

ผลของโปรไฟล์คุณสมบัติขององค์ประกอบและโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$



นางสาว จามรี อมรโกศลพันธ์

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-17-0272-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF THE TEMPERATURE PROFILE ON THE COMPOSITION AND CRYSTAL STRUCTURE  
OF Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> THIN FILMS



Miss Jamaree Amonkosolpan

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Physics

Department of Physics  
Faculty of Science  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2001  
ISBN 974-17-0272-8

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของโปรไฟล์อุณหภูมิของคัพประกอบและโครงสร้างผลึกของฟิล์ม บาง $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$
โดย	นางสาว จามรี อมรโกศลพันธ์
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ขจรยศ อยู่ดี
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม (ถ้ามี)	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สมพงษ์ ฉัตรภรณ์

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... รองคณบดีฝ่ายบริหาร  
(รองศาสตราจารย์ ดร. พิพัฒน์ การเที่ยง) รักษาราชการแทนคณบดีคณะวิทยาศาสตร์

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(อาจารย์ ดร.รัฐชาติ มงคลนาวิน)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ขจรยศ อยู่ดี)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม (ถ้ามี)  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สมพงษ์ ฉัตรภรณ์)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ กิรณันต์ รัตนธรรมพันธ์)

..... กรรมการ  
(อาจารย์ ดร.บุญชาติ เผ่าสวัสดิ์ยรรยง)

จามรี อมรโกศลพันธ์ : ผลของโปรไฟล์อุณหภูมิต่อองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . (EFFECT OF THE TEMPERATURE PROFILE ON THE COMPOSITION AND CRYSTAL STRUCTURE OF  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  THIN FILMS)  
 อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.ขจรยศ อยู่ดี, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ.สมพงษ์ ฉัตรภรณ์ 141 หน้า.  
 ISBN 974-17-0272-8.

ได้เตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ด้วยวิธีเคลือบจากไอภายใต้สภาวะที่ระเหยจากระบบระเหยธาตุ 4 แห่ง บนแผ่นกระจกโซดาไลม์ที่เคลือบโมลิบดีนัมหนา 0.5-1.0 ไมครอน นำฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ที่เตรียมด้วยโปรไฟล์อุณหภูมิต่างๆกันไปศึกษาลักษณะเฉพาะ โดยการวัดโครงสร้างผลึกของฟิล์มด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การตรวจสอบลักษณะผิวหน้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน หาองค์ประกอบของฟิล์มด้วยวิธี Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry พบว่า ฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  มีขนาดเกรนตั้งแต่เล็กถึงใหญ่ประมาณ 1.5 ไมครอน สัดส่วนองค์ประกอบของธาตุ  $0.28 \leq \text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 1.48$  และ  $0.11 \leq \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 0.79$  โครงสร้างผลึกเป็นแบบซาลโคไฟไรต์ มีค่าคงตัวแลตติซ  $a = 5.6468-5.7716$  Å และ  $c = 11.430-11.704$  Å สมบัติต่างๆของฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ขึ้นกับโปรไฟล์อุณหภูมิที่ใช้เตรียมอย่างมาก ได้ทดสอบฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  โดยเตรียมให้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ มีโปรไฟล์อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมดังนี้  $\text{Cu}=1026$  °C,  $\text{In}=725$  °C,  $\text{Ga}=590$  °C,  $\text{Se}=183$  °C,  $t_1=12$  m และ  $t_2=15$  m จากการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ โครงสร้าง  $\text{Ni}(\text{Al})\text{Ni}/\text{ZnO}(\text{Al})/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{Mo}/\text{SLG}$  โดยวัดที่การฉายแสงมาตรฐาน AM 1.5 ความเข้ม  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  เซลล์ที่ดีที่สุดซึ่งมีพื้นที่  $0.46 \text{ cm}^2$  มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า 10.6% ความต่างศักย์วงจรเปิด 0.52 โวลต์ กระแสไฟฟ้าลัดวงจร  $32.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  และ ฟิลแฟคเตอร์ 63.3%

ภาควิชา ฟิสิกส์  
 สาขาวิชา ฟิสิกส์  
 ปีการศึกษา 2544

ลายมือชื่อนิสิต.....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

# # 417 22478 23 : MAJOR PHYSICS

KEY WORD: CIGS / THIN FILMS / SOLAR CELLS / COEVAPORATION / SEM

JAMAREE AMONKOSOLPAN : EFFECT OF THE TEMPERATURE PROFILE ON THE COMPOSITION AND CRYSTAL STRUCTURE OF Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> THIN FILMS.  
 THESIS ADVISOR : ASSIST PROF.KAJORN YOD YOODEE,Ph.D., THESIS COADVISOR : ASSIST PROF.SOMPONG CHATRAPHORN, 141 pp. ISBN 974-17-0272-8.

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films were prepared by the physical vapor deposition technique from a four-source elemental evaporation system. The substrates were soda-lime glass (SLG) coated with 0.5-1.0  $\mu\text{m}$  thick Mo layer. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films prepared under different temperature profiles were characterized. X-ray diffraction was used to determine the crystal structure of the films. The surface morphology was studied by a scanning electron microscope. Composition of the films was determined by energy-dispersive X-Ray spectrometry. It was found that the grain size of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films varies from very small grain to large grain sizes of  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ . The atomic composition ratio varies in the range  $0.28 \leq \text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 1.48$  and  $0.11 \leq \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 0.79$ . The crystal structure is chalcopyrite with lattice constants  $a = 5.6468\text{-}5.7716 \text{ \AA}$  and  $c = 11.430\text{-}11.704 \text{ \AA}$ . The properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films depend greatly on the temperature profiles. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films were tested by fabrication to the solar cell with the temperature profile of Cu=1026 °C, In=725 °C, Ga=590 °C, Se=183 °C,  $t_1=12 \text{ m}$  and  $t_2=15 \text{ m}$ . The current-voltage characteristics of these solar cells of Ni(Al)Ni/ZnO(Al)/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo/SLG were measured using standard AM1.5 illumination with an intensity of  $100 \text{ mW/cm}^2$ . The best cell of area  $0.46 \text{ cm}^2$  had a conversion efficiency of 10.6 % with an open circuit voltage of 0.52 Volt, a short circuit current of  $32.1 \text{ mA/cm}^2$  and a fill factor of 63.3 %.

Department	Physics	Student's signature.....
Field of study	Physics	Advisor's signature.....
Academic year	2001	Co-advisor's signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ  
ผศ.ดร.ขจรยศ อยู่ดี ผศ.สมพงษ์ รัตราภรณ์ อ.ชาญวิทย์ จิตยุทธการ และ อ.พงษ์ ทรงพงษ์ ซึ่งท่าน  
ได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆในการวิจัยด้วยดีมาตลอด

ขอขอบคุณ กรรมการทุกท่าน ที่ตรวจสอบและให้คำแนะนำต่างๆ ในการแก้ไข  
วิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ คุณศักดิ์ถาวร พงศ์วิชา ที่ให้คำแนะนำเกี่ยวกับวิธีเตรียม  
ฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไดซัลไฟด์ และ วิธีการสปีดเตอร์

ขอขอบคุณ คุณบุญเหลือ เกาถารชัย เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และ  
เทคโนโลยี สำหรับการวัดฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบสแกน

ขอขอบคุณ คุณศรีไฉล ขุนทน เจ้าหน้าที่สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ สำหรับการวัดฟิล์มบางด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer

ขอขอบคุณ คุณวรรณบ แดงงาม เจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์  
สารกึ่งตัวนำที่ให้ความช่วยเหลืองานด้านต่างๆด้วยดีตลอดมา

ขอขอบคุณ คุณไปรมา ดิษฐสมบุญรณ์ และ คุณปณิตา ชินเวชกิจวานิชย์ ที่ให้  
คำแนะนำในการเคลือบฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์

ขอขอบคุณ คุณเกรียงไกร วันทอง ที่ให้คำแนะนำในการวิเคราะห์ผลจากการวัด  
X-Ray Diffraction

ท้ายนี้ ผู้วิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณ ป้า อา และเพื่อนทุกคน ที่ให้กำลังใจแก่  
ผู้วิจัยเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
2 สารกึ่งตัวนำ.....	4
2.1 ชนิดของสารกึ่งตัวนำ.....	5
2.2 โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ.....	6
2.3 โครงสร้างแถบพลังงานของสารประกอบกึ่งตัวนำ I-III-VI <sub>2</sub> .....	9
3 การเตรียมฟิล์มบาง Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	12
3.1 บทนำ.....	12
3.2 ระบบการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยร่วม.....	13
3.2.1 แหล่งระเหย.....	15
3.2.2 ฮีทเตอร์.....	16
3.3 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบาง CIGS.....	17
3.3.1 ขั้นตอนก่อนเปิดชุดเตา.....	18
3.3.2 การเคลือบฟิล์มบาง CIGS แบบ Bi-layer process.....	18
3.3.3 การปิดชุดเตา.....	19
3.4 กระบวนการเกิดฟิล์มบาง Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	19
4 การวิเคราะห์ฟิล์มบาง Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	23
4.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	23
4.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน.....	27
5 การทดลองและผลการทดลอง.....	32
5.1 การเตรียมแผ่นวัสดุรองรับ.....	34
5.1.1 การเตรียมกระจกโซดาไลม์.....	34
5.1.2 การเตรียมฟิล์มบางโมลิบดีนัม.....	35
I. หลักการทำงานของระบบสเป็คโตรริง.....	35
II. ขั้นตอนการเตรียมฟิล์ม Mo.....	37
5.2 การเตรียมฟิล์มบาง CIGS ที่อุณหภูมิฮีทเตอร์ 640 °C.....	38
5.2.1 ผลการทดลองจากการตรวจสอบฟิล์มบาง CIGS.....	

ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน.....	40
I. การเตรียมชั้นสารตัวอย่างของฟิล์มบาง CIGS.....	40
II. การคำนวณหาองค์ประกอบของฟิล์มบาง CIGS ด้วยวิธี EDS .....	40
III. ผลการคำนวณเปอร์เซ็นต์อะตอม และการตรวจสอบ	
ลักษณะของฟิล์มบาง CIGS.....	46
- ฟิล์มบาง CIGS81.....	47
- ฟิล์มบาง CIGS82.....	49
- ฟิล์มบาง CIGS100.....	53
- ฟิล์มบาง CIGS108.....	56
5.3 การเตรียมฟิล์มบาง CIGS ที่อุณหภูมิฮีทเตอร์ 620 °C.....	58
5.3.1 ผลการทดลองจากการตรวจสอบฟิล์มบาง CIGS	
ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน.....	60
I. ฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมขึ้นโดยใช้ $\frac{t_1}{t_2} = 0.50 - 0.62$ .....	60
- ฟิล์มบาง CIGS109.....	60
- ฟิล์มบาง CIGS116.....	63
- ฟิล์มบาง CIGS118.....	65
II. ฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมขึ้นโดยใช้ $\frac{t_1}{t_2} = 0.77 - 0.83$ .....	67
- ฟิล์มบาง CIGS125.....	67
- ฟิล์มบาง CIGS126.....	69
- ฟิล์มบาง CIGS127.....	72
5.3.2 ผลการทดลองจากการตรวจสอบฟิล์มบาง CIGS	
ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	75
5.4 การเตรียมฟิล์มบาง CIGS ที่อุณหภูมิฮีทเตอร์ 600 °C.....	76
5.4.1 ผลการทดลองจากการตรวจสอบฟิล์มบาง CIGS	
ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน.....	77
- ฟิล์มบาง CIGS230.....	77
5.4.2 ผลการทดลองจากการตรวจสอบฟิล์มบาง CIGS	
ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	79
5.5 การเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	80
5.5.1 การเตรียม CdS โดยวิธีเคลือบอบสารเคมี.....	81
5.5.2 การเตรียม i-ZnO และ ZnO (Al) .....	82



5.5.3 การเตรียม Ni/Al/Ni .....	83
5.5.4 ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์.....	84
5.5.5 ผลจากการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ (I-V Characteristics) ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	87
- เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS231 .....	87
- เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS232 .....	90
- เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS240 .....	93
5.5.6 ความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบของธาตุกับสมบัติทางไฟฟ้า ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS .....	96
6 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	99
รายการอ้างอิง .....	103
ภาคผนวก .....	106
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	124

# สารบัญตาราง

ญ

ตาราง	หน้า
3.1 สมบัติของธาตุที่นำมาใช้ในกระบวนการเตรียมฟิล์มบาง .....	16
5.1 คุณสมบัติของแหล่งระเหยและเวลาที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ที่อุณหภูมิ ของฮีทเตอร์เท่ากับ 640 °C .....	38
5.2 พื้นที่ได้กราฟรวมยอดของ Cu, In, Ga และ Se จากการวัดโฟตอนรังสีเอกซ์ ของผลึกมาตรฐาน CIGS จุดที่ 1,2 และ 3 .....	43
5.3 พื้นที่ได้กราฟรวมของ Cu, In, Ga และ Se จากการวัดโฟตอนรังสีเอกซ์บนผิวหน้า ฟิล์มบาง CIGS81 .....	44
5.4 ค่าเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของ CIGS81 ที่คำนวณได้ จากการเปรียบเทียบกับผลึกมาตรฐาน .....	45
5.5 ค่าเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ที่ผิวหน้าฟิล์มบาง CIGS81 .....	46
5.6 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS81 ตามตำแหน่งต่างๆ .....	47
5.7 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS82 ตามตำแหน่งต่างๆ .....	50
5.8 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS100 ตามตำแหน่งต่างๆ .....	53
5.9 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS108 ตามตำแหน่งต่างๆ .....	56
5.10 คุณสมบัติของแหล่งระเหยและเวลาที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ที่อุณหภูมิ ของฮีทเตอร์เท่ากับ 620 °C .....	58
5.11 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS109 ตามตำแหน่งต่างๆ .....	61
5.12 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS116 ตามตำแหน่งต่างๆ .....	63
5.13 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS118 ตามตำแหน่งต่างๆ .....	65
5.14 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS125 ตามตำแหน่งต่างๆ .....	67
5.15 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS126 ตามตำแหน่งต่างๆ .....	70
5.16 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS127 ตามตำแหน่งต่างๆ .....	72
5.17 ค่าคงตัวแลตติซ a และ c ของฟิล์มบาง CIGS109, CIGS116, CIGS118,	

สารบัญตาราง (ต่อ)

ฎ

ตารางที่	หน้า
CIGS125, CIGS126 และ CIGS127 .....	76
5.18 คุณสมบัติของแหล่งระเหยและเวลาที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS230 ที่อุณหภูมิของฮีทเตอร์เท่ากับ 600 °C .....	76
5.19 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu,In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS230 ตามตำแหน่งในรูปที่ 5.39 .....	78
5.20 ค่าคงตัวแลตติซ a และ c ของฟิล์มบาง CIGS230 .....	80
6.1 อัตราส่วน Cu/(In+Ga) กับ Ga/(In+Ga) ของฟิล์มบาง CIGS81, CIGS82, CIGS100 และ CIGS108.....	99
6.2 อัตราส่วน Cu/III กับ Ga/III ของฟิล์มบาง CIGS109, CIGS116, CIGS118, CIGS125, CIGS126 และ CIGS127 .....	100
6.3 ข้อมูลเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูงสุดจากการวัดลักษณะเฉพาะของ กระแสและความต่างศักย์.....	102
ก.1 ข้อมูลจากการวัดโฟตอนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง CIGS81 มีความคลาดเคลื่อน 2.89 % .....	107

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# สารบัญรูป

๘

รูปที่	หน้า
1.1	โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS ..... 1
2.1	โครงสร้างผลึกแบบเพชร (Diamond structure) ..... 8
2.2	โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ (Zincblende structure) ..... 8
2.3	โครงสร้างผลึก (a) แบบซิงค์เบลนด์ (b) แบบซาลโคไพไรต์ เปรียบเทียบกัน ..... 8
2.4	บริลลันโซนแรกของโครงสร้างแบบ Face Center Cubic ..... 10
2.5	บริลลันโซนของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรต์ (เส้นทึบ) เทียบกับบริลลันโซนของ โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ (เส้นประ) เมื่อให้ $c/a = 2$ ..... 10
3.1	ระบบการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ..... 14
3.2	แผนภาพการควบคุมอุณหภูมิของแหล่งระเหยและฮีทเตอร์ ..... 14
3.3	โครงสร้างแหล่งระเหย ..... 15
3.4	โครงสร้างของฮีทเตอร์และการวางวัสดุรองรับ ..... 16
3.5	ระบบการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ภายในภาชนะสุญญากาศ ..... 17
3.6	ตัวอย่างโปรไฟล์อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ..... 18
3.7	แบบจำลองกระบวนการเกิดฟิล์มบาง $Cu(In,Ga)Se_2$ ..... 22
	(a) การเกิดปฏิกิริยาขั้นเริ่มต้น
	(b) เกิด $Cu(In,Ga)Se_2$ และ $Cu_2Se$
	(c) เกิดชั้นของ $Cu(In,Ga)Se_2$ ในทิศทางตั้งฉากกับระนาบของแผ่นวัสดุรองรับ
	(d) การเปลี่ยนรูปของ $Cu_2Se$ และเกิดเป็นฟิล์มบาง $Cu(In,Ga)Se_2$ ในแนวระนาบ
4.1	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบในผลึกตามกฎของแบรกก์ ..... 24
4.2	ตัวอย่างแบบอย่างการเลี้ยวเบนของฟิล์มบาง $Cu(In,Ga)Se_2$ ..... 26
4.3	แสดงเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) ที่ใช้วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ..... 26
4.4	โครงสร้างหลักของ SEM (Scanning Electron Microscope) ..... 28
4.5	ผลจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่าง ..... 29
4.6	การเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องและรังสีเอกซ์เฉพาะธาตุ ..... 30
5.1	ไดอะแกรมแสดงขั้นตอนการทำงาน ..... 33
5.2	วิธีตรวจสอบหาตำแหน่งที่ไม่มีดีบุกเคลือบของกระจกโซดาไลม์ ..... 34
5.3	ระบบสปีดเตอริง ..... 36
5.4	กราฟโปรไฟล์อุณหภูมิของฟิล์มบาง CIGS81 ..... 39

รูปที่	หน้า
5.5 กราฟโปรไฟล์อุณหภูมิของฟิล์มบาง CIGS100 .....	39
5.6 กราฟไฟตอนรังสีเอกซ์ของผลึกมาตรฐาน CIGS ที่วัดได้ .....	41
5.7 ตัวอย่างกราฟไฟตอนรังสีเอกซ์ของผลึกมาตรฐาน CIGS ที่ตัดพื้นที่ของพื้นหลังออกแล้ว .....	43
5.8 กราฟไฟตอนรังสีเอกซ์วัดที่ผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS81 .....	44
5.9 แสดงตำแหน่งขึ้นสารตัวอย่างที่วัดไฟตอนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง CIGS .....	47
5.10 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS81 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 2 มีค่า $\frac{Cu}{In + Ga} = 0.50$ และ $\frac{Ga}{In + Ga} = 0.37$ .....	48
5.11 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS81 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 5 มีค่า $\frac{Cu}{In + Ga} = 0.51$ และ $\frac{Ga}{In + Ga} = 0.46$ .....	48
5.12 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS81 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ความหนา 3.5 $\mu m$ .....	49
5.13 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS82 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 1 มีค่า $\frac{Cu}{In + Ga} = 0.76$ และ $\frac{Ga}{In + Ga} = 0.33$ .....	51
5.14 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS82 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 3 มีค่า $\frac{Cu}{In + Ga} = 0.50$ และ $\frac{Ga}{In + Ga} = 0.27$ .....	51
5.15 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS82 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ความหนา 3.3 $\mu m$ .....	52
5.16 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS100 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 1 มีค่า $\frac{Cu}{In + Ga} = 0.74$ และ $\frac{Ga}{In + Ga} = 0.26$ .....	54
5.17 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS100 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 3 มีค่า $\frac{Cu}{In + Ga} = 0.50$ และ $\frac{Ga}{In + Ga} = 0.26$ .....	54
5.18 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS100 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ความหนา 3.0 $\mu m$ .....	55

รูปที่	หน้า
5.19 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS108 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 3	
มีค่า $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.31$ และ $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.15$ .....	57
5.20 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS108 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM	
ความหนา 3.5 $\mu\text{m}$ .....	57
5.21 กราฟโปรไฟล์อุณหภูมิการเตรียมฟิล์มบาง CIGS118.....	59
5.22 กราฟโปรไฟล์อุณหภูมิการเตรียมฟิล์มบาง CIGS127.....	60
5.23 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS109 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 1	
มีค่า $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.43$ และ $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.31$ ความหนา 4.0 $\mu\text{m}$ .....	62
5.24 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS109 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 4	
มีค่า $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.29$ และ $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.46$ ความหนา 5.0 $\mu\text{m}$ .....	62
5.25 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS116 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 2	
มีค่า $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.45$ และ $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.71$ .....	64
5.26 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS116 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 5	
มีค่า $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.65$ และ $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.74$ ความหนา 3.25 $\mu\text{m}$ .....	64
5.27 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS118 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 2	
มีค่า $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.43$ และ $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.78$ .....	66
5.28 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS118 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 5	
มีค่า $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.44$ และ $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.74$ ความหนา 2.5 $\mu\text{m}$ .....	66
5.29 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS125 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 2	
มีค่า $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 1.19$ และ $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.43$ .....	68
5.30 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS125 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 3	
มีค่า $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.93$ และ $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.46$ .....	68

รูปที่	หน้า
5.31 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS125 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ความหนา 2.0 $\mu\text{m}$ .....	69
5.32 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS126 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 4 มีค่า $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.91$ และ $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.38$ .....	70
5.33 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS126 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 5 มีค่า $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 1.03$ และ $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.49$ .....	71
5.34 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS126 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ความหนา 1.5 $\mu\text{m}$ .....	71
5.35 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS127 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 3 มีค่า $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.94$ และ $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.39$ .....	73
5.36 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS127 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 5 มีค่า $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.80$ และ $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.34$ .....	73
5.37 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS127 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ความหนา 1.8 $\mu\text{m}$ .....	74
5.38 แบบอย่างการเลี้ยวเบนจากการวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIGS109.....	75
5.39 แสดงตำแหน่งชั้นสารตัวอย่างที่วัดโพตอนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง CIGS230 .....	77
5.40 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS230 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ความหนา 2.3 $\mu\text{m}$ .....	79
5.41 แบบอย่างการเลี้ยวเบนจากการวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIGS230.....	80
5.42 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS.....	81
5.43 วิธีการเตรียมฟิล์มบาง CdS ด้วยกระบวนการเคลือบแบบออบสารเคมี .....	82
5.44 วิธีการเตรียมฟิล์มบางแบบวิธีการระเหย .....	83
5.45 (a) แผนภาพแถบพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพีเอ็น.....	84
(b) วงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์.....	84
5.46 ลักษณะของกระแสและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ทั่วไป .....	86
5.47 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS ที่ถูกแบ่งเป็นเซลล์ย่อยๆ 40-45 เซลล์.....	87

รูปที่	หน้า
5.48 กราฟแสดงลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS231 สำหรับเซลล์ย่อยที่มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน ( $\eta$ ) สูง โดยตำแหน่งสอดคล้องกับรูป 5.47 .....	88
5.49 ข้อมูลจากการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS231 ทั้ง 45 เซลล์ย่อย .....	89
5.50 กราฟแสดงลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS232 สำหรับเซลล์ย่อยที่มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน ( $\eta$ ) สูง โดยตำแหน่งสอดคล้องกับรูป 5.47 .....	91
5.51 ข้อมูลจากการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS232 ทั้ง 40 เซลล์ย่อย .....	92
5.52 กราฟแสดงลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS240 สำหรับเซลล์ย่อยที่มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน ( $\eta$ ) สูง โดยตำแหน่งสอดคล้องกับรูป 5.47 .....	94
5.53 ข้อมูลจากการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS240 ทั้ง 40 เซลล์ย่อย .....	95
5.54 ค่าอัตราส่วน $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$ ที่ได้จากการประมาณค่า $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$ ของฟิล์มบาง CIGS230.....	97
5.46 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$ กับสมบัติการนำไฟฟ้าต่างๆ .....	98
ข.1 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS81 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ....	108
(a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3	
(d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5 (f) ภาคตัดขวาง	
ข.2 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS82 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ....	109
(a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3	
(d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5 (f) ภาคตัดขวาง	
ข.3 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS100 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ..	110
(a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3	
(d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5 (f) ภาคตัดขวาง	



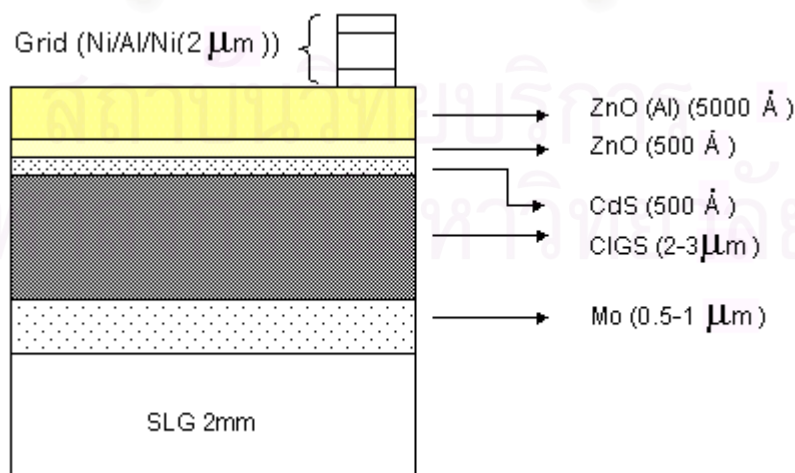
รูปที่	หน้า
ข.4 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS108 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ..	111
(a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3	
(d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5 (f) ภาคตัดขวาง	
ข.5 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS109 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM .....	112
(a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3 (d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5	
ข.6 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS116 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ..	113
(a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3 (d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5	
ข.7 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS118 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ..	114
(a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3 (d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5	
ข.8 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS125 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ..	115
(a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3	
(d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5 (f) ภาคตัดขวาง	
ข.9 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS126 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ..	116
(a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3	
(d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5 (f) ภาคตัดขวาง	
ข.10 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS127 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ..	117
(a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3	
(d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5 (f) ภาคตัดขวาง	
ข.11 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS230 ตามตำแหน่งต่างๆ	
ที่ถ่ายจากกล้อง SEM.....	118
ค.1 แบบอย่างการเลี้ยวเบนจากการวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIGS116 .....	121
ค.2 แบบอย่างการเลี้ยวเบนจากการวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIGS118 .....	121
ค.3 แบบอย่างการเลี้ยวเบนจากการวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIGS125 .....	122
ค.4 แบบอย่างการเลี้ยวเบนจากการวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIGS126 .....	122
ค.5 แบบอย่างการเลี้ยวเบนจากการวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIGS127 .....	123

# บทที่ 1

## บทนำ

เซลล์แสงอาทิตย์เป็นสิ่งประดิษฐ์ในกลุ่มออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (Optoelectronic) ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ด้วยปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิก (Photovoltaic) เซลล์แสงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานทดแทนหนึ่ง (renewable energy) ที่สะอาด ไม่สร้างมลภาวะใดๆขณะใช้งาน เป็นพลังงานที่ได้มาเปล่า และไม่สิ้นสุด อายุการใช้งานของเซลล์แสงอาทิตย์ยาวนานกว่า 20 ปี โดยมีหลักการทำงานพื้นฐานดังนี้ เมื่อ พลังงานโฟตอนจากแสงอาทิตย์ตกกระทบบนเซลล์แสงอาทิตย์ จะเกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ไปยังแถบนำพร้อมกับมีโฮลอยู่ในแถบเวเลนซ์ ทั้งอิเล็กตรอนและโฮลจะถูกสนามไฟฟ้าภายในเซลล์แสงอาทิตย์แยกให้หลุดออกจากกัน โดยอิเล็กตรอนเคลื่อนไปยังขั้วลบ และโฮลแยกไปที่ขั้วบวก พร้อมทั้งจะให้กระแสไฟฟ้าไหลออกสู่วงจรภายนอก เป็นไฟฟ้ากระแสตรง (Direct current)

จากการศึกษาพบว่า มีสารกึ่งตัวนำหลายชนิดที่สามารถใช้ทำเป็นชั้นดูดกลืนแสง (Absorber) ให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ (Efficiency) ในระดับที่สูง ได้แก่ ธาตุกลุ่ม IV คือ ซิลิกอน (Si) ธาตุกลุ่ม III-V ได้แก่ แกลเลียมอาร์เซไนด์ (GaAs) อินเดียมฟอสไฟด์ (InP) ธาตุกลุ่ม II-VI แคดเมียมเทลลูไรด์ (CdTe) และ คอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ ( $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ ) ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงสาม (Ternary compound) ที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรต์ (Chalcopyrite structure) ประกอบด้วยธาตุกลุ่ม I-III-VI<sub>2</sub> เป็นต้น ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะศึกษาและวิจัยสารกึ่งตัวนำ  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) ที่มีโครงสร้างลักษณะดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS<sup>[1]</sup>

สมบัติที่สำคัญของฟิล์มบาง CIGS คือ มีลักษณะแถบพลังงานเป็นแบบตรง (Direct band gap) สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (Absorption coefficient) มีค่าสูง ค่าช่องว่างพลังงานที่สามารถปรับค่าได้ตามสัดส่วนของ  $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  อยู่ระหว่าง 1.0-1.7 eV <sup>[2]</sup> สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางที่มี CIGS เป็นตัวดูดกลืนแสง (Absorber) ตามโครงสร้างรูปที่ 1.1 มีรายงานว่าสามารถมีประสิทธิภาพถึง 18.8% <sup>[3]</sup> เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีเสถียรภาพสูง อายุการใช้งานยาวนาน <sup>[4]</sup> ฟิล์มบาง CIGS ที่นำไปประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่ดีนั้น จะมีสัดส่วนของ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  อยู่ระหว่าง 0.6-0.9 ,  $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  อยู่ระหว่าง 0.2-0.3 และมีองค์ประกอบของธาตุ Cu อยู่ระหว่าง 22-24% ของฟิล์มบาง CIGS <sup>[4]</sup>

ฟิล์มบาง CIGS ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เตรียมขึ้นด้วยวิธีการระเหยร่วม (Coevaporation method) ซึ่งเป็นวิธีที่สามารถกำหนดสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบได้ดี นอกจากนี้กระบวนการเตรียมฟิล์มบาง CIGS เพื่อให้ได้สัดส่วนของธาตุองค์ประกอบที่เหมาะสมยิ่งขึ้นกับโปรไฟล์อุณหภูมิ โดยธาตุองค์ประกอบในฟิล์มบาง CIGS จะเปลี่ยนไปตามขั้นตอนของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ขณะปลูกฟิล์มบาง ซึ่งสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบนี้จะเป็นตัวกำหนดสมบัติของฟิล์มบาง CIGS ดังนั้นการศึกษาลักษณะของโปรไฟล์อุณหภูมิที่มีต่อฟิล์มบาง CIGS จึงเป็นส่วนสำคัญในเตรียมฟิล์มบาง CIGS เพื่อพัฒนาให้ได้เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูงต่อไป

### วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาผลของโปรไฟล์อุณหภูมิ ในกระบวนการเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ที่มีต่อองค์ประกอบ และโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง และนำฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ที่เหมาะสมไปเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์

## วิธีการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาและเตรียมฟิล์มบาง CIGS โดยวิธีระเหยร่วม (Coevaporation method) ภายใต้โปรไฟล์อุณหภูมิในการเตรียมฟิล์มที่แตกต่างกัน
2. ตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุต่างๆของฟิล์มบาง CIGS ด้วยวิธี EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry)
3. ศึกษาลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (Scanning Electron Microscopy ; SEM)
4. ตรวจสอบโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง CIGS ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction ; XRD)
5. เตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS เพื่อวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ (I-V characteristic measurement) เพื่อหาค่าประสิทธิภาพของการแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า (Efficiency ;  $\eta$ ) ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรมืด (Open circuit voltage ;  $V_{oc}$ ) กระแสไฟฟ้าลัดวงจร (Short circuit current ;  $J_{sc}$ ) และ ฟิลล์แฟกเตอร์ (Fill factor ; FF)

## เนื้อหาวิทยานิพนธ์

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีทั้งหมด 6 บท แต่ละบทมีเนื้อหาดังนี้ บทที่ 1 คือ บทนำ บทที่ 2 กล่าวถึงสมบัติต่างๆของสารกึ่งตัวนำ CIGS บทที่ 3 ประกอบด้วย ระบบการระเหยร่วมแบบหลายแหล่ง ขั้นตอนการระเหยฟิล์มบาง CIGS ปฏิกริยาการเกิดเป็นฟิล์มบาง CIGS บทที่ 4 กล่าวถึงวิธีการวิเคราะห์ฟิล์มบาง CIGS ได้แก่ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) วิธี EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน บทที่ 5 อธิบายการทดลอง การเตรียมฟิล์มบาง CIGS การปรับโปรไฟล์อุณหภูมิและผลการวิเคราะห์ฟิล์มบาง CIGS การเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS และ บทที่ 6 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

## บทที่ 2

### สารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำเป็นสารที่มีการศึกษาและนำไปใช้งานเป็นอุปกรณ์ชนิดต่างๆมานานแล้ว โดยปกติที่อุณหภูมิห้อง สภาพต้านทานไฟฟ้าของสารทั่วไปจะอยู่ระหว่าง  $10^{-6}$ - $10^{12}$   $\Omega\cdot\text{cm}$  ซึ่งเป็นสมบัติที่ใช้แบ่งลักษณะสารออกเป็น 3 กลุ่ม ได้แก่ โลหะ, สารกึ่งตัวนำ และ ฉนวน สำหรับสารกึ่งตัวนำมีสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วง  $10^{-3}$ - $10^8$   $\Omega\cdot\text{cm}$  [5] จากผลการศึกษาพบว่า สมบัติทั่วไปที่สำคัญของสารกึ่งตัวนำมีดังนี้ [6]

1. มีสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานเป็นลบ (Negative temperature coefficient of resistance) กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นความต้านทานจะลดลง
2. มีสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วง  $10^{-3}$ - $10^8$   $\Omega\cdot\text{cm}$  ที่อุณหภูมิห้อง
3. มีสมบัติในการแปลงกระแสไฟฟ้าสลับให้เป็นกระแสไฟฟ้าตรง (Rectifying effects)
4. ความสามารถตอบสนองต่อแสง (Positive photo-response) กล่าวคือ เมื่อมีแสงตกกระทบจะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้า (Photovoltage) เกิดขึ้น และความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงได้
5. ให้กำลังทางไฟฟ้าเนื่องจากความร้อน (Thermoelectric power)
6. สามารถเติมอะตอมสิ่งเจือปนที่เรียกว่า การโด๊ป (Doping) ซึ่งทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้าของสารเปลี่ยนแปลง

สมบัติเหล่านี้สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีแถบพลังงานของอิเล็กตรอนในของแข็ง สำหรับสารที่เป็นผลึกอะตอมของสารจะเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ทำให้สนามศักย์ในผลึกมีลักษณะเป็นคาบ (Periodic potential) พฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่อยู่ในผลึกที่มีสนามศักย์ดังกล่าวอธิบายได้ด้วยกลศาสตร์ควอนตัม โดยใช้ทฤษฎีของบลอค (Bloch's theorem) และจากแบบจำลองของโครนิกและเพนนี่ (Kronig and Penny model) แสดงให้เห็นถึงการเกิดแถบพลังงาน โดยที่อิเล็กตรอนทั้งหมดในผลึกจะมีระดับพลังงานอยู่ในแถบพลังงาน ส่วนช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Energy band gap) ที่เกิดขึ้น อิเล็กตรอนไม่สามารถมีค่าระดับพลังงานอยู่ในช่วงนี้ได้ การจัดอิเล็กตรอนลงในแถบพลังงานต่างๆ จะเริ่มจากแถบพลังงานที่มีค่าพลังงานน้อยก่อน เมื่อเต็มแล้วจึงเลื่อนขึ้นไปในชั้นที่มีค่าพลังงานสูงกว่าจนอิเล็กตรอนหมด แถบพลังงานชั้นบนสุดที่มีอิเล็กตรอนอยู่เรียกว่า แถบเวเลนซ์ (Valence band) ส่วนแถบพลังงานชั้นที่สูงถัดไปเรียกว่า แถบนำ (Conduction band)

ทฤษฎีแถบพลังงานของอิเล็กทรอนิกส์จะทำให้สามารถอธิบายลักษณะของสารที่แบ่งเป็น 3 กลุ่ม ได้ดังนี้ ๑. ฉนวน คือ สารที่อุณหภูมิห้องมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มในแถบเวเลนซ์ ส่วนแถบนำจะว่างเปล่าไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ ช่องว่างแถบพลังงานมีขนาดกว้าง ทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถกระโดดไปยังแถบนำได้ เมื่อมีสนามไฟฟ้าผ่านเข้าไปในสาร อิเล็กตรอนเหล่านี้จะไม่สามารถนำไฟฟ้า ทำให้ไม่เกิดกระแสไหล ส่วนสารกึ่งตัวนำ ที่อุณหภูมิ  $0^{\circ}\text{K}$  แถบเวเลนซ์จะมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม และมีช่องว่างแถบพลังงานแคบ ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิมากกว่า  $0^{\circ}\text{K}$  พลังงานความร้อน (Thermal energy) จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์มีโอกาสกระโดดขึ้นไปยังแถบความนำที่ว่างเกิดขึ้นในแถบเวเลนซ์เรียกโฮล (Hole) เมื่อมีสนามไฟฟ้าผ่านเข้าไปในสารจะทำให้เกิดการนำไฟฟ้าได้ สำหรับโลหะ แถบพลังงานชั้นบนสุดมีอิเล็กตรอนอยู่เพียงครึ่งหนึ่งเท่านั้น เมื่อมีสนามไฟฟ้าเข้าไปจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอน ทำให้เกิดการนำไฟฟ้า ฉะนั้นสารประเภทโลหะนี้จะมีสภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) ที่สูงมาก [7]

## 2.1 ชนิดของสารกึ่งตัวนำ [6]

สารกึ่งตัวนำประกอบด้วยธาตุเดี่ยวหรือเป็นสารประกอบที่เกิดจากธาตุหลายชนิดก็ได้ สามารถจำแนกเป็นประเภทต่างๆ ดังนี้

### 1. สารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดี่ยว (Monoelements)

สารกึ่งตัวนำประเภทนี้ได้แก่ธาตุในกลุ่ม IV ของตารางธาตุ โดยเฉพาะ Si และ Ge ได้นำมาใช้ทำเป็นสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำอย่างแพร่หลาย ส่วนดีบุกที่มีช่องว่างแถบพลังงานแคบมากเกือบเป็นศูนย์ และ คาร์บอนถูกจัดให้เป็นฉนวน เพราะมีช่องว่างแถบพลังงานมากกว่า 5.0 eV

### 2. สารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุสองชนิด (Binary compounds)

สารกึ่งตัวนำประเภทนี้แยกได้เป็น 2 กลุ่ม คือ

- กลุ่ม II-VI เป็นสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากการรวมกันของธาตุกลุ่ม II มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 2 ตัว กับธาตุกลุ่ม VI มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 6 ตัว ได้แก่ ZnS, ZnSe, CdS, CdTe เป็นต้น

- กลุ่ม III-V เป็นสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากการรวมกันของธาตุกลุ่ม III มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัว กับธาตุกลุ่ม V มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 5 ตัว ได้แก่ GaP, GaAs, InP, InAs เป็นต้น

### 3. สารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุสามชนิด (Ternary compounds)

สารกึ่งตัวนำกลุ่มนี้ได้จากการแทนที่ธาตุตัวที่สามลงไปในสารกึ่งตัวนำกลุ่ม II-VI หรือ III-V เป็นผลให้ได้สารประกอบกึ่งตัวนำ 2 กลุ่ม ดังนี้

- กลุ่ม I-III-VI<sub>2</sub> ได้จากการนำสารกึ่งตัวนำกลุ่ม II-VI มาขยายเป็น 2 เท่า แล้วแทนที่อะตอมทั้งสองของธาตุกลุ่ม II ด้วยธาตุในกลุ่ม I หนึ่งอะตอม และกลุ่ม III หนึ่งอะตอม สารในกลุ่มนี้ประกอบขึ้นจากธาตุกลุ่ม I คือ Cu, Ag กลุ่ม III คือ Al, Ga, In, Ti และกลุ่ม VI คือ S, Se, Te ตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำชนิดนี้ได้แก่ CuGaS<sub>2</sub>, AgInTe<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> เป็นต้น

- กลุ่ม II-IV-V<sub>2</sub> ได้จากการนำสารกึ่งตัวนำกลุ่ม III-V มาขยายเป็น 2 เท่า แล้วแทนที่อะตอมทั้งสองของธาตุกลุ่ม III ด้วยธาตุกลุ่ม II หนึ่งอะตอม และธาตุในกลุ่ม IV หนึ่งอะตอม สารในกลุ่มนี้ประกอบขึ้นจากธาตุกลุ่ม II คือ Zn, Cd กลุ่ม IV คือ Si, Ge, Sn และกลุ่ม V คือ P, As, Sb ตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำชนิดนี้ได้แก่ ZnGeP<sub>2</sub>, CdSiP<sub>2</sub>, ZnSnAs<sub>2</sub> เป็นต้น

4. โลหะผสมกึ่งตัวนำ (Alloys) ตัวอย่างโลหะผสมกึ่งตัวนำที่จำแนกตามชนิดของสารเริ่มต้น มีดังนี้

- ชนิดเป็นธาตุ ได้แก่ Si<sub>(1-x)</sub>Ge<sub>x</sub> เป็นต้น
- ชนิดเป็นสารประกอบสองธาตุ ได้แก่ Ga<sub>(1-x)</sub>As<sub>x</sub>, CdS<sub>(1-y)</sub>Te<sub>y</sub> เป็นต้น
- ชนิดเป็นสารประกอบสามธาตุ ได้แก่ Ag<sub>(1-x)</sub>Cu<sub>x</sub>GaTe<sub>2</sub>, Ag<sub>(1-x)</sub>Cu<sub>x</sub>Ga<sub>(1-y)</sub>In<sub>y</sub>Te<sub>2</sub> เป็นต้น

## 2.2 โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ

ในที่นี้เราจะกล่าวถึงโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำที่เกี่ยวกับซิลิคอนและเจอร์เมเนียม คือ

### 1. โครงสร้างผลึกแบบเพชร (Diamond structure)

สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างนี้ได้จากการเอาโครงสร้างผลึกแบบ Face Center Cubic (FCC;  $a=b=c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) 2 โครงสร้าง มาวางเหลื่อมกันเป็นระยะทาง  $\frac{1}{4}$  ของเส้นทะแยงมุม โดยอะตอมของโครงสร้างผลึกทั้งสองเป็นอะตอมชนิดเดียวกัน ดังรูปที่ 2.1 หนึ่งหน่วยเซลล์ (Unit cell) ของสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้มี 8 อะตอม เป็นอะตอมชนิดเดียวกัน โครงสร้างผลึกแบบนี้เป็นรูปลูกบาศก์ซึ่งบิดเบี้ยวได้ยากมาก เพราะอะตอมที่จับในแต่ละแกนของพันธะเชิงสี่หน้า (Tetrahedron bond) เป็นอะตอมชนิดเดียวกัน แรงระหว่างพันธะจึงเท่ากันทุกทาง

โครงสร้างผลึกจึงสมมาตร สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกแบบนี้เป็นสารกึ่งตัวนำที่อยู่ในธาตุกลุ่ม IV ได้แก่ เพชร (C), ซิลิคอน (Si), เยอรมาเนียม (Ge) และ ดีบุก (Sn)

### 2. โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ (Zincblende structure)

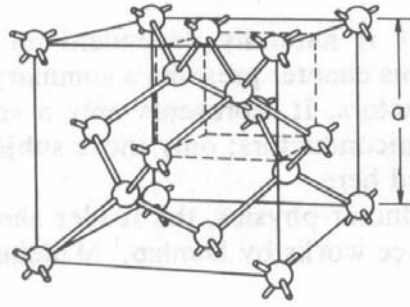
สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้ส่วนมากเป็นสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม III-V และกลุ่ม II-VI โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์นี้แท้จริงคือ โครงสร้างแบบเพชรนั่นเอง แต่โครงสร้างผลึกทั้งสองนั้นเป็นอะตอมต่างชนิดกัน ดังรูปที่ 2.2 หนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างแบบนี้จะมี 8 อะตอม ซึ่งประกอบด้วยอะตอมของธาตุ 2 ชนิด แต่ละชนิดมี 4 อะตอม สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้ ได้แก่ ZnS, GaAs เป็นต้น ดังนั้นโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ยังคงเป็นลูกบาศก์อยู่แต่จะมีสมมาตรน้อยกว่าโครงสร้างผลึกแบบเพชร

### 3. โครงสร้างผลึกแบบซัลโคไพไรต์ (Chalcopyrite structure)

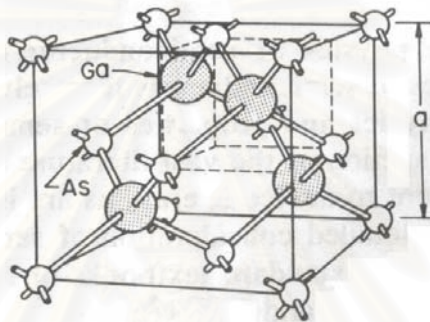
เป็นโครงสร้างที่พบอย่างกว้างขวางในหมู่สารกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-V<sub>2</sub> และ II-IV-V<sub>2</sub> หรือที่เขียนเป็นสูตรว่า ABC<sub>2</sub> โครงสร้างผลึกแบบซัลโคไพไรต์ คือ โครงสร้างผลึกแบบเพชรที่เป็นอนุพันธ์ของโครงสร้างกับซิงค์เบลนด์ แต่มีอะตอมแตกต่างกัน 3 ชนิด หนึ่งหน่วยเซลล์ของสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้จะมี 16 อะตอม มีขนาดเซลล์เป็น 2 เท่าของแบบซิงค์เบลนด์ ดังรูปที่ 2.3 อะตอมของธาตุกลุ่ม C หนึ่งอะตอมที่เป็นแอนไอออน (Anion) จับอยู่กับแคตไอออน (Cation) 4 อะตอม ซึ่งเป็นธาตุกลุ่ม A และ กลุ่ม B อย่างละ 2 อะตอม ทำให้ความยาวของพันธะ (Bond length) ไม่เท่ากัน จึงเกิดการเลือนของตำแหน่งแอนไอออนออกไปจากตำแหน่งอุดมคติ ผลการเลือนนี้เรียกว่าการเลือนแบบเทระโกนอล (Tetragonal distortion) จะทำให้โครงสร้างผลึกมีลักษณะแตกต่างจากโครงสร้างสมบูรณ์เล็กน้อย กล่าวคือ เมื่อเกิดการเลือนแบบเทระโกนอลขึ้นเป็นผลให้อัตราส่วน  $\frac{c}{a} \neq 2$  ทำให้ความสมมาตรของผลึกมีค่าน้อยกว่าโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

