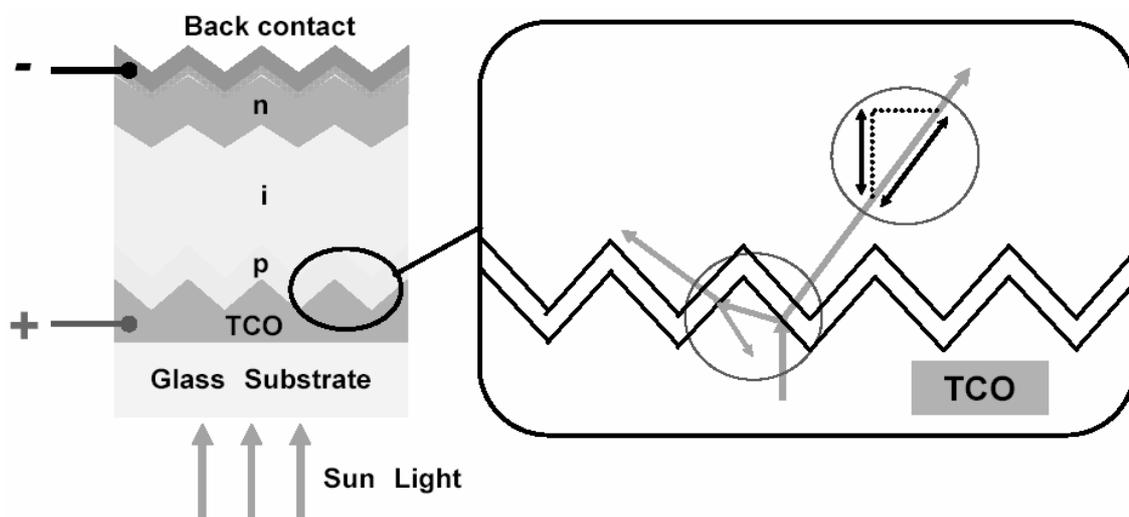


บทที่ 2

ทฤษฎีและวรรณกรรมปริทัศน์

2.1 ทฤษฎี

กระจกเคลือบขั้วโปร่งแสงนำไฟฟ้า หรือ TCO เป็นส่วนสำคัญผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิคอนที่สร้างบนฐานรองที่เป็นกระจก โดยมีหน้าที่เป็นหน้าต่างให้แสงส่งผ่านไปยังชั้นของฟิล์ม p-i-n ที่ผลิตไฟฟ้า และเป็นขั้วชั้นบนในการรวบรวมกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์แสงอาทิตย์ไปใช้งาน ซึ่งต้องมีสภาพความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำเพื่อให้สามารถนำไฟฟ้าได้ดี และการที่จะทำให้เซลล์แสงอาทิตย์มีประสิทธิภาพสูงนั้น ฟิล์ม TCO ที่มีความขรุขระก็ถือเป็นปัจจัยที่สำคัญ เนื่องจากผิวที่ขรุขระจะช่วยให้แสงเกิดการกระเจิงเข้าสู่ภายในเซลล์แสงอาทิตย์เป็นการเพิ่มระยะทางเดินของแสงให้อยู่ในชั้นฟิล์มยาวนานขึ้น แสดงดังภาพที่ 2.1 ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพิ่มขึ้นด้วย



ภาพที่ 2.1

โครงสร้างพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์และการสะท้อนแสงของฟิล์ม TCO

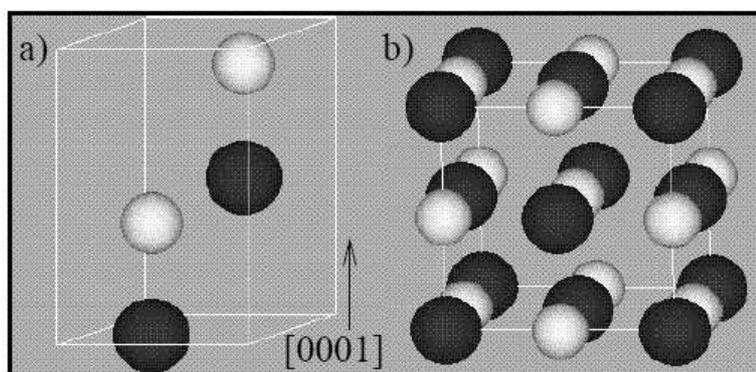
(ที่มา: สถาบันพัฒนาเทคโนโลยีพลังงานแสงอาทิตย์ (Solartec))

2.1.1 สมบัติทั่วไปของซิงค์ออกไซด์

ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n ในกลุ่ม II-VI มีสภาพการนำไฟฟ้าที่ดี ($\leq 0.1 \times 10^{-1} \text{ohm.cm}$) ซ่องว่าแถบพลังงานกว้าง (wide band gap semiconductor) ซึ่งมีช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) ประมาณ 3.3 eV ที่อุณหภูมิห้อง และเท่ากับ 3.44 eV ที่ 4 เคลวิน ความหนาแน่นของ ZnO มีค่า 5.6 กรัมต่อลูกบาศก์เมตร จุดหลอมเหลว 2070 เคลวิน มีค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) $a=b=3.24982 \text{ \AA}$ $c=5.20661 \text{ \AA}$ ที่ 300 เคลวิน มีโครงสร้างผลึก 2 แบบ (ภาพที่ 2.2) คือ

1. Wurtzite structure (hexagonal symmetry) โครงสร้างผลึกแบบ wurtzite ในภาวะปกติ จัดอยู่ในระบบของโครงสร้างแบบ hexagonal ซึ่งเกิดจากการนำโครงสร้างแบบ hexagonal closed packed ที่มีอะตอมต่างชนิดกันวางซ้อนเหลื่อมกันเป็นระยะ 5/8 ตามแนวแกนซี (C-axis) โดยที่หนึ่งหน่วยเซลล์จะมีอะตอม 8 อะตอม มีโคออร์ดิเนชันชั้นนัมเบอร์เท่ากับ 4 มีพันธะเคมีของโมเลกุลระหว่างอะตอม เป็นแบบพันธะเตตระฮีดรอน ดังนั้นจึงมีการเรียงระนาบของเตตระฮีดรอนของอะตอมคล้ายโครงสร้างผลึกแบบ Zincblend แต่จะมีความแตกต่างกันคือการจัดเรียงระนาบของพันธะเตตระฮีดรอนภายในโครงสร้างผลึก wurtzite

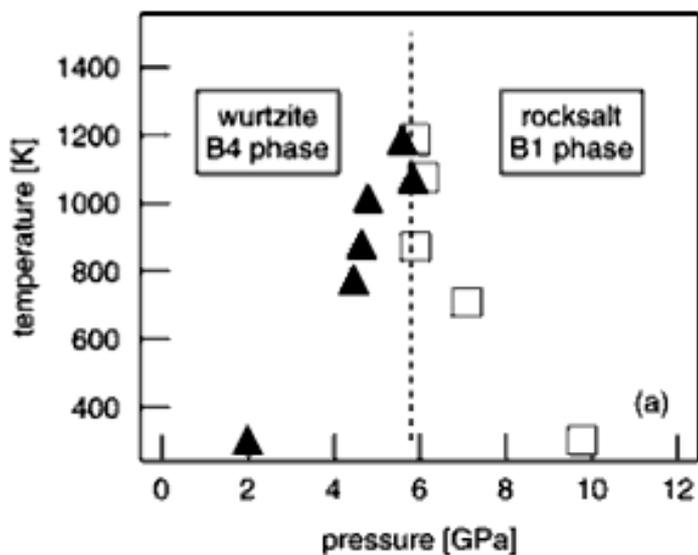
2. Rock salt structure (cubic symmetry) เกิดขึ้นจากโครงสร้างแบบที่หนึ่งได้รับแรงอัดและอุณหภูมิสูง ดังภาพที่ 2.3 เกิดจากการนำโครงสร้างผลึกแบบ face centered cubic สองโครงสร้างมาซ้อนเหลื่อมกันเป็นระยะ 1/4 ตามแนวทแยงมุมของลูกบาศก์ โดยมีพันธะระหว่างอะตอมเป็นแบบ พันธะเตตระฮีดรอนซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของพันธะไอออนิก โดยที่หนึ่งหน่วยเซลล์จะมี 8 อะตอม มีโคออร์ดิเนชันชั้นนัมเบอร์ เท่ากับ 4 ซึ่งมีความแข็งแรงและมีจุดหลอมเหลวสูงมาก



ภาพที่ 2.2

โครงสร้างผลึก ZnO ยูนิตเซลล์ a) Hexagonal wurtzite b) Rock salt

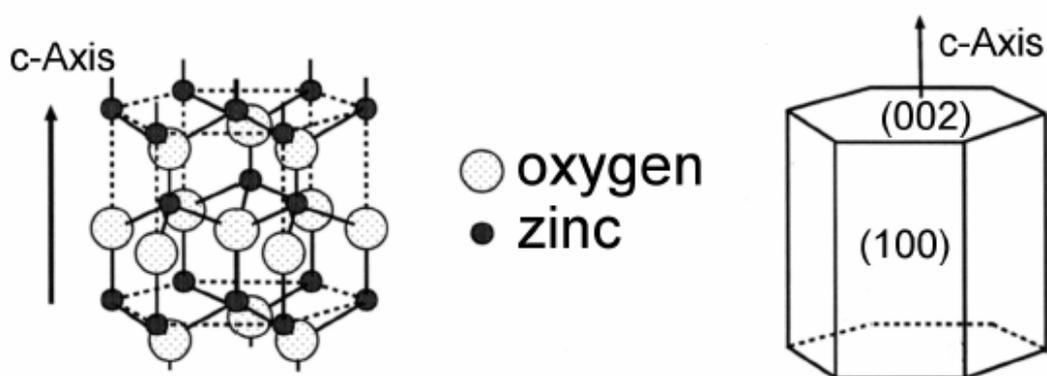
สีขาแทนตำแหน่งอะตอมออกซิเจน สีดำแทนอะตอมสังกะสี (Carlson, 2002)



ภาพที่ 2.3

เฟสไดอะแกรมของ ZnO \triangle คือ เฟสของ wurtzite (B4) \square คือ เฟสของ rocksalt (B1) ในช่วงความดัน 9.8 ถึง 2 GPa. ที่อุณหภูมิ 300 K ถึง >1300 K (K.Elmer and A.Klein, 2008)

สำหรับฟิล์มบาง ZnO ที่สร้างได้ส่วนใหญ่มีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal wurtzite แสดงดังภาพที่ 2.4 ซึ่งมีความเสถียรกว่าโครงสร้าง rock salt



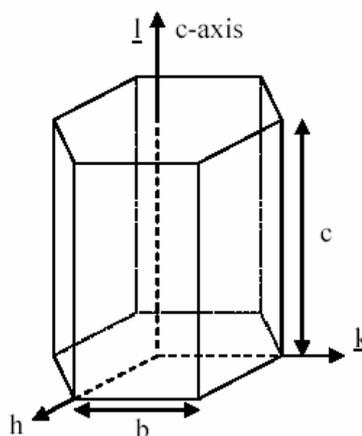
ภาพที่ 2.4

โครงสร้างผลึก ZnO แบบ hexagonal wurtzite และภาพวาดแสดงผิวหน้าของผลึกตามแกนซี (C-axis) (O. Kluth, 2001)

2.1.2 ทฤษฎีเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก

ผลึก (Crystal) เกิดจากการเรียงตัวของอะตอมอย่างมีระเบียบ การเรียงตัวของโครงสร้างผลึกมีหลายรูปแบบที่แตกต่างกันโดยโครงสร้างเล็กที่สุดในผลึกที่มีการเรียงตัวซ้ำๆ กัน อยู่อย่างต่อเนื่องเรียกส่วนนี้ว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) ในการศึกษาผลึกจะต้องมีการระบุตำแหน่งทิศทาง และระนาบของผลึกเนื่องจากผลึกมีสมบัติที่ขึ้นอยู่กับการเรียงตัว (anisotropy) เพื่อให้ทราบว่ากำลังทำการศึกษาลักษณะส่วนใดของผลึกอยู่ โดยมีหลักเกณฑ์ในการระบุลักษณะพื้นฐานของผลึกดังนี้

1. การระบุตำแหน่ง ในกรณีทั่วไปจะเขียนเป็น x, y, z โดยจะมีเครื่องหมาย “,” คั่นอยู่แต่ละค่า เช่น จุด $1, 1, 0$ หมายความว่า เป็นตำแหน่งพิกัด $x=1, y=1$ และ $z=0$
2. การระบุทิศทาง ในกรณีทั่วไปจะเขียนเป็น $[u \ v \ w]$ เช่น ทิศทาง $[1 \ 1 \ 1]$ แต่ในบางทีจะมีทิศทางที่มีลักษณะเหมือนกันจึงนิยมเรียกกลุ่มของทิศทาง (family of direction) ใช้สัญลักษณ์ $\langle u \ v \ w \rangle$ เช่น กลุ่มของทิศทาง $\langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$ ซึ่งแทนทิศทางแกน $x=1$ ไปทางแกน $y=1$ ไปทางแกน $z=1$
3. การระบุระนาบ จะใช้ตัวอักษร $(h \ k \ l)$ ค่า hkl เรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (miller indices) ระนาบผลึกเป็นส่วนที่สำคัญเพราะในแต่ละระนาบประกอบด้วยอะตอมที่มีการเรียงตัวบนระนาบแตกต่างกัน เช่น ระนาบ $(0 \ 0 \ 0)$

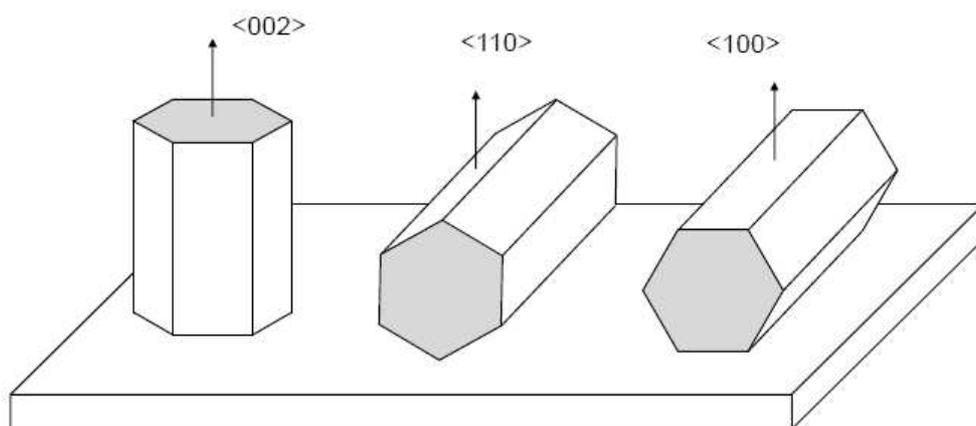


ภาพที่ 2.5

ระนาบโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal ที่ระบุระนาบของดัชนีมิลเลอร์

(R.H.J. Franken, 1978, p.36)

ในโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal ดัชนีที่ใช้เรียกระนาบคือ ดัชนีมิลเลอร์ บราวเอใช้สัญลักษณ์ h, k, l (ภาพที่ 2.5) ซึ่งเป็นค่าที่หาได้จากเลขจำนวนเต็มน้อยที่สุดของส่วนกลับของระยะที่ระนาบที่พิจารณาตัดแกน a_1, a_2, a_3 และ c ที่มีอัตราส่วนเท่ากันตามลำดับ ระนาบมี 2 ระนาบคือ ระนาบบน และระนาบฐานล่าง แกน a_1, a_2, a_3 เป็นแกนที่อยู่ในระนาบที่ทำมุม 120° ซึ่งกันและกัน และระยะตัดแกน $a_1 = a_2 = a_3 = \infty$ และแกนที่ 4 คือแกน c เป็นแกนที่ตั้งฉากกับระนาบฐานทั้ง 2 ซึ่งตัดแกน c ห่างกันเป็นระยะ 1 หน่วย ส่วนกลับของระยะตัดแกนทั้ง 4 จึงเท่ากับ $0, 0, 0, 1$ ดังนั้นระนาบปริซึมมี 6 ระนาบหรือระนาบปริซึมทุกระบบในหน่วยเซลล์สามารถแทนด้วยดัชนีเดียวกันคือ $(1\ 0\ 1\ 0)$ ในการเรียกชื่อ ระนาบอาจจะระบุด้วย (h, k, l) ก็ได้คืออาศัยเพียง h, k, l โดยที่ $h+k=1$ แต่การระบุด้วย (h, k, i, l) จะแสดงให้เห็นความสมมาตรในหน่วยเซลล์ได้ชัดเจนกว่า สำหรับฟิล์ม ZnO โครงสร้างผลึกแบบ hexagonal และมีทิศทางของระนาบที่สำคัญแสดงดังภาพที่ 2.6

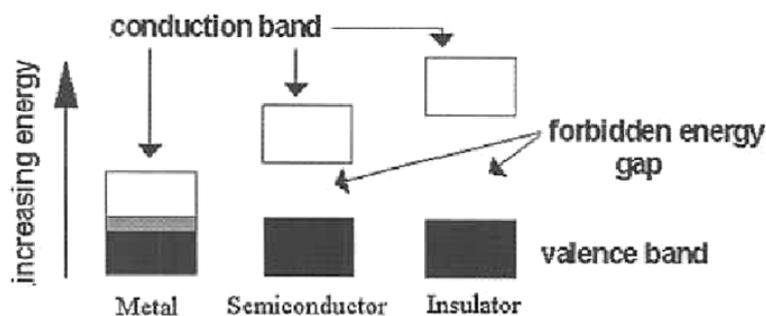


ภาพที่ 2.6

ทิศทางของระนาบโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal (Makoto Konagai, 2009)

2.1.3 สมบัติสารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำโดยทั่วไปเกิดจากอะตอมที่มีพันธะเคมีแบบโควาเลนต์ (covalent bond) ซึ่งอาจจะเป็นธาตุเดี่ยว หรือสารประกอบก็ได้ ธาตุที่มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำได้แก่ธาตุที่อยู่ในกลุ่ม IV ของตารางธาตุ (periodic table) เช่น คาร์บอน (C) ซิลิคอน (Si) เยอรมันเนียม (Ge) และ ดีบุก (Sn) ธาตุที่ใช้กันแพร่หลาย คือ ซิลิคอน และเยอรมันเนียม สำหรับสารกึ่งตัวนำที่เป็นสารประกอบ (compound semiconductors) นั้นอาจประกอบไปด้วยธาตุตั้งแต่ 2 ธาตุ (binary compounds) หรือ 3 ธาตุ (ternary compounds) ก็ได้



ภาพที่ 2.7

ลักษณะโครงสร้างพลังงานอย่างง่าย (อุปลัมภ นาครักษ์, 2548, น.6)

ในวัสดุสารกึ่งตัวนำจะมีแถบพลังงานสองแถบคือ แถบวาเลนซ์ (valence band) และแถบการนำ (conduction band) และมีแถบพลังงานที่ว่างอยู่เรียกว่า แถบพลังงานต้องห้าม (forbidden gap) หรือช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap) แสดงดังภาพที่ 2.7 ที่ 0°K หรือเมื่อไม่มีการกระตุ้นด้วยพลังงานภายนอก แถบวาเลนซ์จะมีอิเล็กตรอนอยู่เต็มทุกสถานะพลังงาน สารกึ่งตัวนำจะประพฤติตัวเป็นฉนวน เมื่อถูกกระตุ้นด้วยพลังงานภายนอก เช่น แสง ความร้อน อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์จะข้ามช่องว่างพลังงานไปอยู่ในแถบการนำเป็นอิเล็กตรอนอิสระ (free electron) และทิ้งช่องว่าง เรียกว่า โฮล (hole) ในแถบวาเลนซ์ ทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้

2.1.4 การเติมสารเจือในช่องว่างของผลึก (vacancy) และการแพร่ (diffusion)

ในโครงสร้างผลึกส่วนใหญ่จะมีความไม่สมบูรณ์โดยเป็นที่ทราบว่าจะมีข้อบกพร่อง (defect) หลายชนิดที่สามารถเกิดขึ้นได้ สามารถแบ่งเป็นประเภทต่างๆได้หลายประเภท แต่มีข้อบกพร่องชนิดหนึ่งที่มีความสำคัญมากคือ การเกิดช่องว่างในผลึก โดยช่องว่างผลึกมีการเคลื่อนที่ไปตามแลตทิซส่งผลทำให้อะตอมเคลื่อนจากตำแหน่งหนึ่งไปยังอีกตำแหน่งหนึ่งโดยการแพร่ คือการที่อะตอมเคลื่อนที่ในเนื้อวัสดุ กลไกที่ทำให้เกิดกระบวนการแพร่ขึ้นนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กระบวนการคือ

1. Vacancy diffusion จะเป็นการที่อะตอมเคลื่อนที่จากตำแหน่งแลตทิซหนึ่งไปยังอีกแลตทิซหนึ่งซึ่งอะตอมจะต้องมีพลังงานที่จะสลายพันธะ (break bond) ระหว่างอะตอมข้างเคียงแล้วจะทำให้เกิดความผิดเพี้ยนของแลตทิซ (lattice distortion)

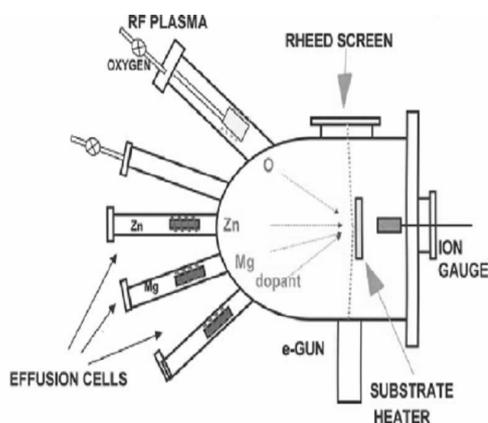
2. Interstitial diffusion โดยทั่วไปจะเกิดขึ้นเร็วกว่าการแพร่แบบช่องว่างเพราะว่าพันธะของอะตอมที่แทรกตัวกับอะตอมข้างเคียงจะอ่อนกว่าและตำแหน่งที่อะตอมแทรกตัวมีมากกว่าช่องว่างของอะตอมเพื่อใช้ในการเคลื่อนตัวอีกทั้งยังมีเกรนและขอบเกรน (grain and

grain boundary) คอยขัดขวางการเคลื่อนที่ของประจุ มีผลทำให้การนำกระแสของประจุเปลี่ยนไป เขตรอยต่อของเกรนทำหน้าที่เป็นกับดักประจุ กักอะตอมโมเลกุลหรือไอออนของสารบางตัว

ZnO เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) โดยธรรมชาติ เนื่องจากความบกพร่องของโครงสร้างผลึก ที่เกิดการขาดออกซิเจนในตำแหน่งที่ควรมี หรือออกซิเจนวาแคนซี (oxygen vacancies) และเนื่องจากอะตอมของสังกะสีอยู่ผิดตำแหน่งไป (interstitial) ทำให้เกิดชั้นพลังงานที่ต่ำกว่าแถบพลังงานนำ 0.01-0.05 eV แต่สมบัติเชิงไฟฟ้าไม่เสถียรเมื่อเวลาผ่านไปนานๆ จะไปทำให้ออกซิเจนแพร่เข้าไปแทนที่ว่างจนไม่มีนัยสำคัญต่อสมบัติการนำไฟฟ้าของสารนั้นอีกต่อไป เพื่อให้ได้สมบัติการนำไฟฟ้าที่มีเสถียรภาพจึงต้องเจือธาตุบางชนิดลงไปเพื่อเพิ่มพาหะนำไฟฟ้า ธาตุที่นิยมเติมลงไปได้แก่ โบรอน(B) เนื่องจากอะตอมของโบรอน เป็นสารเจือชนิด n จากการเข้าไปแทนที่อะตอมของ Zn หรือ เข้าไปแทรกระหว่างอะตอมของ ZnO เป็นการเพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระในการนำไฟฟ้า ที่มีสภาพความต้านทานไฟฟ้าต่ำสุดประมาณ 2.0×10^{-4} โอห์มเซนติเมตร

2.1.5 เทคนิคต่างๆ ในการเคลือบฟิล์มบาง ZnO สามารถเตรียมได้หลายวิธี ดังนี้

1. วิธียิงลำโมเลกุล หรือ MBE (Molecular beam epitaxy)



ภาพที่ 2.8

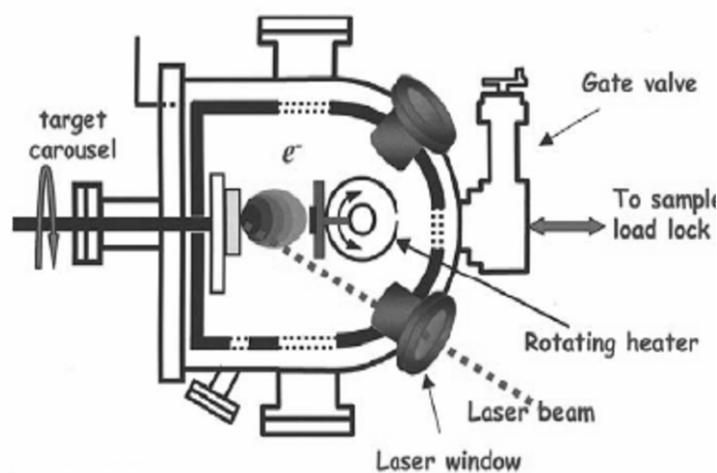
การเคลือบฟิล์มด้วยวิธี MBE (Luis Manuel Angelats Silva, 2006, p.15)

เป็นการสร้างผลึกให้เป็นชั้นๆ โดยที่อะตอมแต่ละตัวแต่ละชั้นวางต่อเนื่องกันอย่างเป็นระเบียบนับตั้งแต่รอยต่อที่เป็นแผ่นรองรับ (substrate) ขึ้นไปทุกชั้นอะตอม แสดงดังภาพที่ 2.8 เกิดได้ภายใต้สภาวะที่สะอาด ความดันต่ำ และมีการปนเปื้อนน้อยที่สุด บนแผ่นฐานรองรับ ที่จะสร้าง

ผลึก ต้องมีอุณหภูมิสูงเพื่อให้อะตอม Zn และ O มีพลังงานเพียงพอที่จะเกิดพันธะ ถ้าอุณหภูมิสูงเกินไปอะตอมจะระเหยจากพื้นผิวได้ ถ้าอุณหภูมิต่ำเกินไปคุณภาพของผลึก ZnO จะต่ำ Zn ที่ใช้ต้องเป็นโลหะที่บริสุทธิ์ O มาจาก O_2 , O_3 เทคนิคนี้สามารถควบคุมความบริสุทธิ์ได้ดี ทั้งทางด้านโครงสร้าง (มีจุดบกพร่องจำนวนน้อย) ด้านไฟฟ้า และด้านแสง

2. วิธีแสงเลเซอร์กำลังสูงระเหิดในภาวะสุญญากาศ (Pulsed Laser Deposition:PLD)

จะใช้เป้า (target) Zn ซึ่งอยู่ใน chamber ที่สุญญากาศ ให้ความร้อนกับ Laser pulse จะระเหยกลายเป็นไอไปยังพื้นผิวของ target plasma material จะ deposition บน substrate เป็น crystal film เทคนิคนี้ใช้การ oxidation ของ Zn ไปเป็น ZnO ขั้นตอนการทำงานแสดงดังภาพที่ 2.9

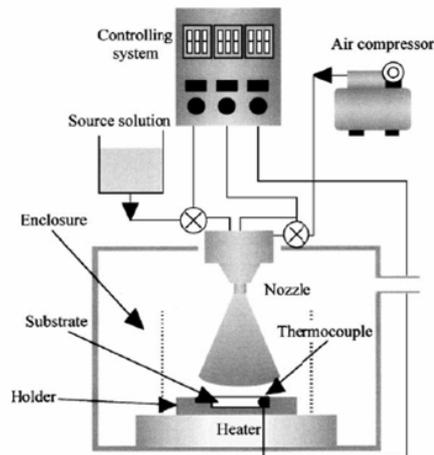


ภาพที่ 2.9

การเคลือบฟิล์มด้วยวิธี PLD (Luis Manuel Angelats Silva, 2006, p.16)

3. วิธีสเปรย์ไพโรไลซิส (Spray Pyrolysis)

การพ่น Source solution บนฐานรอง (substrate) ที่มีอุณหภูมิสูงจะเกิดการเคลือบเป็นฟิล์มโลหะออกไซด์ขึ้น โดยที่ให้แรงที่หัวเข็มซึ่งจะทำให้หยดของสารละลายเกิดการแตกตัวเป็นละอองไปยังฐานรอง เกิดกระบวนการดูดความร้อนจากฐานรอง ทำให้เกิดการสลายตัวของสารละลายและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลือแต่องค์ประกอบของฟิล์มโลหะออกไซด์ ขั้นตอนการทำงานแสดงดังภาพที่ 2.10

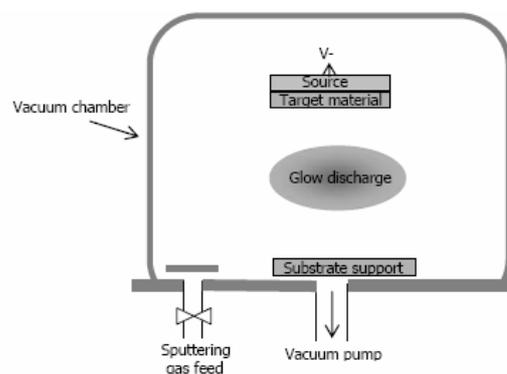


ภาพที่ 2.10

การเคลือบฟิล์มด้วยวิธี Spray pyrolysis (Luis Manuel Angelats Silva, 2006, p.17)

4. Magnetron Sputtering

เป็นกระบวนการที่อะตอมของ ZnO หลุดออกจากผิวหน้าของเป้า (target) โดยการชนด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง ของก๊าซอาร์กอนที่แตกตัวจากกระบวนการ glow discharge จาก การป้อนแรงดันไฟฟ้าเข้าที่ขั้วอิเล็กโทรดทั้ง 2 ขั้วภายใน chamber สูญญากาศและใช้แรงสนามแม่เหล็กเพิ่มเส้นทางอิเล็กตรอนให้เคลื่อนที่ยาวขึ้น อะตอมของ ZnO ที่หลุดออกจากเป้า เคลื่อนไปยังแผ่นฐานรองเกิดเป็นฟิล์ม ข้อเสียคือ ใช้พลังงานสูงในการสร้างฟิล์ม ข้อดีคือ ฟิล์มที่ได้ มีการเกาะกันแน่น การเตรียม ZnO ด้วยวิธี Magnetron Sputtering เป็นวิธีที่นิยมใช้ในการสร้าง เซลล์แสงอาทิตย์ แต่ฟิล์ม ZnO ที่เคลือบจากวิธีนี้จะทำให้พื้นผิวฟิล์มมีความขรุขระได้ยาก



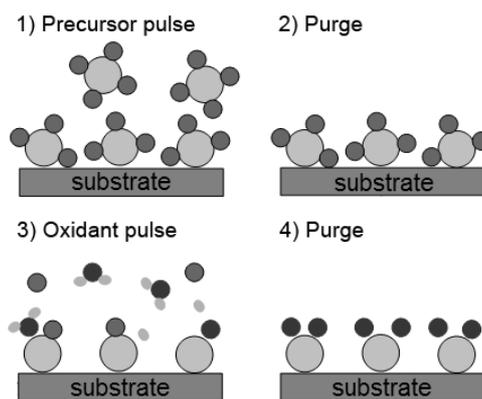
ภาพที่ 2.11

การเคลือบฟิล์มด้วยวิธี Magnetron sputtering

(Luis Manuel Angelats Silva, 2006, p.19)

5. วิธี ALD (Atomic layer deposition)

มีปฏิกิริยาหลัก 2 ปฏิกิริยา ซึ่งเรียกโดยทั่วไปว่า Precursor pulse และ Oxidant pulse ดังภาพที่ 2.12 เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวอย่างต่อเนื่องซึ่งจะเกิดการเคลือบที่ชั้นเมื่อเกิดปฏิกิริยา จะเกิดการเคลือบฟิล์มขึ้น



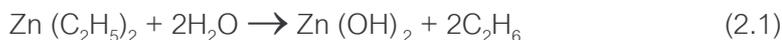
ภาพที่ 2.12

การเกิดปฏิกิริยาในการเคลือบด้วยวิธี ALD (<http://www-rpl.stanford.edu>)

6. วิธี MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)

วิธี MOCVD ที่ใช้สร้างฟิล์ม ZnO นั้นเป็นกระบวนการ CVD ชนิดหนึ่ง ซึ่งอาศัยหลักการของการใช้ความร้อนและสภาพความดันที่เหมาะสม เพื่อให้ส่วนผสมของสารตั้งต้น DEZ (Diethyl zinc) + H₂O (น้ำ) + B₂H₆ (Diborane) (สมการที่ 2.1-2.2) ซึ่งอยู่ในสถานะก๊าซไม่เสถียรเชิงความร้อนแตกตัว โดยที่ DEZ นั้นจะมีส่วนผสมของ Zinc (Zn) อยู่ ส่วนออกซิเจนที่ได้นั้นเกิดจากไอน้ำ เมื่อรวมตัวกับ Zn จะเกิดเป็น ZnO แต่ถ้าไม่มีการเติม B₂H₆ เข้าไปด้วยนั้น ZnO ที่ได้จะมีความต้านทานสูงมาก ดังนั้นจึงต้องมีการเติมสารเจือ (doping) ด้วย B₂H₆ จะทำให้ ZnO นั้นนำไฟฟ้าได้ (สมการที่ 2.3) เหมือนในกรณีของการสร้าง SnO₂ ก็ต้องมีการเติมสารเจือ (doping) ด้วย F (Fluorine) และในกรณีของ ITO นั้นก็ต้องเติมสารเจือ (doping) ด้วย Sn จึงจะสามารถนำไฟฟ้าได้เช่นกัน ข้อดีของหลักการ MOCVD นั้นคือ อุณหภูมิที่ใช้นั้นต่ำประมาณ 100-200 °C และความดันที่ใช้ประมาณ 0.5 Torr ระบบไม่ยุ่งยากและมีราคาถูก สามารถผลิตเป็น mass production ได้ และส่วนที่สำคัญที่สุดคือ การสร้างฟิล์ม ZnO ด้วยวิธี MOCVD นั้นสามารถปรับค่าความขรุขระของผิวหน้าของ ZnO ซึ่งมีส่วนช่วยสำคัญในการปรับการหักเหของแสงระหว่างอะมอร์ฟัสซิลิกอนกับ ZnO ให้แสงสะท้อนกลับไปยังอะมอร์ฟัสได้มากขึ้น ทำให้กระแสไฟฟ้าของเซลล์เกิดได้มากขึ้น

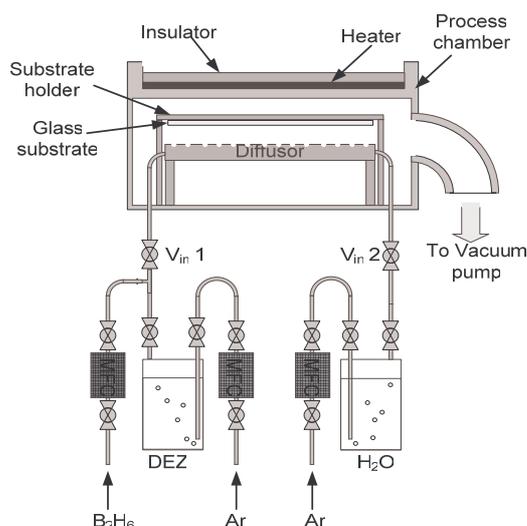
สมการการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่าง DEZ (Diethylzinc) กับ น้ำ ได้ดังนี้



เมื่อเติม B_2H_6 (Diborane) เป็นสารเจือเข้าไปใน ZnO จำนวนที่น้อย สมการการเกิดปฏิกิริยาดังนี้



ในส่วนของระบบที่ได้ออกแบบไว้แล้วนั้นได้แสดงในภาพที่ 2.13 โดยระบบประกอบไปด้วย chamber ต่อกับระบบ Vacuum pump ซึ่งจะมีวาล์วควบคุมความดันในขณะที่ทำการเคลือบ ZnO ภายใน chamber จะมี diffuser ทำหน้าที่กระจายไอของ DEZ และ น้ำ ให้ทั่วกระจก เพื่อที่จะทำให้ฟิล์ม ZnO ที่เกิดบนกระจกนั้นมีความสม่ำเสมอทั่วแผ่น ส่วน heater ด้านบน chamber ทำหน้าที่ให้ความร้อนกับกระจกในขณะที่ทำการเคลือบ ZnO ระบบอีกส่วนหนึ่งนั้นคือแหล่งจ่ายก๊าซประกอบด้วย ก๊าซอาร์กอน (Ar) ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นก๊าซพาหะเป็นตัวพาไอของ DEZ และน้ำ ที่อยู่ภายในชุด bubble และก๊าซ B_2H_6 ที่เป็นสารเจือ เข้าไปผสมกันใน chamber โดยปริมาณก๊าซและทิศทางการไหลของก๊าซที่ไหลผ่านเข้าไปใน chamber นั้นจะถูกควบคุมปริมาณโดย mass flow controller (MFC) และ วาล์วควบคุมทิศทางการไหลตามลำดับ โดยเมื่อแก๊สทั้งหมดไหลผ่านเข้าไปภายใน chamber เมื่อถูกความร้อนโมเลกุลของแก๊สก็จะเกิดการแตกตัวเกิดเป็น ZnO:B และเคลือบอยู่ที่กระจกฐานรอง



ภาพที่ 2.13

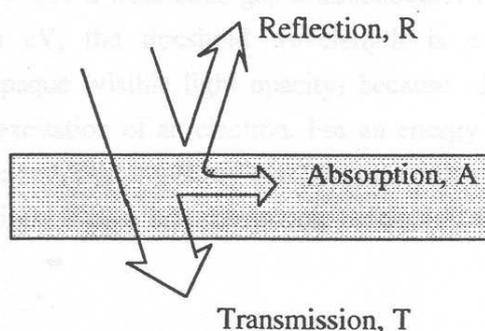
ระบบ MOCVD ที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มโลหะ ZnO

2.1.6 คุณสมบัติทางแสง

แสงมีคุณสมบัติเป็นทั้งคลื่น (wave) และอนุภาค (particle) แสงที่เรามองเห็นเรียกว่า แสงมองเห็น (visible light) มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วงประมาณ 380-780 นาโนเมตร วัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใส มีคุณสมบัติทางแสงที่จำเป็นต้องศึกษาอย่าง การสะท้อน (reflection) การดูดกลืน (absorption) การส่งผ่านแสง (transmittance) กระจายของแสง (diffusion) โดยคุณสมบัติทางแสงที่กล่าวมานั้นจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลักอยู่ 2 อย่างคือ

1. ช่องว่างพลังงาน (energy gap, E_g)
2. การเจือสารในวัสดุ (impurity doping)

ผลของแสงที่มีต่อสารกึ่งตัวนำ ความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติทางแสงในวัสดุและแสงตกลงบนวัสดุแสดงได้ดังภาพที่ 2.14

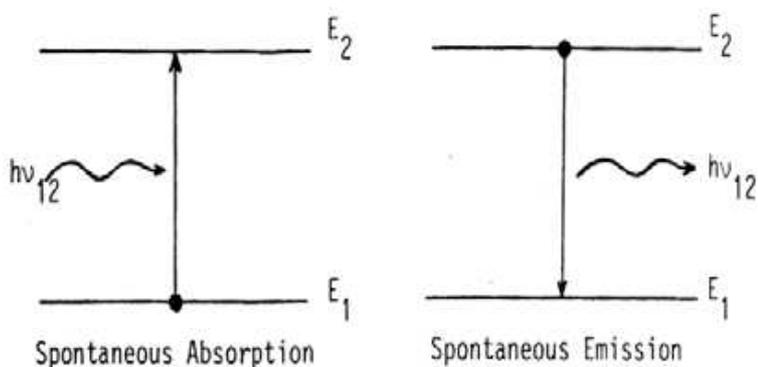


ภาพที่ 2.14

ลำแสงตกลงบนวัสดุสารกึ่งตัวนำ (เรื่องศักดิ์ ภัทรกิจโสภณ, 2550, น.20)

ในทางควอนตัมแมคานิกส์ ระบบของโมเลกุลหรืออะตอมจะประกอบไปด้วยชั้นพลังงานต่างๆตามโครงสร้างของโมเลกุลและอะตอมนั้นๆ ขอยกตัวอย่างกรณีชั้นพลังงานของอะตอม เช่น E_1 และ E_2 ในภาพที่ 2.15 อิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะจาก E_1 ขึ้นไปสู่ E_2 ก็ต้องมีการดูดกลืนพลังงานและถ้าอิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะจาก E_2 ลงไปสู่ E_1 ก็ต้องมีการคายพลังงาน

พลังงานที่อิเล็กตรอนต้องดูดกลืนหรือคายออกนี้ จะมีขนาดตามผลต่างระหว่าง E_1 และ E_2 หากพลังงานที่ต้องดูดกลืนหรือ คายออกนี้เป็นพลังงานแสง ก็จะทำให้เกิดการดูดกลืนแสง (Light Absorption) หรือการเปล่งแสง (Light Emission) ขึ้นดังแสดงในภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.15

การดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงแบบเกิดขึ้นเองระหว่างชั้นพลังงาน E_1 และ E_2

(เรื่องศักดิ์ ภัทรกิจโสภณ, 2550, น.20)

พลังงานแสงหรือโฟตอน (photon) จึงมีค่า

$$h\nu_{12} = E_2 - E_1 \quad (2.4)$$

ช่องว่างพลังงานแสงของสารกึ่งตัวนำ จึงเป็นตัวแปรที่สำคัญของการดูดกลืนและการส่งผ่านแสง เนื่องจากช่องว่างพลังงานแสงในสารกึ่งตัวนำ ก็คือผลต่างของพลังงานแถบนำและแถบวาเลนซ์ การเปลี่ยนแปลงจากการสารกึ่งตัวนำโปร่งใสไปเป็นสารกึ่งตัวนำโปร่งแสงนั้น ก็เป็นผลจากการดูดกลืนของพลังงานโฟตอน ที่ทำให้เกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำ และได้ทิ้งโฮล (hole) ไว้ยังแถบวาเลนซ์ ในการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำช่องแถบตรง (direct band gap semiconductor) จะมีการเปลี่ยนแปลงของสถานะพลังงานอยู่สองสถานะคือสถานะพลังงานเริ่มต้น (initial state : E_i) และสถานะพลังงานสิ้นสุด (final state : E_f) ซึ่งความผลต่างของสองสถานะพลังงานนี้ ก็คือพลังงานโฟตอนที่มีสมการเหมือนกับสมการที่ 2.5

$$E_f - E_i = hf \quad , \quad E = E_f - E_i$$

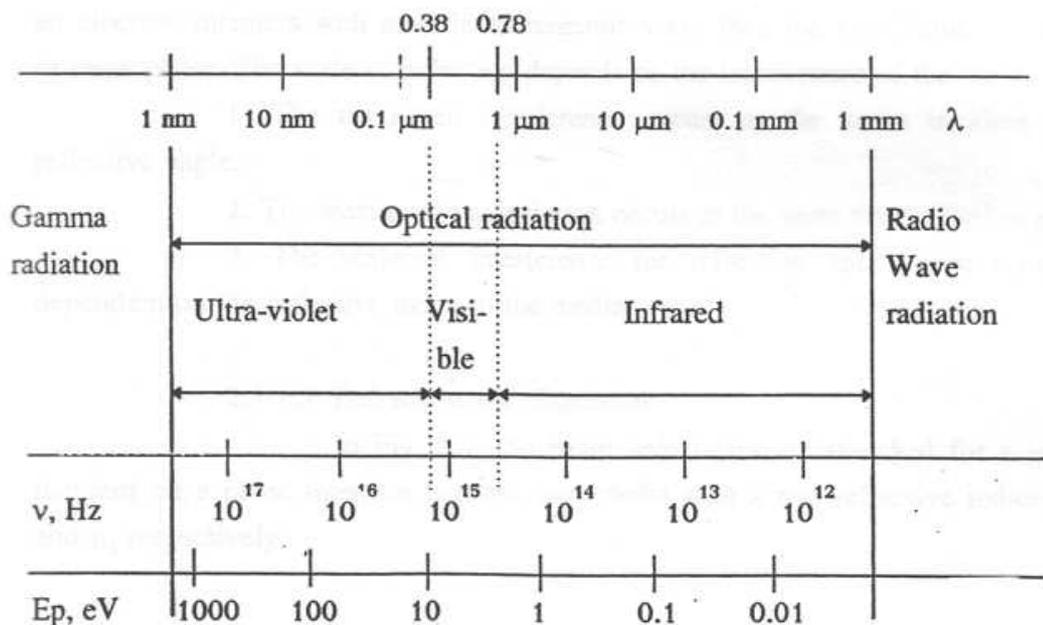
$$E = hf \quad (2.5)$$

โดยที่ h = ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant), $f = 1/\lambda$

พลังงานโฟตอน (E_p) ที่ความยาวคลื่นต่างๆแสดงในภาพที่ 2.16 และความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นกับช่องว่างพลังงานนั้นแสดงได้ในสมการที่ 2.6

$$\lambda_g (\mu m) = \frac{1.23}{E_g} (eV) \quad (2.6)$$

พลังงานโฟตอนที่มากกว่าช่องว่างพลังงาน อิเล็กตรอนจะเกิดการดูดกลืนพลังงาน และถูกกระตุ้นจากสถานะพลังงานเริ่มต้นที่แถบวาเลนซ์ ไปยังสถานะพลังงานสิ้นสุดที่แถบนำ ในขณะที่พลังงานโฟตอนที่น้อยกว่าช่องว่างพลังงานนั้น อิเล็กตรอนจะไม่สามารถดูดกลืนพลังงานโฟตอนได้ แสงจึงสามารถผ่านวัสดุสารกึ่งตัวนำไปได้ ดังนั้นที่ความยาวคลื่นสั้นกว่าความยาวความยาวคลื่นขีดเริ่ม (threshold wavelength, λ_g) พลังงานโฟตอนก็จะมีมากกว่าช่องว่างพลังงาน และถูกดูดกลืนอิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นไปยังแถบนำ และทิ้งโฮลไว้ยังแถบวาเลนซ์ ส่วนความถี่ที่ความยาวคลื่นมากกว่าความยาวคลื่นขีดเริ่ม ก็จะทะลุผ่านสารกึ่งตัวนำไปได้ ซึ่งเงื่อนไขเหล่านี้เป็นสิ่งสำคัญของการดูดกลืนแสงในสารกึ่งตัวนำ



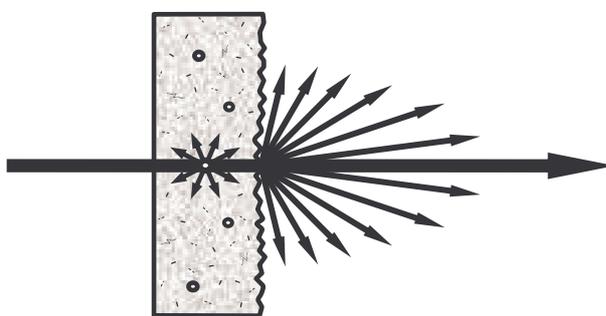
ภาพที่ 2.16

ความสัมพันธ์พลังงานโฟตอนและความยาวคลื่น (เรื่องศักดิ์ ภัทรกิจโสภณ, 2550, น.21)

สำหรับช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่มีค่าน้อยกว่า 1.6 eV นั้นจะมีความยาวคลื่นขีดเริ่มที่ 0.76 μm . สารกึ่งตัวนำจะมีสถานะเป็นสารกึ่งตัวนำทึบแสง เพราะที่พลังงานน้อยกว่า 1.6 eV ความยาวคลื่นที่สั้นกว่า 0.76 μm . จะถูกดูดกลืนไว้หมด (รวมถึงแสงช่วงที่ตามองเห็น) สำหรับสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างพลังงานมากกว่า 3 eV จะมีความยาวคลื่นขีดเริ่มที่ 0.4 μm . ความยาวคลื่นที่สั้นกว่า 0.4 μm . เท่านั้นที่ถูกดูดกลืน ดังนั้นแสงในช่วงที่ตามองเห็นจะไม่ถูกดูดกลืนไปด้วย สารกึ่งตัวนำจึงแสดงสถานะเป็นสารกึ่งตัวนำโปร่งใสในตัวเองสารกึ่งตัวนำโปร่งใสโดยทั่วไปจะมี

การดูดกลืนแสงเกิดขึ้นในช่วงรังสีเหนือม่วง (ultra-violet) และรังสีใต้แดง (infrared) ดังนั้นความร้อนที่เกิดขึ้นจากความยาวคลื่นในช่วงอินฟราเรดจะถูกดูดกลืนไว้ในตัววัสดุ ทำให้ความร้อนที่เกิดจากความยาวคลื่นในช่วงนี้ไม่สามารถผ่านไปได้อ จึงมีการนำเอาปรากฏการณ์นี้ไปใช้ประโยชน์ในกระจกป้องกันความร้อนเข้าสู่อาคารได้

ความขุ่นมัว(haze) เกิดจากการที่แสงส่งผ่านวัตถุแล้วเกิดการกระจายของแสง เนื่องจากการชนกับอนุภาคของตัววัสดุหรือชั้นฟิล์มที่เคลือบ (ภาพที่ 2.17) การวัดความขุ่นมัวของฟิล์มโดยการวัดสเปกตรัมการส่งผ่านของแสงนี้โดยเครื่อง UV-VIS Spectroscopy Perkin-Elmer

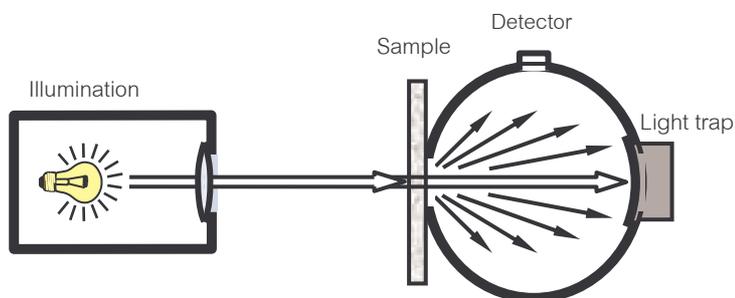


ภาพที่ 2.17

การกระจายของแสงเนื่องจากการชนกับอนุภาคของวัสดุและชั้นฟิล์ม

(Powerpoint "Tnsparency", บริษัท BYK Gardner)

ภาพที่ 2.18 แสดงองค์ประกอบของการวัดสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง เมื่อแสงเดินทางผ่านชั้น TCO บนกระจก แสงจะกระจายกระทบทรงกลมเข้าสู่หัววัด (detector) เพื่อวัดค่าการส่งผ่านแสงรวม (total transmittance, T_T)

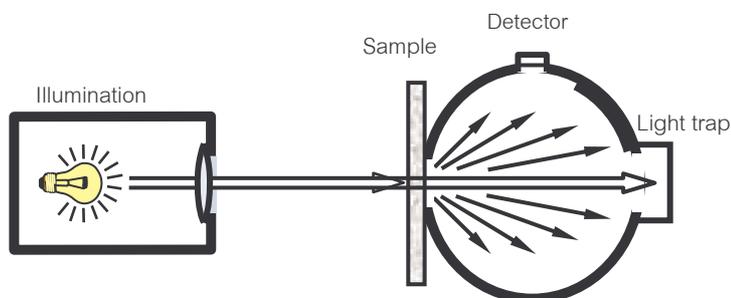


ภาพที่ 2.18

การวัดค่าการส่งผ่านแสงรวม (Total transmittance, T_T)

(Powerpoint "Tnsparency", บริษัท BYK Gardner)

หลังจากนั้นวัดอีกครั้งโดยเปิดตัวดักแสง (light trap) แสงที่เป็นเส้นตรงจะถูกดูดโดยตัวดักแสง เพื่อวัดเฉพาะค่าการส่งผ่านแสงที่กระจายตัว (diffuse transmittance, T_D) ดังภาพที่ 2.19



ภาพที่ 2.19

การวัดค่าการส่งผ่านแสงกระจาย (Diffuse transmittance, T_D)

(Powerpoint "Trnsparency", บริษัท BYK Gardner)

คำนวณหาสัมประสิทธิ์การส่งผ่านของแสงเพื่อหาค่าความขุ่นมัว (%haze)

ตามสมการ

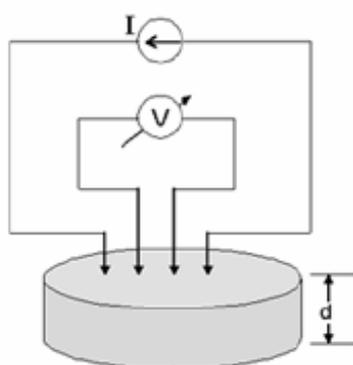
$$\%Haze = \frac{T_D}{T_T} \times 100\% \quad (2.7)$$

2.1.7 คุณสมบัติทางไฟฟ้า

สังกะสีออกไซด์เป็นสารกึ่งชนิดเอ็นโดยธรรมชาติ เนื่องจากความบกพร่องของโครงผลึกที่เกิดการขาดออกซิเจนในตำแหน่งที่ควรจะมีหรือออกซิเจนวาเคนซีและเนื่องจากอะตอมของสังกะสีอยู่ผิดตำแหน่งไปทำให้เกิดชั้นพลังงานที่ต่ำกว่าแถบพลังงานนำ 0.01-0.05 eV แต่คุณสมบัติเชิงไฟฟ้าไม่เสถียรเมื่อเวลาผ่านไปนานๆ จะไปทำให้ออกซิเจนแพร่เข้าไปแทนที่ว่างจนไม่มีนัยสำคัญต่อคุณสมบัติการนำไฟฟ้าของสารนั้นอีกต่อไป เพื่อให้ได้คุณสมบัติการนำไฟฟ้าที่มีเสถียรภาพจึงต้องเจือธาตุบางชนิดลงไปเพื่อเพิ่มพาหะนำไฟฟ้า ธาตุที่นิยมเติมลงไปได้แก่ Al, Ga, Si, In, B และ Ge เป็นต้น ซึ่งทำให้ได้สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นฟิล์มบางชนิดนี้มีสภาพความต้านทานไฟฟ้าต่ำสุดประมาณ 2.0×10^{-4} โอห์มเซนติเมตร

การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีสี่ขั้วโลหะสี่ขั้ว(Four point probe method)

นำขั้วโลหะสัมผัสกับฟิล์มดังกล่าว ผิวสัมผัสด้านนอก 2 จุด เป็นส่วนที่ให้กระแสที่ทราบค่า I ไหลผ่าน (ซึ่งไหลมาจากแหล่งจ่ายกระแสค่าคงที่) ในขณะที่ขั้วโลหะด้านใน 2 ขั้วใช้ในการวัดความต่างศักย์ V จากโวลต์มิเตอร์ โดยที่โวลต์มิเตอร์ที่ใช้ต้องเป็นชนิดอิมพีแดนซ์ด้านเข้ามีค่าสูงเมื่อเทียบกับค่าที่จะวัด เพื่อป้องกันผลของความต้านทานที่ผิวสัมผัสของหัววัด โดยการใส่เข็มวัด 4 เข็ม มีลักษณะเป็นเข็มเล็กๆที่ทำจากโลหะที่สปริงตัวได้ 4 เข็ม เรียงอยู่ในแนวเดียวกันเป็นเส้นตรง ปรกติระยะห่างระหว่างเข็มจะน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร ดังภาพ 2.20



ภาพที่ 2.20

วิธีวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (กรกฎ วัฒนวิเชียร, 2540, น.58)

เมื่อหัววัดถูกกดให้ต่ำลงจนสัมผัสกับผิวหน้าของฟิล์ม เข็มด้านนอก 2 เข็มจะถูกใช้เพื่อผ่านกระแสค่าคงที่ไปยังฟิล์ม ในขณะที่เข็มด้านใน 2 เข็ม ใช้เป็นขั้ววัดความต่างศักย์ สำหรับการวัดฟิล์มซึ่งมีความหนาเป็น d โดยที่ $d \gg s$ เมื่อ s คือ ระยะระหว่างเข็มแต่ละคู่ จะได้สภาพความต้านทานไฟฟ้าเป็นไปตามสมการ

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} (\text{ohm.cm}) \quad \text{เมื่อ } s \ll d \quad (2.8)$$

ถ้าความหนาของฟิล์ม d ที่ต้องการวัดมีค่าน้อยกว่า s มาก ดังนั้น

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} d = 4.53 \frac{V}{I} d (\text{ohm.cm}) \quad \text{เมื่อ } s \gg d \quad (2.9)$$

วิธีการนี้มีประโยชน์มากต่อการวัดชั้นฟิล์มของสารกึ่งตัวนำที่บาง เพราะความหนาแน่นอนอะตอม สารเจือที่ถูกรั่วซึมจะเปลี่ยนแปลงตามความลึกของสารไม่ได้เปลี่ยนแปลงตามเวลา ดังนั้นแทนที่

จะทำการวัดค่าเฉลี่ยของสภาพความต้านทานไฟฟ้า เราจึงวัดค่าความต้านทานแผ่น R_s (sheet resistance) แทนทั้งนี้เพื่อความเหมาะสมในทางปฏิบัติ ค่า R_s มีหน่วยเป็น ohm.sq และถูกกำหนดว่าเป็นความต้านทานของพื้นที่สี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาดใดๆของฟิล์มนั้นๆ คือ

$$R_s = \frac{\rho}{d} = 4.532 \frac{V}{I} (\text{ohm.sq}) \quad (2.10)$$

เมื่อ R_s แทนค่าความต้านทานไฟฟ้าของผิวชิ้นงาน (sheet resistance)(ohm.sq)

V แทนค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (Volt)

I แทนค่ากระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับหัววัด (Amp.)

สามารถนำมาหาค่าความต้านทานไฟฟ้า(resistivity) ได้จาก

$$\rho = R_s \times d \quad (2.11)$$

เมื่อ ρ แทนค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistivity) (ohm/cm)

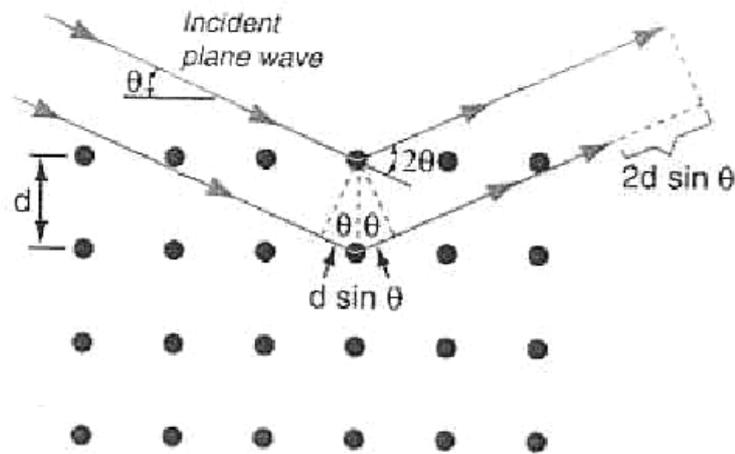
d แทนค่าความหนาฟิล์ม (cm)

2.1.8 การศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของฟิล์มสามารถทำได้โดยวิธีการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction: XRD) รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีอำนาจทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.5 ถึง 2.5 อังสตรอม เมื่อผ่านช่องระหว่างอะตอมในผลึกก็จะเกิดการเลี้ยวเบนขึ้นและหลังจากผ่านโครงสร้างผลึกออกมาก็จะเกิดการแทรกสอดทั้งแบบเสริมและแบบหักล้าง ดังภาพที่ 2.21 ในปี พ.ศ.2455 (ค.ศ. 1912) W.H.Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่สามารถมองผลึกว่าประกอบด้วย ชั้น (layer) หรือ ระนาบ (plane) ของอะตอมซึ่งสามารถสะท้อนรังสีเอ็กซ์ที่มุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้รังสีที่สะท้อนจะเกิดการแทรกสอด (interference) ทั้งแบบเสริมและหักล้างกัน รังสีเอ็กซ์จะแทรกสอดแบบเสริมกันมากที่สุดเมื่อมีการกระเจิงออกจากระนาบต่างๆ ด้วยความแตกต่างระหว่างระยะเดินทาง (path difference) ของคลื่นที่สะท้อนจากระนาบที่อยู่ข้างเคียงกันมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบดังภาพที่ 2.21 เรียกกฎนี้ว่า กฎของแบรกก์ (Bragg's law) ซึ่งเป็นตามสมการ (2.12)

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.12)$$

- เมื่อ λ เป็นความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์
 n เป็นลำดับของการเลี้ยวเบน มีค่าตั้งแต่ 1,2,3....
 D_{hkl} เป็นระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl)
 θ เป็นมุมตกกระทบและมุมสะท้อนเมื่อวัดจากแนวระนาบที่กำลังพิจารณา



ภาพที่ 2.21

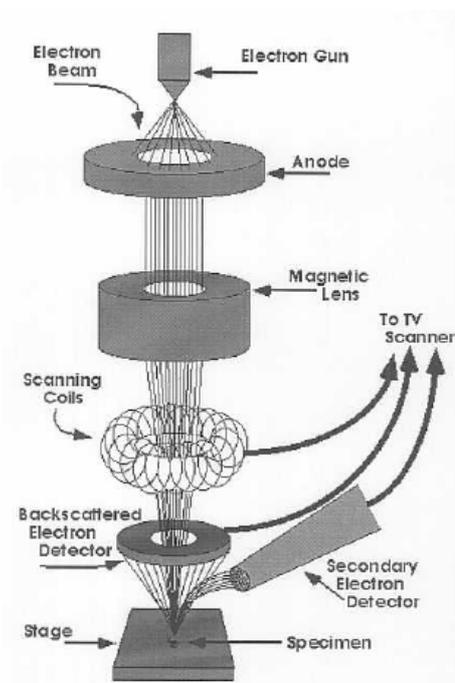
การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (กรรมนิภา อุประโคตร, 2546, น.8)

จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบต่างๆในผลึก แล้วเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกัน คือ ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนมีค่ามากกว่า สังเกตได้จากยอด (peak) ในรีฟของ การเลี้ยวเบนจะสูง สำหรับธาตุหรือสารกึ่งตัวนำชนิดเดียวกันยอดของการเลี้ยวเบนจะเกิดที่มุม หรือการเลี้ยวเบนเดิมเสมอโดยมุมที่เลี้ยวเบน คือ มุมระหว่างรังสีสะท้อนทำกับระนาบที่ขนานกับ รังสีตกกระทบ ซึ่งมีค่า 2θ โดยความเข้มของรังสีการเลี้ยวเบนกับมุมจะหาได้จากการวัดของ หัววัดในเครื่องดิฟแฟรคโตมิเตอร์

2.1.9 การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) หรือ เรียกว่า SEM การทำงานของกล้องลักษณะนี้จะไม่ขึ้นกับแสง แต่จะใช้ลำอิเล็กตรอนในการสแกน ลงบนตัวอย่างสารที่บรรจุอยู่ในห้องสุญญากาศซึ่งดูดูอากาศออกให้เป็นสุญญากาศ ลำอิเล็กตรอน

จะเกิดจากการทำให้แคโทดทั้งสแตนร้อนจนสามารถปล่อยลำอิเล็กตรอนให้หลุดออกมา จากนั้นอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยพลังงานค่าสูงประมาณ 5-50 KeV และถูกโฟกัสให้เป็นลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิแสดงดังภาพที่ 2.22



ภาพที่ 2.22

ส่วนประกอบของ Scanning Electron Microscop (SEM) (อุปถัมภ์ นาครักษ์, 2548, น.14)

โดยอิเล็กตรอนปฐมภูมิเหล่านี้จะทำให้เกิดไอออนและปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่มีพลังงานต่ำประมาณ 50 eV. จากผิวหน้าประมาณ 50 นาโนเมตร ของตัวอย่างสาร อิเล็กตรอนปฐมภูมิหนึ่งตัวอาจทำให้มีอิเล็กตรอนทุติยภูมิเกิน 1 ตัว หลุดจากผิวหน้าได้ ดังนั้นจึงเป็นไปได้ที่จะทำให้ลำอิเล็กตรอนมีเส้นผ่าศูนย์กลางที่เล็กมาก และมีความละเอียดสูง (high resolution)

วิธีการวิเคราะห์ผิวหน้าด้วย SEM ไม่มีความจำเป็นที่จะต้องจัดเตรียมตัวอย่างสารเป็นพิเศษและไม่มีอันตรายอื่นเนื่องจากการใช้เครื่องมือ อย่างไรก็ตามหากเป็นกรณีวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้าจะมีประจุลบสะสมอยู่บนผิวหน้าซึ่งจะลดการแยกชัดของภาพลง ในกรณีนี้ต้องทำการเคลือบชั้นนำไฟฟ้าบางๆ ด้วยธาตุนำไฟฟ้า (ปกติมักใช้ Au) ลงบนผิวหน้าสาร อัตราขยายภาพสามารถหาได้จากอัตราส่วนภาพบนจอมอนิเตอร์ต่อความยาวของส่วนที่ถูกสแกน และอาจมีค่าถึงแสนเท่าสำหรับการแยกชัดจะถูกจำกัดโดยขนาดของลำอิเล็กตรอน ที่โฟกัสให้เล็กที่สุดเท่าที่จะทำได้ซึ่งขนาดของลำอิเล็กตรอนที่ถูกกำหนด โดยการแพร่กระจายพลังงานของลำอิเล็กตรอนที่ถูกปล่อยด้วยความร้อน

2.1.10 คุณสมบัติของเซลล์แสงอาทิตย์

การวัดคุณสมบัติของเซลล์แสงอาทิตย์จากเครื่องจำลองแสงอาทิตย์ (Solar simulator) เซลล์แสงอาทิตย์เป็นสิ่งประดิษฐ์ที่สร้างจากสารกึ่งตัวนำสามารถเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้า สามารถวิเคราะห์สมบัติจากกราฟระหว่าง กระแส (current density) กับ ความต่างศักย์ (voltage) ภายใต้ความมืด และ แสงสว่าง ที่ Air mass สเปกตรัม AM1.5 (1000 W/m^2) พารามิเตอร์ที่สำคัญที่ใช้อธิบายลักษณะคุณสมบัติของเซลล์แสงอาทิตย์มีดังนี้

1. แรงดันไฟฟ้าวงจรมืด (V_{OC}) (Open Circuit Voltage) คือ แรงดันไฟฟ้าที่วัดได้เมื่อค่าอิมพีแดนซ์ของโหลดมีค่าสูงมากเทียบกับค่าอิมพีแดนซ์ของเซลล์แสงอาทิตย์ เมื่อมีแสงมาตกกระทบ

2. กระแสไฟฟ้าลัดวงจร (I_{SC}) (Short Circuit Current) คือ กระแสที่ไหลในวงจรเมื่อค่าอิมพีแดนซ์ของโหลดมีค่าน้อยมากเทียบกับค่าอิมพีแดนซ์ของเซลล์แสงอาทิตย์ เมื่อมีแสงมาตกกระทบ

3. ฟิลล์แฟกเตอร์ (FF) (Fill Factor) คือ อัตราส่วนของพื้นที่ของ $V_{max} \times I_{max}$ ต่อพื้นที่ของ $V_{OC} \times I_{SC}$ และเขียนเป็นสูตรได้ว่า

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} \times I_{SC}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (2.13)$$

4. ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (E_{ff})(Energy conversion efficiency) คือ อัตราส่วนของกำลังไฟฟ้าเอาต์พุตสูงสุดต่อพลังงานของแสงที่ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ อาจเรียกว่า ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เขียนเป็นสูตรได้ว่า

$$\begin{aligned} \text{ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์} &= \frac{\text{กำลังไฟฟ้า output สูงสุด} \times 100\%}{\text{พื้นที่รับแสง} \times \text{กำลังของแสงที่ตกกระทบเซลล์}} \\ &= \frac{P_{max} (W)}{\text{Area} (m^2) \times P_{in} (W)} \times 100\% \end{aligned} \quad (2.14)$$

2.2 วรรณกรรมปริทัศน์

ในปี 1907 มีรายงานเรื่องวัสดุ TCO ครั้งแรกเมื่อ Badeker รายงานว่า ฟิล์มบางโลหะแคดเมียม (Cd) ที่ปลูกในห้องทดลองมีออกไซด์เกิดขึ้น โดยฟิล์มบางโลหะแคดเมียมมีลักษณะโปร่งใส และมีคุณสมบัตินำไฟฟ้าด้วย ในปี 1950 เริ่มนำมีการนำ TCO มาใช้งาน โดยสารประกอบแรกที่ใช้เป็น อินเดียม ออกไซด์ เจือด้วย ดีบุก หรือที่รู้จักกันในชื่อ indium tin oxide (ITO) มีองค์ประกอบเป็น $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (90wt%:10wt %) และได้มีการพัฒนาคุณสมบัติการส่งผ่านแสงและการนำไฟฟ้า ซึ่งมีความต้องการนำไปใช้งานมากอุตสาหกรรมทำจอแสดงผล

สมบัติของชั้นฟิล์มนำไฟฟ้าโปร่งแสงไม่ได้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของสารแต่ละชนิดเท่านั้น แต่ขึ้นอยู่กับวิธีการที่ใช้สำหรับเตรียมฟิล์มด้วย วิธีการเตรียมเหล่านี้มีทั้งวิธีการเคลือบทางฟิสิกส์ได้แก่วิธีสเปตเตอริง, การระเหยสาร (evaporation), การเคลือบแบบพัลส์เลเซอร์ (pulsed laser deposition) และวิธีการเคลือบทางเคมีได้แก่ โซล-เจล (sol-gel), การเคลือบด้วยไฟฟ้า (electroplating) บางส่วนของกรรมวิธีในการเตรียม แสดงในตารางที่ 2.1 วิธีการเคลือบพ่นความร้อน (spray pyrolysis) เป็นวิธีการแรกที่ถูกนำมาใช้ในทางการค้าเป็นเวลามากกว่า 50 ปีมาแล้ว จากการเคลือบฟิล์มตัวนำไฟฟ้าดีบุกออกไซด์บนแผ่นกระจกที่ได้รับความร้อนในกระบวนการผลิตแบบที่ละชิ้น (batch process) ต่อมาตั้งแต่ปี 1980 กระบวนการเคลือบฟิล์มทางเคมี (CVD) มีการนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการผลิตที่ละชิ้นของแผ่นกระจกกับสารดีบุกออกไซด์เจือฟลูออรีน โดยหลักๆฟิล์มตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสส่วนใหญ่จะผลิตด้วยกระบวนการนี้ แม้ว่าความจริงแล้วสารอินเดียมทินออกไซด์ ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ITO) เป็นสารชนิดแรกที่ผลิตด้วยวิธีพ่นเคลือบด้วยความร้อน แต่ต่อมาวิธีการสเปตเตอริงกลับกลายเป็นกระบวนการหลักที่ใช้ในการเคลือบสารชนิดนี้ สารอินเดียมทินออกไซด์หลักๆแล้วจะถูกใช้ใน FPD

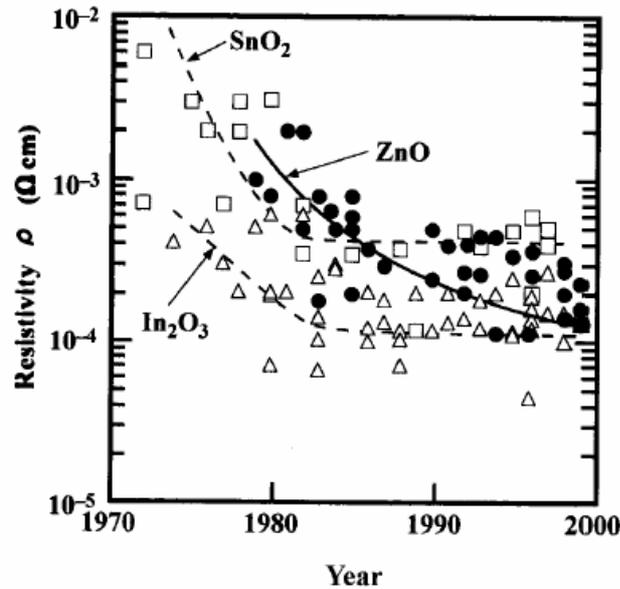
ตารางที่ 2.1

กระบวนการเตรียมฟิล์มโปร่งแสงนำไฟฟ้าในอดีต

Material and Process	Reference
Ag by chemical-bath deposition	Unknow Venetian
SnO ₂ :Sb by spray pyrolysis	J.M. Mochel (Corning), 1947
SnO ₂ :Cl by spray pyrolysis	H.A. McMaster (Libbey-Owens-Ford), 1947
SnO ₂ :F by spray pyrolysis	W.O. Lytle and A.E. Junge (PPG), 1951
In ₂ O ₃ :Sn by spray pyrolysis	J.M. Mochel (Corning), 1951
In ₂ O ₃ :Sn by sputtering	L. Holland and G. Siddall, 1955
SnO ₂ :Sb by CVD	H.F. Dates and J.K. Davis (Corning), 1967
Cd ₂ SnO ₄ by sputtering	A.J. Nozik (American Cyanamid), 1974
Cd ₂ SnO ₄ by spray pyrolysis	A.J. Nozik and G. Haacke (AmericanCyanamid), 1967
SnO ₂ :F by CVD	R.G. Gordon (Harvard), 1979
TiN by CVD	S.R. Kurtz and R.G. Gordon (Harvard), 1986
ZnO:In by spray pyrolysis	s. Major et al. (Kanazawa), 1984
ZnO:Al by sputtering	T. Minami et al. (Kanazawa), 1984
ZnO:In by sputtering	S.N. Qlu et al. (McGill), 1987
ZnO:B by CVD	P.S. Vijayakumar et al. (Arco Solar), 1988
ZnO:Ga by sputtering	B.H. Choi et al. (KAIST), 1990
ZnO:F by CVD	J. Hu and R.G. Gordon (Harvard), 1991
ZnO:Al by CVD	J. Hu and R.G. Gordon (Harvard), 1992
ZnO:Ga by CVD	J. Hu and R.G. Gordon (Harvard), 1992
ZnO:In by CVD	J. Hu and R.G. Gordon (Harvard), 1992
Zn ₂ SnO ₄ by sputtering	H. Enoki et al. (Tohoku), 1992
ZnSnO ₃ by sputtering	T. Minami et al. (Kanazawa), 1994
Cd ₂ SnO ₄ by pulsed laser deposition	J.M. McGraw et al. (Colorado School of Minesand NREL), 1995

ที่มา: Gordon R.G. "Criteria for choosing Transparent conductors" MRS BULLETIN, August, 2000 pp.52-57

สำหรับการพัฒนา ZnO เพื่อใช้เป็นขั้วโลหะโปร่งแสงนั้นเริ่มมีการวิจัยตั้งแต่ปี 1970 การวิจัยในปี 1980 เริ่มมุ่งเป้าการวิจัย ZnO ในการเจือสารที่ทำให้คุณสมบัติทางไฟฟ้าดีขึ้น ดังกราฟภาพที่ 2.23 แสดงพัฒนาขั้วโลหะโปร่งแสง เพื่อลดความต้านทานในช่วงเวลาต่างๆ



ภาพที่ 2.23

การพัฒนาขั้วโลหะโปร่งแสงเพื่อลดความต้านทานในช่วงเวลาต่างๆ

X.L. Chen และคณะ ได้ทำการศึกษาผลกระทบจากอุณหภูมิ ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกฟิล์มซิงค์ออกไซด์ โดยวิธีการ MOCVD พบว่าที่อุณหภูมิต่ำๆ (120°C - 140°C) โครงสร้างผลึกซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้เจือสาร จะแสดงระนาบ (002) ชัดเจน และจะแสดงระนาบ (110) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ (145°C - 160°C) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 160°C จะแสดงระนาบ (100) ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 170°C ระนาบ (101) จะค่อยๆ เกิดขึ้น ผลของอุณหภูมิต่อรูปร่างผลึก เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นผลึกจะเปลี่ยนรูปร่างจากเม็ดกลมๆเป็นรูปทรงพีระมิดและรูปทรงก้อนหิน ตามลำดับ ผลของอุณหภูมิต่อการส่งผ่านแสงจะเลื่อนไปทางความยาวคลื่นยาว (redshift) เนื่องจากแสงถูกดูดซับในช่วง UV ซึ่งไม่เป็นผลดีกับการนำไปใช้กับเซลล์แสงอาทิตย์ และเมื่อเติมสารเจือ โบรอนที่อุณหภูมิ 150°C ความต้านทานจะต่ำลงเป็น 1.2×10^{-3} ohm.cm

Karhani ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิก่อเกิดออกไซด์ต่อสมบัติทางกายภาพของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ พบว่า การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ โดยการนำกระจกที่เคลือบฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ไปอบให้เกิดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างกันในบรรยากาศของออกซิเจน เมื่อ

เพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจะมีผลกระทบต่อการศึกษาออกไซด์ โดยจะส่งผลให้การจัดเรียงตัวของอะตอมในแนวแกนซี (C-axis) เลวลง

Gupta และ Masingh ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของการอบอ่อน (Annealing) ภายหลังจากการเคลือบฟิล์ม โดยการเตรียมฟิล์มซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการอาร์เอฟสปัตเตอร์ริง (RF Sputtering) จากเป้าเซรามิก (ZnO: ceramic Target) อุณหภูมิที่ใช้ในการอบคือ 27 ถึง 800 องศาเซลเซียส พบว่าขนาดของเกรนจะเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิที่ใช้ในการอบ และขนาดเกรนจะโตที่สุดที่อุณหภูมิ 790 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ค่าคงที่ของระยะห่างระหว่างหน่วยเซลล์ของผลึก (Lattice constant) และความเค้นจะเป็นฟังก์ชันที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิที่ใช้ในการอบ โดยเมื่ออุณหภูมิสูงถึง 400 องศาเซลเซียส จะเกิดการคลายความเค้น (Stress Relief) ขึ้นที่ฟิล์มและเมื่ออุณหภูมิสูงเกิน 400 องศาเซลเซียสฟิล์มจะเข้าสู่ภาวะความเค้นอัด

Ellmer และ Wendt ได้ทำการศึกษาการเตรียมฟิล์ม ZnO ที่ถูกเจือด้วยอลูมิเนียม (ZnO:Al) ด้วยเทคนิค DC และ RF magnetron sputtering และศึกษาเปรียบเทียบผลการเตรียมฟิล์มจากเป้าของโลหะ Zn:Al-2wt%Al และ เป้าเซรามิก ZnO:Al₂O₃-2wt%Al₂O₃ จากการทดลองพบว่าการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคRF sputtering จากเป้าโลหะจะให้ฟิล์ม ZnO:Al ค่าความต้านทานจำเพาะต่ำที่สุด 6.4×10^{-4} ohm.sq และให้ค่าการส่งผ่านของแสงสูงที่สุด

Song, Kim และ Kapila ศึกษาความทนทานอุณหภูมิของฟิล์ม ZnO (Thermal stability) โดยการเตรียมฟิล์ม ZnO ด้วยเทคนิค sputtering ดูการเปลี่ยนแปลงของ Zn และ O ภายหลังจากการอบอ่อน (Anneal) ที่อุณหภูมิสูง (สูงถึง 700 องศาเซลเซียส) พบว่าอะตอมของ Zn จะเกิดการแพร่ออก เมื่ออบฟิล์ม ZnO ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

Jingchang Sun และคณะ ได้ทำการศึกษาผลกระทบจากการอบอ่อน ฟิล์มบาง ZnO บนกระจก sapphire ที่เคลือบด้วยวิธี MOCVD ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 30 นาที ซึ่งมีผลกระทบกับคุณภาพของฟิล์มเปรียบเทียบเงื่อนไขในการอบอ่อน ที่ก๊าซต่างชนิดกันภายใต้ความดันที่ต่างกัน พบว่าภายใต้ก๊าซไนโตรเจน จะมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย แต่ภายใต้ก๊าซออกซิเจน จะมีผลต่อโครงสร้าง คุณสมบัติทางไฟฟ้า คุณสมบัติทางแสง ภายใต้ความดัน 60 Pa ซึ่งเป็นผลจากการแทรกตัวของอะตอมออกซิเจน ปรับปรุงคุณภาพของโครงสร้างของฟิล์ม ทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น

ปี 2001 อนุชา วัฒนาภา ได้ศึกษาสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง) พบว่าฟิล์มมีลักษณะใสสีเหลืองอ่อน ค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงช่วงตามองเห็นมากกว่า 88 % และค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงช่วงอินฟราเรดมากกว่า 92 %

ปี 2006 Thanaporn Tohsophon ได้ทำการศึกษาโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางตัวนำโปร่งใส ZnO เจือด้วย Al เตรียมโดยเทคนิคสปีตเตอร์ริงบนแผ่นกระจก 2.5 x 2.5 ตารางเซนติเมตร โดยฟิล์ม ZnO:Al ที่ได้มีสภาพความต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วง $3.6 - 11 \times 10^{-4}$ ohm.cm. มีการเสื่อมสภาพความต้านทานไฟฟ้าเมื่อนำฟิล์มไปอบที่อุณหภูมิสูง (damp heat treatment) แต่สามารถฟื้นกลับได้เมื่อนำไปอบอ่อน (annealing) ที่อุณหภูมิ 150 °C และวัดค่าการส่งผ่านแสง (transmittance) ได้ 80% เมื่อนำไปผลิตเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางทำให้มีวามขรุขระโดยการกัดด้วยกรดไฮโดรคลอริกเจือจางได้ประสิทธิภาพ