บทที่ 3
วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การวิจัย [14-15, 23]

3.1.1 การเตรียมแผ่นฐานรองรับเพื่อใช้เตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์

1. แผ่นกระจกสไลด์ขนาด 9×9 ตารางมิลลิเมตร
2. บีกเกอร์ขนาด 200 มิลลิลิตร
3. เครื่องสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิก
4. เครื่องเป่าลมร้อน
5. แก๊สไนโตรเจน
6. นาฬิกาจับเวลา
7. ปากคีบ
8. เตาอบ
9. สารเคมี
   - น้ำยาล้างจาน
   - น้ำปลอดประจุ
   - อะซีโตน
   - เอทธานอล

3.1.2 การเตรียมก้อนผลึกเดี่ยวคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์

1. หลอดแก้วควอทซ์ 2 ชั้นที่บรรจุสารตั้งต้น Cu, In และ Se
2. เครื่องควบคุมอุณหภูมิของ SHIMADEN รุ่น PID FP21 พร้อมเทอร์โมคัปเปิล
3. เตาเผาสาร
4. แท่งเซรามิกส์ยาว 1 เมตร
5. ปากกาสำหรับจับวัตถุ (clamp)

3.1.3 การเตรียมสารตั้งต้นคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์ที่เจือด้วยอะตอมของธาตุโซเดียม

1. สารตั้งต้น $CuInSe_2$ ที่เป็นก้อนผลึกเดี่ยว
2. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่งของ sartorius
3. อุปกรณ์บดสาร (agate mortar)
4. เครื่องอัดเม็ดสารตั้งต้น

5. ที่ตักสารเคมี
6. สารเจือที่เป็นสารประกอบของ
   - โซเดียมซัลไฟด์ ($Na_2S.9H_2O$)
   - โซเดียมไทโอซัลเฟต ($Na_2S_2O_3.5H_2O$)
   - โซเดียมไทโอไซยาเนต (NaSCN)

ภาพที่ **3.1** แสดงอุปกรณ์การเตรียมสารตั้งต้น $CuInSe_2$ ที่เจือด้วยอะตอมของธาตุโซเดียม

3.1.4 การเตรียมฟิล์มบางด้วยการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ

1. ระบบระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศที่ออกแบบและติดตั้งโดย ดร. ชาญวิทย์ จิตรยุทธการ
2. สารตั้งต้น $CuInSe_2$ ที่เป็นก้อนผลึกเดี่ยวและเม็ดสาร $CuInSe_2$ ที่เจือด้วยอะตอมของธาตุโซเดียมจากสารประกอบโซเดียมซัลไฟด์ ($Na_2S.9H_2O$)
3. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่งของ sartorius
4. ปากคีบ
5. เมทธานอล

3.1.5 การทำกระบวนการซีลีไนเซชันฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์

1. แท่งแก้วควอทซ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 30 มิลลิเมตร และมีความยาวประมาณ 330 มิลลิเมตร
2. เครื่องควบคุมอุณหภูมิของ SHIMADEN รุ่น PID FP21 พร้อมเทอร์โมคัปเปิล
3. เม็ดสารซีลีเนียม บริสุทธิ์ 99.999 %

4. แก๊สอาร์กอนบริสุทธิ์ 99.999 %
5. ปั๊มกลโรตารี (rotary pump)
6. กล่องแกรไฟต์
7. เตาแอนนีล
8. เมทธานอล

3.1.6 การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์

3.1.6.1. การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาค

เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโตรมิเตอร์ (XRD) ของ Bruker รุ่น D8 Advance ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ 1.5418 อังสตรอม โดยใช้กระแส 40 มิลลิแอมป์ และความต่างศักย์ 40 กิโลโวลต์

3.1.6.2. การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาค

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) ของ JOEL รุ่น JSM-6400

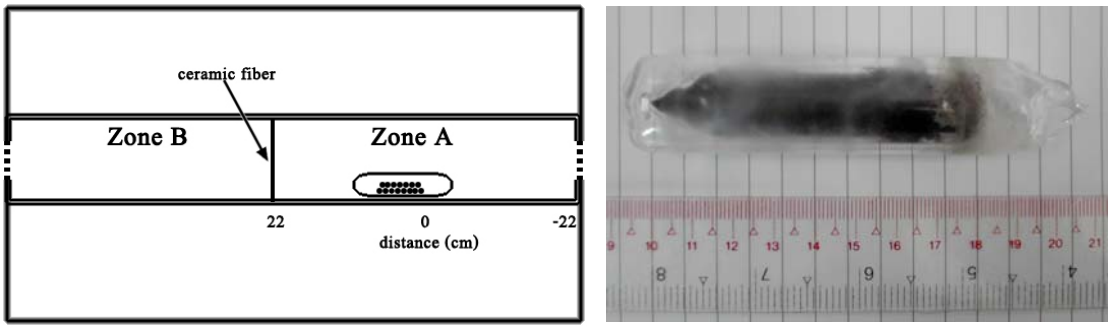
3.1.6.3. การศึกษาสมบัติทางแสง

ทำการวัดการส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 2500 นาโนเมตร โดยใช้เครื่องยูวี-วิสสิเบิล-เนียร์อินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS-NIR spectrophotometer) ของ Shimadzu รุ่น 3101PC

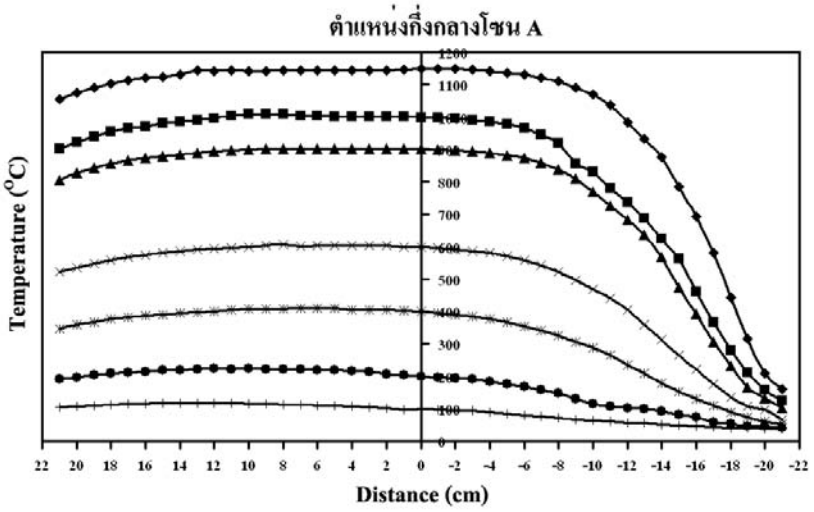
3.2. ขั้นตอนการเตรียมก้อนผลึกเดี่ยวของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์ [12-13]

การเตรียมก้อนผลึกเดี่ยวของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์เพื่อใช้ในงานวิจัยครั้งนี้ ทำการเตรียมแบบไดเรกชันนัล ฟรีซซิง (directional freezing)โดยวิธีลดอุณหภูมิในเตาเฉียง 5 องศากับแนวราบ ด้วยการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิให้กับเตาแบบอัตโนมัติ เตาที่ใช้ในการเตรียมก้อนผลึกเดี่ยวของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ เป็นเตา 2 โซนที่ทำการกั้นระหว่างโซนด้วยเซรามิกส์ไฟเบอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.2 เป็นภาพแสดงเตาเผาสาร แบบจำลองเตาเผาสารและโปรไฟล์เตาที่ใช้ในการเตรียมผลึก

(ก)



(ข)



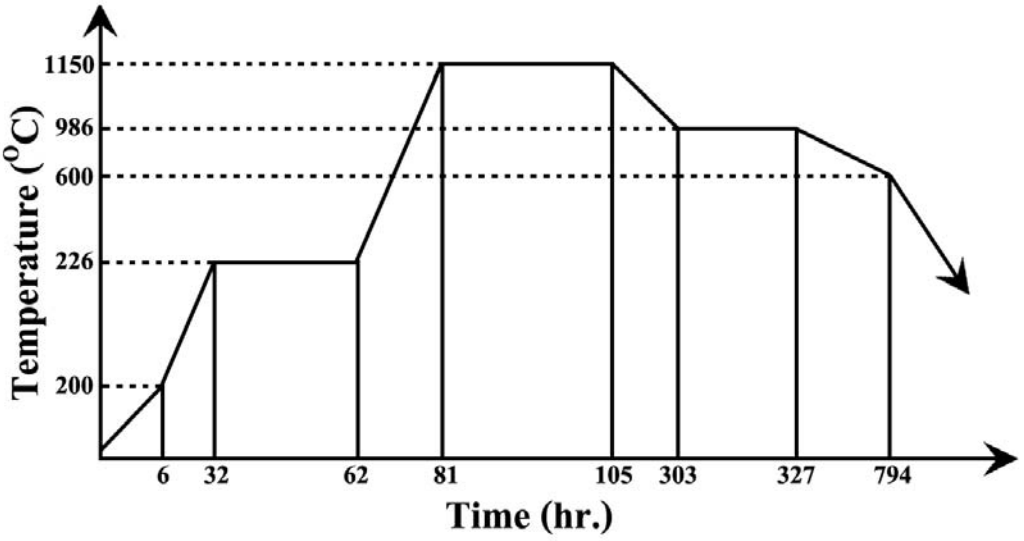
(ค)

ภาพที่ **3.2** แสดงระบบเตาที่ใช้ในการเตรียมผลึกของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$

ก. แสดงเตาหลอม 2 โซนที่ใช้ในการเตรียมผลึกของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$

ข. แสดงแผนภาพของเตาหลอม 2 โซนและหลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุสารตั้งต้น

ค. แสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตาโซน A



ภาพที่ **3.3** แสดงขั้นตอนการตั้งโปรแกรมอุณหภูมิเตาและการตั้งเวลาที่ใช้ในการเตรียมผลึกของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$

3.2.1. ขั้นตอนการเตรียม

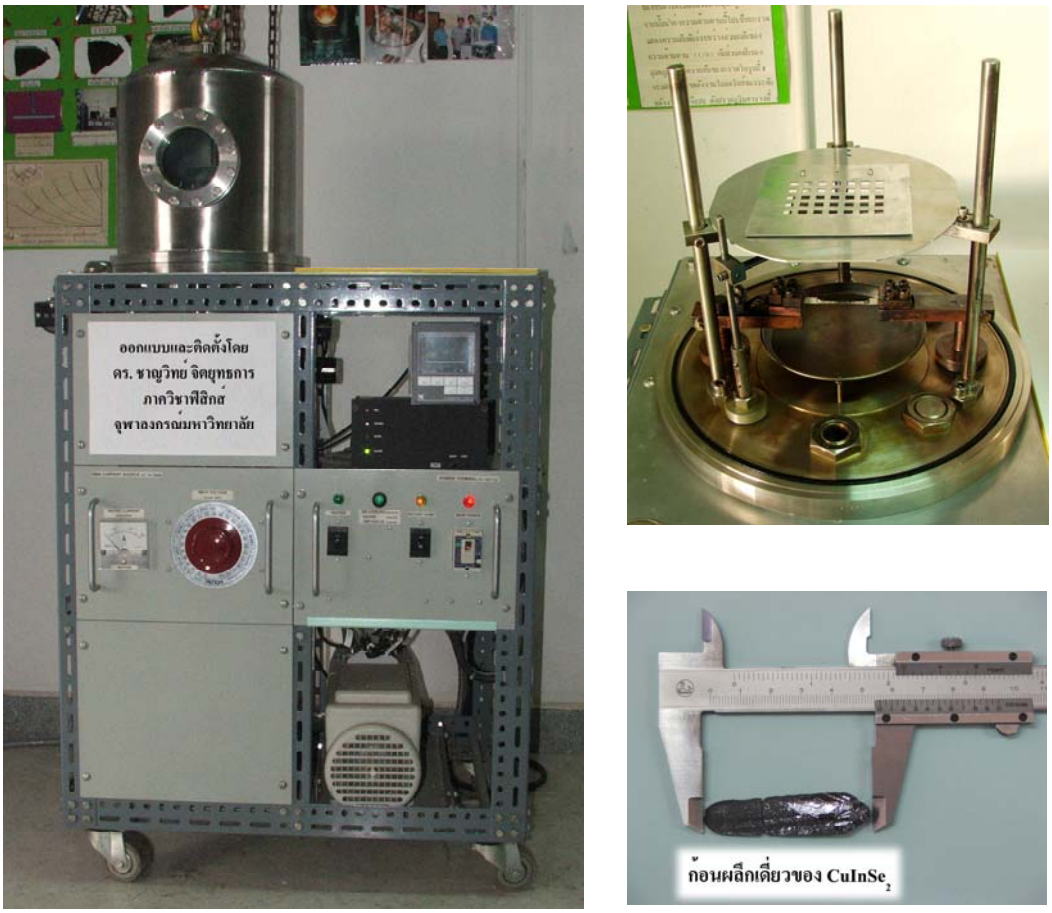
นำเอาหลอดแก้วควอทซ์สองชั้นที่บรรจุสารไว้ภายในเรียบร้อยแล้ว วางไว้ตรงตำแหน่งกึ่งกลางโซนที่ทำการเลือก คือ ตรงตำแหน่งประมาณที่ 22 เซนติเมตร จากปากทางเข้าเตา (ดูจากเครื่องหมายที่ทำไว้บนแท่งเซรามิกส์ที่ยาวประมาณ 90 เซนติเมตร ที่ใช้เลื่อนหลอดสารเข้าไปภายในเตา) ที่ตั้งเฉียง 5 องศากับแนวราบ แล้วทำการอุดปลายท่อด้วยเซรามิกส์ไฟเบอร์เพื่อป้องกันไม่ให้อากาศภายนอกซึ่งเย็นกว่าไหลผ่านเข้าไปในเตา อันเป็นเหตุให้อุณหภูมิภายในเตาไม่คงที่ตามที่ตั้งไว้ จากนั้นนำเทอร์โมคัปเปิลที่ต่อเข้ากับเครื่องควบคุมอุณหภูมิเสียบไว้ตรงตำแหน่งกลางเตาที่บริเวณหลอดแก้วควอทซ์บรรจุสารวางอยู่ แล้วจึงทำการกดสวิทซ์การทำงานเครื่องควบคุมอุณหภูมิให้เริ่มการทำงาน โดยจะทำการเพิ่มอุณหภูมิให้กับเตาอย่างช้า ๆ ในอัตราที่เหมาะสม โดยตั้งอุณหภูมิให้เพิ่มขึ้นทุก ๆ 50 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง จนถึงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ก็จะทำการตั้งให้อุณหภูมิค่อย ๆ เพิ่มอย่างอัตโนมัติในอัตราเท่ากับ 226 องศาเซลเซียสต่อวัน แล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 1 วัน เพื่อให้ปฏิกิริยาระหว่างธาตุ In กับ Se เกิดขึ้นอย่างช้า ๆ และเพื่อป้องกันหลอดระเบิดแตกอันเกิดเนื่องมาจากความดันไอภายในหลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุสารต่าง ๆ สูงมากเกินไป ต่อจากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 50 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง จนถึง 1150 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นค่าอุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวสูงสุดของธาตุที่ใช้เตรียมประมาณ 100 องศาเซลเซียส และปล่อยให้ธาตุต่าง ๆ หลอมเหลวเป็นระยะเวลาหนึ่งโดยในการทดลองนี้ปล่อยทิ้งไว้ประมาณ 24 ชั่วโมง ในระหว่างนี้ ต้องหมุนหลอดบรรจุสารด้วยแท่งเซรามิกส์ยาวประมาณ 90 เซนติเมตร เขี่ยหลอดกลิ้งไปมาเป็นระยะ ๆ ห่างกันประมาณทุก ๆ 6 ชั่วโมงเพื่อให้อะตอมของธาตุ Cu, In, Se ในหลอดแก้วควอทซ์หลอมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดียิ่งขึ้น อีกทั้งยังช่วยไม่ให้เกิดช่องว่างเล็ก ๆ (voids)

ภายในเนื้อสารด้วย เพราะขณะที่หมุนหลอดแก้วควอทซ์ไปธาตุต่าง ๆ ที่อยู่ในสภาวะหลอมเหลวภายในหลอดก็จะไหลกลิ้งตามไปด้วย การหมุนจะหมุนหลอดแก้วควอทซ์ไปในทิศทวนเข็มนาฬิกาและตามเข็มนาฬิกาสลับกันไปมาเพื่อไม่ให้หลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุสารเลื่อนไปจากตำแหน่งเดิม เมื่อหลอมสารเป็นระยะเวลาหนึ่งแล้วจึงทำการลดอุณหภูมิเตาอย่างช้า ๆ โดยตั้งอุณหภูมิให้ลดลงในอัตรา 20 องศาเซลเซียสต่อวัน เพื่อจะทำให้อะตอมของธาตุ Cu, In และ Se ที่กำลังหลอมเหลวนี้ค่อย ๆ เย็นลงช้า ๆ อย่างสม่ำเสมอ จนถึงอุณหภูมิ 986 องศาเซลเซียส ที่เป็นจุดหลอมเหลวของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ แล้วจึงทำการทิ้งให้สารอยู่ที่ค่าอุณหภูมินี้เป็นระยะเวลา 1 วัน ต่อจากนั้นจึงเริ่มลดอุณหภูมิด้วยอัตราเร็วประมาณ 20 องศาเซลเซียสต่อวันเช่นเดิม ขณะที่ทำการลดอุณหภูมินี้อะตอมต่าง ๆ ในผลึกจะเรียงตัวเป็นระเบียบอยู่ในตำแหน่งที่ถูกต้องมากขึ้น จนกระทั่งถึงสภาวะสมดุล ใช้เวลาทั้งหมดอีกประมาณ 20 วันอุณหภูมิของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ที่เตรียมได้จะต่ำกว่า 600 องศาเซลเซียส อันเป็นค่าอุณหภูมิที่ผลึกมีลักษณะโครงสร้างแบบเตตระโกนัลชาลโคไพไรท์แน่นอน (จากเฟสไดอะแกรมพบว่าที่ค่าอุณหภูมิต่ำกว่า 600 องศาเซลเซียส ผลึกสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ จะมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลชาลโคไพไรท์แน่นอน) จึงทำการปิดสวิทซ์เครื่องควบคุมอุณหภูมิเพื่อหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเตา ทิ้งไว้ประมาณ 1 วันจนอุณหภูมิภายในเตาเท่ากับอุณหภูมิห้องจึงนำเอาหลอดแก้วควอทซ์บรรจุสารออกมาจากเตา ดังนั้นเวลาทั้งหมดที่ใช้ในการเตรียมผลึกสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ประมาณ 33 วัน ดังแสดงในภาพที่ 3.3

3.3. ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์ [14, 15, 23]

3.3.1. การเตรียมและการทำความสะอาดแผ่นกระจกสไลด์เพื่อเป็นฐานรองรับ

1. นำแผ่นกระจกสไลด์ขนาด 25×75 ตารางมิลลิเมตร ไปแช่ในน้ำที่ผสมน้ำยาล้างจานเป็นเวลา 24 ชม. เพื่อทำการล้างคราบไขมันและสิ่งสกปรก
2. ล้างแผ่นกระจกสไลด์ด้วยน้ำปลอดประจุ
3. นำแผ่นกระจกสไลด์ไปแช่ในอะซีโตนเป็นเวลา 10 นาที
4. นำแผ่นกระจกสไลด์ไปแช่ในเอทธานอลเป็นเวลา 10 นาที
5. ล้างแผ่นกระจกสไลด์ด้วยน้ำปลอดประจุ 3 ครั้ง ๆ ละ 10 นาที
6. ทำการเป่าแห้งแผ่นกระจกสไลด์ด้วยเครื่องเป่าลมร้อนและทำการตัดเป็นแผ่นเล็ก ๆ ขนาด 9×9 ตารางมิลลิเมตร
7. ทำการล้างด้วยน้ำปลอดประจุเป็นเวลา 10 นาที โดยขั้นตอนในข้อ 2-7 จะนำบีกเกอร์ไปใส่ในเครื่องสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิก
8. ทำการเป่าแห้งด้วยเครื่องเป่าลมร้อน
9. นำแผ่นกระจกสไลด์ที่ได้จากในข้อ 8 นำไปอบแห้งที่ 95 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที



ภาพที่ **3.4** แสดงอุปกรณ์การเตรียมฟิล์มบางโดยการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในสุญญากาศ โดยการใช้สารตั้งต้นชนิดผลึกเดี่ยวของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$

3.3.2 การเตรียมสารตั้งต้นคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์ที่เจือด้วยอะตอมของธาตุโซเดียม

1. นำก้อนผลึกเดี่ยวของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ นำมาชั่งให้ได้น้ำหนักประมาณ 0.5 กรัม
2. นำสารเจืออะตอมของธาตุ Na จากสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบของโซเดียมซัลไฟด์ ($Na_2S.9H_2O$) โซเดียมไทโอซัลเฟต ($Na_2S_2O_3.5H_2O$) และโซเดียมไทโอไซยาเนต (NaSCN) ไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อทำการระเหยน้ำที่มีอยู่ออกไปให้หมด
3. ทำการชั่งน้ำหนักสารเจือที่ทำการอบแห้งแล้วให้ได้อัตราส่วนโดยน้ำหนัก $CuInSe_2$:Na = 1wt %
4. นำสารตั้งต้นที่เป็นก้อนผลึกเดี่ยวและสารเจือที่ทำการชั่งแล้ว มาใส่ในครกบดสาร แล้วทำการบดนานประมาณ 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารเจือและสารตั้งต้นผสมกันได้ทั่ว

5. นำสารตั้งต้นที่ได้จากข้อ 4 นำไปทำการอบอีกครั้งเพื่อไล่ความชื้นออกที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
6. หลังจากนั้นจึงนำเอาสารออกมาใส่ในเครื่องอัดเม็ดสาร แล้วทำการอัดเม็ดสารที่ความดันประมาณ 100 เมกะปาสคาล
7. นำเม็ดสารที่ได้ไปเก็บในภาชนะควบคุมความชื้นหรือนำไปทำการทดลองต่อไป

3.3.3 การเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางโดยวิธีระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ โดยมีวิธีการดังนี้

1. ทำความสะอาดระบบระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในสุญญากาศโดยทำการขจัดสิ่งปนเปื้อนต่าง ๆ เช่น คราบไขมันและผงฝุ่น ด้วยอะซีโตนและเมทธานอล
2. ทำการติดตั้งระบบต่าง ๆ ภายในระบบระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในสุญญากาศให้ครบถ้วน
3. ทำการชั่งสารตั้งต้นที่เป็นก้อนผลึกเดี่ยวของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ หรือเม็ดสารตั้งต้นของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ที่ทำการเจือด้วยสารประกอบโซเดียม ให้ได้น้ำหนักประมาณ 0.2-0.3 กรัมและตัดให้พอดีกับขนาดของภาชนะระเหย แล้วนำมาบรรจุลงภาชนะระเหยที่เป็นโลหะทังสเตน
4. นำแผ่นกระจกสไลด์ที่ทำการเตรียมไว้แล้ว วางลงบนหน้ากากซึ่งทำจากแผ่นอลูมิเนียมเจาะเป็นช่องตามแบบและขนาดที่ต้องการ หลังจากนั้นปิดห้องสุญญากาศ (chamber) ให้เรียบร้อย
5. ตรวจสอบระบบระเหยสารเคมีว่าวาล์วสูบอากาศออกและวาล์วปล่อยอากาศเข้าให้อยู่ในตำแหน่งที่ปิดเรียบร้อย
6. ทำการเปิดปั๊มกลโรตารีจากนั้นเปิดวาล์วสูบอากาศออกจนได้ความดันประมาณ $3x10^{-3}$ มิลลิบาร์ แล้วจึงเปิดปั๊มเทอร์โบจนได้ความดันตามต้องการในการทดลองนี้ใช้ ความดันช่วง $5 x10^{-5}$ - $2 x10^{-6}$ มิลลิบาร์
7. เริ่มทำการระเหยสารเคมีโดยมีแผ่นกระจกสไลด์เป็นฐานรองรับ โดยการเปิดสวิทซ์เครื่องกำเนิดไฟฟ้า 10 โวลต์ 200 แอมแปร์ จากนั้นทำการปรับศักย์ไฟฟ้าของหม้อแปลงไฟฟ้า (variable transformer) อย่างช้าๆ จนกระทั่งได้ค่ากระแสอยู่ที่ประมาณ 100-130 แอมแปร์ แล้วแต่กรณี เมื่อมวลของเม็ดสารตั้งต้นเริ่มลดลงแล้วเริ่มทำการเปิดแผ่นกั้นการระเหย (shutter)
8. เมื่อได้ความหนาของฟิล์มตามที่ต้องการแล้ว ให้ปิดชัตเตอร์และทำการปิดแวริแอค

9. ให้ระบบทำงานต่อไปอีกประมาณ 45 นาที เพื่อให้อุณหภูมิของห้องสุญญากาศลดลง แล้วปิดปั๊มเทอร์โบ จากนั้นให้ระบบทำงานต่อไปอีกประมาณ 1 ชั่วโมง แล้วปิดวาล์วสูบอากาศและปั๊มกลโรตารี
10. รอจนอุณหภูมิภายในห้องสุญญากาศมีอุณหภูมิเท่ากับภายนอก จึงค่อยทำการเปิดวาล์วปล่อยอากาศเข้าภายในห้องสุญญากาศอย่างช้า ๆ โดยใช้เวลาประมาณ 15 นาที
11. นำแผ่นกระจกสไลด์ที่เคลือบฟิล์มบางแล้วออกมาจากห้องสุญญากาศ นำไปตรวจสอบสภาพผิวหน้าของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์ หลังจากนั้นจึงนำไปเก็บในภาชนะควบคุมความชื้น (desiccator)

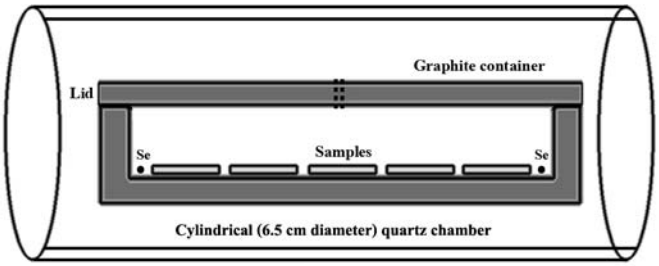
3.3.4 กระบวนการซีลีไนเซชัน (selenization) [12-15, 23]

ฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศจะมีโครงสร้างผลึกไม่สมบูรณ์ดังผลจากการตรวจสอบด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จึงจำเป็นต้องปรับปรุงโครงสร้างของฟิล์มบางด้วยวิธีการซีลีไนเซชันโดยการแอนนีลฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ในกล่องแกรไฟต์ภายใต้บรรยากาศของธาตุซีลีเนียมที่มากเกินพอ

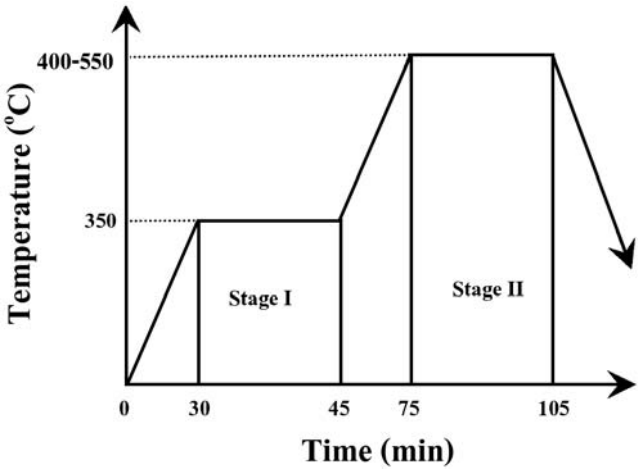
โดยมีวิธีการทำดังนี้

1. นำแผ่นกระจกสไลด์ที่เคลือบฟิล์มแล้วมาทำการแบ่งกลุ่มๆละประมาณ 5-6 ชิ้น แล้วนำไปใส่ในกล่องแกรไฟต์ โดยมีเม็ดของธาตุซีลีเนียมบรรจุอยู่ประมาณ 1-2 เม็ด (ซีลีเนียมมีน้ำหนัก $\approx$ 0.06 กรัม ต่อ 1 เม็ด)
2. นำกล่องแกรไฟต์ไปใส่ในท่อแก้วควอทซ์ที่อยู่ในเตาแอนนีล แล้วทำการปิดท่อแก้วควอทซ์

(ก)



(ข)



(ค)

ภาพที่ **3.5** แสดงระบบเตาที่ใช้ในกระบวนการซีลีไนเซชัน

ก. แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการซีลีไนเซชันในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน

ข. แสดงแผนภาพของกล่องแกรไฟต์ที่ใช้ในกระบวนการซีลีไนเซชัน

ค. แสดงขั้นตอนการตั้งโปรแกรมอุณหภูมิเตาและการตั้งเวลาที่ใช้ในกระบวนการซีลีไนเซชัน

3. ทำการอีแวค-รีฟิล (evac-refill) โดยการดูดอากาศภายในท่อแก้วควอทซ์ออกแล้วเติมแก๊สอาร์กอนเข้าไปจนกระทั่งมีความดันเกือบเท่ากับความดันบรรยากาศแล้วทำการดูดเอาแก๊สอาร์กอนออกจากท่อแก้วควอทซ์ ทำซ้ำกันอีก 3 ครั้ง เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีแก๊สอ๊อกซิเจนหลงเหลืออยู่
4. ทำการแอนนีลเป็น 2 ช่วงอุณหภูมิ คือที่ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที เพื่อที่จะทำให้เม็ดธาตุซีลีเนียมระเหยหมด และในช่วงอุณหภูมิของการซีลีไนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
5. ปิดเครื่องควบคุมอุณหภูมิ แล้วรอจนถึงอุณหภูมิห้อง เพื่อป้องกันอันตรายจากไอของอะตอมของธาตุซีลีเนียม แล้วจึงนำฟิล์มบางที่เตรียมได้จากกระบวนการซีลีไนเซชันออกมาและนำไปเก็บไว้ในภาชนะควบคุมความชื้น

3.4 การศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์พื้นฐานของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์ [14-15]

3.4.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาค

นำฟิล์มบางที่เตรียมได้ทั้งหมดไปศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จากเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ Bruker รุ่น D8 Advance ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ 1.5418 อังสตรอม โดยใช้กระแส 40 มิลลิแอมป์ และความต่างศักย์ 40 กิโลโวลต์

3.4.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาค

นำฟิล์มบางที่เตรียมได้ทั้งหมดไปศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) ของ JEOL รุ่น JSM-6400

3.4.3 การศึกษาสมบัติทางแสง

นำฟิล์มบางที่เตรียมได้ทั้งหมดไปศึกษาคุณสมบัติทางแสง ด้วยการวัดค่าการส่งผ่านแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสสิเบิล-เนียร์อินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS-NIR spectrophotometer) ของ Shimadzu รุ่น 3101PC โดยใช้ความยาวคลื่น 300 ถึง 2500 นาโนเมตร

3.4.4 การศึกษาพารามิเตอร์ทางแสงต่างๆโดยการจำลองแบบ

3.4.4.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการจำลองแบบ

- คอมพิวเตอร์ PC
- คู่มือการใช้งานโปรแกรมPuma
- คู่มือการรันโปรแกรมบนLinux

3.5 ขั้นตอนการ simulation ของข้อมูลของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ และของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$:Na[15]

3.5.1 วิธีการใช้ PUMA

1. เปิด excel ข้อมูลนำเข้าข้อมูลจากภายนอกนำเข้าข้อมูล (เลือกไฟล์ที่จะ simulation)
2. เอาค่า %T ÷ 100
3. copy ค่า λ กับ (%T ÷ 100) ไปวางใน excel หน้าใหม่
4. copy ข้อมูลจาก excel ไปวางใน notepad
5. ลบข้อความออกให้เหลือเฉพาะค่าของ λ และ (%T ÷ 100)
6. นับจำนวนข้อมูลตั้งแต่ค่าเริ่มต้นจนถึงค่าสุดท้ายแล้วพิมพ์ไว้บนสุดของหน้ากระดาษ (ต้องพิมพ์เป็นตัวเลข 4 หลัก)
7. คลิก แฟ้ม ⟶ save as / drives c / puma / บันทึกเป็นนามสกุล –dat.inf แล้วปิดโปรแกรม
8. เปิด command prompt
9. พิมพ์ cd\

   cd puma

   puma ชื่อไฟล์ที่บันทึกไว้ 4 10 T 100 0800 2000 0010 0200 10 0800 2000 100 3000 1e+100 0 3 5 1 3 5 1 0.10 0.10 0.05

   (พิมพ์ทั้งหมดเสร็จแล้วกด Enter)

note :

4 : จำนวนชั้น (มี 4 ชั้น คือ อากาศชั้นแรก + ฟิล์ม + กระจกสไลด์ + อากาศชั้นสุดท้าย)

10 : ฐานรอง (กระจกเบอร์ 7059)

T : ชนิดของข้อมูล (เป็นการส่งผ่าน)

100 : nobs (เป็นค่าที่ยอมรับ)

0800 : ความยาวคลื่นของจุดเริ่มต้น

2000 : ความยาวคลื่นของจุดสุดท้าย (note : ความยาวคลื่นที่น้อยที่สุดคือ 1 และความยาวคลื่นที่มากสุดคือ 5000)

0010 : ความหนาต่ำสุด

0200 : ความหนาสูงสุด

10 : วัดความหนาไปครั้งละ 10

0800 : infle ต่ำสุด

2000 : infle สูงสุด

100 : วัด infle ไปครั้งละ 100

3000 : maxit

1e+100 : quad

0 : init หมายถึงค่าตอนแรกที่คาดคะเนไว้

3 : noini , 5 : nofin , 1 : nostep , 3 : nfini , 5 : nffin , 1 : nfstep

10. จะได้ output ที่แสดงอยู่ในไฟล์ (ชื่อที่เราบันทึกครั้งแรก)-inf.txt ⟶ เปิดไฟล์นี้ขึ้นมา
11. เปิด command prompt
12. พิมพ์ puma ชื่อไฟล์ที่บันทึก 4 10 T 100 0800 2000 0050 0150 01 0800 0800 100 5000 6.429645e-03 9

note :

- จากไฟล์จะได้ความหนาครั้งใหม่เป็น 100 แล้วนำมา +/- 50 จะได้ดังข้อมูลข้างต้น
- ลด step การวัดความหนาลงให้เหลือครั้งละ 1
- ค่า infle ต่ำสุด = infle สูงสุด = 800 (ดูได้จาก λ ของไฟล์ (?)-inf.txt)
- เพิ่มจำนวนการทำซ้ำจาก 3000 เป็น 5000
- ดูค่า quad จาก “ previous quadratic error ” = 6.429645e-03 (อยู่ล่างสุดของไฟล์)
- กำหนดค่า init = ?

13. เมื่อโปรแกรมรันเสร็จข้อมูลทั้งหมดก็จะไปแทนที่ในไฟล์เดิม (เมื่อจะเริ่มรันโปรแกรมต้องปิดไฟล์ (?)-inf.txt ก่อน)
14. เปิดไฟล์ (?)-inf.txt และเปิด command prompt
15. พิมพ์ puma ชื่อไฟล์ที่บันทึก 4 10 T 100 0800 2000 0097 0097 01 0800 0800 100 50000 2.656153e-04 9

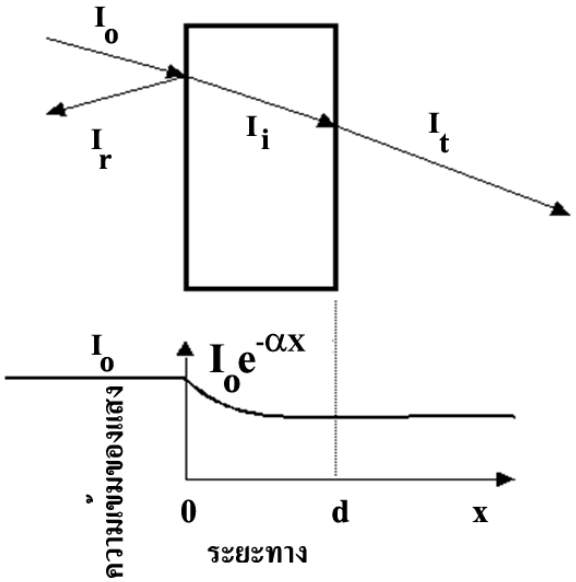
note :

- จากไฟล์ได้ความหนาครั้งใหม่เป็น 97 นาโนเมตร เราจะกำหนด ความหนาต่ำสุด = ความหนาสูงสุด = 97
- ค่า infle ต่ำสุด = infle สูงสุด = 800
- เพิ่มจำนวนการทำซ้ำจาก 5000 เป็น 50000
- ดูค่า quad จาก “ previous quadratic error ” = 2.656153e-04 (อยู่ล่างสุดของไฟล์)

16. รันโปรแกรมตามปกติ เมื่อโปรแกรมรันเสร็จสิ้นก็จะไปแทนที่ไฟล์เดิม

3.6 วิธีการวัดสมบัติเชิงแสงของฟิล์มบางจากการวัดสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง [14-15, 23]

3.6.1 วิธีการหาช่องว่างแถบพลังงาน



ภาพที่3.6 แสดงภาพจำลองเมื่อแสงตกกระทบลงบนแผ่นฟิล์มบาง

เมื่อ I_O คือ ความเข้มแสงตกกระทบแผ่นฟิล์มบาง

I_R คือ ความเข้มแสงสะท้อนจากฟิล์มบาง

I_T คือ ความเข้มแสงส่งผ่านออกมาจากฟิล์มบาง

I_I คือ ความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบาง

R คือ สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง (reflectivity)

T คือ สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง (transmittance)

α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient)

d คือ ระยะทางที่แสงเดินทางในแผ่นฟิล์มบาง

สัมประสิทธิ์การสะท้อนของแสงมีค่าเท่ากับ

$$R = \frac{I_r}{I_0} \tag{3.1}$$

หรือ

$$I_r = RI_0 \tag{3.2}$$

เพราะฉะนั้น ความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบางมีค่า

$$I_i = I_0 - I_r = I_0 - RI_r = (1-R)I_0 \tag{3.3}$$

เมื่อแสงนี้เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบางจะถูกดูดกลืนทำให้ความเข้มแสงภายในแผ่นฟิล์มบางลดลงแบบเอกซ์โพเนนเชียลตามระยะทาง ดังนั้นความเข้มแสงที่ส่งผ่านฟิล์มบางมีค่าดังสมการ

$$I_t = I_i e^{-\alpha d} = (1-R)I_0 e^{-\alpha d} \tag{3.4}$$

ถ้าไม่มีการสะท้อนแสงที่ผิวด้านหลังสัมประสิทธิ์การส่งผ่านของแสงจะมีค่าเท่ากับ

$$T = \frac{I_t}{I_0} = (1-R)e^{-\alpha d} \tag{3.5}$$

$$T = e^{-\alpha d} \tag{3.6}$$

ดังนั้น

$$\alpha = -\frac{1}{d}\ln T \tag{3.7}$$

ที่กล่าวมา เป็นการคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงจากสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง โดยไม่คิดถึงการสะท้อนของแสงสำหรับกรณีการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง เนื่องจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนแสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับค่าช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งมีลักษณะเป็นพาราโบลาช่องว่างแถบพลังงานของแผ่นฟิล์มบางประมาณได้ โดยการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ซึ่งจะถูกดูดกลืนเมื่อแสงที่ตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบางมีค่าพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าของแถบพลังงานต้องห้ามที่ขอบของการดูดกลืนค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนจะมีค่าเป็น

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - Eg) \tag{3.8}$$

เมื่อ A คือ ค่าคงที่ และสมการที่ (3.8) ใช้กับสารที่มีสถานะพลังงานแบบตรง

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - Eg) \tag{3.9}$$

เมื่อ B คือ ค่าคงที่ และสมการที่ (3.9) ใช้กับสารที่มีสถานะพลังงานแบบเฉียง

3.6.2 วิธีการหาค่าดัชนีหักเหและค่าคงที่ไดอิเล็กตริกทางแสง

จาก

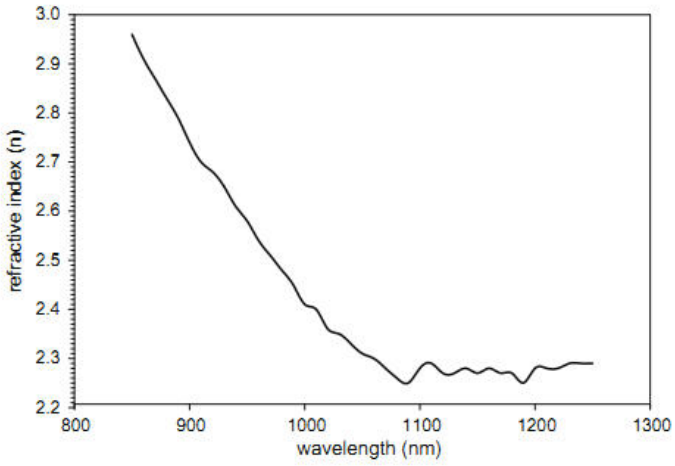
$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \tag{3.10}$$

ที่ T คือค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง, α คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง, ค่าd คือ ความหนาของฟิล์มบางและ R คือ สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงซึ่งสัมพันธ์กับค่าดัชนีหักเหเชิงซ้อน n^* ดังนี้คือ

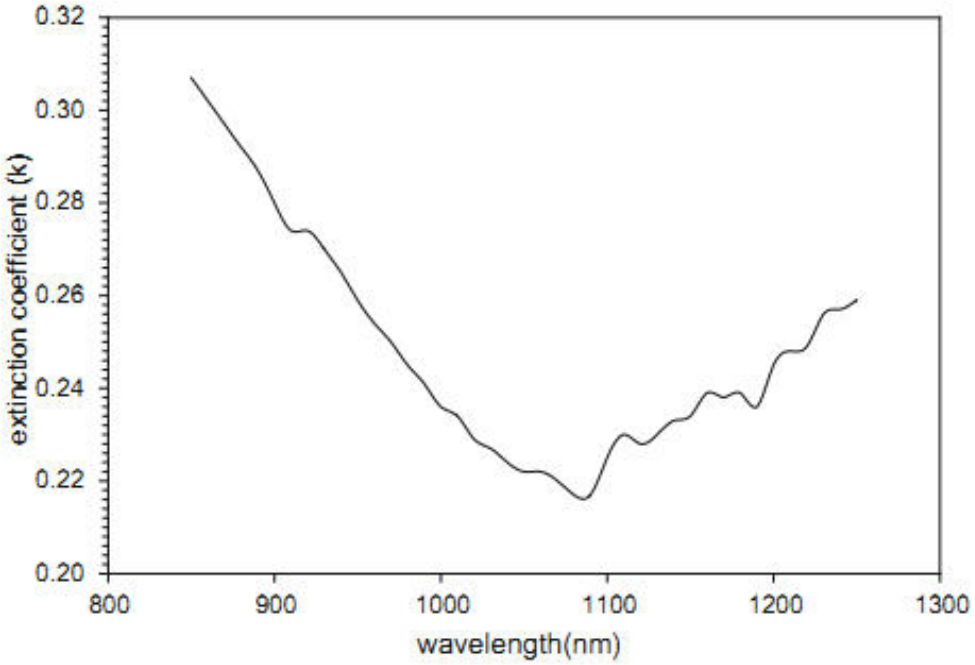
$$R = (n-1)^2 + k^2 / (n+1)^2 + k^2 \tag{3.11}$$

เมื่อ n และ k คือจำนวนจริงและจำนวนจินตภาพของค่าดัชนีหักเหเชิงซ้อนตามลำดับ

ภาพที่ 3.7(ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) กับความยาวคลื่นแสง (λ) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ และภาพที่ 3.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ความสูญเสียทางแสง (k) กับค่าความยาวคลื่นของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$



ภาพที่ **3.7** แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเห (n) กับความยาวคลื่น(λ)



ภาพที่ **3.8** แสดงกราฟความสัมพันธ์ค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียทางแสง (k) กับค่าความยาวคลื่น (λ)

เมื่อได้ค่าดัชนีหักเห (n) มาแล้วสามารถที่จะหาค่า E_0 E_d และ M_{-1} M_{-3} โดยการเขียนกราฟระหว่าง $(n^2-1)^{-1}$ กับ $(h\upsilon)^2$ และจะได้ค่า $E_0 E_d$ จากสมการ

$$\text{slope} = \frac{1}{E_0 E_d} \tag{3.12}$$

และ จุดตัดแกน y

$$y = \frac{E_0}{E_d} \tag{3.13}$$

และจะได้ค่า M_{-1}, M_{-3} จากสมการ

$$E_0^2 = \frac{M_{-1}}{M_{-3}} \tag{3.14}$$

$$E_d^2 = \frac{M_{-1}^3}{M_{-3}} \tag{3.15}$$

เมื่อได้ค่าค่าดัชนีหักเห (n) และ ค่าสัมประสิทธิ์ความสูญเสียทางแสง (k) มาแล้วสามารถที่จะหาค่าจริงของค่าไดอิเล็กตริก ($\in_1$) และค่าจินตภาพของค่าไดอิเล็กตริก ($\in_2$) โดยหามาจากการคำนวณจากสมการ

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \tag{3.16}$$

และ

$$\varepsilon_2 = 2nk \tag{3.17}$$

ผลที่ได้ออกมาจะสามารถเขียนกราฟระหว่างค่าจินตภาพของไดอิเล็กตริก ($\in_2$) กับค่าความยาวคลื่น (λ) ได้

เมื่อได้ค่า $\in_1$ และ $\in_2$ มาแล้วสามารถที่จะหาค่าจริงของสภาพนำไฟฟ้าเชิงแสง (σ_1) และค่าจินตภาพของสภาพนำไฟฟ้าเชิงแสง (σ_2) โดยหามาจากการคำนวณจากสมการ

$$\sigma_1 = \omega\varepsilon_2\varepsilon_0 \tag{3.18}$$

ซึ่งผลที่ได้จะสามารถเขียนกราฟระหว่างค่าจริงของสภาพนำไฟฟ้าเชิงแสง (σ_1) กับค่าความยาวคลื่น (λ) และ

$$\sigma_2 = -\omega\left(\varepsilon_1 - 1\right)\varepsilon_0 \tag{3.19}$$

ผลที่ได้ออกมาจะสามารถเขียนกราฟระหว่างค่าจินตภาพของสภาพนำไฟฟ้าเชิงแสง (σ_2) กับค่าความยาวคลื่น (λ)