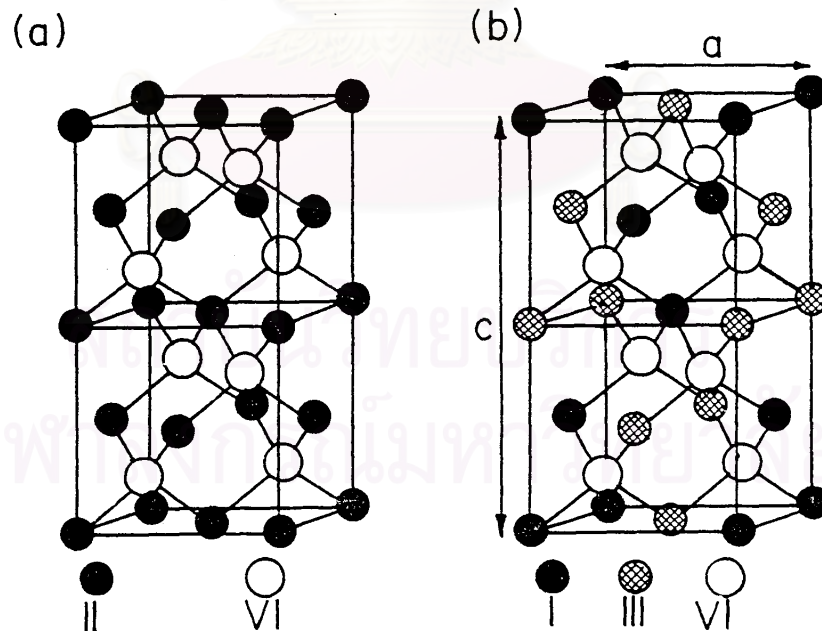




รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกแบบเพชร (Diamond structure) <sup>[8]</sup>



รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ (Zincblende structure) <sup>[8]</sup>



รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึก (a) แบบซิงค์เบลนด์ (b) แบบซาลโคไฟไรต์ เปรียบเทียบกัน <sup>[9]</sup>

## 2.3 โครงสร้างแถบพลังงานของสารประกอบกึ่งตัวนำ I-III-VI<sub>2</sub> <sup>[6,9,10]</sup>

หน่วยเซลล์ของเวกเตอร์แลตติซส่วนกลับ (Reciprocal Lattice) สามารถแสดงได้ด้วยเซลล์แบบวิกเนอร์ไฮต์ (Wigner-Seitz cell) เกิดจากการลากตัดของระนาบซึ่งจะต้องแบ่งครึ่งตั้งฉากพอดีในเวกเตอร์แลตติซส่วนกลับ ดังรูปที่ 2.4 เป็นตัวอย่างของโครงสร้างแบบ Face Center Cubic (FCC) ถ้าลากเส้นจากจุดศูนย์กลางเซลล์ ( $\Gamma$ ) ไปยังมุมทั้งแปดของลูกบาศก์แล้วแบ่งครึ่งด้วยระนาบผลลัพธ์ที่ได้มีลักษณะเป็นแบบ Truncated octahedron ที่อยู่ในลูกบาศก์ คือเซลล์แบบวิกเนอร์ไฮต์ นั่นเอง แสดงว่า FCC ในแลตติซโดยตรงมีค่าคงตัวแลตติซเท่ากับ  $a$  จะมีลักษณะเป็นแบบ Body Center Cubic (BCC) ในเวกเตอร์แลตติซส่วนกลับ

สำหรับโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์นั้นมีเวกเตอร์อย่างง่าย ดังนี้

$$\mathbf{p}_1 = \frac{1}{2}(a, a, c), \mathbf{p}_2 = \frac{1}{2}(-a, a, c), \mathbf{p}_3 = \frac{1}{2}(a, -a, c) \quad (2.1)$$

โดยที่  $a$  และ  $c$  คือ ค่าคงที่แลตติซ (Lattice Constant)

เวกเตอร์อย่างง่ายในแลตติซส่วนกลับ (Reciprocal Lattice) สามารถคำนวณได้เป็น

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \left( \frac{1}{a}, \frac{1}{a}, 0 \right), \mathbf{b}_2 = 2\pi \left( 0, \frac{1}{a}, \frac{1}{c} \right), \mathbf{b}_3 = 2\pi \left( \frac{1}{a}, 0, \frac{1}{c} \right) \quad (2.2)$$

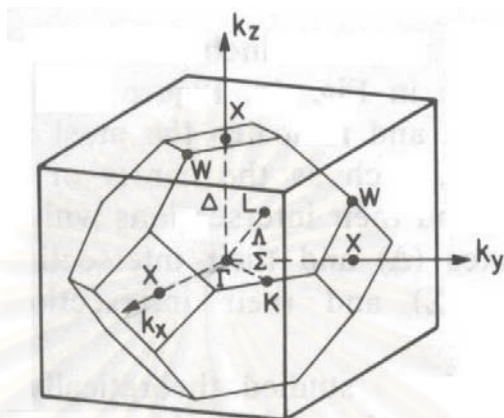
ดังนั้นเวกเตอร์เลื่อน (Translation vectors) ในระบบแลตติซส่วนกลับจะเขียนอยู่ในรูปของ

$$\mathbf{g} = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \left[ (h+k), (h+k), \frac{a}{c}(k+l) \right] \quad (2.3)$$

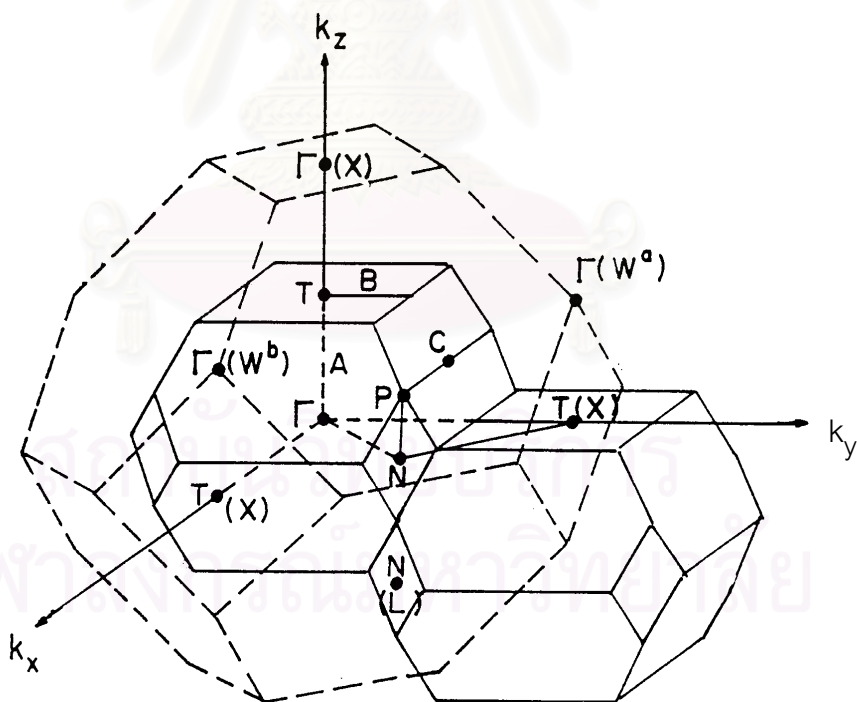
โดยที่  $h, k$  และ  $l$  คือ ตัวเลขลงตัวใดๆ บริลลันโซน (Brillouin zone) ของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์ถูกสร้างขึ้นเพื่อเปรียบเทียบกับบริลลันโซนของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ ดังรูปที่ 2.5

ในกรณีที่  $c = 2a$  ขนาดของหนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์จะเป็นสี่เท่าของหนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ ดังนั้นขนาดของบริลลันโซนของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์จะเล็กกว่าขนาดของบริลลันโซนของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์สี่เท่า จากการพิจารณารูปร่างของบริลลันโซนดังกล่าว เราสรุปความสัมพันธ์ของจุดต่างๆในบริลลันโซนของซิงค์เบลนด์และซาลโคไฟไรต์ได้ดังนี้

จุดของซิงค์เบลนด์		จุดของซาลโคไฟไรต์
$\Gamma, X^z, W^a, W^b$	$\rightarrow$	$\Gamma$
$L, \varepsilon$	$\rightarrow$	$N$
$X^x, X^y, \Delta$	$\rightarrow$	$T$



รูปที่ 2.4 Brillouin zone แกนของโครงสร้างแบบ Face Center Cubic <sup>[8]</sup>



รูปที่ 2.5 Brillouin zone ของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์ (เส้นทึบ) เทียบกับ Brillouin zone ของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ (เส้นประ) เมื่อให้  $c/a = 2$  <sup>[9]</sup>

สำหรับงานวิจัยนี้จะศึกษาฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไดซีลีไนด์ ( $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ ) ซึ่งมีโครงสร้างเช่นเดียวกับ  $\text{CuInSe}_2$  โดยแทนที่อะตอมของ In ด้วยอะตอมของ Ga ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า ด้วยปริมาณ  $x$  จากการศึกษาค้นคว้า พบว่า ฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  เป็น Polycrystalline มีสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงสูงมากกว่า  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  และช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง (Direct band gap) มีค่าอยู่ระหว่าง 1.0-1.7 eV ในกรณีของฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  ที่เตรียมได้มีสัดส่วนอะตอมต่างไปจากสโตยคิโอเมตริเล็กน้อย (Small deviations from stoichiometry) ก็ยังคงรักษาโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์อยู่ โดยสัดส่วนอะตอมที่ต่างไปเล็กน้อยนี้จะเกิดเป็นความบกพร่องขึ้นในผลึก (Defects) โดยลักษณะของความบกพร่องจากแบบจำลองมีได้ 4 แบบ

1. Interstitial เป็นความบกพร่องที่เกิดจากอะตอมหรือไอออนชนิดหนึ่งไปปรากฏในตำแหน่งซึ่งปกติไม่เป็นตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างผลึกชนิดนี้ หรือ ตำแหน่งที่อยู่ระหว่างตำแหน่งของอะตอมปกติของอะตอมในโครงสร้างผลึก

2. Vacancy เป็นการเกิดที่ว่างในตำแหน่งโครงสร้างผลึกซึ่งปกติมีอะตอมอยู่ ในกรณีนี้ที่ศึกษาจึงมีได้ 4 แบบ คือ  $V_{\text{Cu}}$ ,  $V_{\text{In}}$ ,  $V_{\text{Ga}}$  และ  $V_{\text{Se}}$  หมายถึงการเกิดที่ว่างขึ้นในตำแหน่งของ Cu, In, Ga และ Se ตามลำดับ

3. Antisite disorder in cation sublattice ในสารที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรต์มีธาตุที่เป็นแคตไอออนอยู่ 2 ชนิด อยู่ที่ sublattice A และ B ลักษณะของความบกพร่องมีได้ 4 รูปแบบ คือ  $\text{Cu}_{\text{In}}$ ,  $\text{In}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$  และ  $\text{Ga}_{\text{Cu}}$  หมายความว่า Cu ไปอยู่ที่ตำแหน่ง sublattice ของ In , In ไปอยู่ที่ตำแหน่ง sublattice ของ Cu , Cu ไปอยู่ที่ตำแหน่ง sublattice ของ Ga และ Ga ไปอยู่ที่ตำแหน่ง sublattice ของ Cu ตามลำดับ

4. Cation-Anion disorder เป็นการที่ตำแหน่งแลตติซของแคตไอออนมีอะตอมของธาตุที่เป็นแอนไอออนไปอยู่ที่ตำแหน่งนั้น หรือในทางกลับกัน มีได้ทั้งหมด 4 รูปแบบ คือ  $\text{Se}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{Se}_{\text{In}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{Se}}$  และ  $\text{In}_{\text{Se}}$  ( $\text{Se}_{\text{Cu}}$  หมายถึง Se ไปอยู่ที่ตำแหน่งแลตติซของ Cu )

ความบกพร่องที่กล่าวมาจะมีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ เช่น ถ้ามี Se มากกว่า (Cu+In) เล็กน้อย จะได้สารกึ่งตัวนำชนิดพี และ ถ้ามี (Cu+In) มากกว่า Se เล็กน้อย

จะได้สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ในกรณีของ Cu-rich คือ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  มากกว่า 1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า

(Resistivity) จะต่ำ แต่ถ้า Cu-poor คือ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  น้อยกว่า 1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะสูง<sup>[6]</sup>

## บทที่ 3

### การเตรียมฟิล์มบาง Cu(In,Ga)Se

การเตรียมฟิล์มบางโดยวิธีการระเหย (Evaporation) ในระบบสุญญากาศ เป็นหนึ่งในวิธี Physical Vapour Deposition (PVD) ที่ง่าย และมีประสิทธิภาพ ในบทนี้จะศึกษาถึงกระบวนการต่างๆของวิธีการระเหย โดยเฉพาะวิธีการระเหยร่วม (Coevaporation) ที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) กลไกการเกิดปฏิกิริยาของฟิล์มบาง CIGS ระบบที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

#### 3.1 บทนำ

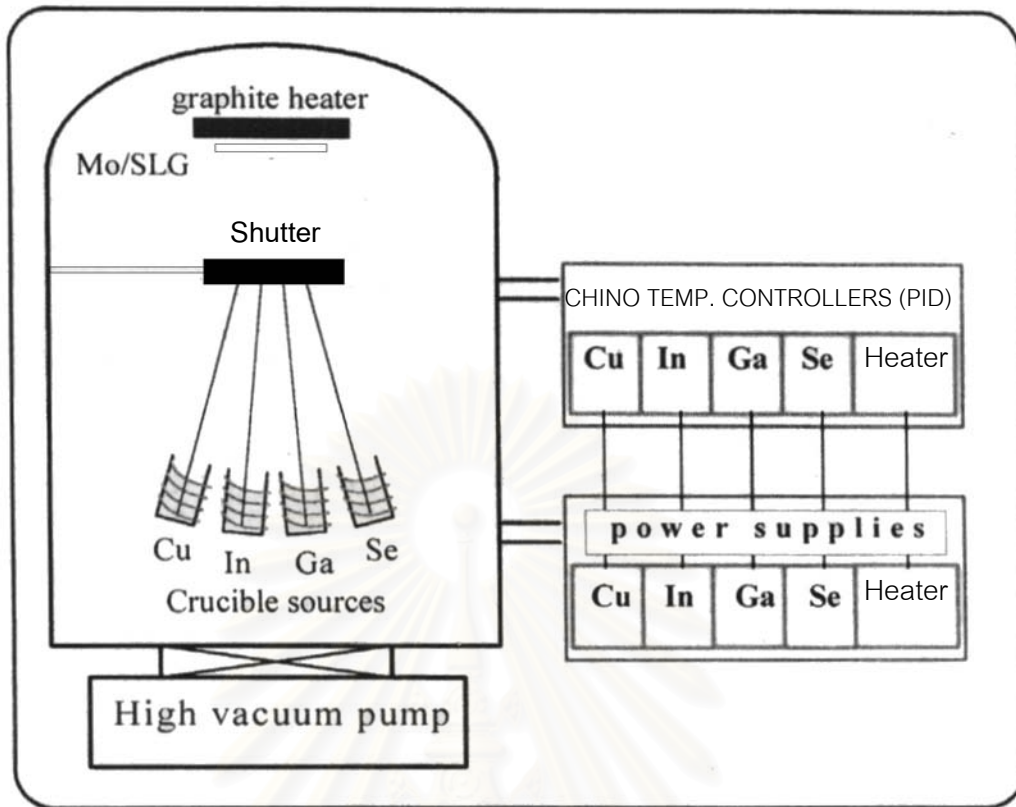
เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่ให้ประสิทธิภาพสูง มีอายุการใช้งานยาวนาน โดยที่ชั้นดูดกลืนแสง (Absorber) CIGS นั้นสามารถเตรียมขึ้นมาได้หลายวิธี ได้แก่ Coevaporation, Sequential deposition, Sputtering, Electrodeposition, Screen printing, MOCVD (Metalorganic Chemical Vapour Deposition), ALE (Atomic Layer Epitaxy) และ MBE (Molecular Beam Epitaxy) เป็นต้น<sup>[11]</sup> แต่การเตรียมฟิล์มบาง CIGS นั้นเราต้องคำนึงถึงหลักใหญ่ๆ 2 หลัก คือ ความไม่ซับซ้อนในการเตรียม (Simplification) และสามารถดัดแปลงนำไปใช้งานด้านอุตสาหกรรมได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Flexibility) ซึ่งวิธีการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ตามหลักการ 2 ข้อดังกล่าวนี้มีด้วยกันหลายวิธี ในที่นี้จะศึกษาวิธีการระเหยร่วม ซึ่งเป็นหนึ่งในวิธีการเตรียมฟิล์มบางที่เหมาะสม และให้ประสิทธิภาพสูง

การเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการระเหยร่วม เป็นวิธีการเตรียมฟิล์มบางที่มีอัตราการเคลือบฟิล์มบางที่สม่ำเสมอ และสามารถควบคุมอัตราการเคลือบฟิล์มบางได้ ซึ่งการเตรียมฟิล์มบางแบบวิธีการระเหยร่วม สามารถแยกออกเป็น 2 วิธีการหลักที่เตรียมแล้ว จะให้เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูง กล่าวคือ วิธี Boeing หรือ Bi-layer process<sup>[12]</sup> และ วิธี Three-stage process<sup>[13]</sup> สำหรับการเตรียมฟิล์มบาง CIGS โดยวิธี Boeing หรือ Bi-layer process<sup>[14]</sup> มีขั้นตอนการเตรียมเริ่มต้นด้วย ขั้นตอนที่เรียกว่า Cu-rich stage หมายถึง อัตราการเคลือบฟิล์มบางของ Cu มากกว่า In รวมกับ Ga หรือ เขียนเป็นอัตราส่วนได้ว่า  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} > 1$  เพื่อให้ฟิล์มบาง CIGS มีลักษณะของเกรนที่โตและมีลักษณะเป็นแท่งที่เรียกว่า Columnar ซึ่งทำให้สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง CIGS ที่ได้มีสมบัติที่ดี พาหะเคลื่อนที่ผ่านชั้นต่างๆของเซลล์แสงอาทิตย์ได้สะดวก และมีขั้นตอนการนำไฟฟ้าเป็นแบบพี<sup>[6,12]</sup> ขั้นตอนต่อมาเรียกว่า In, Ga-rich stage หรือ

Cu-poor stage หมายถึง อัตราการเคลือบฟิล์มบางของ Cu น้อยกว่า In รวมกับ Ga หรือเขียนเป็นอัตราส่วนได้ว่า  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} < 1$  เพื่อให้ฟิล์มบาง CIGS ที่ได้เมื่อนำไปเตรียมเป็นเซลล์แสงอาทิตย์แล้วสร้างรอยต่อที่ให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ในระดับที่สูง (High-performance junction) อุณหภูมิของแผ่นวัสดุรองรับ (Substrate) จะอยู่ประมาณ 550 °C ตลอดกระบวนการระเหย อัตราการเคลือบฟิล์มบางของ Se จะต้องมากเกินไป (Se excess ;  $\frac{\text{Se}}{\text{Metal}} > 3$ ) สำหรับวิธีการเตรียมฟิล์มบาง CIGS แบบ Three-stage process <sup>[15,16]</sup> จะเริ่มต้นด้วยชั้นตอน In, Ga-rich stage ก่อน โดยขณะนั้นอุณหภูมิของแผ่นวัสดุรองรับประมาณ 350 °C ชั้นต่อมาเป็น Cu-rich stage อุณหภูมิของแผ่นวัสดุรองรับจะเพิ่มขึ้นเป็น 550 °C แล้วตามด้วยชั้นตอนสุดท้ายคือ In, Ga-rich stage อีกที โดยตลอดกระบวนการอัตราการผลิตฟิล์มบางของ Se ต้องมากเกินไป ฟิล์มบาง CIGS ที่ได้จากการเตรียมแบบ Three-stage process <sup>[16]</sup> จะมีลักษณะของผิวหน้าที่เรียบกว่าที่เตรียมด้วยวิธี Bi-layer process และให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์สูงกว่าด้วย สำหรับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จะศึกษาและวิจัยฟิล์มบาง CIGS จากกระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการระเหยร่วมจากแหล่งระเหยหลายแหล่ง (Multi-source coevaporation) ซึ่งแต่ละแหล่งระเหย กล่าวคือ Cu, In, Ga และ Se จะอิสระจากกัน โดยเลือกกระบวนการเตรียมฟิล์มบาง CIGS แบบ Bi-layer process ซึ่งเป็นระบบที่ได้พัฒนาในห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor Physics Research Laboratory ; SPRL) ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

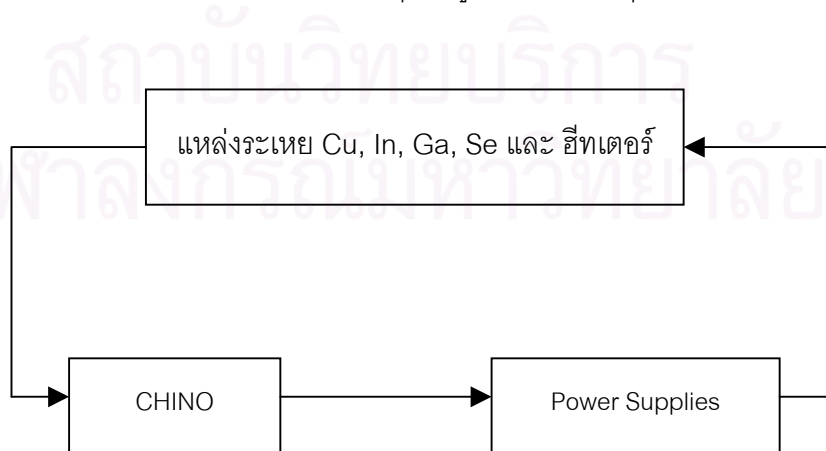
### 3.2 ระบบการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยร่วม

พิจารณารูปที่ 3.1 เป็นระบบเตรียมฟิล์มบางภายใต้ระบบสุญญากาศความดันในระดับ  $10^{-6}$  มิลลิบาร์ โดยใช้ระบบของปั๊มโรตารี (Rotary pump) ทำงานร่วมกับ Diffusion pump ระบบเตรียมฟิล์มบาง CIGS นี้ ประกอบด้วยแหล่งระเหยทั้งหมด 4 ตัว ใช้ระเหยสาร Cu, In, Ga และ Se ฮีทเตอร์เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับให้ความร้อนแก่แผ่นวัสดุรองรับเพื่อให้ฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมบนแผ่นวัสดุรองรับมีการจัดตัวทางโครงสร้างผลึกจะได้ฟิล์มบาง CIGS ที่มีสมบัติที่ดี ชัตเตอร์ (Shutter) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้เปิด-ปิด โถของสารที่ออกมาจากแหล่งระเหย ซึ่งระบบนี้เหมาะในการใช้เตรียมฟิล์มบาง CIGS แบบวิธี Bi-layer process ซึ่งแบ่งเป็น 2 ชั้นตอนหลักที่ได้กล่าวมาแล้ว คือ Cu-rich stage และ In, Ga-rich stage โดยอัตราส่วนของฟิล์มบาง CIGS ที่ได้ จะขึ้นอยู่กับโปรไฟล์อุณหภูมิของแหล่งระเหยแต่ละแหล่ง และเวลาที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง



รูปที่ 3.1 ระบบการเตรียมฟิล์มบาง CIGS

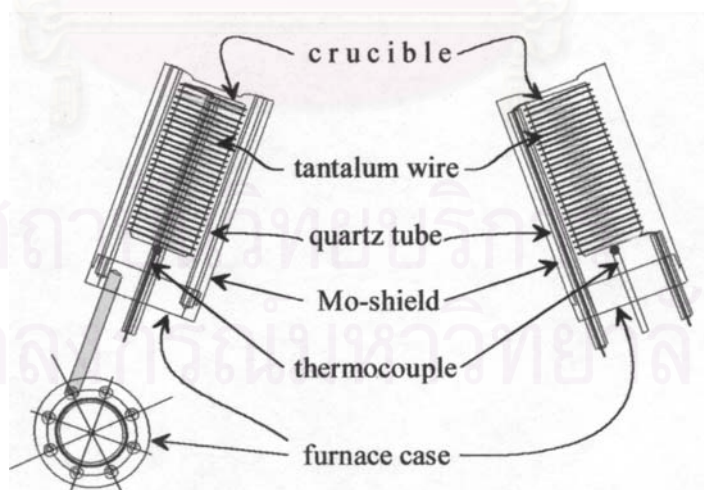
จากรูปที่ 3.1 อธิบายได้ว่า แหล่งระเหยทั้ง 4 แหล่ง รวมทั้ง ฮีทเตอร์ สามารถควบคุมอุณหภูมิของแต่ละแหล่งแยกอิสระจากกัน ด้วยการควบคุมของ CHINO Temperature Controllers ซึ่งทำหน้าที่ควบคุมการจ่ายกระแสไฟฟ้าแก่ขดลวดเพื่อให้อุณหภูมิของแหล่งระเหยที่อ่านได้จากเทอร์โมคัปเปิลเป็นไปตามโปรไฟล์อุณหภูมิที่ต้องการ สรุปได้ดังแผนภาพ



รูปที่ 3.2 แผนภาพการควบคุมอุณหภูมิของแหล่งระเหยและฮีทเตอร์

### 3.2.1 แหล่งระเหย (Evaporation source)

แหล่งระเหยเป็นอุปกรณ์สำหรับให้ความร้อนแก่สารที่เราต้องการระเหย ทำให้สารที่อยู่ในครุชชีเบล (Crucible) ของแหล่งระเหยเปลี่ยนสถานะจากของแข็งกลายเป็นของเหลวและกลายเป็นไอขึ้นไปเคลือบติดบนแผ่นวัสดุรองรับมีโครงสร้างดังรูปที่ 3.3 จากโครงสร้างแหล่งระเหย เราเลือกใช้ครุชชีเบลที่ทำจากอะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) และไพโรไลติกโบรอนไนไตรด์ (PBN) เป็นภาชนะใส่สารที่จะระเหย ทั้งนี้เพราะครุชชีเบลทั้งสองชนิดมีจุดหลอมเหลวสูง เนื่องจากความไวต่อการควบคุมอัตราการระเหยของธาตุจากแหล่งระเหยที่ใช้ครุชชีเบลชนิดอะลูมินาตอบสนองช้ากว่าชนิดไพโรไลติกโบรอนไนไตรด์ ดังนั้นเราจึงเลือกใช้ครุชชีเบลที่ทำจากไพโรไลติกโบรอนไนไตรด์สำหรับการระเหยธาตุ Cu, In และ Ga ซึ่งเป็นธาตุหลักในการปลูกฟิล์มบาง CIGS ส่วน Se ใช้ครุชชีเบลที่ทำจากอะลูมินา เพราะ Se เป็นธาตุที่สามารถกลายเป็นไอได้ง่าย ขนาดของให้ความร้อนแก่สารซึ่งพันรอบครุชชีเบลจะใช้ลวดแทนทาลัม (Ta) เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 mm และมีเซรามิกเพื่อให้ลวดแทนทาลัมยึดอยู่ได้ ส่วนเทอร์โมคัปเปิลสำหรับวัดอุณหภูมิของแหล่งระเหยเลือกใช้เทอร์โมคัปเปิลชนิดนิกเกิล-โครเมียม นิกเกิล-อะลูมิเนียม หรือ ชนิดเค (Nikel-Chromium Vs. Nikel-Aluminium or K-type) และแผ่นกันความร้อนที่แผ่ออกมาจากขดลวดแทนทาลัมของแหล่งระเหย ใช้แผ่นโมลิบดีนัมและแผ่นสแตนเลสหุ้มเอาไว้เพื่อป้องกันการแผ่รังสีความร้อนที่จะออกมาจากแหล่งระเหย กันการรบกวนกันระหว่างแหล่งระเหยขณะที่กำลังเตรียมฟิล์มบาง CIGS สมบัติของธาตุต่างๆที่นำมาใช้ประกอบแหล่งระเหย แสดงดังตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.3 โครงสร้างแหล่งระเหย

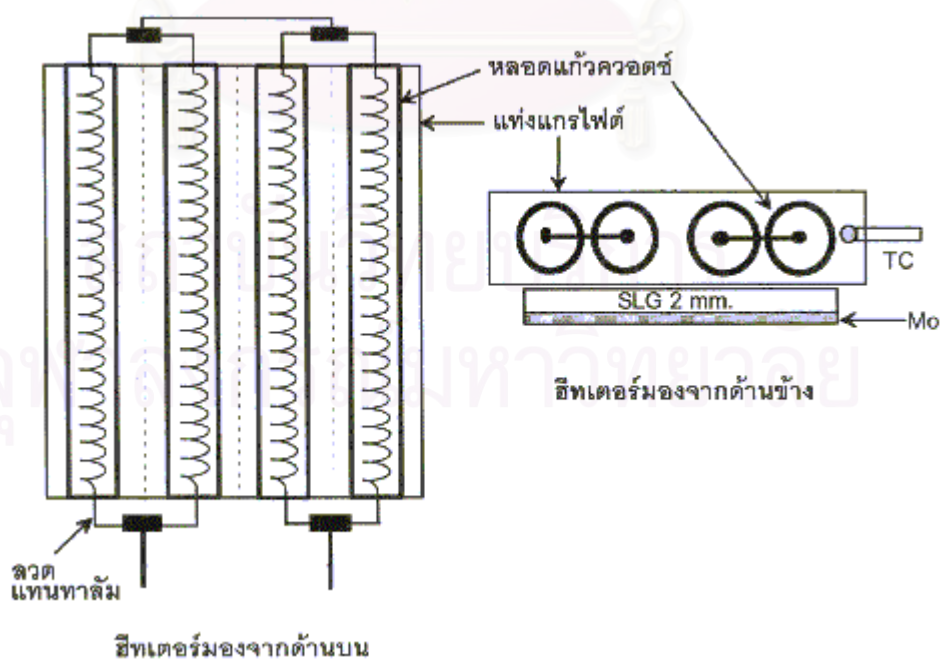


ตารางที่ 3.1 สมบัติของธาตุที่นำมาใช้ในระบบเตรียมฟิล์มบาง<sup>[17]</sup>

ชื่อสาร	สัญลักษณ์	จุดหลอมเหลว (°C)	อุณหภูมิที่สารกลายเป็นไอ ที่ความดัน $10^{-4}$ ทอร์ (°C)
อะลูมินา	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2045	1550
ไฟโรไลติกโบรอนไนไตรด์	PBN	2300	1600
โมลิบดีนัม	Mo	2610	2117
แทนทาลัม	Ta	2996	2590

### 3.2.2 ฮีตเตอร์ (Heater)

ฮีตเตอร์เป็นอุปกรณ์สำหรับให้ความร้อนแก่แผ่นวัสดุรองรับเพื่อใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS สามารถสร้างขึ้นโดยใช้ลวดแทนทาลัม ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 mm ทั้งหมด 4 เส้น แต่ละเส้นยาวประมาณ 30 cm พันเป็นขดแล้วต่อขนานกันทั้ง 4 เส้น โดยแต่ละขดจะอยู่ในท่อควอตซ์เพื่อป้องกันการชอต ทั้งหมดอยู่ในแท่งแกรไฟต์อีกที โดยแท่งแกรไฟต์มีความหนา 14 mm ขนาดประมาณ  $7 \times 7$  cm<sup>2</sup> ซึ่งถูกเจาะให้เป็นรูสำหรับร้อยขดลวดแทนทาลัมกับท่อ ควอตซ์ แท่งแกรไฟต์จะเป็นตัวดูดความร้อนจากขดลวดแทนทาลัม แล้วส่งความร้อนไปยังแผ่นวัสดุรองรับที่วางขนานกันอีกที ข้อดีหลักของฮีตเตอร์แบบนี้คือ สามารถให้ความร้อนแก่แผ่นรองรับได้อย่างสม่ำเสมอ ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 โครงสร้างของฮีตเตอร์และการวางวัสดุรองรับ

โดยรูปที่ 3.5 จะแสดงภายในภาชนะสุญญากาศของระบบที่เราใช้เตรียมฟิล์มบาง CIGS

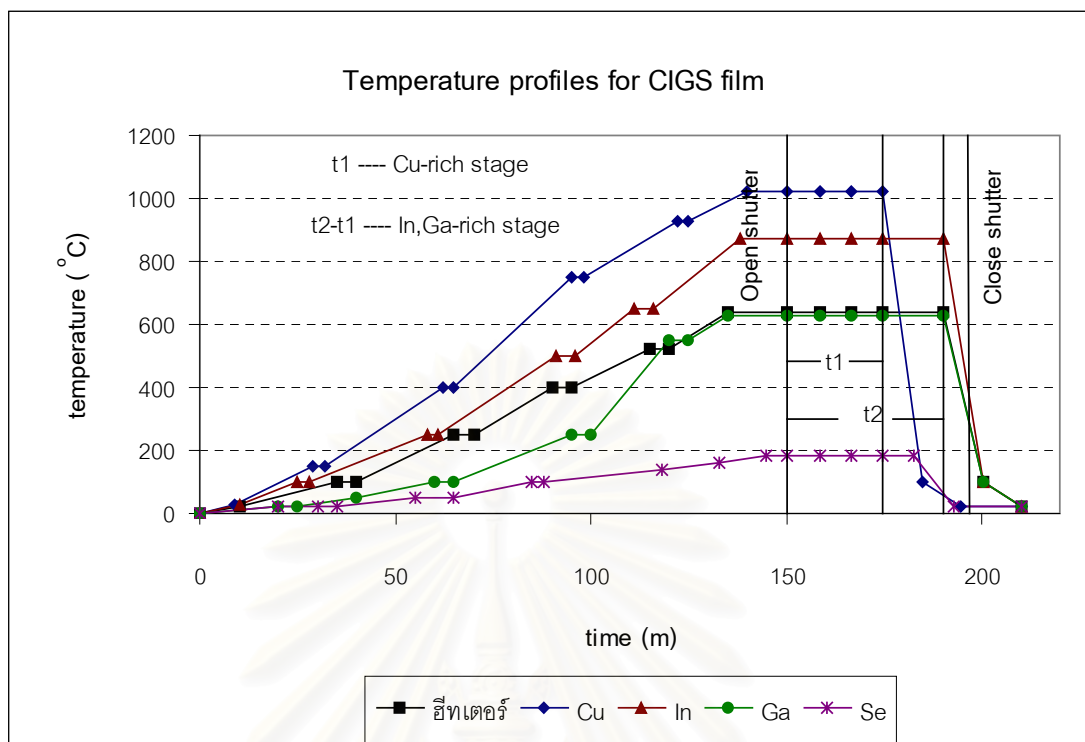


รูปที่ 3.5 ระบบการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ภายในภาชนะสุญญากาศ

### 3.3 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบาง CIGS

จากที่กล่าวมาแล้วว่า กระบวนการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ที่เราใช้ คือ วิธี Bi-layer process ซึ่งมี 2 ขั้นตอน คือ Cu-rich stage และ In,Ga-rich stage โดยอัตราส่วนของธาตุองค์ประกอบในฟิล์มบาง CIGS นี้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของแหล่งระเหย Cu, In, Ga, Se และระยะเวลาที่ใช้ในการระเหย ซึ่งก็คือโปรไฟล์อุณหภูมิในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS นั่นเอง

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.6 ตัวอย่างโปรไฟล์อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS

จากรูปที่ 3.6 สรุปขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ได้ดังนี้

### 3.3.1 ขั้นตอนก่อนเปิดชัตเตอร์

1. จ่ายกำลังไฟฟ้าเพื่อให้ความร้อนแก่แหล่งระเหย Cu, In, Ga, Se และฮีตเตอร์ โดย CHINO Temperature Controller จะทำหน้าที่ควบคุมให้อุณหภูมิเป็นไปตามที่ต้องการ ใช้เวลาประมาณ 2 ชั่วโมง ให้อุณหภูมิของทุกแหล่งระเหย และ ฮีตเตอร์ถึงอุณหภูมิเป้าหมาย

2. ควบคุมอุณหภูมิของแหล่งระเหย และ ฮีตเตอร์ ให้เสถียร ใช้เวลาประมาณ 15 นาที จึงเปิดชัตเตอร์ เพื่อให้ไอของธาตุต่างๆระเหยไปเคลือบบนแผ่นวัสดุรองรับ

### 3.3.2 การเคลือบฟิล์มบาง CIGS แบบ Bi-layer process

1. Cu-rich stage คือช่วง t1 เป็นช่วงที่ไอของ Cu, In, Ga และ Se ระเหยขึ้นไปเคลือบบนแผ่นวัสดุรองรับ เพื่อให้ฟิล์มที่ได้ในช่วงนี้มีอัตราส่วน  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} > 1$  ส่งผลให้ฟิล์มบาง CIGS มีเกรนโต พหุระเคลื่อนที่ได้สะดวก มีสมบัติทางไฟฟ้าดี

2. In, Ga-rich stage หรือ Cu-poor stage ในที่นี้คือ  $t_2-t_1$  เป็นขั้นที่หยุดระเหย Cu แต่ยังคงระเหย In, Ga และ Se เพื่อให้เมื่อสิ้นสุดกระบวนการแล้ว ฟิล์มบาง CIGS ที่ได้มีอัตราส่วน  $\frac{Cu}{In+Ga} < 1$  ส่งผลให้ฟิล์มบาง CIGS ที่ได้เมื่อนำไปเตรียมเป็นเซลล์แสงอาทิตย์แล้ว สร้างรอยต่อที่ให้ประสิทธิภาพของเซลล์สูง เมื่อถึงเวลา  $t_2$  จึงหยุดระเหยธาตุทั้งหมด และ หยุดให้ความร้อนแก่อีทเตอร์

ตลอดช่วงเวลาในการระเหยทั้งหมด  $t_2$  แผ่นวัสดุรองรับจะต้องมีอุณหภูมิ  $\approx 550^\circ\text{C}$  และ Se ที่มากเกินไป

### 3.3.3 การปิดชัตเตอร์

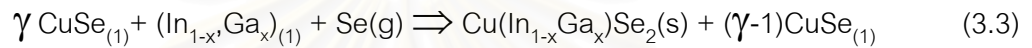
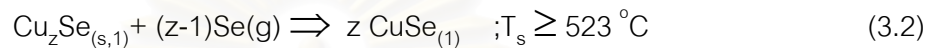
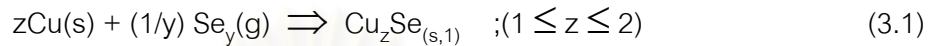
เมื่อสิ้นสุดการเคลือบฟิล์มบาง CIGS รวจนกระทั่งอุณหภูมิของอีทเตอร์เท่ากับ  $350^\circ\text{C}$  จึงปิดชัตเตอร์ เพื่อให้มีช่วงเวลาที่ไอของ Se ที่มีอยู่ในระบบ (เนื่องจาก Se เป็นธาตุที่กลายเป็นไอง่าย) ขึ้นไปปรับโครงสร้างของฟิล์มบาง CIGS เป็นอันสิ้นสุดกระบวนการเตรียมฟิล์มบาง CIGS

## 3.4 กระบวนการเกิดฟิล์มบาง $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ <sup>[17,18]</sup>

การเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  โดยใช้วิธีระเหยร่วมแบบ Bi-layer process ประกอบด้วยขั้นตอน Cu-rich stage และ In,Ga-rich stage ทั้ง 2 ขั้นตอนต้องอยู่ภายใต้บรรยากาศของ Se ที่มากเกินไป คือ  $\frac{Se}{Metal} > 3$  เพื่อเป็นการกระตุ้นให้ไอของ Cu, In และ Ga ที่เคลือบติดบนแผ่นวัสดุรองรับทำปฏิกิริยากันโดยมี Se เป็นตัวกระตุ้น จนเกิดเป็น  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  โดยในขั้นตอน Cu-rich stage ต้องเตรียมที่อัตราส่วน  $\frac{Cu}{In+Ga} > 1$  และในขั้นตอน In,Ga-rich stage ต้องเตรียมที่อัตราส่วน  $\frac{Cu}{In+Ga} < 1$  สำหรับการเตรียมฟิล์มบาง CIGS นั้นจะเตรียมลงบนกระจก โซดาไลม์ ขนาด  $4.8 \times 5.8 \text{ cm}^2$  ที่เคลือบด้วยโมลิบดีนัมหนา  $0.5-1 \mu\text{m}$  การเตรียมฟิล์มบาง CIGS นี้สามารถควบคุมสัดส่วนอะตอมของธาตุองค์ประกอบได้ด้วยอุณหภูมิของแหล่งระเหยธาตุ Cu, In, Ga และ Se และระยะเวลาของการระเหย

กระบวนการเกิดฟิล์มเกิดขึ้นตามขั้นตอนดังนี้

Cu-rich stage เมื่ออุณหภูมิของแผ่นรองรับวัสดุซึ่งได้รับความร้อนจากฮีทเตอร์มีค่าได้ประมาณ 550 °C ไอของ Cu, In, Ga และ Se ที่มากเกินพอ ที่ออกมาจากแหล่งระเหย จะทำปฏิกิริยากันบนแผ่นวัสดุรองรับ เกิดเป็นสารประกอบเชิงคู่ (Binary compound)  $\text{Cu}_z\text{Se}$  และ  $(\text{In,Ga})_y\text{Se}$  ดังรูปที่ 3.7 (a) เกิดเป็นส่วนผสมระหว่าง  $\text{Cu}_z\text{Se} : \text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  ตามสมการเคมี

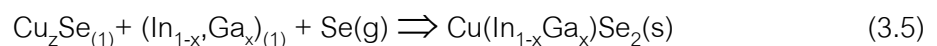
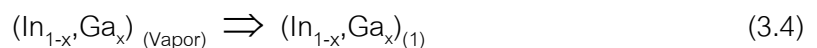


โดยที่  $\gamma =$  อัตราส่วนฟลักซ์  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$

$z$  คือ ตัวแปรค่าสัดส่วนของ Cu-Se binary ในขณะที่กำลังเกิดปฏิกิริยา

เนื่องจากอุณหภูมิของแผ่นวัสดุรองรับ มีค่าประมาณ 550 °C กระบวนการเกิดปฏิกิริยาจะได้รับอิทธิพลจากเฟสของแข็งและเฟสของเหลวดังรูปที่ 3.7(b) การจัดตัวของ  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  จะมีทิศทางขนานไปในแนวระนาบ (112) ในขณะที่มีการเกิด  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  ในสถานะที่เป็นของแข็งพลังงานที่ผิวหน้าระหว่างเฟสของเหลวและเฟสของแข็งจะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดหนึ่งที่ทำให้เกิดการแยกเฟสซึ่งจะเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางที่ตั้งฉากกับระนาบของแผ่นวัสดุรองรับ ดังรูปที่ 3.7 (c)

In,Ga-rich stage เมื่อสิ้นสุดขั้นตอนของ Cu-rich stage แล้ว จะหยุดระเหย Cu แต่ยังคงระเหย In, Ga และ Se ต่อ เพื่อให้อัตราส่วนธาตุองค์ประกอบของฟิล์มบาง  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} < 1$  ซึ่งต่อมา  $\text{Cu}_z\text{Se}$  จะเปลี่ยนสภาพโดยกระบวนการทางเคมีและฟิสิกส์เปลี่ยนไปเป็น  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  ดังรูปที่ 3.7 (d) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเขียนได้ดังสมการต่อไปนี้

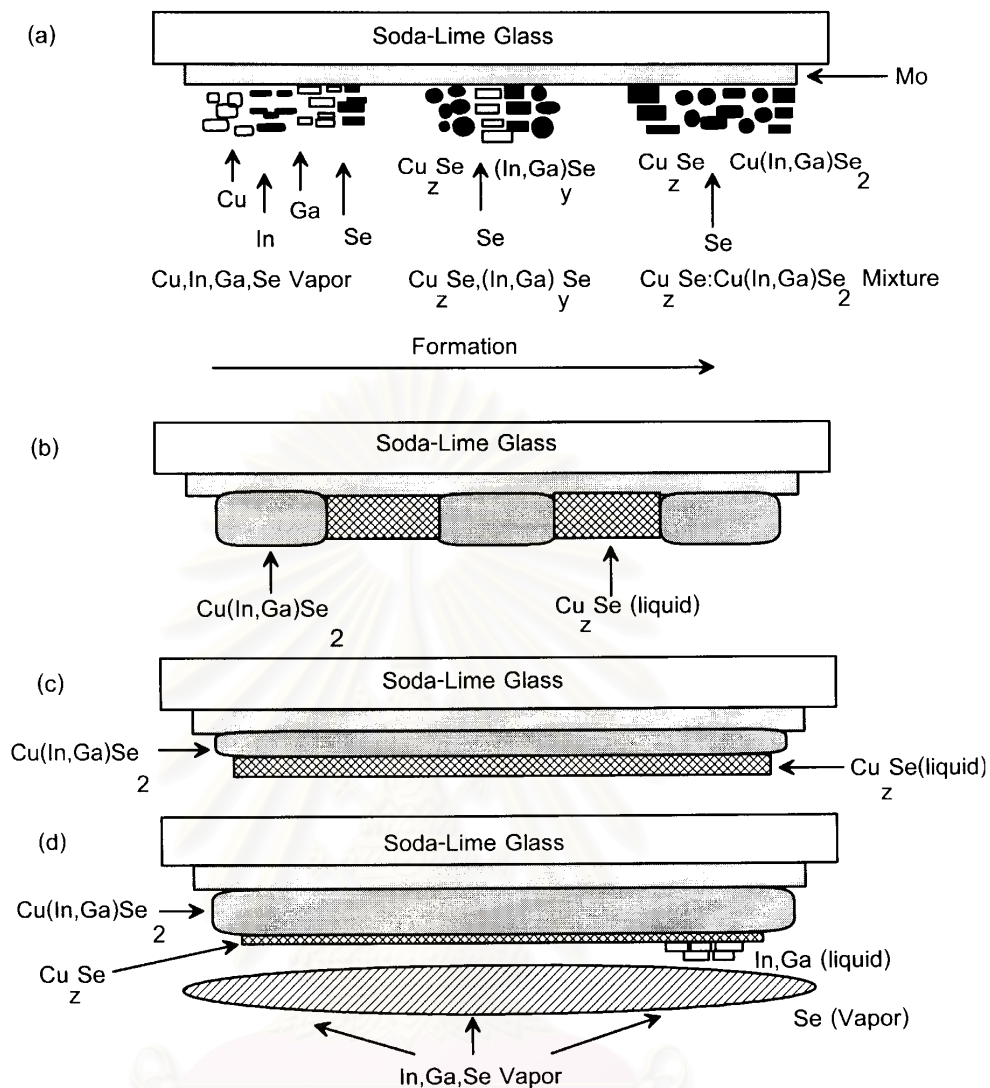


จากขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ที่ได้กล่าวมาทั้งหมด สามารถสรุปกระบวนการเกิดฟิล์มบางได้ 3 กระบวนการ ดังนี้<sup>[18]</sup>

กระบวนการแรก เป็นขั้นตอนที่สารแต่ละสารได้รับความร้อนจากแหล่งระเหยแล้วเปลี่ยนสถานะจากของแข็งมาเป็นของเหลวและเริ่มกลายเป็นไอ ซึ่งสามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นด้วยทฤษฎีทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการแปลงเฟส

กระบวนการที่สอง เป็นขั้นตอนที่ไอของสารที่อยู่ในแหล่งระเหยเคลื่อนที่ (transport) จากแหล่งระเหยขึ้นไปเคลือบบนแผ่นวัสดุรองรับ และทำปฏิกิริยากันจนเกิดเป็น  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่อยู่ในสถานะของของเหลวโดยแผ่นวัสดุรองรับมีอุณหภูมิประมาณ  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  กระบวนการนี้สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีจลน์ของแก๊ส

กระบวนการที่สาม เมื่อหยุดการระเหยสาร และหยุดให้ความร้อนแก่แผ่นวัสดุรองรับแล้วอุณหภูมิของแผ่นรองรับจะลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ทำให้  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่อยู่ในสถานะของของเหลวกลายสภาพเป็น  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่อยู่ในสถานะของของแข็ง คือ ฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$



รูปที่ 3.7 แบบจำลองกระบวนการเกิดฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  <sup>[18]</sup>

(a) การเกิดปฏิกิริยาขั้นเริ่มต้น

(b) เกิด  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  และ  $\text{Cu}_z\text{Se}_z$

(c) เกิดชั้นของ  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ในทิศทางตั้งฉากกับระนาบของแผ่นวัสดุรองรับ

(d) การเปลี่ยนรูปของ  $\text{Cu}_z\text{Se}_z$  และเกิดเป็นฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ในแนวระนาบ

## บทที่ 4

### การวิเคราะห์ฟิล์มบาง $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

การศึกษาสมบัติต่างๆของฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ที่เตรียมขึ้นมาด้วยวิธี Bi-layer process โดยการวิจัยนี้จะศึกษาสมบัติต่างๆของฟิล์ม CIGS ด้วยวิธีต่างๆ ได้แก่ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก การใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนเพื่อศึกษาลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบางและใช้หาสัดส่วนอะตอมของธาตุองค์ประกอบ Cu, In, Ga และ Se ด้วยวิธี Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS)

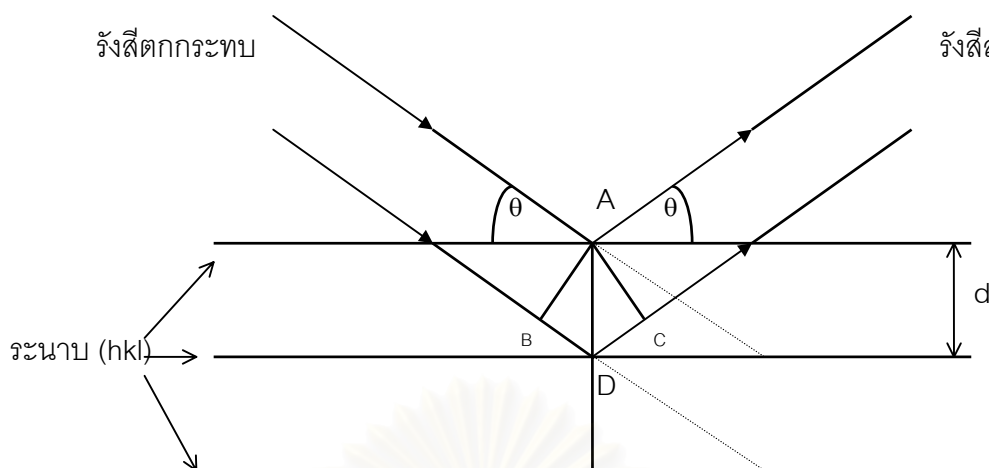
#### 4.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction) <sup>[19,20]</sup>

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นวิธีที่ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์ม ทำให้เราทราบว่าฟิล์มนั้นมีค่าคงที่แลตติซ (Lattice constant) เท่าไร และมีระนาบอะไรบ้างในฟิล์ม

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานสูงและมีความยาวคลื่นระหว่าง 0.5-2.5 Å รังสีเอกซ์เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งในสนามไฟฟ้าให้มีพลังงานสูงมากวิ่งชนเป้าซึ่งทำด้วยโลหะหนัก เช่น ทองแดง ผลของการชนก่อให้เกิดรังสีเอกซ์ 2 ชนิด คือ รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (Continuous X-Ray) กับรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (Characteristic X-Ray) รังสีเอกซ์จะแสดงสมบัติเชิงคลื่น คือ เกิดการเลี้ยวเบน (Diffraction) เมื่อผ่านช่องว่างระหว่างอะตอมในผลึก และหลังจากคลื่นผ่านโครงสร้างผลึกออกมาจะเกิดการแทรกสอด (Interference) ทั้งแบบเสริมและแบบหักล้างกัน ถ้าหากพิจารณาเฉพาะบริเวณที่รังสีเอกซ์ตกกระทบอะตอม รังสีเอกซ์จะแสดงสมบัติเชิงอนุภาค คือ กระเจิงออกทุกทิศทาง

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบกับอะตอมซึ่งเรียงตัวอยู่บนระนาบของโครงสร้างผลึก อะตอมนี้จะทำหน้าที่กระเจิงรังสีเอกซ์ ทำให้มีสภาพเหมือนกับว่ารังสีเอกซ์ที่ตกกระทบลงมามีการสะท้อน





รูปที่ 4.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบในผลึกตามกฎของแบรกก์<sup>[19]</sup>

พิจารณารูปที่ 4.1 เมื่อมีรังสีเอกซ์ตกกระทบกับระนาบของผลึก โดยระยะห่างระหว่างระนาบเป็น  $d$  จากรูป รังสีเอกซ์ตกกระทบที่จุด A และ D ทำมุม  $\theta$  กับระนาบ แล้วสะท้อนออกมาจากระนาบเป็นมุม  $\theta$  ผลต่างทางเดินของรังสีเอกซ์ทั้งสองมีค่าเท่ากับ  $BD + DC$  ซึ่งเท่ากับ  $2d \sin \theta$  โดยการแทรกสอดแบบเสริมของรังสีจะเกิดขึ้นได้เมื่อผลต่างทางเดินรังสีจะต้องมีค่าเท่ากับ  $n\lambda$  โดย  $n$  เป็นจำนวนเต็ม และ  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ แสดงได้ดังสมการ (4.1)

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

เมื่อ  $n =$  ลำดับการเลี้ยวเบน มีค่าตั้งแต่ 1,2,3,...

สมการที่ (4.1) เรียกว่า กฎของแบรกก์ (Bragg's law)

ในทางผลึกวิทยา (Crystallography) สามารถมองผลึกว่าประกอบด้วยระนาบของอะตอมต่างๆ โดยการระบุระนาบจะใช้สัญลักษณ์  $(h \ k \ l)$  ซึ่งค่า  $hkl$  เรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) เป็นเลขจำนวนเต็มตั้งแต่ 0,1,2,... ระยะห่างระหว่างระนาบในชุดเดียวกันขึ้นอยู่กับดัชนีมิลเลอร์  $(h \ k \ l)$  และค่าคงที่ของโครงผลึก  $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$  ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่ของโครงผลึกจะมีต่างกันไปตามระบบผลึกแบบต่างๆ

ในกรณีอย่างง่าย เมื่อพิจารณาผลึกที่มีโครงสร้างแบบ Cubic ซึ่งมีค่าคงที่โครงผลึกดังนี้  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.2)$$

จากสมการ (4.1) เมื่อ  $n = 1$  แทนใส่ในสมการ (4.2) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่ของโครงผลึกดังสมการ

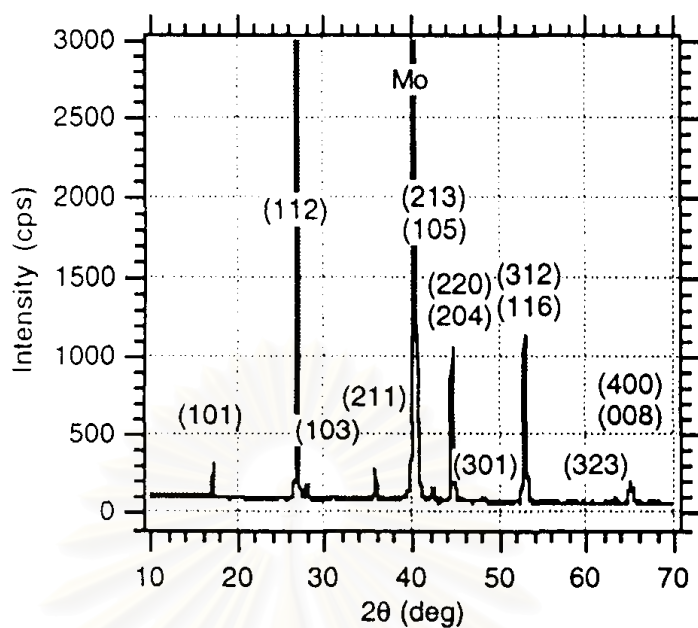
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.3)$$

สำหรับฟิล์มบาง CIGS นั้นเป็นสารประกอบเชิงสาม (Ternary compounds) ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่ม I-III-VI<sub>2</sub> มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรต์ (Chalcopyrite structure) จัดอยู่ในระบบเทตระโกนอล (Tetragonal) ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) มีความสัมพันธ์ดังสมการ

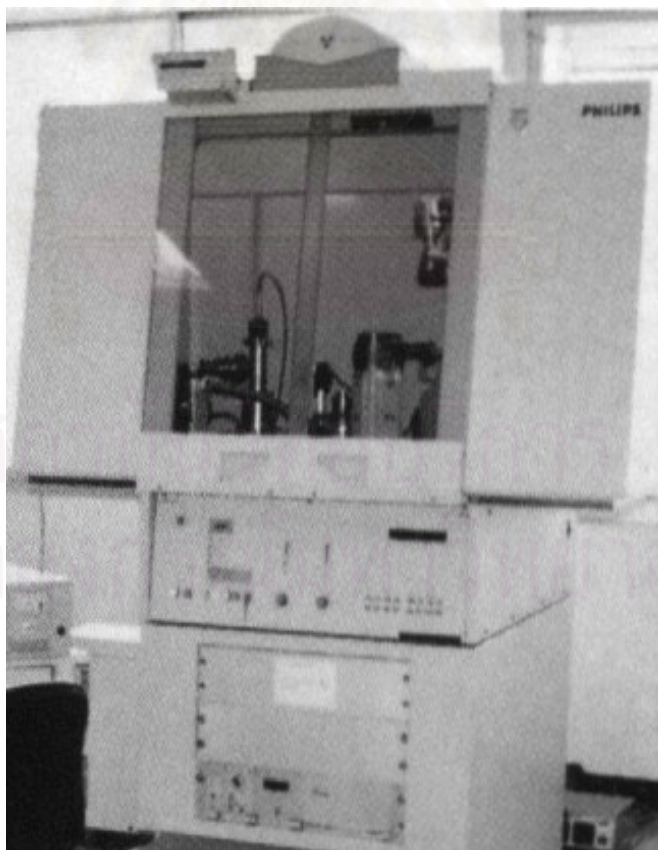
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}} \quad (4.4)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.5)$$

ระนาบต่างๆในผลึกไม่ได้ก่อให้เกิดการเลี้ยวเบนเสมอไป ระนาบใดที่รังสีเอกซ์ตกกระทบแล้วกระเจิงออกมาสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ เรียกว่า ระนาบแบรกก์ (Bragg plane) มุมที่รังสีสะท้อนทำกับระนาบที่ขนานกับรังสีตกกระทบ เรียกว่า มุมเลี้ยวเบน (Diffraction angle) ซึ่งมีค่าเป็น 2 เท่าของมุมสะท้อน เมื่อนำฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมขึ้นมาไปวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนและมุมเลี้ยวเบนต่างๆจะถูกตรวจหา ค่าทั้งสองจะนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง CIGS กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและมุมเลี้ยวเบนที่ได้ เรียกว่า แบบอย่างการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) ซึ่งจะมีลักษณะเฉพาะสำหรับธาตุหรือสารประกอบชนิดเดียวกัน เมื่อได้ข้อมูลดังกล่าวมาแล้วก็จะสามารถคำนวณหาค่าคงที่ของโครงผลึก ( $a$  และ  $c$ ) ตัวอย่างแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง CIGS แสดงดังรูปที่ 4.2 เครื่อง XRD ที่ใช้วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง CIGS ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้แสดงดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.2 ตัวอย่างแบบอย่างการเลี้ยวเบนของฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  <sup>[21]</sup>



รูปที่ 4.3 แสดงเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) ที่ใช้วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ <sup>[20]</sup>

## 4.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (Scanning Electron Microscopy, SEM)

ในการศึกษานี้จะใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนในการศึกษาลักษณะผิวหน้า (Surface morphology) ของฟิล์มบาง CIGS และวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของฟิล์มบาง CIGS ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ ด้วยวิธี Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS) ซึ่งจะช่วยให้เราทราบสัดส่วนอะตอมของ Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมขึ้นมา

### หลักการการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (SEM)<sup>[22,23]</sup>

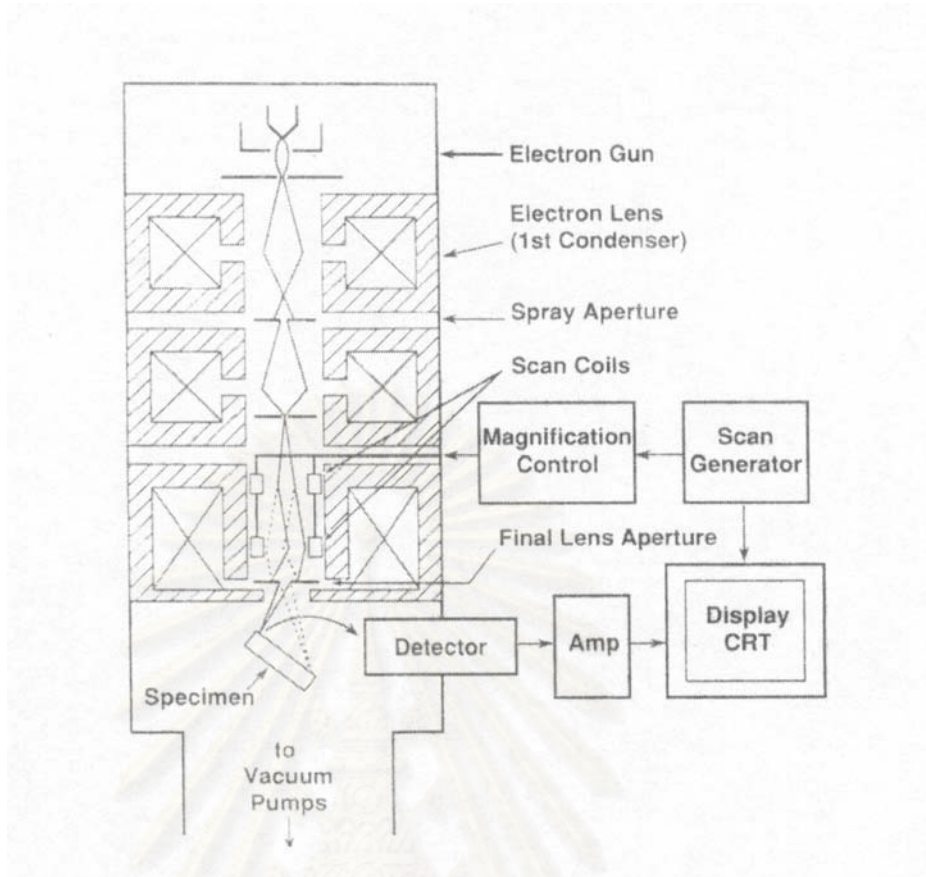
พิจารณา รูปที่ 4.4 สามารถอธิบายการทำงานของกล้อง SEM ได้ดังนี้ แหล่งกำเนิดของอิเล็กตรอน (Electron gun) ซึ่งเป็นขั้วแคโทด มีอยู่ 3 ชนิด คือ ทังสเตน, Lanthanum Hexaboride ( $\text{LaB}_6$ ), และ Field emission ทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนจาก Filament และเร่งกลุ่มอิเล็กตรอนด้วยสนามไฟฟ้าในช่วง 1 - 40 kV และกลุ่มอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกบีบให้เป็นลำอิเล็กตรอนโดย Condenser lens และปรับโฟกัสโดย Objective lens และถ้าต้องการให้ลำอิเล็กตรอนกวาดไปทั่วผิวของตัวอย่างก็สามารถควบคุมได้โดยใช้ Scanning coils ซึ่งจะกวาดบนระนาบ x-y ทำให้เกิดสัญญาณ (Signal) ขึ้นมา แล้วหัววัด (Detector) จะวัดสัญญาณที่เกิดขึ้นและถูกแปลงเป็นข้อมูลที่ต้องการโดยชุดระบบทางอิเล็กทรอนิกส์

เมื่อลำอิเล็กตรอนที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนโฟกัสลงบนผิวของตัวอย่าง จะทำให้เกิดอันตรกิริยากันระหว่างอิเล็กตรอนที่ถูกยิงลงมาและอะตอมของตัวอย่างผลของอันตรกิริยาดังกล่าวเราสามารถนำมาใช้ศึกษา ลักษณะผิวหน้าและหาสัดส่วนอะตอมของตัวอย่างซึ่งเป็นฟิล์มบาง CIGS ได้

อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนที่ถูกยิงลงมากับอะตอมของตัวอย่าง สามารถแบ่งได้ 2 แบบ ตามลักษณะการชน คือ แบบยืดหยุ่น (Elastic) และแบบ ไม่ยืดหยุ่น (Inelastic) ซึ่งทั้งสองลักษณะจะให้สัญญาณ (Signal) ที่จะนำมาใช้งานแตกต่างกัน

#### 1. การชนแบบยืดหยุ่น (Elastic scattering)

เมื่อกลุ่มอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งเป็นอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) ตกกระทบลงบนตัวอย่างทำให้อิเล็กตรอนปฐมภูมิกระเจิงออกมา และมีการสูญเสียพลังงานบางส่วนซึ่งน้อยมากให้กับอะตอมของตัวอย่าง อิเล็กตรอนที่กระเจิงออกมาเราเรียกว่า Backscatter electron ซึ่งสามารถนำสัญญาณดังกล่าวมาสร้างเป็นสัญญาณภาพบนจอ CRT ได้

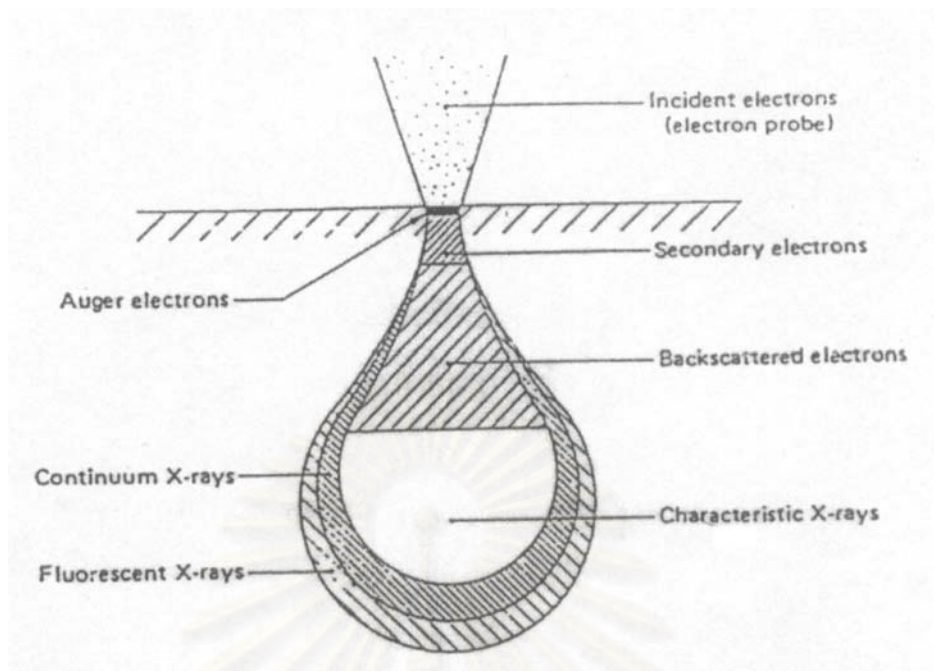


รูปที่ 4.4 โครงสร้างหลักของ SEM (Scanning Electron Microscope) <sup>[24]</sup>

## 2. การชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic scattering)

กลุ่มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิเมื่อชนกับอะตอมของตัวอย่างแล้ว จะเกิดการถ่ายเทพลังงานจลน์และเกิดอันตรกิริยากันกับอะตอมของตัวอย่างทำให้เกิดสัญญาณต่างๆซึ่งเป็นสัญญาณที่ Detector สามารถวัดได้ ได้แก่ อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons), Auger electrons, Characteristics X-ray, Continuous X-ray และ Fluorescence X-ray เป็นต้น ดังรูปที่ 4.5

อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) เกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิถ่ายเทพลังงานให้กับอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นโคจร (Shell) ต่างๆของอะตอมตัวอย่าง ถ้าพลังงานที่ให้มากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้นโคจรกับนิวเคลียสของอะตอมตัวอย่างจะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นโคจรหลุดออกมา เราเรียกอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาว่า อิเล็กตรอนทุติยภูมิ ซึ่งสามารถนำไปใช้ศึกษาคุณลักษณะผิวหน้าของตัวอย่างได้



รูปที่ 4.5 ผลจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่าง <sup>[24]</sup>

รังสีเอกซ์ (X-Ray) สามารถแบ่งตามลักษณะการเกิดได้เป็น 2 ลักษณะ คือ

- รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (Continuous X-Ray) เกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิเกิดอันตรกิริยากับอะตอมของตัวอย่างที่บริเวณสนามคูลอมโบกับนิวเคลียส ทำให้อิเล็กตรอนปฐมภูมิเปลี่ยนทิศทางและเกิดการคายพลังงานออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ดังรูปที่ 4.6 ซึ่งก็คือรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง มีความสัมพันธ์ดังสมการ

$$E_B - E_A = \Delta E = h\nu \quad (4.6)$$

โดยที่  $E_B$  คือ พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิก่อนเกิดอันตรกิริยา (eV)

$E_A$  คือ พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิหลังเกิดอันตรกิริยา (eV)

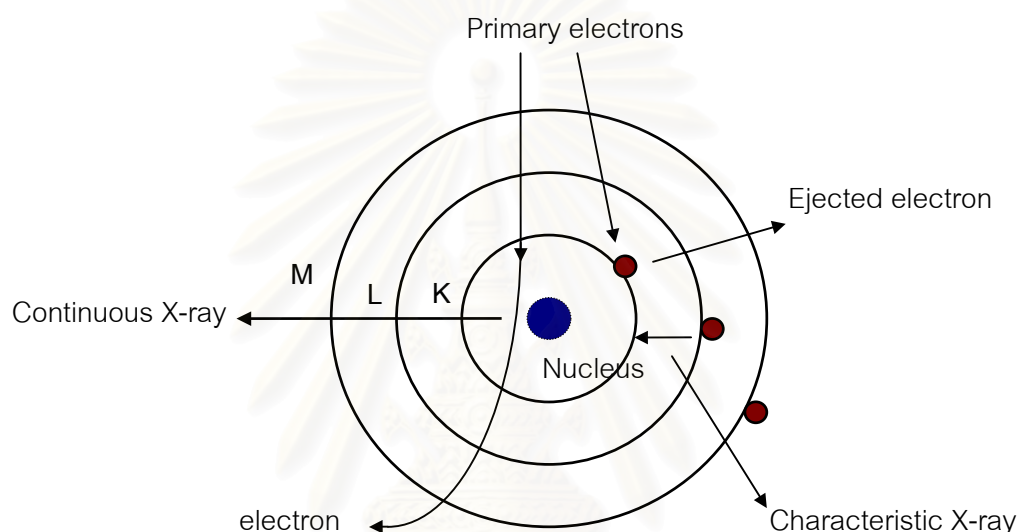
$h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ เท่ากับ  $4.14 \times 10^{-15}$  (eV·s)

$\nu$  คือ ความถี่ของรังสีเอกซ์ (Hz)

- รังสีเอกซ์เฉพาะธาตุ (Characteristic X-ray) อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นโคจรใดๆ ถ้าอิเล็กตรอนในชั้นโคจรใดๆ ได้รับพลังงานซึ่งมากกว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสจะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นโคจรนั้นหลุดออกไปและเกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นถัดไปซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเกิดการคายพลังงาน และเข้า

มาแทนที่ในตำแหน่งที่ว่างนั้น พลังงานที่คายออกมานั้น ก็คือรังสีเอกซ์นั่นเอง เรียกว่า รังสีเอกซ์เฉพาะธาตุ ดังรูปที่ 4.6

เนื่องจากระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นโคจรของแต่ละธาตุมีค่าไม่เท่ากัน ทำให้สามารถนำความแตกต่างของระดับพลังงานเป็นตัวจำแนกชนิดของธาตุที่มีอยู่ในอะตอมของตัวอย่างได้ เรียกว่า การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative analysis) ส่วนความเข้มของรังสีเอกซ์สามารถนำมาใช้วิเคราะห์หาปริมาณของธาตุที่อยู่ในตัวอย่างได้ เรียกว่า การวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative analysis)



รูปที่ 4.6 การเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องและรังสีเอกซ์เฉพาะธาตุ

#### Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS)

EDS เป็นวิธีการที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณของธาตุที่อยู่ในตัวอย่าง โดยนำข้อมูลโฟตอนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่ถูกวัดจากหัววัด ในหน่วยของจำนวนนับต่อวินาที (Count per second) ที่ระดับพลังงานต่างๆ มาทำการคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของยอดที่สนใจ โดยที่แต่ละยอดที่ทำการคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟนั้น คือปริมาณของธาตุที่อยู่ในตัวอย่างนั่นเอง ด้วยวิธีการนี้ทำให้สามารถหาปริมาณ Cu, In, Ga และ Se จากตัวอย่างฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ได้ โดยเริ่มจาก ทำการปลูกผลึก  $\text{Cu}(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})\text{Se}_2$  (CIGS) ที่มีสัดส่วนสม่ำเสมอเพื่อใช้เป็นสารมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์เปรียบเทียบหาสัดส่วนของฟิล์มบาง CIGS ผลึกที่เตรียมได้จะมีสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ดังนี้  $\text{Cu} : \text{In} : \text{Ga} : \text{Se}$  เป็น  $25 : 20 : 5 : 50$  ได้อัตราส่วน 
$$\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 1.0 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.2$$
 [5] จากนั้นนำผลึกที่ทราบสัดส่วนนี้ไปวัดโฟตอนรังสีเอกซ์ และทำการคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของยอดต่างๆที่สนใจ คือ Cu-K line, In-L line, Ga-K line

และ Se-K line ซึ่งเป็นแบบมาตรฐานสากล นำพื้นที่ได้กราฟของยอดที่คำนวณได้เทียบกับสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบที่คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ เพื่อคำนวณหาปริมาณของ Cu, In, Ga และ Se ในฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมขึ้น วิธีการทดลอง การคำนวณหาพื้นที่ได้กราฟของยอดจากการวัดโฟตอนรังสีเอกซ์ และการคำนวณหาสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบในฟิล์มบาง CIGS จะกล่าวถึงในบทที่ 5



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



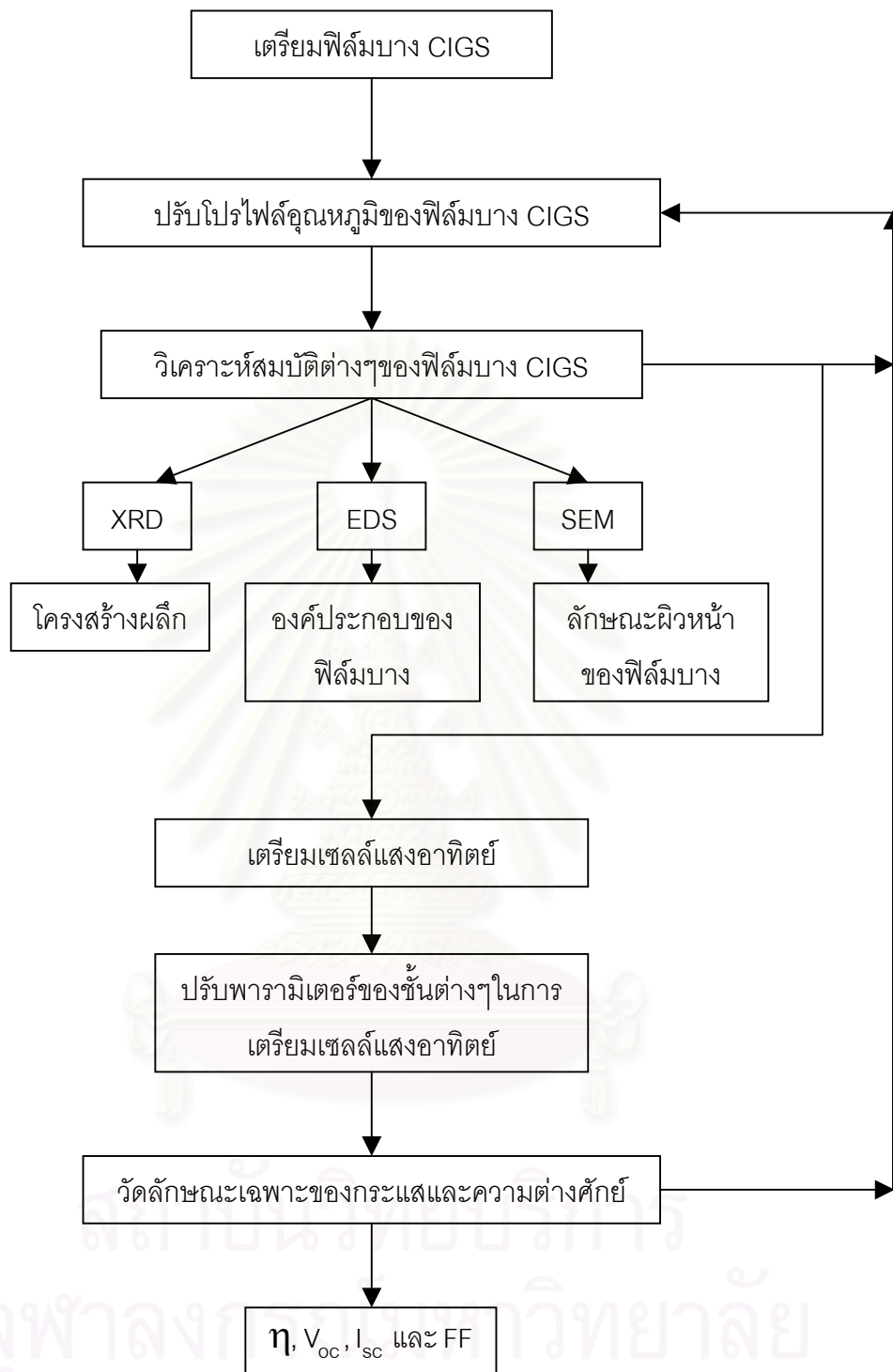
## บทที่ 5

### การทดลองและผลการทดลอง

บทนี้จะกล่าวถึงการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไดซีลีไนด์ (Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> : CIGS) การปรับโปรไฟล์อุณหภูมิของฟิล์มบาง CIGS และศึกษาผลของโปรไฟล์อุณหภูมิที่มีต่อสมบัติต่างๆของฟิล์มบาง CIGS ซึ่งได้แก่ โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง ลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง และสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบของฟิล์มบาง CIGS นำฟิล์มบาง CIGS ที่เหมาะสมไปเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของกระแสและความต่างศักย์ และปรับพารามิเตอร์ต่างๆในระบบการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ ขั้นตอนการดำเนินงานเป็นไปตามรูปที่ 5.1



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.1 ไดอะแกรมแสดงขั้นตอนการทำงาน

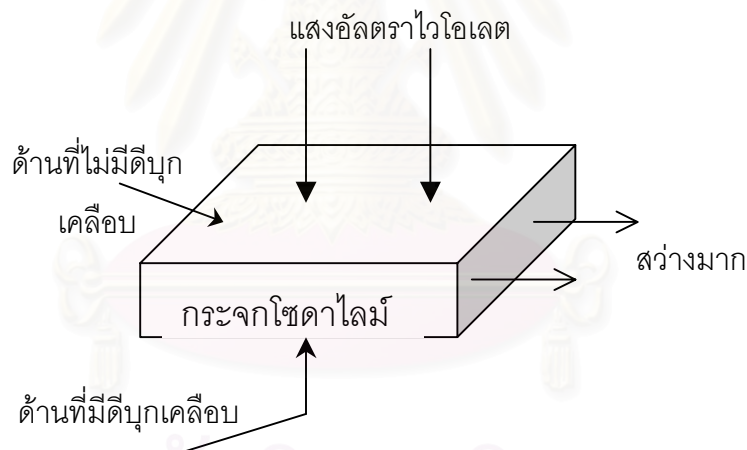
## 5.1 การเตรียมแผ่นวัสดุรองรับ

ก่อนเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) จะต้องมีการเตรียมแผ่นวัสดุรองรับที่ใช้เคลือบฟิล์มบาง CIGS ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

### 5.1.1 การเตรียมกระจกโซดาไลม์

แผ่นวัสดุรองรับที่เราใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS คือ กระจกโซดาไลม์ขนาด  $4.8 \times 5.8 \text{ cm}^2$  ที่เคลือบโมลิบดีนัมด้วยวิธีสเป็คเตอริง ก่อนอื่นเราจะต้องเตรียมกระจกโซดาไลม์ ตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. นำกระจกโซดาไลม์ หนา 2 mm ขนาด  $4.8 \times 5.8 \text{ cm}^2$  มาส่องด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet) เพื่อหาด้านที่ไม่มีดีบุกเคลือบ (Non-tin side) อยู่ ซึ่งจะใช้ด้านนี้เคลือบฟิล์มโมลิบดีนัม เนื่องจากโซเดียม (Na) ที่อยู่ในกระจกโซดาไลม์จะสามารถแพร่กระจาย (diffuse) สู่ออกซิเจนและ CIGS ได้ง่าย ทำให้ประสิทธิภาพของฟิล์มบาง CIGS ดีขึ้น วิธีตรวจสอบด้านที่ไม่มีดีบุกเคลือบแสดงดังรูปที่ 5.2



รูปที่ 5.2 วิธีตรวจสอบหาด้านที่ไม่มีดีบุกเคลือบของกระจกโซดาไลม์

2. นำกระจกจากข้อ 1 มาล้างด้วยน้ำยาล้างจานผสมน้ำดีไอออไนซ์ (De-ionized water) โดยใช้ฟองน้ำขัดจนไม่มีคราบและรอยติดอยู่บนกระจก ล้างออกด้วยน้ำดีไอออไนซ์

3. นำกระจกที่ล้างสะอาดแล้วมาแช่ในภาชนะที่ใส่น้ำยาล้างจานผสมกับน้ำดีไอออไนซ์ จากนั้นนำภาชนะดังกล่าวไปสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic) เป็นเวลาประมาณ 15 นาที แล้วล้างออกด้วยน้ำดีไอออไนซ์

4. นำกระจกที่ได้จากข้อ 3 มาแช่ในภาชนะที่มีน้ำดีไอออกไนซ์ แล้วล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลาประมาณ 10 นาที แล้วล้างออกด้วยน้ำดีไอออกไนซ์

5. ทำซ้ำข้อ 4 นำกระจกที่ได้จากการอัลตราโซนิกไปเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน (Ni) แล้วนำกระจกไปแช่ไว้ในกรดโครมิกเข้มข้น (สารละลายอิมิตัวของโพแทสเซียมไดโครเมต ( $KCr_2O_4$ ) ผสมกับกรดซัลฟูริกเข้มข้น ( $H_2SO_4$ ) ในอัตราส่วน 1:20 โดยปริมาตร) เป็นเวลา 12-24 ชั่วโมง

6. นำกระจกออกจากกรดโครมิก ล้างออกด้วยน้ำดีไอออกไนซ์ แล้วแช่กระจกในภาชนะที่มีน้ำดีไอออกไนซ์นำไปล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลาประมาณ 10 นาที แล้วเป่ากระจกด้วยก๊าซไนโตรเจนจนแห้ง นำกระจกไปอบที่อุณหภูมิประมาณ  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้นที่อยู่ในกระจกให้หมดไป จากนั้นเตรียมนำไปติดตั้งในเครื่องสเปคโตรริงเพื่อเคลือบฟิล์มบางโมลิบดีนัม

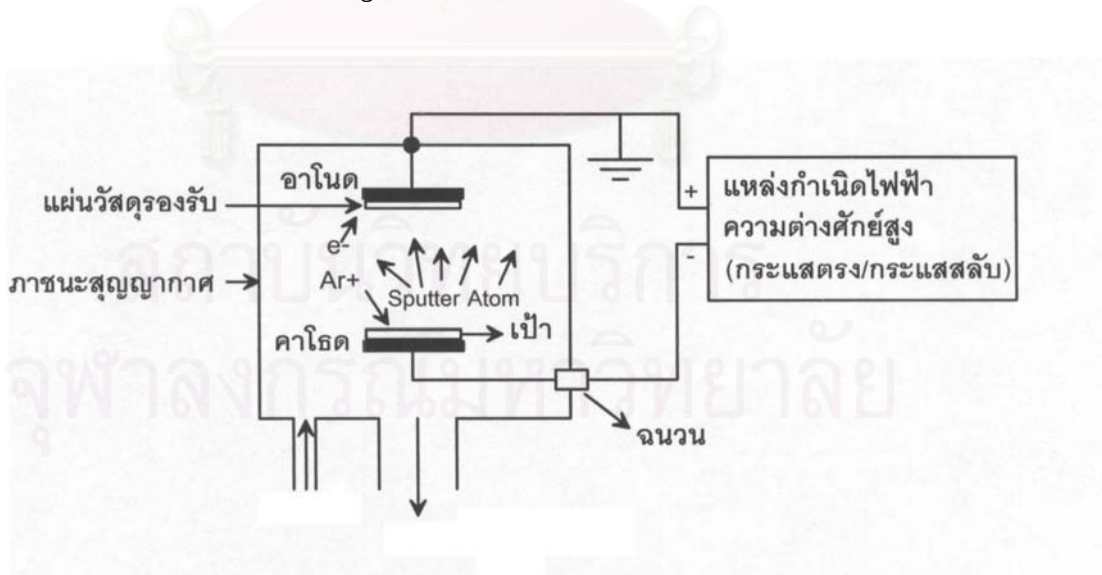
### 5.1.2 การเตรียมฟิล์มบางโมลิบดีนัม

โมลิบดีนัม (Molybdenum ; Mo) เป็นชั้นที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าด้านหลัง (Back contact) เตรียมขึ้นโดยวิธีสเปคโตรริง (sputtering) ซึ่งเป็นวิธีการเคลือบฟิล์มบางวิธีหนึ่งที่ทำให้สมบัติของฟิล์มบางมีลักษณะพิเศษ คือ มีการเกาะยึดกับวัสดุรองรับดี มีการจัดโครงสร้างผลึกเฉพาะอย่าง ฟิล์มบางที่ได้มีความสม่ำเสมอ การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีนี้มีด้วยกัน 2 วิธี แยกตามลักษณะการป้อนไฟฟ้าความต่างศักย์สูง คือ แบบดีซีสเปคโตรริง เป็นการป้อนไฟฟ้าความต่างศักย์สูงเข้าขั้วไฟฟ้าโดยใช้ไฟกระแสตรง และแบบอาร์เอฟสเปคโตรริง เป็นการป้อนไฟฟ้าความต่างศักย์สูงเข้าขั้วไฟฟ้าโดยใช้ไฟกระแสสลับ แต่ถ้ามีการใส่แม่เหล็กเข้าไปในขั้วไฟฟ้าเพื่อเพิ่มอัตราการเคลือบฟิล์มบาง เรียกวิธีการนี้ว่า แมกนีตรอนสเปคโตรริง ในที่นี้ฟิล์ม Mo เตรียมโดยใช้วิธีดีซีแมกนีตรอนสเปคโตรริง (D.C.magnetron sputtering)

#### 1. หลักการทำงานของระบบสเปคโตรริง

พิจารณารูปที่ 5.3 ขั้วแอโนดและขั้วคาโทดซึ่งต่ออยู่กับแหล่งกำเนิดไฟฟ้าความต่างศักย์สูงอยู่ในภาวะสุญญากาศที่บรรจุก๊าซความดันต่ำ เช่น อาร์กอน (Ar) ออกซิเจน ( $O_2$ ) เป็นต้น เมื่อป้อนความต่างศักย์จากแหล่งกำเนิดไฟฟ้าความต่างศักย์สูง ขณะที่ในภาวะสุญญากาศเต็มไปด้วยอะตอมของก๊าซอาร์กอนที่มีความดันคงที่ บริเวณระหว่างขั้วคาโทดและขั้วแอโนดจะมีสนามไฟฟ้าเกิดขึ้น และกระแสไฟฟ้าปริมาณเล็กน้อยในวงจรซึ่งเป็นกระแสของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) จำนวนหนึ่งหลุดออกมาจากขั้วคาโทดด้วยการกระตุ้นของรังสีที่มีอยู่ในธรรมชาติอิเล็กตรอนปฐมภูมินี้จะถูกเร่งโดยสนามไฟฟ้าให้เคลื่อนที่ไปยังขั้วแอโนด ถ้า

ขณะที่ระบบอยู่ภายใต้เงื่อนไขความต่างศักย์และความดันก๊าซที่เหมาะสมแล้วอิเล็กตรอนปฐมภูมิจะสามารถสะสมพลังงานจลน์เพียงพอที่จะไอออไนซ์อะตอมก๊าซอาร์กอนในภาชนะสุญญากาศให้แตกตัวเป็นไอออนบวกและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ได้ ทั้งอิเล็กตรอนปฐมภูมิและอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วคาโทด ส่วนไอออนบวกจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วคาโนด ระหว่างเคลื่อนที่ไปถ้าอิเล็กตรอนเหล่านี้สามารถสะสมพลังงานได้มากพอก็มีโอกาสไอออไนซ์อะตอมของก๊าซอาร์กอนเพิ่มขึ้นอีก ส่วนไอออนบวกถ้าชนกับขั้วคาโนดด้วยพลังงานจลน์ที่สูงพอก็จะเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิจากขั้วคาโนด และจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าให้เคลื่อนที่ไปยังขั้วคาโนดซึ่งจะทำให้อะตอมของก๊าซอาร์กอนถูกไอออไนซ์เพิ่มขึ้นอีก กระบวนการที่ต่อเนื่องทั้งหมดนี้ทำให้ประจุไฟฟ้าในระบบเพิ่มขึ้นเป็นทวีคูณ ทำให้กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วโดยที่ความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองยังคงที่ สถานะนี้เรียกว่า การพังทลาย (Breakdown) ของก๊าซ และความต่างศักย์ขณะก๊าซพังทลายนี้ เรียกว่า ความต่างศักย์พังทลาย (Breakdown voltage) ขณะนั้นถ้ากำลังไฟฟ้าที่ป้อนจากแหล่งกำเนิดไฟฟ้าความต่างศักย์สูงเพียงพอ กระบวนการไอออไนซ์อะตอมของก๊าซอาร์กอนจะมีต่อไปอย่างต่อเนื่อง จนถึงจุดที่ปริมาณไอออนบวกและอิเล็กตรอนทุติยภูมิสามารถควบคุมซึ่งกันและกันได้ กล่าวคือ ปริมาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่หลุดจากขั้วคาโนดสามารถเพิ่มปริมาณไอออนบวกให้มากพอสำหรับผลิตอิเล็กตรอนทุติยภูมิจำนวนเท่าเดิม ระบบจะสามารถรักษากระบวนการไอออไนซ์ได้เอง โดยไม่ต้องอาศัยอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่เกิดจากการกระตุ้นของรังสีธรรมชาติ สถานะที่อะตอมของก๊าซอาร์กอนอยู่ในสภาพถูกไอออไนซ์ตลอดเวลา นี้ เรียกว่า Glow discharge



รูปที่ 5.3 ระบบสปัตเตอริง [25]

ในขณะที่ระบบอยู่ในสภาพ Glow discharge นี้ ถ้าไอออนบวกวิ่งไปชนเป้าจะเกิดการส่งผ่านโมเมนตัมให้กับอะตอมของผิวเป้า ไอออนบวกจะกระทบกับอะตอมของผิวเป้าสองหรือสามอะตอมเกือบพร้อมๆกัน อะตอมซึ่งถูกชนในครั้งแรกนี้ไม่ใช่อะตอมที่จะเคลื่อนที่ไปเคลือบติดบนแผ่นวัสดุรองรับ แต่เป็นตัวการที่ทำให้อะตอมที่อยู่ใกล้เคียงหลุดจากผิวเป้าขึ้นไปเคลือบติดบนแผ่นวัสดุรองรับ โดยการชนต่อเนื่องที่ตามมา ได้แก่ อะตอมข้างเคียงที่ติดอยู่กับอะตอมของเป้าที่ถูกไอออนบวกชนจะหลุดออกมาในแนวเฉียงด้านข้าง และสามารถกระแทกอะตอมที่ผิวเป้าซึ่งอยู่รอบๆ ให้หลุดออกจากผิวเป้า อะตอมของเป้าที่ถูกไอออนบวกชนและถูกถ่ายทอดโมเมนตัมในทิศพุ่งเข้าสู่เป้าเป็นส่วนใหญ่ จะเคลื่อนตัวลึกลงไปชนกับอะตอมในชั้นถัดไป ซึ่งตัวมันเองอาจจะสะท้อนกลับไปกระแทกอะตอมที่ผิวเป้าให้หลุดออกมา หรือทำให้เกิดการชนต่อเนื่องไปอีกหลายชั้น จนกระทั่งทำให้มีอะตอมอื่นได้รับโมเมนตัมในทิศที่เปลี่ยนไปมากกว่า  $90^\circ$  เมื่อเทียบกับโมเมนตัมของไอออนบวกตกกระทบ อะตอมเหล่านี้สามารถเคลื่อนที่ย้อนกลับไปกระแทกอะตอมที่ผิวให้หลุดออกในที่สุด อะตอมที่ผิวของเป่าก็จะหลุดออกขึ้นไปเคลือบติดบน Substrate ด้วยกระบวนการที่ได้กล่าวมาทั้งหมดนี้ เรียกว่า สเปคเตอริง

