

รายงานการวิจัย พัฒนาและวิศวกรรม ปีที่ 1  
ฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  แบบ mini-module  
Fabrication of  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  thin film solar cells based mini-module

สัญญาเลขที่ งป 032/2549

คณะผู้วิจัย

ชาญวิทย์ จิตยุทธการ  
ปณิตา ชินเวชกิจวานิชย์  
สมพงษ์ นัตราภรณ์  
ไศจพิงศ์ นัตราภรณ์  
ขจรยศ อยู่ดี

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

แหล่งทุนวิจัย

ทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปี 2549

## กิตติกรรมประกาศ

รายงานฉบับนี้เป็นรายงานการวิจัย พัฒนา และวิศวกรรม ปีที่ 1 ฉบับสมบูรณ์ของโครงการการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  แบบ mini-module ซึ่งได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปี 2549 ในกลุ่มโครงการวิจัยขั้นพื้นฐาน เป็นจำนวนเงิน 200,000 บาท ทั้งนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้เป็นอย่างสูง

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำหรับบงลงทุนเครื่องมือและอุปกรณ์ประกอบการวิจัย ตลอดจนเงินทุนสนับสนุนการวิจัยในเบื้องต้นที่ผ่านมา

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ในด้านสถานที่ตั้งเครื่องมือวิจัย ตลอดจนด้านธุรการและสิ่งอำนวยความสะดวกต่างๆที่ช่วยให้การดำเนินงานวิจัยมีความสะดวกและรวดเร็ว

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนทางด้านกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนและการวัดปริมาณสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบของสารประกอบที่สังเคราะห์ขึ้นใน โครงการวิจัย

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบคุณ ผู้ร่วมวิจัยทุกท่านที่ได้ร่วมปฏิบัติการกิจอย่างมีประสิทธิภาพต่อเนื่อง และเต็มกำลังความสามารถ อันส่งผลให้งานวิจัยและพัฒนาของโครงการนี้สำเร็จตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้

อาจารย์ ดร.ชาญวิทย์ จิตบุตทการ  
หัวหน้าโครงการวิจัย

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ออกแบบและสร้างระบบเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไคซีลีไนต์  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) เพื่อเป็นชั้นดูดกลืนแสงสำหรับประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูงที่มีโครงสร้าง  $(\text{Ni})\text{Al/ZnO(AI)/CdS/CIGS/Mo/SLG}$  ฟิล์มบาง CIGS ถูกเตรียมบนแผ่นรองรับกระจก soda-lime ที่อุณหภูมิคงที่ประมาณ  $500^\circ\text{C}$  ได้ความหนาประมาณ 2 ไมโครเมตร โดยเตรียมด้วยวิธีการระเหยร่วมกันจากแหล่งระเหยธาตุทั้งสี่แหล่งในกระบวนการ bi-layer หรือ two-stage process ในการควบคุมกระบวนการปลูกฟิล์มได้ใช้เทคนิคการตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลาจริง (*in situ monitoring*) ได้แก่ อุณหภูมิแผ่นรองรับ อุณหภูมิของแกรไฟต์ฮีตเตอร์ กำลังไฟฟ้าที่ระบบควบคุมอุณหภูมิจ่ายให้กับแกรไฟต์ฮีตเตอร์ และอุณหภูมิผิวหน้าของฟิล์ม CIGS เพื่อใช้ควบคุมกระบวนการและชี้จุดสิ้นสุด (end point detection, EPD) โพรไฟล์อุณหภูมิที่ใช้ปลูกฟิล์ม CIGS เริ่มต้นจาก Cu-rich stage จะได้ฟิล์มที่มีสัดส่วนอะตอมของ  $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$  มากกว่า 1 ( $y > 1$ ) แล้วต่อด้วย Cu-poor stage จนกระทั่งได้เนื้อฟิล์มทั้งหมดที่มีค่า  $y < 1$  และหยุดกระบวนการปลูกที่ค่า  $y \approx 0.9$  ในการควบคุมกระบวนการนี้อาศัยการเปลี่ยนแปลงความร้อนของแผ่นรองรับเนื่องจากค่า emissivity ของฟิล์ม CIGS เปลี่ยนในระหว่างการเปลี่ยนจาก Cu-rich ไปเป็น Cu-poor ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้กับขดลวดฮีตเตอร์เช่นเดียวกัน จึงสามารถใช้สัญญาณเหล่านี้ในการควบคุมกระบวนการปลูกฟิล์ม CIGS ที่ให้สัดส่วนอะตอมตามที่ต้องการได้เมื่อสิ้นสุดกระบวนการ จากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD และ SEM พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างเป็นแบบซาลโคไฟไรท์จัดเรียงระนาบ (112) ขนานกับระนาบของแผ่นรองรับ มีเกรนเป็นแท่งใหญ่และผิวขรุขระ มีรอยแตกเล็กจากผิวบน

## ABSTRACT

In this research, a thin film deposition system for the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) absorber layers of high efficiency solar cells was designed and constructed. The structure of the CIGS solar cells consists of five different layers of materials, (Ni)Al/ZnO(Al)/CdS/CIGS/Mo/SLG, where the SLG is the soda-lime-glass substrate. The CIGS absorber layers of approximately 2 μm thick were co-evaporated from four elemental sources onto the Mo/SLG substrates with constant substrate temperature of about 500°C. The controllable of the two-stage growth process using *in situ* monitoring signals (substrate temperature, graphite heater temperature, heating output power and temperature of the CIGS surface) was employed for process control and end point detection (EPD). The temperature profiles of the sources for CIGS films deposition was started with the Cu-rich stage, where the atomic ratio of [Cu]/([In]+[Ga]) was greater than 1 ( $y > 1$ ), then followed by the Cu-poor stage until  $y < 1$  was reached, and the process was finished at  $y \approx 0.9$ . In this setup, we use the change in the thermal behavior of the substrate due to the variations in emissivity of CIGS film during the transition of Cu-rich to Cu-poor in the second stage corresponding to the change of power fed into the substrate heater as the control signal. By observing the variation of control signals, the desired final composition of the film can be obtained. XRD and SEM results showed that these films were typically (112) oriented chalcopyrite with large columnar grains and rough surfaces with deep crevices.

## โครงการวิจัย

การสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  แบบ mini-module

Fabrication of  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  thin film solar cells based mini-module

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	ii
บทคัดย่อ.....	iii
Abstract.....	iv
สารบัญ.....	vi
สารบัญรูป.....	viii
สารบัญตาราง.....	xi
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1. ความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2. ที่มาของโครงการ.....	2
1.3. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....	3
1.4. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
บทที่ 2 สมบัติของสารประกอบในกลุ่ม Cu-In-Se.....	5
2.1. โครงสร้างผลึกของสารประกอบคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์.....	5
2.2. เฟสไดอะแกรมของสารประกอบในกลุ่ม Cu-In-Se.....	7
2.3. ความบกพร่องของผลึกในสารประกอบคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์.....	8
2.4. สารประกอบคอปเปอร์อินเดียม-เทลลูไรด์ไดซัลไฟด์.....	10
บทที่ 3 ระบบเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมเทลลูไรด์ไดซัลไฟด์.....	13
3.1. ภาชนะสุญญากาศและระบบปั๊มสุญญากาศ.....	15
3.2. แกร์ไฟต์ฮีตเตอร์และชุดวางแผ่นรองรับ.....	17
3.3. แหล่งระเหยธาตุ Cu, In, Ga และ Se.....	18
3.4. แผ่นปิดกั้นการระเหยและแผ่นกั้นการแผ่รังสีความร้อน.....	20
3.5. การปรับศูนย์กลางของแหล่งระเหยธาตุ.....	20
3.6. การหาอัตราการเคลื่อนที่ของแหล่งระเหย.....	22
3.7. ไพโรมิเตอร์.....	25
บทที่ 4 กระบวนการเตรียมฟิล์มบาง Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	26
4.1. การเตรียมฟิล์มบางโทหะโมลิบดีนัมโดยวิธีดีซีเอ็มเอทีทีที.....	26

4.1.1 การเตรียมแผ่นกระจกเป็นแผ่นรองรับ และการทำความสะอาด .....	27
4.1.2 การเคลือบฟิล์มบาง โมลิบดีนัม โดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริง .....	27
4.2. การเตรียมฟิล์มบาง $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ โดยวิธีการระเหยร่วม.....	28
4.2.1 การคำนวณโปรไฟล์อุณหภูมิในการเตรียมฟิล์ม $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ แบบ Bi-layer process .....	28
4.2.2 การเตรียมฟิล์ม $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ แบบ Bi-layer process.....	31
4.3. การตรวจวัดลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .....	34
4.3.1 การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ .....	35
4.3.2 การตรวจสอบฟิล์มบาง $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน.....	37
บทที่ 5 ผลการเตรียมฟิล์มบาง $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ และการวิเคราะห์ .....	39
5.1. การตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลาจริง และการชี้จุดสิ้นสุดในการเตรียมฟิล์มบาง $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ด้วยวิธี Bi-layer process .....	39
5.2. โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ที่เตรียมด้วยวิธี Bi-layer process.....	42
5.3. การตรวจสอบสภาพผิวหน้าและเกรนของฟิล์มบาง $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .....	44
บทที่ 6 สรุปโครงการวิจัยและข้อเสนอแนะ .....	48
เอกสารอ้างอิง .....	50

## สารบัญรูป

รูปประกอบ	หน้า
2.1 โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ของสารประกอบคอปเปอร์อินเดียมไดซีสไนด์ (a) หนึ่งหน่วยเซลล์ (b) แคทไอออนเซนต์อร์ และ (c) แอนไอออนเซนต์อร์ โดย $d_{Cu-Se}$ และ $d_{In-Se}$ เป็นความยาวพันธะระหว่าง Cu-Se และ In-Se ตามลำดับ.....	6
2.2 เฟลไดอะแกรมของสารประกอบกลุ่ม Cu-In-Se .....	7
2.3 ค่าคงที่ผลึก a และค่า c/a ของระบบสารประกอบ $CuInSe_2-CuGaSe_2$ .....	11
2.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพสูงสุดของเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อเดียว ที่ได้จากการคำนวณเชิงทฤษฎีกับค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ .....	12
3.1 ภาพถ่ายของระบบเตรียมฟิล์มบาง $Cu(In,Ga)Se_2$ ที่ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ.....	14
3.2 ใคอะแกรมของระบบเตรียมฟิล์มบาง $Cu(In,Ga)Se_2$ โดยวิธีการระเหยร่วมกันพร้อม ชุดตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลาจริง.....	14
3.3 ภาพถ่ายของภาชนะสุญญากาศ.....	16
3.4 ใคอะแกรมของระบบปั๊มสุญญากาศ.....	16
3.5 ภาพถ่ายของแกรไฟต์ฮีตเตอร์และชุดวางแผ่นรองรับ.....	17
3.6 ภาควัดควางของแกรไฟต์ฮีตเตอร์และชุดวางแผ่นรองรับ .....	18
3.7 ภาพถ่ายของแหล่งระเหยธาตุ Cu, In, Ga และ Se.....	19
3.8 ภาพถ่ายของโครงสร้างภายในแหล่งระเหยธาตุ.....	19
3.9 ภาพถ่ายของแผ่นปิดกั้นการระเหยและแผ่นปิดกั้นการแผ่รังสีความร้อน .....	20
3.10 ภาพถ่ายของชุดวัดการส่งผ่านแสงเพื่อหาการกระจายความหนาของฟิล์ม บนแผ่นกระจกกลมใหญ่.....	21
3.11 การกระจายความหนาของฟิล์มบาง Cu บนกระจกกลมใหญ่ภายหลังการปรับศูนย์กลาง .....	21
3.12 ภาพถ่ายของชุด Quartz crystal monitor-ที่ตำแหน่งศูนย์กลางของแผ่นรองรับ.....	22



## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปประกอบ	หน้า
3.13 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเคลือบและส่วนกลับของอุณหภูมิของแหล่งระเหยธาตุ Cu .....	23
3.14 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเคลือบและส่วนกลับของอุณหภูมิของแหล่งระเหยธาตุ In.....	23
3.15 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเคลือบและส่วนกลับของอุณหภูมิของแหล่งระเหยธาตุ Ga .....	24
3.16 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเคลือบและส่วนกลับของอุณหภูมิของแหล่งระเหยธาตุ Se .....	24
3.17 ภาพถ่ายของไฟโรมิเตอร์ที่ติดตั้งบนแกนเลื่อน x-y .....	25
4.1 โพรไฟล์อุณหภูมิของธาตุ Cu, In, Ga, Se และแผ่นรองรับที่ใช้ในการเตรียมฟิล์ม Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> แบบ Bi-layer process .....	32
4.2 แสดงการเปลี่ยนองค์ประกอบ y และ x ไปกับเวลาในระหว่างการเตรียมฟิล์มที่ได้จาก โพรไฟล์อุณหภูมิในรูป 4.1 .....	33
4.3 (a) โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ และ (b) โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์บกพร่อง .....	35
4.4 ตัวอย่างแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างที่เป็นผง สำหรับโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ (เฟสอัลฟา) .....	36
4.5 ตัวอย่างแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างที่เป็นผง สำหรับโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์บกพร่อง (เฟสเบต้า) .....	36
4.6 ตัวอย่างสเปกตรัมโฟตอนรังสีเอ็กซ์ของผลึกมาตรฐาน Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	38
5.1 โพรไฟล์อุณหภูมิของแหล่งระเหยธาตุ Cu In Ga และอัตราส่วน y ที่คำนวณได้ ( $y_{cal}$ ) .....	40
5.2 สัญญาณ ณ เวลาจริงที่ตรวจวัดได้ในขณะเตรียมฟิล์ม Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> ตามโพรไฟล์อุณหภูมิในรูปที่ 5.1 .....	41
5.3 แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> ที่ปลูกแบบ Bi-layer process ฟิล์ม R แทน Cu-rich film ฟิล์ม S แทน stoichiometric film และฟิล์ม P แทน Cu-poor film .....	44
5.4 ภาพถ่าย SEM บนผิวหน้าของฟิล์มบาง Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> ที่ปลูกแบบ Bi-layer process ฟิล์ม R แทน Cu-rich film ฟิล์ม S แทน stoichiometric film และฟิล์ม P แทน Cu-poor film .....	45

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปประกอบ	หน้า
5.5 ภาพถ่าย SEM บนภาคตัดขวางของฟิล์ม S ( $y \sim 0.9$ ) ที่แสดงในรูปที่ 5.4 .....	46
5.6 กราฟแสดงวิวัฒนาการของฟิล์ม $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ที่ปลูกแบบ Bi-layer process .....	47

## สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ชนิดของคู่ความบกพร่องในสารประกอบ $\text{CuInSe}_2$ ในกรณีที่ $\Delta_m < 0$ .....	9
2.2 ขนาดของพลังงานการก่อตัว (formation energy) ที่ทำให้เกิดความบกพร่องชนิดต่างๆในสารประกอบ $\text{CuInSe}_2$ .....	10
3.1 สมบัติของวัสดุที่เป็นส่วนประกอบของแหล่งระเหยธาตุ .....	19
4.1 ความหนาแน่น และมวลในหน่วยกรัมต่อโมล ของธาตุและสารประกอบ .....	29
4.2 พารามิเตอร์ $\alpha$ สำหรับธาตุต่างๆ .....	29
4.3 แสดงการกำหนดค่าเริ่มต้นของการปลูกฟิล์ม.....	34
4.4 แสดงผลการคำนวณเมื่อใช้ค่าเริ่มต้นที่ได้จากตารางที่ 4.3.....	34
5.1 ผลการคำนวณค่า $a$ , $c$ , $c/a$ และ $z$ จากแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์ม R, S และ P.....	45

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญของปัญหา

เซลล์แสงอาทิตย์เป็นสิ่งประดิษฐ์กึ่งตัวนำที่มีสมบัติในการแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า กระบวนการแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าเป็นปรากฏการณ์ที่เรียกว่าโฟโตโวลตาอิก (photovoltaic effect) เซลล์แสงอาทิตย์จึงมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าโฟโตโวลตาอิก (photovoltaic, PV) เซลล์แสงอาทิตย์ได้รับการพัฒนาขึ้นในปี 1954 [1] ด้วยการประดิษฐ์รอยต่อพี-เอ็น (p-n junction) บนเวเนอผลึกเดี่ยวซิลิกอน ทั้งนี้ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อใช้เป็นแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้าให้กับดาวเทียมและยานอวกาศ ต่อมา เมื่อเกิดวิกฤตการณ์น้ำมันขึ้นในปี 1973 เซลล์แสงอาทิตย์จึงได้รับความสนใจในการพัฒนาให้เป็นแหล่งพลังงานทดแทนเพื่อใช้บนพื้นโลก

เป็นที่ทราบกันดีว่าดวงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานที่นับได้ว่าใช้ได้โดยไม่มีวันหมด การพัฒนาขีดความสามารถในการใช้พลังงานจากดวงอาทิตย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในรูปของการผลิตไฟฟ้าจากเซลล์แสงอาทิตย์ จึงนับได้ว่า เป็นการพัฒนาความมั่นคงทางด้านพลังงานสำรองของประเทศ ในขณะเดียวกัน ความต้องการพลังงานของประเทศต่างๆทั่วโลกที่เพิ่มขึ้นทุกปี การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อการส่งออก จึงเป็นอีกเป้าหมายหนึ่งของการพัฒนาเศรษฐกิจของประเทศอุตสาหกรรม นอกจากนี้ เซลล์แสงอาทิตย์ ยังเป็นแหล่งพลังงานที่สะอาด ไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม รวมทั้งไม่มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ก่อให้เกิดสภาวะเรือนกระจก ในขณะเดียวกัน การจัดการให้มีการใช้พลังงานไฟฟ้าจากเซลล์แสงอาทิตย์เพิ่มมากขึ้น เท่ากับเป็นการลดการใช้พลังงานไฟฟ้าจากการใช้น้ำมัน แก๊สธรรมชาติและถ่านหินลงได้จำนวนหนึ่ง

การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์สำหรับการใช้งานบนผิวโลกนับตั้งแต่ปี 1973 เป็นต้นมา ถึงแม้จะมีความก้าวหน้าทางด้านเทคโนโลยีและทางวิชาการ ไปเป็นอย่างมากแล้วก็ตาม แต่การใช้งานจริงยังนับว่ามีสัดส่วนน้อยมาก เซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้งานบนผิวโลก ส่วนใหญ่เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตจากผลึกเดี่ยวซิลิกอน ปัจจุบัน ระบบแผงเซลล์แสงอาทิตย์ (หรือที่เรียกกันทั่วไปว่า ระบบ PV) ที่มีการติดตั้งกันทั่วไปก็เป็นเซลล์ประเภทนี้ เซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบางที่ประดิษฐ์ขึ้นจากซิลิกอนอสัณฐาน (amorphous silicon) เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่ราคาถูกกว่าแบบที่ผลิตจากผลึกเดี่ยวซิลิกอนและได้รับการพัฒนาถึงขั้นการผลิตในระดับอุตสาหกรรมแล้วเช่นเดียวกัน แต่ประสิทธิภาพต่ำกว่าและอายุการใช้งานก็สั้นกว่า เมื่อคิดรวมกันแล้ว ราคาก็ยังคงสูงอยู่ อย่างไรก็ตาม ถึงแม้จะต้องลงทุนสูงกว่าปกติ แต่ในบางท้องถิ่นที่ห่างไกล การจัดหาพลังงานจากเชื้อเพลิงชนิดอื่นไม่สะดวก การติดตั้งระบบ PV จึงเป็นทางเลือกที่ได้รับการติดตั้งขึ้นทั่วไป ดังนั้นการวิจัยและพัฒนา ตลอดจนจนถึงการส่งเสริมให้มีการใช้พลังงานจากแสงแดด เป็นโครงการที่สำคัญและจำเป็นอย่างยิ่งต่อการพัฒนาประเทศ

## 1.2 ที่มาของโครงการ

จากข้อมูลการใช้เซลล์แสงอาทิตย์ในประเทศไทยจนถึงปี พ.ศ. 2546 มีประมาณ 5,500 กิโลวัตต์ โดยเซลล์แสงอาทิตย์เกือบทั้งหมดถูกนำเข้ามาจากต่างประเทศและติดตั้งอยู่ในโครงการของหน่วยงานราชการ ซึ่งแสดงถึงสถานภาพและศักยภาพของงานวิจัยและพัฒนาทางด้านการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ในประเทศไทยยังขาดแคลนอยู่อย่างมาก ตั้งแต่องานวิจัยในระดับห้องปฏิบัติการไปสู่การพัฒนาในระดับโครงการนำร่อง ตลอดจนส่งต่อเข้าสู่สายการผลิตในระดับอุตสาหกรรม

ในส่วนของการพัฒนาเทคโนโลยีด้านการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางกำลังได้รับความสนใจจากทั่วโลกในปัจจุบันเนื่องจากมีแนวโน้มว่าจะเป็นทางเลือกที่ดีในการที่จะได้ผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูง โดยใช้ต้นทุนการผลิตต่ำและสามารถตอบสนองต่อความต้องการของตลาดได้

ปัจจุบันมีเซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบาง 2 แบบที่มีการวิจัยและพัฒนาในระดับห้องปฏิบัติการ ร่วมกับการพัฒนาในระดับการผลิตเชิงพาณิชย์ คือ เซลล์แสงอาทิตย์แบบที่มีแคดเมียมเทลลูไรด์ (CdTe) เป็นชั้นดูดกลืนแสง และแบบที่มีคอปเปอร์ อินเดียม-แกเลเลียม ไดซัลไฟด์ (copper indium-gallium diselenide,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , CIGS) เป็นชั้นดูดกลืนแสง เมื่อรวมกับสารกึ่งตัวนำซิลิกอนอสัณฐานแล้ว เซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบางทั้งสามแบบ เป็นความหวังของอนาคตที่จะได้เซลล์แสงอาทิตย์ที่สามารถผลิตเป็นแผ่นขนาดใหญ่และราคาถูกลง [2] สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบางที่มี CdTe เป็นชั้นดูดกลืนแสง ได้รับการพัฒนาถึงขั้นการผลิตเชิงพาณิชย์แล้ว ถึงแม้จะยังมีปัญหาเกี่ยวกับอายุการใช้งานที่ค่อนข้างสั้น อันเป็นผลสืบเนื่องจากเสถียรภาพของรอยต่อด้านหลัง (back contact) ของเซลล์ สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบางที่มี  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  เป็นชั้นดูดกลืนแสง จากงานวิจัยในระดับห้องทดลอง เซลล์แสงอาทิตย์  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  เป็นเซลล์ที่มีศักยภาพสูงที่สุดในจำนวนเซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบางทั้งหมด ทั้งในแง่ของประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานของเซลล์และเสถียรภาพในการทำงาน

สารกึ่งตัวนำ  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  เป็นสารประกอบซัลไฟด์ (chalcopyrite compound) ที่สามารถปรับค่าช่องว่างแถบพลังงานได้ตั้งแต่ 1.04 eV ( $\text{CuInSe}_2$ ) จนถึง 1.68 eV ( $\text{CuGaSe}_2$ ) ซึ่งมีศักยภาพสูงในการพัฒนาเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางที่มีประสิทธิภาพสูงได้มากกว่า 20% [3] ในงานวิจัยระดับห้องปฏิบัติการ ซึ่งเป็นระดับที่เทียบได้กับเซลล์แสงอาทิตย์ที่ประดิษฐ์จากผลึกเดี่ยวซิลิกอน เนื่องจากเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง มีขนาดช่องว่างแถบพลังงานที่สอดคล้องกับสเปกตรัมของแสงแดด สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงใกล้ขอบการดูดกลืนแสงมีค่าสูงมาก ดังนั้นการใช้ฟิล์มบางของสารเหล่านี้ด้วยความหนาเพียง 2-3 ไมครอนก็เพียงพอที่จะดูดกลืนแสงในช่วงสเปกตรัมของแสงแดดได้เกือบหมด ทำให้สามารถนำไปประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มที่บางมากได้โดยไม่ต้องสิ้นเปลืองสารกึ่งตัวนำ ด้วยเหตุนี้ สารประกอบกึ่งตัวนำ  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  และสารประกอบที่เกี่ยวข้องกัน จึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการพัฒนาเป็นเซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบาง

ในทางตรงกันข้าม ความรู้ทางด้านวิชาการที่เกี่ยวข้องกับสารกึ่งตัวนำชนิดนี้ คือ คอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ (copper indium diselenide,  $\text{CuInSe}_2$ , CIS) และ อัลลอยของสารประกอบนี้ที่มีแกเลียมเป็นส่วนผสม คือ  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  รวมทั้งสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นในกลุ่มเดียวกัน เช่น คอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ (copper indium disulfide,  $\text{CuInS}_2$ ) ยังอยู่ในระดับน้อยมากเทียบกับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น

ปัจจุบันเป็นที่ทราบกันว่าชั้นฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  เป็นชั้นที่มีความสำคัญที่สุดในโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ โดยสัดส่วนของจำนวนอะตอม  $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$  และ  $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$  มีบทบาทมากต่อประสิทธิภาพของเซลล์ คือ สัดส่วนอะตอม  $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$  จะกำหนดค่าความกว้างแถบพลังงาน และ สัดส่วนอะตอม  $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$  จะกำหนดความสมบูรณ์ของฟิล์มที่เหมาะสมกับการประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ ดังนั้นการควบคุมให้ได้ฟิล์มที่มีองค์ประกอบตามต้องการจึงนับเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญ ในงานวิจัยนี้จึงได้พัฒนากระบวนการเตรียมฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ร่วมกับการใช้สัญญาณ ณ เวลาจริง เพื่อสามารถควบคุมความหนาและองค์ประกอบของฟิล์มได้ แล้วนำไปประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ต่อไป

ดังนั้น โครงการวิจัยนี้จึงนับเป็นโอกาสดีที่จะสามารถพัฒนาความรู้และเทคโนโลยีขึ้นเองภายในประเทศโดยไม่ต้องซื้อจากต่างประเทศดังเช่นอุตสาหกรรมการผลิตภายในประเทศส่วนใหญ่แล้ว โอกาสที่จะประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ให้มีประสิทธิภาพสูงกว่า 20 % ยังมีโอกาสเป็นไปได้สูงด้วย

