

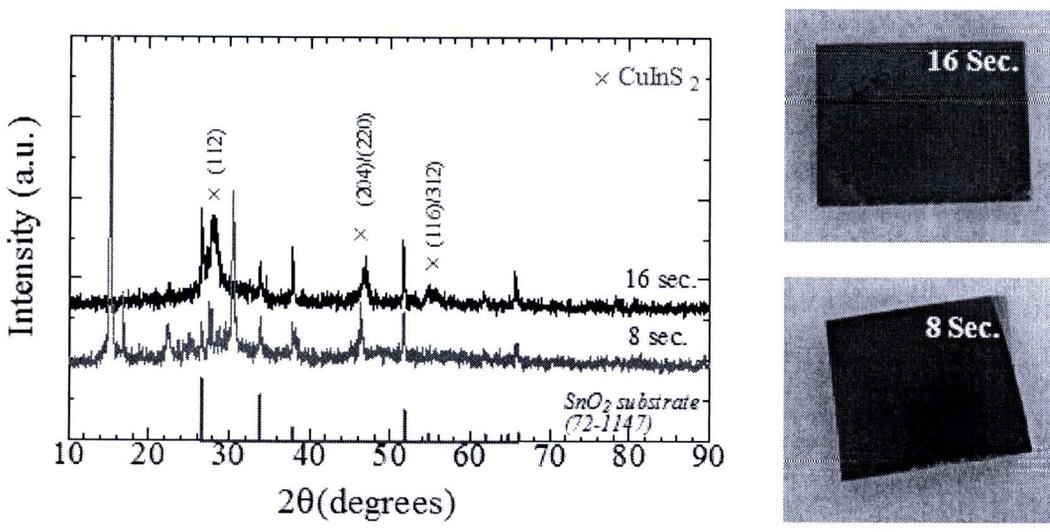
บทที่ 3 ผลการวิจัยและข้อวิจารณ์ ((Results and discussions)

3.1 ผลกระทบของระยะเวลาหน่วงขณะพ่นสเปรย์

ระบบพ่นสเปรย์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ถูกออกแบบให้สามารถพ่นสารละลายสารตั้งต้นเป็นจังหวะคาบได้ โดยใช้โซลินอยด์วาล์วและโปรแกรม LabView® (รายละเอียดของระบบพ่นและวิธีการทดลองดูในบทที่ 2) คาบของการพ่นสเปรย์จะประกอบไปด้วย ระยะเวลาในการพ่นสารละลาย (S) และระยะเวลาหน่วงหยุดพ่น (P) ซึ่งเป็นตัวควบคุมปริมาณสารเคมีที่ไปตกลงบนแผ่นฐานรอง และเป็นตัวควบคุมอุณหภูมิบนแผ่นฐานรองให้คงที่ ตามลำดับ

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของระยะเวลาในการพ่นสารละลาย (S) และระยะเวลาหน่วงหยุดพ่น (P) ที่มีต่อการก่อตัวของผลึกบนแผ่นฐานรอง โดยทำการเปลี่ยนระยะเวลาหน่วงหยุดพ่น (P) ที่ 8 วินาที/คาบ และที่ 16 วินาที/คาบ ขณะที่ระยะเวลาในการพ่น (S) คงที่ 0.2 วินาที/คาบ และใช้ตัวทำละลายที่ใช้ H₂O 100 ml, อัตราส่วนของ Cu:In:S คงที่ 1:1:2 (สารตั้งต้นอินเดียมใช้ InCl₃), อุณหภูมิของแผ่นฐานรองคงที่ 300°C, และพ่นสเปรย์จำนวน 500 รอบ ด้วยแก๊สไนโตรเจน ฐานรองที่ใช้คือ FTO (SnO₂:F)/Glass รูปที่ 3.1 แสดงกราฟของลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มที่เวลาหน่วงหยุดพ่น 8 และ 16 วินาที/คาบ และภาพถ่ายชิ้นงาน (หมายเหตุ: วิเคราะห์ XRD ภายหลังจากการปลูก 4 สัปดาห์)

จากการสังเกตชิ้นงานหลังการปลูก (รูปที่ 3.1) พบว่า ลักษณะภายนอกของฟิล์มทั้งสองจะมีสีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก แต่สีของชิ้นงานที่ทำการหยุดพ่นสเปรย์ที่ 16 วินาที/คาบจะมีความสม่ำเสมอมากกว่าชิ้นงานที่ปลูกที่ 8 วินาที/คาบ เล็กน้อย อย่างไรก็ตาม จากการทดสอบลองซ้ำๆ หลายๆ ครั้ง พบว่า ฟิล์มที่ปลูกขึ้นที่เวลาหน่วงหยุดพ่นที่



รูปที่ 3.1 ภาพถ่ายชิ้นงานและลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มบาง CIS ที่ปลูกบนกระจก FTO โดยใช้เวลาหน่วงหยุดพ่น 8 และ 16 วินาที/คาบ

ต่ำกว่า 16 วินาที/คาบ มักจะเปลี่ยนสีจากสีดำเป็นสีดำปนเขียวหลังจากทิ้งไว้ในอากาศเป็นระยะเวลาสั้น (ประมาณ 2 สัปดาห์ขึ้นไป) แต่สำหรับฟิล์มที่ปลูกขึ้นที่เวลาหน่วยหุคพ่นที่ตั้ง 16 วินาที/คาบ ขึ้นไป จะไม่พบการเปลี่ยนสีแต่อย่างใด ซึ่งน่าจะเกิดจากความไม่สมบูรณ์ของการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวกระจก และจากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกจากผลึกการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง (รูปที่ 3.1) พบว่า ชั้นงานปลูกขึ้นที่เวลาหน่วยหุคพ่นต่ำกว่า 16 วินาที/คาบ (เช่น ชั้นงานที่ปลูกขึ้นที่เวลาหน่วย 8 วินาที/คาบ) จะปรากฏพีคของ CuInS_2 (CIS) ไม่ชัดเจน และมักจะมีพีคของสารประกอบอื่นๆ เช่น Sulfur (22.5°), In_2O_3 (31.8°) หรือ CuSCN (15°) เป็นต้น ปนอยู่ด้วยเสมอ (ทั้งนี้จะมีมากหรือน้อยยังขึ้นกับเงื่อนไขอื่นๆ เช่น อุณหภูมิ และสัดส่วนของซัลเฟอร์ อีกด้วย) ในขณะที่ชั้นงานที่ปลูกขึ้นที่เวลาหน่วยหุคพ่นที่ 16 วินาที/คาบ หรือมากกว่า จะปรากฏพีคของระนาบ (112), (220)/(204) และ (116)/(312) ของ CIS (JCPDS No. 75-0106) อย่างชัดเจน

ดังนั้น ระยะเวลาหน่วยหุคพ่น (ซึ่งก็คือ ระยะเวลาในการให้ความร้อนกับชั้นงานเพื่อให้อุณหภูมิคงที่) ที่เหมาะสมนั้น ควรจะต้องมีไม่น้อยกว่า 16 วินาที/คาบ (อย่างไรก็ตาม สามารถปลูกฟิล์ม CIS ด้วยระยะเวลาหน่วยหุคพ่นที่สั้นกว่านี้ได้ แต่ต้องเพิ่มอุณหภูมิที่ฐานรองให้สูงขึ้นหรือลดปริมาณสารละลายที่ออกจากหัวสเปรย์ให้น้อยลง ซึ่งก็จะส่งผลต่ออัตราการเกิดฟิล์มตามมา)

3.2 ผลกระทบของชนิดของสารตั้งต้นอินเดียม (InCl_2 และ InCl_3)

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลกระทบของสารตั้งต้นอินเดียมสองชนิด In(II)Cl_2 และ In(III)Cl_3 เพื่อหาสารตั้งต้นที่เหมาะสมที่สุดในการทดลองต่อไป โดยในการทดลองนี้ได้ใช้ H_2O 100 ml เป็นตัวทำละลายสาร, อัตราส่วนของ Cu:In:S อยู่ระหว่าง 1:1:2~3, อุณหภูมิของแผ่นฐานรองอยู่ระหว่าง $250\text{--}400^\circ\text{C}$ และระยะเวลาในการพ่น (S)/หน่วยหุคพ่น (P) 0.2~0.5 วินาที/6~8 วินาที โดยใช้อากาศเป็นแก๊สนำพา รายละเอียดของเงื่อนไขที่ใช้ในการพ่นสเปรย์ รวมทั้งผลการทดลองบางส่วน (Rs, Eg, ความหนาของฟิล์ม) และผลึกการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มที่ได้จากการทดลองนี้ แสดงได้ในตารางที่ 3.1 และรูปที่ 3.2 ตามลำดับ

จากการทดลองพบว่า InCl_3 สามารถละลายในน้ำได้ดี ในขณะที่ InCl_2 ละลายในน้ำได้ยากกว่า แต่สามารถละลายได้ด้วยการปั่นร่วมกับการให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 100°C (รายละเอียดของวิธีการดูได้ในบทที่ 2) โดยสารละลายหลังการผสมระหว่างสารตั้งต้นตัวอื่นๆกับ InCl_2 ที่ผ่านการปั่นด้วยความร้อน และ InCl_2 นั้นไม่แตกต่างกันเมื่อสังเกตด้วยสายตา (หมายเหตุ: ความบริสุทธิ์ของสาร In(II)Cl_2 และ In(III)Cl_3 อยู่ที่ 99.9% และ 98% ตามลำดับ)

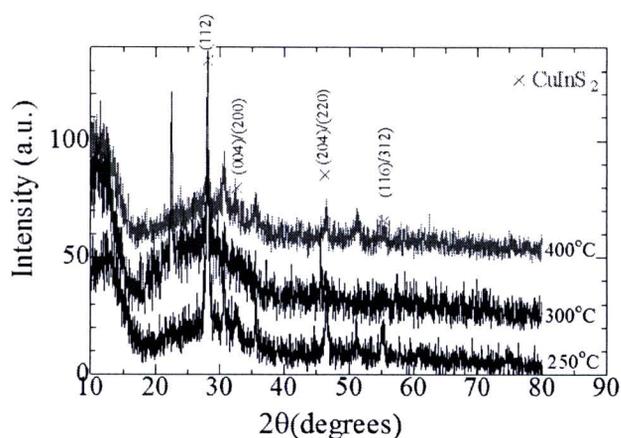
จากลักษณะภายนอกของชั้นงานที่ถูกสเปรย์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่า ชั้นงานที่ปลูกขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 250 จนถึง 300°C จากสารตั้งต้นทั้งสองชนิดจะมีสีออกค่อนข้างดำเหมือนกัน และเมื่อปลูกที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น (ตั้งแต่ 300°C ขึ้นไป) พบว่า ความดำของชั้นงานจะเริ่มจางลง ซึ่งสอดคล้องกับความหนาของฟิล์มที่ลดลง สำหรับชั้นงานที่ปลูกขึ้นด้วย InCl_2 ที่ 400°C ก็จะออกไปทางสีน้ำตาลไหม้ ในขณะที่ชั้นงานที่ปลูกขึ้นด้วย InCl_3 ที่ 400°C นั้นแทบจะไม่มีฟิล์มติดที่กระจกเลย จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกจากผลึกการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางที่ได้โดยเทียบกับการ์ด JCPDS No. 75-0106 (รูปที่ 3.2) พบว่า ฟิล์มทุกเงื่อนไขแสดงตัวเป็นผลึกแบบหลายผลึก (polycrystalline) โดยแสดงพีคของผลึกในระนาบ (112), (220)/(204) และ (116)/(312) และพบว่า เมื่ออุณหภูมิของ

ฐานรองสูงชัน ความกว้างของพีค เช่น พีค (112) ที่ตำแหน่ง $\sim 28^\circ$ จะแคบลง ซึ่งแสดงถึงความเป็นผลึกดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิของฐานรองสูงชัน อย่างไรก็ตาม สำหรับฟิล์มที่ปลูกขึ้นด้วย InCl_2 มักจะพบพีคของผลึกอื่นนอกเหนือจาก CIS เช่น ที่ 2θ ประมาณ 31.8° เป็นพีคของผลึก In_2O_3 และพีคที่ประมาณ 35.6° (ยังไม่ทราบแน่ชัดว่าพีคของอะไร) ปนอยู่ด้วยเสมอ ซึ่งผลึกแปลกปลอมที่ปนอยู่ในเนื้อฟิล์มเหล่านี้จะส่งผลต่อคุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม ทำให้ค่า E_g คาดเคลื่อนไปจากค่าที่ควรจะเป็น ในขณะที่ฟิล์มที่ปลูกขึ้นด้วย InCl_3 ที่อุณหภูมิฐานรองต่างๆ จะไม่ปรากฏพีคของผลึกแปลกปลอมแต่อย่างใด และที่สำคัญ ในกรณีของ InCl_3 สัดส่วนของสารตั้งต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งซัลเฟอร์ยังมีผลต่อการเกิดสารประกอบของซัลเฟอร์ในฟิล์ม (พีคที่ 2θ ประมาณ 22.5°) น้อยกว่าเมื่อเทียบกับกรณีของ InCl_2 อีกด้วย

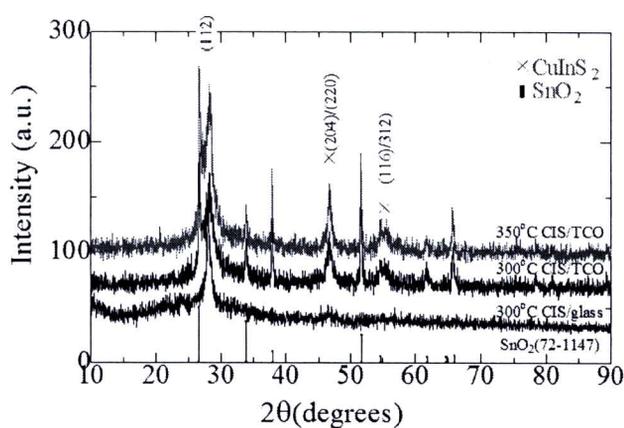
ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มที่ใช้ In(II)Cl_2 และ In(III)Cl_3 เป็นสารตั้งต้นที่อุณหภูมิฐานรองต่างๆ และผลของ R_s , E_g และความหนาของฟิล์มที่วัดได้

Indium source	Substrate	Cu:In:S, Molar ratio	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Spray loop (S/P) \times cycles, in Air	R_s (Ω/\square)	Thickness (μm)	E_g (eV)
In(II)Cl_2	Glass	1:1 :2	250	0.2s/6s \times 900	9K	1.9	1.3
	Glass	1:1 :3	300	0.5s/8s \times 800	-	1.3	1.7
	Glass	1:1 :2	400	0.5s/7s \times 900	54M	0.8	1.8
In(III)Cl_3	Glass	1:1 :2	300	0.2s/8s \times 500	-	-	-
	FTO	1:1 :3	300	0.2s/8s \times 500	-	1.0	1.5
	FTO	1:1 :3	350	0.2s/8s \times 500	-	0.9	1.6

หมายเหตุ: จังหวะการสเปรย์ ฟัน S วินาที หยอด P วินาที /รอบ



(ก) In(II)Cl_2



(ข) In(III)Cl_3

รูปที่ 3.2 ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มบาง CIS ที่เตรียมบนกระจก (หรือบนกระจก FTO) ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ (ก) In(II)Cl_2 และ (ข) In(III)Cl_3 เป็นสารตั้งต้น

จากผลการทดลองนี้จึงสามารถสรุปได้ว่า InCl_3 เหมาะที่จะเป็นสารตั้งต้นในการปลูกฟิล์ม CIS ด้วยวิธีสเปรย์มากกว่า ทั้งในด้านของกรรมวิธีในการเตรียมสารละลายและผลของฟิล์มที่ได้ ดังนั้น การทดลองต่อไปนี้จะใช้ InCl_3 เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมฟิล์ม

3.3 ผลกระทบของอุณหภูมิและชนิดของแก๊สนำพาขณะพ่นสเปรย์

เนื่องจากอุณหภูมิต่ำบนแผ่นฐานรองและสภาพของอากาศโดยรอบขณะพ่นสเปรย์ก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของสารละลายสเปรย์บนแผ่นฐานรอง ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อการทำงานของชั้นฟิล์มและคุณสมบัติของชั้นฟิล์มที่เกิดขึ้น ดังนั้น ในการทดลองนี้จึงได้ทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิของแผ่นฐานรอง และใช้ในโตรเจนเป็นแก๊สนำพาแทนอากาศ โดยจะเปรียบเทียบกับผลการทดลองในหัวข้อที่ผ่านมาที่ใช้อากาศ

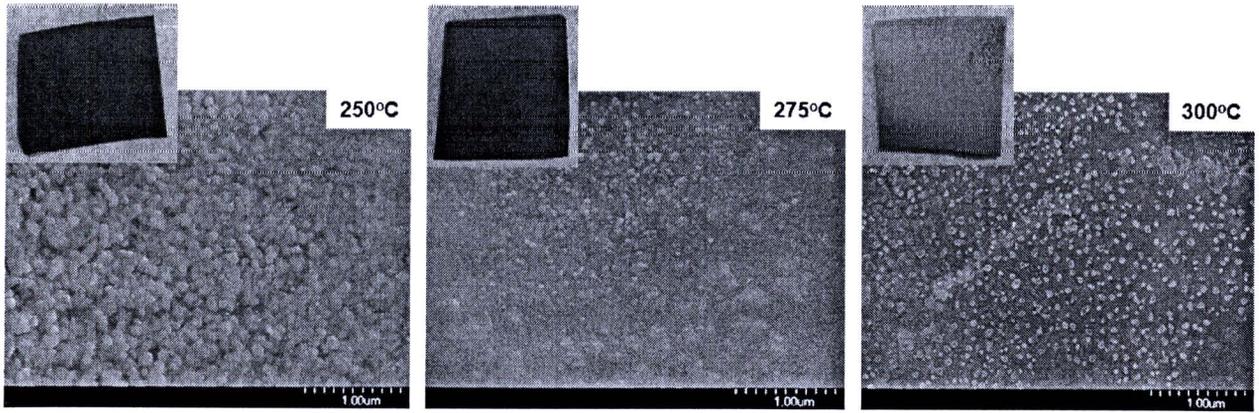
ในการทดลองนี้ใช้ตัวทำละลาย H_2O 100 ml, อัตราส่วนของสารตั้งต้น Cu:In:S คงที่ที่ 1:1:5 เปลี่ยนเฉพาะอุณหภูมิของแผ่นฐานรองกระจกที่ 250, 275 และ 300°C, ระยะเวลาในการพ่น (S)/หยุดพ่นคงที่ (P) 0.2/16 วินาที โดยใช้ในโตรเจนเป็นแก๊สนำพา รายละเอียดของเงื่อนไขการทดลอง รวมทั้งผลการทดลองบางส่วน (Eg, ความหนาของฟิล์ม) แสดงไว้ในตารางที่ 3.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด, ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) และ ผลการวิเคราะห์ EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) ของฟิล์มที่ได้แสดงในรูปที่ 3.3

ลักษณะภายนอกของชิ้นงานที่ถูกสเปรย์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 275°C จะออกสีดำสนิท แต่เมื่อปลูกที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น สีของชิ้นงานจะอ่อนลงออกไปทางสีดำนน้ำตาลเข้ม เนื่องจากความหนาของฟิล์มที่ลดลง ซึ่งข้อสังเกตเดียวกันนี้ก็พบในการทดลองก่อนหน้าที่ปลูกโดยใช้อากาศเป็นแก๊สนำพา ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกจากลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มที่ได้ในรูปที่ 3.3 (ข) พบว่า ฟิล์มที่ปลูกขึ้นที่อุณหภูมิ 250°C แสดงตัวเป็นผลึกแบบหลายผลึกของ CIS แต่ผลึกที่ได้ยังมีขนาดเล็ก ซึ่งสังเกตได้จากภาพถ่ายพื้นผิว SEM ในรูปที่ 3.3 (ก) อย่างไรก็ตาม ขนาดของผลึกในเนื้อฟิล์มมีแนวโน้มใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของฐานรองให้สูงขึ้น สังเกตได้จากพีกหลัก (112) ที่ความสูงของพีกเพิ่มขึ้นและความกว้างของพีกที่ความสูงครึ่งหนึ่ง (Full width at half maximum) ของพีกที่แคบลงเมื่ออุณหภูมิของฐานรองเพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม อุณหภูมิที่เหมาะสมมากกว่า 275°C เนื่องจากที่อุณหภูมิฐานรองที่ต่ำกว่าอุณหภูมินี้มักจะปรากฏพีกของ CuSCN (15°) นอกจากนี้แล้ว ฟิล์มที่ปลูกขึ้นที่อุณหภูมิ

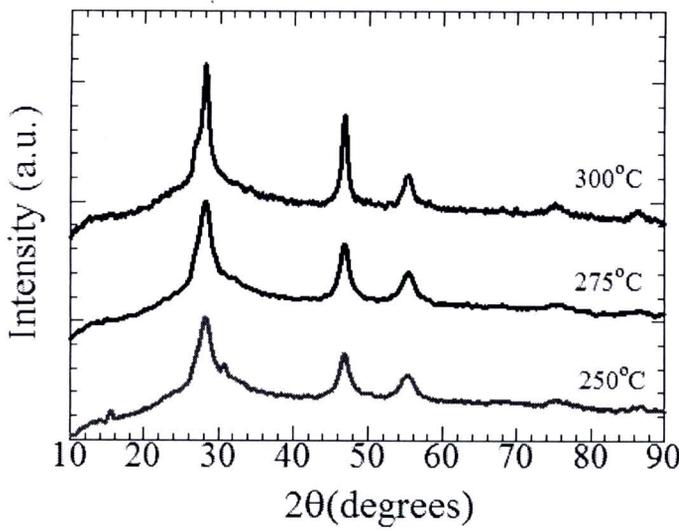
ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มบาง CIS บนกระจก โดยใช้ In(III)Cl_3 เป็นสารตั้งต้นและใช้ในโตรเจนเป็นแก๊สนำพา ที่อุณหภูมิต่างๆ และผลของ E_g และความหนาของฟิล์มที่วัดได้

Indium source	Substrate	Cu:In:S, Molar ratio	Temperature (°C)	Spray loop (S/P) ×cycles, in N_2	Thickness (um)	E_g (eV)
In(III)Cl_3	Glass	1:1 :5	250	0.2s/16s×500	-	-
	Glass	1:1 :5	270	0.2s/16s×500	-	-
	Glass	1:1 :5	300	0.2s/16s×500	1.0	1.45

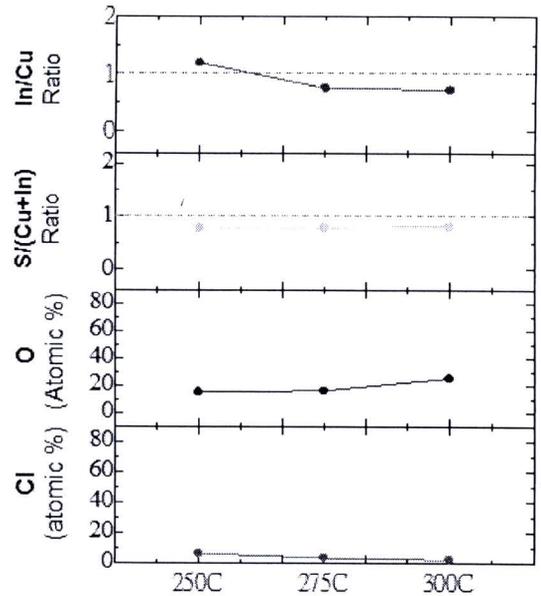
หมายเหตุ: จังหวะการสเปรย์ พ่น S วินาที หยุด P วินาที /รอบ



(ก)



(ข)



(ค)

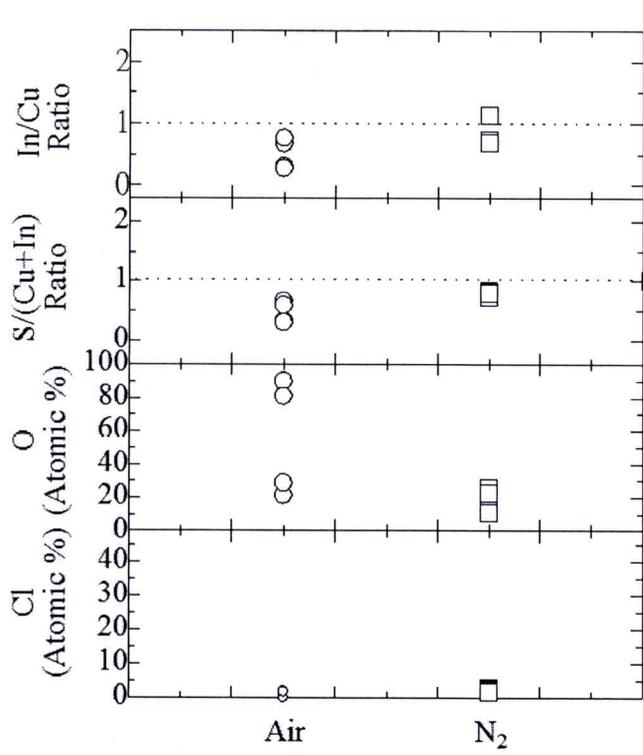
รูปที่ 3.3 ภาพ SEM ของฟิล์ม CIS ที่ปลูกขึ้นบนฐานรองกระจกที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ $In(III)Cl_3$ เป็นสารตั้งต้นและใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สพาหะ (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM), (ข) ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) และ (ค) ผลการวิเคราะห์ EDX

สูงที่ 300°C ก็ไม่ปรากฏพิกของสารประกอบออกไซด์แต่อย่างใด อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่สูงขึ้น ความหนาของฟิล์มจะลดลง และอุณหภูมิตั้งแต่ 400°C ขึ้นไป ฟิล์มที่ได้จะไม่สม่ำเสมอและบางเงื่อนงายก็แทบจะไม่ติดที่ฐานรองกระจกเลย จากผลการวิเคราะห์ EDX ในรูปที่ 3.3 (ค) พบว่า มีธาตุคลอรีน (Cl) ในฟิล์มในระดับที่ต่ำกว่า 2.5 Atomic % และมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกเพิ่มขึ้น แต่ในทางกลับกันธาตุออกซิเจน (O) กลับมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ สัดส่วนของ In/Cu ของฟิล์มที่ปลูกขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ 250°C มีค่ามากกว่า 1 แต่มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องจากสารตั้งต้นของอินเดียมเป็นสารที่ระเหยตัวได้

ง่ายที่อุณหภูมิสูง ขณะที่สัดส่วนของ S/(Cu+In) ของทุกชิ้นงานมีค่าต่ำกว่าปริมาณสัมพันธของ CIS และพบว่าไม่ขึ้นกับอุณหภูมิในช่วงที่ศึกษา (250~300°C) (อย่างไรก็ตาม จากการทดลองหลายๆเงื่อนไขพบว่า ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 400°C จะทำให้สัดส่วนของซัลเฟอร์ลดลงอย่างมาก ซึ่งอาจเป็นเหตุผลที่ทำให้ฟิล์ม CIS ไม่ก่อตัวบนกระจก)

ถึงแม้ว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มเมื่อใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สนำพา (รูปที่ 3.3 (ข)) และเมื่อปลูกโดยใช้อากาศเป็นแก๊สนำพา (รูปที่ 3.2 (ข)) จะมีแนวโน้มที่คล้ายกันก็ตาม แต่เมื่อวิเคราะห์สัดส่วนของธาตุที่อยู่ในฟิล์มในเชิงปริมาณ จากข้อมูล EDX (รูปที่ 3.4) พบว่า ฟิล์มที่ปลูกขึ้นโดยใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สนำพาจะมีปริมาณธาตุออกซิเจนในเนื้อฟิล์มในอัตราส่วนที่น้อยกว่ามากเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ปลูกขึ้นโดยใช้อากาศเป็นแก๊สนำพา (อัตราส่วนของธาตุออกซิเจนโดยเฉลี่ยลดลงจาก ~55 Atomic % เป็น ~20 Atomic%) นอกจากนี้แล้ว การใช้แก๊สไนโตรเจนยังสามารถควบคุมสัดส่วนของ In/Cu และ S/(Cu+In) ในเนื้อฟิล์มได้ง่ายกว่าและมีค่าใกล้เคียงกับปริมาณสัมพันธของมากกว่าอีกด้วย *หมายเหตุ:* งานวิจัยนี้ไม่สามารถวัด EDX ได้ทันทีที่ปลูกฟิล์มเสร็จ แต่จะวัดหลังจากปลูกฟิล์มเสร็จประมาณ 1~2 เดือน ซึ่งอาจจะเป็นสาเหตุที่ทำให้มีปริมาณธาตุออกซิเจนในเนื้อฟิล์มสูง ทั้งนี้เนื่องจากขนาดของผลึก CIS มีขนาดเล็ก ทำให้ออกซิเจนแทรกซึมผ่านรอยต่อระหว่างผลึกได้ง่าย

จากผลการทดลองนี้สามารถสรุปได้ว่า การปลูกฟิล์มโดยใช้วิธีสเปรย์สามารถเตรียมฟิล์มบาง CIS ได้แม้ที่อุณหภูมิฐานรองที่ต่ำ โดยอุณหภูมิบนที่เหมาะสมอยู่ที่ประมาณ 250~300°C และควรใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สพาหะ



รูปที่ 3.4 สัดส่วนของ In/Cu, S/(Cu+In) และปริมาณของธาตุ O และธาตุ Cl ในเนื้อฟิล์มบาง CIS เปรียบเทียบระหว่างฟิล์มที่เตรียมโดยใช้อากาศและใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สพาหะ (จากผลการวิเคราะห์ EDX)

3.4 ผลกระทบของสัดส่วนของสารละลายเริ่มต้น (ซัลเฟอร์)

เนื่องจากซัลเฟอร์ (ในการทดลองนี้ใช้ Thiourea; $CS(NH_2)_2$ เป็นสารตั้งต้น) ระบายได้ง่ายแม้ที่อุณหภูมิค่า ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องหาปริมาณของซัลเฟอร์ในสารละลายสเปรย์ให้เหมาะสมกับอุณหภูมิของฐานรองที่ใช้ขณะพ่นสเปรย์ ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาผลกระทบของสัดส่วนของ Thiourea ในสารละลายตั้งต้นที่มีต่อคุณสมบัติต่างๆของฟิล์ม โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกฟิล์มคงที่ที่ $300^\circ C$ และเลือกเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดเพื่อนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

โดยในการทดลองนี้ได้ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย, อุณหภูมิที่ใช้ปลูกฟิล์ม $300^\circ C$, เปลี่ยนอัตราส่วนของซัลเฟอร์ที่ค่าต่างๆ $Cu:In:S = 1:1:3, 1:1:4, 1:1:5$ และ $1:1:8$, ระยะเวลาในการพ่น (S)/หยุดพ่นคงที่ (P) = 0.2/16 วินาทีโดยใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สนำพา รายละเอียดของเงื่อนไขการทดลอง รวมทั้งผลการทดลองบางส่วน (Eg, ความหนาของฟิล์ม) แสดงได้ในตารางที่ 3.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด, ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ และ ผลการวิเคราะห์ EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) ของฟิล์มที่ได้แสดงในรูปที่ 3.5

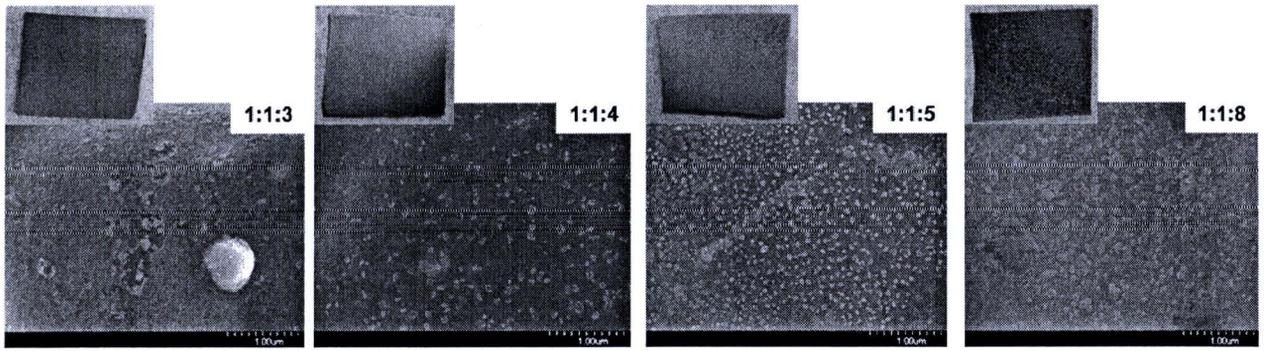
จากภาพถ่าย SEM ในรูปที่ 3.5 (ก) พบว่า ปริมาณ Thiourea ในสารละลายมีผลต่อความสม่ำเสมอของฟิล์มที่เกาะบนแผ่นกระจก โดยจะมองเห็นเป็นรอยจุดเล็กๆทั่วแผ่นฟิล์มเมื่อปริมาณ Thiourea ที่ใช้เพิ่มขึ้น และรอยจุดบนฟิล์มนี้ก็มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนรอบสเปรย์เพิ่มขึ้น (ซึ่งน่าจะเกิดจากการตะกอนของสารละลายขณะทำการพ่นสเปรย์ เนื่องจากความร้อนที่สะสม) อย่างไรก็ตาม จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกจากลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางดังกล่าว (รูปที่ 3.5 (ข)) พบว่า ความเข้มข้นของ Thiourea ในสารละลายตั้งต้นไม่มีผลต่อโครงสร้างผลึกมากนัก โดยฟิล์มที่ได้ทั้งหมดเป็นผลึกแบบหลายผลึก (polycrystalline) มีผลึกในระนาบ (112), (220)/(204) และ (116)/(312) มีการจัดเรียงตัวแบบ Random (เนื่องจากสัดส่วนความเข้มของพีค (112)/(204) มีค่าใกล้เคียงกับค่าคำนวณของผง CIS) นอกจากนี้ ไม่มีพีค (103) ที่แสดงโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ (chalcopyrite) ที่ประมาณ 29° ทำให้สรุปได้ว่าฟิล์มทั้งหมดเป็น CIS ที่มีโครงสร้างแบบ sphalerite (zinc-blend)

(หมายเหตุ: ในกรณีที่ใช้ $In(III)Cl_3$ เป็นสารตั้งต้นแทนจะพบว่า ฟิล์มที่ปลูกที่อัตราส่วนของ Thiourea ตั้งแต่ 3 ขึ้นไป จะเริ่มเปลี่ยนสีไปทางค่อนข้างเหลืองซึ่งเป็นสีของซัลเฟอร์ และสามารถสังเกตพีคของซัลเฟอร์จากข้อมูล

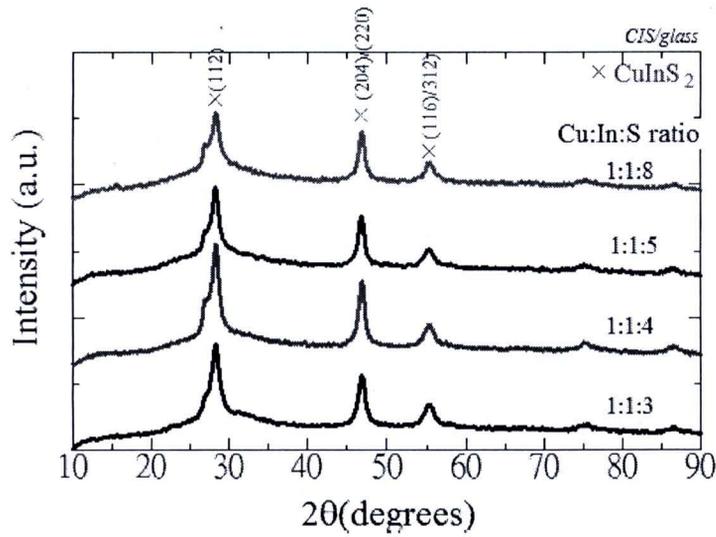
ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มบาง CIS บนกระจกที่อัตราส่วนของซัลเฟอร์ในสารละลายสเปรย์ค่าต่างๆ และผลของ R_s, E_g และความหนาของฟิล์มที่วัดได้

Indium source	Substrate	Cu:In:S, Molar ratio	Temperature ($^\circ C$)	Spray loop (S/P) \times cycles, in N_2	Thickness (nm)	E_g (eV)
$In(III)Cl_3$	Glass	1:1:3	300	0.2s/16s \times 500	1.4	1.4
	Glass	1:1:4	300	0.2s/16s \times 500	-	-
	Glass	1:1:5	300	0.2s/16s \times 500	1.0	1.45
	Glass	1:1:8	300	0.2s/16s \times 500	1.3	1.6

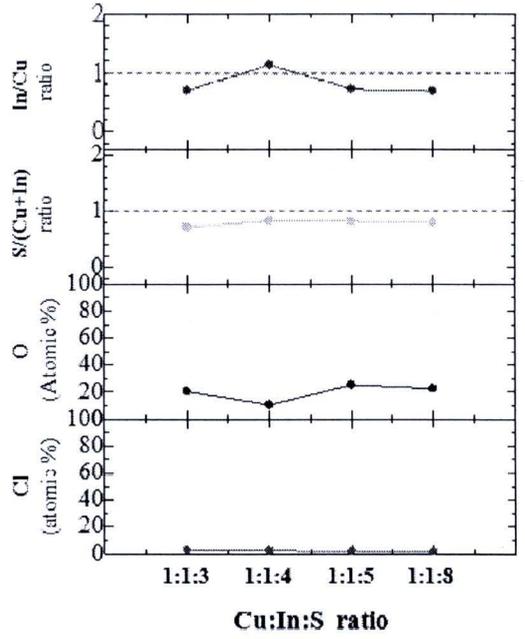
หมายเหตุ: จังหวะการสเปรย์ พ่น S วินาที หยุด P วินาที /รอบ



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 3.5 ฟิล์มบาง CIS ที่ปลูกขึ้นบนฐานรองกระจกที่อัตราส่วนของซัลเฟอต์ในสารละลายสเปรย์ค่าต่างๆ โดยใช้ $In(III)Cl_3$ เป็นสารตั้งต้นและใช้ในโตรเจนเป็นแก๊สพาหะ (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM), (ข) ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD), และ (ค) ผลการวิเคราะห์ EDX

XRD ได้อย่างชัดเจน แต่การเปลี่ยนสีจะไม่พบในกรณีที่ใช้ $In(III)Cl_3$ เป็นสารตั้งต้น) อย่างไรก็ตาม จากการวิเคราะห์ข้อมูล XRD พบว่า พีคของซัลเฟอต์ ($\sim 22.5^\circ$) มีแนวโน้มปรากฏขึ้นเมื่ออัตราส่วนของ Thiourea ตั้งแต่ 8 ขึ้นไป จากผลการวิเคราะห์ EDX ในรูปที่ 3.5 (ค) พบว่า การเพิ่มความเข้มข้นของ Thiourea มีผลทำให้สัดส่วนของซัลเฟอต์ต่อโลหะ ($S/(Cu+In)$) เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และฟิล์มทั้งหมดมีค่า $S/(Cu+In)$ ต่ำกว่าปริมาณสัมพันธของ CIS นอกจากนี้ ปริมาณธาตุคลอรีนในเนื้อฟิล์มมีแนวโน้มลดลง ขณะที่ปริมาณธาตุออกซิเจนไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาณ Thiourea ในสารละลายเพิ่มขึ้น

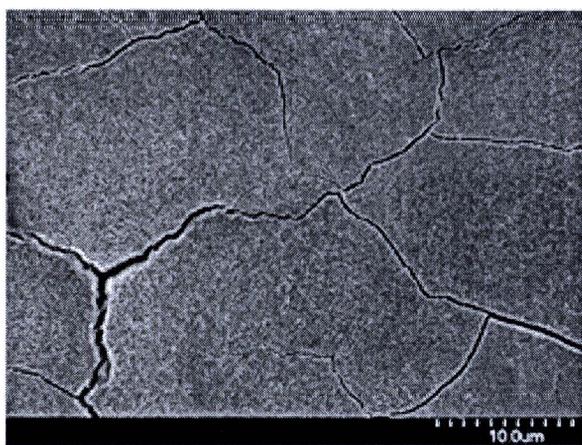
ดังนั้น จากผลการทดลองนี้สามารถสรุปได้ว่า อัตราส่วนของ Thiourea ที่เหมาะสมในการสเปรย์ที่อุณหภูมิ $300^\circ C$ คือ ประมาณ 3~5 เท่าของ Cu (In)

3.5 ผลการทดลองใช้ฟิล์มบาง CIS ที่ปลูกได้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์

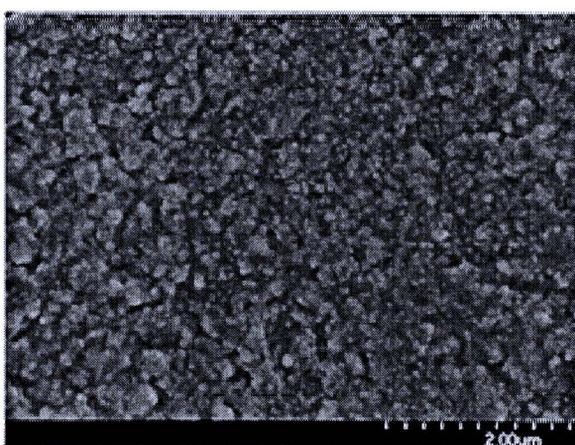
จากผลการทดลองที่ผ่านมา สามารถสรุปเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสร้างฟิล์มบาง CIS ด้วยวิธีสเปรย์ได้ดังนี้ อุณหภูมิในการปลูกฟิล์ม 250~300°C, อัตราส่วน Cu:In:S = 1:1:3~1:1:5, ระยะเวลาหน่วงหยุดพ่นครั้งที่ (P) มากกว่า 16 วินาที โดยใช้ในโตรเจนเป็นแก๊สนำพา ภายใต้เงื่อนไขนี้ ฟิล์มที่ได้จะเป็นผลึกแบบหลายผลึกโดยมีโครงสร้าง Sphalerite (zinc-blend.) ด้วยระนาบจัดเรียงแบบ Random, มีค่าช่องว่างพลังงานทางแสงโดยประมาณอยู่ในช่วง 1.4 ~ 1.6 eV และมีสัดส่วนของอินเดียมต่อทองแดง (In/Cu) และ ซัลเฟอร์ต่อโลหะ (S/(Cu+In)) อยู่ที่ 0.7~1.1 และ 0.7~0.8 ตามลำดับ

รูปที่ 3.6 แสดงตัวอย่างของภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม CIS บนฐานรองกระจก FTO (CIS/FTO/Glass, หมายเหตุ: กระจก FTO ที่ใช้เป็นชนิด N-type มีค่า $R_s \sim 30 \Omega/\square$ และหนา ~650 nm) จากการทดลองพบว่า ฟิล์มส่วนใหญ่ที่ปลูกขึ้นบนกระจกมักจะมีรอยแตกร้าวบนผิวหน้าฟิล์ม (เช่นในรูปที่ 3.6 (ก)) โดยรอยแตกร้าวนี้จะไม่ปรากฏเมื่อความหนาของฟิล์มต่ำ แต่จะชัดเจนมากขึ้นเมื่อฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้น โดยสาเหตุของรอยร้าวนี้ น่าจะเกิดจากความแตกต่างระหว่างสัมประสิทธิ์การขยายตัวจากความร้อน (Coefficient of thermal expansion) ของกระจกและของชั้นฟิล์ม นอกจากนี้ ฟิล์มที่ได้ยังมีผิวหน้าที่ค่อนข้างจะขรุขระ และมีขนาดผลึกที่ค่อนข้างเล็ก (รูปที่ 3.6 (ข)) ภาพถ่ายตัดขวางในรูปที่ 3.7 (ข) แสดงให้เห็นว่า ขนาดของผลึกมีขนาดเล็ก (ต่ำกว่า 50 nm) เมื่อเทียบกับฟิล์ม CIS ที่ปลูกขึ้นภายใต้สุญญากาศ (ขนาดผลึกมากกว่า 1 μm) อย่างไรก็ตาม ฟิล์ม CIS ที่ได้มีความหนาค่อนข้างสม่ำเสมอตลอดทั้งแผ่นฐานรอง เนื้อฟิล์มตลอดความสูงหนาแน่น (ไม่รู้อากาศขนาดใหญ่) และยึดติดกับฟิล์ม FTO ที่เป็นฐานรองได้ดี

ผลจากการประเมินลักษณะเฉพาะระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ไฟฟ้า (I-V) ของชิ้นงานที่มีโครงสร้าง CIS/FTO/Glass ข้างต้นภายใต้การฉายแสง AM 1.5 มาตรฐาน (ความเข้มแสง 100 mW/cm^2) ที่อุณหภูมิห้องในรูปที่ 3.7 (ก) พบว่า การนำไฟฟ้าผ่านรอยต่อ CIS/FTO นั้นเป็นแบบโสมิก (Ohmic) ไม่แสดงพฤติกรรมเป็นเซลล์แสงอาทิตย์

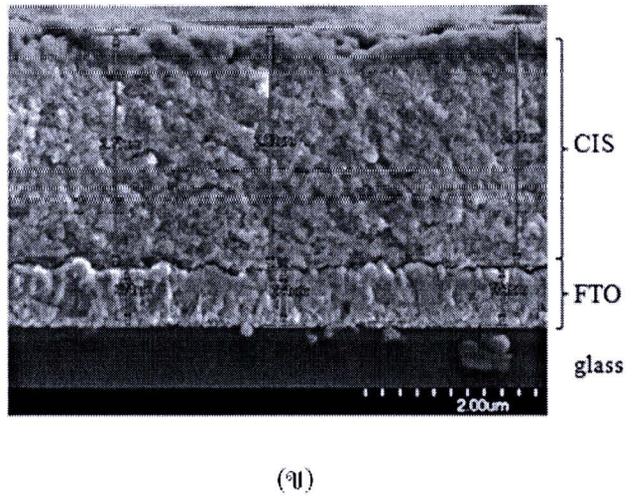
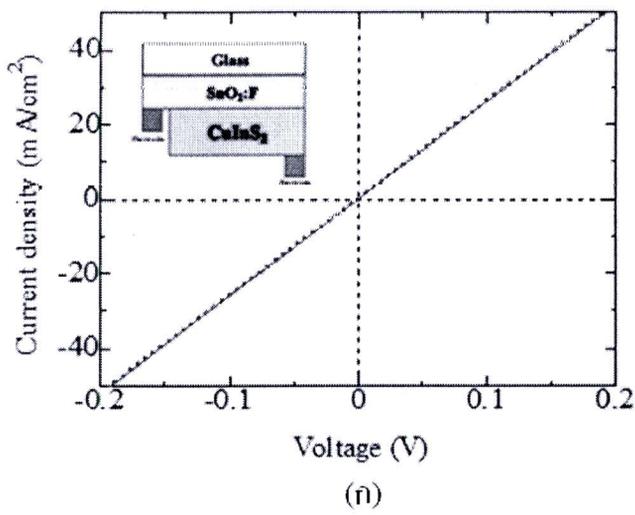


(ก)



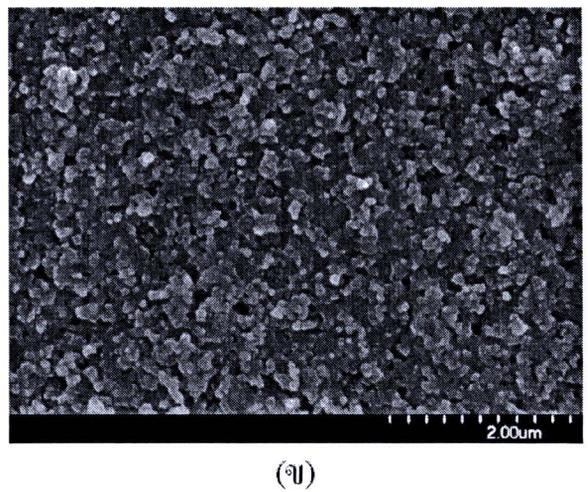
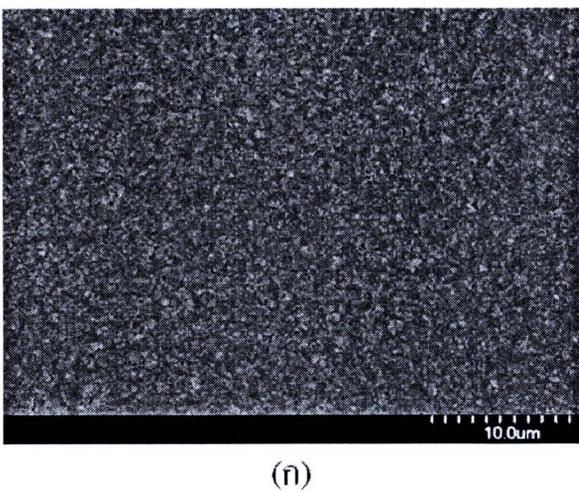
(ข)

รูปที่ 3.6 ตัวอย่างภาพพื้นผิว SEM (ก) กำลังขยายต่ำ และ (ข) กำลังขยายสูง ของฟิล์ม CIS บนฐานรองกระจก FTO (CIS/FTO/Glass) (*30s/60s)



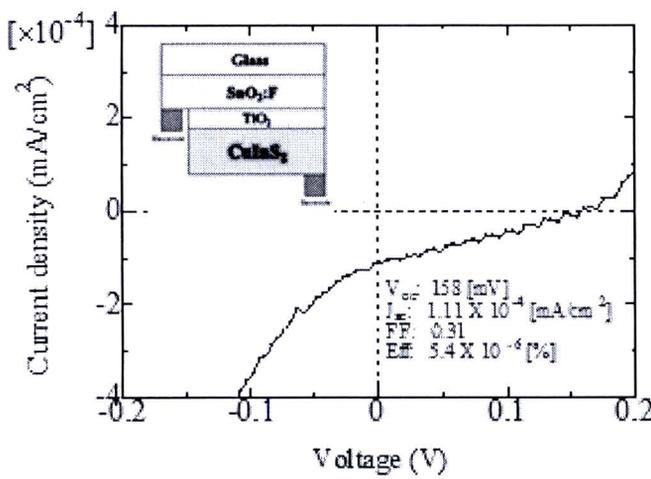
รูปที่ 3.7 (ก) ตัวอย่างลักษณะเฉพาะระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ไฟฟ้า ($I-V$) ภายใต้แสง 100 mW/cm^2 และ (ข) ตัวอย่างภาพตัดขวาง SEM ที่ได้จากโครงสร้าง CIS/FTO/Glass

รูปที่ 3.8 แสดงตัวอย่างของภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม CIS ที่ปลูกบนฐานรอง $\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{Glass}$ (โครงสร้าง CIS/ TiO_2/FTO) โดยชั้นฟิล์ม TiO_2 ถูกสร้างขึ้นด้วยวิธีสกรีน (ดูรายละเอียดการทดลองในบทที่ 2) เป็นชนิด N-type และมีความหนาประมาณ $3\text{ }\mu\text{m}$ จากการทดลองพบว่า ฟิล์ม CIS ส่วนใหญ่ที่ปลูกขึ้นบนฐานรอง TiO_2 จะมีรอยแตกร้าวตลอดและฟิล์มค่อนข้างจะมีรูพรุนและขรุขระเพิ่มขึ้น (รูปที่ 3.8) เมื่อเทียบกับฟิล์มที่ปลูกขึ้นบนฐานรอง FTO โดยตรง (รูปที่ 3.6) นอกจากนี้ ยังพบว่า ชั้นฟิล์ม CIS ที่ปลูกขึ้นด้วยเงื่อนไขเดียวกันบนฐานรอง TiO_2 (รูปที่ 3.9 (ข)) จะมีความหนาของฟิล์มที่น้อยกว่าเมื่อปลูกบนฐานรอง FTO (รูปที่ 3.7 (ข)) ซึ่งอาจจะเกิดจากการซึมของสารละลายตั้งต้นเข้าไปในเนื้อฟิล์ม TiO_2 ซึ่งมีลักษณะเป็นรูพรุนขณะทำการสเปรย์

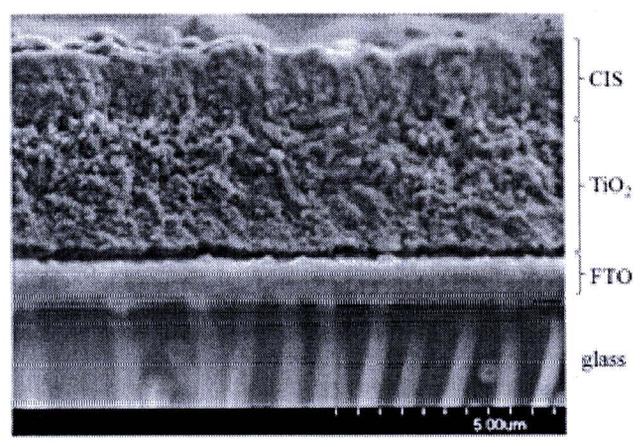


รูปที่ 3.8 ตัวอย่างภาพพื้นผิว SEM (ก) กำลังขยายต่ำ และ (ข) กำลังขยายสูง ของฟิล์ม CIS บนฐานรอง TiO_2/FTO (CIS/ $\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{Glass}$) (*30s/60s)

ผลจากการวัดชิ้นงานที่มีโครงสร้าง CIS/TiO₂/FTO/Glass ข้างต้นภายใต้แสง AM 1.5 มาตรฐาน (ความเข้มแสง 100 mW/cm²) ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า โครงสร้าง CIS/TiO₂/FTO/Glass นี้แสดงพฤติกรรมเป็นเซลล์แสงอาทิตย์รูปที่ 3.9 (ก) แสดงกราฟ I-V ของเซลล์ที่มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยมีค่าแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด (V_{oc}; Open circuit voltage) 158 mV, ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร (J_{sc}; Short circuit current density) 1.11 x 10⁻⁴ mA/cm², ฟิลแฟคเตอร์ (FF; Fill factor) 0.31 และประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ (E_{ff}; Efficiency) 5.4 x 10⁻⁶ % (ขนาดของเซลล์ประมาณ 0.25 cm²) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การนำไฟฟ้าผ่านรอยต่อ CIS/TiO₂ เป็นแบบรอยต่อ PN โดยฟิล์ม P-CIS ทำหน้าที่เป็นชั้นดูดซับแสง (Absorber layer) และฟิล์ม N-TiO₂ ทำหน้าที่เป็นชั้นหน้าต่างรับแสง (Window layer) อย่างไรก็ตาม เซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างขึ้นจากฟิล์ม CIS นี้ยังมีประสิทธิภาพที่ต่ำ ทั้งนี้จะเกิดจากการรวมตัวกันของอิเล็กตรอน-โฮล อันเนื่องมาจากความไม่สมบูรณ์ (Defects) ที่รอยต่อระหว่างชั้นฟิล์ม เช่น CIS/TiO₂ และ TiO₂/FTO และในชั้นฟิล์ม CIS ซึ่งจำเป็นต้องได้รับการแก้ไขต่อไป



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.9 (ก) ตัวอย่างลักษณะเฉพาะระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ไฟฟ้า (I-V) ภายใต้แสง 100 mW/cm² และ (ข) ตัวอย่างภาพตัดขวาง SEM ที่ได้จากโครงสร้าง CIS/TiO₂/FTO/Glass