## II. ขั้นตอนการเตรียมฟิล์ม Mo

1. นำกระจกโซดาไลม์ขนาด  $4.8 \times 5.8 \text{ cm}^2$  ที่ล้างแล้วมาติดที่แท่นวางแผ่นวัสดุรองรับ (Substrate holder) โดยนำด้านที่ไม่มีดีบุกเคลือบเข้าหาเป้าโมลิบดีนัม (Molybdenum target)
2. ติดตั้งแท่นวัสดุรองรับเข้าในภาชนะสุญญากาศในเครื่อง BALZER BAE 250 โดยแท่นวัสดุรองรับสามารถหมุนได้ เพื่อให้ฟิล์มโมลิบดีนัมที่ได้มีความสม่ำเสมอ เมื่อเสร็จจึงทำการเปิดระบบปั๊ม
3. รอจนความดันในภาชนะสุญญากาศอยู่ที่  $5.0 \times 10^{-6}$  มิลลิบาร์ จึงเริ่มสเปคเตอร์เงื่อนไซที่ใช้ในการสเปคเตอร์คือ ใช้ความดันของแก๊สอาร์กอนขณะสเปคเตอร์เท่ากับ  $5.0 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์ กระแสไฟฟ้าที่จ่ายเข้ายังเป้าโมลิบดีนัมเท่ากับ 1.0 แอมแปร์ โดยความต่างศักย์ที่วัดได้อยู่ระหว่าง 300-550 โวลต์ ซึ่งความต่างศักย์นี้จะขึ้นกับความหนาของเป้าโมลิบดีนัม ใช้เวลาในการสเปคเตอร์ 10 นาที จะได้ความหนาของฟิล์มบางโมลิบดีนัมประมาณ 5,000 อังสตรอม (ในกรณีที่ต้องการความหนาฟิล์มบางโมลิบดีนัมต่างจากนี้จะอาศัยคำนวณจากอัตราการเคลือบฟิล์มบางโมลิบดีนัม)

ฟิล์มบางโมลิบดีนัมที่ได้จะมีการยึดเกาะบนกระจกแน่น และมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าประมาณ  $2.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  จากการวัดด้วยวิธีแวนเดอเพาว (Van De Pauw)

## 5.2 การเตรียมฟิล์มบาง CIGS ที่อุณหภูมิฮีตเตอร์ 640 °C

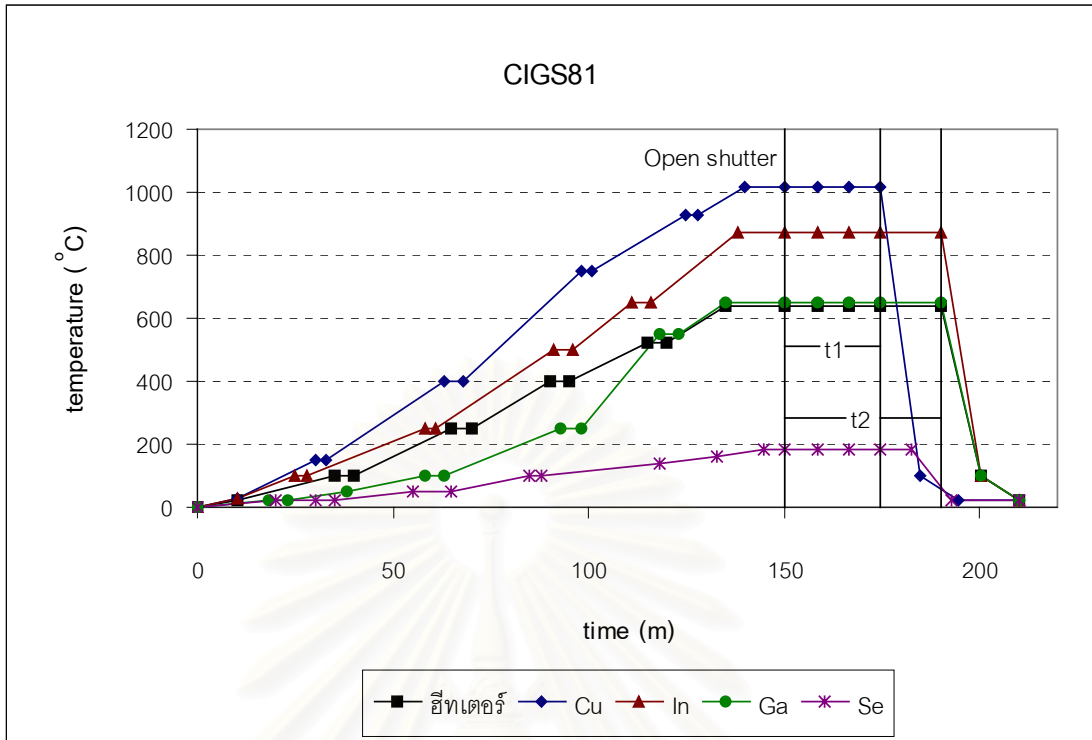
ฟิล์มบาง CIGS จะถูกเคลือบลงบนแผ่นวัสดุรองรับ (SLG/Mo) โดยวิธีการระเหยร่วมแบบ Bi-layer process จากแหล่งระเหยของธาตุต่างๆ ดังกล่าวไปแล้วในบทที่ 3 ดังนั้นอุณหภูมิของแต่ละแหล่งระเหยจึงมีบทบาทต่อฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมได้ ไม่ว่าจะกำหนดสมบัติต่างๆของฟิล์มบาง อันได้แก่ สัดส่วนของธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างผลึก ลักษณะฟิล์มบางที่ได้ ซึ่งส่งผลต่อการนำฟิล์มบาง CIGS ไปเป็นชั้นดูดกลืนแสง (Absorber) ของเซลล์แสงอาทิตย์ ต่อไปนี้จะกล่าวถึง การปรับโปรไฟล์อุณหภูมิ อันได้แก่ อุณหภูมิของแหล่งระเหย Cu, In, Ga, Se และเวลาที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง CIGS ( $t_2$ ) ทั้งในขั้นตอน Cu-rich stage (ให้เวลาในขั้นนี้เท่ากับ  $t_1$ ) ขั้น In, Ga rich stage (ให้เวลาในขั้นตอนนี้เท่ากับ  $t_2-t_1$ )

ฟิล์มบาง CIGS ชุดนี้จะมีค่าอุณหภูมิของแหล่งระเหย และเวลาที่ใช้เคลือบฟิล์มต่างๆกันไป แต่จะใช้อุณหภูมิของฮีตเตอร์เท่ากัน คือ 640 °C ตามตารางที่ 5.1

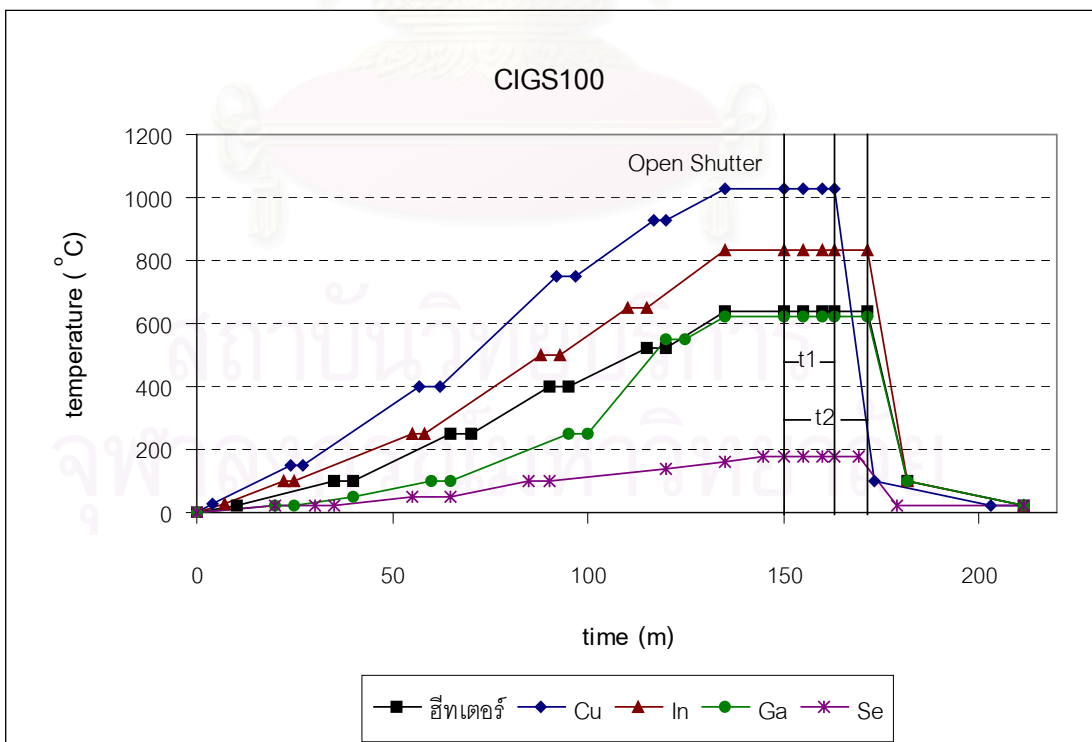
ตารางที่ 5.1 อุณหภูมิของแหล่งระเหย และเวลาที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ที่อุณหภูมิของฮีตเตอร์เท่ากับ 640 °C

ตัวอย่าง CIGS	อุณหภูมิของแหล่งระเหย Cu (°C)	อุณหภูมิของแหล่งระเหย In (°C)	อุณหภูมิของแหล่งระเหย Ga (°C)	อุณหภูมิของแหล่งระเหย Se (°C)	$t_1$ (m/s)	$t_2$ (m/s)
81	1015	875	650	183	24/53	40/21
82	1025	875	630	183	24/53	40/21
100	1030	835	625	180	13/16	21/36
108	1030	835	625	180	8/51	14/24

CIGS81 และ CIGS82 ใช้เวลาในการเตรียมฟิล์ม ( $t_1$  และ  $t_2$ ) เท่ากัน CIGS100 และ CIGS108 ใช้อุณหภูมิของแหล่งระเหยธาตุต่างๆเท่ากัน แสดงกราฟโปรไฟล์อุณหภูมิของฟิล์มบาง CIGS81 และ CIGS100 ดังรูป 5.4-5.5



รูปที่ 5.4 กราฟโปรไฟล์อุณหภูมิของฟิล์มบาง CIGS81



รูปที่ 5.5 กราฟโปรไฟล์อุณหภูมิของฟิล์มบาง CIGS100



## 5.2.1 ผลการทดลองจากการตรวจสอบฟิล์มบาง CIGS ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน

ฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นตามตารางที่ 5.1 นำมาตรวจสอบลักษณะผิวหน้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (Scanning Electron Microscope ; SEM) โดยใช้ความต่างศักย์ของแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่ 20 kV ในการทำงาน และนอกจากนี้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนยังมีหัววัด (Detector) สำหรับวัดโฟตอนรังสีเอกซ์ของชิ้นสารตัวอย่าง ทำให้สามารถนำข้อมูลมาใช้คำนวณหาเปอร์เซ็นต์อะตอมของฟิล์มบาง CIGS ทำให้ทราบองค์ประกอบของฟิล์มบาง CIGS ได้ วิธีการหาเปอร์เซ็นต์อะตอมของฟิล์มบาง CIGS นี้เรียกว่า Energy-Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS)

### I. การเตรียมชิ้นสารตัวอย่างของฟิล์มบาง CIGS

การตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน เพื่อตรวจสอบลักษณะผิวหน้าและวัดสเปกตรัมของรังสีเอกซ์เพื่อหาองค์ประกอบด้วยวิธี EDS มีขั้นตอนดังนี้

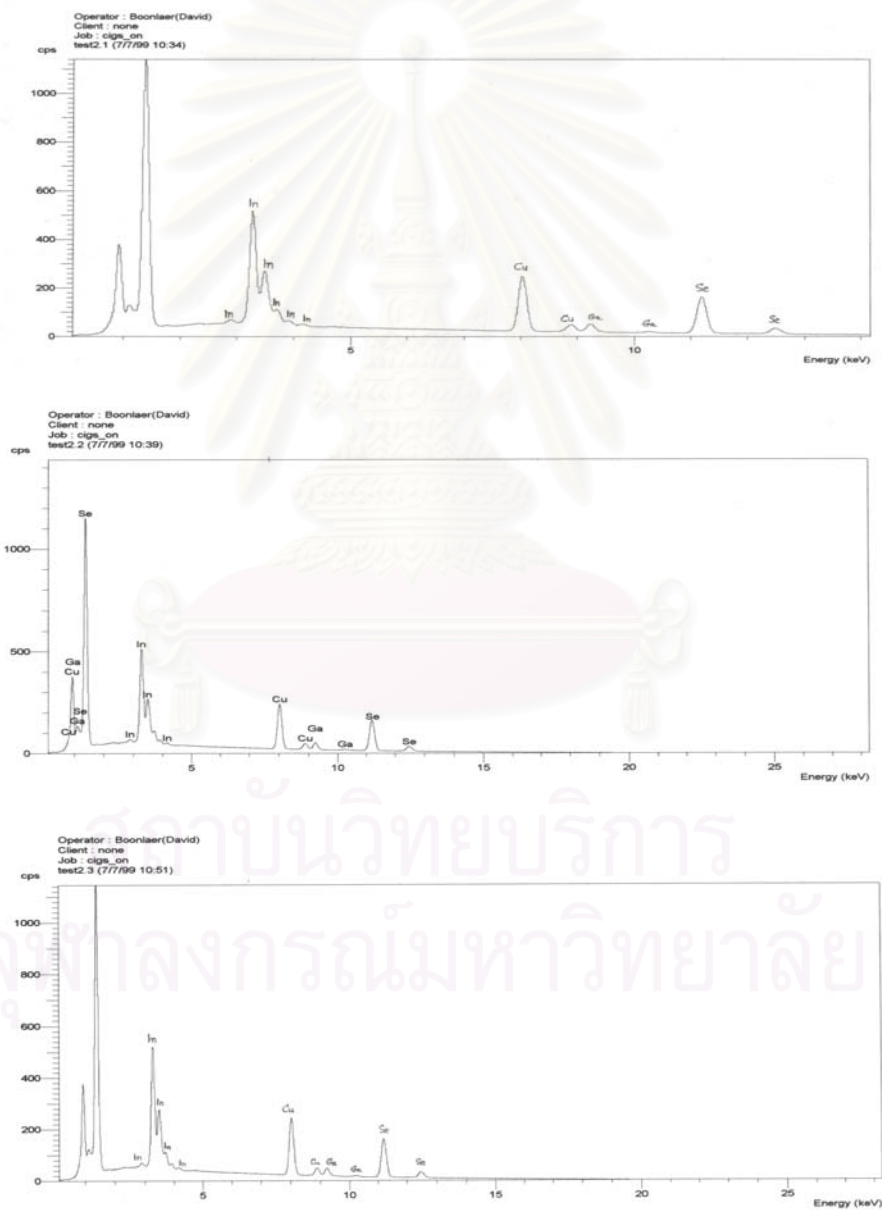
1. นำฟิล์มบาง CIGS มาตัดด้วยหัวเพชรให้ได้ขนาด ประมาณ  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$
2. หลังจากนั้นวางชิ้นสารตัวอย่างลงบนสตั๊ป (Stub) ซึ่งสตั๊ปต้องทำจากวัสดุที่นำไฟฟ้า เช่น อะลูมิเนียม ทองเหลือง
3. นำสารละลายคาร์บอน (คาร์บอนผสมเมทานอล หรือ อะซีโตน) หรือ ใช้สารละลายผสมเงิน (Silver paint) มาทาลงบนส่วนที่เป็นกระจกของชิ้นสารตัวอย่างที่ติดอยู่บนสตั๊ป เพื่อป้องกันการชาร์จในขณะวัดด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบสแกน

### II. การคำนวณหาองค์ประกอบของฟิล์มบาง CIGS ด้วยวิธี EDS

ก่อนอื่นต้องวัดโฟตอนรังสีเอกซ์ของผลึกมาตรฐาน  $\text{Cu}(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})\text{Se}_2$  ซึ่งปลูกขึ้นให้มีสัดส่วนที่สม่ำเสมอด้วยวิธีบริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์<sup>[6]</sup> ให้มีอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์อะตอมเป็น  $\text{Cu} : \text{In} : \text{Ga} : \text{Se}$  เท่ากับ 25 : 20 : 5 : 50 ฉะนั้นจะได้  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 1.0$  และ  $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.2$  ข้อมูลที่ได้มาจากการวัดจะอยู่ในรูปของพื้นที่ใต้กราฟของยอด (Peak) แต่ละยอดของ Cu-K line, In-L line, Ga-K line และ Se-K line นำพื้นที่ใต้กราฟของยอดเหล่านี้มาเทียบกับอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์อะตอมดังที่กล่าว ข้อมูลของผลึกมาตรฐานนี้จะเป็นตัวมาตรฐานในการเปรียบเทียบข้อมูลกับฟิล์มบาง CIGS ที่จะวัดต่อไป

ก่อนที่จะวัดโฟตอนรังสีเอกซ์ในแต่ละชิ้นตัวอย่างของฟิล์มบาง CIGS ต้องทำการปรับเทียบค่า Cu standard ที่ติดตั้งอยู่ในกล้อง SEM ทุกครั้ง โดยปกติแล้วโฟตอนรังสีเอกซ์ของ Cu standard จะมีค่าอยู่ระหว่าง 1,000,000 – 1,001,000 Count/Second เพราะเมื่อมีการเปิด

ระบบสุญญากาศ และเปลี่ยนชิ้นตัวอย่างใหม่นั้น ความไวของหัววัดก็จะมีเปลี่ยนแปลงด้วย อาจทำให้การวัดโฟตอนรังสีเอกซ์ของชิ้นตัวอย่าง CIGS ในแต่ละครั้งมีความผิดพลาดได้ ดังนั้น การเปรียบเทียบ Cu standard ก่อนทุกครั้งจึงเป็นสิ่งที่บ่งชี้ว่า การวัดโฟตอนรังสีเอกซ์ของชิ้นตัวอย่างฟิล์มบาง CIGS ในแต่ละครั้งหัววัดของเครื่อง SEM มีประสิทธิภาพในการวัดที่ใกล้เคียงกันซึ่งทำให้ค่าองค์ประกอบของฟิล์มบาง CIGS มีความถูกต้องมากที่สุด ผลจากการวัดโฟตอนรังสีเอกซ์ของผลึกมาตรฐาน CIGS แสดงดังรูป 5.6



รูปที่ 5.6 กราฟโฟตอนรังสีเอกซ์ของผลึกมาตรฐาน CIGS ที่วัดได้

โดยปกติสำหรับผลึกมาตรฐาน CIGS เราจะวัดทั้งหมด 3 จุด เพื่อดูความสม่ำเสมอ จากรูปที่ 5.6 ข้อมูลที่ได้อยู่ในรูปแบบของสเปกตรัม (\*.spe) ที่ได้จากซอฟต์แวร์ของเครื่อง SEM จากนั้นทำการแปลงข้อมูลให้อยู่ในรูปแบบของเท็กซ์ไฟล์ (Text file) ด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป EDX Convert นำข้อมูลที่แปลงแล้วมาสร้างกราฟสเปกตรัมใหม่ด้วย เพื่อทำการตัดพื้นที่ยอดพื้นหลัง (Background) ออก จะได้ข้อมูลเฉพาะส่วนยอดของ Cu, In, Ga และ Se ดังรูปที่ 5.7 นำเฉพาะยอดของ Cu-K line, In-L line, Ga-K line และ Se-K line มาคำนวณหาพื้นที่ใต้ยอด ใช้โปรแกรม Peakfit ในการคำนวณ โดยการคำนวณด้วยโปรแกรมนี้จะอาศัยฟังก์ชันเกาส์เซียน (Gaussian function) คำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของแต่ละยอด ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$G = A \cdot \exp \left[ -0.5 \cdot \left( \frac{E - C}{W} \right)^2 \right] \quad (5.1)$$

โดย G คือ ฟังก์ชันเกาส์เซียนของยอดที่เราสนใจ

C คือ ตำแหน่งศูนย์กลางของยอดบนแกน Energy (keV)

A คือ ความสูงของยอด (count/s)

E คือ พลังงานใดๆบนแกน Energy ของยอด

W คือ ค่าคงที่ใดๆที่สอดคล้องกับ Full Width at Half Maximum (FWHM) ของยอด คำนวณ

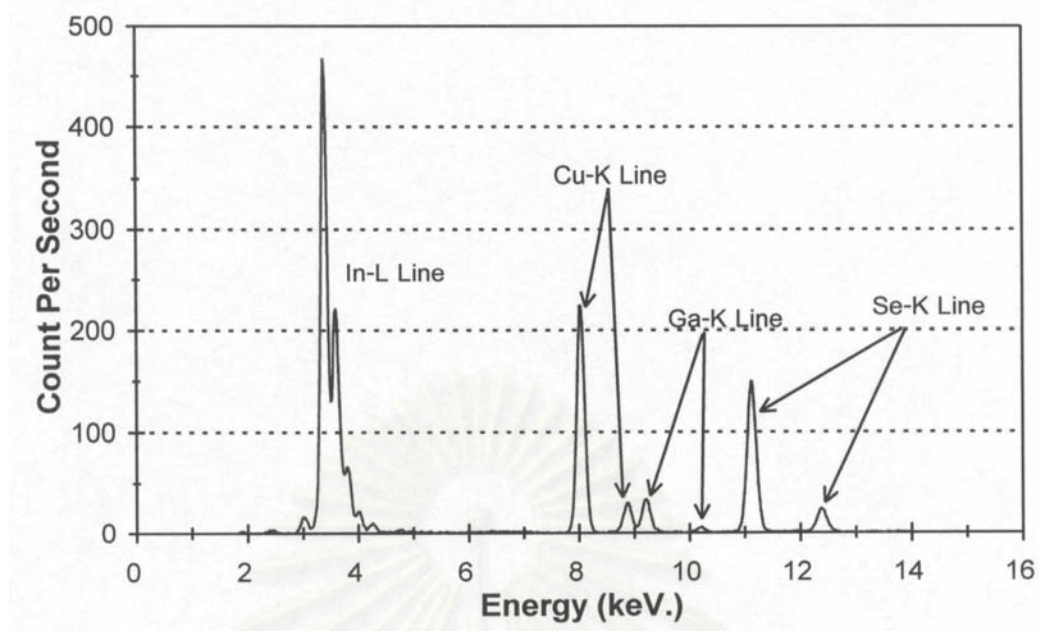
$$\text{ได้จาก } W = \frac{\text{FWHM}}{2 \cdot \sqrt{2 \ln 2}}$$

จากสมการ (5.1) หาพื้นที่ใต้กราฟของยอดใดๆ ได้โดยการอินทิเกรตฟังก์ชัน G จาก  $-\infty$  ถึง  $+\infty$  ได้ว่า

$$\text{พื้นที่ใต้กราฟของยอด} = \int_{-\infty}^{+\infty} A \cdot \exp \left[ -0.5 \cdot \frac{(E - C)^2}{W^2} \right] dE \quad (5.2)$$

$$\text{พื้นที่ใต้กราฟของยอด} = A \cdot W \cdot \sqrt{2\pi} \quad (5.3)$$

ดังนั้น สามารถคำนวณหาพื้นที่ใต้ยอด Cu-K line, In-L line, Ga-K line และ Se-K line ของผลึกมาตรฐาน 3 จุด แสดงในตารางที่ 5.2

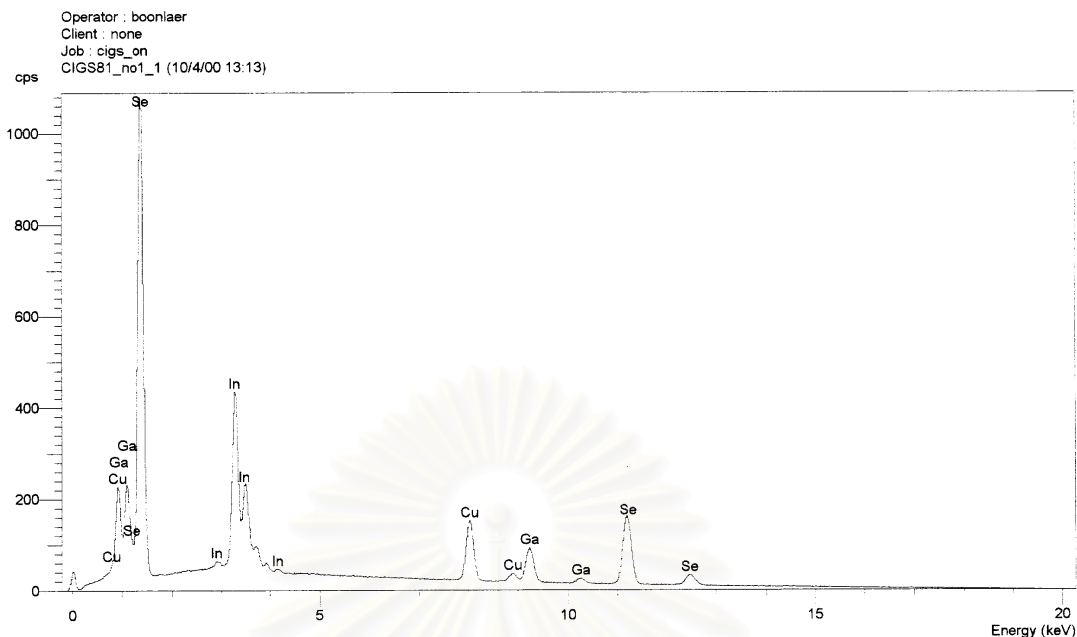


รูปที่ 5.7 ตัวอย่างกราฟโฟตอนรังสีเอกซ์ของผลึกมาตรฐาน CIGS ที่ตัดพื้นที่ของพื้นหลังออกแล้ว

ตารางที่ 5.2 พื้นที่ใต้กราฟรวมยอดของ Cu, In, Ga และ Se จากการวัดโฟตอนรังสีเอกซ์ของผลึกมาตรฐาน CIGS จุดที่ 1, 2 และ 3

ผลึกมาตรฐาน	พื้นที่ใต้กราฟรวมของยอดที่คำนวณโดย โปรแกรม Peakfit				ความคลาดเคลื่อน (%)
	Cu	In	Ga	Se	
จุดที่ 1	46.12	118.14	7.55	36.48	3.81
จุดที่ 2	45.33	118.14	7.86	36.59	3.96
จุดที่ 3	45.14	120.31	6.88	36.25	3.91
พื้นที่ใต้กราฟเฉลี่ย	45.53	118.86	7.43	36.44	3.89

เมื่อได้ข้อมูลพื้นที่ใต้กราฟของ Cu, In, Ga และ Se ของผลึกมาตรฐาน CIGS ต่อไปหาพื้นที่ใต้กราฟ Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมขึ้นแล้วนำมาคำนวณหาองค์ประกอบของฟิล์มบาง CIGS โดยจะยกตัวอย่างฟิล์มบาง CIGS81 รูปที่ 5.8 แสดงผลการวัดโฟตอนรังสีเอกซ์ที่ผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS81



รูปที่ 5.8 กราฟโฟตอนรังสีเอกซ์วัดที่ผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS81

จากกราฟรูปที่ 5.8 สามารถคำนวณพื้นที่ใต้กราฟรวมของ Cu, In, Ga และ Se ที่ผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS81 ได้ด้วยวิธีการเดียวกับการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟของผลึกมาตรฐาน CIGS ได้ผลการคำนวณตามตารางที่ 5.3 สำหรับข้อมูลของ A, C, W, FWHM และพื้นที่ใต้กราฟของแต่ละยอด แสดงดังตารางที่ ก.1 ในภาคผนวก ก

ตารางที่ 5.3 พื้นที่ใต้กราฟรวมของ Cu, In, Ga และ Se จากการวัดโฟตอนรังสีเอกซ์บนผิวหน้าฟิล์มบาง CIGS81

ตัวอย่าง	พื้นที่ใต้กราฟรวมของยอดต่างๆ				ความคลาดเคลื่อน (%)
	Cu	In	Ga	Se	
CIGS81	26.81	109.48	16.11	36.02	2.89

จากข้อมูลพื้นที่ใต้กราฟของ Cu, In, Ga และ Se ของผลึกมาตรฐาน CIGS และผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS81 ในตารางที่ 5.2 และ 5.3 ตามลำดับ สามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS81 ได้ดังนี้

### วิธีคำนวณเปอร์เซ็นต์อะตอมของฟิล์มบาง CIGS

ขั้นที่ 1 เปรียบเทียบข้อมูลพื้นที่ได้กราฟของฟิล์มบาง CIGS81 กับผลึกมาตรฐาน

ด้วยวิธีบัญญัติไตรยางค์ ตัวอย่างเช่น

พื้นที่ได้กราฟของ Cu ในผลึกมาตรฐานมีค่าเฉลี่ย 45.53 เทียบเป็นเปอร์เซ็นต์อะตอม = 25 %

พื้นที่ได้กราฟของ Cu ใน CIGS81 มีค่า 26.81 เทียบเป็นเปอร์เซ็นต์อะตอม

$$= \frac{26.81 \times 25}{45.53} = 14.72\%$$

ดังนั้นเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu ใน CIGS81 มีค่าเท่ากับ 14.72 % ผลการคำนวณแสดงดังตารางที่ 5.4

ตารางที่ 5.4 ค่าเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของ CIGS81 ที่คำนวณได้จากการเปรียบเทียบ กับผลึกมาตรฐาน

	ผลึกมาตรฐาน		CIGS81	
	พื้นที่ได้กราฟ	เปอร์เซ็นต์อะตอม (%)	พื้นที่ได้กราฟ	เปอร์เซ็นต์อะตอม (%)
Cu	45.53	25	26.81	14.72
In	118.86	20	109.48	18.42
Ga	7.43	5	16.11	10.83
Se	36.44	50	36.02	49.41
	Total	100	Total	93.39

ขั้นที่ 2 ทำการนอร์มาไลซ์ (Normalize) เปอร์เซ็นต์อะตอมของฟิล์มบาง CIGS81 ให้เป็น 100% ด้วยวิธีบัญญัติไตรยางค์เช่นเดิม ตัวอย่างเช่น

เปอร์เซ็นต์อะตอมรวมของ CIGS81 = 93.39 % มีเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu = 14.72 %

เปอร์เซ็นต์อะตอมรวมของ CIGS81 เมื่อคิด = 100 % มีเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu = 15.76 %

ผลการนอร์มาไลซ์แสดงดังตารางที่ 5.5

ตารางที่ 5.5 ค่าเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ที่ผิวหน้าฟิล์มบาง CIGS81

ผิวหน้าฟิล์มบาง CIGS81	เปอร์เซ็นต์อะตอม (%)	เปอร์เซ็นต์อะตอม (%)	ความคลาดเคลื่อน (%)
Cu	14.72	15.76	1.61
In	18.42	19.72	0.49
Ga	10.83	11.60	2.71
Se	49.41	52.91	4.11
Total	93.39	100.00	

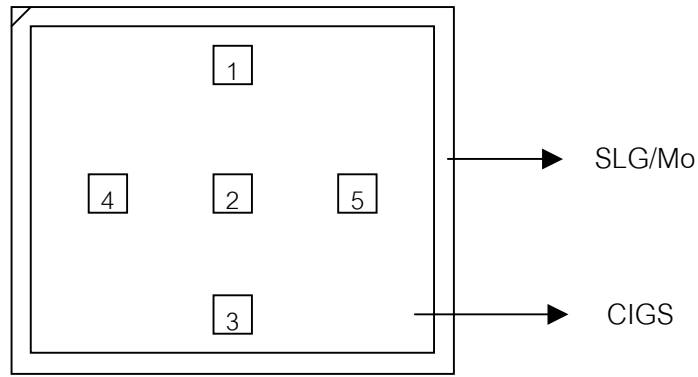
ดังนั้นจากตารางที่ 5.5 สามารถคำนวณองค์ประกอบของฟิล์มบาง CIGS81 ได้  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.50$

$$\text{และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.37$$

ด้วยวิธีที่กล่าวมาแล้วเราสามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์อะตอมของฟิล์มบาง CIGS81, CIGS82, CIGS100 และ CIGS 108 ได้

### III. ผลการคำนวณเปอร์เซ็นต์อะตอม และการตรวจสอบลักษณะของฟิล์มบาง CIGS

สำหรับการวัดโฟตอนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมขึ้นมานั้น จะตัดชิ้นสารตัวอย่างบนฟิล์มบาง CIGS ขนาดประมาณ  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  ออกมาจากตำแหน่งดังรูปที่ 5.9 แล้วจึงนำไปทำการวัดเพื่อคำนวณหาเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se สัดส่วนองค์ประกอบฟิล์ม  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  และ  $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ของแต่ละตำแหน่งบนฟิล์มบาง พร้อมทั้งถ่ายภาพผิวหน้าของชิ้นสารตัวอย่าง ภาพภาคตัดขวาง ด้วยกล้อง SEM แบบ Secondary electron image ใช้กำลังขยาย 10,000 เท่า เพื่อตรวจสอบลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS ในแง่ของขนาดเกรน (grain size) ความขรุขระของผิว (surface roughness) ความพรุน (porosity) และความเป็นเนื้อเดียวกันของฟิล์มบาง สำหรับภาพภาคตัดขวาง จะนำชิ้นสารตัวอย่างบริเวณกลางฟิล์มบาง CIGS มาถ่าย



รูปที่ 5.9 แสดงตำแหน่งชั้นสารตัวอย่างที่วัดโฟตอนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง CIGS

### - ฟิล์มบาง CIGS81

ผลเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se สัดส่วนองค์ประกอบ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  และ  $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ของฟิล์มบาง CIGS81 ที่เตรียมตามตารางที่ 5.1 แสดงตามตารางที่ 5.6

ตารางที่ 5.6 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS81 ตามตำแหน่งต่างๆ

CIGS81	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
1	15.76	19.72	11.60	52.91	0.50	0.37
2	15.73	19.73	11.51	53.04	0.50	0.37
3	15.17	18.66	12.23	53.94	0.49	0.39
4	15.77	19.25	11.17	53.81	0.52	0.37
5	15.31	16.40	13.90	54.39	0.51	0.46

จากตารางที่ 5.6 พบว่า ฟิล์มบาง CIGS81 มีเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu ประมาณ 15 % เปอร์เซ็นต์อะตอม In ประมาณ 16-19 % เปอร์เซ็นต์อะตอม Ga ประมาณ 11-14 % มีค่า  $0.49 \leq \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.52$  และ  $0.37 \leq \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.46$  จากที่กล่าวมาแล้ว ฟิล์มบาง CIGS

ที่นำไปพัฒนาเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่ดีนั้นมีสัดส่วนของ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  อยู่ระหว่าง 0.6-0.9,  $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  อยู่ระหว่าง 0.2-0.3 และมีองค์ประกอบของธาตุ Cu อยู่ระหว่าง 22-24% ของฟิล์มบาง CIGS [4]



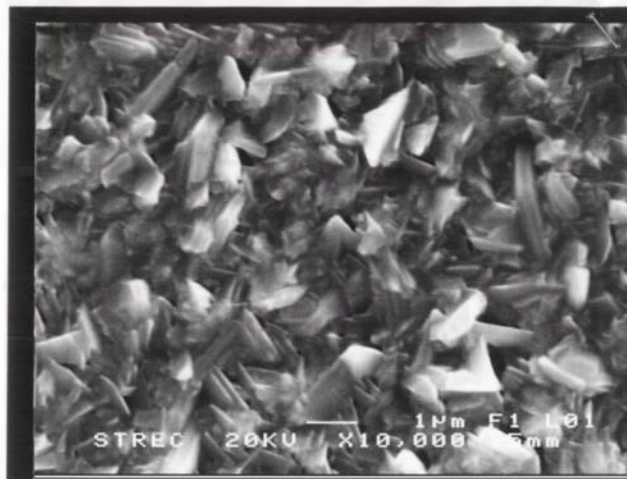
ดังนั้นในฟิล์มบาง CIGS82 จึงปรับโปรไฟล์อุณหภูมิให้อุณหภูมิของ Cu เพิ่มขึ้น ขณะเดียวกันก็ลดอุณหภูมิของ Ga ส่วนพารามิเตอร์อื่นๆคงเดิมตามตารางที่ 5.1

ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ของฟิล์มบาง CIGS81 แสดงในรูปที่ 5.10-5.12 ตำแหน่งที่ระบุสอดคล้องกับรูปที่ 5.9 ภาพถ่ายทั้งหมดของฟิล์มบาง CIGS81 แสดงดังรูปที่ ข.1 ในภาคผนวก ข



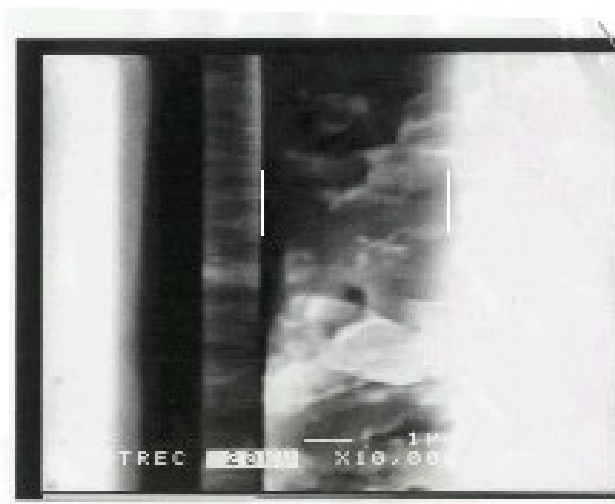
รูปที่ 5.10 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS81 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 2 มีค่า

$$\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.50 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.37$$



รูปที่ 5.11 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS81 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 5 มีค่า

$$\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.51 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.46$$



รูปที่ 5.12 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS81 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM  
ความหนา 3.5  $\mu\text{m}$

จากรูปที่ 5.10 พบว่าลักษณะผิวหน้าสอดคล้องกับค่าเปอร์เซ็นต์อะตอมตามตารางที่ 5.6 กล่าวคือ  
เปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu น้อยส่งผลให้เกรนมีขนาดเล็กต่ำกว่า 1  $\mu\text{m}$  เกรนรูปร่างไม่เด่นชัด  
ตำแหน่งที่ 5 เป็นตำแหน่งที่มีเปอร์เซ็นต์อะตอม Ga สูงสุดของฟิล์มส่งผลให้มีเกรนที่ลักษณะเป็น  
เหลี่ยม ขนาดเกรนเล็กเนื่องจาก เปอร์เซ็นต์อะตอม Cu น้อย ตามรูปที่ 5.11 จากภาพภาคตัดขวาง  
รูปที่ 5.12 ฟิล์มบาง CIGS81 ที่ได้ไม่เป็นแท่งแบบ columnar ฟิล์มมีความหนาประมาณ 3.5  $\mu\text{m}$

#### - ฟิล์มบาง CIGS82

ผลเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se สัดส่วนองค์ประกอบ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  และ

$\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ของฟิล์มบาง CIGS82 ที่เตรียมตามตารางที่ 5.1 แสดงตามตารางที่ 5.7

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 5.7 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS82 ตามตำแหน่งต่างๆ

CIGS82	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
1	20.59	18.18	9.05	52.19	0.76	0.33
2	19.54	19.82	8.47	52.17	0.69	0.30
3	15.59	22.86	8.33	53.23	0.50	0.27
4	16.49	22.86	7.31	53.35	0.55	0.24
5	17.75	22.05	8.35	51.87	0.58	0.27

จากตารางที่ 5.7 พบว่า ฟิล์มบาง CIGS82 มีเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu ประมาณ 15-20 % เปอร์เซ็นต์อะตอม In ประมาณ 18-22 % เปอร์เซ็นต์อะตอม Ga ประมาณ 7-9 % มีค่า  $0.5 \leq \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.76$  และ  $0.24 \leq \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.33$  การเพิ่มของเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu การลดของเปอร์เซ็นต์อะตอม Ga เมื่อเทียบกับตารางที่ 5.6 เป็นผลจากการปรับโปรไฟล์อุณหภูมิ และเมื่อ เปอร์เซ็นต์อะตอม Ga ลดลงก็จะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์อะตอม In เพิ่มขึ้นโดยอัตโนมัติ นอกจากนี้ พบว่า ฟิล์มที่เตรียมได้มีองค์ประกอบของธาตุต่างๆไม่สม่ำเสมอตลอดแผ่น ฟิล์ม CIGS82 นี้มีองค์ประกอบของธาตุต่างๆดีขึ้น

ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ของฟิล์มบาง CIGS82 แสดงในรูปที่ 5.13-5.15 ตำแหน่งที่ระบุสอดคล้องกับรูปที่ 5.9 ภาพถ่ายทั้งหมดของฟิล์มบาง CIGS82 แสดงดังรูปที่ ข.2 ในภาคผนวก ข

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.13 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS82 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 1 มีค่า

$$\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.76 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.33$$



รูปที่ 5.14 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS82 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 3 มีค่า

$$\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.50 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.27$$



รูปที่ 5.15 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS82 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM  
ความหนา  $3.3 \mu\text{m}$

จากรูปที่ 5.13 และ 5.14 พบว่าลักษณะผิวหน้าสอดคล้องกับค่าเปอร์เซ็นต์อะตอมตามตารางที่ 5.7 กล่าวคือ ตำแหน่งที่ 1 เป็นตำแหน่งที่มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu สูงสุด ส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ประมาณ  $1 \mu\text{m}$  เกรนรูปร่างเป็นก้อนแยกขาด บางส่วนที่มีลักษณะเกรนเหลี่ยมเป็นผลมาจากการมีเปอร์เซ็นต์อะตอม Ga สูงสุด ตำแหน่งที่ 3 เป็นตำแหน่งที่มีเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu ต่ำสุดของฟิล์มส่งผลให้มีเกรนขนาดเล็ก รูปที่ 5.13 และ 5.14 แสดงให้เห็นความแตกต่างชัดเจนระหว่างฟิล์มบาง CIGS ที่มีองค์ประกอบของธาตุ Cu สูงและต่ำตามลำดับ จากรูปที่ 5.15 จากภาพภาคตัดขวางรูปฟิล์มบาง CIGS82 ที่ได้เป็นแท่งแบบ columnar ขนาดไม่ใหญ่มาก เนื่องจากตำแหน่งที่วัดภาคตัดขวางคือ บริเวณกลางแผ่นฟิล์มซึ่งมีองค์ประกอบของธาตุ Cu สูง เมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 5.12 ภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS81 ไม่เป็นแท่งแบบ columnar สอดคล้องกับองค์ประกอบของฟิล์มที่คำนวณได้ ฟิล์ม CIGS82 มีความหนาประมาณ  $3.3 \mu\text{m}$

ดังนั้นในฟิล์มบาง CIGS100 จึงปรับโปรไฟล์อุณหภูมิให้อุณหภูมิของ Cu เพิ่มขึ้น ขณะเดียวกันก็ลดอุณหภูมิของ In, Ga ปรับเวลาที่ใช้ในการเตรียม ( $t_1$  และ  $t_2$ ) ตามตารางที่ 5.1 เพื่อให้ฟิล์ม CIGS บางลงประมาณ  $2-2.5 \mu\text{m}$

### - फिल्मบาง CIGS100

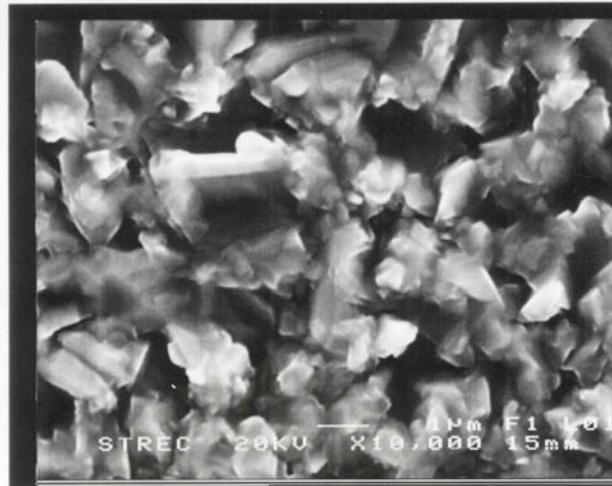
ผลเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se สัดส่วนองค์ประกอบ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  และ  $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ของฟิล์มบาง CIGS100 ที่เตรียมตามตารางที่ 5.1 แสดงตามตารางที่ 5.8

ตารางที่ 5.8 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS100 ตามตำแหน่งต่างๆ

CIGS100	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
1	20.82	20.75	7.38	51.05	0.74	0.26
2	18.03	21.56	8.05	52.36	0.61	0.27
3	15.68	23.09	8.04	53.19	0.50	0.26
4	15.87	23.23	7.38	53.53	0.52	0.24
5	20.22	21.24	7.52	52.66	0.70	0.26

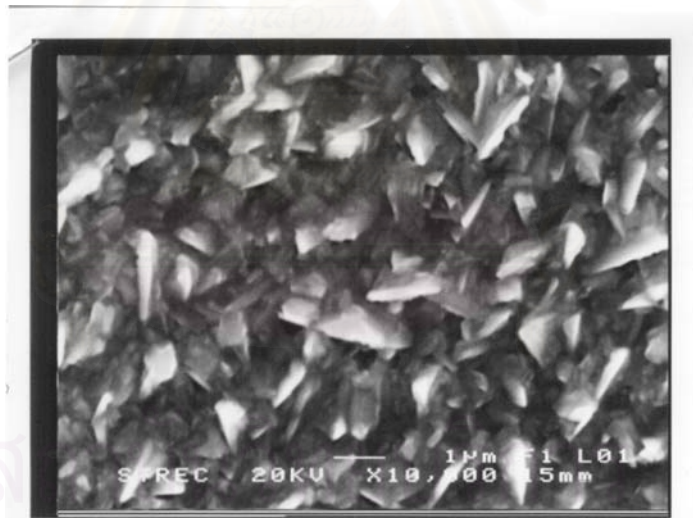
จากตารางที่ 5.8 พบว่า ฟิล์มบาง CIGS100 มีเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu ประมาณ 15-20 % เปอร์เซ็นต์อะตอม In ประมาณ 20-23 % เปอร์เซ็นต์อะตอม Ga ประมาณ 7-8 % มีค่า  $0.50 \leq \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.74$  และ  $0.24 \leq \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.27$  เปอร์เซ็นต์อะตอม Cu ในฟิล์มบาง CIGS100 มีค่าคงที่เมื่อเทียบกับฟิล์มบาง CIGS82 ดังตารางที่ 5.7 แต่ฟิล์มบาง CIGS100 มีเปอร์เซ็นต์อะตอม Ga ลดลง อันเนื่องจากการปรับโปรไฟล์อุณหภูมิ และเมื่อเปอร์เซ็นต์อะตอม Ga ลดลงก็จะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์อะตอม In เพิ่มขึ้นโดยอัตโนมัติ ฟิล์มบาง CIGS100 นี้มีองค์ประกอบของธาตุ In และ Ga ใกล้เคียงฟิล์ม CIGS ที่เหมาะกับการทำชั้นดูดกลืนแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ ฟิล์มที่เตรียมได้มีองค์ประกอบของธาตุต่างๆไม่สม่ำเสมอตลอดแผ่นเช่นเดียวกับฟิล์มบาง CIGS ที่ผ่านมา

ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ของฟิล์มบาง CIGS100 แสดงในรูปที่ 5.16-5.18 ตำแหน่งที่ระบุสอดคล้องกับรูปที่ 5.9 ภาพถ่ายทั้งหมดของฟิล์มบาง CIGS100 แสดงดังรูปที่ ข.3 ในภาคผนวก ข



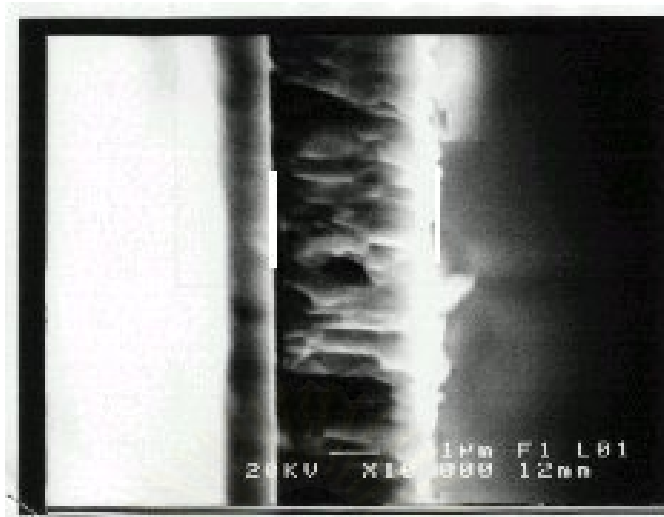
รูปที่ 5.16 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS100 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 1 มีค่า

$$\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.74 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.26$$



รูปที่ 5.17 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS100 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 3 มีค่า

$$\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.50 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.26$$



รูปที่ 5.18 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS100 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM  
ความหนา 3.0  $\mu\text{m}$

จากรูปที่ 5.16 และ 5.17 พบว่าลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS100 สอดคล้องกับค่าเปอร์เซ็นต์อะตอมตามตารางที่ 5.8 ทั้งมีลักษณะผิวหน้าคล้ายกับฟิล์มบาง CIGS82 อันเป็นผลจากเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu ที่ใกล้เคียงกันของทั้งสองฟิล์ม ตำแหน่งที่ 1 เป็นตำแหน่งที่มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu สูงสุด ส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ประมาณ 1  $\mu\text{m}$  เกรนรูปร่างเป็นก้อนแยกขาด ตำแหน่งที่ 3 เป็นตำแหน่งที่มีเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu ต่ำสุดของฟิล์มส่งผลให้มีเกรนขนาดเล็ก เกรนที่มีรูปร่างเป็นแผ่นเหลี่ยมเป็นผลจากตำแหน่งนี้มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ In และ Ga สูง จากรูปที่ 5.18 จากภาพภาคตัดขวางรูปฟิล์มบาง CIGS100 ที่ได้เป็นแท่งแบบ columnar ขนาดเล็กมาก เนื่องจากตำแหน่งที่วัดภาคตัดขวางคือ บริเวณกลางแผ่นฟิล์มซึ่งมีองค์ประกอบของธาตุ Cu ต่ำกว่าฟิล์มบาง CIGS82 เมื่อเปรียบเทียบกัน ภาคตัดขวางรูปฟิล์มบาง CIGS82 มีขนาดแท่งแบบ columnar ใหญ่กว่า ฟิล์มบาง CIGS100 ดังรูปที่ 5.15 และ 5.18 ฟิล์ม CIGS100 มีความหนาประมาณ 3.0  $\mu\text{m}$

จากที่คาดว่าเวลาในการเตรียมฟิล์ม ( $t_1$  และ  $t_2$ ) จะทำให้ฟิล์ม CIGS100 บางลงนั้น ผลปรากฏว่าฟิล์มที่ได้บางลงเล็กน้อย ดังนั้นในฟิล์มบาง CIGS108 จึงปรับลดเวลาที่ใช้ในการเตรียม ( $t_1$  และ  $t_2$ ) เพื่อให้ฟิล์ม CIGS บางลงอีก โดยคง  $\frac{t_1}{t_2} = 0.61$  ตามฟิล์มบาง CIGS100 และคงพารามิเตอร์ของอุณหภูมิทุกแหล่งระเหยให้เท่ากับฟิล์มบาง CIGS100 ตามตารางที่ 5.1



### - फिल्मบาง CIGS108

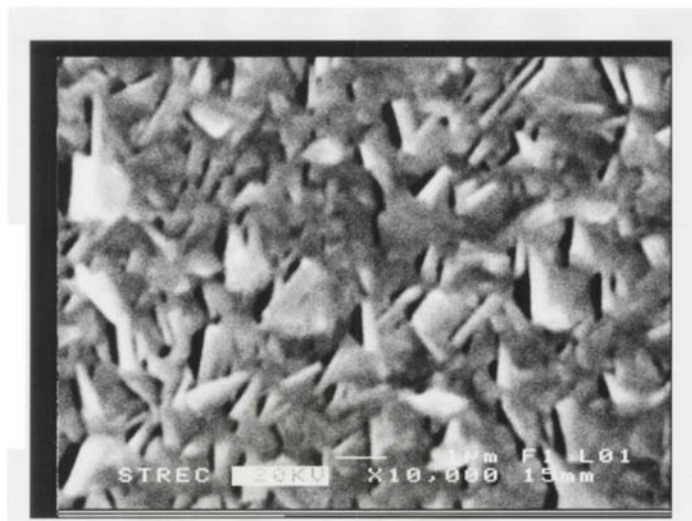
ผลเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se สัดส่วนองค์ประกอบ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  และ  $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ของฟิล์มบาง CIGS108 ที่เตรียมตามตารางที่ 5.1 แสดงตามตารางที่ 5.9

ตารางที่ 5.9 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS 108 ตามตำแหน่งต่างๆ

CIGS108	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
1	12.89	27.34	4.42	55.36	0.41	0.14
2	11.85	27.42	4.54	56.19	0.37	0.14
3	10.27	28.21	4.81	56.70	0.31	0.15
4	9.48	30.08	3.87	56.58	0.28	0.11
5	13.22	25.89	5.38	55.52	0.42	0.17

จากตารางที่ 5.9 พบว่า ฟิล์มบาง CIGS108 มีเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu ประมาณ 9-13 % เปอร์เซ็นต์อะตอม In ประมาณ 25-30 % เปอร์เซ็นต์อะตอม Ga ประมาณ 3-5 % มีค่า  $0.28 \leq \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.42$  และ  $0.11 \leq \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.17$  เปอร์เซ็นต์อะตอม Cu และ Ga ในฟิล์มบาง CIGS108 ลดลงอย่างมาก ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์อะตอม In เพิ่มขึ้น อันเนื่องจากการปรับเวลาในการเตรียมฟิล์ม ( $t_1$  และ  $t_2$ ) แม้คุณสมบัติของแหล่งระเหยของฟิล์มบาง CIGS108 คงที่เมื่อเทียบกับ CIGS100 แต่ผลขององค์ประกอบของธาตุในฟิล์มนั้นต่างกันสิ้นเชิง กล่าวได้ว่าการปรับโปรไฟล์อุณหภูมิการเตรียมฟิล์ม CIGS ทั้งในแง่ของอุณหภูมิแหล่งระเหย และ เวลา นั้นส่งผลต่อองค์ประกอบของธาตุในฟิล์มที่เตรียมได้อย่างมาก

ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ของฟิล์มบาง CIGS108 แสดงในรูปที่ 5.19-5.20 ตำแหน่งที่ระบุสอดคล้องกับรูปที่ 5.9 ภาพถ่ายทั้งหมดของฟิล์มบาง CIGS108 แสดงดังรูปที่ ข.4 ในภาคผนวก ข



รูปที่ 5.19 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS108 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 3 มีค่า

$$\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.31 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.15$$



รูปที่ 5.20 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS108 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM

ความหนา  $3.5 \mu\text{m}$

จากรูปที่ 5.19 และ 5.20 พบว่าลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS108 สอดคล้องกับค่าเปอร์เซ็นต์อะตอมตามตารางที่ 5.9 ฟิล์มที่ได้มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ In สูง เปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu และ Ga ต่ำ ส่งผลให้เกรนมีขนาดเล็ก เกรนรูปร่างเป็นแผ่นเหลี่ยม ฟิล์มบาง CIGS108 ที่ได้ไม่

เป็นแท่งแบบ columnar แต่มีลักษณะซ้อนกันเป็นชั้น ส่งผลให้ฟิล์มมีการนำไฟฟ้าไม่ดี ฟิล์ม CIGS108 มีความหนาประมาณ  $3.5 \mu\text{m}$

ฟิล์มบาง CIGS81, 82, 100 และ 108 ทุกตัวอย่างผิวหน้าฟิล์มมีลักษณะพรุน ผิวขรุขระ ฟิล์มทั่วแผ่นมีองค์ประกอบของธาตุไม่สม่ำเสมอ ฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมได้ทั้งหมด มีแผ่นวัสดุรองรับโค้งงอ นำไปวิเคราะห์ลำบาก เป็นผลจากความร้อนที่ให้แก่แผ่นวัสดุรองรับมากเกินไป ดังนั้นในฟิล์มบาง CIGS ชุดถัดไป จะเตรียมฟิล์มโดยใช้อุณหภูมิของฮีทเตอร์  $620 \text{ }^{\circ}\text{C}$  นอกจากนี้ยังลดความหนาฟิล์ม Mo ให้บางลง เพื่อให้ใช้เดียวกับจาก SLG สามารถแพร่ขึ้นมาถึงชั้นฟิล์ม CIGS ได้ง่ายขึ้น

### 5.3 การเตรียมฟิล์มบาง CIGS ที่อุณหภูมิฮีทเตอร์ $620 \text{ }^{\circ}\text{C}$

ฟิล์มบาง CIGS ชุดนี้ปรับไปปรับอุณหภูมิเพื่อให้ได้ฟิล์มบาง CIGS ที่บางลง องค์ประกอบของธาตุในฟิล์มดีขึ้น อุณหภูมิของฮีทเตอร์ลดลงเท่ากับ  $620 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ลดความโค้งงอของแผ่นวัสดุรองรับ ปรับไปอุณหภูมิของฟิล์มบาง CIGS ต่างๆ แสดงตามตารางที่ 5.10

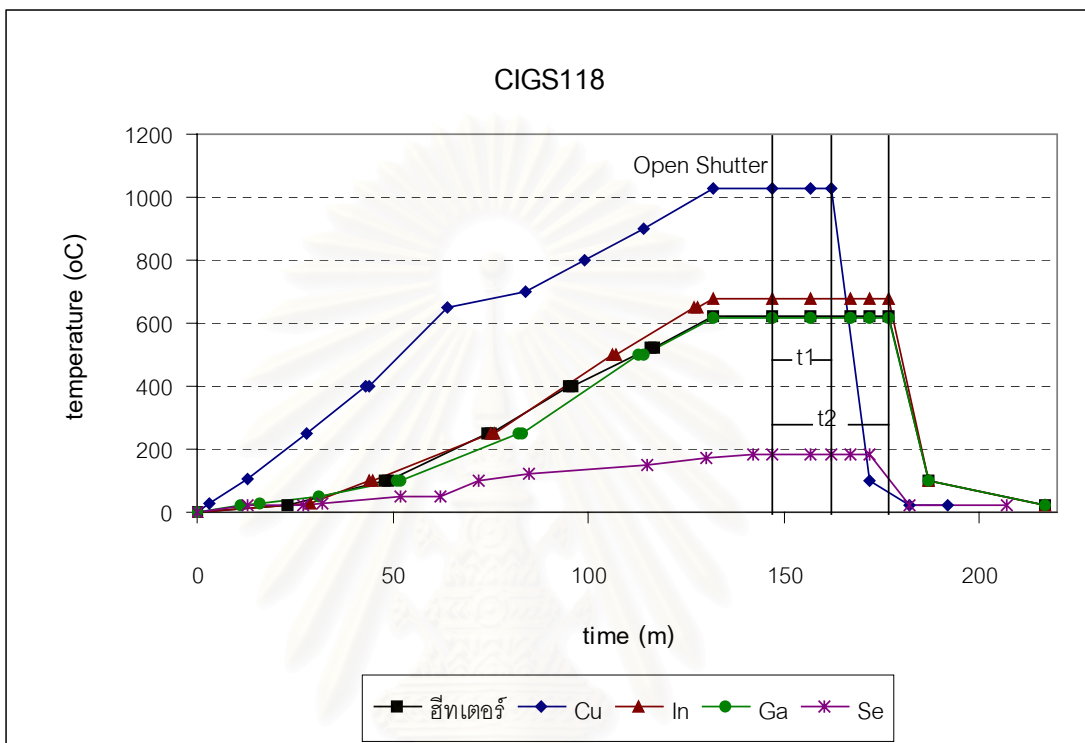
ตารางที่ 5.10 อุณหภูมิของแหล่งระเหย และเวลาที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ที่อุณหภูมิของฮีทเตอร์เท่ากับ  $620 \text{ }^{\circ}\text{C}$

ตัวอย่าง	อุณหภูมิของแหล่งระเหย Cu ( $^{\circ}\text{C}$ )	อุณหภูมิของแหล่งระเหย In ( $^{\circ}\text{C}$ )	อุณหภูมิของแหล่งระเหย Ga ( $^{\circ}\text{C}$ )	อุณหภูมิของแหล่งระเหย Se ( $^{\circ}\text{C}$ )	t1 (m/s)	t2 (m/s)
109	1025	780	690	183	12	19/20
116	1026	698	638	183	16	26/40
118	1026	676	618	183	15	30
125*	1026	720	590	183	11/30	15
126*	1026	720	590	183	10/50	15
127*	1026	730	590	183	12/30	15

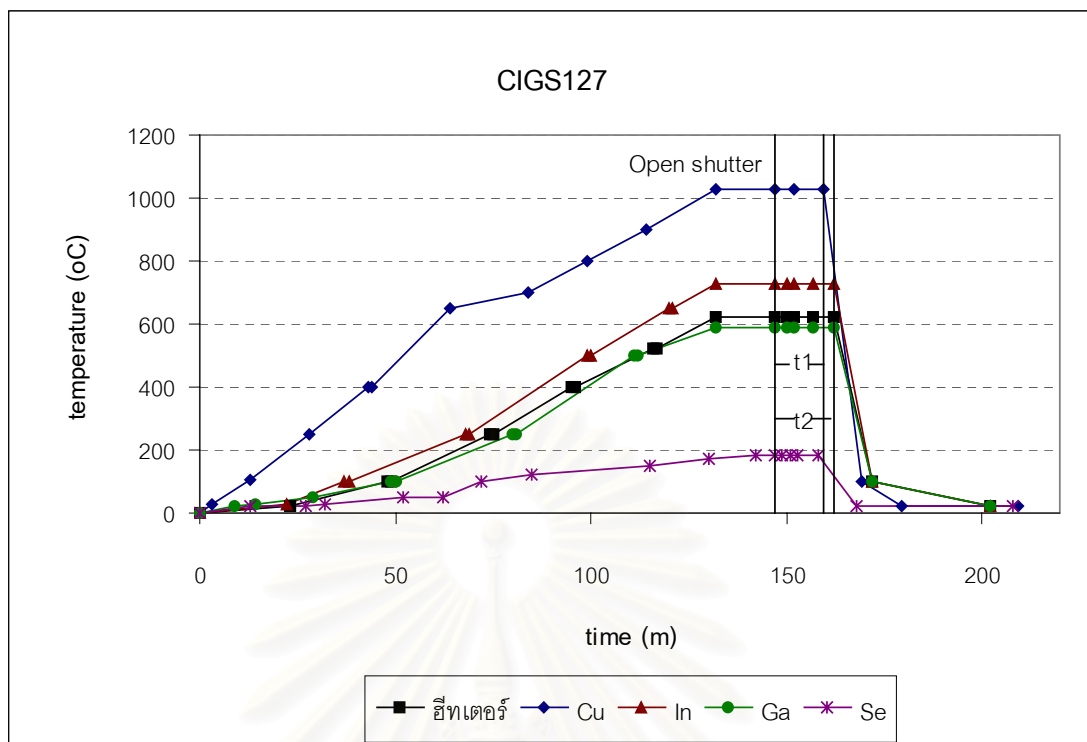
\* ผู้เตรียมฟิล์ม คือ อาจารย์ ชาญวิทย์ จิตยุทธการ ผู้ร่วมเตรียมฟิล์ม คือ นางสาว จามรี อมรโกศลพันธ์

อุณหภูมิของแหล่งระเหย Cu ของฟิล์มบาง CIGS ชุดนี้อยู่ที่  $1026 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ฟิล์มบาง CIGS109, CIGS116 และ CIGS118 ปรับอุณหภูมิของแหล่งระเหย In และ Ga พร้อมทั้งเวลา โดย  $\frac{t1}{t2} = 0.50 - 0.62$  ฟิล์มบาง CIGS125-127 ปรับให้อุณหภูมิของแหล่งระเหยของแต่ละธาตุ

เท่ากัน ปรับเวลา ให้  $\frac{t1}{t2} = 0.77 - 0.83$  แสดงตัวอย่างกราฟโปรไฟล์อุณหภูมิของฟิล์มบาง CIGS118 และ CIGS127 ดังรูป 5.21 และ 5.22 ตามลำดับ



รูปที่ 5.21 กราฟโปรไฟล์อุณหภูมิการเตรียมฟิล์มบาง CIGS118



รูปที่ 5.22 กราฟโปรไฟล์อุณหภูมิการเตรียมฟิล์มบาง CIGS127

### 5.3.1 ผลการทดลองจากการตรวจสอบฟิล์มบาง CIGS ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน

เมื่อลดอุณหภูมิของฮีทเตอร์ลงทำให้การโค้งงอของแผ่นวัสดุรองรับของฟิล์มชุดนี้ลดลง ฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นตามตารางที่ 5.10 สามารถนำมาตรวจสอบลักษณะผิวหน้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน หาเปอร์เซ็นต์อะตอมของฟิล์มบาง CIGS ด้วยวิธี EDS พร้อมทั้งถ่ายภาพผิวหน้าของชั้นสารตัวอย่าง ภาพภาคตัดขวาง ตามตำแหน่งที่แสดงไว้ในรูป 5.9 สำหรับภาพภาคตัดขวาง จะนำชั้นสารตัวอย่างบริเวณกลางฟิล์มบาง CIGS มาถ่าย

1. ฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมขึ้นโดยใช้  $\frac{t_1}{t_2} = 0.50 - 0.62$

- ฟิล์มบาง CIGS109

ผลเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se สัดส่วนองค์ประกอบ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  และ

$\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ของฟิล์มบาง CIGS109 แสดงตามตารางที่ 5.11

ตารางที่ 5.11 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS 109 ตามตำแหน่งต่างๆ

CIGS109	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
1	13.85	22.03	10.01	54.11	0.43	0.31
2	10.28	19.69	14.11	55.92	0.30	0.42
3	9.99	18.47	15.38	56.16	0.30	0.45
4	9.99	18.63	16.12	55.25	0.29	0.46
5	13.05	21.04	14.52	55.33	0.37	0.41

จากตารางที่ 5.11 พบว่า ฟิล์มบาง CIGS109 มีเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu ประมาณ 10-14 % เปอร์เซนต์อะตอม In ประมาณ 18-22 % เปอร์เซนต์อะตอม Ga ประมาณ 10-16 % มีค่า  $0.29 \leq \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.43$  และ  $0.31 \leq \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.46$  ฟิล์มบาง CIGS109 ยังมีองค์ประกอบของธาตุ Cu, In และ Ga ยังไม่ดี ไม่เหมาะกับการทำชั้นดูดกลืนแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ ฟิล์มที่เตรียมได้มีองค์ประกอบของธาตุต่างๆไม่สม่ำเสมอตลอดแผ่นเช่นเดียวกับฟิล์มบาง CIGS ชุดที่แล้ว

ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ของฟิล์มบาง CIGS109 แสดงในรูปที่ 5.23-5.24 ตำแหน่งที่ระบุสอดคล้องกับรูปที่ 5.9 ภาพถ่ายทั้งหมดของฟิล์มบาง CIGS109 แสดงดังรูปที่ ข.5 ในภาคผนวก ข

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.23 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS109 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 1

$$\text{มีค่า } \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.43 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.31 \text{ ความหนา } 4.0 \mu\text{m}$$



รูปที่ 5.24 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS109 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 4

$$\text{มีค่า } \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.29 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.46 \text{ ความหนา } 5.0 \mu\text{m}$$

จากรูปที่ 5.23 และ 5.24 พบว่าลักษณะผิวหน้าสอดคล้องกับค่าเปอร์เซ็นต์อะตอมตามตารางที่ 5.11 กล่าวคือ ตำแหน่งที่ 1 เป็นตำแหน่งที่มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu มากสุด และเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Ga น้อยสุด เมื่อเทียบกับตำแหน่งอื่นๆในฟิล์ม ส่งผลให้ฟิล์มแม้จะไม่เป็นแท่งแบบ columnar เนื่องจากเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu ต่ำก็ตาม แต่ฟิล์มที่ตำแหน่งนี้ไม่ซ้อนกันเป็นชั้นๆที่ผิว

เหมือนที่ตำแหน่งที่ 4 ที่ลักษณะของฟิล์มเหมือนถูกปลูกขึ้นซ้อนๆกัน เป็นผลจากมีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu น้อยสุด และเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Ga มากสุด ฟิล์มมีความหนาแตกต่างกันตามตำแหน่ง ตำแหน่งที่ 1 มีความหนา 4.0  $\mu\text{m}$  ตำแหน่งที่ 4 มีความหนา 5.0  $\mu\text{m}$

ดังนั้นในฟิล์มบาง CIGS116 จึงปรับโปรไฟล์อุณหภูมิให้อุณหภูมิของ In และ Ga ลดลง เพื่อให้องค์ประกอบของธาตุ In และ Ga ลดลง ส่งผลให้เพิ่มองค์ประกอบของธาตุ Cu ขณะเดียวกันก็ ปรับเวลาที่ใช้ในการเตรียม ( $t_1$  และ  $t_2$ ) ตามตารางที่ 5.11

### - ฟิล์มบาง CIGS116

ผลเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se สัดส่วนองค์ประกอบ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  และ  $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ของฟิล์มบาง CIGS116 แสดงตามตารางที่ 5.12

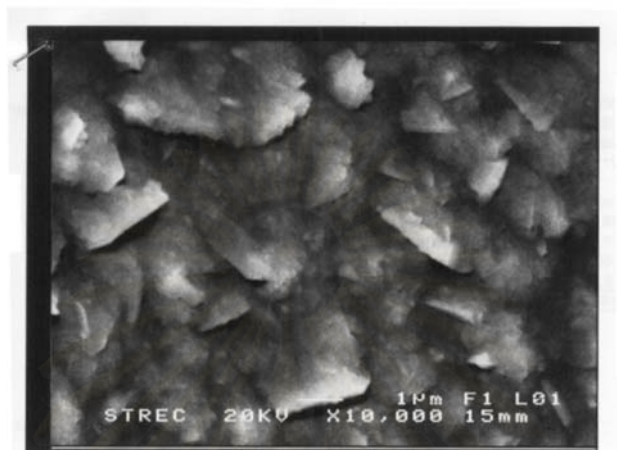
ตารางที่ 5.12 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS 116 ตามตำแหน่งต่างๆ

CIGS116	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
1	15.10	6.46	23.97	54.50	0.49	0.79
2	17.05	11.70	25.00	45.39	0.45	0.71
3	14.14	6.10	25.13	54.64	0.45	0.81
4	18.38	9.45	21.71	50.47	0.59	0.70
5	18.81	7.67	21.25	52.26	0.65	0.74

จากตารางที่ 5.12 พบว่า ฟิล์มบาง CIGS116 มีเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu ประมาณ 14-18 % เปอร์เซ็นต์อะตอม In ประมาณ 6-11 % เปอร์เซ็นต์อะตอม Ga ประมาณ 21-25 % มีค่า  $0.45 \leq \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.65$  และ  $0.70 \leq \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.81$  ฟิล์มบาง CIGS116 เป็นฟิล์ม High Ga เป็นผลจากการปรับโปรไฟล์อุณหภูมิให้อุณหภูมิของ In และ Ga ลดลง ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์อะตอม Cu เพิ่มขึ้น แต่ในขณะเดียวกันเปอร์เซ็นต์อะตอม In ลดลงมากจนส่งผลให้เปอร์เซ็นต์อะตอม Ga ก็เพิ่มขึ้นมากโดยอัตโนมัติ ฟิล์มที่เตรียมได้มีองค์ประกอบของธาตุต่างๆไม่สม่ำเสมอตลอดแผ่น



ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ของฟิล์มบาง CIGS116 แสดงในรูปที่ 5.25-5.26 ตำแหน่งที่ระบุสอดคล้องกับรูปที่ 5.9 ภาพถ่ายทั้งหมดของฟิล์มบาง CIGS116 แสดงดังรูปที่ ข.6 ในภาคผนวก ข



รูปที่ 5.25 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS116 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 2

$$\text{มีค่า } \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.45 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.71$$



รูปที่ 5.26 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS116 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 5

$$\text{มีค่า } \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.65 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.74 \text{ ความหนา } 3.25 \mu\text{m}$$

จากรูปที่ 5.25 พบว่าลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS116 สอดคล้องกับค่าเปอร์เซ็นต์อะตอมตามตารางที่ 5.12 ฟิล์มที่ได้มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Ga สูง เปอร์เซ็นต์อะตอมของ In ต่ำ ส่งผลให้เกรนรูปร่างเป็นแผ่นเหลี่ยมใหญ่ เป็นลักษณะของฟิล์ม High Ga ฟิล์มบาง CIGS116 ที่ได้ไม่เป็นแท่งแบบ columnar ฟิล์มบาง CIGS116 มีความหนาประมาณ 3.25  $\mu\text{m}$

ดังนั้นในฟิล์มบาง CIGS118 จึงปรับโปรไฟล์อุณหภูมิให้อุณหภูมิของ In และ Ga ลดลง เพื่อให้องค์ประกอบของธาตุ Ga ลดลง ขณะเดียวกันก็ ปรับเวลาที่ใช้ในการเตรียม (t1 และ t2) ตามตารางที่ 5.11

### - ฟิล์มบาง CIGS118

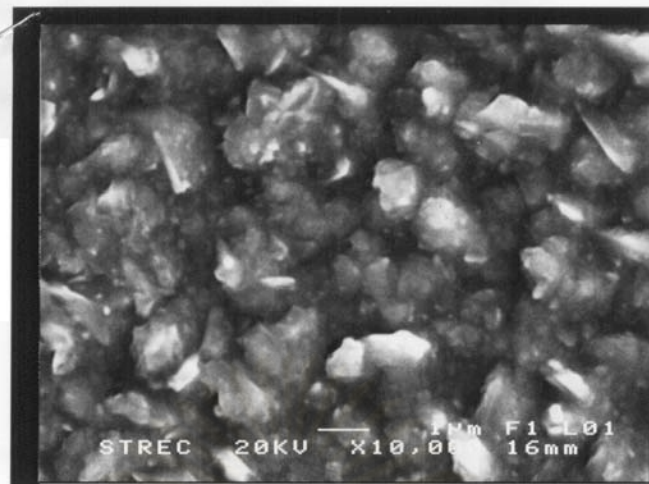
ผลเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se สัดส่วนองค์ประกอบ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  และ  $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ของฟิล์มบาง CIGS118 แสดงตามตารางที่ 5.13

ตารางที่ 5.13 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS 118 ตามตำแหน่งต่างๆ

CIGS118	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
1	15.80	7.53	22.55	54.11	0.53	0.75
2	13.56	7.03	24.47	54.94	0.43	0.78
3	13.52	7.08	24.69	54.72	0.43	0.78
4	13.65	6.67	22.34	57.35	0.47	0.77
5	13.91	8.33	23.28	54.48	0.44	0.74

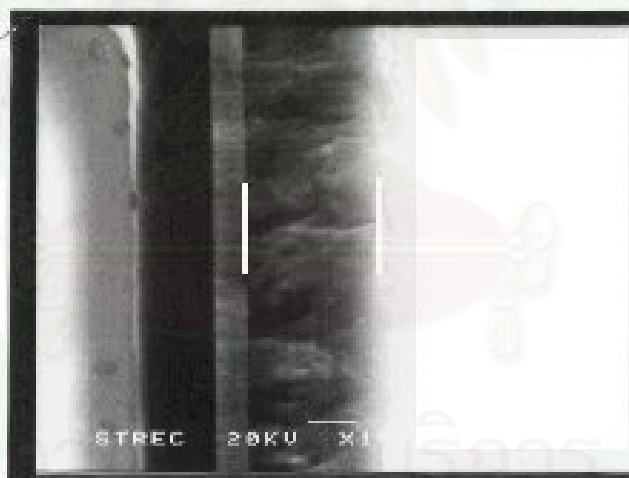
จากตารางที่ 5.13 พบว่า ฟิล์มบาง CIGS118 มีเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu ประมาณ 13-15 % เปอร์เซ็นต์อะตอม In ประมาณ 6-8 % เปอร์เซ็นต์อะตอม Ga ประมาณ 22-24 % มีค่า  $0.43 \leq \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.53$  และ  $0.74 \leq \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.78$  เห็นได้ชัดว่าการปรับโปรไฟล์อุณหภูมิชุดนี้ไม่ส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์อะตอมของฟิล์มบาง CIGS118 ฟิล์มยังคงเป็นฟิล์ม High Ga เช่นเดียวกับ ฟิล์มบาง CIGS116

ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ของฟิล์มบาง CIGS118 แสดงในรูปที่ 5.27-5.28 ตำแหน่งที่ระบุสอดคล้องกับรูปที่ 5.9 ภาพถ่ายทั้งหมดของฟิล์มบาง CIGS118 แสดงดังรูปที่ ข.7 ในภาคผนวก ข



รูปที่ 5.27 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS118 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 2

$$\text{มีค่า } \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.43 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.78$$



รูปที่ 5.28 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS118 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 5

$$\text{มีค่า } \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.44 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.74 \text{ ความหนา } 2.5 \mu\text{m}$$

จากรูปที่ 5.27 ลักษณะผิวหน้าของฟิล์มที่ได้กลับมีเกรนที่มีรูปร่างเหลี่ยมลดจากฟิล์มบาง CIGS116 ทั้งที่องค์ประกอบของธาตุในฟิล์มบาง CIGS116 และ 118 ใกล้เคียงกัน กลับไม่มีลักษณะแบบนี้เกิดขึ้นใน CIGS118 รูปร่างเกรนเป็นก้อนมากขึ้น ขนาดเกรน  $\approx 1 \mu\text{m}$  ภาพ

ภาคตัดขวางที่ได้แม้ว่า ไม่เป็นแท่งแบบ columnar แต่ความหนาของฟิล์มบาง CIGS118 บางลงเท่ากับ  $2.5\ \mu\text{m}$

จากฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมขึ้นใน 3 ตัวอย่างแรก คือ CIGS109, CIGS116 และ CIGS118 พบว่า ฟิล์มบางทุกตัวยังมีองค์ประกอบของธาตุไม่เหมาะกับการทำชั้นดูดกลืนแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ อัตราส่วนของ  $\frac{t_1}{t_2}$  ที่ใช้เตรียมฟิล์มบาง CIGS 3 ตัวอย่างมีค่า  $= 0.50 - 0.62$

ดังนั้นในชุด CIGS125, CIGS126 และ CIGS127 จะปรับให้อัตราส่วนของ  $\frac{t_1}{t_2} = 0.77 - 0.83$  ขณะเดียวกันก็ปรับโปรไฟล์อุณหภูมิของแหล่งระเหย Ga และแหล่งระเหย In เพื่อให้ฟิล์มบางที่ได้มีองค์ประกอบของธาตุดีขึ้น ตามตารางที่ 5.10

$$\text{II. ฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมขึ้นโดยใช้ } \frac{t_1}{t_2} = 0.77 - 0.83$$

- ฟิล์มบาง CIGS125

ผลเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se สัดส่วนขององค์ประกอบ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  และ  $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ของฟิล์มบาง CIGS125 แสดงตามตารางที่ 5.14

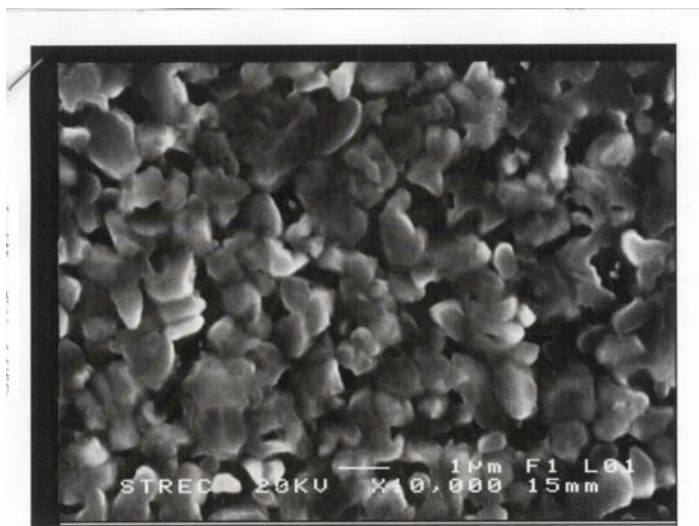
ตารางที่ 5.14 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS 125 ตามตำแหน่งต่างๆ

CIGS125	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
1	30.81	12.40	8.40	48.39	1.48	0.40
2	27.78	13.32	10.00	48.91	1.19	0.43
3	24.04	13.87	11.89	50.20	0.93	0.46
4	25.11	15.76	9.78	49.34	0.98	0.39
5	28.22	11.30	11.08	49.39	1.26	0.50

จากตารางที่ 5.14 พบว่า ฟิล์มบาง CIGS125 มีเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu ประมาณ 24-30 % เปอร์เซ็นต์อะตอม In ประมาณ 11-15 % เปอร์เซ็นต์อะตอม Ga ประมาณ 9-12 % มีค่า  $0.93 \leq \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 1.48$  และ  $0.39 \leq \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.50$  เปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu เพิ่มขึ้น

เห็นได้ชัดว่ามาจากการปรับอุณหภูมิของแหล่งระเหย In และ Ga รวมทั้งเวลา พิล์มบาง CIGS125 ยังมีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu และ Ga สูงไป ส่วนเปอร์เซ็นต์อะตอมของ In ยังต่ำไป

ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ของฟิล์มบาง CIGS125 แสดงในรูปที่ 5.29-5.31 ตำแหน่งที่ระบุสอดคล้องกับรูปที่ 5.9 ภาพถ่ายทั้งหมดของฟิล์มบาง CIGS125 แสดงดังรูปที่ ข.8 ในภาคผนวก ข



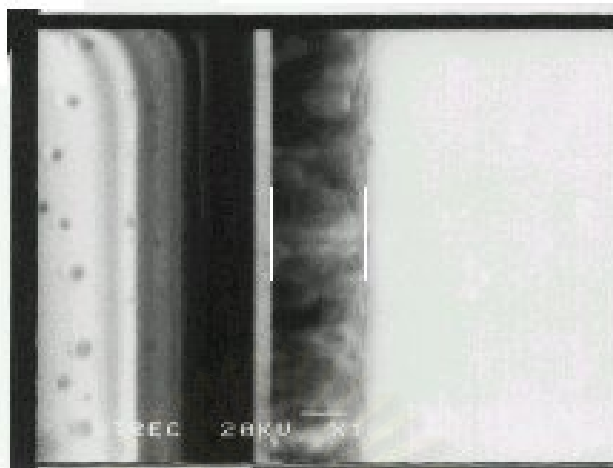
รูปที่ 5.29 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS125 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 2

$$\text{มีค่า } \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 1.19 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.43$$



รูปที่ 5.30 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS125 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 3

$$\text{มีค่า } \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.93 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.46$$



รูปที่ 5.31 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS125 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM  
ความหนา 2.0  $\mu\text{m}$

จากรูปที่ 5.29 และ 5.30 พบว่าลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS125 สอดคล้องกับค่าเปอร์เซ็นต์อะตอมตามตารางที่ 5.14 ตำแหน่งที่ 2 ฟิล์มที่ได้มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu สูงจน

$\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} > 1$  ส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ตั้งแต่  $1\mu\text{m}$  ขึ้นไป เกรนรูปร่างเป็นก้อนกลมแยกขาด

ตำแหน่งที่ 3 ฟิล์มที่ได้มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu สูงแต่  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} < 1$  ส่งผลให้เกรนมีขนาดเล็ก

กว่าตำแหน่งที่ 2 เกรนรูปร่างเป็นก้อนแยกไม่ชัด ฟิล์มบาง CIGS125 ไม่มีลักษณะซ้อนกันเป็นชั้น มีความหนาประมาณ  $2.0\mu\text{m}$

ดังนั้นในฟิล์มบาง CIGS126 จึงคงคุณสมบัติของแหล่งระเหยทุกแหล่งไว้ ปรับแต่เวลาที่ใช้ในการเตรียม  $t_1$  ให้ลดลงเพื่อลดองค์ประกอบของธาตุ Cu ตามตารางที่ 5.10

#### - ฟิล์มบาง CIGS126

ผลเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se สัดส่วนองค์ประกอบ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  และ

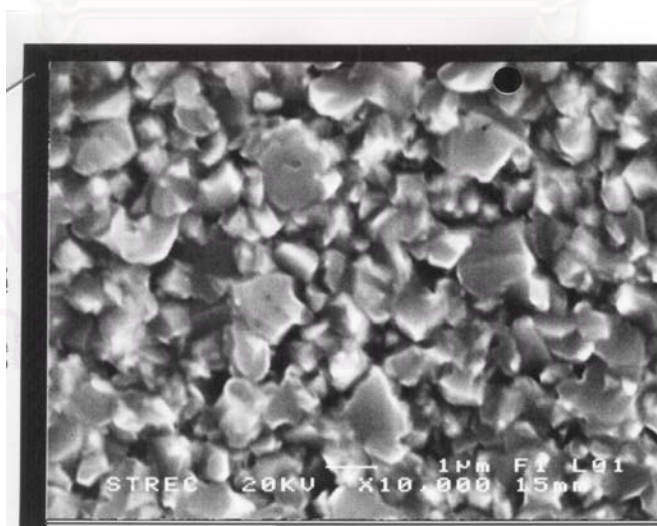
$\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ของฟิล์มบาง CIGS126 แสดงตามตารางที่ 5.15

ตารางที่ 5.15 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS 126 ตามตำแหน่งต่างๆ

CIGS126	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
1	24.24	15.47	9.82	50.47	0.96	0.39
2	24.24	14.48	11.03	50.26	0.95	0.43
3	22.47	14.39	11.78	51.36	0.86	0.45
4	23.58	16.20	9.86	50.36	0.91	0.38
5	25.47	12.50	12.16	49.87	1.03	0.49

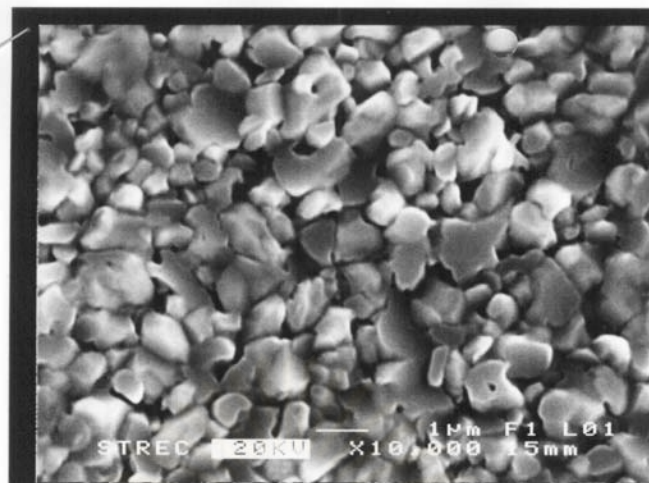
จากตารางที่ 5.15 พบว่า ฟิล์มบาง CIGS126 มีเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu ประมาณ 22-25 % เปอร์เซ็นต์อะตอม In ประมาณ 12-16 % เปอร์เซ็นต์อะตอม Ga ประมาณ 9-12 % มีค่า  $0.86 \leq \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 1.03$  และ  $0.38 \leq \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.49$  เปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu ลดลง เนื่องจากการปรับเวลา t1 ลดลง ฟิล์มบาง CIGS126 ยังมีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu และ Ga สูงไป ส่วนเปอร์เซ็นต์อะตอมของ In ยังต่ำไป แต่โดยรวมการปรับโปรไฟล์อุณหภูมิของฟิล์มตัวอย่างนี้เป็นไปตามที่คาดหมาย

ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ของฟิล์มบาง CIGS126 แสดงในรูปที่ 5.32-5.34 ตำแหน่งที่ระบุสอดคล้องกับรูปที่ 5.9 ภาพถ่ายทั้งหมดของฟิล์มบาง CIGS126 แสดงดังรูปที่ ๖.9 ในภาคผนวก ข



รูปที่ 5.32 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS126 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 4

$$\text{มีค่า } \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.91 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.38$$



รูปที่ 5.33 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS126 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 5

$$\text{มีค่า } \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 1.03 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.49$$



รูปที่ 5.34 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS126 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM  
ความหนา 1.50 µm

จากรูปที่ 5.32 และ 5.33 พบว่าลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS126 สอดคล้องกับค่าเปอร์เซ็นต์อะตอมตามตารางที่ 5.15 ตำแหน่งที่ 4 ฟิล์มที่ได้มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu สูงแต่  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.91$  ส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ถึง 1.5 µm เกรนรูปร่างเป็นก้อนติดๆกันแยกไม่ชัด



ตำแหน่งที่ 5 พิล์มที่ได้มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu สูงจน  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} > 1$  ส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ ตั้งแต่ 1–1.5  $\mu\text{m}$  ขึ้นไป เกรนรูปร่างเป็นก้อนกลมแยกขาด พิล์มบาง CIGS126 ไม่มีลักษณะซ้อนกันเป็นชั้น มีความหนาประมาณ 1.5  $\mu\text{m}$

ฟิล์มบาง CIGS126 ที่ได้บางเกินไปเกิดจากการลดเวลา  $t_1$  มากไป ดังนั้นในฟิล์มบาง CIGS127 จึงปรับแต่เวลาที่ใช้ในการเตรียม  $t_1$  ให้เพิ่มขึ้น และเพิ่มอุณหภูมิของแหล่งระเหย In เพื่อเพิ่มองค์ประกอบของธาตุ In และ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ไม่เกิน 1 ตามตารางที่ 5.10

### - พิล์มบาง CIGS127

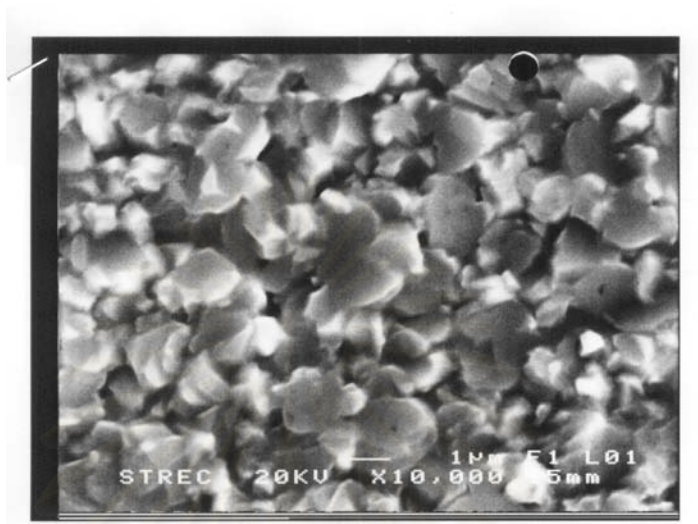
ผลเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se สัดส่วนองค์ประกอบ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  และ  $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ของฟิล์มบาง CIGS127 แสดงตามตารางที่ 5.16

ตารางที่ 5.16 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS 127 ตามตำแหน่งต่างๆ

CIGS127	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
1	24.42	15.64	9.85	50.09	0.96	0.39
2	24.01	15.71	10.35	49.93	0.92	0.40
3	24.23	15.78	9.93	50.05	0.94	0.39
4	23.97	14.14	11.59	50.30	0.93	0.45
5	21.77	18.15	9.26	50.83	0.80	0.34

จากตารางที่ 5.16 พบว่า พิล์มบาง CIGS127 มีเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu ประมาณ 21-24 % เปอร์เซ็นต์อะตอม In ประมาณ 14-18 % เปอร์เซ็นต์อะตอม Ga ประมาณ 9-11 % มีค่า  $0.80 \leq \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.96$  และ  $0.39 \leq \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.45$  เปอร์เซ็นต์อะตอมของ In เพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu ลดลง เนื่องจากการอุณหภูมิของแหล่งระเหย In ซึ่งสอดคล้องกับการปรับเวลา  $t_1$  เพิ่มขึ้น ทำให้ฟิล์มบาง CIGS127 มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu ที่พอเหมาะ ส่วนเปอร์เซ็นต์อะตอมของ In ต่ำไป และเปอร์เซ็นต์อะตอม Ga สูงไป แต่โดยรวมการปรับโปรไฟล์อุณหภูมิของฟิล์มตัวอย่างนี้เป็นไปตามที่คาดหมาย

ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ของฟิล์มบาง CIGS127 แสดงในรูปที่ 5.35-5.37 ตำแหน่งที่ระบุสอดคล้องกับรูปที่ 5.9 ภาพถ่ายทั้งหมดของฟิล์มบาง CIGS127 แสดงดังรูปที่ ข.10 ในภาคผนวก ข



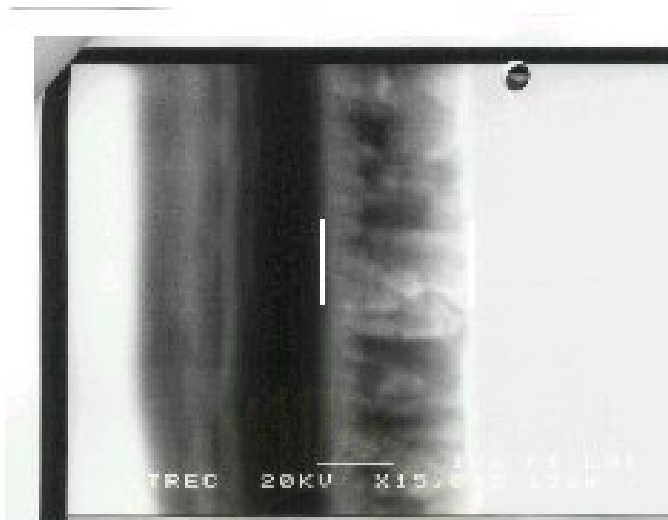
รูปที่ 5.35 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS127 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 3

$$\text{มีค่า } \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.94 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.39$$



รูปที่ 5.36 แสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS127 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM ตำแหน่งที่ 5

$$\text{มีค่า } \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.80 \text{ และ } \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.34$$



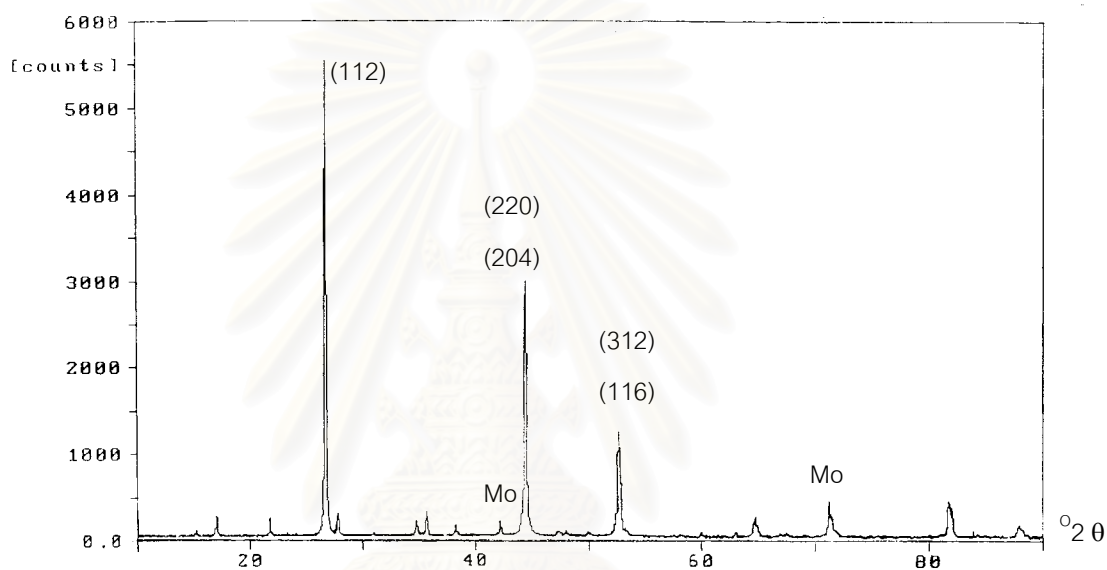
รูปที่ 5.37 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS127 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM  
ความหนา 1.8  $\mu\text{m}$

จากรูปที่ 5.35 และ 5.36 พบว่าลักษณะผิวหน้าสอดคล้องกับค่าเปอร์เซ็นต์อะตอมตามตารางที่ 5.16 กล่าวคือ ตำแหน่งที่ 3 เป็นตำแหน่งที่มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu สูง ส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ตั้งแต่ 1-1.5  $\mu\text{m}$  เกรนมีรูปร่างเป็นก้อนกลม ขณะที่ตำแหน่งที่ 5 เป็นตำแหน่งที่มี  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.80$  ส่งผลให้เกรนมีขนาดเล็กกว่าตำแหน่งที่ 3 อย่างเห็นได้ชัด ฟิล์มแม้จะไม่ใช่แบบ columnar ก็ตาม แต่ฟิล์มบาง CIGS127 ไม่ซ้อนกันเป็นชั้นๆ ที่ผิว ฟิล์มมีความหนา 1.8  $\mu\text{m}$

ฟิล์มบาง CIGS109, 116, 118 และ CIGS125-126 ทุกตัวอย่างผิวหน้าฟิล์มมีลักษณะพรุน ผิวขรุขระ ฟิล์มทั่วแผ่นมีองค์ประกอบของธาตุไม่สม่ำเสมอ ฟิล์มบาง CIGS 125-127 ใช้  $\frac{t_1}{t_2} = 0.72-0.83$  พบว่า ทั้ง 3 ตัวอย่าง มีองค์ประกอบของธาตุ Cu เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด และ ความหนาของฟิล์มบาง CIGS = 1.8-2.2  $\mu\text{m}$  ความหนาของฟิล์มลดลงเมื่อเทียบกับฟิล์มบาง CIGS 109, 116 และ 118 ซึ่งใช้  $\frac{t_1}{t_2} = 0.50-0.62$  ภาพภาคตัดขวางฟิล์มบาง CIGS 125-127 ไม่มีชั้นซ้อนกันบนผิว มีองค์ประกอบของธาตุ Cu ที่ดี แต่องค์ประกอบของธาตุ In ต่ำไปเล็กน้อย ส่วน องค์ประกอบของธาตุ Ga สูงไป ดังนั้นในฟิล์มบาง CIGS230 ตัวอย่างต่อไปจึงมีการปรับโปรไฟล์ อุณหภูมิดังจะกล่าวต่อไปในหัวข้อ 5.4

### 5.3.2 ผลการทดลองจากการตรวจสอบฟิล์มบาง CIGS ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นตามตารางที่ 5.10 นำมาตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) ทำให้ทราบลักษณะของแบบอย่างการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) ของฟิล์มบาง CIGS ข้อมูลที่ได้จากการวัดจะอยู่ในรูปแบบ (\*.RD) เมื่อนำข้อมูลมาแปลงด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป Rietica จะทราบ มุม  $2\theta$ , ระนาบของผลึก, ค่าคงตัวแลตติซ (Lattice constant) a และ c แบบอย่างการเลี้ยวเบนของฟิล์มบาง CIGS109 แสดงในรูปที่ 5.38



รูปที่ 5.38 แบบอย่างการเลี้ยวเบนจากการวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIGS109

จากรูปที่ 5.38 พบว่า ฟิล์มบาง CIGS109 มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์ มีระนาบ (112) เป็นลักษณะเด่น สำหรับฟิล์มบาง CIGS ตัวอย่างอื่นๆอันได้แก่ CIGS116, CIGS118, CIGS125, CIGS126 และ CIGS127 ต่างก็มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์ มีระนาบ (112) เป็นลักษณะเด่นเช่นเดียวกันทั้งหมด แบบอย่างการเลี้ยวเบนของฟิล์มบาง CIGS116, CIGS118, CIGS125, CIGS126 และ CIGS127 ทั้งหมดแสดงไว้ในรูปที่ ค.1 - ค.5 ในภาคผนวก ค ส่วนค่าคงตัวแลตติซ a และ c ของฟิล์มบาง CIGS ดังกล่าวที่คำนวณได้ แสดงตามตารางที่ 5.17

ตารางที่ 5.17 ค่าคงตัวแลตติซ a และ c ของฟิล์มบาง CIGS109, CIGS116, CIGS118, CIGS125, CIGS126 และ CIGS127

ตัวอย่าง	a (Å)	c (Å)	c/a
CIGS109	5.7716	11.5509	2.0013
CIGS116	5.7550	11.5201	2.0017
CIGS118	5.6998	11.6149	2.0378
CIGS125	5.6468	11.4831	2.0336
CIGS126	5.7222	11.7043	2.0454
CIGS127	5.6799	11.4298	2.0123

จากตารางที่ 5.17 ฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมได้ทั้ง 6 ตัวอย่าง มีค่าคงตัวแลตติซ a = 5.6468 – 5.7716 Å ค่าคงตัวแลตติซ c = 11.4298 -11.7043 Å และ ค่า c/a = 2.0013 - 2.0454

#### 5.4 การเตรียมฟิล์มบาง CIGS ที่อุณหภูมิฮีตเตอร์ 600 °C

หลังจากการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ไประยะหนึ่ง ตำแหน่งของแหล่งระเหยต่างๆ จะขยับที่ ดังนั้นจึงต้องมีการปรับแหล่งระเหย Cu, In และ Ga ให้ตรงศูนย์กลาง ทำการเตรียมฟิล์มบาง CIGS230 ให้อุณหภูมิของฮีตเตอร์เท่ากับ 600 °C มีรายละเอียดตามตารางที่ 5.18

ตารางที่ 5.18 อุณหภูมิของแหล่งระเหย และเวลาที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS230 ที่อุณหภูมิของฮีตเตอร์เท่ากับ 600 °C

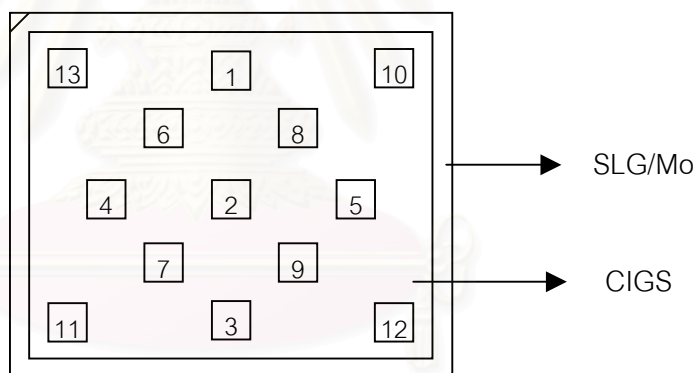
ตัวอย่าง	อุณหภูมิของแหล่งระเหย Cu (°C)	อุณหภูมิของแหล่งระเหย In (°C)	อุณหภูมิของแหล่งระเหย Ga (°C)	อุณหภูมิของแหล่งระเหย Se (°C)	t1 (m)	t2 (m)
230	1026	725	590	183	12	15

โปรไฟล์อุณหภูมิของ CIGS230 ใช้ค่า  $\frac{t1}{t2} = 0.8$  เป็นผลจากการตรวจสอบฟิล์มบาง CIGS125-

### 5.4.1 ผลการทดลองจากการตรวจสอบฟิล์มบาง CIGS ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน

สำหรับฟิล์มบาง CIGS230 เป็นฟิล์มบาง CIGS ตัวแรก หลังจากการปรับแหล่งระเหยที่เอียงให้เข้าสู่ศูนย์กลาง จากการวัดสัดส่วนอะตอมขององค์ประกอบในฟิล์มบาง CIGS ที่ผ่านๆมา ทำให้ทราบว่า ฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมได้นั้นมีความไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นในฟิล์มบาง CIGS230 นี้ จึงนำตัวอย่างชิ้นสารของฟิล์มบางนี้ไปวัด EDS และ ถ่ายภาพด้วยกล้อง SEM ให้กระจายทั่วทั้งแผ่น

สำหรับการวัดโฟตอนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมขึ้นมานั้น จะตัดชิ้นสารตัวอย่างบนฟิล์มบาง CIGS ขนาดประมาณ  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  ออกมาจากตำแหน่งดังรูปที่ 5.39 แล้วจึงนำไปทำการวัดเพื่อคำนวณหาเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se สัดส่วนองค์ประกอบฟิล์ม  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  และ  $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ของแต่ละตำแหน่งบนฟิล์มบาง พร้อมทั้งถ่ายภาพผิวหน้าของชิ้นสารตัวอย่าง ภาพภาคตัดขวาง ด้วยกล้อง SEM ใช้กำลังขยาย 10,000 เท่า สำหรับภาพภาคตัดขวาง จะนำชิ้นสารตัวอย่างบริเวณกลางฟิล์มบาง CIGS มาถ่าย



รูปที่ 5.39 แสดงตำแหน่งชิ้นสารตัวอย่างที่วัดโฟตอนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง CIGS230

#### - ฟิล์มบาง CIGS230

ผลเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se สัดส่วนองค์ประกอบ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  และ  $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ของฟิล์มบาง CIGS230 ที่เตรียมตามตารางที่ 5.18 แสดงตามตารางที่ 5.19

ตารางที่ 5.19 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu, In, Ga และ Se ของฟิล์มบาง CIGS230 ตามตำแหน่ง  
ในรูปที่ 5.39

CIGS230	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
1	23.81	21.85	5.55	48.79	0.87	0.20
2	21.39	22.89	5.99	79.74	0.74	0.21
3	18.79	24.35	5.94	50.91	0.62	0.20
4	19.63	24.53	5.49	50.35	0.65	0.18
5	23.56	21.02	6.38	49.04	0.86	0.23
6	21.19	23.81	5.51	49.49	0.75	0.19
7	18.71	24.14	6.19	50.96	0.62	0.20
8	23.55	21.19	6.26	49.01	0.86	0.23
9	21.03	22.27	6.54	50.16	0.73	0.23
10	29.21	18.52	5.19	47.09	1.23	0.22
11	15.58	26.95	5.69	51.77	0.48	0.17
12	21.28	22.03	6.86	49.83	0.74	0.24
13	21.02	24.37	5.07	49.54	0.71	0.17

จากตารางที่ 5.19 พบว่า ฟิล์มบาง CIGS230 มีองค์ประกอบของธาตุต่างๆ กระจายทั่วแผ่น ตำแหน่งที่ 10 เป็นตำแหน่งที่มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu สูงสุด และ ตำแหน่งที่ 11 เป็นตำแหน่งที่มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu ต่ำสุด เนื่องจากเป็นตำแหน่งที่อยู่ใกล้ และ ไกล แหล่งระเหย Cu ตามลำดับ ในทางกลับกันตำแหน่งที่ 10 เป็นตำแหน่งที่มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ In ต่ำสุด และ ตำแหน่งที่ 11 เป็นตำแหน่งที่มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ In สูงสุด เพราะแหล่งระเหย In อยู่ตรงข้ามกับแหล่งระเหย Cu

ถ้าไม่รวมสองตำแหน่งที่กล่าวมา โดยรวมเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu มีค่าตั้งแต่ 18-23 % เปอร์เซ็นต์อะตอม In ประมาณ 21-24 % เปอร์เซ็นต์อะตอม Ga ประมาณ 5-6 % มีค่า  $0.62 \leq \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.87$  และ  $0.17 \leq \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.24$  จากที่กล่าวมาแล้ว ฟิล์มบาง CIGS ที่นำไปพัฒนาเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่ดึ้นนั้นมีสัดส่วนของ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  อยู่ระหว่าง 0.6-0.9,  $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  อยู่ระหว่าง 0.2-0.3 และองค์ประกอบของธาตุ Cu อยู่ระหว่าง 22-24% ของฟิล์มบาง CIGS [4]

ดังนั้นฟิล์มบาง CIGS230 จึงเหมาะสำหรับการเตรียมเป็นชั้นดูดกลืนแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS

ภาพถ่ายทั้งหมดของฟิล์มบาง CIGS230 แสดงดังรูปที่ ข.11 ในภาคผนวก ข โดยแต่ละตำแหน่งจะสอดคล้องกับองค์ประกอบของธาตุตามตารางที่ 5.19 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS230 แสดงดังรูป



รูปที่ 5.40 แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS230 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM  
ความหนา 2.3  $\mu\text{m}$

ฟิล์มบาง CIGS230 ไม่มีการซ้อนเป็นชั้นบนผิว ฟิล์มที่ได้มีลักษณะเป็นแท่งแบบ columnar ขนาดเล็ก เนื่องจากตำแหน่งที่ถ่ายภาพภาคตัดขวางอยู่บริเวณกลางฟิล์มมี  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.74$  ฟิล์มมีความหนาประมาณ 2.3  $\mu\text{m}$

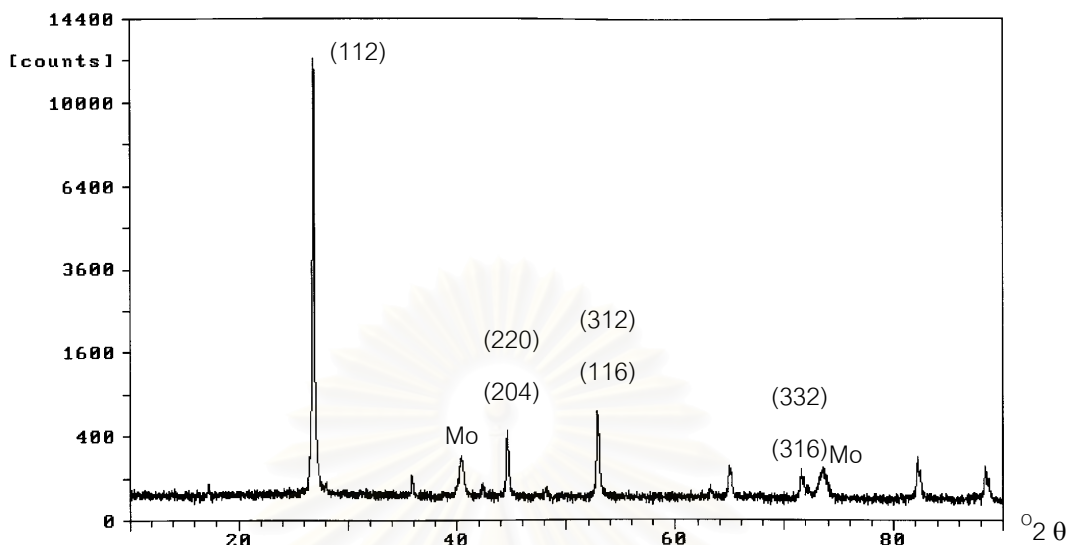
ตัวอย่างต่อไปเป็นการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS ตามโปรไฟล์อุณหภูมิของฟิล์มบาง CIGS230

#### 5.4.2 ผลการทดลองจากการตรวจสอบฟิล์มบาง CIGS ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ฟิล์มบาง CIGS230 ที่เตรียมขึ้นตามตารางที่ 5.18 นำมาตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) ทำให้ทราบลักษณะแบบอย่างการเลี้ยวเบน



(Diffraction pattern) ของฟิล์มบาง CIGS และข้อมูล มุม  $2\theta$ , ระนาบของผลึก, ค่าคงตัวแลตติซ



(Lattice constant)  $a$  และ  $c$  แบบอย่างการเลี้ยวเบนของฟิล์มบาง CIGS230 แสดงในรูปที่ 5.41

รูปที่ 5.41 แบบอย่างการเลี้ยวเบนจากการวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIGS230

จากรูปที่ 5.39 พบว่า ฟิล์มบาง CIGS230 มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์ มีระนาบ (112) เป็นลักษณะเด่น ส่วนค่าคงตัวแลตติซ  $a$  และ  $c$  ของฟิล์มบาง CIGS230 ที่คำนวณได้ แสดงตามตารางที่ 5.20

ตารางที่ 5.20 ค่าคงตัวแลตติซ  $a$  และ  $c$  ของฟิล์มบาง CIGS230

ตัวอย่าง	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$
CIGS230	5.7127	11.5690	2.0251

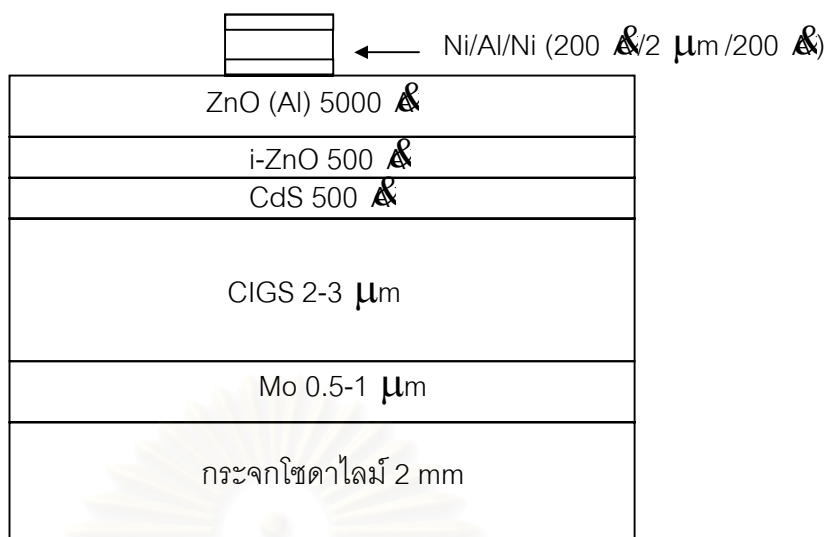
## 5.5 การเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

การเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  จะทำให้สามารถตรวจสอบ และวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ (I-V Characteristics) ทำให้ทราบค่าต่างๆ ดังนี้ ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า (Conversion efficiency ;  $\eta$ ) ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรมืด (Open circuit voltage ;  $V_{oc}$ ) กระแสไฟฟ้าลัดวงจร (Short circuit current ;  $J_{sc}$ ) และ ฟิลแฟคเตอร์ (Fill factor ; FF)

สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS ที่ศึกษาในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีโครงสร้างดัง  
รูปที่ 5.42



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.42 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS

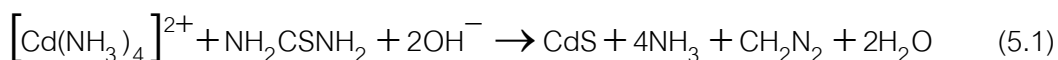
โดยแต่ละชั้นของเซลล์แสงอาทิตย์จะมีวิธีในการเตรียมฟิล์มดังนี้

- ชั้น Mo เตรียมโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง
- ชั้น CIGS เตรียมโดยวิธีระเหยร่วม
- ชั้น CdS เตรียมโดยวิธีเคลือบอบสารเคมี
- ชั้น i-ZnO และ ZnO (Al) เตรียมโดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง
- ชั้น Ni/Al/Ni เตรียมโดยวิธีระเหย

สำหรับ วิธีเตรียมแผ่นวัสดุรองรับ (SLG/Mo) และการเตรียมชั้น CIGS โดยวิธีระเหยร่วม ได้กล่าวรายละเอียดไปแล้วในหัวข้อที่ 5.1 และ บทที่ 3 ตามลำดับ

### 5.5.1 การเตรียม CdS โดยวิธีเคลือบอบสารเคมี <sup>[26]</sup>

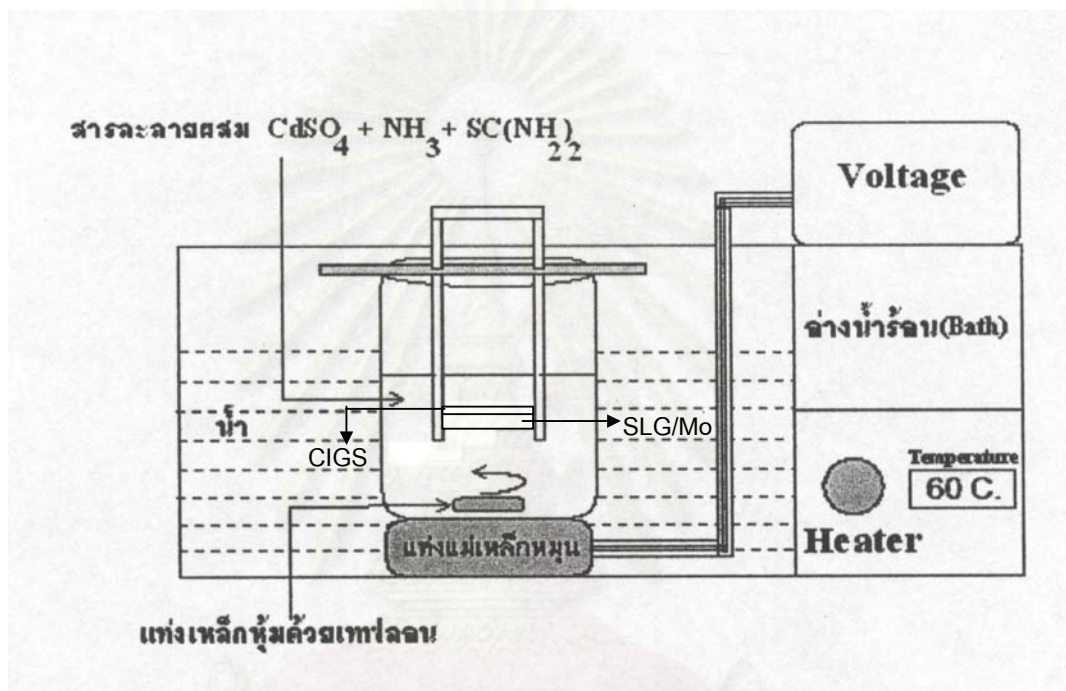
CdS (Cadmium Sulfide) เป็นชั้นกันชน (Buffer) กั้นระหว่างฟิล์มบาง CIGS กับฟิล์มบาง i-ZnO/ZnO(Al) เป็นชั้นที่ทำให้เกิดรอยต่ออวิวิธพันธ์ (Heterojunction) ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS ชนิดการนำไฟฟ้าเป็นแบบเอ็น เตรียมด้วยวิธีอบเคลือบสารเคมี (Chemical bath deposition ; CBD) เป็นกระบวนการทางเคมีใช้สารตั้งต้น คือ แคดเมียมซัลเฟต ( $\text{CdSO}_4$ ) แอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) และ ไทโอยูเรีย ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) ทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิที่เหมาะสมแล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็น แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) เขียนเป็นการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ดังสมการ



โดย  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  คือ Tetraamminecadmium ion เกิดจากการทำปฏิกิริยากันระหว่าง  $\text{Cd}^{2+}$  ที่แตกตัวจาก  $\text{CdSO}_4$  กับสารละลาย  $\text{NH}_3$  ที่เกินพอ

$\text{OH}^-$  คือ Hydroxide ion เกิดจากการแตกตัวของสารละลาย  $\text{NH}_3$  ตามสมการ  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

ใช้เวลาในการเคลือบ 8 นาที วิธีการเตรียมฟิล์มบาง CdS แสดงดังรูปที่ 5.43



รูปที่ 5.43 วิธีการเตรียมฟิล์มบาง CdS ด้วยกระบวนการเคลือบแบบอาบสารเคมี<sup>[26]</sup>

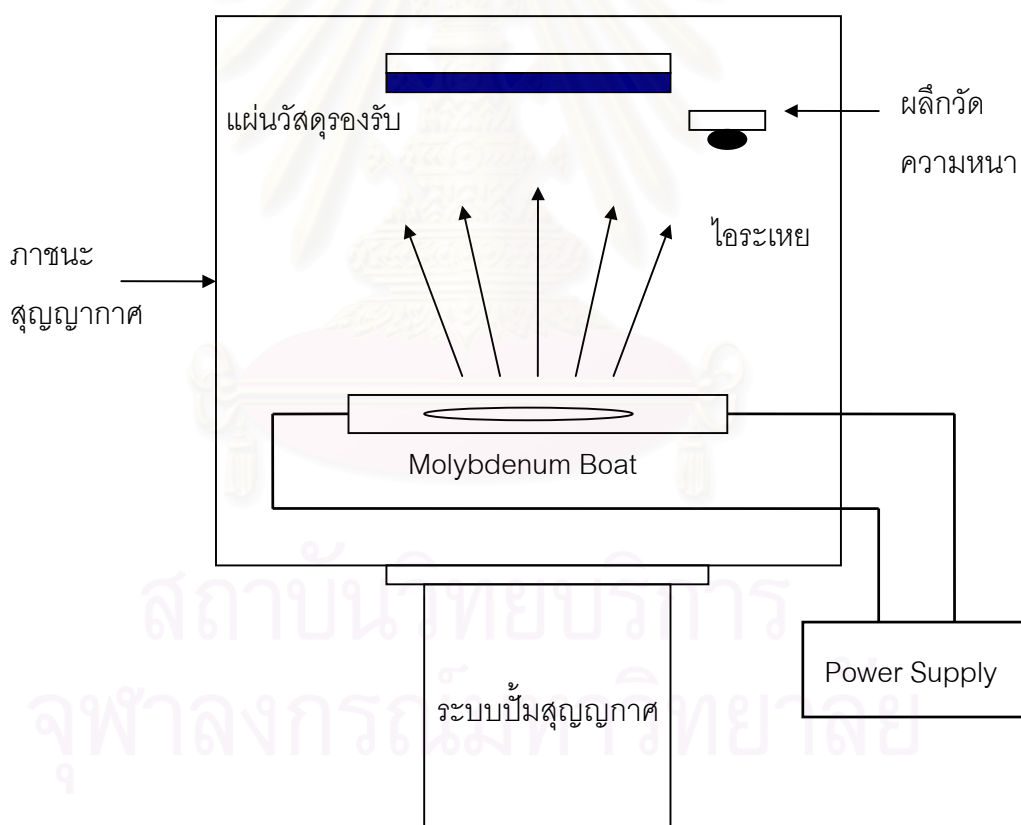
### 5.5.2 การเตรียม i-ZnO และ ZnO (Al)

ZnO/ZnO(Al) ทำหน้าที่เป็นหน้าต่างรับแสง (Window layer) เตรียมขึ้นด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง (R.F. magnetron sputtering) หลักการทำงานของระบบสปัตเตอร์ริง ได้กล่าวรายละเอียดไว้ในหัวข้อที่ 5.1 เงื่อนไขที่ใช้สปัตเตอร์ คือ แผ่นวัสดุรองรับ (SLG/Mo/CIGS/CdS) วางในลักษณะทำมุม 60 องศา กับเป้า  $\text{ZnO}(\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{wt}\%)$  ความดันต่ำสุดที่สามารถสปัตเตอร์ได้ คือ ในระดับต่ำกว่า  $8.0 \times 10^{-6}$  มิลลิบาร์ โดยชั้น i-ZnO จะสปัตเตอร์ภายใต้ความดันของแก๊สออกซิเจนผสมแก๊สอาร์กอน  $3.2 \times 10^{-4} / 8.0 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์ ใช้เวลา 7 นาทีชั้น ZnO (Al) สปัตเตอร์ที่ความดันของแก๊สอาร์กอน  $8.0 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์ เวลาในการเคลือบ 70 นาที

ทั้งหมดทำที่กำล้ง 100 วัตต์ โดยฟิล์มบาง ZnO (Al) มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าประมาณ  $1.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$

### 5.5.3 การเตรียม Ni/Al/Ni

Ni/Al/Ni (นิกเกิล/อะลูมิเนียม/นิกเกิล) ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ มีลักษณะเป็นกริด มีพื้นที่  $0.0125 \text{ cm}^2$  เตรียมขึ้นโดยวิธีการระเหย (Evaporation) ในระบบสุญญากาศ ความดันประมาณ  $10^{-6}$  มิลลิบาร์ การระเหยเป็นการเตรียมฟิล์มบางในระบบสุญญากาศ สารที่จะระเหยถูกใส่ไว้ใน แหล่งระเหยที่ทำจากธาตุที่มีจุดหลอมเหลวสูง เช่น Molybdenum, Boron-Nitride จากนั้นให้กระแสไฟฟ้ากับแหล่งระเหยจนถึงอุณหภูมิที่ทำให้สารในแหล่งระเหยหลอมจนกลายเป็นของเหลว และกลายเป็นไอในที่สุด ไอที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนไปเคลือบบนแผ่นวัสดุรองรับ (Substrate) ดังรูป 5.44

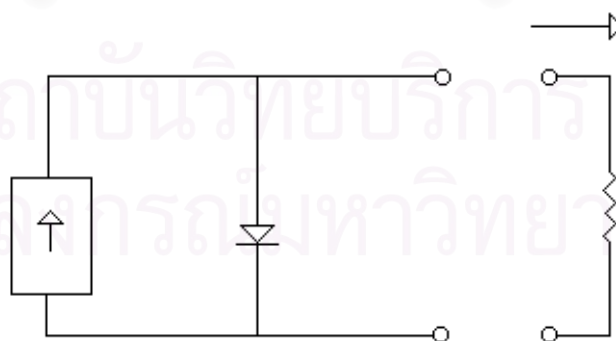
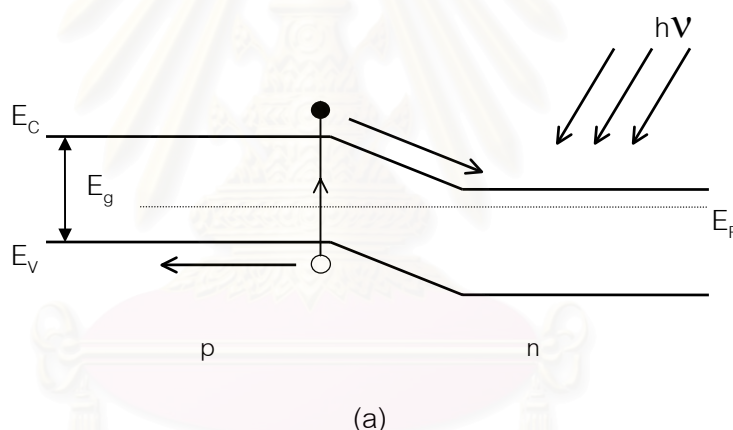


รูปที่ 5.44 วิธีการเตรียมฟิล์มบางแบบวิธีการระเหย

### 5.5.4 ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ <sup>[27,28]</sup>

โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์พื้นฐาน เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพีเอ็น (p-n junction) เมื่อสเปกตรัมจากแสงอาทิตย์ตกกระทบบนเซลล์ ถ้าพลังงานโฟตอน ( $h\nu$ ) มากกว่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy gap ;  $E_g$ ) จะเกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น พิจารณาไดอะแกรมแถบพลังงานของรอยต่อพีเอ็นภายใต้การแผ่รังสีจากดวงอาทิตย์ แสดงในรูปที่ 5.45 (a) วงจรสมมูลของเซลล์อาทิตย์แสดงดังรูปที่ 5.45 (b) โดยที่มีลักษณะเป็นแหล่งกำเนิดกระแสคงที่ต่อขนานอยู่กับไดโอดซึ่งมีรอยต่อชนิดพีเอ็น ให้  $I_L$  เป็นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเมื่อได้รับพลังงานแสงอาทิตย์จนกระตุ้นได้เป็นพาหะที่มากเกินไป (Excess carriers)  $I_0$  เป็นกระแสไฟฟ้าอิ่มตัวของไดโอด (Diode saturation current) และ  $R_L$  เป็นความต้านทานของโหลด (Load resistance) ดังนั้นกระแสไฟฟ้าที่ออกจากวงจร  $I$  จะมีค่าดังนี้

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (5.2)$$



รูปที่ 5.45 (a) แผนภาพแถบพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพีเอ็น <sup>[27]</sup>

(b) วงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์ <sup>[28]</sup>

ถ้าอยู่ในสภาพวงจรเปิด ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้เรียกว่า ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรถูกเปิด (Open circuit voltage ;  $V_{oc}$ ) จากสมการ (5.2) แทนค่า  $I = 0$  จะได้ค่า  $V_{oc}$  เท่ากับ

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad (5.3)$$

กำลังของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ส่งออกมา คือ

$$P = IV = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_L V \quad (5.4)$$

จากรูป 5.46 แสดงลักษณะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ทั่วไป จุดที่ตัดแกนกระแสไฟฟ้า คือ กระแสไฟฟาลัดวงจร ( Short circuit current ;  $J_{sc}$ ) จุดที่กราฟตัดแกนแรงดันไฟฟ้า คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรถูกเปิด ( $V_{oc}$ ) ในการใช้งานเซลล์แสงอาทิตย์กำลังไฟฟ้าสูงสุด (Maximum power ;  $P_{max}$ ) ที่เราได้จากเซลล์แสงอาทิตย์จะเท่ากับพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้าที่แสดงด้วยเส้นประ ดังนั้นจะสามารถเขียนได้ว่า

$$P_{max} = V_{max} \times I_{max} \quad (5.5)$$

โดย  $V_{max}$  คือ แรงดันไฟฟ้าสูงสุด (Maximum voltage)

$I_{max}$  คือ กระแสไฟฟ้าสูงสุด (Maximum current)

เมื่อเรา  $\frac{dP}{dV} = 0$  จะได้ค่า  $V_{max}$  และ  $I_{max}$  ซึ่งมีค่าตามสมการดังนี้

$$V_{max} = \frac{kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{\frac{I_L}{I_0} + 1}{1 + \frac{q}{kT} V_{max}}\right) \quad (5.6)$$

$$I_{max} = I_0 \cdot \frac{q}{kT} \cdot V_{max} \exp\left(\frac{q}{kT} V_{max}\right) \quad (5.7)$$

แทนสมการ (5.6) และ (5.7) ลงในสมการ (5.5) จะได้

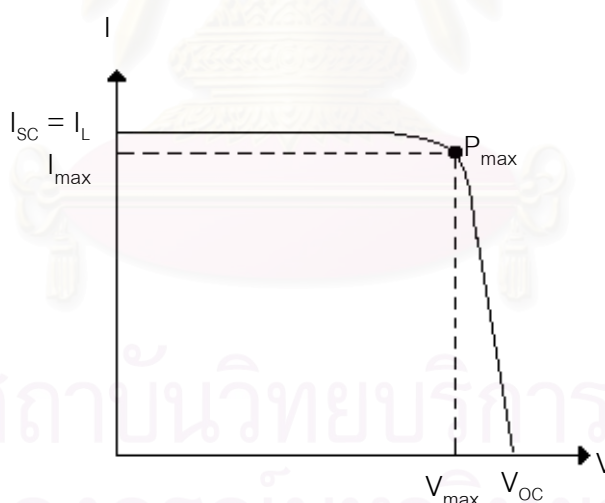
$$p_{\max} = I_0 V_{\max} \cdot \ln \left( \frac{\frac{I_L + 1}{I_0}}{1 + \frac{q}{kT} V_{\max}} \right) \exp \left( \frac{q}{kT} V_{\max} \right) \quad (5.8)$$

นิยามค่าฟิลแฟคเตอร์ (Fill factor ; FF) คือ อัตราส่วนของกำลังไฟฟ้าสูงสุดต่อ  $V_{oc} \cdot I_{sc}$  เขียนได้ดังนี้

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} = \frac{V_{\max} \cdot I_{\max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (5.9)$$

ดังนั้นเราสามารถคำนวณค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ ( $\eta$ ) ได้ดังนี้

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{in}} \times 100\% \quad (5.10)$$



รูปที่ 5.46 ลักษณะของกระแสและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ทั่วไป <sup>[27]</sup>

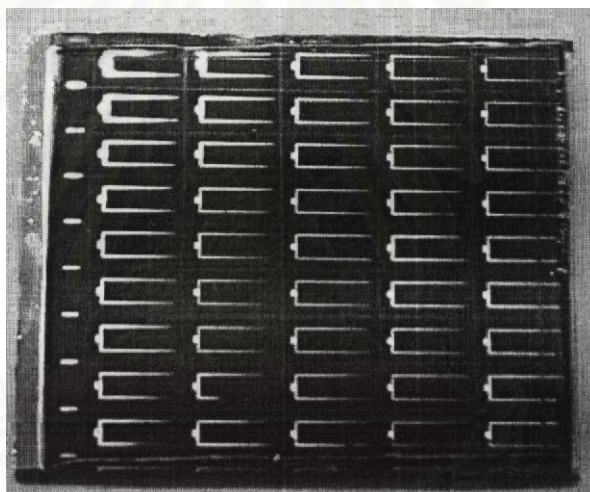
ในเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้งานจริงนั้น ยังมีการสูญเสียกำลังงานส่วนหนึ่ง เนื่องจากผลของความต้านทานอนุกรม (Series resistance ;  $R_s$ ) และความต้านทานขั้ว (Shunt resistance ;  $R_{sh}$ ) ที่เกิดจากตัวเซลล์เอง ความต้านทานอนุกรมในเซลล์เกิดที่บริเวณผิวสัมผัสเนื่องมาจากสภาพต้านทานในเนื้อสาร ความต้านทานสัมผัส และความต้านทานของชั้นรอยต่อ ซึ่งตัวหลัง



สุดนี้เป็นตัวแปรสำคัญต่อความต้านทานอนุกรม ส่วนความต้านทานชันต์ เกิดจากการรั่วที่ผิวหน้าขอบของเซลล์ และจากผลของโลหะที่ใช้ทำเป็นขั้วที่ผิวหน้าเซลล์ เราสามารถแก้ไขได้โดยการเพิ่มจำนวนกึ่งก้านของกริดสัมผัส แต่การทำเช่นนี้จะทำให้พื้นที่รับแสงของเซลล์ลดลง ปกติมักใส่กริดสัมผัสที่มีพื้นที่ประมาณ 5-10 % ของผิวหน้าเซลล์ ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้กริดมีพื้นที่  $0.0125 \text{ cm}^2$  มีความต้านทานของกริดในช่วงระหว่าง 0-2 โอห์ม

### 5.5.5 ผลจากการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ (I-V Characteristics) ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS ทุกตัวที่เตรียมได้จะถูกแบ่งเป็นเซลล์ย่อยๆ ทั้งหมด 40-45 เซลล์ ตามจำนวนกริด ดังรูปที่ 5.47 โดยนับตำแหน่งเป็นแถว และ หลักเรียงจากบนลงล่าง และ ซ้ายไปขวาตามลำดับ



รูปที่ 5.47 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS ที่ถูกแบ่งเป็นเซลล์ย่อยๆ 40-45 เซลล์

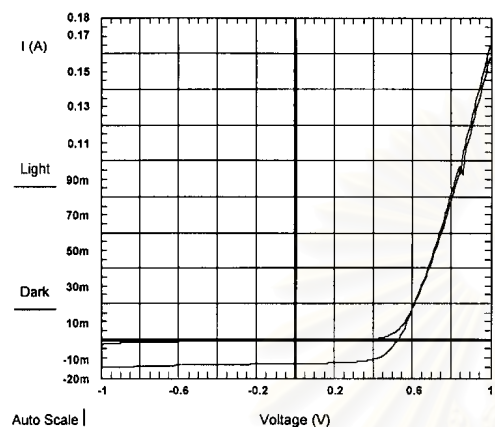
นำไปวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ โดยวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ วัดที่การฉายแสงมาตรฐาน AM 1.5 ความเข้ม  $100 \text{ mW/cm}^2$  ระบบที่ใช้วัดควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์

#### - เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS231

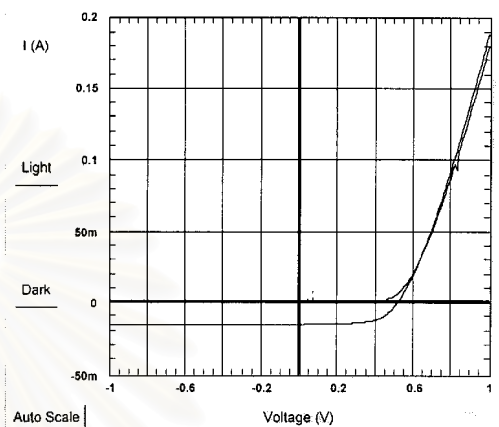
ทำการเตรียมฟิล์มบาง CIGS231 ให้มีโปรไฟล์อุณหภูมิซ้ำกับฟิล์มบาง CIGS230 ตามตามร่างที่ 5.18 นำไปเตรียมเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ตามขั้นตอนที่กล่าวมาทั้งหมด เพื่อตรวจ

สอบสมบัติการนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS231 ที่เตรียมได้จะถูกแบ่งเป็นเซลล์ย่อยๆทั้งหมด 45 เซลล์ตามรูปที่ 5.47

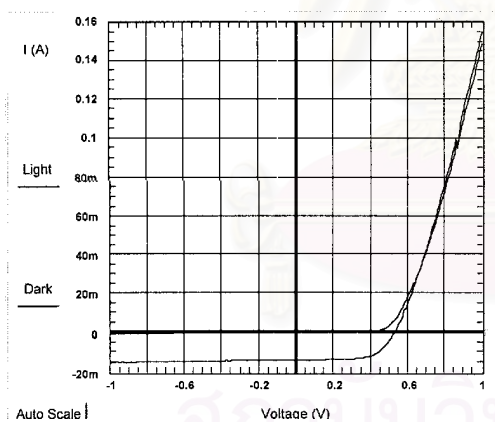
นำเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS231 ไปวัดลักษณะเฉพาะกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ได้กราฟดังรูป 5.48



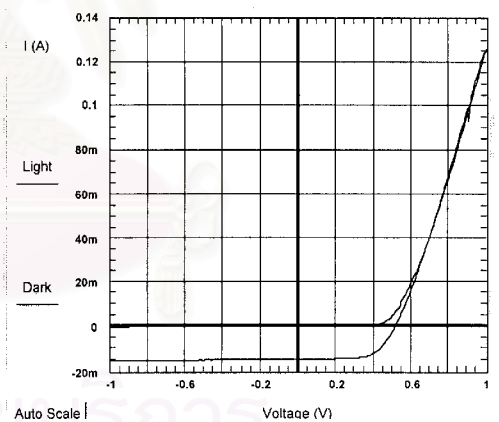
ตำแหน่ง แถว 1 หลัก 3



ตำแหน่ง แถว 5 หลัก 3



ตำแหน่ง แถว 6 หลัก 4



ตำแหน่ง แถว 7 หลัก 4

รูปที่ 5.48 กราฟแสดงลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์

ชนิดฟิล์มบาง CIGS231 สำหรับเซลล์ย่อยที่มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน ( $\eta$ ) สูง โดยตำแหน่งสอดคล้องกับรูป 5.47

ได้ข้อมูลจากการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ดังรูปที่ 5.49 ตำแหน่งต่างๆสอดคล้องกับเซลล์ทั้ง 45 เซลล์ย่อย ตามรูปที่ 5.47

6.49	7.98	10.49	-	-	63.60	64.71	68.65	-	-
8.08	8.48	9.48	2.59	-	63.56	62.69	66.42	27.91	-
8.09	8.89	8.59	9.40	-	64.70	65.54	63.88	67.06	-
7.76	9.24	9.40	9.43	9.88	63.60	65.56	63.27	64.65	67.42
6.76	8.49	9.41	9.05	9.11	60.14	66.65	67.27	64.84	66.41
6.56	8.18	9.05	10.15	9.25	59.44	63.46	66.17	67.12	64.87
6.18	7.53	9.03	9.60	9.05	57.72	62.26	65.83	67.41	66.73
5.27	6.38	7.31	8.48	8.18	55.36	58.67	63.31	65.86	66.01
5.54	5.37	3.63	6.53	6.53	58.53	60.11	46.62	60.50	59.73

Efficiency(%)

Fill factor(%)

0.47	0.45	0.50	-	-	21.7	27.39	30.57	-	-
0.46	0.47	0.48	0.39	-	27.63	28.79	29.72	23.77	-
0.44	0.49	0.48	0.50	-	28.4	27.7	28.02	28.04	-
0.43	0.48	0.51	0.49	0.51	28.38	29.35	29.13	29.76	28.74
0.42	0.47	0.51	0.51	0.50	26.78	27.11	27.42	27.37	27.44
0.41	0.46	0.49	0.52	0.51	26.91	28.03	27.9	29.09	27.96
0.40	0.45	0.49	0.50	0.51	26.78	26.89	27.98	28.47	26.6
0.38	0.44	0.47	0.49	0.50	25.04	24.71	24.56	26.27	24.79
0.41	0.43	0.38	0.45	0.44	23.07	20.78	20.51	23.97	24.83

 $V_{oc}$ (Volt) $J_{sc}$ (mA/cm<sup>2</sup>)

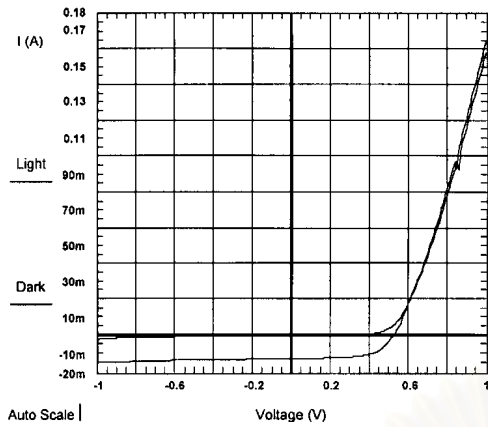
รูปที่ 5.49 ข้อมูลจากการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS231 ทั้ง 45 เซลล์ย่อย

ผลการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS231 ตามรูปที่ 5.49 พบว่า สมบัติการนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง CIGS มีค่าต่างๆกระจายตามองค์ประกอบของธาตุในฟิล์มบาง CIGS230 ตามตารางที่ 5.19 ดังนี้ ค่า  $\eta$  มีค่าตั้งแต่ 5-10 % ค่า FF มีค่าตั้งแต่ 55-68% ค่า  $V_{oc}$  มีค่าตั้งแต่ 0.40-0.51 โวลต์ ค่า  $J_{sc}$  มีค่าตั้งแต่ 20-30  $\text{mA/cm}^2$

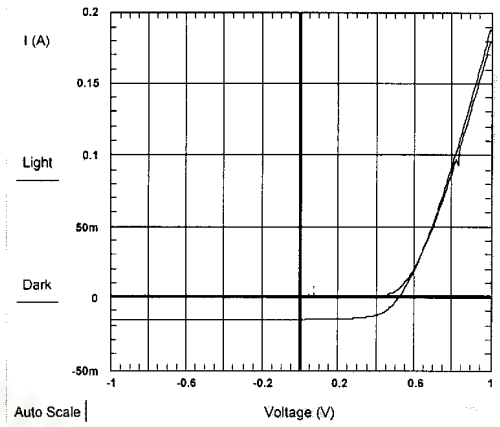
จากข้อมูลเหล่านี้พบว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS231 มีค่า  $V_{oc}$  ต่ำ เนื่องจากมีรายงาน ค่า  $V_{oc}$  ใกล้เคียงกับ 0.66 <sup>[3]</sup> สันนิษฐานว่าอาจเป็นสาเหตุจากมีความต่างศักย์ตกคร่อมบริเวณรอยต่ออิวิธิพันธ์ ดังนั้นต่อไปจะเตรียมเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ตามขั้นตอนที่กล่าวมาทั้งหมด แต่ตัดชั้นตอนชั้น i-ZnO ออกเพื่อลดความต่างศักย์ที่ไปตกคร่อมบริเวณนั้น

#### - เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS232

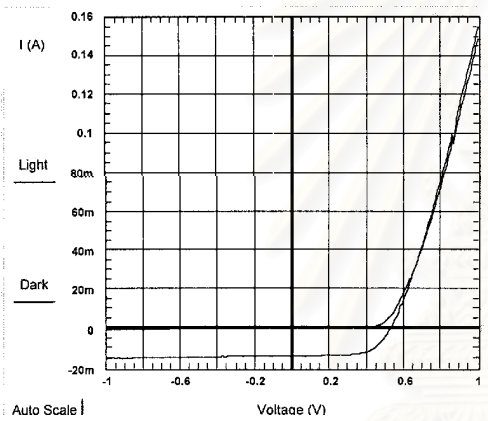
ทำการเตรียมฟิล์มบาง CIGS232 ให้มีโปรไฟล์อุณหภูมิซ้ำกับฟิล์มบาง CIGS230 ตามตารางที่ 5.18 นำไปเตรียมเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS232 โดยตัดชั้น i-ZnO ออก เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS232 ที่เตรียมได้ถูกแบ่งเป็นเซลล์ย่อยๆทั้งหมด 40 เซลล์ ตามรูปที่ 5.47 นำเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS232 ไปวัดลักษณะเฉพาะกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ได้กราฟดังรูป 5.50



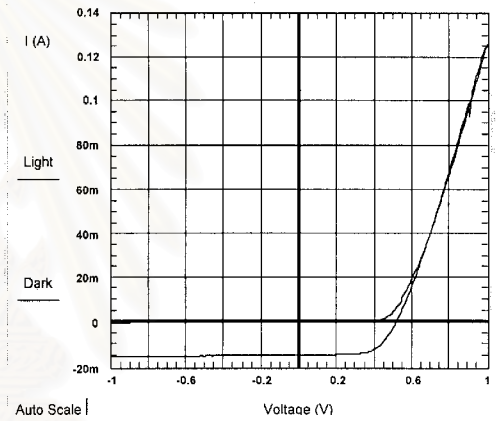
ตำแหน่ง แฉว 1 หลัก 3



ตำแหน่ง แฉว 5 หลัก 3



ตำแหน่ง แฉว 6 หลัก 4



ตำแหน่ง แฉว 7 หลัก 4

รูปที่ 5.50 กราฟแสดงลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS232 สำหรับเซลล์ย่อยที่มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน ( $\eta$ )สูง โดยตำแหน่งสอดคล้องกับรูป 5.47

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ได้ข้อมูลจากการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ดังรูปที่ 5.51 ตำแหน่งต่าง ๆ สอดคล้องกับเซลล์ทั้ง 40 เซลล์ย่อย ตามรูปที่ 5.47

4.131	8.87	9.924	-	-
6.358	7.859	7.365	-	-
6.95	8.37	7.357	7.507	-
8.288	8.723	8.396	8.314	9.253
7.048	8.913	10.03	4.654	9.508
6.636	8.521	9.323	9.669	8.965
7.196	8.19	9.235	9.653	8.986
6.789	7.441	7.768	9.06	9.162

Efficiency(%)

38.07	61.07	62.95	-	-
51.16	56.67	51.4	-	-
54.51	56.79	50.59	50.8	-
61.98	58.11	56.75	56.8	60.84
55.51	59.94	62.07	36.15	58.13
57.88	64.98	64.1	63.75	61.46
59.2	60.59	65.33	64.59	63.73
59.02	59.06	59.13	63.99	64.02

Fill factor(%)

0.41	0.49	0.52	-	-
0.46	0.5	0.49	-	-
0.46	0.51	0.49	0.5	-
0.46	0.5	0.52	0.51	0.53
0.43	0.49	0.52	0.44	0.53
0.43	0.48	0.51	0.53	0.53
0.43	0.48	0.5	0.52	0.51
0.43	0.47	0.49	0.5	0.51

 $V_{oc}$ (Volt)

26.47	29.64	30.31	-	-
27.01	27.73	29.24	-	-
27.71	28.9	29.68	29.56	-
29.07	30.02	28.46	28.7	28.7
29.53	30.34	31.06	29.26	30.86
26.66	27.32	28.52	28.62	27.52
28.27	28.16	28.27	28.74	27.64
26.75	26.8	26.81	28.32	28.06

 $J_{sc}$ (mA/cm<sup>2</sup>)

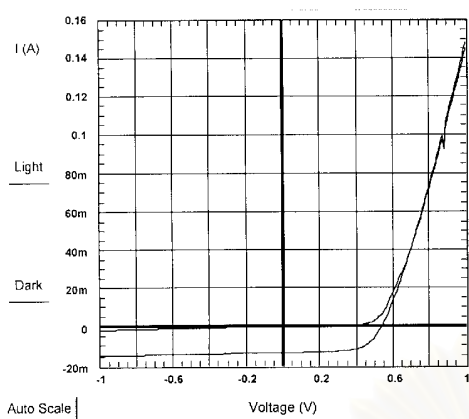
รูปที่ 5.51 ข้อมูลจากการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS232 ทั้ง 40 เซลล์ย่อย

ผลการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS232 ตามรูปที่ 5.51 พบว่า สมบัติการนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง CIGS มีค่าต่างๆกระจายตามองค์ประกอบของธาตุในฟิล์มบาง CIGS230 ตามตารางที่ 5.19 ดังนี้ ค่า  $\eta$  มีค่าตั้งแต่ 6-10 % ค่า FF มีค่าตั้งแต่ 50-65% ค่า  $V_{oc}$  มีค่าตั้งแต่ 0.43-0.53 โวลต์ ค่า  $J_{sc}$  มีค่าตั้งแต่ 26-31  $\text{mA/cm}^2$

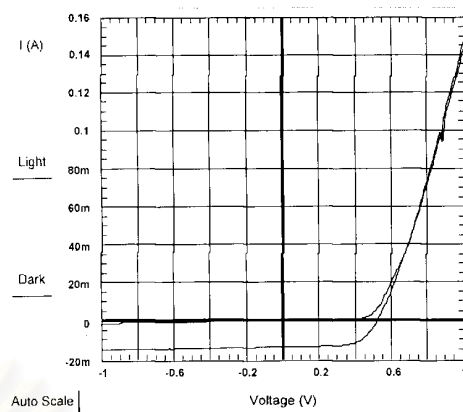
จากข้อมูลเหล่านี้พบว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS232 มีค่า  $V_{oc}$  เพิ่มขึ้นเล็กน้อย เป็นผลมาจากการตัดชั้น i-ZnO ค่า  $V_{oc}$  ที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อย เป็นเหตุให้สันนิษฐานว่า ยังคงมีความต่างศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมบริเวณรอยต่ออิวิชันอยู่ ดังนั้นต่อไปจะเตรียมเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ตามขั้นตอนที่กล่าวมาทั้งหมด นอกจากตัดชั้น i-ZnO ออก และลดความหนาของฟิล์มบาง CdS ลงเพื่อลดความต่างศักย์ที่ไปตกคร่อมบริเวณนั้น

#### - เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS240

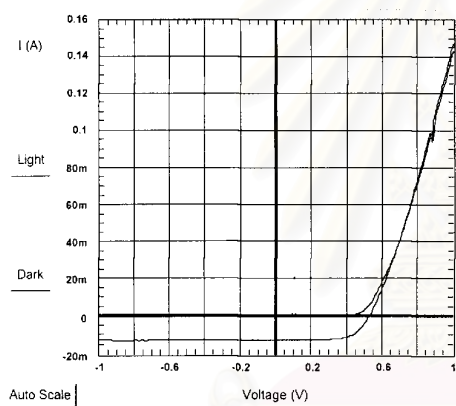
ทำการเตรียมฟิล์มบาง CIGS240 ให้มีโปรไฟล์อุณหภูมิซ้ำกับฟิล์มบาง CIGS230 ตามตามตารางที่ 5.18 ต่างกันตรงที่มีการปรับอุณหภูมิของแหล่งระเหย Cu ขึ้นอีก 2 องศาและ ก่อนเปิดชุดเตอริให้อุณหภูมิของแหล่งระเหย Cu เข้าสู่ภาวะเสถียรนานขึ้นจากเดิม 15 นาที เพิ่มเป็น 30 นาที นำไปเตรียมเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS240 ตัดชั้น i-ZnO แล้วลดความหนาของฟิล์มบาง CdS ลง โดยใช้เวลาในการเคลือบฟิล์มบาง CdS ลดลงเหลือเพียง 6 นาที เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS240 ที่เตรียมได้ถูกแบ่งเป็นเซลล์ย่อยๆทั้งหมด 40 เซลล์ตามรูปที่ 5.47 นำเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS240 ไปวัดลักษณะเฉพาะกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ ได้กราฟดังรูป 5.52



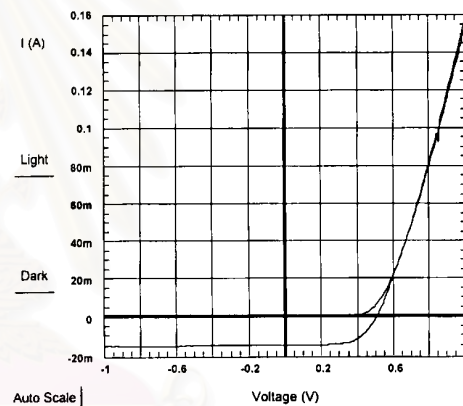
ตำแหน่ง แถว 2 หลัก 5



ตำแหน่ง แถว 4 หลัก 5



ตำแหน่ง แถว 5 หลัก 5



ตำแหน่ง แถว 7 หลัก 4

รูปที่ 5.52 กราฟแสดงลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS240 สำหรับเซลล์ย่อยที่มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน ( $\eta$ ) สูงโดยตำแหน่งสอดคล้องกับรูป 5.47



ได้ข้อมูลจากการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ดังรูปที่ 5.53 ตำแหน่งต่างๆสอดคล้องกับเซลล์ทั้ง 40 เซลล์ย่อย ตามรูปที่ 5.47

7.153	7.223	8.704	9.47	-
6.884	8.104	9.021	9.859	10.33
7.446	8.113	9.504	8.714	9.845
6.095	8.525	9.293	9.816	10.57
6.728	6.852	9.293	9.816	10.3
5.882	6.933	9.188	9.322	9.309
6.168	7.346	8.496	10.06	9.349
4.977	6.428	6.884	7.528	8.648

Efficiency(%)

61.05	57.75	63.78	66.17	-
56.86	59.36	59.39	62.93	65.5
61.97	61.65	62.41	58.47	65.3
51.11	63.02	60.4	63.2	63.26
55.87	53.83	61.29	65	66.52
52.81	56.4	64.26	64.36	64.15
53.02	55.81	58.04	63.86	60.83
50.15	56.77	58.28	60.23	61.97

Fill factor(%)

0.46	0.49	0.49	0.52	-
0.46	0.48	0.51	0.51	0.53
0.46	0.48	0.51	0.25	0.52
0.44	0.48	0.51	0.53	0.52
0.45	0.46	0.49	0.51	0.53
0.43	0.47	0.5	0.51	0.51
0.43	0.47	0.49	0.5	0.5
0.39	0.46	0.48	0.49	0.5

$V_{oc}$ (Volt)

25.47	25.53	27.85	27.52	-
26.32	28.44	29.79	30.72	29.76
26.12	27.42	29.86	28.66	28.99
26.58	28.18	30.77	29.3	32.12
26.76	27.67	30.72	29.97	29.21
25.64	26.15	28.59	28.4	28.45
27.06	28.01	29.87	31.5	30.74
25.44	24.61	24.64	25.51	27.91

$J_{sc}$ (mA/cm<sup>2</sup>)

รูปที่ 5.53 ข้อมูลจากการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS240 ทั้ง 40 เซลล์ย่อย

ผลการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS240 ตามรูปที่ 5.53 พบว่า สมบัติการนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง CIGS มีค่าต่างๆกระจายตามองค์ประกอบของธาตุในฟิล์มบาง CIGS230 ตามตารางที่ 5.19 ดังนี้ ค่า  $\eta$  มีค่าตั้งแต่ 6-10.6 % ค่า FF มีค่าตั้งแต่ 50-66% ค่า  $V_{oc}$  มีค่าตั้งแต่ 0.43-0.53 โวลต์ ค่า  $J_{sc}$  มีค่าตั้งแต่ 25-31.5 mA/cm<sup>2</sup>

จากข้อมูลเหล่านี้พบว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS240 มีค่า  $V_{oc}$  ไม่เพิ่มขึ้นเลย แต่  $\eta$  ที่มีค่าเกิน 10 % มีหลายตำแหน่งมากขึ้น เป็นผลจากการลดความหนาของชั้นฟิล์มบาง CdS นั้นเอง

จากการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS231, 232 และ 240 สรุปได้ว่า ค่า  $V_{oc}$  ต่ำไม่ได้เป็นผลจากการตกคร่อมของโวลต์บริเวณรอยต่ออิวิธพันธ์ (i-ZnO และ CdS) ตามที่สันนิษฐาน ส่วนสาเหตุที่แท้จริงนั้นยังสรุปไม่ได้

### 5.5.6 ความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบของธาตุ กับ สมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS

จากผลการวัด EDS ในฟิล์มบาง CIGS 230 และการวัดสมบัติการนำไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS231, CIGS232 และ CIGS240 พบว่า ค่า  $\frac{Cu}{In + Ga}$  ที่มีค่าต่างๆกันของฟิล์มบาง CIGS จะส่งผลอย่างเด่นชัดต่อสมบัติการนำไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS (ค่า  $\frac{Ga}{In + Ga}$  มีความแตกต่างกันทั่วผิวฟิล์มน้อย ดังนั้นจึงส่งผลต่อสมบัติการนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง CIGS น้อยมากเมื่อเทียบกับผลของ  $\frac{Cu}{In + Ga}$ ) จากตารางที่ 5.19 สามารถประมาณค่า  $\frac{Cu}{In + Ga}$  ทั่วทั้งฟิล์มบางตามตำแหน่งของการแบ่งเซลล์แสงอาทิตย์ตามรูปที่ 5.47 โดย นำค่า  $\frac{Cu}{In + Ga}$  จากตารางที่ 5.19 มาเขียนกราฟตามแนวแกนหลัก และ แนวทแยง ลากเส้นแนวโน้มของข้อมูลเพื่อหาค่าประมาณของตำแหน่งต่างๆ ได้ผลดังตารางในรูปที่ 5.54

0.72	0.81	0.91	1.06	1.40
0.71	0.79	0.87	0.97	1.10
0.70	0.75	0.83	0.86	0.95
0.68	0.73	0.79	0.84	0.89
0.65	0.70	0.74	0.80	0.86
0.62	0.67	0.70	0.77	0.82
0.57	0.62	0.66	0.73	0.78
0.53	0.58	0.62	0.69	0.75
0.44	0.50	0.57	0.64	0.71

รูปที่ 5.54 ค่าอัตราส่วน  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ที่ได้จากการประมาณค่า  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ของฟิล์มบาง CIGS230

จากรูปที่ 5.49, 5.51, 5.53 และ 5.54 เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  กับสมบัติ

การนำไฟฟ้าต่างๆของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS231, 232 และ 240 ได้ดังรูปที่ 5.55

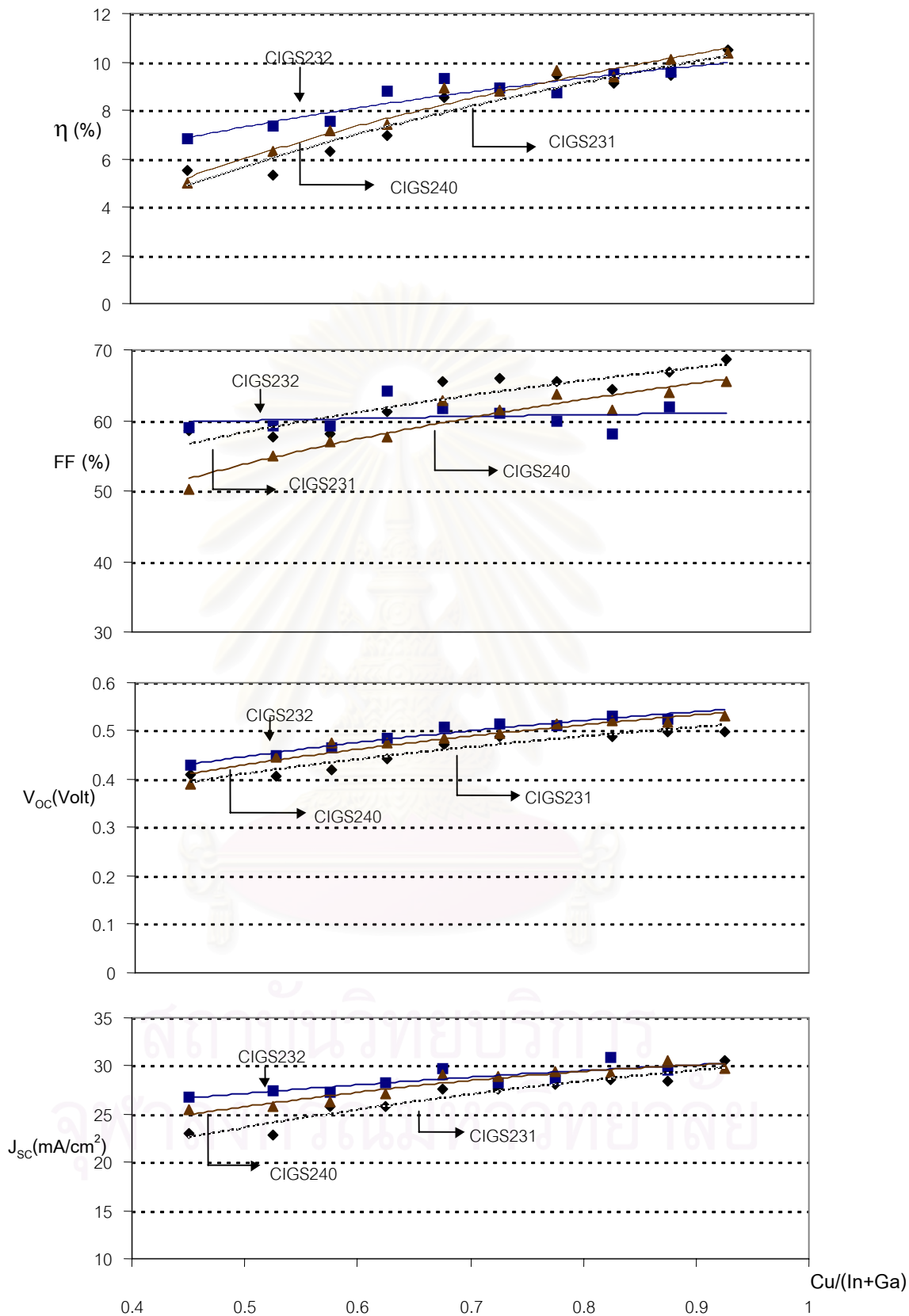
จากรูปที่ 5.55 พบว่า ค่า  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ที่มีค่าตั้งแต่ 0.7 ขึ้นไป ทั้ง  $\eta$ , FF,  $V_{oc}$  และ

$J_{sc}$  ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS231, CIGS232 และ CIGS240 มีค่าใกล้เคียงกัน แม้ว่าเซลล์แสงอาทิตย์ทั้งสามนั้นจะมีการปรับชั้นอื่นให้ต่างกัน แสดงให้เห็นว่า องค์ประกอบของธาตุ

Cu ที่เหมาะสมจะมีบทบาทต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS เป็นอย่างมาก ตำแหน่งที่มี  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  ตั้งแต่ 0.875 ขึ้นไป ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์

แสงอาทิตย์  $\eta$  มีค่ามากกว่า 10 % ขึ้นไป

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.55 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  กับ สมบัติการนำไฟฟ้าต่างๆ

## บทที่ 6

### สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

การเตรียมฟิล์มบาง CIGS ถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีการระเหยร่วม แบบ Bi-layer process ซึ่งเป็นวิธีที่สามารถกำหนดสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบได้ ส่วนสำคัญที่เป็นตัวกำหนดกระบวนการเตรียมฟิล์มบาง CIGS เพื่อให้ได้สัดส่วนของธาตุองค์ประกอบที่เหมาะสม ได้แก่ โพรไฟล์อุณหภูมิที่ใช้เตรียมฟิล์มบาง CIGS ตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง CIGS ที่มีโพรไฟล์อุณหภูมิต่างๆกันได้ด้วยวิธีการดังนี้ การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบในฟิล์มบาง CIGS ด้วยวิธี EDS ตรวจสอบลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง CIGS ไม่ว่าจะเป็นในแง่ของขนาดเกรน ความขรุขระของผิว ความพรุน ความเป็นเนื้อเดียวกันของฟิล์ม ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (SEM) ตรวจสอบโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง CIGS เพื่อคำนวณหาค่าคงตัวของแลตติซ a และ c เพื่อหาโพรไฟล์อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเตรียมเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS เพื่อตรวจสอบสมบัติการนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง CIGS

ผลที่ได้มีดังนี้

1. ผลการตรวจองค์ประกอบของฟิล์มบาง CIGS ที่มีอุณหภูมิฮีทเตอร์ 640 °C แสดงดังตารางที่ 6.1

ตารางที่ 6.1 อัตราส่วน Cu/(In+Ga) กับ Ga/(In+Ga) ของฟิล์มบาง CIGS81, CIGS82, CIGS100 และ CIGS 108

CIGS81		CIGS82		CIGS100		CIGS108	
Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
0.50	0.37	0.76	0.37	0.74	0.26	0.41	0.14
0.50	0.37	0.69	0.30	0.61	0.27	0.37	0.14
0.49	0.39	0.50	0.27	0.50	0.26	0.31	0.15
0.52	0.37	0.55	0.24	0.52	0.24	0.28	0.11
0.51	0.46	0.58	0.27	0.70	0.26	0.42	0.17

โพรไฟล์อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS81 กับ CIGS82 ต่างก็ใช้เวลาในการเตรียมฟิล์มบาง t1 และ t2 เท่ากัน มีความต่างกันว่า CIGS82 ปรับอุณหภูมิของแหล่งระเหย Cu และ Ga ซึ่งส่งผลต่อองค์ประกอบของฟิล์มบาง CIGS ตามตารางที่ 6.1 สำหรับโพรไฟล์

อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS100 กับ CIGS108 อุณหภูมิของแหล่งระเหย Cu, In, Ga และ Se เท่ากัน ต่างกันที่เวลา  $t_1$  และ  $t_2$  ที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ส่งผลต่อองค์ประกอบของฟิล์มบาง CIGS ตามตารางที่ 6.1 แสดงว่าการเลือกเวลาที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ส่งผลต่อองค์ประกอบของฟิล์มบางอย่างมากแม้อัตราส่วนของ  $\frac{t_1}{t_2}$  ของฟิล์มบาง CIGS100 และ CIGS108 เท่ากันก็ตาม สรุปได้ว่าการปรับโปรไฟล์อุณหภูมิทั้งในแง่อุณหภูมิของแหล่งระเหย และ เวลาที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ส่งผลต่อองค์ประกอบของฟิล์มบาง CIGS

ความหนาของฟิล์มบาง CIGS ทั้ง 4 มีค่าประมาณ 3.0-3.5  $\mu\text{m}$  ขนาดและรูปร่างเกรนสอดคล้องกับองค์ประกอบของธาตุในฟิล์มบาง CIGS ทุกตัวมีผิวหน้าพรุน และขรุขระ ตามรูปที่ ข.1-ข.4 ในภาคผนวก ข

2. ผลการวิเคราะห์ฟิล์มบาง CIGS ที่มีอุณหภูมิฮีทเตอร์  $620^\circ\text{C}$  พบว่า ค่าคงตัวแลตติซของฟิล์มบาง CIGS ทั้งหมดมีค่า  $a$  ตั้งแต่ 5.6468-5.7716  $\text{\AA}$  และ ค่า  $c$  ตั้งแต่ 11.4298-11.7043  $\text{\AA}$  ได้ค่า  $c/a = 2.0013-2.0454$  แบบอย่างการเลี้ยวเบนมีระนาบ (112) เป็นลักษณะเด่น ดังรูปที่ ค.1-ค.5 ในภาคผนวก ค องค์ประกอบของฟิล์มบาง CIGS แสดงดังตารางที่ 6.2

ตารางที่ 6.2 อัตราส่วน Cu/III กับ Ga/III ของฟิล์มบาง CIGS109, CIGS116, CIGS118, CIGS125, CIGS126 และ CIGS127

CIGS109		CIGS116		CIGS118		CIGS125		CIGS126		CIGS127	
Cu/III	Ga/III	Cu/III	Ga/III	Cu/III	Ga/III	Cu/III	Ga/III	Cu/III	Ga/III	Cu/III	Ga/III
0.43	0.31	0.49	0.79	0.53	0.75	1.48	0.40	0.96	0.39	0.96	0.39
0.30	0.40	0.45	0.71	0.43	0.78	1.19	0.43	0.95	0.43	0.92	0.40
0.30	0.45	0.45	0.81	0.43	0.78	0.93	0.46	0.86	0.45	0.94	0.39
0.29	0.46	0.59	0.70	0.47	0.77	0.98	0.39	0.91	0.36	0.93	0.45
0.37	0.41	0.65	0.74	0.44	0.74	1.26	0.50	1.03	0.49	0.80	0.34

\* III = In + Ga

ฟิล์มบาง CIGS109, CIGS116 และ CIGS118 ปรับอุณหภูมิของแหล่งระเหย In และ Ga พร้อมทั้งเวลา โดย  $\frac{t_1}{t_2} = 0.50 - 0.62$  ฟิล์มบาง CIGS125-127 ปรับให้อุณหภูมิของแหล่งระเหยของแต่ละธาตุเท่ากัน ปรับเวลา ให้  $\frac{t_1}{t_2} = 0.77 - 0.83$  การปรับโปรไฟล์อุณหภูมิใน

การเตรียมฟิล์มบาง ส่งผลต่อองค์ประกอบของฟิล์มบาง CIGS ดังตารางที่ 6.2 กล่าวคือ ฟิล์มบาง CIGS ที่ใช้  $\frac{t_1}{t_2} = 0.50 - 0.62$  ฟิล์มที่ได้มีองค์ประกอบของธาตุไม่ดีตามตารางที่ 6.2 ไม่เหมาะจะนำไปเตรียมชั้นดูดกลืนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ ภาคตัดขวางของฟิล์มมีลักษณะซ้อนกันเป็นชั้นไม่เป็นแท่งแบบ columnar ฟิล์มมีความหนาตั้งแต่ 2.5-5.0  $\mu\text{m}$  ฟิล์มบาง CIGS ที่ใช้  $\frac{t_1}{t_2} = 0.77 - 0.83$  พบว่าค่าของ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  และ  $\frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}}$  แม้จะสูงมากไปแต่สัดส่วนก็เริ่มใกล้เคียงกับฟิล์มบาง CIGS ที่เหมาะสำหรับเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ มีเกรนขนาดใหญ่ ภาคตัดขวางของฟิล์มไม่มีลักษณะซ้อนกันเป็นชั้น ฟิล์มมีความหนาตั้งแต่ 1.5-2.0  $\mu\text{m}$

ภาพถ่ายจาก SEM ของฟิล์มบาง CIGS ทุกตัวอย่างที่เตรียมได้สอดคล้องกับองค์ประกอบของธาตุในฟิล์มบาง CIGS นั้นๆ เนื้อฟิล์มมีความเป็นเนื้อเดียวกัน ผิวหน้ามีความพรุนขรุขระ ตามรูปที่ ข.5-ข.10 ในภาคผนวก ข

3. ผลการวิเคราะห์ฟิล์มบาง CIGS230 และสมบัติทางไฟฟ้าเมื่อนำไปเตรียมเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS231, CIGS232 และ CIGS240 พบว่า ฟิล์มบาง CIGS230 มีค่าคงตัวแลตติซ  $a = 5.7127 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.5690 \text{ \AA}$  และ  $c/a = 2.0251$  แบบอย่างการเลี้ยวเบนมีระนาบ (112) เป็นลักษณะเด่น ดังรูป 5.41 เมื่อตรวจสอบธาตุองค์ประกอบอย่างละเอียดทั่วฟิล์มบาง CIGS230 พบว่าฟิล์มบาง CIGS ที่เราเตรียมได้มีความไม่สม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบกระจายทั่วฟิล์มบาง โดย  $0.48 \leq \frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 1.23$  และ  $0.17 \leq \frac{\text{Ga}}{\text{In} + \text{Ga}} \leq 0.24$  เป็นผลเนื่องจากข้อจำกัดของระบบที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ภาพถ่ายจาก SEM ของฟิล์มบาง CIGS230 สอดคล้องกับองค์ประกอบของธาตุในฟิล์มบาง CIGS230 ตามตารางที่ 5.19 กล่าวคือ ตำแหน่งที่มีธาตุองค์ประกอบของ Cu มากจะมีขนาดเกรนใหญ่ ตำแหน่งที่ Cu น้อย ขนาดเกรนจะเล็ก ตำแหน่งที่มีธาตุองค์ประกอบของ In และ Ga มากจะมีเกรนเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมใหญ่ เนื้อฟิล์มมีความเป็นเนื้อเดียวกัน ผิวหน้ามีความพรุนขรุขระ ตามรูปที่ ข.11 ในภาคผนวก ข

4. ผลการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS231, CIGS232 และ CIGS240 พบว่า เซลล์ที่มีประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานสูงสุด ( $\eta$ ) ของเซลล์แสงอาทิตย์ทั้ง 3 ตัวนี้มีสมบัติต่างๆดังตารางที่ 6.3

ตารางที่ 6.3 ข้อมูลเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูงสุดจากการวัดลักษณะเฉพาะของกระแสและความต่างศักย์

ตัวอย่าง	พื้นที่ (cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	FF (%)	V <sub>oc</sub> (Volt)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
CIGS231	0.3250	10.49	68.65	0.50	30.57
CIGS232	0.4949	10.03	62.07	0.52	31.06
CIGS240	0.4625	10.57	63.26	0.52	32.12

สมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS231, CIGS232 และ CIGS240 มีค่ากระจายทั้งแผ่นตามความไม่สม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบของฟิล์มบาง CIGS โดยเฉพาะ  $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}}$  จะมีบทบาทสำคัญอย่างมากต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ การตกคร่อมของโวลต์บริเวณรอยต่ออิมิตชัน (i-ZnO และ CdS) ไม่ใช่สาเหตุที่แท้จริงที่ทำให้ ค่า V<sub>oc</sub> ของเซลล์แสงอาทิตย์ที่เตรียมได้มีค่าต่ำ

### ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1. ทำให้ทราบผลกระทบของโปรไฟล์อุณหภูมิที่มีต่อองค์ประกอบ และโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมได้
2. ทำให้ทราบโปรไฟล์อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ของระบบการเตรียมฟิล์มบางที่ใช้ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เพื่อให้มีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการเป็นชั้นดูดกลืนในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS
3. องค์ประกอบของธาตุต่างๆในฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมได้จะมีค่าต่างๆกันกระจายทั่วทั้งแผ่น แม้จะเตรียมด้วยโปรไฟล์อุณหภูมิเดียวกัน ทำให้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติต่างๆของฟิล์มบาง CIGS กับ องค์ประกอบของธาตุที่มีค่าแตกต่างกันได้ในการเตรียมฟิล์มบาง CIGS 1 ตัวอย่าง

### ข้อเสนอแนะ

ถ้าต้องการให้ฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบทั่วทั้งแผ่น จะต้องปรับระบบการเตรียมฟิล์มบาง CIGS ให้แทนวางวัสดุรองรับ และฮีทเตอร์มีระยะห่างจากแหล่งระเหยทั้งหมดมากขึ้น เพื่อให้ไอของธาตุจากแหล่งระเหยทั้ง 4 กระจายตัวบนแผ่นวัสดุรองรับ ได้มีวงกว้างมากขึ้น ส่งผลให้ฟิล์มบาง CIGS มีความสม่ำเสมอมากขึ้น



## รายการอ้างอิง

- [1] Scholdstrom, J. End point detection for coevaporation of CIGS films for solar cells. (12 November 2000) : 1-27.
- [2] Wagner, Mt., Dimstrofer, I., Hofmann, D. M., Lampert, M. D., Karg, F., and Meyer, B. K. Characterization of CuIn(Ga)Se<sub>2</sub> Thin Films. *Phys. Stat. Sol. (a)* 167 (1998) : 131.
- [3] Contreras, M. A., Egaas, B., Ramanathan, K., Hiltner, J., Swartzlander, A., Hasoon, F., and Noufi, R. Progress Toward 20% Efficiency in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Polycrystalline Thin-Film Solar Cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* (July 1999).
- [4] Rau, U. and Schock, H. W. Electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterojunction solar cell-recent achievements, current understanding, and future challenges. *Apply Physics A* (1999) : 13-29.
- [5] Kwok, K. Ng. *Complete Guide to Semiconductor Device*. New York : McGraw-Hill, 1995.
- [6] ศักดิ์ถาวร พงศ์วิชยา. การเตรียมฟิล์มบาง Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> โดยวิธีการระเหยร่วมและการศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์ม. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.
- [7] Neaman, D. A. *Semiconductor Physics & Devices : Basic Principles*. 2<sup>nd</sup> Edition. USA : McGraw-Hill, 1997.
- [8] Sze, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*. 2<sup>nd</sup> Edition. New York : John Wiley & Sons, 1981.
- [9] Yoodee, K. *Crystallographic and Band Structure Properties of Some I-III-VI<sub>2</sub> Chalcopyrite Compounds and Alloys*. Ph.D.Thesis, Department of Physics, University of Ottawa, Ottawa, Canada, 1985.
- [10] ชาญวิทย์ จิตยุทธการ. การเตรียมและการศึกษาลักษณะเฉพาะทางไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2538.
- [11] Schock, H. W. Solar cells based on CuInSe<sub>2</sub> and related compounds : recent progress in Europe. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 34 (1994) : 19-26.
- [12] Mickelsen, R. A. and Chen, W. S. *Apply Physics Letters* 36 (1980) : 371.
- [13] Negami, T., Nishitani, M., Kohara, N., Hashimoto, Y., and Wada, T. Real time composition monitoring methods in physical vapor deposition of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. *MRS Spring Meeting* (1996).
- [14] Tuttle, T. R., Gabor, A. M., Contreras, M. A., Tennant, A. L., Ramanathan, K. R., Fronz, A., Matson, R., and Noufi R. Absorber Processing Issues in High-Efficiency Thin-Film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Based Solar Cells. *Proceedings of the 13<sup>th</sup> NREL Photovoltaic Program Review Meeting-Denver, CO* (16-19 May 1995) : 1-12.

- [15] Nishiwaki, S., Satoh, T., Hayashi, S., Hashimoto, Y., Negami, T., and Wade, T. Preparation of  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  Thin Films from In-Ga-Se Precursors for High Efficiency Solar Cells. The 2<sup>nd</sup> Korea-Japan Joint Seminar on Photovoltaics, Cheju, Korea (1998) : 149-154.
- [16] Hasoon, F. S., Yan, Y., Althani, H., Jones, K. M., Moutinho, H. R., Alleman, J., Al-Jassim, M. M., and Noufi, R. Microstructural properties of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin films used in high-efficiency devices. Thin Solid Films 387 (2001) : 1-5.
- [17] Tuttle, J. R., Albin, D. S., Tennant, A., Gabor, A. M., Contreras, M., and Noufi, R. Characterization of variable-band-gap thin-film  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  : a simple model for the interdiffusion of In and Ga in alloy structures. Solar Energy Materials and Solar Cells 35 (1994) : 193-201.
- [18] Tuttle, J. R., Contreras, M., Bode, M. H., Nile, D., Albin, D. S., Matson, R., Gabor, A. M., Tennant, A., Duda, A., and Noufi, R. Structure, Chemistry and growth mechanisms of photovoltaic quality thin-film  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  grown from a mixed-phase precursor. J. Appl. Phys. 77 (1 January 1995) : 153-160.
- [19] บัญชา ธนบุญสมบัติ. การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคดีฟแฟรกชัน. กรุงเทพมหานคร : สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น) 2544.
- [20] สรินทร์ ลิ้มปนาท และ ศรีไฉล ขุนทน. เครื่องเอกซเรย์ดีฟแฟรกชัน. เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ : ทยุภฏีและหลักรการทำงานเบื้องต้น. สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2544 : 308-322.
- [21] Contreras, M. A., Tuttle, J., Gabor, A., Tennant, A., Ramanathan, K., Asher, S., Franz, A., Keane, J., Wang, L., and Noufi, R. High Efficiency  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Based Solar Cells : Processing of Novel Absorber Structures. The First WCPEC, (24<sup>TH</sup> PVSC IEEE 94) (5-9 December 1994) : 68-75.
- [22] จุลทรศน์นิต์เล็กตรอนแบบสแกนสำหรับงานด้านวัสดุศาสตร์. ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี , จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2542.
- [23] กฤษณา ศิริเลิศมุกกุล. กล้องจุลทรรศน์เล็กตรอนแบบส่องกราด และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์. เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ : ทยุภฏีและหลักรการทำงานเบื้องต้น. สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2544 : 288-305.
- [24] Goldstein, J. I., Romig, A. D., Newbury, D. E., Lyman, C. E., Echlin, P., Ficri, C., Joy, D. C., and Lifshin, E. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 2<sup>nd</sup> Edition. New York : Plenum Press, 1992.
- [25] คมกฤษณ์ ปูนอม. การเตรียมฟิล์มซิงค์ออกไซด์แบบโปร่งใสและนำไฟฟ้า. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2540.
- [26] ไปรมา ดิษฐสมบุญ. กระบวนการการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เตรียมโดยวิธีออบเคลือบสารเคมี. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.

[27] ดุสิต เครื่องงาม. สิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ : ฟิสิกส์ เทคโนโลยี และการใช้งาน. เล่ม 1  
กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.

[28] Moss, T. S. Handbook on Semiconductors. North-Holland Publishing, 1981.



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก

ตารางที่ ก.1 ข้อมูลจากการวัดโฟตอนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง CIGS 81

มีความคลาดเคลื่อน 2.89

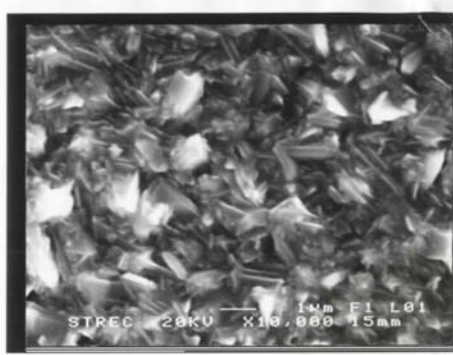
%

	In-1	In-2	In-3	In-4	In-5	In-6	Cu-1	Cu-2	Ga-1	Ga-2	Se-1	Se-2
A	18.36	375.7	176.4	45.17	14.76	6.51	131.1	17.44	73.58	10.67	150.0	22.65
C	3.42	3.50	3.71	3.91	4.13	4.36	8.14	8.99	9.32	10.32	11.24	12.50
W	0.49	0.05	0.06	0.07	0.04	0.05	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09
FWHM	0.17	0.13	0.14	0.17	0.12	0.17	0.17	0.18	0.18	0.21	0.19	0.22
พื้นที่ใต้กราฟ	22.14	51.08	26.34	7.67	1.50	0.74	23.47	3.34	13.94	2.17	30.85	5.16
พื้นที่ใต้กราฟรวม	Cu = 26.81		In = 109.48			Ga = 16.11		Se = 36.02				

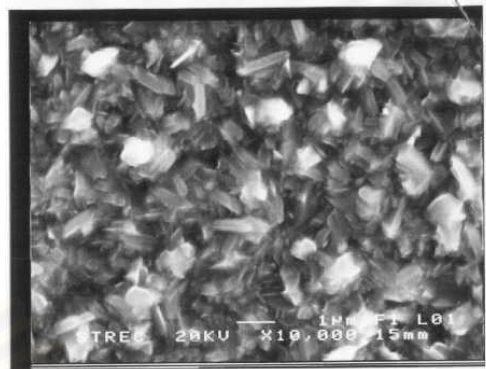


สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

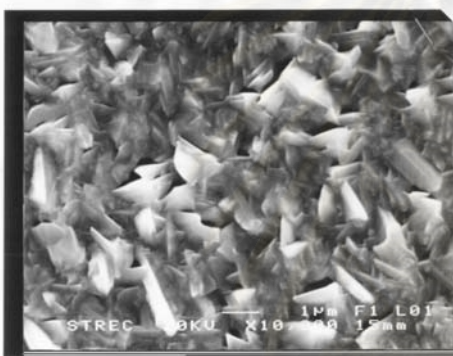
## ภาคผนวก ข



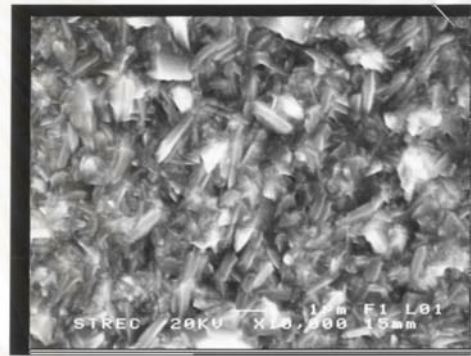
(a)



(b)



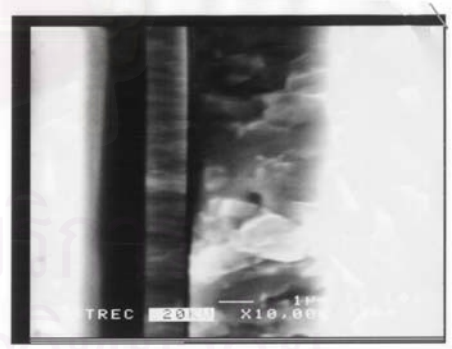
(c)



(d)



(e)

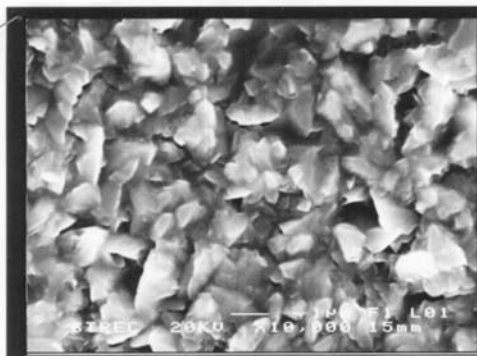


(f)

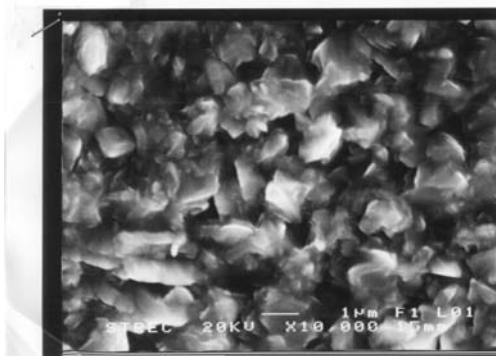
รูปที่ ข.1 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS 81 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM

(a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3

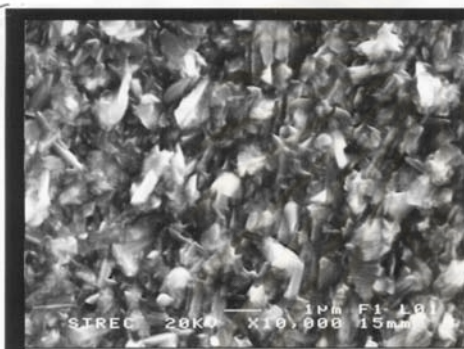
(d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5 (f) ภาคตัดขวาง



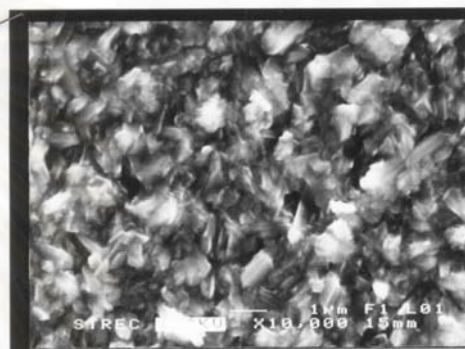
(a)



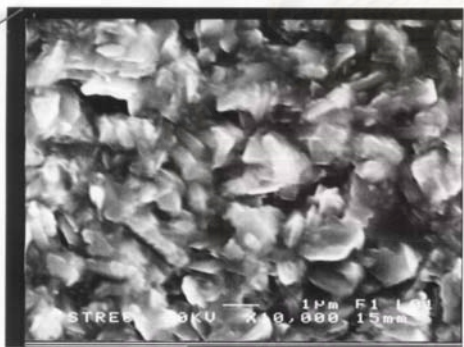
(b)



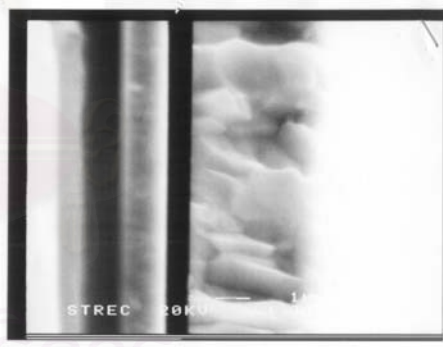
(c)



(d)



(e)

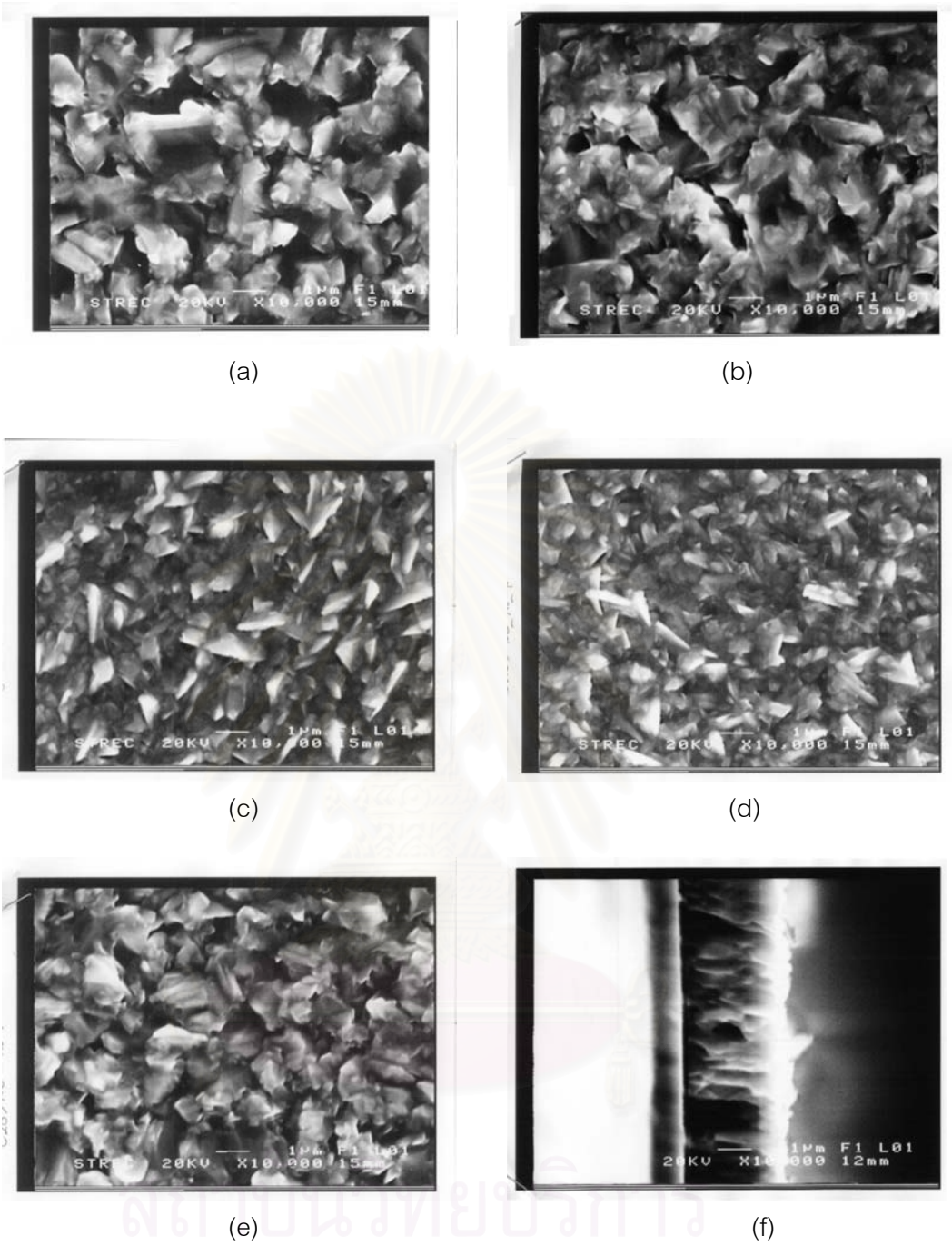


(f)

รูปที่ ข.2 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS 82 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM

(a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3

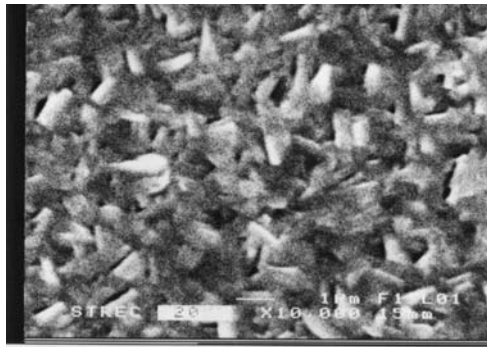
(d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5 (f) ภาคตัดขวาง



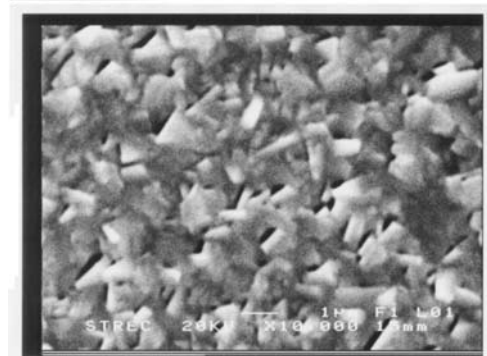
รูปที่ 3 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS 100 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM

- (a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3
- (d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5 (f) ภาคตัดขวาง

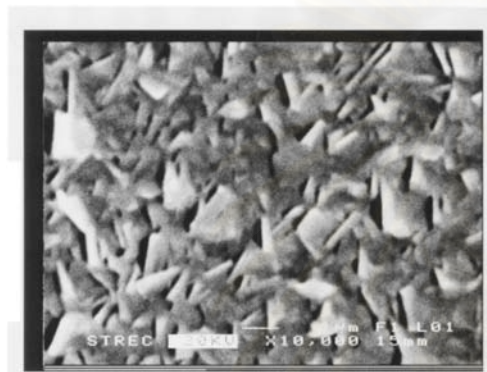




(a)



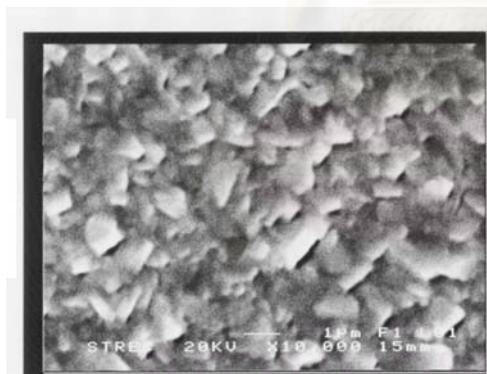
(b)



(c)



(d)



(e)

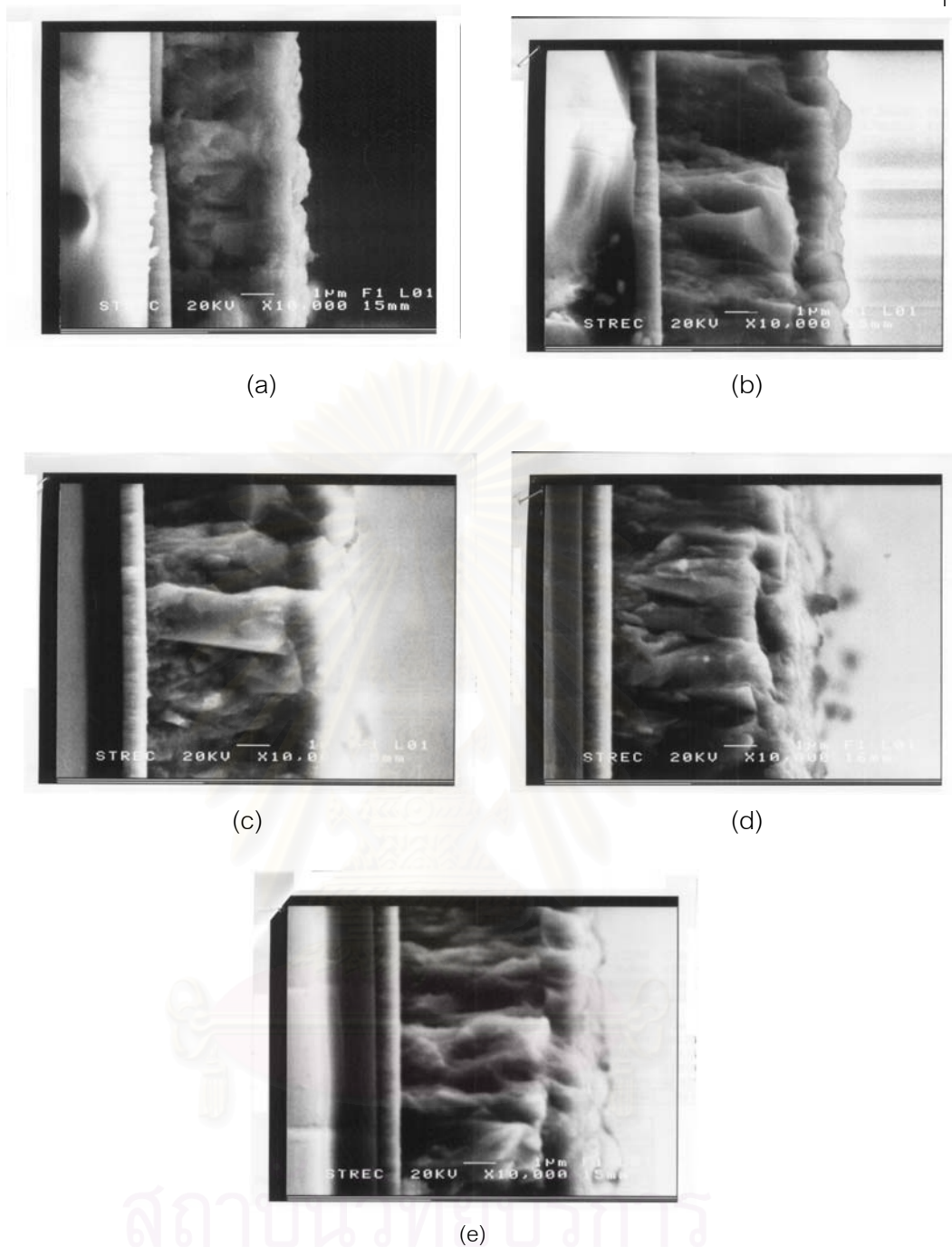


(f)

รูปที่ ๓.๔ แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS 108 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM

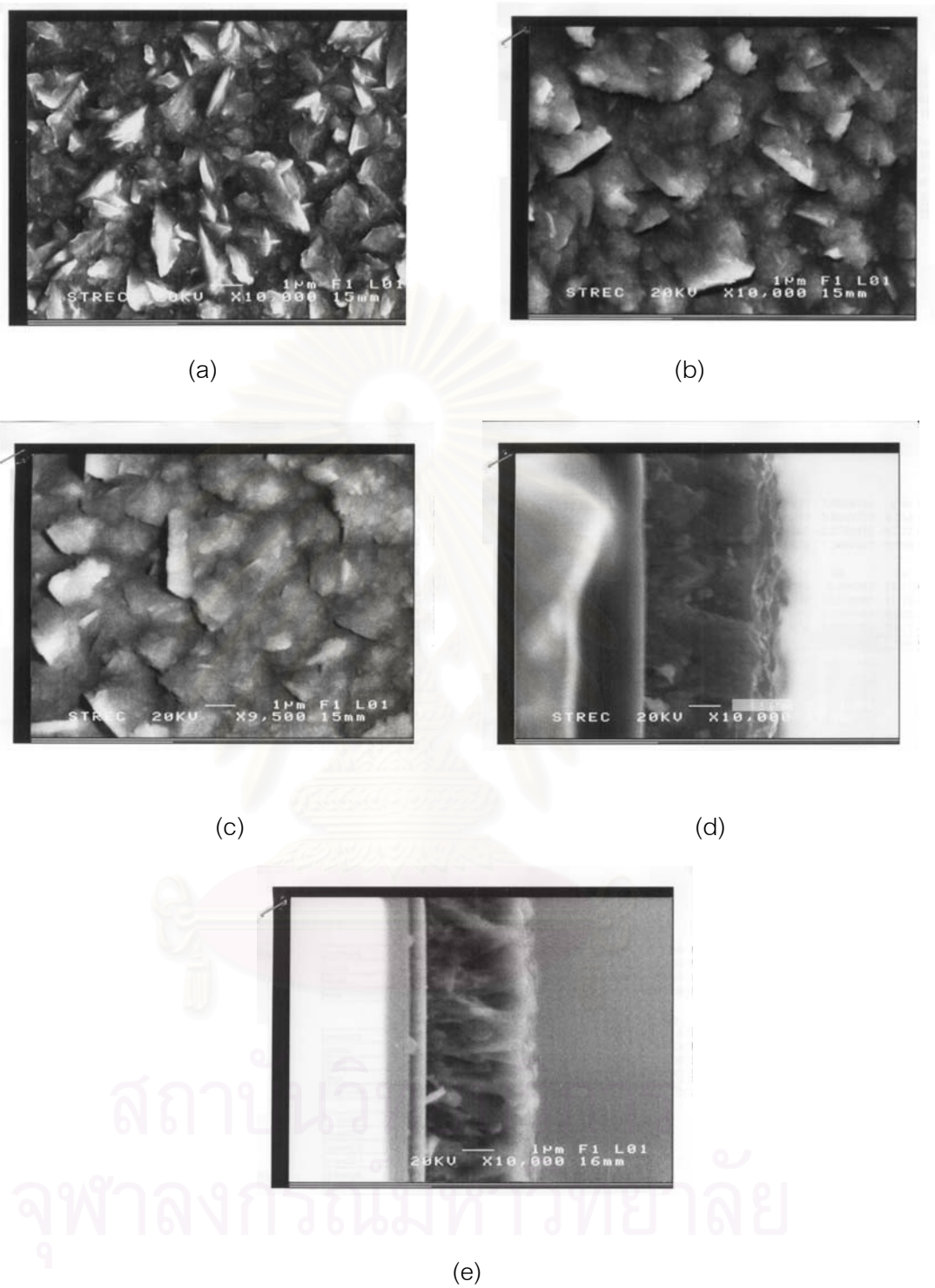
(a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3

(d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5 (f) ภาคตัดขวาง

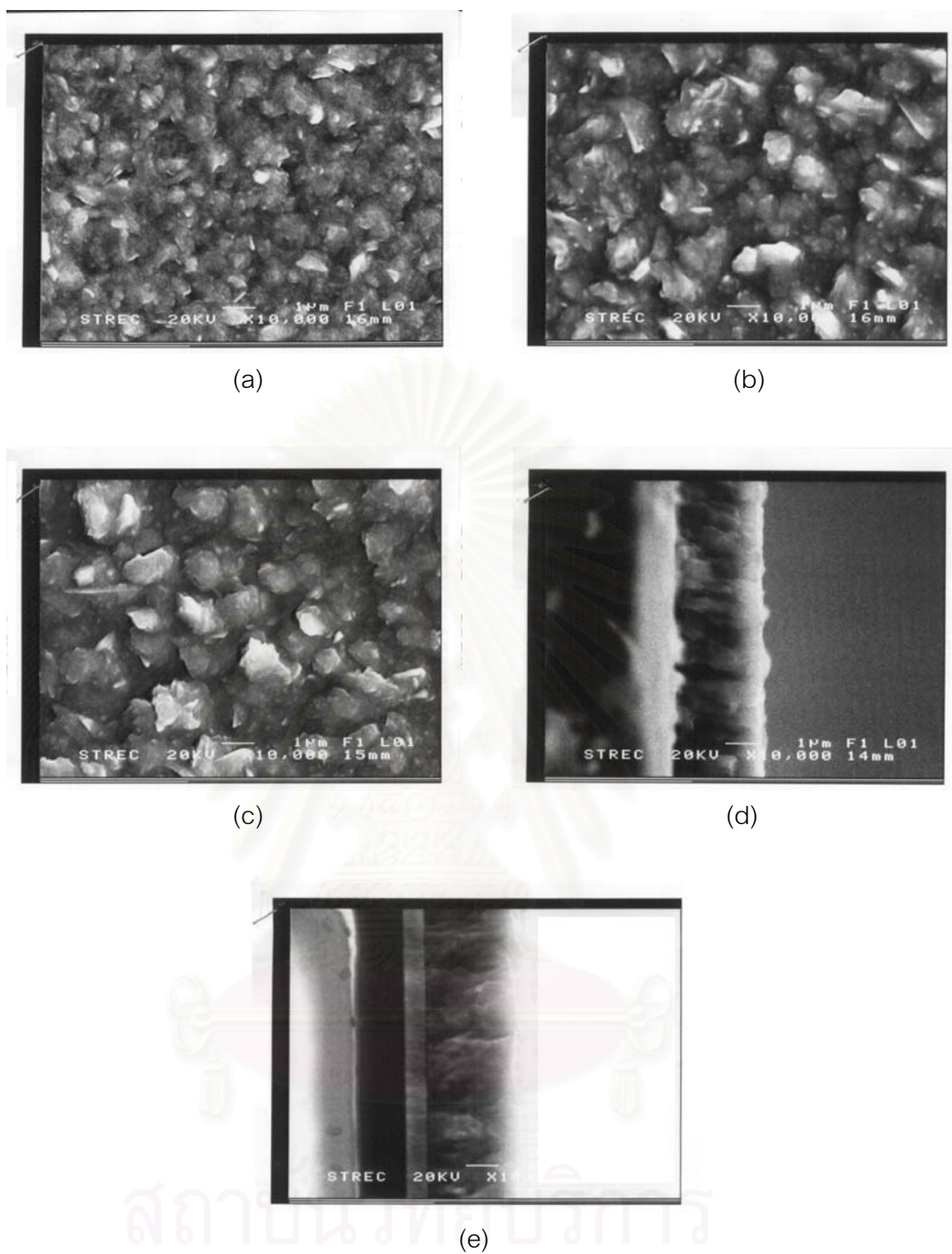


รูปที่ ๑.๕ แสดงลักษณะภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS 109 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM

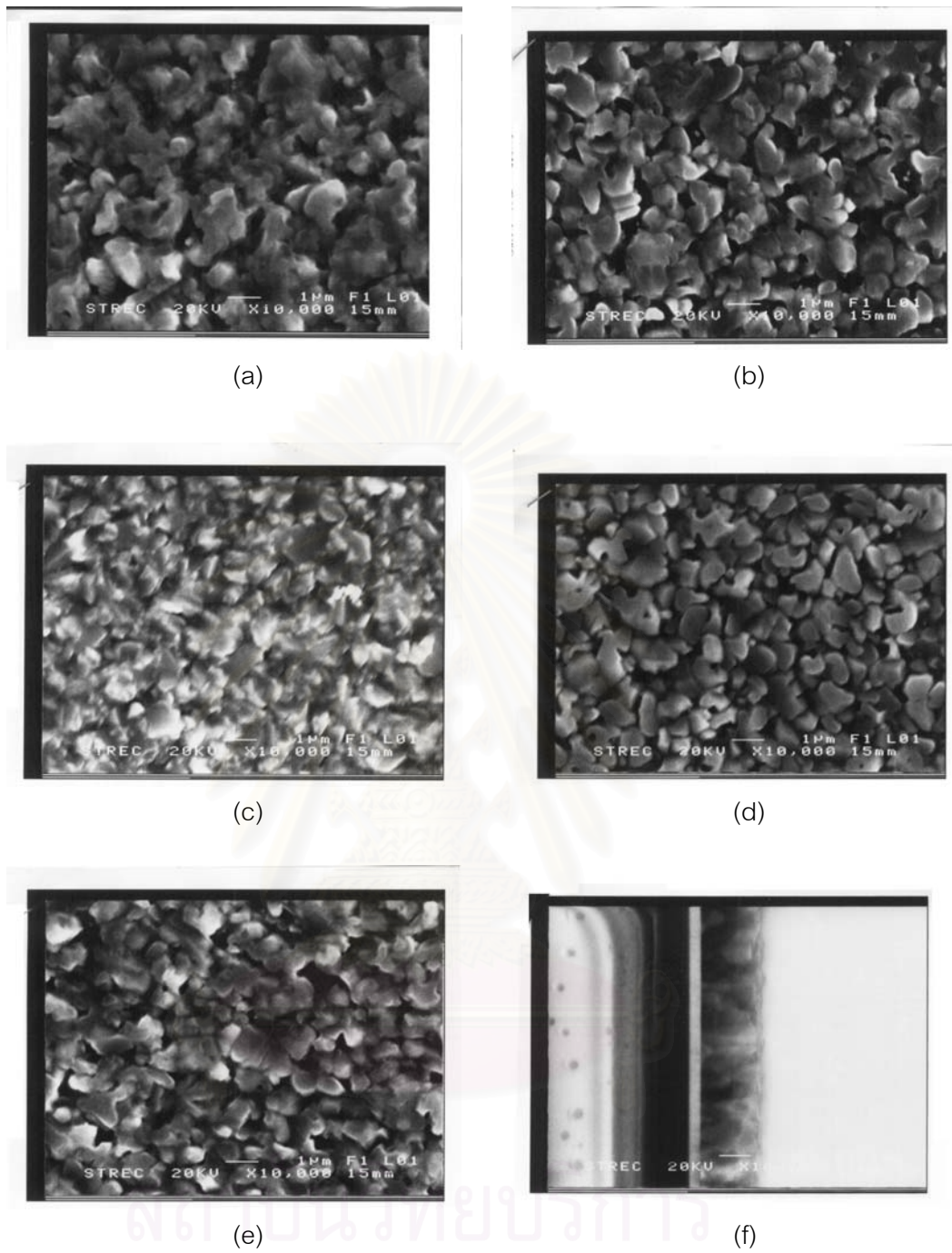
(a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3 (d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5



รูปที่ ข.6 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS 116 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM  
 (a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3 (d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5

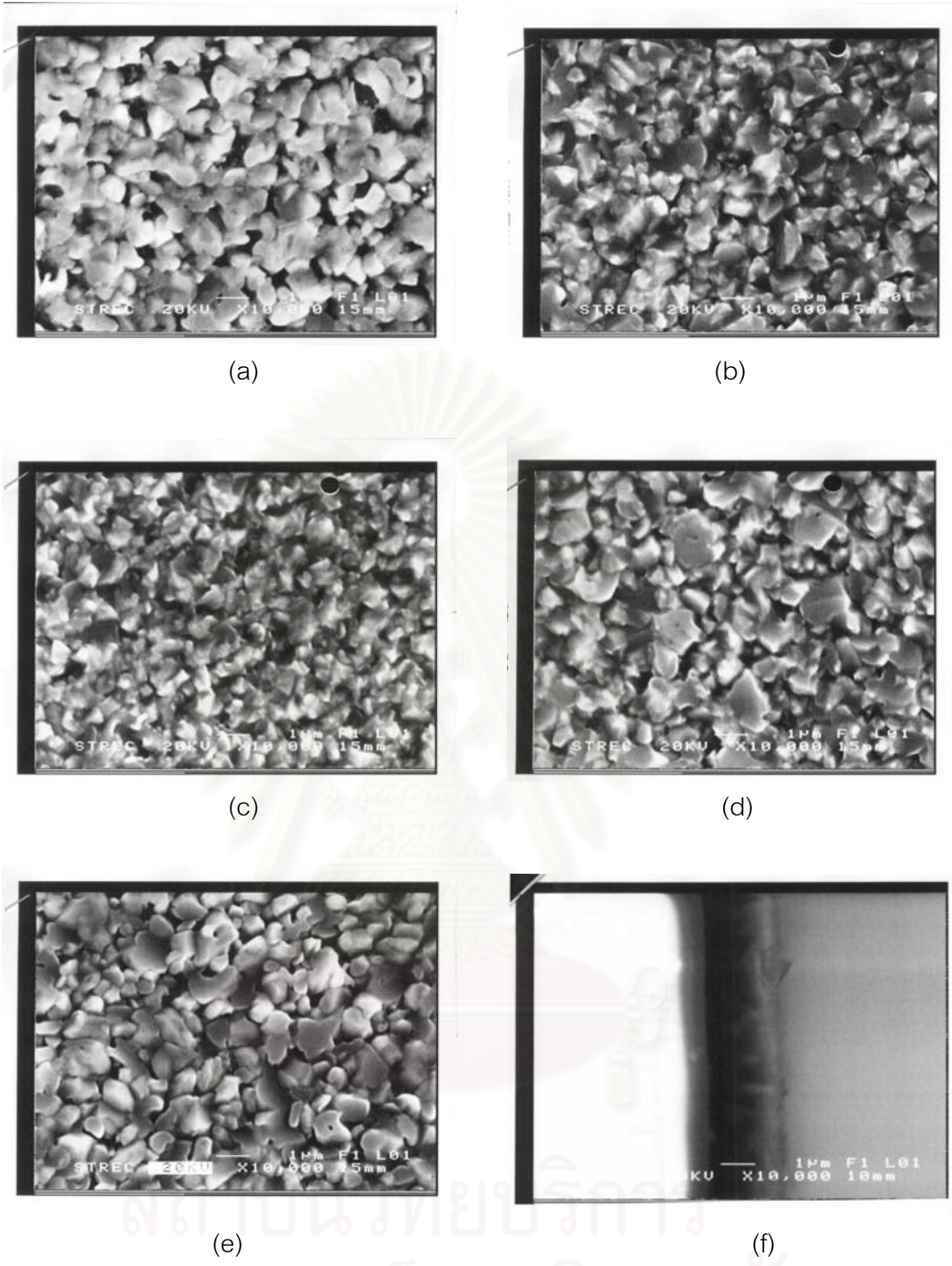


รูปที่ ๗.๗ แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS 118 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM  
 (a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3 (d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5



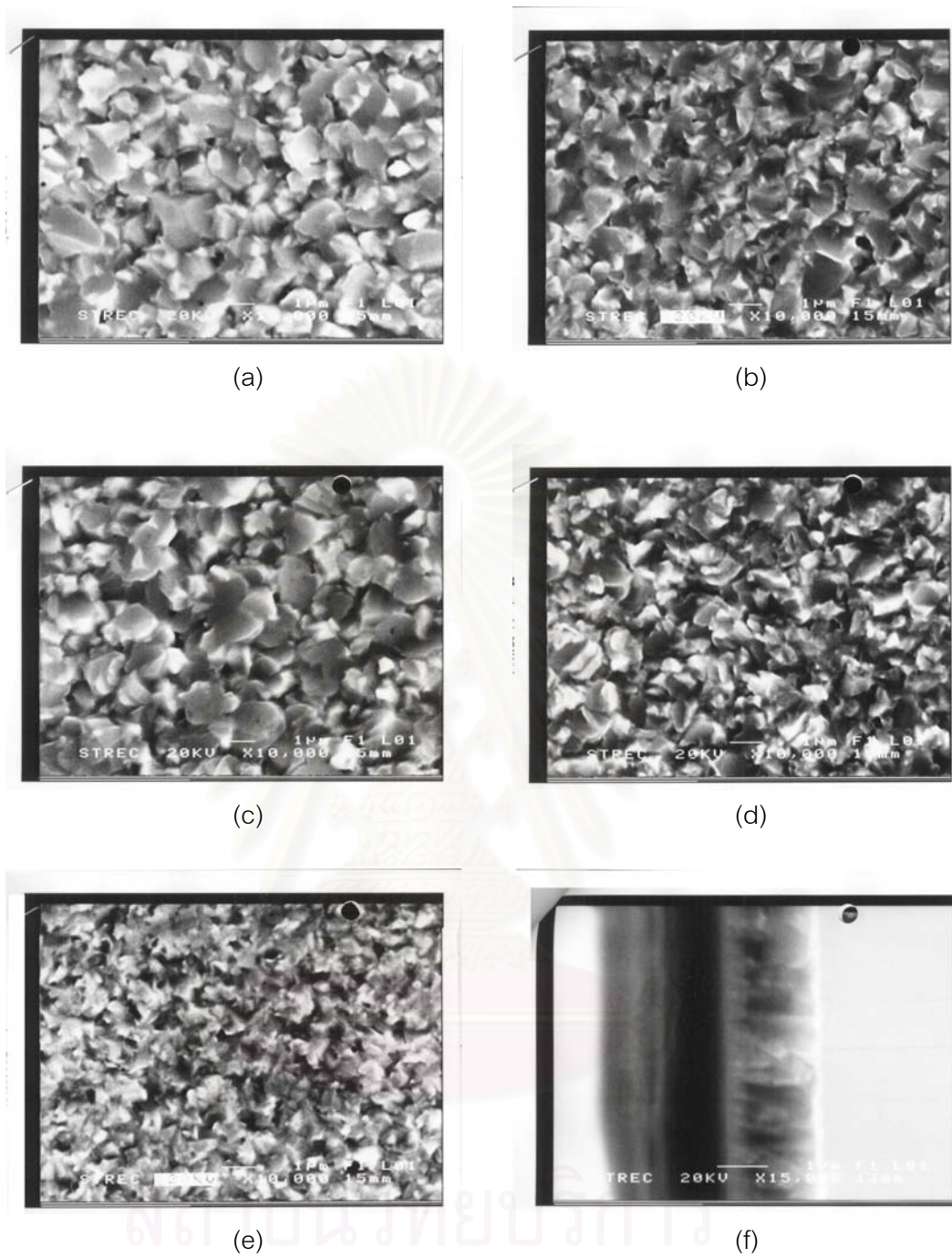
รูปที่ ๗.8 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS 125 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM

- (a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3  
 (d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5 (f) ภาคตัดขวาง



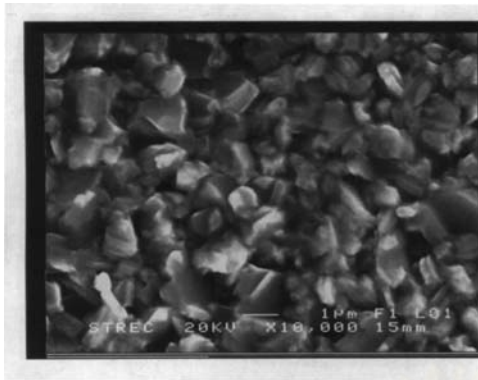
รูปที่ ๙.๙ แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS 126 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM

- (a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3
- (d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5 (f) ภาคตัดขวาง

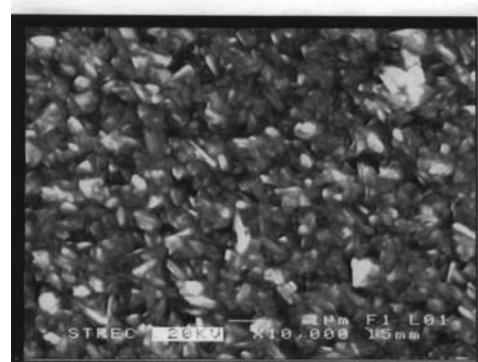


รูปที่ ข.10 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS 127 ที่ถ่ายจากกล้อง SEM

- (a) ตำแหน่งที่ 1 (b) ตำแหน่งที่ 2 (c) ตำแหน่งที่ 3  
 (d) ตำแหน่งที่ 4 (e) ตำแหน่งที่ 5 (f) ภาคตัดขวาง



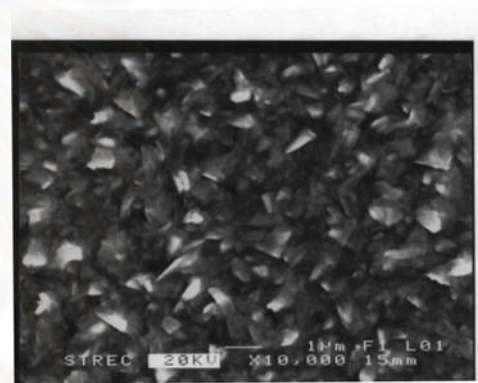
ตำแหน่งที่ 1



ตำแหน่งที่ 2



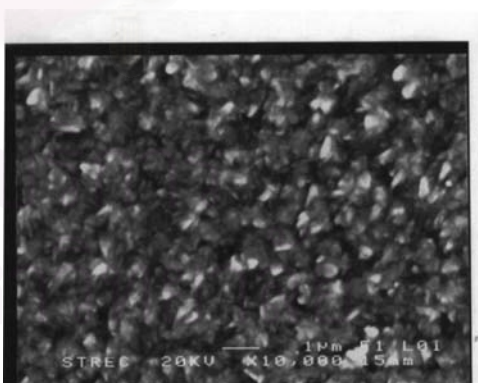
ตำแหน่งที่ 3



ตำแหน่งที่ 4



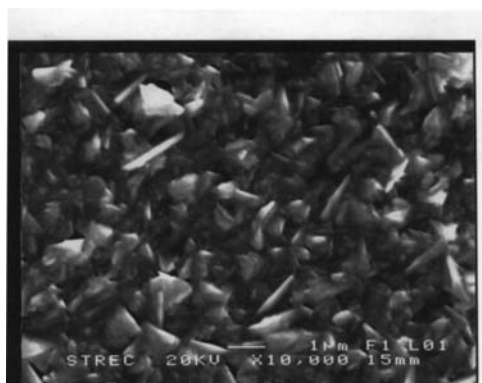
ตำแหน่งที่ 5



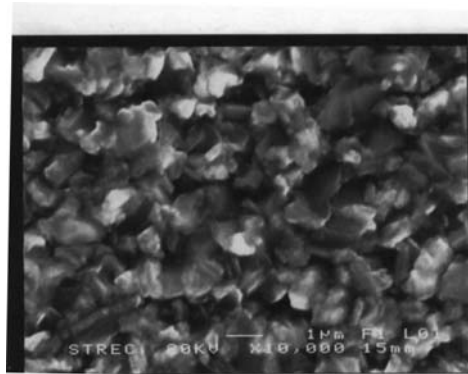
ตำแหน่งที่ 6

รูปที่ ๑.11 แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS230 ตามตำแหน่งต่างๆ ที่ถ่ายภาพจากกล้อง SEM





ตำแหน่งที่ 7



ตำแหน่งที่ 8



ตำแหน่งที่ 9



ตำแหน่งที่ 10

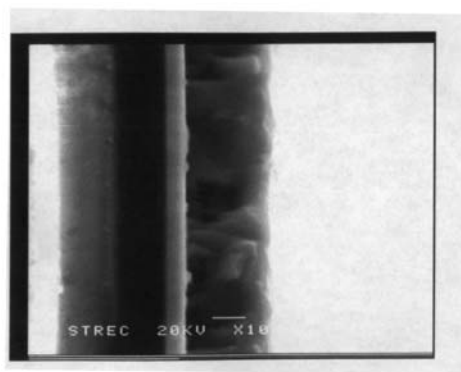


ตำแหน่งที่ 11



ตำแหน่งที่ 12

รูปที่ ข.11 (ต่อ) แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS230 ตามตำแหน่งต่างๆที่ถ่ายภาพจากกล้อง SEM



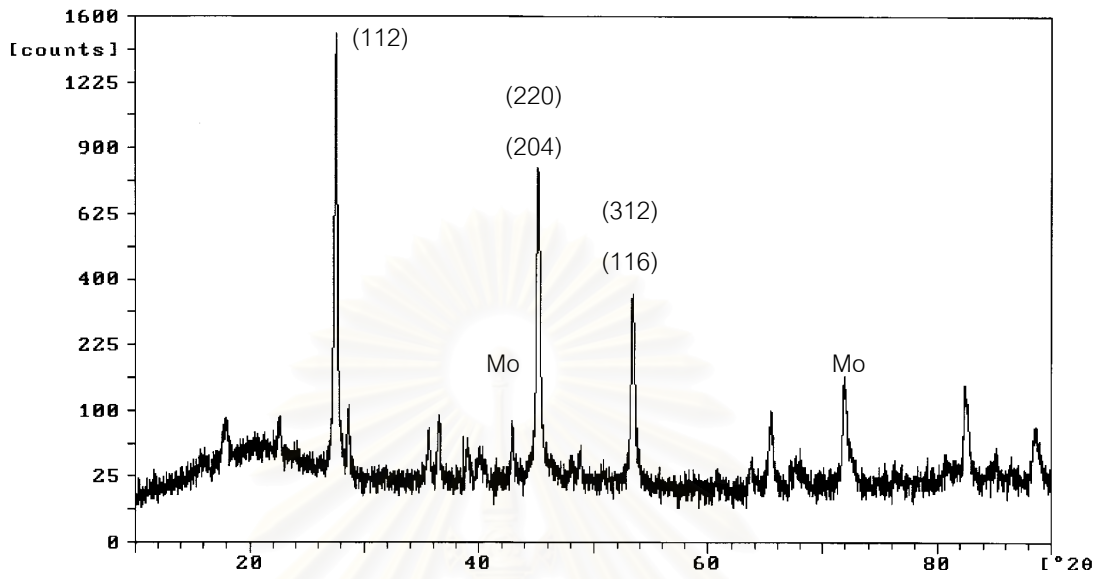
ตำแหน่งที่ 13

ภาคตัดขวาง

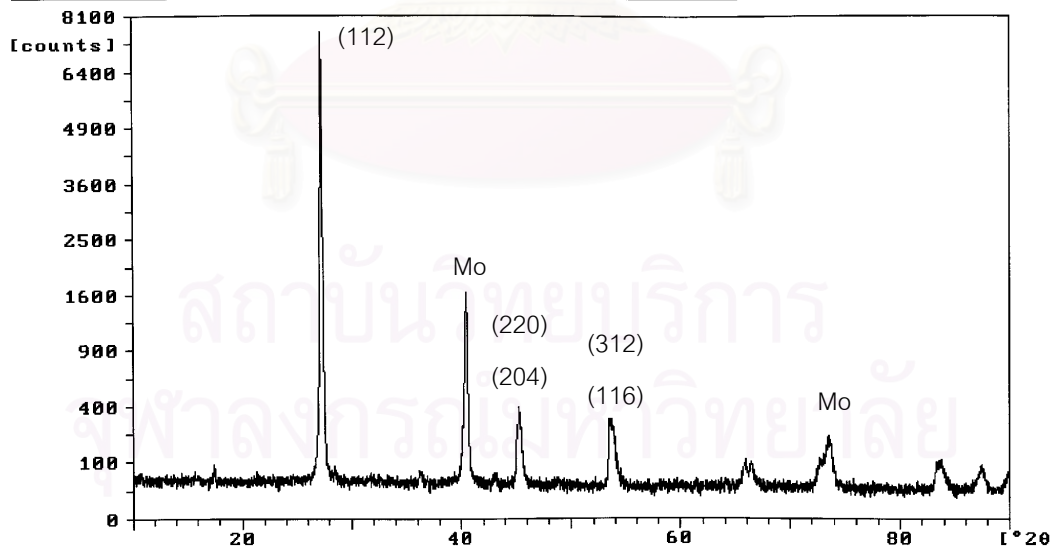
รูปที่ ข.11 (ต่อ) แสดงลักษณะผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง CIGS230 ตามตำแหน่งต่างๆที่ถ่ายจากกล้อง SEM

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

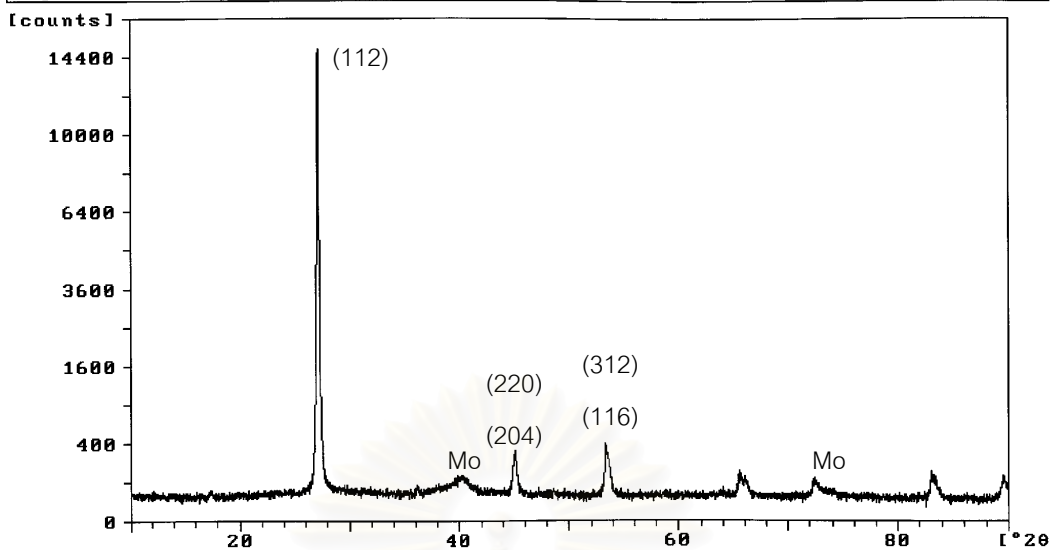
## ภาคผนวก ค



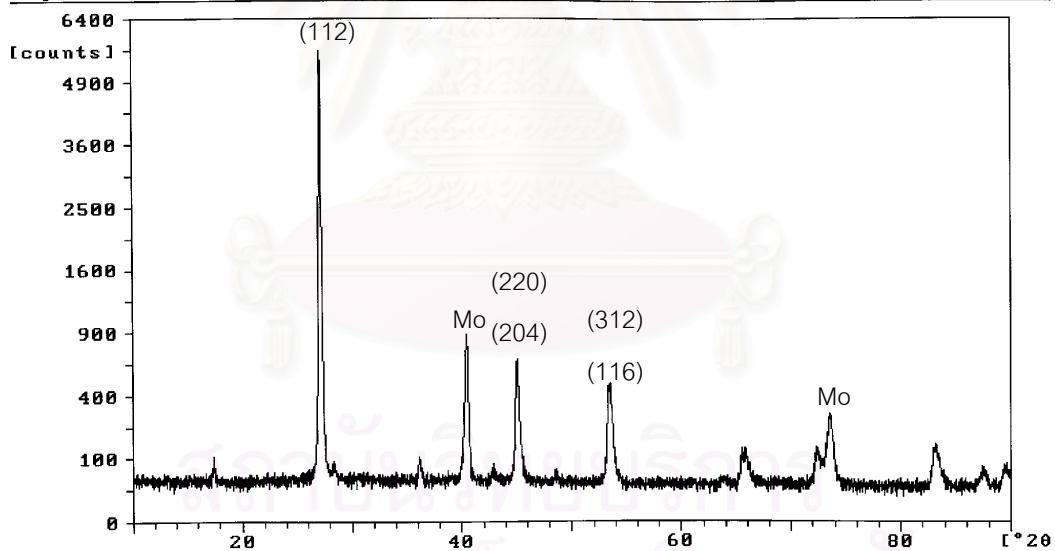
รูปที่ ค.1 แบบอย่างการเลี้ยวเบนจากการวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIGS 116



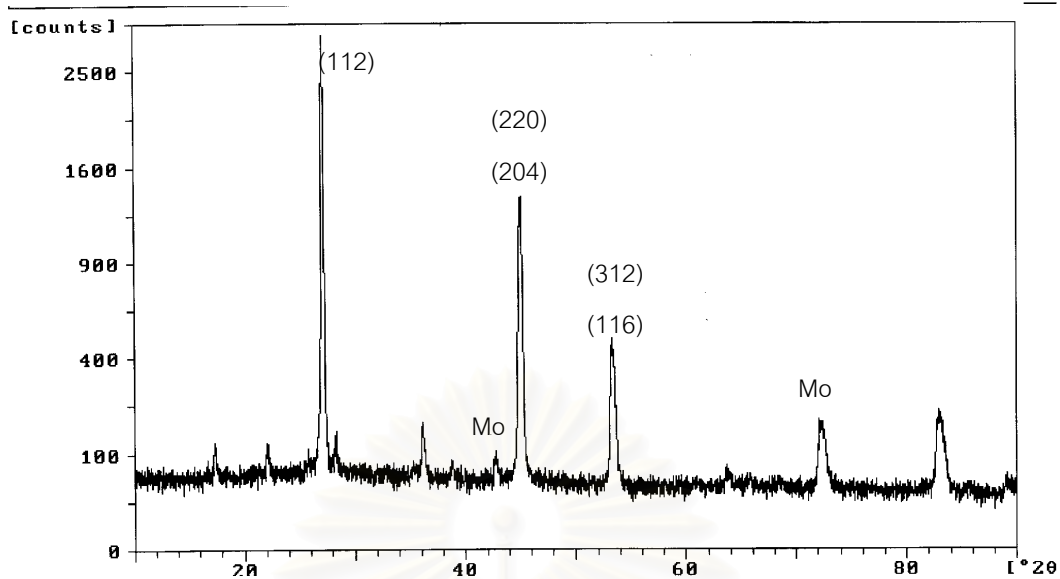
รูปที่ ค.2 แบบอย่างการเลี้ยวเบนจากการวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIGS 118



รูปที่ ค.3 แบบอย่างการเลี้ยวเบนจากการวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIGS 125



รูปที่ ค.4 แบบอย่างการเลี้ยวเบนจากการวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIGS 126



รูปที่ ค.5 แบบอย่างการเลี้ยวเบนจากการวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIGS 127

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวจามรี อมรโกศลพันธ์ เกิดเมื่อวันที่ 13 พฤษภาคม พ.ศ. 2520 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร เมื่อปี พ.ศ. 2540 และเข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี พ.ศ. 2541 ในระหว่างการศึกษานี้ได้รับทุนส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษ จากทบวงมหาวิทยาลัย ปัจจุบันรับราชการในตำแหน่ง อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย