5.4 ที่แสดงค่าผลการวัดต่าง ๆ ดังนั้นการอบความร้อน ที่ใช้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ เข้ามาช่วยลดจุดบกพร่องทางโครงสร้างการเกาะเกี่ยวพันธะของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ได้ดีกว่าการผลิตชั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท ในกรณีศึกษานี้ไม่พิจารณาพื้นผิวทรงพีระมิดของเซลล์แสงอาทิตย์



รูปที่ 5.13 การวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยการจำลองแสงเทียม



รูปที่ 5.14 เปรียบเทียบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ระหว่างฟิล์มบาง PSG ไดโอดีเล็กทริกกับฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท

ตารางที่ 5. 4 ค่าพารามิเตอร์สำหรับประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ระหว่างโครงสร้างฟิล์มบาง PSG และฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท

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



กรณีของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบนี้ที่ผลิตในห้องปฏิบัติการนี้มีข้อจำกัดด้านการผลิตชั่วคราวให้ได้ประสิทธิภาพเท่ากับอุตสาหกรรม ซึ่งในอุตสาหกรรมมีค่าฟิวเพคเตอร์ไม่น้อยกว่า 70 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นในการศึกษานี้ จึงได้จำลองเส้นกราฟ I-V ของตัวอย่างที่ผลิตขึ้นใหม่เป็นเส้นกราฟ Assume ที่จำลองผลจากการพิจารณาฟิวเพคเตอร์เท่ากับ 77 เปอร์เซ็นต์ ผลเปรียบเทียบดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบที่ประกอบด้วยชั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาท แต่ไม่มีโครงสร้างผิวพริมาตรและชั้นซิลิคอนไนไตรด์นั้นมีค่าประสิทธิภาพสูงเกินกว่า 1 เท่าตัว จากกรณีที่มีการผลิตชั่วคราวที่มีประสิทธิภาพจากการลดผลของ Parasitic resistance ซึ่งส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าฟิวเพคเตอร์

การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ให้ได้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงนั้น จำเป็นต้องพิจารณาปัจจัยที่เกี่ยวข้องให้ครบถ้วน โดยสรุปปัจจัยต่าง ๆ ได้ดังนี้

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

2. กระแสไฟฟ้าลัดวงจร ( $I_{sc}$ ) มีค่าประมาณ 32 mA มีค่าที่สูงเนื่องจากงานวิจัยนี้มีการสร้างฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมาทเป็นชั้นหน้าต่างรับแสงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อพี-เอ็น ทำให้กระแสโฟโตเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามแผ่นฐาน p-Si ไม่ได้สร้างผิวขรุขระพริมาตร ซึ่งถ้าพิจารณาร่วมด้วยจะสามารถได้ค่า  $I_{sc}$  สูงขึ้นได้

3. ความต้านทานไฟฟ้าภายในแบบขนาน ( $R_{sh}$ ) ในทางอุดมคติจะมีค่าเท่ากับค่าอนันต์ เซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูงมีค่าความต้านทานไฟฟ้าภายในแบบขนานที่สูงกว่า  $1300 \Omega \cdot \text{cm}^2$  จากกราฟเราพบว่าค่าความชันยังสูง เกี่ยวข้องกับความไม่สมบูรณ์ที่รอยต่อพี-เอ็นค่าความต้านทานไฟฟ้าภายในแบบขนานนี้สอดคล้องต่อการลดลงของแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจรและค่าฟิวเพคเตอร์ด้วย

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

### 5.6.3 ผลการคำนวณประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยแบบจำลองผล PC1D

โปรแกรม PC1D เป็นโปรแกรมการสร้างแบบจำลองการวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่นิยมใช้กันมากที่สุดในเชิงพาณิชย์ โปรแกรม PC1D นั้นถูกนำมาใช้ในการจำลองการทำงานของวัสดุใหม่ ๆ

โดยการกำหนดค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้ออกแบบไว้ดังนั้นโปรแกรม PC1D จึงเหมาะสมสำหรับนักวิจัยที่ต้องการพัฒนาและทำนายประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์

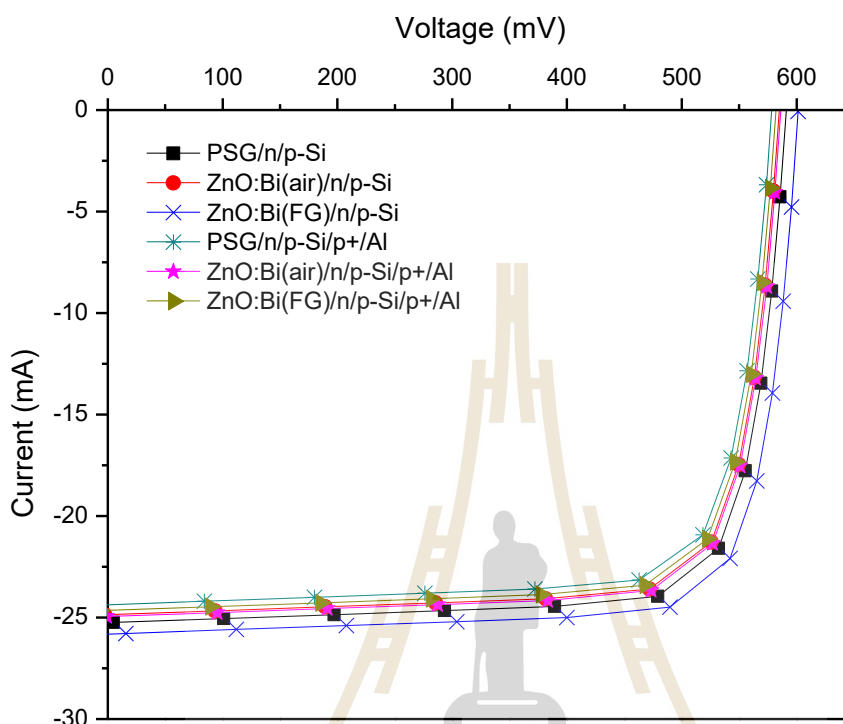
งานวิจัยนี้จึงได้ทำแบบจำลองผลด้วย PC1D เมื่อเปรียบเทียบผลการจำลองโดยพิจารณาให้ค่าพิวเพคเตอร์เพื่อวัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ กับมาตรฐานกับโครงสร้างในแบบต่าง ๆ สำหรับโครงสร้างเซลล์ Ag/ ZnO:Bi (FG)/n/p-Si/p+/Al มีค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ได้จากการวัดค่าการสะท้อนแสงกลับ ด้วยเครื่องมือวัด UV-Vis และค่าช่วงอายุการเดินทางของพาหะ( $\tau$ ) ด้วยเครื่องมือวัด Sinton และนำไปแทนค่าต่าง ๆ ลงในโปรแกรม PC1D ดังตารางที่ 5.5

ตารางที่ 5.5 ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในแบบจำลอง PC1D เพื่อนำไปคำนวณหาค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานในเซลล์แสงอาทิตย์

ชื่อพารามิเตอร์	ค่าพารามิเตอร์ของโครงสร้าง Ag/ ZnO:Bi (FG)/n/p-Si/p+/Al
Device area (cm <sup>2</sup> )	100
Thickness ( $\mu$ m)	380
Front Reflectance (%)	23.32
$\tau_{\text{meas}}$ ( $\mu$ s)	39.85
$S_{\text{front}}$ (cm/s)	$1 \times 10^6$
$S_{\text{back}}$ (cm/s)	473
1st front diff. (cm <sup>-3</sup> )	$5.022 \times 10^{20}$
1st rear diff. (cm <sup>-3</sup> )	$1 \times 10^{20}$

รูปที่ 5.15 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าด้วยแบบจำลอง PC1D ที่ผลิตได้จากเซลล์แสงอาทิตย์ในโครงสร้างเซลล์แบบต่าง ๆ การประมวลผลการจำลองประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์แสดงหน้าต่างของโปรแกรมดังรูปที่ 5.16 จากการประมวลผลได้ผลแสดงค่าในตารางที่ 5.6 ประกอบด้วย กระแสลัดวงจร ( $I_{sc}$ ) แรงดันเปิดวงจร ( $V_{oc}$ ) กำลังไฟฟ้าสูงสุด ( $P_{Max}$ ) พิวเพคเตอร์ (FF) และประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ ( $\eta$ ) ภายใต้พื้นที่เซลล์แสงอาทิตย์ 100 cm<sup>2</sup> ที่ความเข้มแสงคงที่ 0.1 W/cm<sup>2</sup> อย่างไรก็ตามการจำลองโปรแกรมด้วย PC1D จากกราฟได้ค่ากระแสต่ำกว่า 32 mA

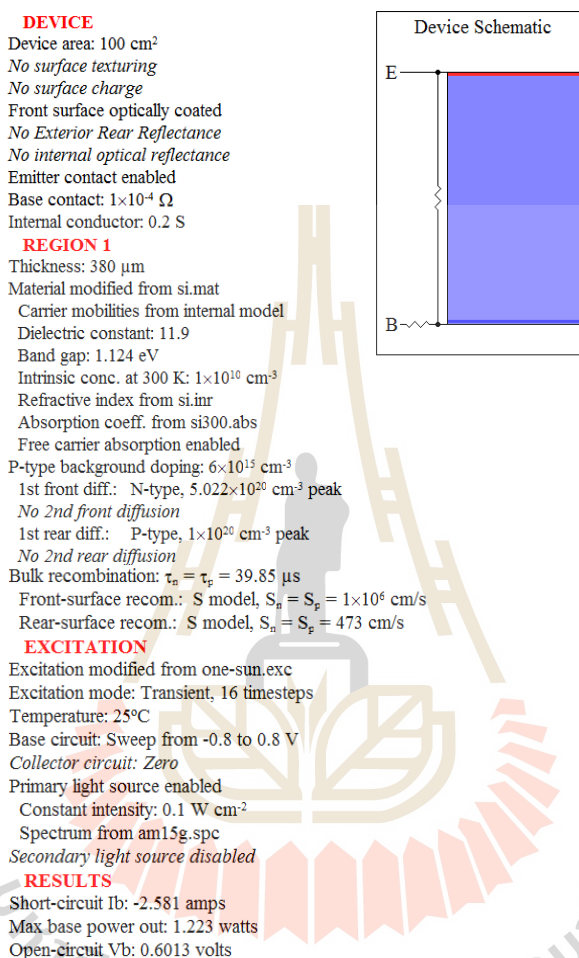
เนื่องจากโปรแกรมไม่ได้คิดชั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ซึ่งเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อพี-เอ็น ทำให้สอดคล้องกับค่ากระแสที่ลดลงเหลือประมาณ 25 mA



รูปที่ 5.15 เปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าจากการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบ

ตารางที่ 5. 6 ค่าพารามิเตอร์ทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์กับโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดต่าง ๆ จากการคำนวณด้วยแบบจำลอง PC1D

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

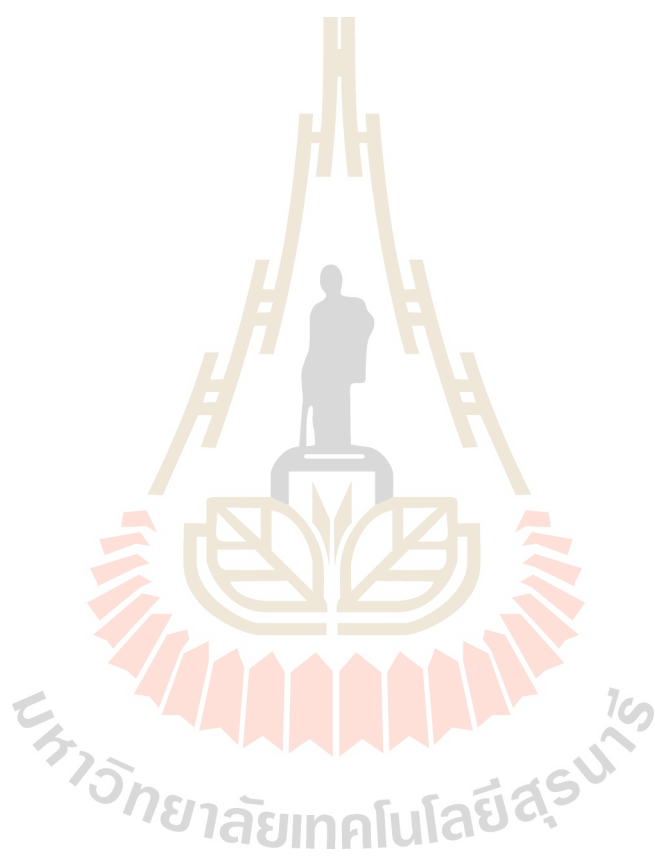


รูปที่ 5.16 หน้าต่างการทำงานของโปรแกรม PC1D จากการกำหนดพารามิเตอร์ต่าง ๆ

## 5.7 สรุป

ชั้นไดโอดีเล็กทริกสร้างด้วยฟิล์มบางฟลูอิกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท สำหรับเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสง และชั้นพาสซีเวชันได้สังเคราะห์จากสารละลายโซล-เจล มีความเข้มข้นของสารเจือบิสมัทเท่ากับ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ เติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ชนิดประจุบวก ความเข้มข้นเท่ากับ 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ และการเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคแรงหมุนเหวี่ยง ที่ผ่านการอบความร้อน 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศฟอรัมมิ่งก๊าซ วิเคราะห์คุณสมบัติทางแสง และทางไฟฟ้า แสดงผลดังนี้ ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่ผิวด้านหน้าเท่ากับ 23.32 เปอร์เซ็นต์ และค่าช่วงอายุของพาหะประมาณ

39.85 ไมโครเมตร พร้อมทั้งการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบโครงสร้าง Ag grid/ ZnO:Bi /n-Si/p-Si/Al ที่วิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยการจำลองโปรแกรม PC1D ซึ่งประกอบด้วย ขนาดกระแสลัดวงจรมีค่าเท่ากับ 25.81 mA ขนาดแรงดันเปิดวงจรมีค่าเท่ากับ 601.2 mV และประสิทธิภาพการแปลงพลังงานเท่ากับ 12.23 เปอร์เซ็นต์ แสดงผลโครงสร้างนี้ที่มีความเหมาะสมในงานวิจัยนี้ ทำให้การปรับปรุงคุณภาพของฟิล์ม ซึ่งเป็นวัสดุทางเลือกที่สามารถใช้กับเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อลดต้นทุนการผลิตได้ และสามารถพัฒนาต่อยอดเพื่อให้ประสิทธิภาพที่สูงขึ้นได้



## บทที่ 6

### สรุปงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 6.1 สรุปงานวิจัย

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

2. ผลของการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ที่ปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 0-0.5 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ผลปรากฏว่าที่ CTAB เท่ากับ 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ส่งผลให้ฟิล์มบางผลึกนาโน ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดประมาณ  $30 \text{ A/cm}^2$  ที่ระดับการป้อนแรงดันไฟฟ้า 20 V และสูงกว่าเงื่อนไขที่ไม่เติม CTAB ซึ่งให้ผลกระแสโฟโตที่สูง ภายใต้แสงตกกระทบ  $1.77 \text{ mW/cm}^2$  จะส่งผลดีต่อประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ได้เมื่อนำใช้เป็นชั้นรับแสงด้านบนของเซลล์

3. ประสบความสำเร็จในการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทกับการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ด้วยการสังเคราะห์สารละลายด้วยเทคนิคโซล-เจลด้วยการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงที่ใช้อุณหภูมิต่ำในการเตรียมฟิล์มบางและมีขนาดเกรนของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทระหว่าง 29-32 นาโนเมตร ที่มีการเกาะเกี่ยวของอะตอมบิสมีทแบบ in-phase อีกทั้งเป็นเทคนิคผลิตฟิล์มบางโครงสร้างผลึกนาโนที่ไม่พึ่งพิงระบบสุญญากาศพิเศษ

4. ได้สารละลายโซล-เจลซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทที่มีคุณภาพในเงื่อนไขระยะเวลาบ่ม 24 ชั่วโมง เมื่อทำการผลิตฟิล์มบางด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบที่เหมาะสม คือ 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 วินาที และ 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 40 นาที บนแผ่นฐานซิลิคอนหรือฟิวส์ควอตซ์นั้นให้ฟิล์มที่มีความสม่ำเสมอที่ดี

5. ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทปริมาณความเข้มข้น 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ กับการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ปริมาณความเข้มข้น 0.3 น้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนิลลิ่ง  $600^\circ\text{C}$  นั้นให้โครงสร้างของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทที่สมบูรณ์ มีการเกาะเกี่ยวเป็นระ in-phase ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งจะส่งผลต่อคุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าที่ดีด้วย

6. คุณภาพของฟิล์มบางของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทที่ใช้เงื่อนไขการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB นั้นไม่เกิดรอยแตกร้าว มีกลุ่มของอนุภาคผลึกทรงกลมขนาดเล็กกระจายที่ผิวฟิล์มทั่ว ลักษณะ

ดังกล่าวเป็นผลดีในการกักแสงที่ผิวฟิล์มได้มากขึ้น ซึ่งสามารถส่งผลต่อการลดลงของค่าการสะท้อนกลับของแสงได้ อีกทั้งได้ให้ค่าการทะลุผ่านของแสงสูงกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงความยาวคลื่นแสงที่มองเห็นได้

7. ผลของอุณหภูมิการที่อบความร้อน 600 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศฟอร์มมิ่งก๊าซแสดงโครงสร้างทางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทแสดงยอดสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สูงกว่าเงื่อนไขอื่น และเมื่อทำการทดสอบวัดค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าของฟิล์มนั้นให้ค่าที่สูงสุดประมาณ  $31 \text{ A/cm}^2$  และมีค่าสูงกว่าเงื่อนไขการอบในบรรยากาศปกติ เนื่องจากมีอะตอมไฮโดรเจนเข้าไปเกาะเกี่ยวกับจุดบกพร่องในโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีท

8. ฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทที่เจือด้วยอะตอมบิสมีท 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ บนแผ่นฐานซิลิคอนจำนวน 1 ชั้น ให้ค่าการสะท้อนกลับทางแสงต่ำสุด 23 เปอร์เซ็นต์

9. เซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบในโครงสร้างแบบรอยต่อเฮเทอโร Ag grid/n-ZnO:Bi/n-Si/ p-Si/p+/Al ภายใต้เงื่อนไขการอบในบรรยากาศฟอร์มมิ่งก๊าซนั้นให้ค่ากระแสโฟโตมีค่าสูงขึ้นและค่าอัตราการรวมตัวของพาหะน้อยลง ส่งผลให้ช่วงอายุของพาหะมากขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทไม่เพียงเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับ แต่ยังสามารถเป็นชั้นพาสซีเวชันให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ได้ เมื่อนำไปจำลองผลหาค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานในโปรแกรม PC1D นั้นให้ได้ประสิทธิภาพประมาณ 12.23 เปอร์เซ็นต์ โดยไม่พิจารณาผลของผิวทรงพีระมิดด้านบน

## 6.2 ข้อเสนอแนะ

1. การเติมสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ต้องให้ปริมาณความเข้มข้นมีความเหมาะสม และปริมาณที่ถูกต้องแม่นยำ จึงจะได้คุณภาพผิวฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมีทที่ดี การก่อตัวของฟิล์มที่สม่ำเสมอที่ตินั้นจำเป็นต้องควบคุม ความชื้น อุณหภูมิในห้องปฏิบัติให้เหมาะสม ซึ่งถ้าบรรยากาศมีความร้อนหรือชื้นเกินไปจะส่งผลต่อฟิล์มที่อาจหลุดตัว หรือกระจายตัวไม่ทั่วแผ่นได้

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

## รายการอ้างอิง

ดุสิต เครื่องงาม., (2548). **แนวทางการลงทุนจัดตั้งอุตสาหกรรมผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ในประเทศไทย**. กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน ร่วมกับ ศูนย์เชี่ยวชาญพิเศษเฉพาะด้านเทคโนโลยีไฟฟ้ากำลัง คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์, ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณ์รักษ์., (2552). **ฟิล์มบางด้วยผลึกนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่เติมด้วยสารเจือโดยวิธีการเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์** NN-B-22-FN4-20-52-17.

Bahadur, H., Srivastava, A. K., Sharma, R. K., & Chandra, S. (2007). **Morphologies of Sol-Gel Derived Thin Films of ZnO Using Different Precursor Materials and their Nanostructures**. *Nanoscale Research Letters*, 2(10), 469-475.

Bender, H., Szlufcik, J., Nussbaumer, H., Palmers, G., Evrard, O., Nijs, J., Willeke, G. (1993). **Polycrystalline silicon solar cells with a mechanically formed texturization**. *Applied Physics Letters*, 62(23), 2941-2943.

Bock, R., Mau, S., Schmidt, J., & Brendel, R. (2010). **Back-junction back-contact n-type silicon solar cells with screen-printed aluminum-alloyed emitter**. *Applied Physics Letters*, 96(26), 263507-263503.

Caglar, M., Ilıcan, S., Caglar, Y., & Yakuphanoglu, F. (2009). **Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film**. *Applied Surface Science*, 255(8), 4491-4496.

Caglar, M., Ilıcan, S., Caglar, Y., & Yakuphanoglu, F. (2011). **Boron doped nanostructure ZnO films onto ITO substrate**. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(6), 3177-3182.

Chen, K. J., Hung, F. Y., Chang, S. J., & Young, S. J. (2009). **Optoelectronic characteristics of UV photodetector based on ZnO nanowire thin films**. *Journal of Alloys and Compounds*, 479(1-2), 674-677.

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



Claudio, G., Bass, K., Heasman, K., Cole, A., Roberts, S., Watson, S., & Boreland, M. (2009). Surface passivation by silicon nitride in Laser Grooved Buried Contact (LGBC) silicon solar cells. *Superlattices and Microstructures*, 45(4-5), 234-239.

Davis, J. R., Jr., Rohatgi, A., Hopkins, R. H., Blais, P. D., Rai-Choudhury, P., McCormick, J. R., & Mollenkopf, H. C. (1980). **Impurities in silicon solar cells**. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 27(4), 677-687.

D. Sarti, Q. N. Le, S. Bastide, G. Goaer, and D. Ferry. (1995). **Thin industrial multi-crystalline solar cells and improved optical absorption**. *PV Solar Energy Conf.*, 13, 25–28.

Gahtar, A., Rahal, A., Benhaoua, B., & Benramache, S. (2014). **A comparative study on structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray method using different solvents**. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 125(14), 3674-3678.

Green, M.A., Blakers, A.W., Shi, J., Keler, E.M. and Wenham, S.R., (1984). **19.1% Efficient Silicon Solar Cell**. *Appl. Phys. Lett.*, 44, 1163

Hočevár, M., Krašovec, U. O., Bokalič, M., Topič, M., Veurman, W., Brandt, H., & Hirsch, A. (2013). **Sol-gel based TiO<sub>2</sub> paste applied in screen-printed dye-sensitized solar cells and modules**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(5), 1464-1469.

Ishizuka, S., Sakurai, K., Yamada, A., Matsubara, K., Fons, P., Iwata, K., Niki, S. (2005). **Fabrication of wide-gap Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> thin film solar cells: a study on the correlation of cell performance with highly resistive i-ZnO layer thickness**. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87(1-4), 541-548.

Jamil Kamal Salem Talaat Moussa Hammad, **The effect of surfactants on the particle size and optical properties of precipitated ZnO nanoparticles**, *Journal of Materials Science and Engineering*, 2009, 12: 38-43

J.C. Lee , (2000) **RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cell applications**

J. Del. Alamo, J. Euguren, and A. Luque. (1981). **Operating limits of Al-alloyed high-low junctions for BSF solar cells**. *Solid State Elec.*, 24, 415–420.

Jeong, W. J., Kim, S. K., & Park, G. C. (2006). **Preparation and characteristic of ZnO thin film with high and low resistivity for an application of solar cell.** *Thin Solid Films*, 506–507(0), 180-183.

J. Szlufcik, K. De Clercq, P. De Schepper, J. Poortmans, A Buczkowski, J. Nijs, and R. Mertens. (1994). **Improvement in multicrystalline silicon solar cells after thermal treatment of PECVD silicon nitride AR coating.** *PV Solar Energy Conf.*, 12, 1018–1021.

Kaminski, P. M., Abbas, A., Bass, K., & Claudio, G. (2011). **Passivation of silicon wafers by Silicon Carbide (SiC<sub>x</sub>) thin film grown by sputtering.** *Energy Procedia*, 10, 71-75.

Khan, F., Vandana, Singh, S. N., Husain, M., & Singh, P. K. (2012). **Sol-gel derived hydrogen annealed ZnO:Al films for silicon solar cell application.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 100(0), 57-60.

Kim, N.-J., Choi, S.-I., Lee, H. J., & Kim, K. J. (2009). **Nanostructures and luminescence properties of porous ZnO thin films prepared by sol-gel process.** *Current Applied Physics*, 9(3), 643-646.

Kołodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). **Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review.** *Materials*, 7(4), 2833-2881.

Komatsu, Y., Stassen, A. F., Venema, P., Vlooswijk, A. H., Meyer, C., & Koorn, M. (2010). **Sophistication of doping profile manipulation-emitter performance improvement without additional process step.** Paper presented at the Proc. 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain.

Lelièvre, J. F., Fourmond, E., Kaminski, A., Palais, O., Ballutaud, D., & Lemiti, M. (2009). **Study of the composition of hydrogenated silicon nitride SiN<sub>x</sub>:H for efficient surface and bulk passivation of silicon.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(8), 1281-1289.

Mahroug, A., Boudjadar, S., Hamrit, S., & Guerbous, L. (2014). **Structural, optical and photocurrent properties of undoped and Al-doped ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique.** *Materials Letters*, 134, 248-251.

Maiti, U. N., Nandy, S., Karan, S., Mallik, B., & Chattopadhyay, K. K. (2008). **Enhanced optical and field emission properties of CTAB-assisted hydrothermal grown ZnO nanorods.** *Applied Surface Science*, 254(22), 7266-7271.

Medina-Valtierra, J. (2007). **The influence of surfactants on the roughness of titania sol-gel films.** *Materials characterization*, 58(3), 233-242.

M. Kardauskas. (1996). **Processing of large-area silicon substrates with high defect densities into higher efficiency solar cells.** *Impurities and Defects in Silicon Device Processing*, 6, 172-176.

M. Meuris, P. W. Mertens, A. Opdebeeck, H. F. Schmidt, M. Depas, G. Vereecke, M. M. Heyns, and A. Phillipossian. (1995). **The IMEC clean: A new concept for particle and metal removal on Si surfaces.** *Solid State Tech.*, 109-113.

Morales-Acevedo, A. (1986). **Optimization of the surface impurity concentration of passivated emitter solar cells.** *Journal of Applied Physics*, 60(2), 815-819.

Morales, x, & Acevedo, A. (1991). **Theoretical study of thin and thick emitter silicon solar cells.** *Journal of Applied Physics*, 70(6), 3345-3347.

Narayanan, S., Zolper, J., Yun, F., Wenham, S. R., Sproul, A. B., Chong, C. M., & Green, M. A.

(1990, 21-25 May 1990). **18% efficient polycrystalline silicon solar cells.** Paper presented at the Photovoltaic Specialists Conference, 1990., *Conference Record of the Twenty First IEEE.*

Nayak, P. K., Yang, J., Kim, J., Chung, S., Jeong, J., Lee, C., & Hong, Y. (2009). **Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(3), 035102.

Phanuwat K., & Sirirat T., & Thipwan F. (2012). **ZnO doped with bismuth in case of in-phase behavior for solar cell,** *Engineering Journal*, 16(3), 59-70.

Qin, X., Shao, G., & Zhao, L. (2012). **The effect of surfactant on the structure and properties of ZnO films prepared by electrodeposition.** *Materials Science and Engineering: B*, 177(18), 1678-1681.

Rattanachan. (2013). **Influence of Annealing Temperature on Characteristics of Bismuth Doped Zinc Oxide Films**. American Journal of Applied Sciences, 10(11), 1427-1438.

R. Hezel. (1995). **A novel approach to cost effective high efficiency solar cells**. PV Solar Energy Conf., 13, 115–118.

Sahal, M., Hartiti, B., Ridah, A., Mollar, M., & Mari, B. (2008). **Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method**. Microelectronics Journal, 39(12), 1425-1428.

Salman, K. A., Omar, K., & Hassan, Z. (2011). **Improved performance of a crystalline silicon solar cell based on ZnO/PS anti-reflection coating layers**. Superlattices and Microstructures, 50(5), 517-528.

Shirasawa, K., Yamashita, H., Fukui, K., Takayama, M., Okada, K., Masuri, K., & Watanabe, H. (1990, 21-25 May 1990). **Large area high efficiency multicrystalline silicon solar cell**. Paper presented at the Photovoltaic Specialists Conference, 1990., Conference Record of the Twenty First IEEE.

Stambolova, I., Blaskov, V., Shipochka, M., Vassilev, S., Petkova, V., & Loukanov, A. (2012). **Simple way for preparation of ZnO films by surfactant mediated spray pyrolysis**. Materials Science and Engineering: B, 177(13), 1029-1037.

Szlufcik, J., Elgamel, H. E., Ghannam, M., Nijs, J., & Mertens, R. (1991). **Simple integral screenprinting process for selective emitter polycrystalline silicon solar cells**. Applied Physics Letters, 59(13), 1583-1584.

Tang, Y.-B., Yin, L.-C., Yang, Y., Bo, X.-H., Cao, Y.-L., Wang, H.-E., Lee, C.-S. (2012). **Tunable Band Gaps and p-Type Transport Properties of Boron-Doped Graphenes by Controllable Ion Doping Using Reactive Microwave Plasma**. ACS Nano, 6(3), 1970-1978.

Thongsuriwong, K., Amornpitoksuk, P., & Suwanboon, S. (2013). **Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dip coating method**. Advanced Powder Technology, 24(1), 275-280.

Tsay, C.-Y., Cheng, H.-C., Tung, Y.-T., Tuan, W.-H., & Lin, C.-K. (2008). **Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method.** *Thin Solid Films*, 517(3), 1032-1036.

Van de Walle, C. G. (2000). **Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide.** *Physical Review Letters*, 85(5), 1012-1015.

Voz, C., Martin, I., Orpella, A., Puigdollers, J., Vetter, M., Alcubilla, R., Andreu, J. (2003). **Surface passivation of crystalline silicon by Cat-CVD amorphous and nanocrystalline thin silicon films.** *Thin Solid Films*, 430(1-2), 270-273.

Wang, A., Zhao, J., and Green, M.A., (1990). **24% Efficient Silicon Solar Cells.** *Appl. Phys. Lett.*, 57, 602

Willeke, G., Nussbaumer, H., Bender, H., & Bucher, E. (1992). **A simple and effective light trapping technique for polycrystalline silicon solar cells.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 26(4), 345-356.

W. Kern and D. A. Poutinen. (1970). **Cleaning solution based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology.** *RCA Rev.*, 187-206.

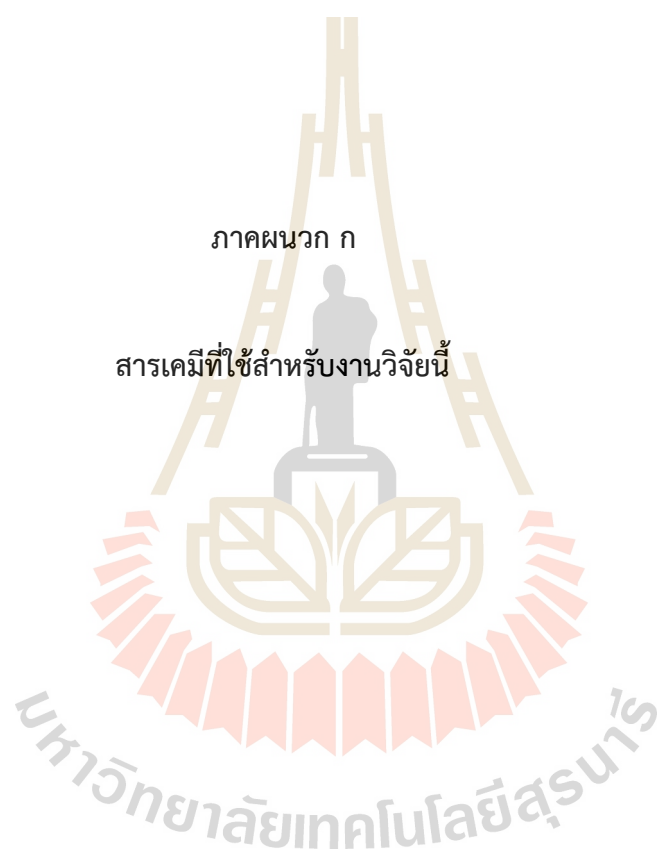
Young-Hee Kim., (2003). **The effects of forming gas anneal temperature and dielectrics leakage current on TDDB properties of HfO<sub>2</sub> devices.** 240<sup>th</sup> meeting The electrochemical society, Inc. 576

Zhong, J. b., Li, J. z., Feng, F. m., Huang, S. t., & Zeng, J. (2013). **CTAB-assisted fabrication of TiO<sub>2</sub> with improved photocatalytic performance.** *Materials Letters*, 100, 195-197.

Zhong, J. b., Li, J. z., Xiao, Z. h., Hu, W., Zhou, X. b., & Zheng, X. w. (2013). **Improved photocatalytic performance of ZnO prepared by sol-gel method with the assistance of CTAB.** *Materials Letters*, 91, 301-303.

Znaidi, L., Soler Illia, G. J. A. A., Benyahia, S., Sanchez, C., & Kanaev, A. V. (2003). **Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application.** *Thin Solid Films*, 428(1-2), 257-262.





ตารางที่ ก1. สารเคมีในการทำความสะอาดแผ่นฐานซิลิคอนและฟิวส์ควอตซ์

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

ตารางที่ ก2. สารเคมีในการสังเคราะห์สารละลายฟอสฟอซิลิเกต (PSG)

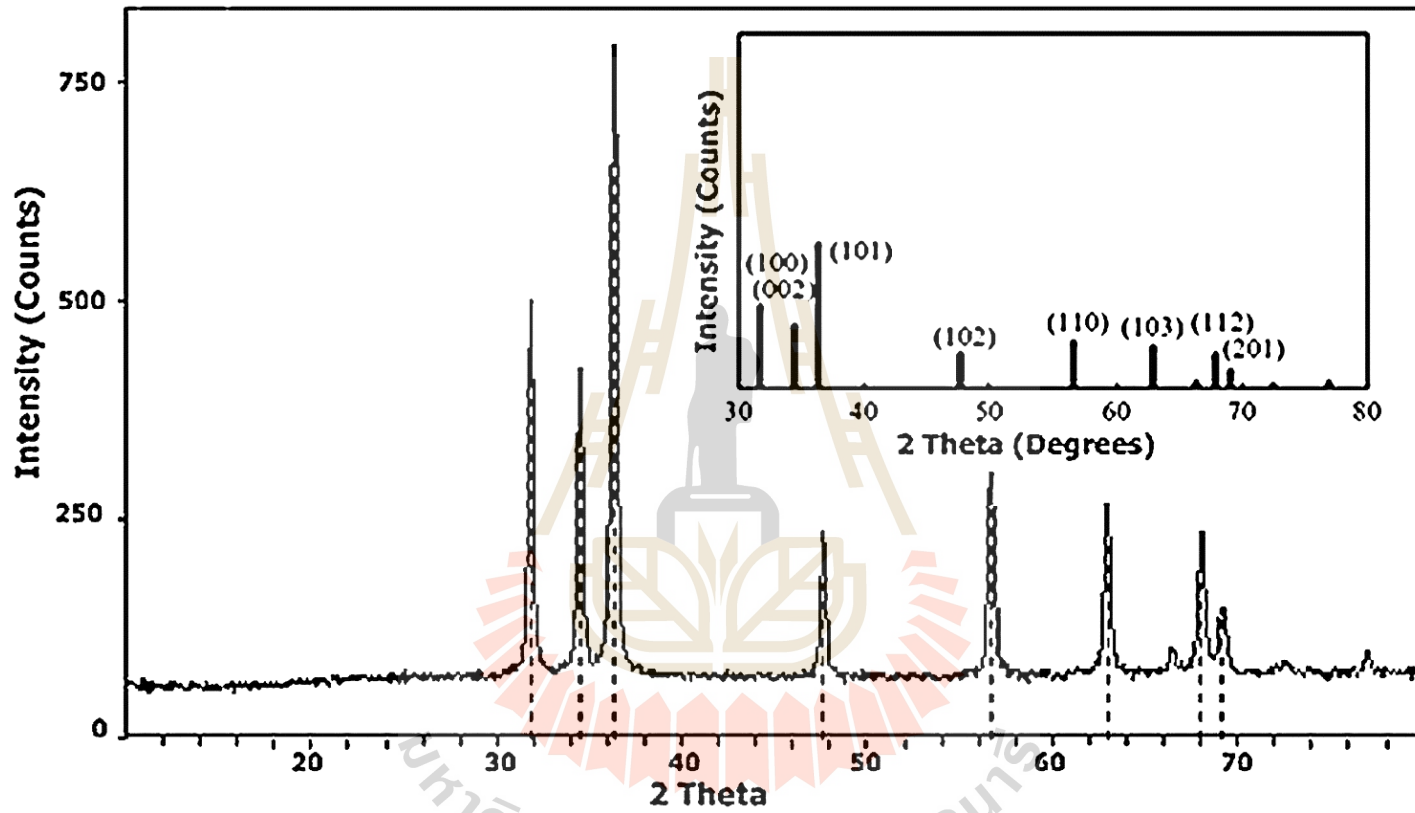
สารเคมี	สูตรเคมี	มวลโมเลกุล(g/mol)	ความบริสุทธิ์
เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate)	$SiC_8H_{20}O_4$	208.33	99.0 %
เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol)	$C_2H_5OH$	46.07	99.9 %
น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)	$H_2O$	18.00	100.0 %
กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid)	$H_3PO_4$	98.00	85.0%





ตารางที่ ข1. คุณสมบัติกายภาพต่าง ๆ ของสารซิงค์ออกไซด์ (Jagdish, 2006)

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



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



ภาคผนวก ค

การคำนวณการเตรียมโซล-เจล ZnO:Bi  
กับการเติมสารลดแรงตึงผล CTAB ชนิดประจุบวก

ค1. การคำนวณการเตรียมสารละลาย Ethanolamine (MEA) 0.7 mol/L (M) ใน

Ethylene glycol (EG)

MEA ความเข้มข้น 97 % Density = 1.02 g/ml MW = 61.08 g/mol

สารละลาย 100 g = มีเนื้อสาร 97 g

ถ้าสารละลาย 1.02 g/ml = มีเนื้อสาร 0.9894 g

ดังนั้น สารละลาย 1 ml มีเนื้อสาร 0.9894 g

สารละลาย 1 ml = มีเนื้อสาร 0.9894 g

ถ้าสารละลาย 1000 ml = มีเนื้อสาร 989.4 g

$$\begin{array}{rcl} \text{จำนวนโมล} & = & \frac{\text{มวล}}{\text{มวลโมเลกุล}} \\ & = & \frac{989.4}{61.06} \\ & = & 16.198 \text{ mol} \end{array}$$

ดังนั้น MEA มีความเข้มข้น 16.198 M

ถ้าต้องการเตรียม MEA 0.7 M ปริมาณ 100 ml

จากสมการ  $C_1V_1 = C_2V_2$

โดยที่  $C_1$  คือ ความเข้มข้นสารละลายก่อนเจือจาง (mol/L)

$C_2$  คือ ความเข้มข้นสารละลายหลังเจือจาง (mol/L)

$V_1$  คือ ปริมาตรสารละลายก่อนเจือจาง (l)

$V_2$  คือ ปริมาตรสารละลายหลังเจือจาง (l)

$$\text{จะได้} \quad (16.198 \text{ M}) V_1 = (0.7 \text{ M}) (100 \text{ ml})$$

$$V_1 = 4.322 \text{ ml}$$

ดังนั้น ต้องเตรียม MEA ปริมาณ 4.322 ml แล้วเติม EG ในขวดวัดปริมาตร 100 ml

### ค2. การเตรียมสาร Zinc acetate dihydrate (ZnAc)

$$\text{เตรียมสารตั้งต้น ZnAc} = 0.7 \text{ M} \quad \text{MW} = 219.49 \text{ g/mol}$$

$$\text{สารละลาย ZnAc } 1 \text{ mol} = \text{มวลโมเลกุล } 219.49 \text{ g}$$

$$\text{ถ้าใช้สารละลาย ZnA } 0.7 \text{ mol} = \text{จะต้องใช้สาร } 153.64 \text{ g}$$

เตรียม ZnAc 0.7 mol ในสารละลายปริมาตร 25 ml

$$\text{สารละลาย ZnA } 1000 \text{ ml} = \text{ใช้สาร } 153.64 \text{ g}$$

$$\text{ถ้าใช้ ZnA ในสารละลาย } 25 \text{ ml} = \text{จะต้องใช้สาร } 3.841 \text{ g}$$

$$\text{แต่ ZnAc มีความเข้มข้น } 99.5\% \text{ ดังนั้นจะต้องใช้ } 3.841/0.995 = 3.860 \text{ g}$$

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

### ค3. การเตรียม Bismuth(III) Nitrate Pentahydrate (Bi) ที่ความเข้มข้น 0.2 at%

Bi ความเข้มข้น 0.125 M    MW = 485.07 g    ZnAc 0.7 M

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

$$[\text{Bi}] = 0.002 [\text{Bi}] + 0.0014$$

$$0.998[\text{Bi}] = 0.0014$$

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

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

$$\begin{array}{l} \text{จากสมการ} \quad C_1V_1 = C_2V_2 \\ \text{จะได้} \quad V_1 = 0.28 \text{ ml} \end{array}$$

ดังนั้น ต้องเติมสารละลาย Bi ปริมาณ 0.28 ml ที่ความเข้มข้น 0.2 at.%

#### ค4. การเตรียม CTAB ที่ปริมาณความเข้มข้น 0.1 wt%

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

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

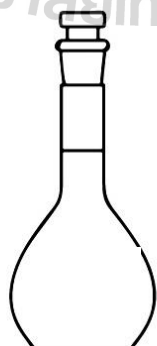
$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น สารละลาย } 1000 \text{ ml} &= \frac{1000 \frac{\text{ml}}{1} \times 0.27 \times 10^{-3} \text{ mol}}{100 \text{ ml}} \\ &= 2.7 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

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

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

ดังนั้น อัตราส่วนโมลาร์ (Molar Ratio) คือ 1 : 1 : 0.0038

เตรียม CTAB ความเข้มข้น 0.1M ในขวดปริมาตร 10 ml เติม EG ลงไป แสดงดังรูปที่ ค1



รูปที่ ค1. ปริมาณสารลดแรงตึงผิว CTAB 0.1 Molar ในขวดปริมาตรขนาด 10 ml

$$\text{สารละลาย } 1000 \text{ ml} = \text{มีสารตั้งต้น CTAB } 0.1 \text{ mol}$$

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

สาร CTAB ที่ใช้เตรียมเจลมีความบริสุทธิ์ 96%

$$\text{เนื้อสาร CTAB } 96 \text{ g} = \text{ต้องมีเนื้อสาร CTAB } 100 \text{ g}$$

$$\text{ถ้า เนื้อสาร CTAB } 0.3645 \text{ g} = \frac{0.3645 \text{ g} \times 100 \text{ g}}{96 \text{ g}}$$

ดังนั้น จะต้องชั่งสาร CTAB ปริมาณ 0.380 g ในขวดปริมาตร 10 ml

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

$$\text{จากสมการ } C_1 V_1 = C_2 V_2$$

ใช้ความเข้มข้นสาร CTAB 0.1 M ในปริมาตร  $V_1$  = ความเข้มข้นสาร CTAB ที่ต้องการ

$2.7 \times 10^{-3} \text{ M}$  ในปริมาตรทั้งหมด 25 ml

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

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

ตารางที่ ค1. ปริมาณการเตรียมสารลดแรงตึงผิว CTAB

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

หมายเหตุ จุด CMC ของ CTAB ละลายใน EG = 150 mM





ภาคผนวก ง

การคำนวณความเข้มข้นของสารเจือฟอสฟอรัส

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

### ง1. การคำนวณหาความเข้มข้นของสารเจือฟอสฟอรัส $\text{H}_3\text{PO}_4$

ในอัตราส่วน TEOS :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  = 5 : 1

อัตราส่วนโดยปริมาตรของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียม ดังนี้

TEOS :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  = 5 : 1.5 : 10 : 1 ml

- **คำนวณหาจำนวนโมลของกรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%)**

สารละลายกรด  $\text{H}_3\text{PO}_4$  100g มีเนื้อกรดอยู่ 85g นั่นคือมีน้ำ 100g - 85g = 15g

$\text{H}_3\text{PO}_4$  ปริมาตร 1 ml หามวลของ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ได้จาก  $D = \frac{m}{v}$  หรือ  $m = D \times v$

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

$m$  = มวลของ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  มีหน่วยเป็นกรัม (g)

$v$  = ปริมาตรของ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  มีหน่วยเป็นมิลลิลิตร (ml)

จะได้ว่ามวลของ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  คือ  $m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1.69 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \times 1 \text{ml} = 1.69 \text{g}$

นั่นคือ มีเนื้อกรด  $\text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{1.69 \text{g} \times 85 \text{g}}{100 \text{g}} = 1.4365 \text{g}$

และมีน้ำในกรด  $\text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{1.69 \text{g} \times 15 \text{g}}{100 \text{g}} = 0.2535 \text{g}$

ดังนั้น มีจำนวนโมลของกรด  $\text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{1.4365 \text{g}}{98 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.0146 \text{ mol}$

และจำนวนโมลของน้ำ  $\text{H}_2\text{O} = \frac{[(10 \text{ml} \times 1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}) + 0.2535 \text{g}]}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.5696 \text{ mol}$

- **คำนวณหาจำนวนโมลของเอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )**

มวลของ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  คือ  $m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0.79 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \times 1.5 \text{ml} = 1.185 \text{ g}$

ดังนั้น มีจำนวนโมลของกรด  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \frac{1.185 \text{g}}{46.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.0257 \text{ mol}$

- **คำนวณหาจำนวนโมลของเตตระเอทิลออร์โซิลิเกต (TEOS)**

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

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

ตารางที่ 1. แสดงอัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียม SOD ของการเติมสารเจือฟอสฟอรัส

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

หาความหนาแน่น (N) ของอะตอมฟอสฟอรัส (P) ได้จาก  $N = \text{mol} \times 6.02 \times 10^{23} \frac{\text{atoms}}{\text{mol}}$

โดยที่ N คือ ความหนาแน่นของสารมีหน่วยเป็นอะตอมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ( $\frac{\text{atoms}}{\text{cm}^3}$ )

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

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

ดังนั้น จะได้ความหนาแน่นของสารเจือฟอสฟอรัสในสารละลาย 17.5ml ของชั้นเอ็น คือ

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

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



J. Kaewphoka<sup>1</sup>, T. Fangsuwannarak, S.T. Rattanachan. (2014, 14-17 May 2014). **Synthesis of Surfactant-Assisted Nanostructured Bi-doped Zinc Oxide for Photo-Sensing Application.** Paper presented at the Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON), 2014 11<sup>st</sup> International Conference

Fangsuwannarak, T., Krongarrom, P., Kaewphoka, J., & Rattanachan, S. T. (2013, 15-17 May 2013). **Bismuth doped ZnO films as anti-reflection coatings for solar cells.** Paper presented at the Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON), 2013 10<sup>th</sup> International Conference

S.T. Rattanachan , J. Kaewphoka<sup>1</sup>, T. Fangsuwannarak. (2014). **Annealing atmosphere of bismuth doped zinc oxide thin films prepared by CTAB-assisted sol-gel method.** Grand renewable energy, 2014 Proceedings, 27 July – 1 August 2014, Tokyo Big Sight, Tokyo Japan.