### 1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เนื่องจากโครงการวิจัยนี้ถูกออกแบบให้เป็นโครงการต่อเนื่อง 3 เฟส ดังนั้นวัตถุประสงค์หลักของโครงการต่อเนื่องทั้ง 3 เฟส จะประกอบด้วย

1. พัฒนาเทคนิคการเคลือบฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่สามารถควบคุมกระบวนการได้และศึกษาสมบัติของฟิล์มที่เตรียม
2. ประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์แบบเซลล์เดี่ยวขนาด 0.5 ตารางเซนติเมตร ให้มีประสิทธิภาพสูงโดยอาศัยฟิล์มบาง CIGS ที่เตรียมได้จากเทคนิคที่พัฒนาขึ้น แล้วพัฒนาต่อเป็นเซลล์เดี่ยวขนาดโตกว่า 10 ตารางเซนติเมตร
3. ออกแบบและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  แบบ mini-module บนพื้นที่ขนาด 20 ตารางเซนติเมตร ที่มีประสิทธิภาพในระดับ 10% พร้อมทั้งออกแบบและประกอบแผงเซลล์แสงอาทิตย์สำหรับการประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์ไฟฟ้าขนาดเล็ก เช่น โทรศัพท์มือถือ คอมพิวเตอร์ Notebook เป็นต้น

ดังนั้นวัตถุประสงค์ของโครงการวิจัยในเฟสแรกจะเป็นการพัฒนาเทคนิคการเคลือบฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่สามารถควบคุมกระบวนการได้ โดยมุ่งเน้นวิธีการควบคุมกระบวนการเคลือบฟิล์มที่อาศัยสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ซึ่งขึ้นอยู่กับสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบที่แตกต่างกัน เช่น ความสามารถในการแผ่รังสีความร้อนของฟิล์ม ความเรียบของผิวฟิล์ม เป็นต้น โดยตรวจวัดสัญญาณดัง

กล่าวผ่านทางหัวข้ออุณหภูมิทั้งชนิดสัมผัสและไม่สัมผัส ตลอดจนสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้ในการรักษา ระดับความร้อนของแผ่นรองรับฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ขณะเคลือบในระบบภายใต้สุญญากาศ ซึ่งความเชื่อมโยงของสัญญาณดังกล่าวมีความสำคัญยิ่งต่อการปรับเพิ่มขีดความสามารถไปสู่ระบบขนาดใหญ่

#### 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัยของ โครงการนี้สามารถสรุปเป็นขั้นตอนย่อยได้ดังต่อไปนี้

1. พัฒนาระบบเคลือบฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  และวิธีการเคลือบฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  โดยวิธีการระเหยร่วม ประกอบการใช้เทคนิคการตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลาจริง
2. ใช้เทคนิคที่พัฒนาขึ้น เตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  บนแผ่นรองรับกระจกโซดาไลม์ที่เคลือบด้วยฟิล์มโลหะโมลิบดีนัม
3. ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เตรียมได้ โดยตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction: XRD) การตรวจวัดสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบด้วยการวัดสเปกตรัมโฟตอนรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer: EDS) พร้อมทั้งตรวจสอบสภาพผิวหน้าและภาคตัดขวางของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (Scanning Electron Microscope: SEM)

จากลักษณะการดำเนินงาน โครงการวิจัยดังกล่าวข้างต้น รายงานการวิจัยฉบับนี้จะประกอบด้วยเนื้อหา 6 บทด้วยกัน โดยเริ่มต้นจาก บทนำ บรรยายถึงความสำคัญ ที่มาและวัตถุประสงค์ของ โครงการตลอดจนรูปแบบของการนำเสนอของรายงานฉบับนี้ บทที่ 2 จะกล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบ  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ทั้งในด้านของ โครงสร้างผลึก เฟสโคอะแกรม และความบกพร่องของผลึกแบบต่างๆ ในบทที่ 3 บรรยายเกี่ยวกับระบบเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  และเทคนิคการตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลาจริงที่ได้รับการพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ใน โครงการวิจัยนี้ รวมทั้งจะได้อธิบายถึงลักษณะเฉพาะของระบบ และวิธีการปรับเทียบแหล่งระเหยธาตุ บทที่ 4 เป็นบทที่บรรยายการเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ด้วยวิธีการระเหยร่วมแบบ Bi-layer process หรือ two-stage process โดยจะเริ่มจากขั้นตอนการเตรียมแผ่นรองรับ ทฤษฎีการคำนวณ โปรไฟล์อุณหภูมิ (temperature profiles) ของแหล่งระเหยธาตุที่เกี่ยวข้อง และเทคนิคการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เตรียมได้ บทที่ 5 จะรายงานผลการเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ด้วยวิธีการระเหยร่วมแบบ Bi-layer process ตลอดจนผลการตรวจสอบสมบัติของฟิล์ม สำหรับบทที่ 6 ซึ่งเป็นบทสุดท้ายจะเป็นการสรุปผลการวิจัย และการเสนอแนะแนวทางที่จะพัฒนางานวิจัยต่อไป

## บทที่ 2

### สมบัติของสารประกอบในกลุ่ม Cu-In-Se

ในบทนี้จะกล่าวถึงสมบัติพื้นฐานของสารประกอบในกลุ่มคอปเปอร์ อินเดียม ไดซีลีไนด์ (copper indium diselenide:  $\text{CuInSe}_2$ ) ทั้งในด้านของเฟสไดอะแกรม (phase diagram) โครงสร้างผลึก โครงสร้างแถบพลังงาน ความบกพร่องทางผลึกซึ่งเป็นสมบัติที่สำคัญอันจะนำไปสู่สมบัติที่แตกต่างทั้งเชิงไฟฟ้าและสมบัติเชิงแสงของสารประกอบคอปเปอร์ อินเดียม-แกเลเลียม ไดซีลีไนด์  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  นี้

#### 2.1 โครงสร้างผลึกของสารประกอบคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์

สารประกอบคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์ เป็นสารกึ่งตัวนำที่เป็นสารประกอบเชิงสาม (ternary compounds) โดยปกติแล้วสารประกอบเชิงสามนี้อาจแยกได้เป็น 2 กลุ่มคือ

2.1.1 กลุ่ม I-III-VI<sub>2</sub> ได้มาจากการนำสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม II-VI มาขยายเป็น 2 เท่า และแทนที่ธาตุกลุ่ม II ทั้งสองอะตอมด้วยธาตุกลุ่ม I 1 อะตอม และธาตุกลุ่ม III อีก 1 อะตอม ทำให้ได้สารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-VI<sub>2</sub> ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ (chalcopyrite structure) มีโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง (direct band gap) ตัวอย่างของสารประกอบกลุ่มนี้คือ  $\text{AgInS}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$  และ  $\text{CuInSe}_2$  เป็นต้น

2.1.2 กลุ่ม II-IV-V<sub>2</sub> ได้มาจากการนำสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม III-V มาขยายเป็น 2 เท่า และแทนที่ธาตุกลุ่ม III ทั้งสองอะตอมด้วยธาตุกลุ่ม II 1 อะตอม และธาตุกลุ่ม IV อีก 1 อะตอม ทำให้ได้สารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม II-IV-V<sub>2</sub> ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ (chalcopyrite structure) มีโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง (direct band gap) ตัวอย่างของสารประกอบกลุ่มนี้คือ  $\text{ZnGeAs}_2$ ,  $\text{CdSnAs}_2$  เป็นต้น

โครงสร้างผลึกของสารประกอบคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์เป็นแบบซาลโคไพไรท์ และมีโครงสร้างผลึกคล้ายกับแบบซิงค์เบลนด์ (zinc blende structure) แสดงได้ดังนี้

**โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ (zinc blende structure)** เกิดจากการนำโครงสร้างผลึกย่อย (sublattice) แบบกึ่งกลางผิวหน้าลูกบาศก์ (face-centered cubic lattice) ที่มีค่าคงที่โครงสร้างผลึก  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  สองโครงสร้างมาวางซ้อนให้เหลื่อมกันเป็นระยะทาง  $1/4$  ตามแนวเส้นทแยงมุม ซึ่งผลึกที่มีโครงสร้างแบบนี้ได้แก่ สารกึ่งตัวนำในกลุ่ม II-VI และ III-V ดังนั้นในหนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ จะมีอะตอมอยู่สองชนิด แต่ละชนิดมี 4 อะตอม ถึงแม้ว่าโครงสร้างแบบนี้จะประกอบด้วยอะตอมต่างชนิดกันสองชนิด แต่อะตอมที่ปลายแขนของพันธะสี่หน้าของอะตอมแต่ละตัวยังคงเป็นอะตอมชนิดเดียวกัน ดังนั้นความยาวพันธะของแต่ละอะตอมจึงเท่ากัน โครงสร้างแบบนี้จะยังคงเป็นรูปลูกบาศก์



ตัวอย่างเช่น ZnS (ซิงค์ซัลไฟด์) มีตำแหน่งของอะตอมดังนี้

อะตอม Zn อยู่ที่ตำแหน่ง  $0\ 0\ 0,$   $0\ 1/2\ 1/2,$   $1/2\ 0\ 1/2,$   $1/2\ 1/2\ 0$

อะตอม S อยู่ที่ตำแหน่ง  $1/4\ 1/4\ 1/4,$   $1/4\ 3/4\ 3/4,$   $3/4\ 1/4\ 3/4,$   $3/4\ 3/4\ 1/4$

โดยที่อะตอมของ Zn จะมีอะตอมของ S จับอยู่ 4 อะตอม และอะตอมของ S จะมีอะตอมของ Zn จับอยู่ 4 อะตอม

**โครงสร้างแบบซัลไฟด์โคไพไรต์ (chalcopyrite structure)** เกิดจากการนำหน่วยเซลล์ที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ 2 หน่วยเซลล์มาวางซ้อนกันตามแนวแกนผลึก c (c-axis) จะทำให้มีจำนวนอะตอมทั้งหมด 16 อะตอมต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ หรือมีลักษณะเป็นบอดีเซนเตอร์เททระโกนอล (body-centered tetragonal) ดังแสดงในรูป 2.1 ตำแหน่งอะตอมต่างๆของโครงสร้างผลึกของคอปเปอร์อินเดียมไดเซลิไนด์ มีดังนี้

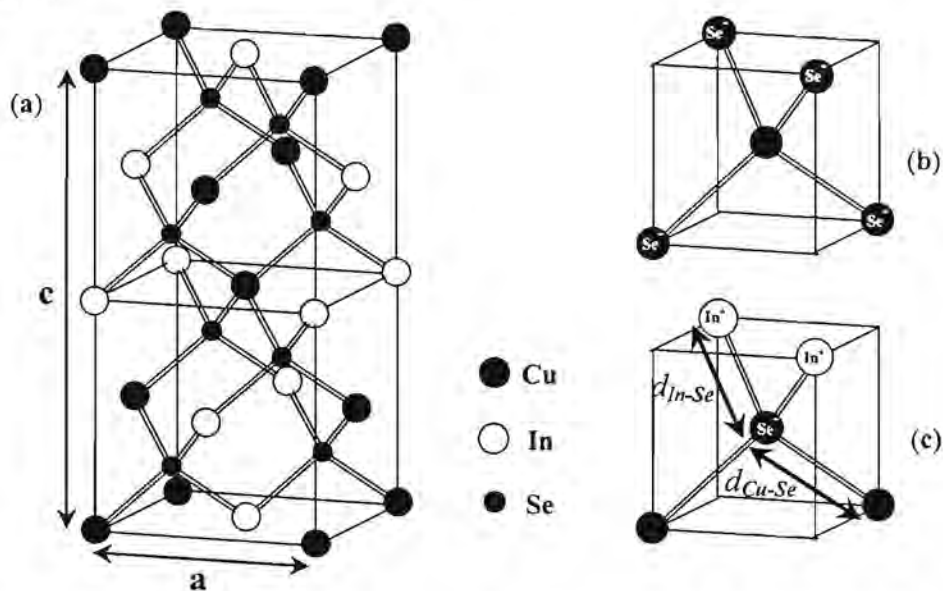
อะตอม Cu มี 4 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง  $0\ 0\ 0,$   $0\ 1/2\ 1/4,$   $1/2\ 1/2\ 1/2,$   $0\ 1/2\ 3/4$

อะตอม In มี 4 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง  $1/2\ 1/2\ 0,$   $0\ 1/2\ 1/4,$   $0\ 0\ 1/2,$   $1/2\ 0\ 3/4$

อะตอม Se มี 8 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง  $3/4\ x\ 1/8,$   $1/4\ y\ 1/8,$   $y\ 1/4\ 3/8,$   $x\ 3/4\ 3/8$

$3/4\ y\ 5/8,$   $1/4\ x\ 5/8,$   $x\ 1/4\ 7/8,$   $y\ 3/4\ 7/8$

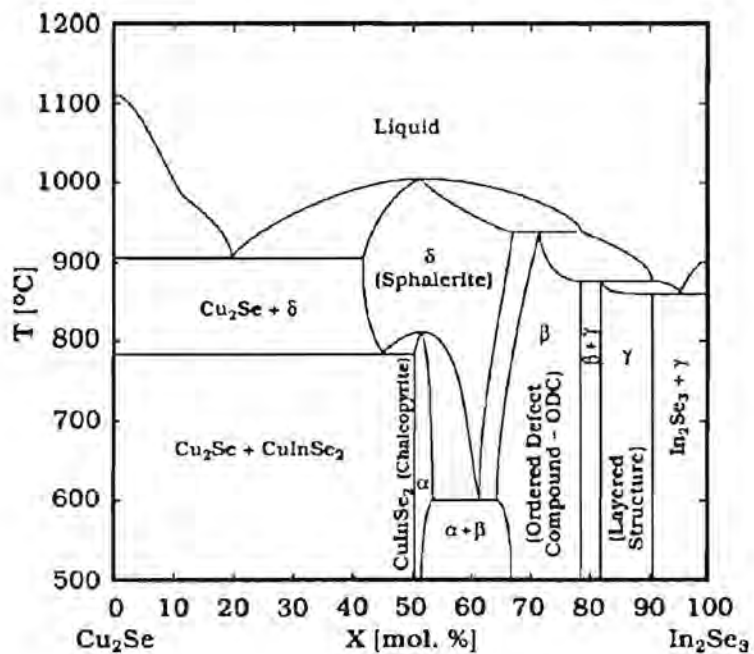
โดยที่  $x = 1/4 + u,$   $y = 3/4 + u;$  u เป็นค่าการเลื่อนของแอนไอออน (anion displacement) หรือค่าการเลื่อนแบบเททระโกนอล (tetragonal distortion) ซึ่งเกิดจากการจับกันของอะตอม Se กับอะตอม Cu และ In แล้วได้ความยาวพันธะ (bond length) ทั้งสองคู่ไม่เท่ากันจึงส่งผลให้แรงดึงดูดระหว่างอะตอมในแกนตั้งฉากและแกนขนานกับแกนซีมีขนาดไม่เท่ากัน จึงทำให้อัตราส่วนของความยาวแกนผลึกซีต่อแกนผลึกเอ (c/a) มีค่าไม่เท่ากับสอง



**รูปที่ 2.1** โครงสร้างผลึกแบบซัลไฟด์โคไพไรต์ของสารประกอบคอปเปอร์อินเดียมไดเซลิไนด์ (a) หนึ่งหน่วยเซลล์ (b) แอทไอออนเซ็นเตอร์ และ (c) แอนไอออนเซ็นเตอร์ โดย  $d_{Cu-Se}$  และ  $d_{In-Se}$  เป็นความยาวพันธะระหว่าง Cu-Se และ In-Se ตามลำดับ [4]

## 2.2 เฟสไดอะแกรมของสารประกอบในกลุ่ม Cu-In-Se

เฟสไดอะแกรมของสารประกอบกลุ่ม Cu-In-Se แสดงดังรูปที่ 2.2 เป็นการแสดงเฟสไดอะแกรมเชิงคู่เทียม (pseudo-binary phase diagram) ระหว่าง  $\text{Cu}_2\text{Se}$  กับ  $\text{In}_2\text{Se}_3$  จากรูปจะเห็นว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $986^\circ\text{C}$  โดยประมาณสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  จะเปลี่ยนจากสภาพของเหลวเป็นของแข็งที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ ( $\delta$ -phase) หรือที่เรียกว่าโครงสร้างแบบคิวบิกเทียม (pseudocubic phase) และที่อุณหภูมิสูงกว่า  $810^\circ\text{C}$  โดยประมาณ สารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  จะเปลี่ยนจากสภาพของแข็งที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ ( $\delta$ -phase) ไปเป็นของแข็งที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ ( $\delta$ -phase) และถ้าหากสัดส่วนอะตอม  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  น้อยกว่า stoichiometric มากๆ จะปรากฏเฟสของ  $\beta$ -phase ซึ่งเป็นโครงสร้างซาลโคไพไรต์บกพร่อง (defect chalcopyrite structure) สารประกอบที่ได้อาจจะเป็น  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  หรือ  $\text{CuIn}_3\text{Se}_8$  เป็นต้น



รูปที่ 2.2 เฟสไดอะแกรมของสารประกอบกลุ่ม Cu-In-Se

จากรูป 2.2 จะเห็นได้ว่าช่วงที่สารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  มีโครงสร้างแบบเดียวคือเป็นซาลโคไพไรต์ หรือ  $\alpha$ -phase นั้นจะอยู่ในช่วงของ  $\text{In}_2\text{Se}_3$  50 mol% ถึง  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ประมาณ 55 mol% [5] ซึ่งในช่วงบริเวณนี้จะสอดคล้องกับสัดส่วนอะตอม  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  ratio ประมาณ 1.0 ถึง 0.82 ดังนั้นการเตรียมฟิล์มเพื่อให้ได้ฟิล์มบาง  $\text{CuInSe}_2$  ที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรต์นั้นจำเป็นจะต้องอาศัยการควบคุมสัดส่วนปริมาณธาตุอย่างแม่นยำ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้การตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลาจริง (*in situ* monitoring technique) ของการเตรียมฟิล์มช่วยในการกำหนดสัดส่วน  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  ให้เป็นไปตามต้องการได้โดยจะได้อธิบายรายละเอียดต่อไป

## 2.3 ความบกพร่องของผลึกในสารประกอบคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์

ฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์สามารถเตรียมได้จากกระบวนการต่างๆเช่น evaporation, sputtering, flash-evaporation, spray pyrolysis, molecular beam epitaxy, electrodeposition เป็นต้น ฟิล์มบางเหล่านี้เมื่อมีสัดส่วนอะตอมแตกต่างไปจาก stoichiometric (Cu:In:Se=1:1:2) เล็กน้อยก็จะยังคงรักษาโครงสร้างผลึกโคไฟไรท์ที่อยู่ได้ แต่จะปรากฏความบกพร่องขึ้นในผลึก โดยลักษณะของความบกพร่องมีได้ 4 แบบคือ

1. อินเตอร์สติเชียล (interstitial) เป็นความบกพร่องที่เกิดจากอะตอมหรือไอออนชนิดหนึ่งไปปรากฏในตำแหน่งซึ่งปกติไม่เป็นตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างผลึกชนิดนี้ หรือ ตำแหน่งที่อยู่ระหว่างตำแหน่งของอะตอมปกติในโครงสร้างผลึก
2. วาแคนซี (vacancy) เป็นการเกิดที่ว่างในตำแหน่งโครงสร้างผลึกซึ่งปกติมีอะตอมอยู่ จึงมีได้ 3 แบบคือ  $V_{Cu}$ ,  $V_{In}$ ,  $V_{Se}$  หมายถึงการเกิดที่ว่างขึ้นในตำแหน่งของ Cu, In, Se ตามลำดับ
3. ความไม่เป็นระเบียบในแคตไอออนซับแลตทิซ (antisite disorder in cation sublattice) หมายความว่า ในสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบผลึกโคไฟไรท์ที่มีธาตุที่เป็นแคตไอออนอยู่ 2 ชนิด อยู่ที่ซับแลตทิซ A และ B ลักษณะของความบกพร่องนี้มีได้ 2 รูปแบบคือ  $Cu_{In}$ ,  $In_{Cu}$  หมายถึง การที่ Cu ไปอยู่ที่ตำแหน่งซับแลตทิซของ In และ In ไปอยู่ที่ตำแหน่งซับแลตทิซของ Cu ตามลำดับ
4. ความไม่เป็นระเบียบของแคตไอออนกับแอนไอออน (cation-anion disorder) หมายถึง ในตำแหน่งแลตทิซของแคตไอออนมีอะตอมของธาตุที่เป็นแอนไอออนไปปรากฏอยู่ ณ ตำแหน่งนั้น หรือในทางกลับกัน มีได้ทั้งหมด 4 ชนิด คือ  $Se_{In}$ ,  $Se_{Cu}$ ,  $In_{Se}$ ,  $Cu_{Se}$  หมายถึงการที่ Se ไปอยู่ที่ตำแหน่งแลตทิซของ In, Cu และการที่ In, Cu ไปอยู่ที่ตำแหน่งแลตทิซของ Se ตามลำดับ

ความบกพร่องของผลึกดังกล่าวนี้จะส่งผลต่อชนิดและสภาพการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $CuInSe_2$  และ  $Cu(In,Ga)Se_2$  โดยจากงานวิจัยของกลุ่มวิจัยอื่น [6] ที่ศึกษาระดับพลังงานที่เกิดขึ้นในช่องว่างแถบพลังงานทั้งระดับพลังงานผู้ให้ (donor energy levels) และระดับพลังงานผู้รับ (acceptor energy levels) ว่ามีความเกี่ยวข้องกับความบกพร่องที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติภายในผลึก (intrinsic defects) นั้นสามารถกล่าวโดยสรุปได้คือ

เมื่อพิจารณาพารามิเตอร์ 2 ค่า คือ molecularity deviation:  $\Delta m$  และ stoichiometry deviation:  $\Delta s$  ซึ่งนิยามได้ตามสมการ [7, 8]

$$\Delta m = \frac{[Cu]}{[In]} - 1 \quad ; \text{ molecularity deviation} \quad (2.1)$$

$$\Delta s = \frac{2[Se]}{[Cu] + 3[In]} - 1 \quad ; \text{ stoichiometry deviation} \quad (2.2)$$

โดยที่ [Cu], [In], [Se] เป็นจำนวนอะตอมทั้งหมดของ Cu, In, Se ในสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  และ  $[\text{Cu}]+[\text{In}]+[\text{Se}] = 1.0$  จากสมการ (2.1) และ (2.2) สามารถพิจารณากรณีต่างๆดังนี้

- ในกรณี  $\text{CuInSe}_2$  ที่มีปริมาณ Cu มากเกินไปเพียงเล็กน้อย หรือมี  $\text{Cu}_2\text{Se}$  มากเกินไปเล็กน้อย จะได้ค่า  $\Delta m > 0$
- ในกรณี  $\text{CuInSe}_2$  ที่มีปริมาณ In มากเกินไปเพียงเล็กน้อย หรือมี  $\text{In}_2\text{Se}_3$  มากเกินไปเล็กน้อย จะได้ค่า  $\Delta m < 0$
- ในกรณี  $\text{CuInSe}_2$  ที่มีปริมาณ Se น้อยเกินไป จะได้ค่า  $\Delta s < 0$
- ในกรณี  $\text{CuInSe}_2$  ที่มีปริมาณ Se มากเกินไปเล็กน้อย จะได้ค่า  $\Delta s > 0$

จากการพิจารณากรณีต่างๆนี้ จะทำให้ทราบถึงชนิดของความบกพร่องของผลึกที่เป็นไปได้ทั้งหมดในสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  แต่เนื่องจากในงานวิจัยนี้ฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ที่มีสมบัติเหมาะสมใช้เป็นชั้นดูดกลืนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์นั้นจะมีปริมาณธาตุกลุ่ม III มากเกินไปเล็กน้อย (Cu-poor film) ดังนั้นในการแสดงความบกพร่องที่เป็นไปได้นั้นจะกล่าวถึงเฉพาะกรณีที่  $\Delta m < 0$  โดยระดับพลังงานที่เกิดขึ้นภายในช่องว่างแถบพลังงานจะเป็นชนิดโคเซ็นกับชนิดของข้อบกพร่องของผลึก ดังแสดงในตารางที่ 2.1 และตาราง 2.2

ตารางที่ 2.1 ชนิดของคู่ความบกพร่องในสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  ในกรณีที่  $\Delta m < 0$  [7]

Majority defect pair		Stoichiometry deviation ( $\Delta s$ )
Acceptor	Donor	
$\text{V}_{\text{Cu}}$	$\text{In}_{\text{Cu}}$	$< 0$
$\text{V}_{\text{Cu}}$	$\text{V}_{\text{Se}}$	$< 0$
$\text{V}_{\text{Cu}}$	$\text{In}_i$	$> 0$
$\text{Se}_i$	$\text{In}_{\text{Se}}$	$> 0$
$\text{Se}_i$	$\text{In}_i$	$> 0$

ตารางที่ 2.2 ขนาดของพลังงานการก่อตัว (formation energy) ที่ทำให้เกิดความบกพร่องชนิดต่างๆ  
ในสารประกอบ CuInSe<sub>2</sub> [7]

Type of defects		Formation energy (eV)
Vacancies	V <sub>Se</sub>	2.4
	V <sub>Cu</sub>	2.6
	V <sub>In</sub>	2.8
Interstitials	Cu <sub>i</sub>	4.4
	In <sub>i</sub>	9.1
	Se <sub>i</sub>	22.4
Antisites	In <sub>Cu</sub>	1.4
	Cu <sub>In</sub>	1.5
	In <sub>Se</sub>	5.0
	Se <sub>In</sub>	5.5
	Se <sub>Cu</sub>	7.5
	Cu <sub>Se</sub>	7.5

## 2.4 สารประกอบคอปเปอร์อินเดียม-แกเลียมไคซีลีไนด์

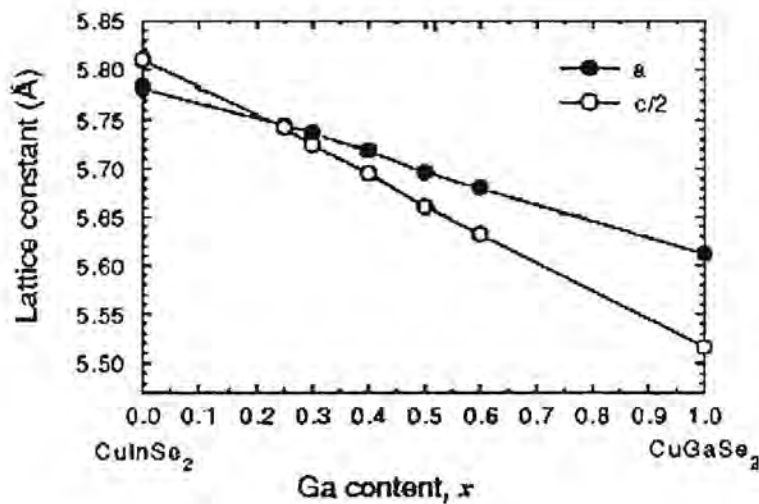
จากสมบัติของสารประกอบคอปเปอร์อินเดียมไคซีลีไนด์ที่กล่าวมาข้างต้น สามารถทำอัลลอย (alloy) ของธาตุกลุ่ม III โดยการนำเอาธาตุในกลุ่มเดียวกันสองธาตุแทนที่กันเป็นลักษณะของโลหะผสมที่มีสัดส่วนอะตอมของการแทนที่ต่างๆกัน ในงานวิจัยนี้ทำได้ทำอัลลอยให้กับธาตุกลุ่ม III คือ อินเดียม (In) กับ แกเลียม (Ga) ทำให้ได้เป็นสารประกอบ คอปเปอร์อินเดียม-แกเลียมไคซีลีไนด์ เขียนสัญลักษณ์ทางเคมีของสารประกอบนี้เป็น  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  หรือ  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ลักษณะ โครงสร้างผลึกยังคงเป็น โครงสร้างแบบ ซาลโคไฟไรท์ที่มีค่าคงที่ผลึก a และค่า c/a ขึ้นกับปริมาณธาตุแกเลียมดังแสดงในรูปที่ 2.3 นอกจากนี้สารประกอบ  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  จะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานแบบตรงที่สามารถแปรเปลี่ยนค่าได้ในช่วงกว้างขึ้นกับ สัดส่วนอะตอมของแกเลียมต่ออินเดียม ( $x = \frac{[\text{Ga}]}{([\text{Ga}] + [\text{In}])}$ ) โดย กรณีที่  $x = 0$  จะเป็นสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน 1.04 eV และเมื่อค่า x เพิ่มขึ้น หรือปริมาณแกเลียมเพิ่มขึ้น ขนาดช่องว่างแถบพลังงานจะเพิ่มขึ้น จนกระทั่งถึงค่า  $x = 1$  หรือเป็นสารประกอบ  $\text{CuGaSe}_2$  จะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานเป็น 1.7 eV โดยที่ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงยังคงอยู่ในระดับ  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  [9, 10, 11]

ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนอะตอมแกเลียมต่ออินเดียม (x) กับค่าช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) เป็นดังสมการ

$$E_{g, \text{Cu(In,Ga)Se}_2}(x) = (1-x)E_{g, \text{CuInSe}_2} + xE_{g, \text{CuGaSe}_2} - bx(1-x) \quad (2.1)$$

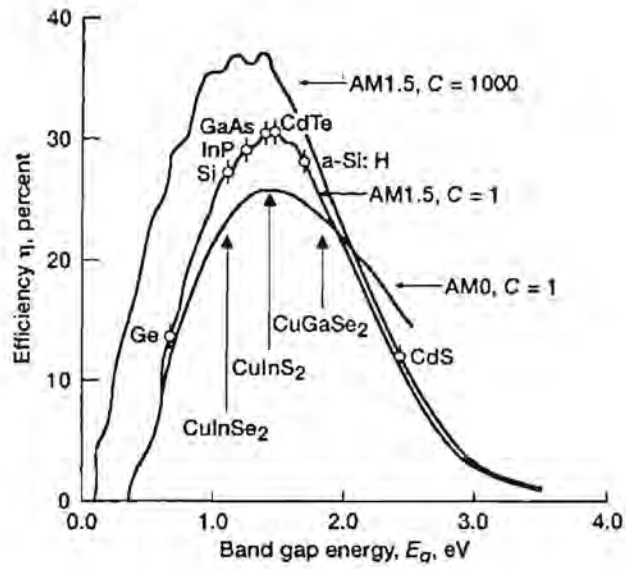
$$E_{g, \text{Cu(In,Ga)Se}_2} \approx 1.01(1-x) + 1.65x - 0.15x(1-x) \quad (2.2)$$

จากสมการ (2.2)  $x$  แทนปริมาณของแกเลียมในสารประกอบ  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  และค่า  $b$  เป็นค่าที่เรียกว่า bowing parameter ซึ่งจะมีค่าอยู่ในช่วง  $0.15 - 0.24 \text{ eV}$  [12]



รูปที่ 2.3 ค่าคงที่ผลึก  $a$  และค่า  $c/a$  ของระบบสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2\text{-CuGaSe}_2$  [13]

ผลของการปรับเปลี่ยนค่าช่องว่างแถบพลังงานได้นี้ ทำให้สามารถเลือกค่า  $x$  ที่เหมาะสมกับการใช้สารประกอบ  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  เป็นชั้นดูดกลืนแสง (absorber layer) ในสิ่งประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ได้ และจากกราฟแสดงประสิทธิภาพสูงสุดของเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อเดียวที่ได้จากการคำนวณเชิงทฤษฎี (theoretical maximum efficiency of single junction solar cells) กับค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆที่ใช้เป็นชั้นดูดกลืนแสงดังแสดงในรูปที่ 2.4 จะเห็นว่าปริมาณของแกเลียมที่เหมาะสมสำหรับการใช้สารประกอบ  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  เป็นชั้นดูดกลืนแสงในเซลล์แสงอาทิตย์นั้นจะอยู่ที่ค่าสัดส่วน  $x$  ประมาณ 30% ซึ่งจะทำให้ได้สารประกอบ  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงานประมาณ  $1.2 \text{ eV}$  ดังนั้นในงานวิจัยนี้ฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่เตรียมขึ้นจะมีปริมาณแกเลียมประมาณ 30% ซึ่งรายละเอียดของกระบวนการเตรียมจะได้กล่าวในบทต่อไป



รูปที่ 2.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพสูงสุดของเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อเดียวที่ได้จากการคำนวณเชิงทฤษฎีกับค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ [4]

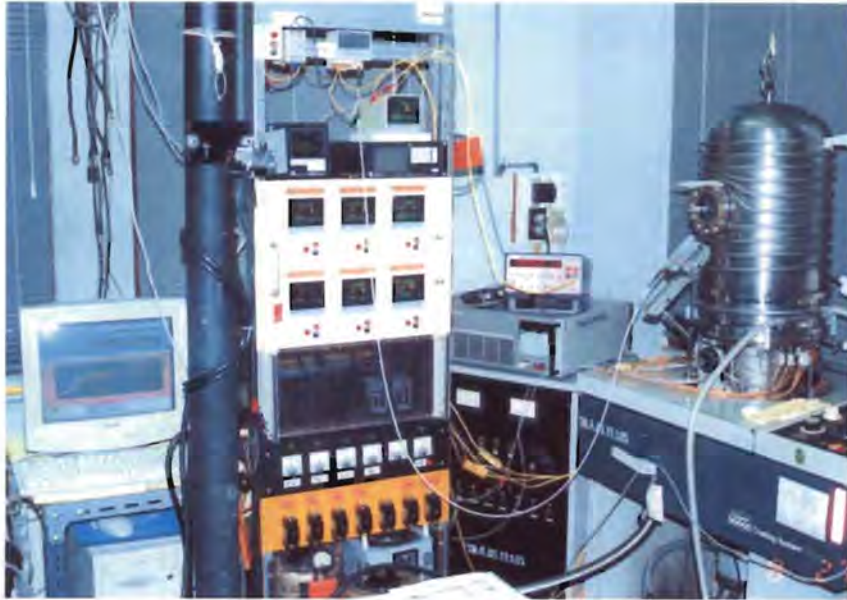
### บทที่ 3

## ระบบเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไคซีลีไนต์

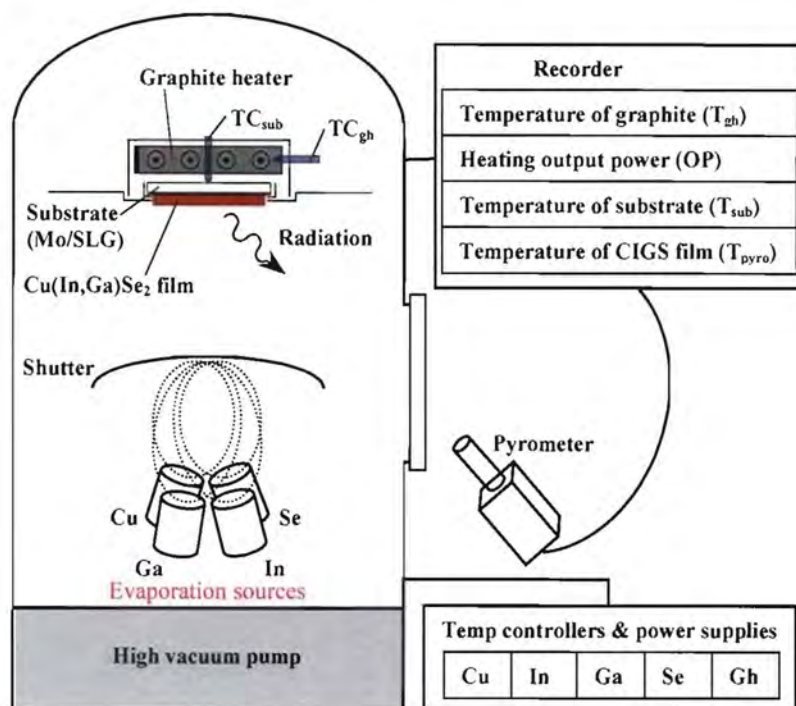
โดยทั่วไปฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไคซีลีไนต์ ( $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , CIGS) ที่ต้องการเตรียมขึ้นเพื่อใช้เป็นชั้นดูดกลืนแสงในเซลล์แสงอาทิตย์มักจะอยู่ในเฟสอัลฟา (phase  $\alpha$ ) ตามที่ปรากฏในเฟสไดอะแกรมของสารประกอบเชิงคู่เทียม (pseudobinary phase diagram) ของ  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  และภายในฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ที่ปลูกได้มักจะมีสัดส่วนของธาตุ  $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) < 1$  อยู่เล็กน้อย เพื่อหลีกเลี่ยงสารประกอบจำพวก Cu-Se ซึ่งมีสภาพกึ่งตัวนำ (semi-metallic) และมักทำให้เกิดการลัดวงจรในขั้นตอนการประดิษฐ์ต่อไปเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ ถึงแม้ว่าสัดส่วนของธาตุ  $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$  โดยเฉลี่ยในคอนท่ายเมื่อสิ้นสุดกระบวนการปลูกฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  จะมีค่าน้อยกว่าค่าสัดส่วนตามปริมาณสารสัมพันธ์ (nearly-stoichiometric) ลักษณะโครงสร้างผลึกของสารในตระกูลนี้ยังสามารถคงอยู่ในรูปเทตระโกนอล (tetragonal) ได้ จึงนับเป็นข้อดีของสารในตระกูลซาลโคไฟไรท์นี้ หนึ่งค่า deviation of molecularity ( $\Delta m$ ) มีบทบาทหลักในการกำหนดสมบัติทางโครงสร้างผลึกและความบกพร่องทางเคมีแม้ว่าจะอยู่ในเฟสอัลฟามากกว่าวิธีการเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  สำหรับธาตุซีลีเนียมที่มักจะถูกป้อนเข้าสู่ระบบเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ก่อนข้างมากเนื่องจากซีลีเนียมเป็นธาตุที่สามารถกลายเป็นไอได้ง่าย ให้ความดันไอสูงและจำเป็นต้องใช้ในปริมาณที่มากกว่าค่าสัดส่วนตามปริมาณสารสัมพันธ์ (over-stoichiometric) อย่างไรก็ตามอุณหภูมิของแผ่นรองรับที่สูงกว่า  $400^\circ\text{C}$  จะทำหน้าที่ป้องกันการมีธาตุซีลีเนียมส่วนเกินแทรกอยู่ในโครงผลึก  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  [14, 15, 16] จากข้อมูลที่แสดงมาในข้างต้นจะพบว่าระบบเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ที่สามารถรองรับการค้นคว้าวิจัยข้างต้นจำเป็นต้องเป็นระบบที่มีศักยภาพที่สูง รองรับการผลิตได้กว้างและมากพอ ดังเช่นระบบเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ด้วยวิธีการระเหยร่วมตามแบบ bi-layer ซึ่งเริ่มต้นจากการปลูกฟิล์มบางที่มีสัดส่วนของธาตุ  $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) > 1$  หรือที่เรียกว่า Cu-rich ทั้งนี้เพื่อให้ได้โครงผลึก (grain) ขนาดใหญ่และมีความสมบูรณ์สูง แล้วค่อยๆ ปรับลดสัดส่วนของธาตุ  $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$  ให้มีค่าน้อยกว่า 1 หรือที่เรียกว่า Cu-poor เพื่อเป็นการกำจัดปริมาณของสารประกอบที่อยู่ในเฟสที่สอง (binary phase) จำพวก Cu-Se ให้หมดไปจากเนื้อฟิล์มบาง CIGS ซึ่งได้พิสูจน์แล้วว่าสามารถปลูกฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ที่มีคุณภาพสูงและเหมาะสมสำหรับประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูง

อย่างไรก็ตามระบบเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ที่มีสมรรถนะดังกล่าวข้างต้นยังเป็นระบบที่มีราคาแพงและยังขาดข้อมูลขั้นพื้นฐานที่เกี่ยวข้องการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของธาตุ  $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$  ในช่วงทรานสิชัน (transition) จาก Cu-rich ไปสู่ Cu-poor





รูปที่ 3.1 ภาพถ่ายของระบบเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ

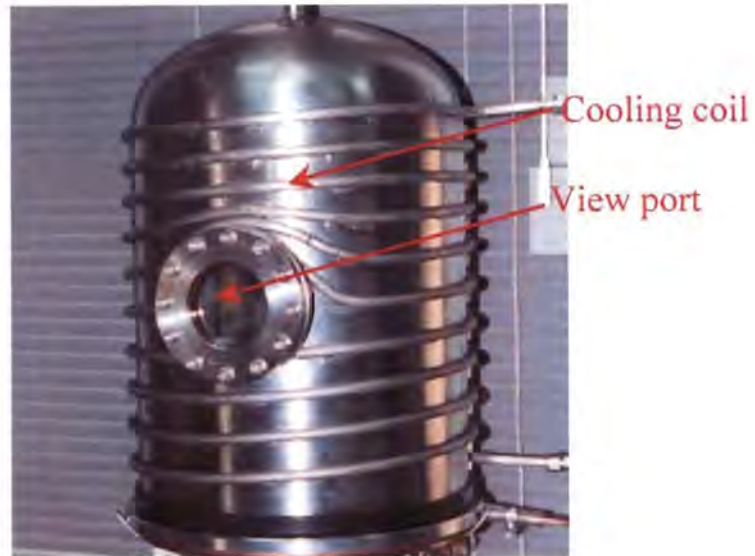


รูปที่ 3.2 โค้ดแกรมของระบบเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  โดยวิธีการระเหยร่วม พร้อมชุดตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลาจริง

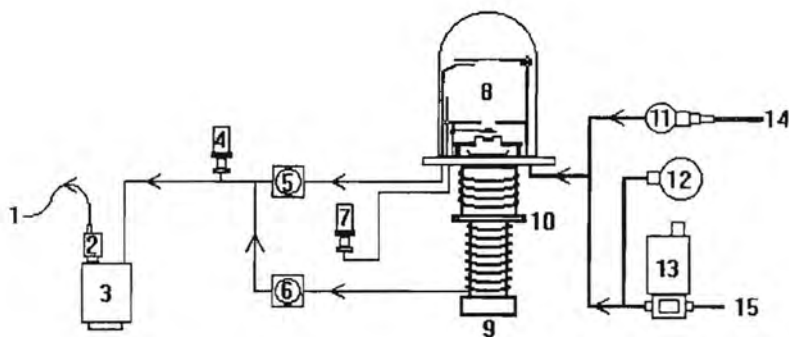
ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ออกแบบและสร้างระบบเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ด้วยวิธีการระเหยร่วมกันจากแหล่งระเหยธาตุทั้งสี่แหล่งสำหรับกระบวนการแบบ two-stage ดังแสดงในรูปที่ 3.1 และได้พัฒนาเทคนิคการตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลา จริง (in situ monitoring) ได้แก่ อุณหภูมิของแผ่นรองรับ อุณหภูมิของแกรไฟต์ฮีตเตอร์ กำลังไฟฟ้าที่ระบบควบคุมอุณหภูมิจ่ายให้กับแกรไฟต์ฮีตเตอร์ และอุณหภูมิที่ผิวหน้าของฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  เพื่อใช้ควบคุมกระบวนการและชี้จุดสิ้นสุด (End point detection, EPD) ดังแสดงในรูปที่ 3.2

### 3.1 ภาชนะสุญญากาศและระบบปั๊มสุญญากาศ

รูปที่ 3.3 แสดงภาพถ่ายภาชนะสุญญากาศ (Vacuum chamber) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้สร้างขึ้นจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) ที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอกปลายโค้งปิดหนึ่งด้าน เพื่อใช้รับแรงดันจากภายนอก เนื่องจากผนังภาชนะกั้นระหว่างความดันบรรยากาศ ( $P_{\text{atmosphere}} \sim 1 \times 10^3$  mbar) และความดันสุญญากาศระดับสูง ( $P_{\text{high vacuum}} \sim 1 \times 10^{-5}$  mbar) ภาชนะสุญญากาศนี้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 31 เซนติเมตร ความสูง 65 เซนติเมตร ความหนา 5 มิลลิเมตร และมีช่องกระจก (view port) สำหรับใช้ตรวจวัดปริมาณการแผ่รังสีความร้อนจากผิวของแผ่นรองรับฟิล์มด้วยไพโรมิเตอร์ (pyrometer) และโดยทั่วไปกระบวนการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมแกเลียมไดซัลไฟด์ จะใช้เวลาประมาณ 1 ชั่วโมง สำหรับปลูกฟิล์มให้มีความหนาประมาณ 2-3 ไมโครเมตร ซึ่งจะมีความร้อนจากการแผ่รังสีความร้อนของแหล่งระเหยธาตุและของแหล่งจ่ายรังสีความร้อนให้กับแผ่นรองรับมาสะสมอยู่ที่ผนังภาชนะสุญญากาศอย่างค่อนเนื่อง จึงจำเป็นต้องเพิ่มชุดท่อน้ำหล่อเย็น (cooling coil) โดยเชื่อมติดกับที่ผิวด้านนอกของผนังภาชนะสุญญากาศ โดยมีระบบน้ำหล่อเย็นแบบหมุนเวียนเป็นตัวรักษาอุณหภูมิของน้ำให้อยู่ในระดับ 15-20 องศาเซลเซียส สำหรับในส่วนขอระบบปั๊มสุญญากาศที่ใช้สร้างสภาวะสุญญากาศระดับสูงให้แก่ภาชนะสุญญากาศนี้เป็นระบบปั๊มชนิดแพร่ไอน้ำมันแบบมีแผงดักไอน้ำมันด้วยไนโตรเจนเหลว (diffusion pump with liquid nitrogen trap) ร่วมกับปั๊มชนิดโรตารี (rotary pump) เชื่อมต่อผ่านระบบวาล์วและมีเกจวัดความดันติดตั้งอยู่ที่ตำแหน่งต่างๆ ตามไดอะแกรมที่แสดงในรูปที่ 3.4 ซึ่งระบบปั๊มนี้สามารถสร้างความดันสุญญากาศสูงสุดเท่ากับ  $5 \times 10^{-6}$  mbar



รูปที่ 3.3 ภาพถ่ายของภาชนะสุญญากาศ



Schematic pumping diagram

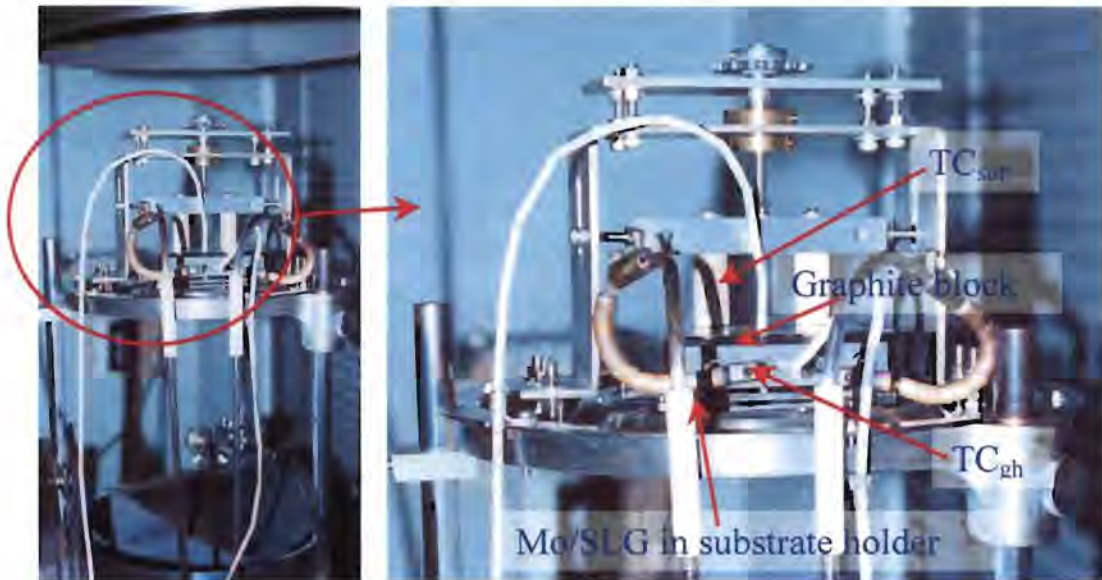
- |                     |                      |                       |
|---------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 Exhaust           | 6 Backing valve      | 11 Needle valve       |
| 2 Oil mist filter   | 7 Penning gauge head | 12 Vacuum switch      |
| 3 Rotary pump       | 8 Chamber            | 13 Solenoid valve     |
| 4 Pirani gauge head | 9 Diffusion pump     | 14 Argon bleed nozzle |
| 5 Roughing valve    | 10 High vacuum valve | 15 Air bleed nozzle   |

รูปที่ 3.4 ไดอะแกรมของระบบปั๊มสุญญากาศ

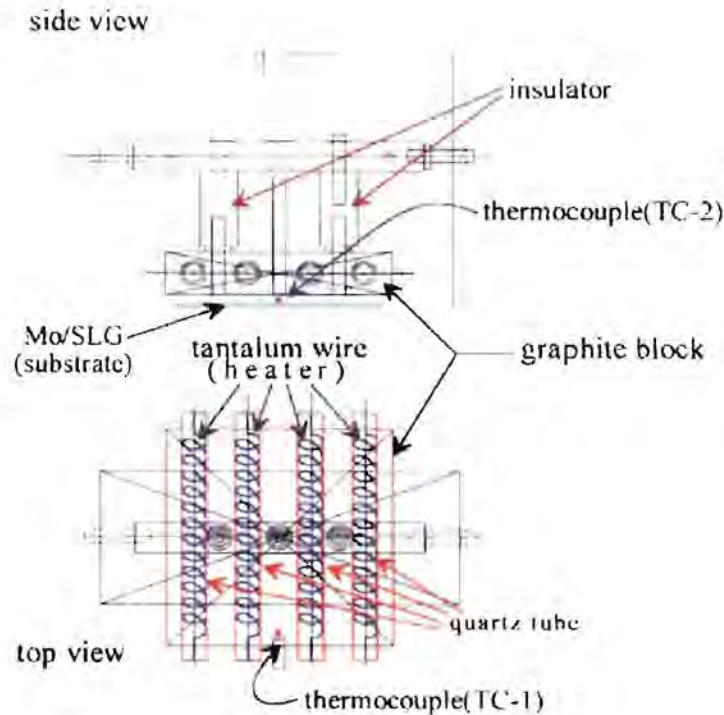
### 3.2 แกรฟไฟต์ฮีตเตอร์และชุดวางแผ่นรองรับ

จากรูปที่ 3.5 แกรฟไฟต์ฮีตเตอร์ประกอบด้วยแผ่นแกรฟไฟต์ (Graphite block) ขนาดประมาณ 7 x 7 ตารางเซนติเมตร ความหนา 14 มิลลิเมตร ถูกเจาะให้เป็นรูสำหรับร้อยชุดลวดแทนทาลัมและท่อควอตซ์ โดยแผ่นแกรฟไฟต์จะทำหน้าที่ในการดูดเก็บความร้อนที่ได้จากลวดแทนทาลัมและแผ่กระจายความร้อนต่อให้แก่ชุดวางแผ่นรองรับ (Substrate holder) ที่ติดตั้งไว้ใต้แผ่นแกรฟไฟต์แบบไม่สัมผัส (Non-contact) โดยใช้คู่ควมความร้อน (Thermocouple, TC) เป็นหัวอ่านอุณหภูมิของแผ่นแกรฟไฟต์ ( $TC_{gh}$ ) และแผ่นรองรับ ( $TC_{sub}$ ) แบบสัมผัส (in-contact) ทั้งนี้ในชุดแหล่งจ่ายรังสีความร้อนจะใช้ลวดแทนทาลัม (Tantalum wires) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 มิลลิเมตร ทั้งหมด 4 เส้น แต่ละเส้นยาวประมาณ 30 เซนติเมตร พันเป็นขดแล้วติดตั้งในแนวแกนขนานกันทั้ง 4 เส้น โดยแต่ละขดจะถูกร้อยอยู่ในท่อควอตซ์ซึ่งทำหน้าที่เป็นฉนวนไฟฟ้ากั้นระหว่างลวดแทนทาลัมกับแกรฟไฟต์เพื่อป้องกันการลัดวงจร ดังแสดงในรูปที่ 3.6 ซึ่งวิธีการให้ความร้อนแบบนี้มีข้อดีคือ สามารถให้ความร้อนแก่แผ่นรองรับที่มีขนาดใหญ่ได้อย่างสม่ำเสมอ

ชุดวางแผ่นรองรับนี้ถูกออกแบบให้รับพอดีกับแผ่นรองรับชนิดกระจกโซดาไลม์ที่เคลือบผิวหน้าด้วยโลหะโมลิบดีนัม (Molybdenum coated soda-lime glass, Mo/SLG) โดยมีขนาดกว้าง x ยาว ประมาณ 5 x 6 ตารางเซนติเมตร และกระจกมีความหนา 2 มิลลิเมตร ตลอดจนระยะห่างระหว่างแผ่นรองรับกับแผ่นแกรฟไฟต์สามารถปรับขึ้นลงโดยมีระยะใช้งานอยู่ที่ 2 มิลลิเมตร และศูนย์กลางแผ่นรองรับจะอยู่ร่วมแนวแกนกลางของแหล่งระเหยธาตุด้วยความสูง 25 เซนติเมตร



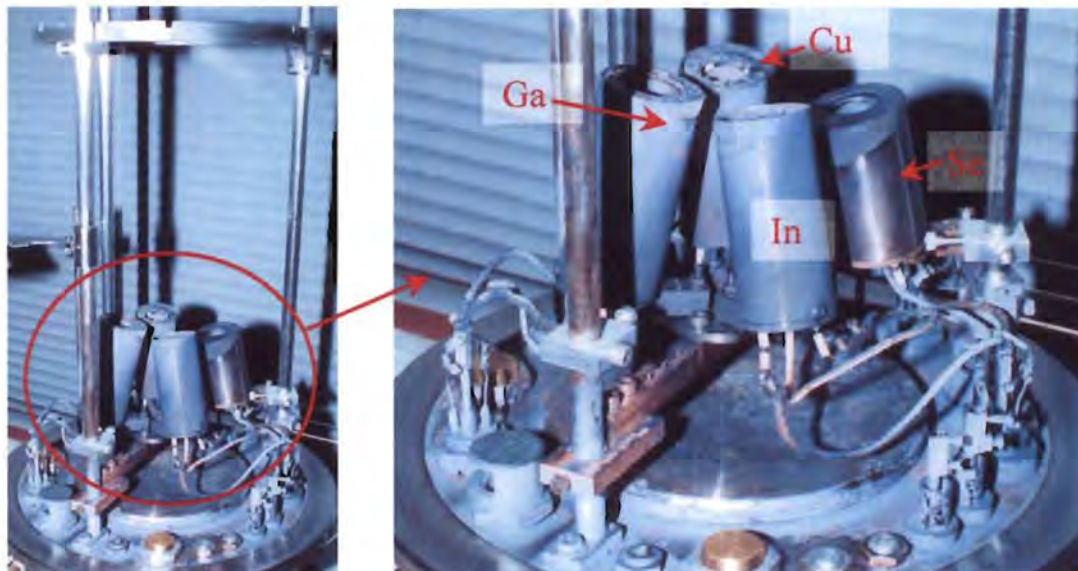
รูปที่ 3.5 ภาพถ่ายของแกรฟไฟต์ฮีตเตอร์และชุดวางแผ่นรองรับ



รูปที่ 3.6 ภาคตัดขวางของแกรไฟต์ฮีตเตอร์และชุดวางแผ่นรองรับ

### 3.3 แหล่งระเหยธาตุ Cu, In, Ga และ Se

แหล่งระเหยธาตุ (Evaporator source) ชนิดครุซิเบิล (Crucible type) ดังแสดงในรูปที่ 3.7 เป็นอุปกรณ์สำคัญของระบบระเหยธาตุด้วยความร้อนภายใต้สุญญากาศ ที่ถูกออกแบบและสร้างขึ้นโดยเฉพาะสำหรับใช้ในงานวิจัยนี้เพื่อระเหยธาตุ Cu, In, Ga และ Se ซึ่งมีโครงสร้างภายใน ดังแสดงในรูปที่ 3.8 และเลือกใช้วัสดุที่เป็นส่วนประกอบสำคัญต่างๆ ตามข้อมูลในตารางที่ 3.1 ซึ่งแสดงจุดหลอมเหลวของวัสดุ อุณหภูมิที่สารนั้นๆสามารถกลายเป็นไอเมื่ออยู่ภายใต้สุญญากาศระดับสูง โดยเลือกใช้ครุซิเบิลชนิดไพโรไลติกโบรอนไนไตรด์ (PBN crucible) สำหรับระเหยธาตุ Cu, In และ Ga ซึ่งเป็นธาตุที่ต้องทำการระเหยด้วยอุณหภูมิสูงและต้องการอัตราการระเหยที่น้อย และใช้ครุซิเบิลชนิดอะลูมินา (Alumina crucible) สำหรับระเหยธาตุ Se ซึ่งเป็นธาตุที่มีความดันไอสูงที่อุณหภูมิต่ำ และต้องการอัตราการระเหยที่มาก[17] ทั้งนี้ทุกแหล่งระเหยธาตุจะใช้ขดลวดแทนทาลัมพันรอบครุซิเบิลเพื่อใช้เป็นขดลวดที่ให้ความร้อนแก่ธาตุ โดยมีคู่ควบคุมความร้อนชนิดโครเมล-อลูเมล (Chromel-Alumel) หรือ ชนิดเค (K-type) ติดอยู่กับครุซิเบิลรับวัดอุณหภูมิของแหล่งระเหย ตลอดจนใช้แผ่นโมลิบดีนัมเป็นแผ่นกั้นรังสีความร้อนที่แผ่ออกจากขดลวดแทนทาลัมให้สะท้อนอยู่ในแหล่งระเหยและใช้แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมหุ้มชั้นนอกเพื่อป้องกันการแผ่รังสีความร้อนออกจากแหล่งระเหยธาตุทั้งสิ้นไม่ให้อันตรกิริยาในขณะเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$



รูปที่ 3.7 ภาพถ่ายของแหล่งระเหยธาตุ Cu, In, Ga และ Se



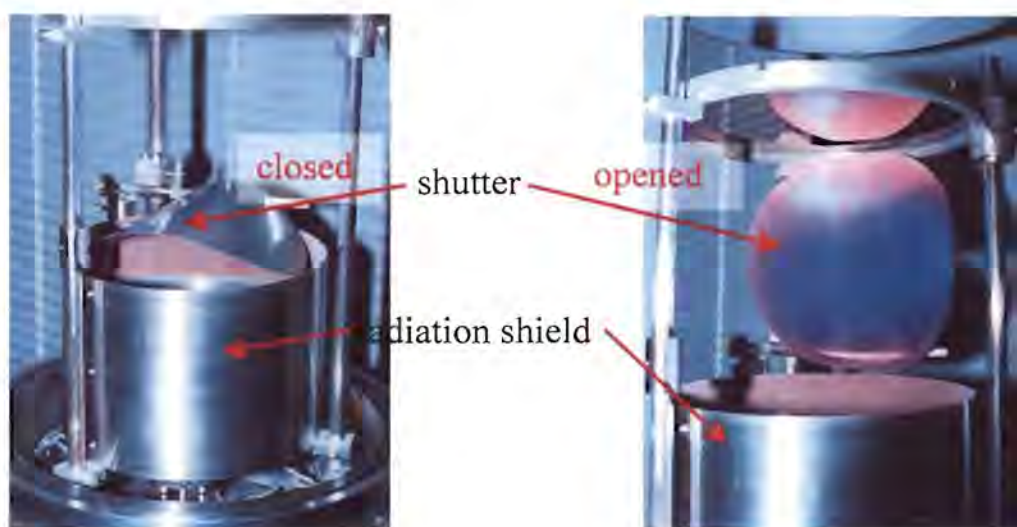
รูปที่ 3.8 ภาพถ่ายของโครงสร้างภายในแหล่งระเหยธาตุ

ตารางที่ 3.1 สมบัติของวัสดุที่เป็นส่วนประกอบของแหล่งระเหยธาตุ

ชื่อวัสดุ	สัญลักษณ์	จุดหลอมเหลว (°C)	อุณหภูมิที่สารถลายเป็นไอ(°C) ณ ที่ความดันต่างๆ	
			10 <sup>-8</sup> Torr	@10 <sup>-4</sup> Torr
Alumina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2045	-	1550
Pyrolytic Boron Nitride	PBN	2300	-	1600
Molybdenum	Mo	2610	1592	2217
Tantalum	Ta	2996	1960	2590

### 3.4 แผ่นปิดกั้นการระเหยและแผ่นกั้นการแผ่รังสีความร้อน

ระบบเตรียมฟิล์มบางที่ใช้วิธีการระเหยร่วมนี้ได้ถูกออกแบบให้มีแผ่นปิดกั้นการระเหย (Shutter) ที่มีขนาดใหญ่สอดรับกับแผ่นกั้นการแผ่รังสีความร้อน (Radiation shield) รูปทรงกระบอกขนาดใหญ่ ดังแสดงในรูปที่ 3.9 เพื่อให้สามารถสะท้อนรังสีความร้อนไว้ภายใน และลดปริมาณรังสีความร้อนที่จะแผ่กว้างไปยังส่วนประกอบต่อความร้อน เช่น ยางกันรั่วของระบบสุญญากาศตามส่วนเชื่อมต่อต่างๆ เป็นต้น ตลอดจนเพื่อลดสัญญาณรบกวนในขณะที่ตรวจวัดสัญญาณรังสีความร้อนที่แผ่ออกจากผิวหน้าของฟิล์มในขณะปลูกฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$

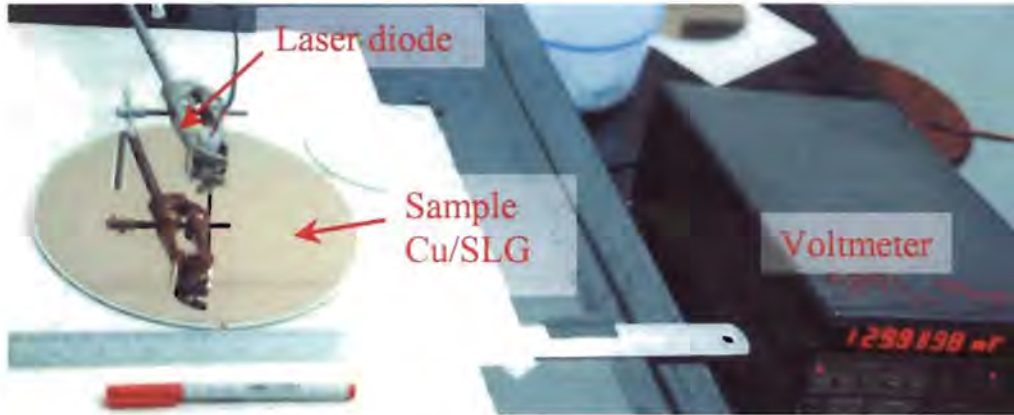


รูปที่ 3.9 ภาพถ่ายของแผ่นปิดกั้นการระเหยและแผ่นปิดกั้นการแผ่รังสีความร้อน

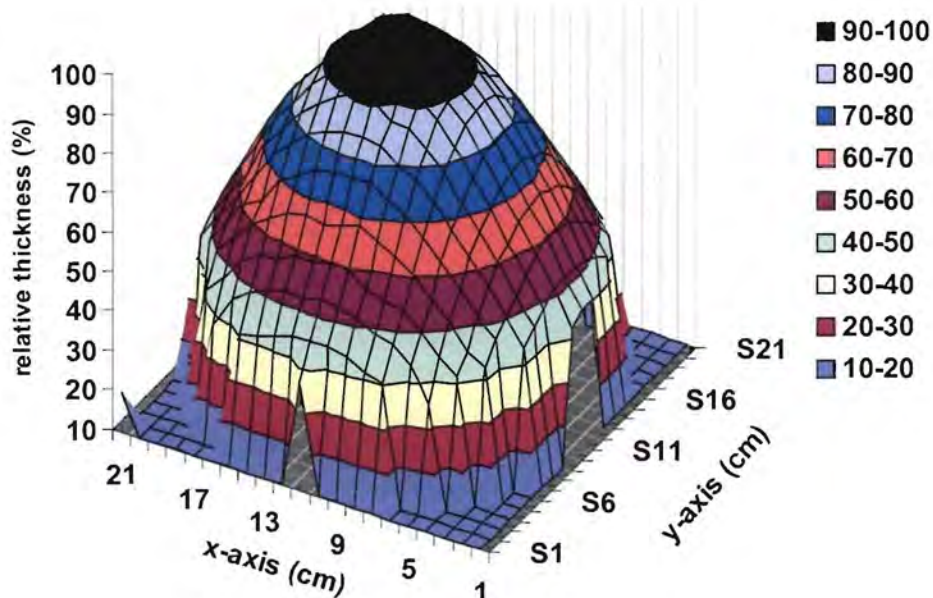
### 3.5 การปรับศูนย์กลางของแหล่งระเหยธาตุ

แหล่งระเหยธาตุทั้งสี่แหล่งจะแยกบรรจุธาตุ Cu, In, Ga ที่มีความบริสุทธิ์ 99.999% และธาตุ Se ที่มีความบริสุทธิ์ 99.999% ลงในครุซซีเบลและทดลองระเหยควบคู่กับการปรับศูนย์กลางของแหล่งระเหยอย่างละเอียด เพื่อให้แหล่งระเหยแต่ละแหล่งสามารถเคลือบฟิล์มบางที่มีการกระจายความหนาอย่างสม่ำเสมอลงบนแผ่นกระจกกลมใหญ่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 21 เซนติเมตร ซึ่งวางอยู่ที่ระดับความสูงเดียวกันกับแผ่นรองรับขนาด 5x6 ตารางเซนติเมตร ทั้งนี้ความหนาของฟิล์มบางที่เคลือบลงบนแผ่นกระจกกลมใหญ่จะถูกวัดการกระจายความหนาด้วยวิธีการส่งผ่านแสงจากลำแสงเลเซอร์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร ร่วมกับหัววัดแสง (Photodetector) ดังแสดงในรูปที่ 3.10 ด้วยเทคนิคนี้ทำให้เราสามารถปรับศูนย์กลางของแต่ละแหล่งระเหยจนเข้าสู่ศูนย์กลางเดียวกัน ดังตัวอย่างการกระจายความหนาของฟิล์มบาง Cu ที่ระเหยด้วยอุณหภูมิ 1030°C ภายหลังจากการปรับศูนย์กลาง แสดงในรูปที่ 3.11 และด้วยการกระจายความ

หนาของฟิล์มบนแผ่นรองรับขนาด 5x6 ตารางเซนติเมตร ที่มีความสม่ำเสมอตามเทคนิคนี้ยอมทำให้ระบบเตรียมฟิล์มบางที่สร้างขึ้นสามารถรองรับการปลูกฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่มีการกระจายสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบอย่างสม่ำเสมอได้อย่างสมบูรณ์อีกด้วย



รูปที่ 3.10 ภาพถ่ายของชุดวัดการส่งผ่านแสงเพื่อหาการกระจายความหนาของฟิล์มบนแผ่นกระจกกลมใหญ่

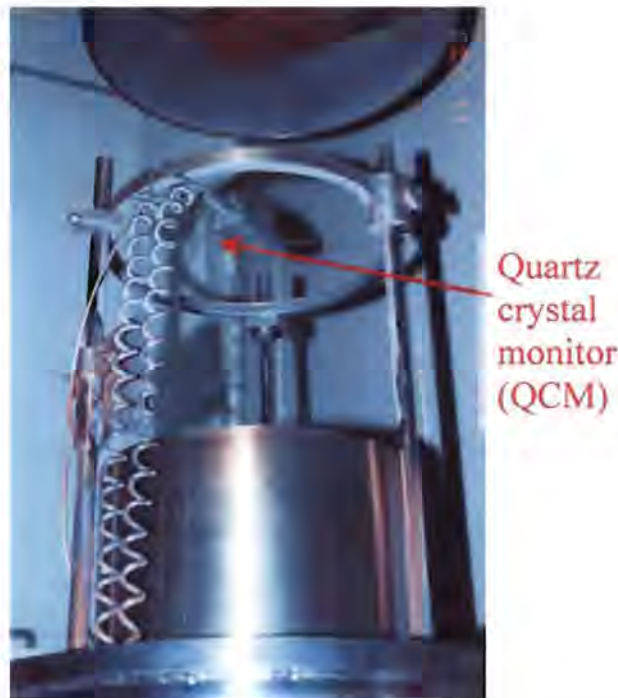


รูปที่ 3.11 การกระจายความหนาของฟิล์มบาง Cu บนกระจกกลมใหญ่  
ภายหลังการปรับศูนย์กลาง



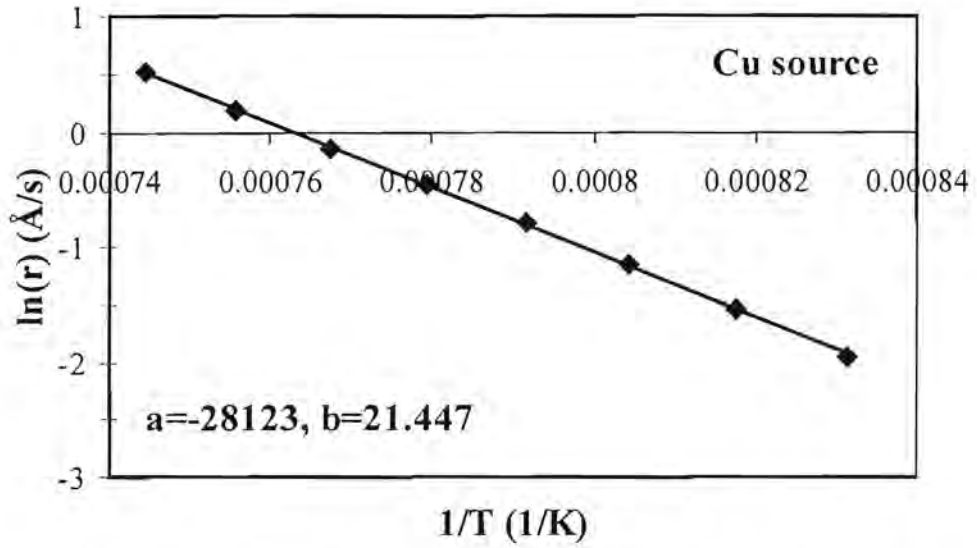
### 3.6 การหาอัตราการเคลือบของแหล่งระเหย

ในการหาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเคลือบ (Deposition rate) กับอุณหภูมิของแหล่งระเหย จะทำการติดตั้งชุด Quartz crystal monitor (QCM) เข้าที่ตำแหน่งศูนย์กลางของแผ่นรองรับดังแสดงในรูปที่ 3.12 โดยหลักการเมื่ออะตอมของธาตุที่ถูกระเหยเคลื่อนที่ออกจากแหล่งระเหยแล้วเคลือบลงบนแผ่นผลึกควอตซ์จะทำให้มวลของแผ่นผลึกควอตซ์มีค่าเพิ่มขึ้น และทำให้ความถี่เรโซแนนซ์ของแผ่นผลึกควอตซ์ที่ถูกเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้ากระแสสลับนั้น จะมีค่าลดลงจากความถี่เดิม ซึ่งจากเข้าใจขั้นพื้นฐานนี้ จะทำให้สามารถคำนวณหาปริมาณของธาตุที่เคลือบบนแผ่นรองรับในช่วงเวลาหนึ่งๆ ได้ ตลอดจนสามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเคลือบกับอุณหภูมิในแต่ละแหล่งระเหยธาตุได้อย่างแม่นยำ และสามารถเขียนอยู่ในรูปสมการที่ 3.1 ได้ ทั้งนี้จากข้อมูลอัตราการเคลือบกับอุณหภูมิของแหล่งระเหยที่ทดลองได้ จะสามารถคำนวณหาค่าพารามิเตอร์  $a$  และ  $b$  ในสมการที่ 3.1 โดยใช้วิธี Least square fit ซึ่งความสัมพันธ์ทั้งหมดแสดงในรูปที่ 3.13 3.14 3.15 และ 3.16 สำหรับแหล่งระเหยธาตุ Cu In Ga และ Se ตามลำดับ

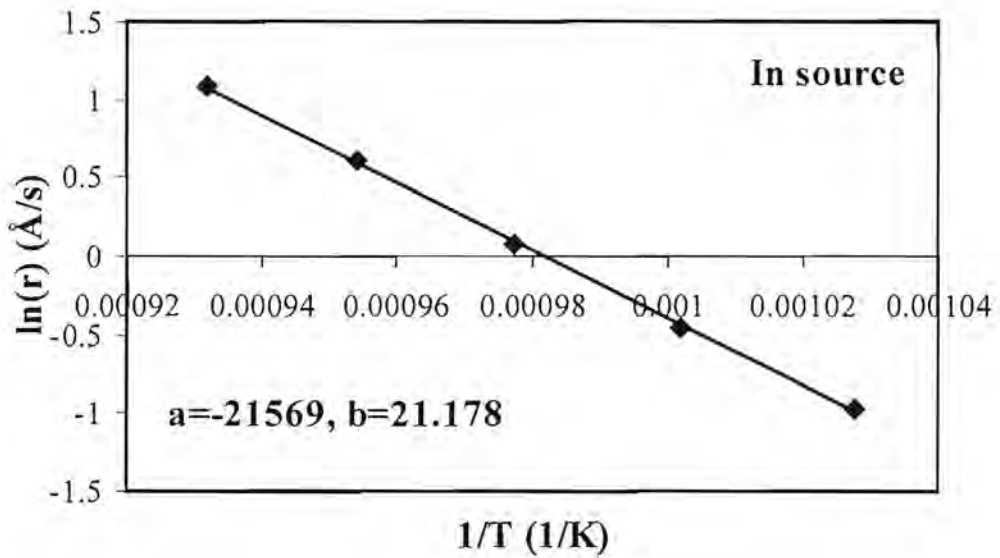


รูปที่ 3.12 ภาพถ่ายของชุด Quartz crystal monitor ที่ตำแหน่งศูนย์กลางของแผ่นรองรับ

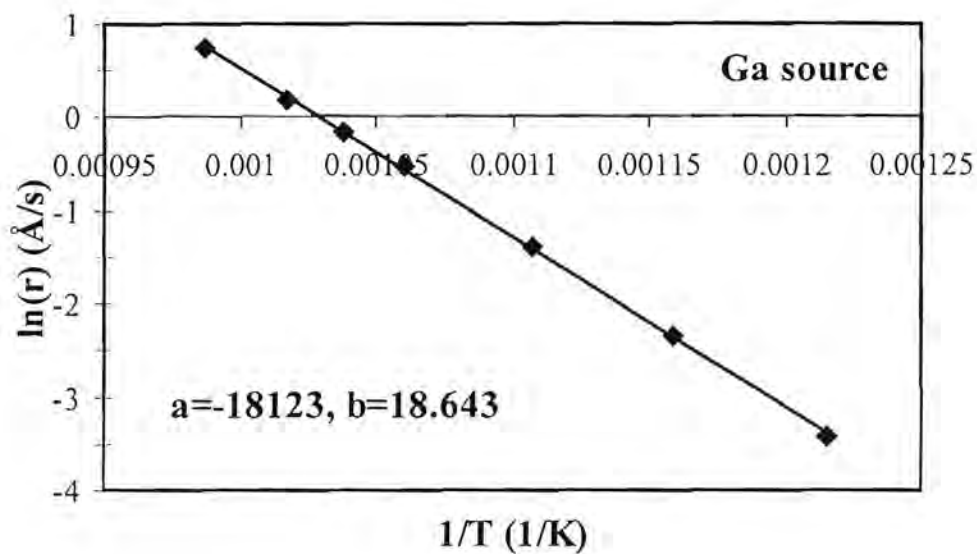
$$\ln(r) = a \cdot \frac{1}{T} + b \quad (3.1)$$



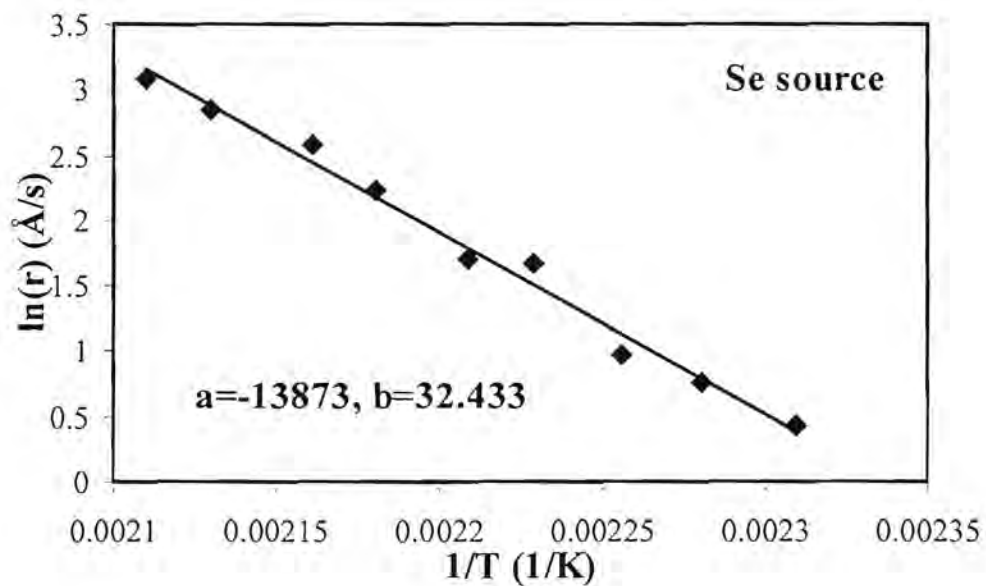
รูปที่ 3.13 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเคลือบและส่วนกลับของอุณหภูมิของแหล่งระเหยธาตุ Cu



รูปที่ 3.14 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเคลือบและส่วนกลับของอุณหภูมิของแหล่งระเหยธาตุ In



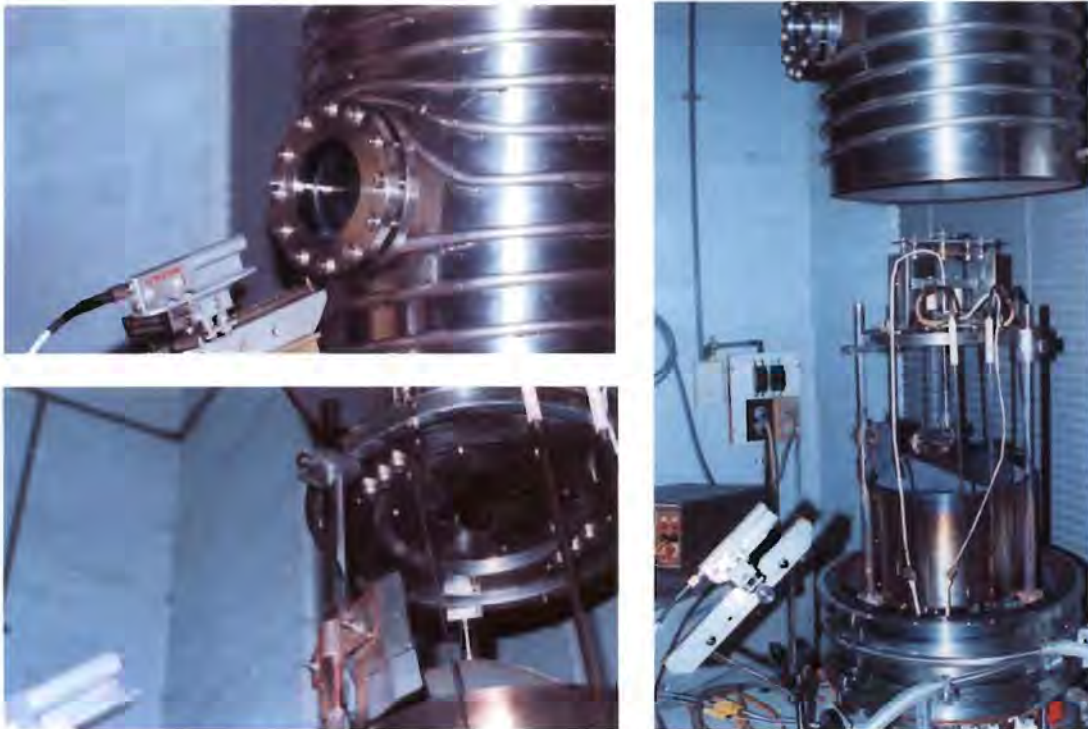
รูปที่ 3.15 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเคลือบและส่วนกลับของอุณหภูมิ  
ของแหล่งระเหยธาตุ Ga



รูปที่ 3.16 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเคลือบและส่วนกลับของอุณหภูมิ  
ของแหล่งระเหยธาตุ Se

### 3.7 ไพโรมิเตอร์

ไพโรมิเตอร์ (pyrometer) เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดอุณหภูมิแบบไม่สัมผัส ซึ่งวัดปริมาณรังสีความร้อนที่แผ่ออกจากวัตถุเป็นหลัก ในงานวิจัยนี้ใช้ไพโรมิเตอร์ที่ตรวจวัดคลื่นรังสีความร้อน ณ ค่าความยาวคลื่น 1.55 ไมโครเมตร ผ่านทางเส้นใยนำแสงเข้าสู่สายหัววัดชนิด InGaAs ซึ่งสามารถวัดค่าได้ในช่วง 250 ถึง 1000°C และมีการแสดงตำแหน่งที่ตรวจวัดจากลำแสงเลเซอร์ที่ส่องย้อนทางเข้าสู่พื้นผิวที่ต้องการตรวจวัดอุณหภูมิ ทั้งนี้ไพโรมิเตอร์ได้ถูกติดตั้งบนชุดแกนเลื่อน x-y ที่บริเวณด้านหน้าของช่องกระจก ภายนอกภาชนะสุญญากาศ ทำให้สามารถปรับระยะโฟกัสและตำแหน่งที่ต้องการวัดอุณหภูมิให้ตกบนศูนย์กลางของแผ่นรองรับได้อย่างแม่นยำ ดังแสดงในรูปที่ 3.17 อนึ่งในการวิจัยนี้ได้มีการปรับเทียบค่า emissivity โดยอาศัยการอ่านค่าอุณหภูมิที่ถูกต้องของแผ่นรองรับ Mo/SLG จากคู่ควบความร้อนที่สัมผัสอยู่ด้านหลัง ( $TC_{sub}$ ) ซึ่งค่า emissivity ที่ได้คือ 0.107



รูปที่ 3.17 ภาพถ่ายของไพโรมิเตอร์ที่ติดตั้งบนแกนเลื่อน x-y

## บทที่ 4

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

ในกระบวนการประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบางที่มีสารประกอบคอปเปอร์อินเดียม แกลเลียมไดซัลไฟด์ ( $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , CIGS) เป็นชั้นดูดกลืนแสง และมีขั้วไฟฟ้าด้านหลังของเซลล์เป็นฟิล์มบางของโลหะโมลิบดีนัม (Mo) ที่เคลือบบนกระจกโซดาไลม์ (Soda-lime glass, SLG) ชั้นของฟิล์มโมลิบดีนัมนอกจากทำหน้าที่เป็นขั้วสัมผัสโอมิกด้านหลังของเซลล์ (back ohmic contact) แล้ว ฟิล์มบางโมลิบดีนัมยังทำหน้าที่เป็นฐานรองรับการยึดเกาะของชั้น CIGS ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการเคลือบแบบ physical vapor deposition (PVD) ที่อุณหภูมิค่อนข้างสูง ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) ดังนั้น ฟิล์มบางโมลิบดีนัมจะต้องยึดเกาะติดแน่นกับกระจก โดยเฉพาะอย่างยิ่งจะต้องทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ การยืดหดและการแอ่นของแผ่นกระจก นอกจากนี้ ฟิล์มบางโมลิบดีนัมจะต้องมีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำซึ่งสามารถนำไฟฟ้าได้ดี การเคลือบฟิล์มบางโมลิบดีนัมบนกระจก SLG ให้มีสมบัติดังกล่าวนี้ จะต้องใช้วิธีการเคลือบที่เหมาะสม และมีการควบคุมให้ได้ฟิล์มที่มีสมบัติตามที่กำหนดไว้อย่างสม่ำเสมอ วิธีการเตรียมฟิล์มบางโมลิบดีนัมบนกระจก SLG ในงานวิจัยนี้ ใช้วิธีการเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (dc magnetron sputtering)

ในบทนี้จะเริ่มต้นที่กระบวนการเคลือบฟิล์มบางโมลิบดีนัมโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงบนกระจกรองรับโซดาไลม์ ในส่วนที่สองของบทนี้จะกล่าวถึงการคำนวณโปรไฟล์อุณหภูมิ (temperature profiles) ที่ใช้กำหนดเงื่อนไขเริ่มต้นในกระบวนการเตรียมฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  โดยการระเหยร่วม ตามด้วยในส่วนสุดท้ายของบทนี้จะอธิบายถึงการเตรียมฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  โดยการระเหยร่วมแบบ Bi-layer process

#### 4.1 การเตรียมฟิล์มบางโลหะโมลิบดีนัมโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

การเคลือบฟิล์มบางโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง เป็นกระบวนการเคลือบฟิล์มที่เกิดขึ้นภายใต้สภาพโกลวดิสชาร์จ (glow discharge) โดยมีไอออนบวกของแก๊สอาร์กอน (Ar) เป็นตัวสปัตเตอริ่ง (sputter) และมีวัสดุที่ใช้ทำคาโรดเป็นเป้า (sputtering target) มีสนามไฟฟ้ากระแสตรงเป็นตัวเร่ง เมื่อเป้าถูกชนด้วยไอออนบวกพลังงานสูง ทำให้อะตอมของเป้าบางส่วนหลุดออกมา รวมทั้งอิเล็กตรอนทุติยภูมิด้วย เรียกกระบวนการนี้ว่า สปัตเตอริง (sputtering) การเคลือบฟิล์มบางโดยวิธีนี้เป็นวิธีที่ง่ายและเหมาะสมสำหรับการสปัตเตอริ่งเคลือบฟิล์มบางที่เป็นโลหะ ระบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงสำหรับงานวิจัยนี้เป็นระบบร่วมซึ่งมีทั้งดีซีและอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง มีปืนสปัตเตอริง (sputtering gun) สำหรับเป้าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 นิ้วสองชุด ชุดหนึ่งเป็นเป้าโลหะโมลิบดีนัม ใช้สำหรับการเคลือบฟิล์มบางแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง เป้าอีกชุดหนึ่งใช้สำหรับการเคลือบ  $\text{ZnO}$  โดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง เป้าปืน สปัต

เตอริงขนาด 2 นิ้วเป็นเป้าหมายขนาดเล็ก การเคลือบให้ได้ฟิล์มบางที่มีความหนาสม่ำเสมอบนกระจกขนาด 5 cm x 6 cm ซึ่งเป็นขนาดที่กำหนดในงานวิจัยนี้ ได้ดัดแปลงระบบการติดตั้งแผ่นรองรับให้หมุนได้พร้อมทั้งสามารถเคลือบกระจกได้พร้อมกันจำนวน 4 แผ่นในการเคลือบแต่ละครั้ง รายละเอียดขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบางโลหะ โมลิบดีนัมสามารถแบ่งย่อยเป็นการเตรียมวัสดุรองรับ และการเคลือบฟิล์ม ดังต่อไปนี้

#### 4.1.1 การเตรียมแผ่นกระจกเป็นแผ่นรองรับ (substrate) และการทำความสะอาด

1. ตัดกระจก Soda-lime ขนาด 5 cm x 6 cm แล้วนำไปล้างด้วยน้ำยาล้างกระจก Micro-90 โดยขัดเบาๆด้วยฟองน้ำสังเคราะห์ ขัดสิ่งสกปรกต่างๆให้สะอาดที่สุด
2. ล้างน้ำยาล้างกระจกออกให้หมดด้วยน้ำปราศจากไอออน (de-ionized water) แล้วนำกระจกที่ได้ไปทำความสะอาดในอ่างอุลตราโซนิก (Ultrasonic bath) ด้วยน้ำปราศจากไอออนผสมกับน้ำยาล้างกระจกภายใต้อุณหภูมิตั้งที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
3. ล้างซ้ำอีกครั้งให้สะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออนในอ่างอุลตราโซนิกที่อุณหภูมิตั้งที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
4. เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนและจัดเก็บในตู้ความชื้น

#### 4.1.2 การเคลือบฟิล์มบางโมลิบดีนัมโดยวิธีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

1. นำกระจกสะอาดที่เตรียมไว้เป็นแผ่นรองรับติดตั้งในแท่นยึดแผ่นรองรับ (substrate holder) ซึ่งแท่นยึดนี้มีลักษณะเป็นวงกลมสามารถบรรจุกระจกได้ครั้งละ 4 แผ่นและสามารถหมุนได้รอบจุดศูนย์กลางเพื่อให้ฟิล์มที่ได้มีความสม่ำเสมอ นำแท่นยึดแผ่นรองรับติดตั้งในระบบสุญญากาศ ปรับระยะระหว่างกระจกกับเป้าโลหะให้ห่าง 6.5 cm
2. ปรับระบบสุญญากาศให้ได้ความดันต่ำที่สุด สำหรับระบบสุญญากาศที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ความดันลงไปได้ต่ำกว่า  $3 \times 10^{-6}$  mbar ปลดปล่อยแก๊สอาร์กอนเข้าสู่ระบบจนได้ความดันของระบบเพิ่มขึ้นถึงจุดที่ต้องการเคลือบฟิล์ม ทำการพรี สปีตเตอริง (pre-sputter) โดยปรับกระแสให้เข้าสู่ขั้วไฟฟ้าคาโทดและอานอดที่อยู่ในระบบสุญญากาศ 150 mA ขั้นตอนนี้เป็น การสปีตเตอริงเอาอะตอมผิวหน้าของคาโทด (เป้า Mo) และสิ่งสกปรกที่เกาะอยู่ ออกอะตอมที่ถูกสปีตเตอริงออกมาจะยังไม่ไปเกาะตัวบนแผ่นรองรับเนื่องจากมีแผ่นกั้น (shutter) กั้นอยู่ระหว่างแผ่นรองรับกับขั้วคาโทด (เป้า Mo) ทำขั้นตอนนี้เป็นเวลา 3 นาทีโดยรักษาระดับความดันของระบบให้นิ่ง
3. หลังจากนั้นจึงทำการสปีตเตอริงโดยปรับตั้งกระแสขนาด 1 A ให้เข้าสู่ขั้วไฟฟ้าอานอดและคาโทดในระบบสุญญากาศ ต่อจากนั้นเปิดสวิตช์ควบคุมมอเตอร์ของแท่นยึดแผ่นรองรับให้หมุนด้วยอัตรา 3 รอบต่อนาที แล้วเปิดแผ่นกั้น (shutter) ตามระยะเวลาที่ต้องการเคลือบฟิล์ม

ในงานวิจัยนี้ฟิล์มบางโลหะ โมลิบดินัมจะถูกเตรียมขึ้นที่เงื่อนไขของการเตรียมฟิล์ม คือ ความดันพื้นหลังของระบบประมาณ  $2 \times 10^{-6}$  mbar ความดันแก๊สอาร์กอน  $5 \times 10^{-3}$  mbar กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ ใช้เวลาในการเคลือบ 10 นาที ซึ่งจะได้ความหนาของฟิล์มประมาณ 0.5 ไมโครเมตร ดังนั้นแผ่นรองรับกระจกเคลือบด้วยโมลิบดินัมก็พร้อมสำหรับใช้เป็นแผ่นรองรับในการเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ต่อไป

#### 4.2 การเตรียมฟิล์มบาง $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ โดยวิธีการระเหยร่วม

การเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  โดยวิธีการระเหยร่วม เป็นวิธีการเตรียมฟิล์มบางที่มีอัตราการเคลือบฟิล์มบางที่สม่ำเสมอ และสามารถควบคุมอัตราการเคลือบฟิล์มได้ การเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  โดยวิธีการระเหยร่วมสามารถแยกออกเป็น 2 วิธีการหลักที่เหมาะสมกับการเตรียมฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ซึ่งเมื่อประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์แล้วจะได้ประสิทธิภาพสูง กล่าวคือ วิธีการของกลุ่มนักวิจัยจาก Boeing หรือ Bi-layer process [18] วิธีการนี้มักเรียกกันทั่วไปว่า “Boeing recipe” สำหรับอีกวิธีหนึ่งเรียกว่า กระบวนการสามขั้นตอน (three-stage process) [19]

ในงานวิจัยนี้จะเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  จากกระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยการระเหยร่วมจากแหล่งระเหยหลายแหล่ง (multi-source coevaporation) ซึ่งแต่ละแหล่งระเหย กล่าวคือ Cu, In, Ga และ Se จะเป็นอิสระจากกัน โดยเลือกกระบวนการเตรียมฟิล์มแบบ Bi-layer process โดยเตรียมจากระบบที่ได้พัฒนาในห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor Physics Research Laboratory) ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ดังรายละเอียดในบทที่ 3

##### 4.2.1 การคำนวณโปรไฟล์อุณหภูมิในการเตรียมฟิล์ม $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ แบบ Bi-layer process

องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม จะนิยามได้จากพารามิเตอร์  $y = [\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$  และ  $x = [\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$  โดยอัตราส่วน  $y$  จะส่งผลต่อลักษณะเกรน และผิวหน้าของฟิล์ม ในขณะที่อัตราส่วน  $x$  จะส่งผลต่อขนาดช่องว่างแถบพลังงาน พารามิเตอร์ทั้งสองนี้จะใช้บ่งชี้ลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่เตรียมได้ในขณะที่เตรียมฟิล์ม  $y$  และ  $x$  จะเขียนได้ดังสมการ

$$y = \frac{N_{\text{Cu}}}{N_{\text{In}} + N_{\text{Ga}}} \quad (4.1)$$

และ

$$x = \frac{N_{\text{Ga}}}{N_{\text{In}} + N_{\text{Ga}}} \quad (4.2)$$

โดยที่  $N_i$  เป็นจำนวนอะตอมชนิด  $i$  ที่ก่อตัวเป็นฟิล์ม ณ เวลา  $t$

พิจารณาฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่ความหนา  $d_{\text{CLG}}$  ปริมาณ  $y$  และ  $x$  ในเทอมของหนึ่งหน่วยพื้นที่จะเขียนได้เป็น

$$y = \frac{d_{\text{Cu}} \cdot \rho_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{Cu}}^{-1} \cdot A \cdot N_A}{(d_{\text{In}} \cdot \rho_{\text{In}} \cdot M_{\text{In}}^{-1} + d_{\text{Ga}} \cdot \rho_{\text{Ga}} \cdot M_{\text{Ga}}^{-1}) \cdot A \cdot N_A} \quad (4.3)$$

และ

$$x = \frac{d_{\text{Ga}} \cdot \rho_{\text{Ga}} \cdot M_{\text{Ga}}^{-1} \cdot A \cdot N_A}{(d_{\text{In}} \cdot \rho_{\text{In}} \cdot M_{\text{In}}^{-1} + d_{\text{Ga}} \cdot \rho_{\text{Ga}} \cdot M_{\text{Ga}}^{-1}) \cdot A \cdot N_A} \quad (4.4)$$

โดยที่  $d_i$  คือความหนาของฟิล์มโลหะ  $i$  ที่เวลา  $t$

$\rho_i$  คือ ความหนาแน่นของโลหะ  $i$

$M_i$  คือมวลต่อโมลของโลหะ  $i$

$A$  คือ พื้นที่หนึ่งหน่วยของฟิล์มที่กำลังก่อตัว

และ  $N_A$  คือ ค่าคงที่อะโวกาโดร (Avogadro's constant)

ความหนาแน่น และมวลในหน่วยกรัมต่อโมล ของธาตุและสารประกอบที่เกี่ยวข้องแสดงในตารางที่ 4.1

ตาราง 4.1 ความหนาแน่น และมวลในหน่วยกรัมต่อโมล ของธาตุและสารประกอบ

ธาตุ/สารประกอบ	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$M$ (g/mole)
Cu	8.96	63.55
In	7.31	114.82
Ga	5.91	69.72
Se	4.79	78.96
CuInSe <sub>2</sub>	5.89	336.29
CuGaSe <sub>2</sub>	5.27	291.19

นิยามพารามิเตอร์  $\alpha$  สำหรับธาตุ Cu In และ Ga ดังสมการ

$$\alpha_{\text{Cu}} = \rho_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{Cu}}^{-1} \quad (4.5a)$$

$$\alpha_{\text{In}} = \rho_{\text{In}} \cdot M_{\text{In}}^{-1} \quad (4.5b)$$

และ

$$\alpha_{\text{Ga}} = \rho_{\text{Ga}} \cdot M_{\text{Ga}}^{-1} \quad (4.5c)$$

พารามิเตอร์  $\alpha$  สำหรับธาตุ Cu In Ga และ Se แสดงในตาราง 4.2

ตาราง 4.2 พารามิเตอร์  $\alpha$  สำหรับธาตุต่างๆ

ธาตุ	$\alpha \equiv \rho/M$ (mole/cm <sup>3</sup> )
Cu	0.1410
In	0.0637
Ga	0.0848
Se	0.0607



เมื่อแทนค่าพารามิเตอร์  $\alpha$  จากสมการ (4.5a), (4.5b) และ (4.5c) ลงในสมการ (4.3) และ (4.4) จะสามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มโลหะ ( $d$ ) พารามิเตอร์  $y$ ,  $x$  และ  $\alpha$  ได้ดังนี้

$$d_{In} \cdot \alpha_{In} + d_{Ga} \cdot \alpha_{Ga} = d_{Cu} \cdot \alpha_{Cu} \cdot \frac{1}{y} = d_{Ga} \cdot \alpha_{Ga} \cdot \frac{1}{x} \quad (4.6)$$

จัดรูปสมการ (4.6) ใหม่ได้

$$d_{Ga} = \frac{x}{y} \cdot \frac{\alpha_{Cu}}{\alpha_{Ga}} \cdot d_{Cu} \quad (4.7a)$$

และ 
$$d_{In} = \frac{(1-x)}{y} \cdot \frac{\alpha_{Cu}}{\alpha_{In}} \cdot d_{Cu} \quad (4.7b)$$

เนื่องจากการเตรียมฟิล์มนั้นอุณหภูมิของแต่ละธาตุคงที่ ความหนาของฟิล์มโลหะ  $d_i$  ที่ได้จากแต่ละธาตุจะแปรผันโดยตรงกับอัตราการเคลือบ (deposition rate:  $r_i$ ) ของแต่ละธาตุ และระยะเวลาในการเคลือบ (deposition time:  $t_i$ ) ซึ่งเขียนเป็นสมการได้คือ

$$d_i = r_i \cdot t_i \quad (4.8)$$

ดังนั้นสมการที่ (4.7a) และ (4.7b) เขียนใหม่ได้เป็น

$$r_{Ga} = \frac{x}{y} \cdot \frac{\alpha_{Cu}}{\alpha_{Ga}} \cdot r_{Cu} \quad (4.9a)$$

และ 
$$r_{In} = \frac{(1-x)}{y} \cdot \frac{\alpha_{Cu}}{\alpha_{In}} \cdot r_{Cu} \quad (4.9b)$$

สมการ (4.7a) และ (4.7b) แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์ม In และฟิล์ม Ga ที่มีต่อองค์ประกอบของฟิล์ม (พารามิเตอร์  $y$  และ  $x$ ) และความหนาของฟิล์ม Cu หรือกล่าวได้ว่า ฟิล์มบาง  $CuInSe_2$  ที่มีองค์ประกอบเป็น stoichiometric ( $x=0$ ,  $y=1$ ) จะหาความหนาของฟิล์มอินเดียมได้  $d_{In} = 2.214 d_{Cu}$  ในขณะที่ ฟิล์มบาง  $CuGaSe_2$  ที่มีองค์ประกอบเป็น stoichiometric ( $x=1$ ,  $y=1$ ) จะได้ความหนาของฟิล์มแกลเลียมเป็น  $d_{Ga} = 1.663 d_{Cu}$

เราสามารถคำนวณหาอัตราส่วนระหว่างความหนาของฟิล์มโลหะ Cu ที่เกิดจากปริมาณธาตุคอปเปอร์ค่าหนึ่งๆ ต่อความหนาของเนื้อฟิล์ม  $Cu(In,Ga)Se_2$  ดังสมการ

$$\frac{d_{Cu}}{d_{CIGS}} = \frac{V_{Cu}}{V_{CIGS}} = \frac{N_{Cu} \cdot M_{Cu} / \rho_{Cu}}{N_{CIGS} \cdot M_{CIGS} / \rho_{CIGS}} \quad (4.10)$$

โดยที่  $V_{Cu}$  คือ ปริมาตรของชั้นคอปเปอร์

$V_{CIGS}$  คือ ปริมาตรของชั้น  $Cu(In,Ga)Se_2$

$N_{Cu}$  คือ จำนวนอะตอมของธาตุคอปเปอร์ในปริมาตร  $V_{Cu}$

และ  $N_{CIGS}$  คือ จำนวนโมเลกุลของสารประกอบ  $Cu(In,Ga)Se_2$  ในปริมาตร  $V_{CIGS}$ .

ดั่งที่ได้กล่าวมาแล้ว สารประกอบ  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  สามารถพิจารณาได้ว่าเป็นการนำส่วนผสมของสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  ( $x=0$ ) และสารประกอบ  $\text{CuGaSe}_2$  ( $x=1$ ) ดังนั้น พารามิเตอร์  $M$  และ  $\rho$  จะเป็นฟังก์ชันกับตัวแปร  $x$  สมการ(4.10) จึงเขียนใหม่ได้

$$\frac{d_{\text{Cu}}}{d_{\text{CIGS}}} = \frac{N_{\text{Cu}} \cdot (M_{\text{Cu}}) \cdot (\rho_{\text{CIS}} \cdot (1-x) + \rho_{\text{CGS}} \cdot x)}{N_{\text{CIGS}} \cdot (M_{\text{Cu}} + M_{\text{In}} \cdot (1-x) + M_{\text{Ga}} \cdot x + 2 \cdot M_{\text{Se}}) \cdot (\rho_{\text{Cu}})} \quad (4.11)$$

อัตราส่วนของ  $N_{\text{Cu}}$  ต่อ  $N_{\text{CIGS}}$  จะเท่ากับหนึ่ง เช่น ฟิสิกส์บางของสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  ที่มีค่า  $x = 0$  จะได้ว่า  $d_{\text{Cu}} = 0.124d_{\text{CIGS}}$  และสำหรับฟิสิกส์บางของสารประกอบ  $\text{CuGaSe}_2$  ที่มีค่า  $x = 1$  จะได้ว่า  $d_{\text{Cu}} = 0.128d_{\text{CIGS}}$

#### 4.2.2 การเตรียมฟิล์ม $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ แบบ Bi-layer process

การเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  แบบ Bi-layer process มีขั้นตอนการเริ่มต้นด้วยขั้นตอนที่เรียกว่า Cu-rich stage หมายถึงอัตราการเคลือบฟิล์มบางของ Cu มากกว่า In รวมกับ Ga หรือเขียนเป็นอัตราส่วนได้ว่า  $\frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}] + [\text{Ga}]} > 1$  เพื่อให้ได้ฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ที่มีลักษณะของเกรนผลึกที่มีขนาดใหญ่และมีลักษณะเป็นแท่งที่เรียกว่า Columnar grain ซึ่งทำให้สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มที่เตรียมได้ และมีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นแบบพี [18] ขั้นตอนต่อมาเรียกว่า (In,Ga)-rich stage หรือ Cu-poor stage หมายถึงอัตราการเคลือบฟิล์มบางของ Cu น้อยกว่า In รวมกับ Ga หรือเขียนเป็นอัตราส่วนได้ว่า  $\frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}] + [\text{Ga}]} < 1$  และเมื่อรวมทั้งสองขั้นตอน อัตราส่วนระหว่าง [Cu] ต่อ [In]+[Ga] จะต้องน้อยกว่าและเกือบเท่ากับหนึ่ง เพื่อให้ฟิล์มบาง ที่ได้เมื่อนำไปประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์แล้วสร้างรอยต่อที่ให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ในระดับสูง (high performance junction) ในกระบวนการนี้อุณหภูมิของแผ่นวัสดุรองรับจะอยู่ประมาณ  $500^\circ\text{C}$  ตลอดกระบวนการ และอัตราการเคลือบฟิล์มของ Se จะต้องมากเกินไป (Se excess;  $\frac{\text{Se}}{\text{metal}} > 3$ )

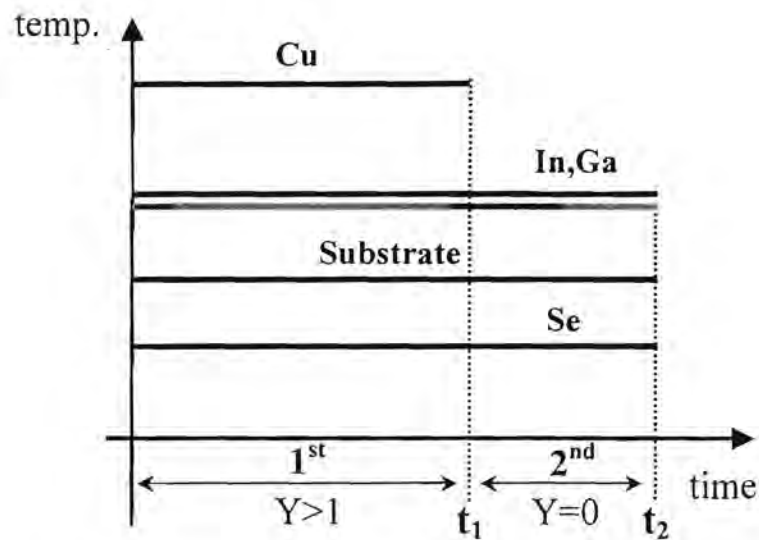
ในหัวข้อนี้จะอธิบายผลของการใช้หลักการคำนวณโปรไฟล์อุณหภูมิ (temperature profiles) ที่ได้จากหัวข้อ 4.2.1 และแสดงตัวอย่างเงื่อนไขของการเตรียมฟิล์ม

รูปที่ 4.1 แสดงโปรไฟล์อุณหภูมิของธาตุ Cu, In, Ga, Se และแผ่นรองรับที่ใช้ในการเตรียมฟิล์ม  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  แบบ Bi-layer process จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิของแต่ละธาตุจะคงที่ตลอดกระบวนการปลูกฟิล์ม ในขณะที่อุณหภูมิของธาตุ Cu จะคงที่เฉพาะในช่วงเวลา  $t_1$  หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าธาตุ Cu จะถูกเคลือบ (deposit) เฉพาะในช่วงเวลา  $t_1$  เท่านั้น ดังนั้นความหนาของฟิล์ม Cu เขียนได้เป็น

$$d_{\text{Cu}}(t_1) = d_{\text{Cu}}(t_2) \quad (4.12)$$

เมื่อแทนสมการ (4.8) และ (4.9a) ลงในสมการ (4.12) จะได้

$$\frac{y(t_1)}{x} \cdot \frac{\alpha_{\text{Ga}}}{\alpha_{\text{Cu}}} \cdot r_{\text{Ga}}(t_1) \cdot t_1 = \frac{y(t_2)}{x} \cdot \frac{\alpha_{\text{Ga}}}{\alpha_{\text{Cu}}} \cdot r_{\text{Ga}}(t_2) \cdot t_2 \quad (4.13)$$



รูปที่ 4.1 โปรไฟล์อุณหภูมิของธาตุ Cu, In, Ga, Se และแผ่นรองรับที่ใช้ในการเตรียมฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  แบบ Bi-layer process

เนื่องจากอุณหภูมิของแหล่งระเหยธาตุทุกแหล่งคงที่ ดังนั้นอัตราการเคลื่อนที่ของฟิล์ม Ga ( $r_{\text{Ga}}$ ) จะคงที่ตลอดช่วงเวลาของการเคลื่อนที่หรือเขียนได้เป็น

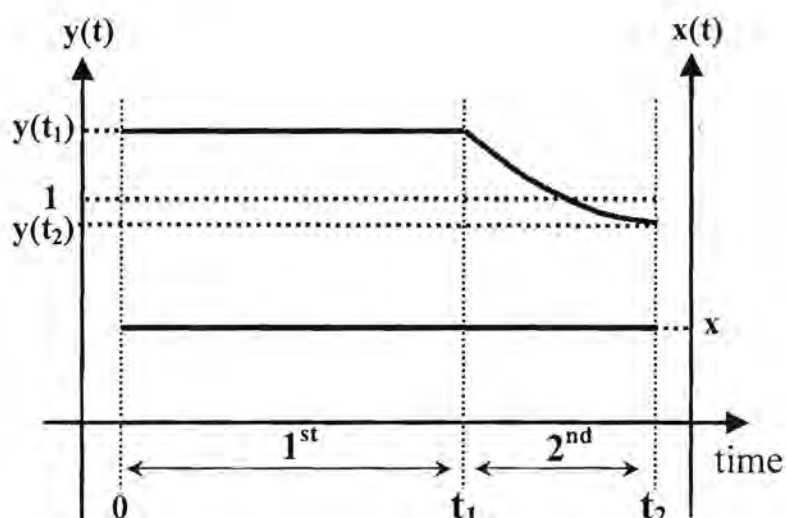
$$r_{\text{Ga}}(t_1) = r_{\text{Ga}}(t_2)$$

ดังนั้นสมการ (4.13) เขียนใหม่ได้

$$y(t) = \frac{y(t_1)}{t} \cdot t_1 \quad \text{for } t \geq t_1 \quad (4.14)$$

โดยที่  $y(t_1) \cdot t_1 = y(t_2) \cdot t_2$

จากสมการ (4.14) จะเห็นว่าองค์ประกอบของฟิล์ม หรือค่า  $y$  ซึ่งมีค่าเป็นสัดส่วนอะตอมของธาตุคอปเปอร์ต่อธาตุหมู่สาม หรือ  $y = [\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$  จะเปลี่ยนไปกับเวลา ดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 แสดงการเปลี่ยนองค์ประกอบ  $y$  และ  $x$  ไปกับเวลาในระหว่างการเตรียมฟิล์มที่ได้จาก โพรไฟล์อุณหภูมิในรูป 4.1

จากรูปที่ 4.1 และ 4.2 สามารถอธิบายได้ดังนี้ ฟิล์ม  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  ที่เตรียมขึ้นมานั้นจะถูกกำหนดค่า  $x$  ที่แสดงถึงปริมาณอะตอมของธาตุแกเลเลียมที่ทำอัลลอยกับธาตุอินเดียม ซึ่งจะเป็นตัวกำหนดค่าช่องว่างแถบพลังงานดังที่กล่าวมาในบทที่ 2 ค่า  $x$  ในงานวิจัยนี้จะมีค่าประมาณ 0.3 ในส่วนของกระบวนการปลูกฟิล์มจะเริ่มต้นจากการปลูกฟิล์มที่มีองค์ประกอบเป็น Cu-rich film หรือ  $y > 1$  ในช่วงเวลา  $t_1$  และเมื่อจบเวลา  $t_1$  แล้วจะปิดกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้กับแหล่งระเหยธาตุคอปเปอร์ แสดงว่าในช่วงเวลา  $t > t_1$  นั้นจะไม่มี ฟลักซ์ของธาตุ Cu ( $Y = 0$ ) ในขณะที่ยังคงมีฟลักซ์ของธาตุ In และ Ga อย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้ในช่วงเวลานี้องค์ประกอบของฟิล์ม หรือค่า  $y$  จะลดลงเรื่อยๆ ทำให้ฟิล์มค่อยๆ เปลี่ยนจาก Cu-rich film ไปเป็น Cu-poor film ซึ่ง  $y < 1$  กระบวนการปลูกฟิล์มจะสิ้นสุดที่เวลา  $t = t_2$  ณ เวลานี้ฟิล์มจะมีองค์ประกอบเป็น  $y(t_2)$  และเมื่อมีการใช้เทคนิคการตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลาจริงร่วมกับการปลูกฟิล์มแบบ Bi-layer process นี้ จะสามารถกำหนดค่า  $y(t_2)$  ตามที่ต้องการได้ (รายละเอียดของการตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลาจริง จะแสดงในบทที่ 5)

สำหรับการกำหนดเงื่อนไขเริ่มต้น หรือการกำหนดโปรไฟล์อุณหภูมิก่อนการปลูกฟิล์มนั้นทำได้จากการกำหนดค่าความหนาของฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ( $d_{\text{CIGS}}$ ) ที่ต้องการ เวลาที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม ( $t_2$ ) และองค์ประกอบของฟิล์ม (ค่า  $x$  และ  $y(t_2)$ ) โดยค่าความหนาของฟิล์ม Cu ( $d_{\text{Cu}}$ ) จะหาได้จากสมการ (4.11) ในขณะที่อัตราการเคลื่อนฟิล์ม Cu ( $r_{\text{Cu}}$ ) สามารถคำนวณได้จากสมการ (4.8) เพื่อใช้ในการกำหนดอุณหภูมิแหล่งระเหยธาตุ Cu ( $T_{\text{Cu}}$ ) ดังแสดงในบทที่ 3 สำหรับช่วงเวลา  $t_1$  หรือค่า  $y(t_1)$  นั้นสามารถหาได้จากสมการ (4.14) ส่วนพารามิเตอร์อื่นๆของธาตุ In และ Ga สามารถคำนวณได้จากสมการ (4.9a) และ (4.9b) ตามลำดับ

ตารางที่ 4.3 แสดงตัวอย่างของการกำหนดค่าเริ่มต้นของการปลูกฟิล์ม และตาราง 4.4 แสดงผลการคำนวณเมื่อใช้ค่าเริ่มต้นที่ได้จากตารางที่ 4.3

ตาราง 4.3 แสดงการกำหนดค่าเริ่มต้นของการปลูกฟิล์ม

Required data	
$d_{\text{CIGS}}$	2.0 $\mu\text{m}$
$t_1$	1800 s
$t_2$	3000 s
$y(t_2)$	0.90
$x$	0.30

ตาราง 4.4 แสดงผลการคำนวณเมื่อใช้ค่าเริ่มต้นที่ได้จากตารางที่ 4.3

Calculated values	
$d_{\text{Cu}}$	2507 $\text{\AA}$
$r_{\text{Cu}}$	1.393 $\text{\AA}/\text{s}$
$T_{\text{Cu}}$	1059 $^{\circ}\text{C}$
$y(t_1)$	1.50
$r_{\text{Ga}}$	0.463 $\text{\AA}/\text{s}$
$T_{\text{Ga}}$	660 $^{\circ}\text{C}$
$r_{\text{In}}$	1.439 $\text{\AA}/\text{s}$
$T_{\text{In}}$	763 $^{\circ}\text{C}$

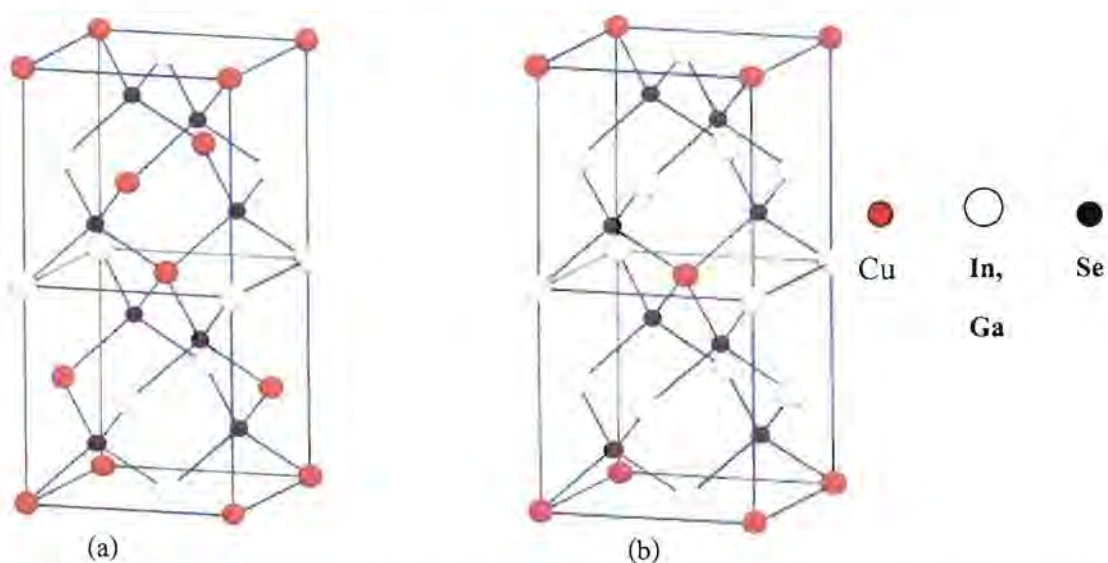
#### 4.3 การตรวจวัดลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

ฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ที่เตรียมได้นั้น จะต้องมีการวิเคราะห์สมบัติเบื้องต้นของฟิล์มที่เตรียมได้ ได้แก่ การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD) เพื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึก เฟส ของเนื้อฟิล์มโดยรวม การใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (Scanning Electron Microscopy: SEM) เพื่อศึกษาลักษณะผิวหน้าของฟิล์มบาง พร้อมทั้งใช้วิเคราะห์สัดส่วนอะตอมของธาตุองค์ประกอบ Cu, In, Ga และ Se ด้วยวิธี Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS) ซึ่งสามารถอธิบายเทคนิคต่างๆ ได้ดังต่อไปนี้

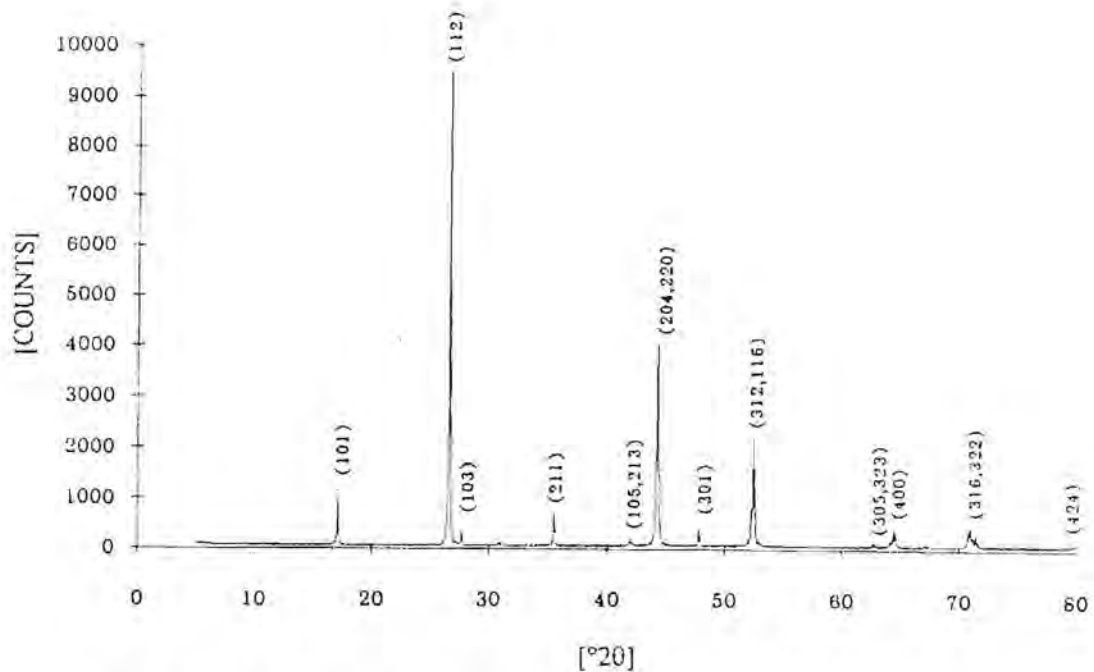
#### 4.3.1 การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่เตรียมขึ้นโดยวิธีการเคลือบภายใต้สูญญากาศแบบการระเหยร่วม ด้วยกระบวนการ Bi-layer process จะมีโอกาสที่เป็นไปได้สูงมากที่เนื้อฟิล์มจะประกอบด้วยสารประกอบมากกว่าหนึ่งเฟส การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อตรวจสอบเฟสของเนื้อฟิล์มโดยรวมว่าเป็นฟิล์มที่มีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันและมีเฟสเดียว (uniform homogeneous single phase) จึงเป็นขั้นตอนหนึ่งในโครงการวิจัยนี้ โดยที่การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารในรูปของฟิล์มบางเป็นวิธีการที่ยุ้งยากและต้องอาศัยอุปกรณ์เฉพาะทาง การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อตรวจสอบเฟสของเนื้อฟิล์มสำหรับงานวิจัยนี้ จึงกระทำโดยการวัดแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มแล้วเปรียบเทียบกับแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) แล้วนำมาบดเป็นผง

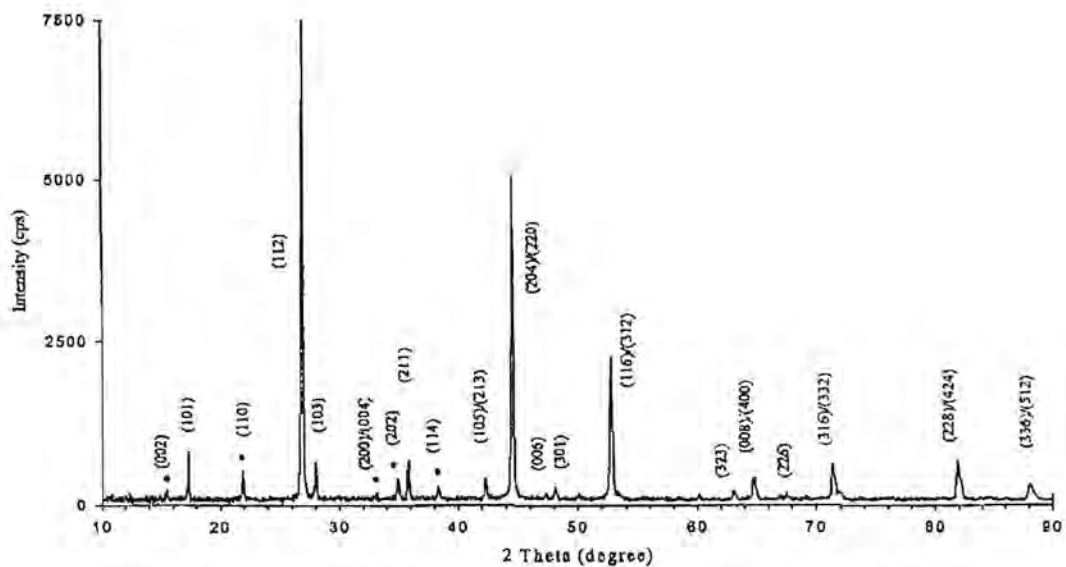
จากที่ได้กล่าวถึงเฟสโคอะแกรมของสารประกอบกลุ่ม Cu-In-Se ในบทที่ 2 นั้น สารประกอบกึ่งตัวนำ Cu-In-Se ในสัดส่วนที่ใกล้เคียงกับสัดส่วน 1:1:2 จะมีเฟสที่สำคัญสองเฟส คือ เฟสที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ (chalcopyrite structure) เรียกเฟสของสารในโครงสร้างแบบนี้ว่า เฟสอัลฟา ( $\alpha$ -phase) เฟสดังกล่าวนี้ คือเฟสที่ต้องการสำหรับฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่สามารถนำไปประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูงได้ สำหรับอีกเฟสหนึ่ง เป็นเฟสของสารที่มีสัดส่วน 1:3:5 และสัดส่วน 2:4:7 เป็นเฟสที่มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์บกพร่อง (defect chalcopyrite structure) เรียกเฟสของสารในโครงสร้างแบบนี้ว่า เฟสเบต้า ( $\beta$ -phase) เฟสแบบนี้เป็นเฟสที่ไม่ต้องการ ลักษณะโครงสร้างผลึกและแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างที่เป็นผง สำหรับเฟสทั้งสอง แสดงดังรูปที่ 4.3-4.5



รูปที่ 4.3 (a) โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ และ (b) โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์บกพร่อง



รูปที่ 4.4 ตัวอย่างแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่เป็นผง สำหรับโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ (เฟสอัลฟ่า)



รูปที่ 4.5 ตัวอย่างแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่เป็นผง สำหรับโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์บีกพร่อง (เฟสเบต้า)

#### ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่โครงสร้างผลึก

ในทางผลึกวิทยา (crystallography) สามารถพิจารณาได้ว่า ผลึกประกอบด้วยระนาบชุดต่างๆ โดยเขียนสัญลักษณ์แทนระนาบแต่ละชุดได้  $(h\ k\ l)$  ซึ่ง  $h$ ,  $k$  และ  $l$  เป็นเลขจำนวนเต็มมีค่าตั้งแต่ 0, 1, 2... เรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (miller indices) ระยะห่างระหว่างระนาบในชุดเดียวกันขึ้นอยู่กับดัชนีมิลเลอร์  $(h\ k\ l)$  และค่า

คงที่ของโครงผลึก ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่โครงผลึกของระบบผลึกแบบต่างๆปรากฏอยู่ในหนังสือการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) ทั่วไป

ในกรณีของผลึก  $\text{CuInSe}_2$  ที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ จัดอยู่ในระบบเทตระโกนอล (tetragonal system,  $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) มีความสัมพันธ์ดังนี้คือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.15)$$

จากกฎของแบรกก์ (Bragg's law) เมื่อทราบค่ามุมแบรกก์ ( $\theta$ ), ความยาวคลื่น ( $\lambda$ ) และ ดัชนีมิลเลอร์ ( $h k l$ ) จะได้ว่า

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.16)$$

ดังนั้นแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้ เมื่อแทนค่าพารามิเตอร์ต่างๆในสมการ (4.16) แล้วนำผลที่ได้ทั้งหมดมาคำนวณด้วยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least square method) จะสามารถหาค่าคงที่โครงผลึก ( $a, c$ ) ได้

#### 4.3.2 การตรวจสอบฟิล์มบาง $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน

ฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่เตรียมขึ้นได้รับการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนเพื่อศึกษาลักษณะผิวหน้า ภาคตัดขวางของโครงผลึกรวมทั้งการวัดสเปกตรัมของรังสีเอ็กซ์เพื่อวิเคราะห์หาสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบ Cu, In, Ga และ Se ด้วยวิธี Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS) สำหรับวิธีที่ใช้ในการวิจัยนี้จะทำการวัดและวิเคราะห์สเปกตรัมโฟตอนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับผลึกมาตรฐานที่รู้สัดส่วนของธาตุองค์ประกอบแน่นอน จากนั้นจะคำนวณหาปริมาณอะตอม ดังนั้นจึงจำเป็นต้องวัดสเปกตรัมโฟตอนรังสีเอ็กซ์ของผลึกมาตรฐาน  $\text{Cu(In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{)Se}_2$  ซึ่งปลูกขึ้นให้มีสัดส่วนที่สม่ำเสมอ ข้อมูลที่ได้จากการวัดจะอยู่ในรูปของพื้นที่ใต้กราฟของยอด (Peak) แต่ละยอดของ Cu-K line, In-L line, Ga-K line และ Se-K line นำพื้นที่ใต้กราฟของยอดเหล่านี้มาเทียบกับอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์อะตอมดังที่กล่าว ข้อมูลของผลึกมาตรฐานนี้จะเป็นตัวมาตรฐานในการเปรียบเทียบข้อมูลกับฟิล์มบาง CIGS ที่จะวัดต่อไป

ตัวอย่างผลจากการวัดสเปกตรัมโฟตอนรังสีเอ็กซ์ของผลึกมาตรฐาน  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  แสดงดังรูป 4.6 ข้อมูลที่ได้อยู่ในรูปแบบของสเปกตรัมที่ได้จากซอฟต์แวร์ของเครื่อง SEM จากนั้นทำการแปลงข้อมูลให้อยู่ในรูปของเท็กซ์ไฟล์ (Text file) แล้วมาสร้างกราฟสเปกตรัมใหม่เพื่อทำการหักลบพื้นที่ส่วนที่เป็นแบคกราวด์ (Background) ออกจึงจะได้ข้อมูลเฉพาะส่วนยอดของ Cu, In, Ga และ Se และนำเฉพาะยอดของ Cu-K line, In-L line, Ga-K line และ Se-K line มาคำนวณหาพื้นที่ใต้ยอด โดยการคำนวณจะใช้ฟังก์ชันเกาส์เซียน (Gaussian function) คำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของแต่ละยอด ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$G = I \times \exp \left[ -0.5 \times \left( \frac{E - C}{W} \right)^2 \right] \quad (4.17)$$



โดย  $G$  คือ ฟังก์ชันเกาส์เซียนของยอดที่ต้องการ

$C$  คือ ตำแหน่งศูนย์กลางของยอดบนแกน Energy (keV)

$I$  คือ ความสูงของยอด (count/second)

$A$  คือ พื้นที่ใต้ยอด

$E$  คือ พลังงานใดๆบนแกน Energy ของยอด

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

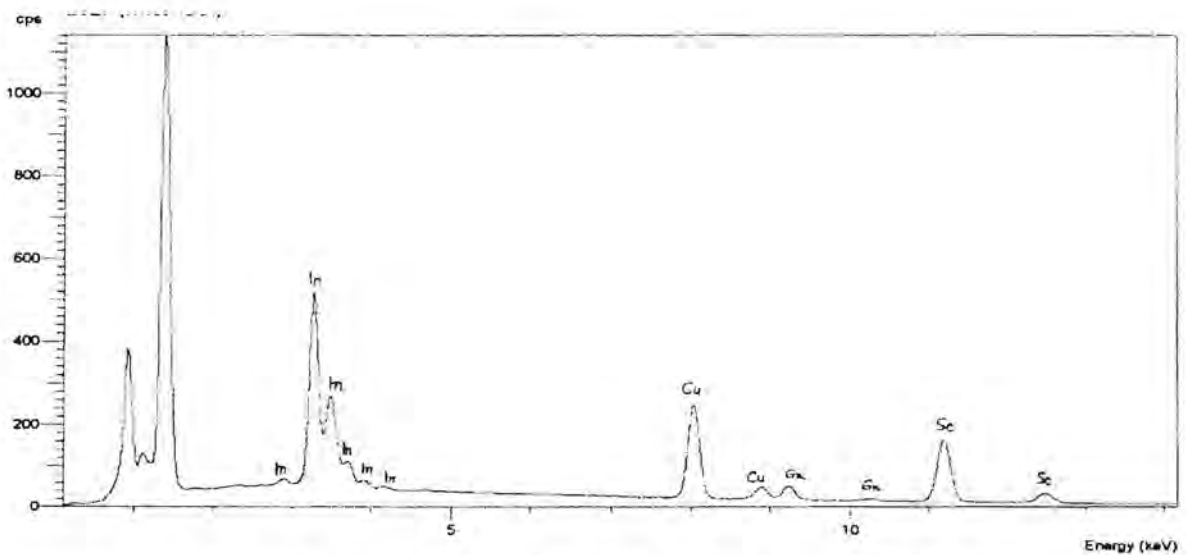
$$W = \frac{\text{FWHM}}{2 \times \sqrt{2 \ln 2}} \quad (4.18)$$

จากสมการ (4.17) หาพื้นที่ใต้กราฟของยอดใดๆ ได้โดยการอินทิเกรตฟังก์ชัน  $G$  จาก  $-\infty$  ถึง  $+\infty$  ได้ว่า

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} I \times \exp \left[ -0.5 \times \left( \frac{E - C}{W} \right)^2 \right] dE \quad (4.19)$$

$$A = I \times W \times \sqrt{2\pi} \quad (4.20)$$

ดังนั้น จึงสามารถคำนวณหาพื้นที่ใต้ยอด Cu-K line, In-L line, Ga-K line และ Se-K line ของผลึกมาตรฐานได้ และจะใช้เป็นค่ามาตรฐานให้กับฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่เตรียมได้เพื่อคำนวณหาค่าสัดส่วนอะตอมรวมทั้งอัตราส่วน  $\frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]+[\text{Ga}]}$  และอัตราส่วน  $\frac{[\text{Ga}]}{[\text{In}]+[\text{Ga}]}$  ซึ่งผลการคำนวณจะได้แสดงในบทที่ 5



รูปที่ 4.6 ตัวอย่างสเปกตรัมโฟตอนรังสีเอ็กซ์ของผลึกมาตรฐาน  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$

## บทที่ 5

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

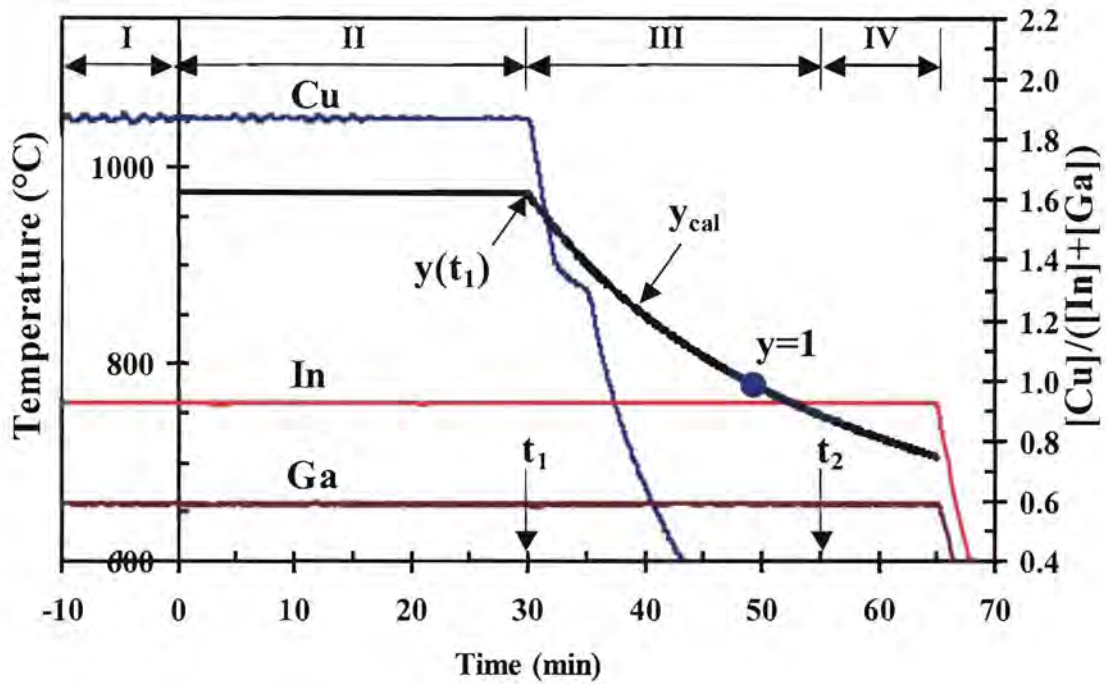
จากการศึกษาและพัฒนาระบบเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ด้วยวิธี Bi-layer process ร่วมกับการตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลาจริง และการคำนวณ โปรไฟล์อุณหภูมิของการเตรียมฟิล์มที่ได้นำเสนอในบทที่ 3 และบทที่ 4 นั้น เมื่อนำโปรไฟล์อุณหภูมิที่คำนวณได้มาใช้เป็นเงื่อนไขของการเตรียมฟิล์มนั้น ในบทนี้จะนำเสนอผลของการตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลาจริงที่ได้ระหว่างการเคลือบฟิล์ม รวมทั้งผลของการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของฟิล์มทั้งโครงสร้างผลึก องค์ประกอบ สภาพพื้นผิวของฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  เป็นลำดับชั้นดังนี้

#### 5.1 การตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลาจริงและการชี้จุดสิ้นสุดในการเตรียมฟิล์มบาง $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ด้วยวิธี Bi-layer process

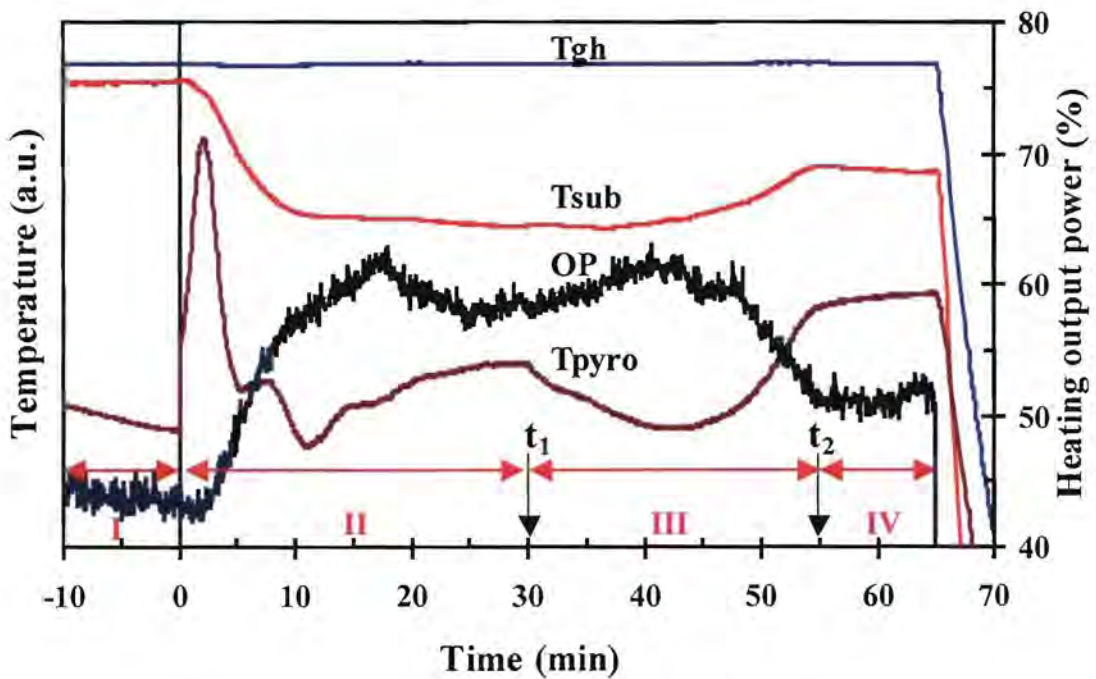
โดยทั่วไปการเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  แบบ Bi-layer process นี้จะใช้อุณหภูมิของแผ่นรองรับ และแหล่งระเหยธาตุ se คงที่ที่  $500^\circ\text{C}$  (ก่อนเปิดแผ่นกั้นการระเหย) และ  $260^\circ\text{C}$  ตามลำดับ อุณหภูมิของแหล่งระเหยธาตุอื่นๆ จะถูกกำหนดขึ้นตามการคำนวณเพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาประมาณ 3 ไมโครเมตร ภายในระยะเวลาปลูกฟิล์มประมาณ 65 นาที ทั้งนี้โปรไฟล์อุณหภูมิของธาตุ Cu, In และ Ga ที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง แสดงได้ดังรูปที่ 5.1 และอัตราส่วน  $y$  ได้จากการคำนวณ ( $y_{cal}$ ) ดังสมการที่ 5.1 ซึ่งสามารถแสดงกราฟร่วมกันได้รูปที่ 5.1

$$y_{cal}(t) = \frac{y(t_1)}{t} \cdot t_1, t \geq t_1 \quad (5.1)$$

จากโปรไฟล์อุณหภูมิในรูปที่ 5.1 จะถูกแบ่งออกเป็น 4 ช่วง คือ ช่วงที่ 1 เป็นเวลาก่อนการเปิดแผ่นกั้นการระเหย ( $t < 0$ ) ช่วงที่ 2 เป็นช่วงเวลาที่กำลังปลูกฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  แบบ Cu-rich และ  $y=1.6$  คงที่ตลอดช่วงเวลา  $t_1$  ช่วงที่ 3 เริ่มต้นตั้งแต่วเวลา  $t_1$  ซึ่งเป็นเวลาที่หยุดระเหยธาตุ Cu (ปริมาณธาตุ Cu จะลดลงจนหมดในช่วงเวลาที่สั้นมาก) ในช่วงนี้ฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  จะมีการเปลี่ยนแปลงค่า  $y$  จาก Cu-rich ไปสู่จุดที่  $y \approx 0.9$  หรือที่เรียกว่า End Point detection (EPD) ที่เวลา  $t_2$  และช่วงที่ 4 เป็นการปลูกฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  แบบ Cu-poor ต่อไปโดยมีค่า  $y < 0.9$  ไปเรื่อยๆจนหยุดปลูกฟิล์มด้วยการปิดแผ่นกั้นการระเหย



รูปที่ 5.1 โพรไฟล์อุณหภูมิของแหล่งระเหยธาตุ Cu In Ga และอัตราส่วน  $y$  ที่คำนวณได้ ( $y_{cal}$ )



รูปที่ 5.2 สัญญาณ ณ เวลาจริงที่ตรวจวัดได้ในขณะเตรียมฟิล์ม  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

ตามโพรไฟล์อุณหภูมิในรูปที่ 5.1

จากรูปที่ 5.2 แสดงสัญญาณ ณ เวลาจริงที่ตรวจวัดได้ในขณะเตรียมฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  อันประกอบด้วยอุณหภูมิที่ผิวซึ่งตรวจวัดด้วยไพโรมิเตอร์ ( $T_{\text{pyro}}$ ) อุณหภูมิของแผ่นรองรับซึ่งตรวจวัดด้วยคู่ควบความร้อนที่สัมผัสอยู่ด้านหลัง ( $T_{\text{sub}}$ ) และกำลังไฟฟ้า (OP) ที่ป้อนจากเครื่องควบคุมอุณหภูมิเข้าสู่แกรไฟต์ฮีตเตอร์เพื่อรักษาอุณหภูมิของแผ่นแกรไฟต์ ( $T_{\text{gh}}$ ) ให้คงที่ตลอดกระบวนการเตรียมฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$

ในช่วงที่ 1 สัญญาณทุกสัญญาณที่ตรวจวัดกำลังเข้าสู่สภาวะคงตัว (Steady state) ซึ่งแสดงถึงความมีเสถียรภาพที่สมบูรณ์ของระบบเตรียมฟิล์มนี้ เมื่อเริ่มต้นเข้าสู่ช่วงที่ 2 ทันทีที่เปิด แผ่นกั้นการระเหยเข้าสู่กระบวนการปลูกฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ลงบนแผ่นรองรับ Mo/SLG สัญญาณ  $T_{\text{pyro}}$   $T_{\text{sub}}$  และ OP เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงตามลำดับ โดยสัญญาณ  $T_{\text{pyro}}$  เพิ่มขึ้นทันทีเนื่องจากได้รับรังสีความร้อนที่แผ่ออกจากผิวหน้าของแผ่นรองรับและรวมถึงรังสีความร้อนที่สะท้อนจากแหล่งระเหยธาตุ Cu ด้วย เมื่อฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  แบบ Cu-rich เริ่มต้นปลูกลงบนแผ่นรองรับสัญญาณ  $T_{\text{pyro}}$  จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงค่าหนึ่งแล้วลดลงเห็นเป็นยอดแหลมและยังมีการออสซิลเลต (oscillation) ต่อด้วยแอมพลิจูด (Amplitude) ที่ลดลงแล้วหมดไป การปรากฏของยอดแหลมและการออสซิลเลตของสัญญาณ  $T_{\text{pyro}}$  เป็นผลลัพธ์ของการแทรกสอดของรังสีที่มีความยาวคลื่น 1.55 ไมโครเมตรที่เกิดการสะท้อนขึ้นภายในฟิล์มและเมื่อฟิล์มมีความหนามากขึ้นจะทำให้การส่งผ่านรังสีที่เกิดจากการสะท้อนกลับภายในลดลงและหมดไป เมื่อปลูกฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  แบบ Cu-rich ต่อไปจนถึงช่วงเวลา  $t_1$  ซึ่งจะได้ฟิล์มที่มีความหนาเพิ่มขึ้นอีกจะพบว่าสัญญาณ  $T_{\text{pyro}}$  จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นแล้วเข้าสู่สภาวะคงตัวอีกครั้ง สำหรับสัญญาณ  $T_{\text{sub}}$  เมื่อฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  แบบ Cu-rich เริ่มต้นปลูกบนผิวหน้าของแผ่นรองรับ Mo/SLG พบว่าสัญญาณ  $T_{\text{sub}}$  ค่อยๆ ลดลงแล้วเข้าสู่สภาวะคงตัวอีกครั้ง การลดลงของอุณหภูมิ  $T_{\text{sub}}$  ดังกล่าวมีสาเหตุมาจากการเพิ่มขึ้นของค่า emissivity ในฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  แบบ Cu-rich ที่มีสารประกอบ  $\text{Cu}_x\text{Se}$  ซึ่งอยู่ในสภาพของเหลว (liquid phase) [20] และถูกคาดว่าปรากฏอยู่ตามผิวของฟิล์มและระหว่างขอบเกรนของโครงสร้าง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ตามที่ได้มีผู้นำเสนอไว้ [21, 22] และจากการลดลงของอุณหภูมิแผ่นรองรับซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มขึ้นของอัตราการถ่ายเทความร้อนจากแกรไฟต์ฮีตเตอร์ไปยังแผ่นรองรับอันเป็นเหตุให้อุณหภูมิของแผ่นแกรไฟต์เริ่มลดลง ดังนั้นตัวควบคุมอุณหภูมิจึงต้องเพิ่มกำลังไฟฟ้า OP ให้กับแกรไฟต์ฮีตเตอร์เพื่อรักษาอุณหภูมิของแผ่นแกรไฟต์ให้คงเดิม ซึ่งปรากฏอย่างชัดเจนในสัญญาณ OP

ในช่วงที่ 3 เมื่อปิดแหล่งระเหยธาตุ Cu (Cu-off) พบว่าสัญญาณ  $T_{\text{pyro}}$  ลดลงอย่างรวดเร็วตามปริมาณรังสีความร้อนที่สะท้อนจากแหล่งระเหยธาตุ Cu ซึ่งมีการลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว ในช่วงนี้ฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  จะถูกปลูกต่อโดยอาศัยธาตุ In Ga และ Se ที่ระเหยเข้ามาจับกับสารประกอบ  $\text{Cu}_x\text{Se}$  ส่วนเกินและได้เป็นสารประกอบ  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ไปจนกว่าสารประกอบ  $\text{Cu}_x\text{Se}$  จนหมด ซึ่งเราสามารถใช้สมบัติของการแผ่รังสีความร้อนที่มีค่า emissivity ที่น้อยกว่าปกติ สำหรับในฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่ปราศจากสารประกอบ  $\text{Cu}_x\text{Se}$  (อุณหภูมิของฟิล์มและแผ่นรองรับจะมีค่าสูงขึ้น) ซึ่งได้ผลสอดคล้องกับสัญญาณ  $T_{\text{pyro}}$   $T_{\text{sub}}$  และ OP ที่ปรากฏการหลังมุมของสัญญาณทั้งสามที่เวลาเดียวกันอย่างชัดเจน (สัญญาณ

OP มีการเลื่อน (delay) เล็กน้อยเนื่องจากแผ่นแกรไฟต์มีขนาดใหญ่และมวลมาก) เราจึงใช้จุดหักมุมของสัญญาณเหล่านี้ในการชี้จุดสิ้นสุด (EPD) ของกระบวนการปลูกฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  แบบ nearly-stoichiometric ( $y \approx 0.9$ ) ที่มีความสมบูรณ์และปราศจากสารประกอบในตระกูล Cu-Se ดังจะเห็นได้ชัดเจนมากยิ่งขึ้นจากสัญญาณในช่วงที่ 4 ที่เข้าสู่ภาวะคงตัวทั้งหมด โดยฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่ปลูกต่อไปไกลๆ จะเป็นแบบ Extended Cu-poor ซึ่งคำนวณจุดปลายให้หยุดเคลือบที่ค่า  $y=0.75$

เพื่อทำการตรวจสอบว่าการคำนวณ โปรไฟล์อุณหภูมิรวมทั้งการเคลือบฟิล์มรวมกับการตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลาจริงนั้นช่วยให้เราเตรียมฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  โดยสามารถกำหนดองค์ประกอบของฟิล์มได้ตามต้องการนั้น จึงได้ทำการทดลองเตรียมฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  จำนวน 3 ตัวอย่างที่ใช้โปรไฟล์อุณหภูมิแบบเดียวกัน คือตามรูปที่ 5.1 แต่กำหนดให้ฟิล์มที่เตรียมเสร็จแล้วนั้นมีองค์ประกอบแตกต่างกัน ได้แก่

1. ฟิล์ม R เป็นฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่กำหนดให้สิ้นสุดกระบวนการเคลือบฟิล์มที่เวลา  $t_1$  ซึ่งตามโปรไฟล์อุณหภูมิและการคำนวณแล้วฟิล์ม R จะมีสมบัติเป็น Cu-rich film โดยมีค่า  $y$  หรือ สัดส่วนอะตอม  $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) \sim 1.6$
2. ฟิล์ม S เป็นฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่กำหนดให้สิ้นสุดกระบวนการเคลือบฟิล์มที่เวลา  $t_2$  ซึ่งตามโปรไฟล์อุณหภูมิและการคำนวณแล้วฟิล์ม S จะมีสมบัติเป็น nearly-stoichiometric film โดยมีค่า  $y \sim 0.9$  ซึ่งโดยปกติแล้วในการเตรียมฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  เพื่อนำไปทำเป็นชั้นดูดกลืนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์นั้น จะหยุดเคลือบฟิล์มที่จุดนี้
3. ฟิล์ม P เป็นฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่กำหนดให้สิ้นสุดกระบวนการเคลือบฟิล์มใช้เวลา  $t_3$  ออกไปอีก จากรูป ณ จุดที่หยุดเคลือบฟิล์มตามโปรไฟล์อุณหภูมิและการคำนวณแล้วฟิล์ม P จะมีสมบัติเป็น Cu-poor film โดยมีค่า  $y \sim 0.75$

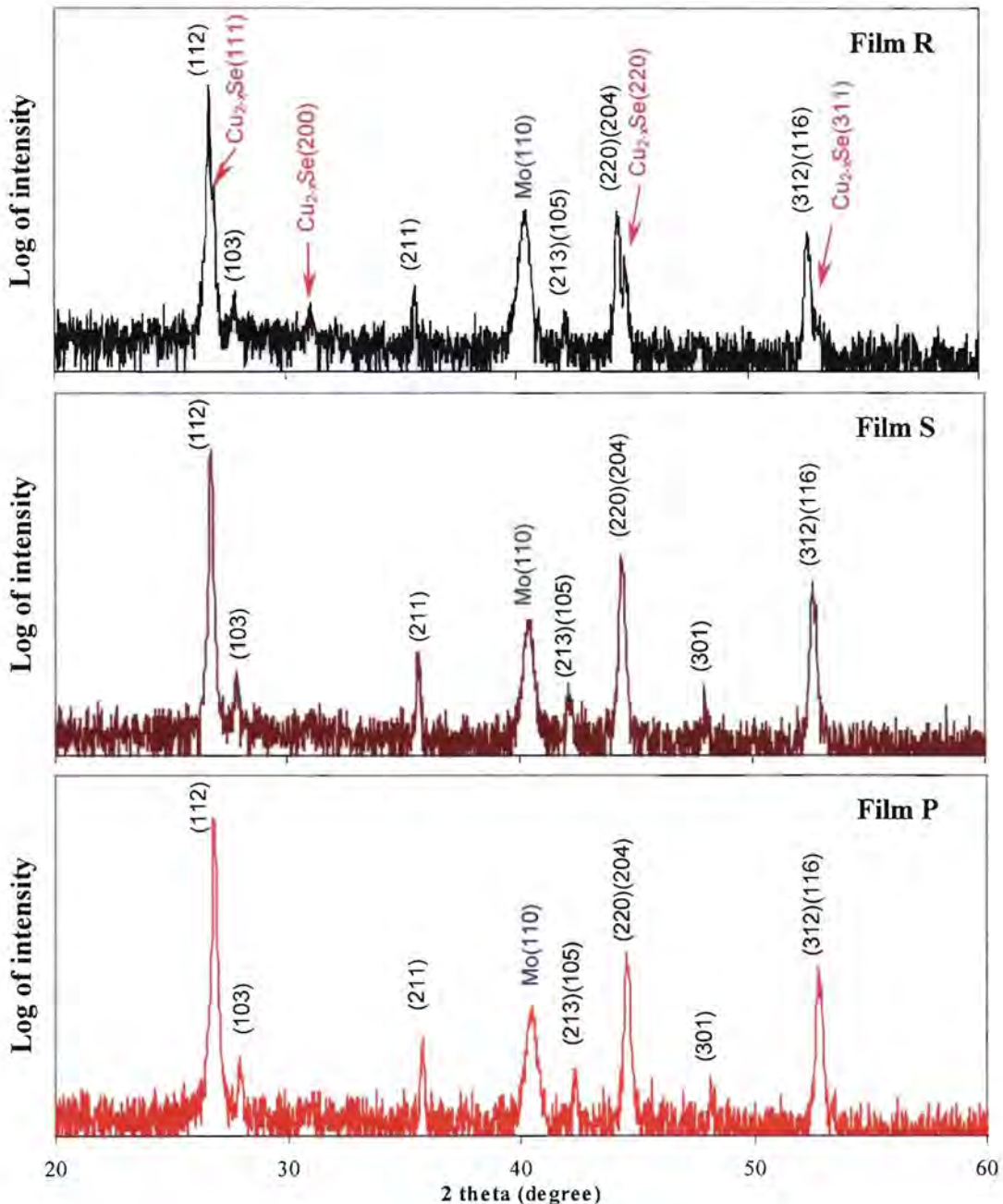
ฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ทั้ง 3 ตัวอย่างนี้จะถูกนำมาตรวจสอบความสมบูรณ์ทางโครงสร้างผลึกของฟิล์มโดยเทคนิค XRD ตรวจสอบองค์ประกอบของฟิล์มว่าเป็นไปตามการคำนวณหรือไม่โดยใช้การวัด EDS และสุดท้ายตรวจสอบสภาพพื้นผิวโดยเทคนิค SEM ดังรายละเอียดต่อไปนี้

## 5.2 โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ที่เตรียมด้วยวิธี Bi-layer process

รูปที่ 5.3 แสดงแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์ม R, ฟิล์ม S และฟิล์ม P ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกที่เปลี่ยนไปกับเวลา สามารถอธิบายได้ดังนี้

ฟิล์ม R ( $y \sim 1.6$ ) เป็นฟิล์มที่เป็น Cu-rich film ซึ่งได้รับปริมาณอะตอมของธาตุ Cu อย่างสม่ำเสมอตั้งแต่เริ่มเคลือบฟิล์มจนกระทั่งสิ้นสุดกระบวนการเคลือบฟิล์มที่เวลา  $t_1$  ปรากฏว่ามีโครงสร้างหลักเป็นแบบซาลโคไพไรท์ตามเฟสอัลฟา ( $\alpha$ -phase) และมีเฟสของ  $\text{Cu}_2\text{Se}$  ปนอยู่ ซึ่งมีโครงสร้างแบบ berzelianite ในระบบลูกบาศก์ (cubic system) ด้วยค่า  $x \sim 0.15$  (JCPDS: 6-680) ซึ่งเฟสของ  $\text{Cu}_2\text{Se}$  จะมีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 5.739 \text{ \AA}$  ดังปรากฏการสะท้อนจากระนาบ (111), (200), (220) และ (311) สอดคล้องตามที่มีการรายงานใน

[23] ในขณะที่เมื่อพิจารณาแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์ม S ( $y \sim 0.9$ ) และฟิล์ม P ( $y \sim 0.75$ ) จะไม่ปรากฏเฟสของ  $\text{Cu}_2\text{Se}$  หรืออาจกล่าวได้ว่าปริมาณอะตอมของธาตุ Cu ที่มีอยู่มากเกินพอในช่วงแรกของการเคลือบฟิล์มนั้น หลังจากเวลา  $> t_1$  (ไม่มีฟลักซ์ของธาตุ Cu) ปริมาณอะตอมของธาตุ Cu ที่เกินมานี้จะถูกใช้ไปในการก่อตัวร่วมกับธาตุ In Ga และ Se ที่ยังคงเคลือบอย่างต่อเนื่องและจัดเรียงตัวเป็นฟิล์ม CIGS ที่มีโครงสร้างเป็นซาลโคไพไรท์เฟสอัลฟาเท่านั้น



รูปที่ 5.3 แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ที่ปลูกแบบ Bi-layer process

ฟิล์ม R แทน Cu-rich film ฟิล์ม S แทน stoichiometric film และฟิล์ม P แทน Cu-poor film

ความแตกต่างของแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์ม S และฟิล์ม P ที่สังเกตได้คือ จะเกิดการเลื่อนของยอดแหลม (peak shift) ของชุดระนาบไปทางมุม  $2\theta$  ที่มากขึ้น ซึ่งการเลื่อนของยอดแหลมนี้เป็นผลมาจากความบกพร่องของผลึกของโครงสร้างชาลโคไพไรต์ (defect chalcopyrite) ที่มีค่าคงที่แลททิซน้อยกว่าค่าปกติในโครงสร้างแบบชาลโคไพไรต์ ผลการคำนวณค่าคงที่แลททิซ ( $a$ ,  $c$  และ  $c/a$ ) รวมทั้งอัตราส่วนความเข้มของยอดแหลม (112) ต่อความเข้มของยอดแหลม (220)(204) หรือ พารามิเตอร์  $z = I(112)/I(220)(204)$  เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ได้จาก JCPDS:40-1488 ของฟิล์ม  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  ที่ค่า  $x = 0, 0.25, 0.4$  แสดงในตาราง 5.1 [24]

ตาราง 5.1 ผลการคำนวณค่า  $a$ ,  $c$ ,  $c/a$  และ  $z$  จากแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์ม R, S และ P

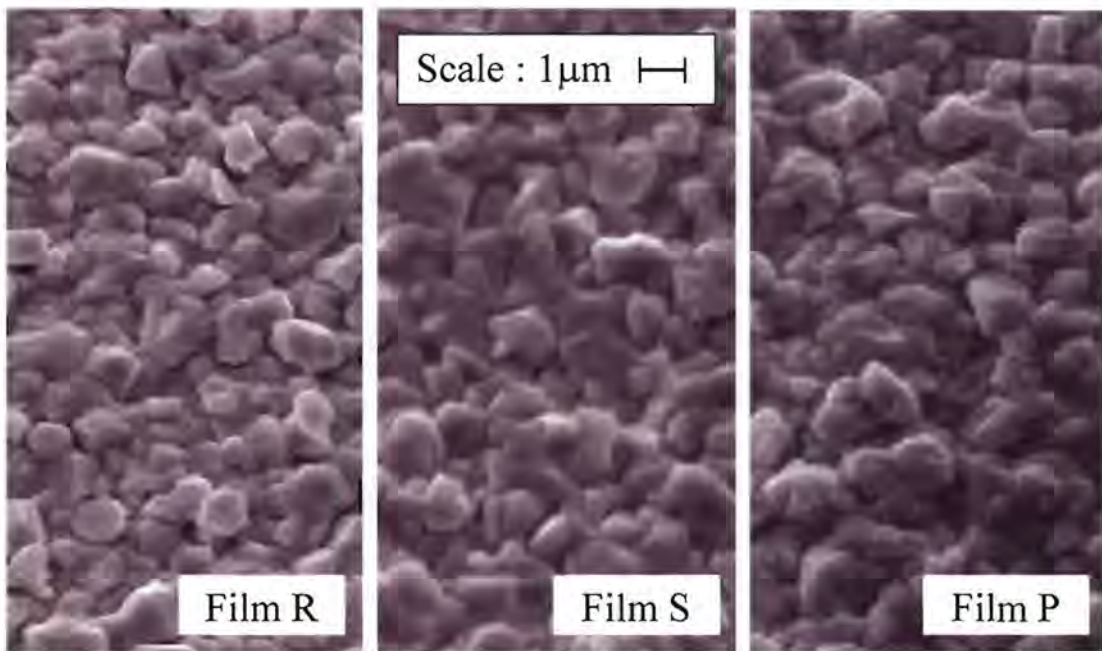
Sample	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$z$	qualified as:
$\text{CuInSe}_2^*$	5.782	11.619	2.010	2.4	Random
$\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2^*$	5.744	11.484	1.999	2.5	Random
$\text{CuIn}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{Se}_2^*$	5.718	11.390	1.992	2.5	Random
Film R	5.769	11.536	2.000	11.3	textured (112)
Film S	5.768	11.536	2.000	7.3	textured (112)
Film P	5.753	11.506	2.000	13.1	textured (112)

\*JCPDS: 40-1488, for  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  where  $x = 0, 0.25$  and  $0.40$  [24].

จากตาราง 5.1 จะเห็นว่าฟิล์ม  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ทั้ง 3 ตัวอย่างต่างก็เป็นฟิล์มที่มีความเป็นผลึกค่อนข้างสูงตามโครงสร้างหลักชนิดเตตระโกนอลที่ไม่มีการบิดเบี้ยว โดยทั้งฟิล์ม S และ P มีค่าคงที่แลททิซ  $a$  และ  $c$  ลดลงเล็กน้อย ทั้งนี้จากไดอะแกรมของระบบสารประกอบเชิงคู่เทียม  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  ในบทที่ 2 พบว่า ฟิล์ม P ที่มีค่า  $y \sim 0.75$  ยังสามารถคงสภาพโครงสร้างตามแบบชาลโคไพไรต์ไว้ได้โดยไม่ปรากฏยอดแหลมของระนาบอื่นๆ เช่น (002) (110) (200) (004) (202) และ (114) อันเกิดจากการมีตำแหน่งว่างของอะตอมตามโครงสร้างตามแบบชาลโคไพไรต์บกพร่อง [25, 26]

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

รูปที่ 5.4 แสดงรูปผิวหน้าปกติของฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่ปลูกแบบ Bi-layer process อันประกอบด้วยฟิล์ม R แทน Cu-rich film ฟิล์ม S แทน stoichiometric film และฟิล์ม P แทน Cu-poor film โดยฟิล์มที่ปลูกได้ทั้งหมดนี้มีความสมบูรณ์ของเกรนตามลักษณะฟิล์มพหุผลึกทั่วไป (Polycrystalline films) ตลอดจนผลการตรวจวัดปริมาณธาตุองค์ประกอบในฟิล์ม พบว่ามีค่า x และ y ที่ใกล้เคียงกันในโปรไฟล์อนุกรมที่คำนวณไว้



รูปที่ 5.4 ภาพถ่าย SEM บนผิวหน้าของฟิล์มบาง  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่ปลูกแบบ Bi-layer process ฟิล์ม R แทน Cu-rich film ฟิล์ม S แทน stoichiometric film และฟิล์ม P แทน Cu-poor film

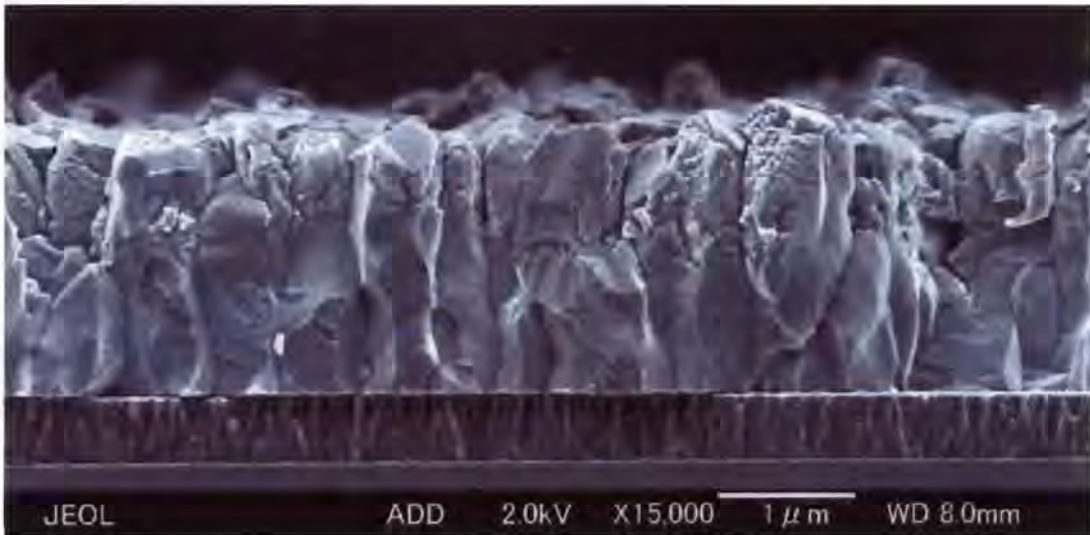
ฟิล์ม R ( $y \sim 1.6$ ) มีลักษณะผิวหน้าของฟิล์มเป็นเกรนขนาดประมาณ 1.0 ไมโครเมตร กระจายอย่างสม่ำเสมอ มีความต่อเนื่องและค่อนข้างหนาแน่น มีขอบของเกรนเป็นรูปตัดที่คมชัด โดยประกอบด้วยโครงสร้างผลึกที่มีเฟสของ  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ผสมกับ  $\text{Cu}_2\text{Se}$  ตามผลที่ปรากฏในแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และจากข้อสมมติฐานในเอกสารอ้างอิง [27, 28, 29] ซึ่งอธิบายถึงเฟสเหลวของสารประกอบ  $\text{Cu}_x\text{Se}$  ที่ปรากฏบนผิวของฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  แบบ Cu-rich ทั้งบนผิวเกรนและระหว่างขอบของเกรน โดยเฟสเหลวของ  $\text{Cu}_x\text{Se}$  นี้จะอยู่ในสภาพคล้ายโลหะ (Semi-metallic) มีความตึงผิวที่สูงและมักจะแยกตัว (Segregate) ออกจากเกรนของ  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  โดยสอดคล้องกับสมบัติการแผ่รังสีความร้อนที่มีค่า emissivity ที่สูงกว่า



ปกติในผลการตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลาจริงที่ได้กล่าวมาแล้ว

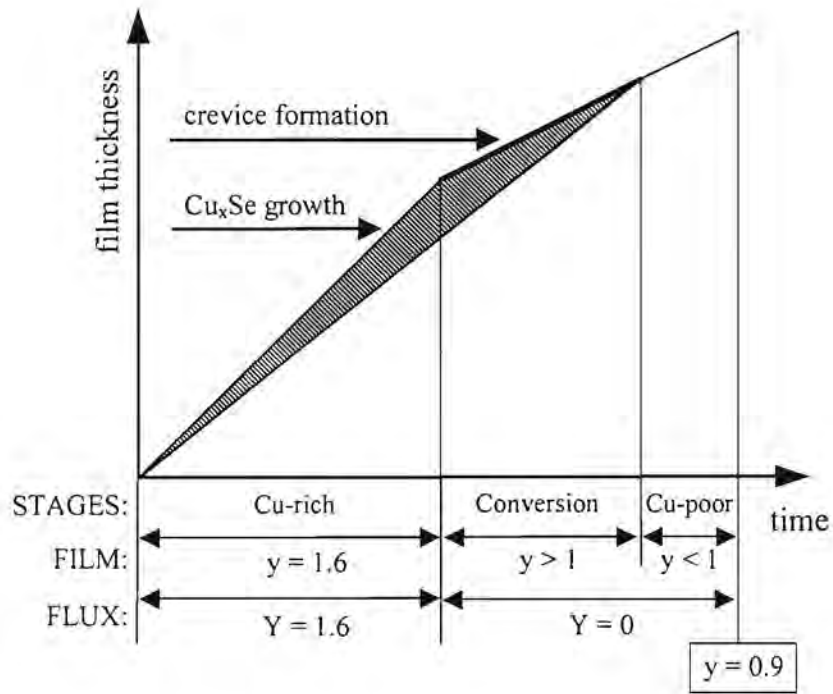
ฟิล์ม S ( $y \sim 0.9$ ) มีลักษณะของผิวหน้าเป็นเกรนที่เชื่อมต่อกันมากขึ้น มีการกระจายสม่ำเสมอด้วยขนาดของเกรนที่โตกว่าฟิล์ม R เล็กน้อยตามความหนาของฟิล์มที่เพิ่มขึ้น มีขอบของเกรนเป็นรูปตัดที่ไม่คมมากนัก ซึ่งต่างจากฟิล์ม P ( $y \sim 0.75$ ) ที่มีผิวที่ขรุขระขนาดเล็กระบายอยู่ทั่วไปบนผิวเกรน และปรากฏช่องว่างระหว่างขอบของเกรนมากขึ้น

ทั้งนี้เพื่อให้สามารถเข้าใจกลไกการเกิดเกรนของฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่ปลูกแบบ Bi-layer process ได้ชัดเจนมากยิ่งขึ้น จึงเลือกเตรียมฟิล์ม S ด้วยการกริดแล้วหักโดยไม่ขัดแต่งผิวด้านข้างเกรน ทำให้เราสามารถถ่ายภาพบนภาคตัดขวางของฟิล์ม S ดังแสดงในรูปที่ 5.5



รูปที่ 5.5 ภาพถ่าย SEM บนภาคตัดขวางของฟิล์ม S ( $y \sim 0.9$ ) ที่แสดงในรูปที่ 5.4

ภาพถ่าย SEM บนภาคตัดขวางของฟิล์ม S ( $y \sim 0.9$ ) ในรูปที่ 5.5 แสดงให้เห็นลักษณะของโครงสร้างเป็นแท่งเกรน (columnar grain) ขนาดใหญ่ ก่อตัวแน่นต่อเนื่องจากผิวฟิล์มโลหะโมลิบดีนัมบนแผ่นรองรับกระจกโซดาไลม์โดยปราศจากช่องว่างที่ตอนล่างของฟิล์มซึ่งปลูกแบบ Cu-rich แต่จะปรากฏรอยแยกลึก (deep crevices) ลงจากผิวบนระหว่างขอบของแท่งเกรน ทั้งนี้รอยแยกลึกที่ปรากฏน่าจะเป็นร่องรอยของเฟสเหลว  $\text{Cu}_x\text{Se}$  ที่สามารถแยกตัวอยู่บนผิวของเกรน  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ซึ่งจะหมดไปกับการจับกับธาตุ In Ga และ Se ที่เคลือบเข้าที่ด้านบน ทั้งนี้ยังสามารถแสดงวิวัฒนาการของฟิล์ม  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ที่ปลูกแบบ Bi-layer process ผ่านความสัมพันธ์ของความหนาของฟิล์ม (film thickness) กับเวลา (time) ดังแสดงในรูปที่ 5.6



รูปที่ 5.6 กราฟแสดงวิวัฒนาการของฟิล์ม  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ที่ปลูกแบบ Bi-layer process

## บทที่ 6

### สรุปโครงการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ตามที่โครงการวิจัยนี้ได้นำเสนอแนวทางการแก้ปัญหาด้านพลังงานอย่างครบวงจรและยั่งยืน โดยเริ่มต้นการศึกษาถึงที่มาของปัญหาการขาดแคลนพลังงานของประเทศที่กำลังพัฒนาและมีการบริโภคพลังงานในอัตราที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ซึ่งประเทศไทยเองก็กำลังประสบปัญหานี้อย่างหนักเนื่องจากประเทศไทยไม่มีแหล่งพลังงานธรรมชาติ เช่น ถ่านหิน น้ำมันดิบ ก๊าซธรรมชาติ ที่มากพอสำหรับในปัจจุบันและอนาคตที่ไกลออกไป ดังนั้นการใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์ซึ่งจัดว่าเป็นแหล่งพลังงานที่มีเสถียรภาพสูงที่สุดและไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมย่อมจะเป็นที่ดึงดูดความสนใจของกลุ่มวิจัยทางด้านพลังงานทดแทน ทั้งนี้หนึ่งในอุปสรรคที่ได้ผ่านการพิสูจน์ว่ามีศักยภาพในการแปลงพลังงานแสงอาทิตย์มาเป็นพลังงานไฟฟ้าที่สูงคือ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมแกเลียมไคซีลีไนด์ ( $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , CIGS) ซึ่งสอดคล้องกับความต้องการของกลุ่มวิจัยของเราที่ได้นำเสนอโครงการการสร้างแผงเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง CIGS แบบ mini-module โดยเป็นชุดโครงการต่อเนื่อง 3 ปี ที่จะทำการศึกษาดังแต่ขั้นพื้นฐานของการสังเคราะห์สารที่เป็นชั้นดูดกลืนแสง CIGS โดยขั้นนี้เป็นขั้นที่มีความสำคัญมากที่สุดในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ ตลอดจนนำไปประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูงเพื่อให้ได้องค์ความรู้ที่ครบถ้วน แล้วขยายฐานสู่การสร้างแผงเซลล์แสงอาทิตย์ขนาดเล็ก เพื่อให้ได้รายละเอียดในทุกขั้นตอนพร้อมสำหรับการวิจัยในระดับโครงการนำร่องต่อไป

สำหรับโครงการวิจัยในปีที่ 1 นี้ จะเป็นออกแบบและสร้างระบบเตรียมฟิล์มบาง CIGS ที่ใช้วิธีการระเหยร่วมกันจากแหล่งระเหยธาตุหลายแหล่ง (multi-source co-evaporation) ตามกระบวนการ bi-layer หรือ two-stage process และมีการควบคุมกระบวนการปลูกฟิล์มโดยใช้เทคนิคการตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลาจริง (*in situ* monitoring) ได้แก่ อุณหภูมิแผ่นรองรับ อุณหภูมิของแกรไฟต์ฮีตเตอร์ กำลังไฟฟ้าที่ระบบควบคุมอุณหภูมิจ่ายให้กับแกรไฟต์ฮีตเตอร์ และอุณหภูมิผิวหน้าของฟิล์ม CIGS เพื่อใช้ควบคุมกระบวนการและชี้จุดสิ้นสุด (end point detection, EPD) กระบวนการเตรียมฟิล์ม CIGS ที่สามารถรองรับการขยายระบบไปสู่สายการผลิตแบบ in-line ในเชิงพาณิชย์ ทั้งนี้การปลูกฟิล์ม CIGS บนแผ่นรองรับกระจก (soda-lime glass) ที่มีฟิล์มโลหะ โมลิบดีนัม ( $\text{Mo/SLG}$ ) เป็นขั้วไฟฟ้าด้านหลังของเซลล์ เตรียมที่อุณหภูมิคงที่ประมาณ  $500^\circ\text{C}$  ให้ได้ความหนาประมาณ 2 ไมโครเมตร ตามโปรไฟล์อุณหภูมิที่ใช้ปลูกฟิล์ม CIGS เริ่มต้นจาก Cu-rich stage จะได้ฟิล์มที่มีสัดส่วนอะตอมของ  $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$  มากกว่า 1 ( $y > 1$ ) แล้วต่อด้วย Cu-poor stage จนกระทั่งได้เนื้อฟิล์มทั้งหมดที่มีค่า  $y < 1$  และหยุดกระบวนการปลูกที่ค่า  $y \approx 0.9$  ในการควบคุมกระบวนการนี้อาศัยการเปลี่ยนแปลงความร้อนของแผ่นรองรับเนื่องจากค่า emissivity ของฟิล์ม CIGS เปลี่ยนในระหว่างการเปลี่ยนจาก Cu-rich ไปเป็น Cu-poor ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้กับขดลวดฮีตเตอร์เช่นเดียวกัน จึงสามารถใช้สัญญาณเหล่านี้ในการควบคุมกระบวนการปลูกฟิล์ม CIGS ที่

ให้สกัดส่วนอะตอมตามที่ต้องการได้เมื่อสิ้นสุดกระบวนการ จากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD และ SEM พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างเป็นแบบซาลโคไฟไรต์จัดเรียงระนาบ (112) ขนานกับระนาบของแผ่นรองรับ มีเกรนเป็นแท่งใหญ่และผิวขรุขระ มีรอยแตกเล็กจากผิวบน

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Chapin, D. M.; Fuller, C. A.; and Pearson, G. L.; J. Appl. Phys., 25: 676 (1954).
- [2] Goetzberger, A.; Luther, J.; and Willeke, G.; Proc. 12<sup>th</sup> PVSEC, Korea (2001) p5.
- [3] Contreras, M. A.; Egaas, B.; Ramanathan, K.; Hiltner, J.; Schwartzlander, A.; Hasoon, F.; and Noufi, R. "Progress Towards 20% Efficiency in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Polycrystalline Thin-Film Solar Cells", Prog. Photovolt. Res. Appl. Vol 7, 4 (1999): 311-316.
- [4] Moller, J. H. Semiconductors for Solar Cells. Boston, London: Artech House, (1993): 1-49.
- [5] Chang, C. H.; Davydov, A.; Stanbery, B. J.; and Anderson, T. J. "Thermodynamic Assessment of the Cu-In-Se System and Application to Thin Film Photovoltaics". Proc. 25<sup>th</sup> PVSC (1996): 849-852.
- [6] Zhang, S. B.; Wei, S. H.; and Zunger, A. "Defect Physics of the CuInSe<sub>2</sub> Chalcopyrite Semiconductor". Phys. Rev. B 57 (1998): 9642-9656.
- [7] Rincon, C.; Bellabara, C.; Gonzalez, J.; and Sanchez perez, G. "Optical Properties and Characterizations of CuInSe<sub>2</sub>". Solar Cells 16 (1986): 335-349.
- [8] Von Bardeleben, H. J. "The Chemistry of Structural Defects in CuInSe<sub>2</sub>". Solar Cells 16 (1986): 381-390.
- [9] Jaff, J. E.; and Zunger, A. "Theory of the Band-Gap Anomaly in ABC<sub>2</sub> Chalcopyrite Semiconductors". Physical Review B 29 (1984): 1882-1906.
- [10] Wei, S. H.; and Zunger, A. "Band Offsets and Optical Bowings of Chalcopyrite and Zn-Based II-VI Alloys". J. Appl. Phys. 78, 6 (1995): 3846-3856.
- [11] Yamaguchi, T.; Suzuki, M.; and Yoshida, A. "Preparation and Characterizations of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> Thin Films Crystalline by Annealing". Jpn. J. Appl. Phys. 32 Suppl. 32-3 (1993): 62-64.
- [12] S. H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger, "Effect of Ga addition to CuInSe<sub>2</sub> on its electronic, structural, and defect properties". Appl. Phys. Lett., 72 (1998):3199-3201.
- [13] Rockett, A.; and Liao. D. "Epitaxy Growth of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> on GaAs (110)". J. Appl. Phys. 91, 4 (2002): 1978-1983.
- [14] Kessler, J.; Chityuttakan, C.; Lu, J.; Schöldstrom, J.; and Stolt, L. "Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Films Grown with a Cu-Poor-Rich-Poor Sequence: Growth Model and Structural Considerations". Prog. Photovolt: Res Appl. 11 (2003): 319-331.
- [15] Tuttle, J. R.; Contreas, M.; Bode M. H.; Niles, D.; Albin, S.; Matson, R.; Gabor, A. M.; Tennart, A.; Duda, A.; and Noufi, R. "Structure, Chemistry, and Growth Mechanisms of Photovoltaic

- Quality Thin-Film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Grown from a Mixed-Phase Precursor". *J. Appl. Phys.* 77(1) (1995): 153-161.
- [16] Tuttle, J. R.; Contreas, M.; Bode M. H.; Niles, D.; Albin, S.; Matson, R.; Gabor, A. M.; Tennart, A.; Duda, A.; and Noufi, R. "Structure, Chemistry, and Growth Mechanisms of Photovoltaic Quality Thin-Film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Grown from a Mixed-Phase Precursor". *J. Appl. Phys.* 77(1) (1995): 153-161.
- [17] Glocker, D. A.; and Shah, S. I. *Hand Book of Thin Film Process Technology*. (1995), A2.0: 1-35.
- [18] R. A. Mickelsen, and W. S. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 36 (1980): 371.
- [19] T. Nagami, M. Nishitani, N. Kohara, Y. Hashimoto, and T. Wada, "Real time composition monitoring methods in physical vapor deposition of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films, *MRS Spring Meeting*., 1996.
- [20] Rockett, A.; Abou-Elfotouh, F.; Albin, D.; Bode, M.; Ermer, J.; Klenk, Lommasson, T.; Russell, T. W.; Tomlinson, R. D.; Tuttle, J.; Stolt, Walter, T.; and Peterson, T. M. "Structure and Chemistry of CuInSe<sub>2</sub> for Solar Cell Technology: Current Understanding and Recommendations". *Thin Solid Films* 237 (1994): 1-11.
- [21] Tuttle, J. R.; Contreras, M.; Bode, M. H.; Niles, D.; Albin, S.; Matson, R.; Gabor, A. M.; Tennart, A.; and Noufi, R. "Structure, Chemistry, and Growth Mechanisms of Photovoltaic Quality Thin-Film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Grown from a Mixed-Phase Precursor". *J. Appl. Phys.* 77(1) (1995): 153-161.
- [22] Klenk, R.; Walter, T.; Schock, H. -W.; and Cahen, D. "Physical Vapor Deposition of CuInX<sub>2</sub> (X = S, Se) Thin Films: A Model for the Growth Mechanism". *Solid State Phenomena* 37-38 (1994): 509-514.
- [23] Garcia, V. M.; Guerreo, L.; Nair, M. T. S.; and Nair, P. K. "Effect of Thermal Processing on Optical and Electrical Properties of Copper Selenide Thin Films". *Superficies y Vacio* 9 (1999): 213-218.
- [24] Suri, D.; Nagpai, K.; and Chadha, G. *J. Appl. Crystallogr.* 22 (1989): 578.
- [25] Boehnke, U. C.; and Kühn, G. *J. Mater. Sci.* 22 (1978): 1635.
- [26] Hanada, T.; Yamana, A.; Nakamura, Y.; and Nittono, O. "A Novel Structure Model for CuIn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>". *Proc. 9<sup>th</sup> PVSEC* (1996): 595-597
- [27] Rockett, A.; Abou-Elfotouh, F.; Albin, D.; Bode, M.; Ermer, J.; Klenk, R.; Lommasson, T.; Russell, T. W. F.; Tomlinson, R. D.; Tuttle, J.; Stolt, L.; Walter, T.; and Peterson, T. M. "Structure and Chemistry of CuInSe<sub>2</sub> for Solar Cell Technology: Current Understanding and Recommendations". *Thin Solid Films* 237 (1994): 1-11.

- [28] Tuttle, J. R.; Contreas, M.; Bode M. H.; Niles, D.; Albin, S.; Matson, R.; Gabor, A. M.; Tennart, A.; Duda, A.; and Noufi, R. "Structure, Chemistry, and Growth Mechanisms of Photovoltaic Quality Thin-Film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Grown from a Mixed-Phase Precursor". J. