บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เซลล์แสงอาทิตย์เป็นสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำที่สามารถเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยอาศัยปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิก ซึ่งค้นพบครั้งแรกโดยเบคเคอเรล ในปี ค.ศ. 1839 (Moller, 1993) จากการศึกษาสมบัติของของแข็งที่อยู่ภายในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ขณะมีการฉายแสงอาทิตย์ลงบนตัวเซลล์จะปรากฏมีความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้าขึ้นที่ขั้วไฟฟ้า ปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์ส่วนใหญ่ที่มีจำหน่ายในท้องตลาดผลิตจากซิลิคอน ซิลิคอนมีสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงค่อนข้างต่ำ ถ้าต้องการให้ดูดกลืนแสงอาทิตย์อย่างมีประสิทธิภาพ ต้องใช้ความหนาอย่างน้อย 500 ไมโครเมตร แต่สำหรับเทคโนโลยีของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางต้องการให้ชั้นสารกึ่งตัวนำมีความหนาน้อยกว่า 50 ไมโครเมตร เพื่อลดต้นทุนทั้งค่าวัสดุและลดต้นทุนของกระบวนการผลิต

งานวิจัยเกี่ยวกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางที่ประสบความสำเร็จอย่างมากคือ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตจากฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CdTe และ $CuInGaSe_2$ โดยให้ประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าสูงถึง 16.5 และ 20 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ (Green et al. 2015; Jackson et al. 2011) แต่เป็นที่น่าเสียดายว่าทั้งอะตอมของธาตุ In และ Ga ล้วนเป็นธาตุที่หายาก มีราคาแพง ส่วนธาตุ Cd เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุนี้การพัฒนาโรงไฟฟ้าขนาดเทอระวัตต์จากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ ยังเป็นไปได้ยากเนื่องจากต้นทุนสูงกว่าโรงไฟฟ้าที่สร้างจากแหล่งพลังงานทางเลือกชนิดอื่น ดังนั้นจึงมีการวิจัยเพื่อค้นคว้าหาวัสดุอื่นที่มีราคาต่ำกว่าเดิม

สารกึ่งตัวนำ SnS เป็นหนึ่งในสารประกอบชาลโคจีไนด์ที่มีความโดดเด่นเช่นเดียวกับ CdTe และ $CuInGaSe_2$ เนื่องจากธาตุดีบุกและซัลเฟอร์หาได้ง่าย มีมากในธรรมชาติ ราคาไม่แพง สารประกอบ SnS มีเสถียรภาพสูง โครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรงและช่องว่างแถบพลังงานมีค่าประมาณ 1.3 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งขนาดของช่องว่างแถบพลังงานดังกล่าวนี้ สอดคล้องกับเงื่อนไขที่ชอคเลย์และไควอิสเซอร์ (Shockley-Queisser) ได้ทำนายไว้ว่าสามารถนำไปประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูงสุดได้ (Dhankhar et al., 2014) ฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ SnS มีสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงสูงกว่าฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CdTe และ $CuInGaSe_2$ (Cheng and Conibeer, 2011) และมีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นแบบพี (p-type) ซึ่งสามารถนำไปประดิษฐ์เป็นชั้นดูดกลืนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ได้เป็นอย่างดี

จากแผนภาพเฟสระหว่าง Sn-S (Bletskan, 2005) สามารถเกิดสารประกอบที่เสถียรได้ 3 แบบคือ SnS, SnS_2 และ Sn_2S_3 สารประกอบ SnS มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธรอมบิก มีกลุ่มปริภูมิ (space group) เป็น Pnma ไอออน Sn^{2+} จะสร้างพันธะกับไอออน S^{2-} จำนวน 3 ไอออน ส่วนวาเลนซ์

อิเล็กตรอน $5s^2$ ของอะตอมของธาตุ Sn จะไม่สร้างพันธะ (lone pair) ดังนั้นพันธะระหว่างไอออน Sn^{2+} กับไอออน S^{2-} จะมีรูปทรงเป็นแบบเตตระโกนัล (tetragonal geometry) อะตอมของ Sn กับอะตอมของ S จะสร้างพันธะต่อเนื่องกันกลายเป็นแผ่นบางซ้อนกันเป็นชั้นๆ ซึ่งแต่ละชั้นจะดึงดูดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาล (van der Waals) ส่วนกลุ่มปริภูมิอื่นๆ ของสารประกอบ SnS ที่รู้จักกันดี ได้แก่ Fm3m, Cmcm และ F43m จะสัมพันธ์กับเฟสร็อคซอลต์, เฟสออร์โธรอมบิกที่อุณหภูมิสูง และเฟสซิงค์เบลนด์ตามลำดับ (Devika et al., 2008)

สารประกอบ SnS_2 มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนัลเหมือนกับโครงสร้างผลึกของ CdI_2 ไอออน Sn^{4+} แต่ละไอออนจะสร้างพันธะกับไอออน S^{2-} จำนวน 6 ไอออน กลายเป็นรูปทรงเรขาคณิตแบบออกตะฮีดรัล ในหนึ่งหน่วยเซลล์จะมีชั้นบางๆ ของสารประกอบ SnS_2 จำนวน 3 ชั้น การจัดเรียงอะตอมของ Sn กับอะตอมของ S ที่แตกต่างกันในแต่ละชั้น ส่งผลให้เกิดเป็นโครงสร้างผลึกได้หลากหลายแบบ (poly type) ส่วนสารประกอบ Sn_2S_3 มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนัล และมีกลุ่มปริภูมิเป็นแบบ Pnma ไอออน Sn^{4+} จะสร้างพันธะกับไอออน S^{2-} จำนวน 6 ไอออน กลายเป็นรูปทรงเรขาคณิตแบบออกตะฮีดรัล แต่ละออกตะฮีดรัลจะเชื่อมต่อกันเป็นสายโซ่ยาวของสารประกอบ Sn_2S_3 โดยไอออน Sn^{4+} จะอยู่ในแกนกลางของสายโซ่ ส่วนไอออน Sn^{2+} จะสร้างพันธะกับไอออน S^{2-} จำนวน 6 ไอออน แต่มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบไตรโกนัลปิรามิด (trigonal-pyramidal geometry) ซึ่งจะมีลักษณะพิเศษคือมีรูปร่างเป็นแบบปิรามิดฐานสามเหลี่ยมสองรูปที่เอายอดปลายแหลมเชื่อมต่อกัน

ปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อวิวิธพันธุ์ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ SnS ได้รับการวิจัยและพัฒนากันหลากหลายรูปแบบ เช่น CdS/SnS, ZnS/SnS, ZnO/SnS, SnS_2/SnS, TiO_2/SnS, SnS/Si เป็นต้น (Xu and Yang, 2014) ประสิทธิภาพสูงสุดของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อวิวิธพันธุ์ของฟิล์มบาง ZnO/SnS เท่ากับ 4.63 % (Sinsermsuksakul et al. 2014) แต่จากการจำลองแบบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อวิวิธพันธุ์ชั้นเดียว (single heterojunction) ของฟิล์มบาง ZnO/SnS, CdS/SnS และ Si/SnS สามารถให้ประสิทธิภาพสูงถึง 17.03, 16.26 และ 14.30 % ตามลำดับ (Reddy et al., 2015) ดังนั้นจะเห็นได้ว่าโอกาสของการเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ของสารกึ่งตัวนำ SnS นี้ยังสามารถที่จะวิจัยและพัฒนาต่อไปได้อีกมาก

มีผู้รายงานว่าสามารถเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ SnS ที่มีเกรนในระดับไมโครเมตร และมีโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ขึ้นมาได้ (Gao et al., 2011) ซึ่งฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ SnS ที่มีโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์นี้จะเข้ากันได้ดีกับกับสารประกอบกลุ่ม II-VI และ กลุ่ม III-V ที่มีอยู่ก่อนแล้ว การเกิดกระแสไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ ต้องอาศัยผิวเชื่อมต่อระหว่างชั้นดูดกลืนแสงกับชั้นหน้าต่างที่สะอาดและมีข้อบกพร่องผลึกน้อย โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์จะมีช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรงและสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมีค่าสูง ซึ่งจะส่งเสริมให้สามารถนำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ SnS มาประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูงได้

การเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ SnS ให้มีโครงสร้างในระดับไมโครเมตร หรือในระดับนาโนเมตร สามารถเตรียมได้จากหลากหลายวิธี ทั้งวิธีทางเคมี และทางฟิสิกส์ เช่น วิธีพ่นละอองสารเคมี (spray pyrolysis) (Patel et al., 2013) วิธีอาบสารละลายเคมี (chemical bath deposition) (Gao et al., 2011) วิธีเคลือบด้วยไฟฟ้าในสารละลายเคมี (Klochko et al., 2015) วิธีการระเหยด้วยความร้อนภายในระบบสุญญากาศ (vacuum evaporation) (Miles et al., 2009) วิธีระเหิดสารเคมีในระยะประชิด (Shi et al., 2013; Yanuar et al., 2000) วิธีสปัตเตอริง (Banni et al., 2013) และวิธีซัลเฟอไรเซชันจากฟิล์มบางดีบุก (Reddy et al., 2015) เป็นต้น

การเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงมีข้อดีหลายประการคือ ฟิล์มบางที่เตรียมได้มีความเรียบสม่ำเสมอยึดติดแน่นกับแผ่นฐานรองได้ดี ควบคุมอัตราการเคลือบได้ง่าย อุณหภูมิในการเคลือบฟิล์มบางต่ำ ดังนั้นข้อบกพร่องผลึกจึงน้อย ด้วยเหตุนี้จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะประดิษฐ์ฟิล์มบางฟิล์มบาง SnS โดยวิธีซัลเฟอไรเซชันด้วยความร้อนของฟิล์มโลหะ Sn ที่ได้จากการสปัตเตอร์ จากนั้นจึงทำการศึกษาคุณสมบัติพื้นฐานทางฟิสิกส์อันได้แก่ โครงสร้างผลึกเชิงจุลภาค โครงสร้างผลึกเชิงมหภาค คุณสมบัติทางแสงและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางที่เตรียมได้

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อเตรียมฟิล์บาง SnS โดยวิธีซัลเฟอไรเซชันด้วยความร้อนของฟิล์มโลหะ Sn ที่ได้จากการสปัตเตอร์

1.2.2 เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคและมหภาคของฟิล์มบางที่เตรียมได้

1.2.3 เพื่อศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางที่เตรียมได้โดยวัดสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงเพื่อนำมาคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน

1.2.4 เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางที่เตรียมได้โดยการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าและปรากฏการณ์ฮอลล์

1.2.5 เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเชิงแสงของฟิล์มบางโดยการวัดสภาพนำไฟฟ้าเชิงแสที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ทำการเตรียมฟิล์มโลหะ Sn เคลือบบนกระจกสไลด์โดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

1.3.2 นำฟิล์มบางโลหะ Sn ที่เตรียมได้ไปผ่านกระบวนการซัลเฟอไรเซชัน โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวพาไอระเหยของซัลเฟอร์เพื่อทำปฏิกิริยากับฟิล์มโลหะ Sn ให้กลายเป็นฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ SnS ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400, 450 และ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที

1.3.3 ตรวจสอบโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เตรียมได้โดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

1.3.4 ถ่ายภาพพื้นผิวของฟิล์มบางที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

1.3.5 ศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางที่เตรียมได้โดยการวัดสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงเพื่อคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน

1.3.6 ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางที่เตรียมได้โดยการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าและปรากฏการณ์ฮอลล์

1.3.7 ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเชิงแสงของฟิล์มบางที่เตรียมได้โดยการวัดสภาพนำไฟฟ้าเชิงแสงที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1.4.1 ค้นคว้าและศึกษาข้อมูลต่างๆ ตลอดจนทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการสปัตเตอริงภายในระบบสุญญากาศ พร้อมทั้งจัดหาวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ทำโครงงานพิเศษ

1.4.2 ทำการเคลือบฟิล์มบาง ด้วยสารตั้งต้นคือโลหะดีบุกลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นแผ่นกระจกสไลด์ด้วยวิธีการสปัตเตอริงภายในระบบสุญญากาศ

1.4.3 นำฟิล์มบางของโลหะดีบุกที่ได้ไปเข้ากระบวนการซัลเฟอไรเซชัน โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวพาไอระเหยของก๊าซซัลเฟอร์ เพื่อทำปฏิกิริยากับฟิล์มบางของโลหะดีบุกให้กลายเป็นฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ SnS ที่อุณภูมิ 300, 350, 400, 450 และ 500 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 60 นาที

1.4.4 ศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคของฟิล์มบางที่เตรียมได้ โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

1.4.5 ศึกษาลักษณะของผิวหน้าของฟิล์มบางและขนาดของเกรนด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

1.4.6 ศึกษาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงและหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ SnS ด้วยเครื่องยูวี-วิสสิเบิลสเปกโตโฟโตมิเตอร์ ในช่วงความยาวคลื่น 200 - 1000 นาโนเมตร

1.4.7 ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางที่เตรียมไว้ โดยวิธีการวัดความต้านทานด้วย วิธีสองขั้ว

1.4.8 ศึกษาสภาพนำไฟฟ้าเชิงแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ SnS โดยวิธีการฉายแสงตกกระทบแผ่นฟิล์มบางแล้ววัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา

1.4.9 วิเคราะห์ผลที่ได้จากการวิจัยและสรุปผลการวิจัย

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ทำให้ทราบถึงหลักการและวิธีการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ SnS ด้วยวิธีซัลเฟอไรเซชัน

1.5.2 ทำให้ทราบถึงอิทธิพลของอุณหภูมิและระยะเวลาในการซัลเฟอไรเซชัน ซึ่งจะส่งผลต่อคุณสมบัติแก่ฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ SnS

1.5.3 ได้แนวทางในการพัฒนาฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ SnS ให้มีคุณภาพดียิ่งขึ้น เพื่อสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ต่อไป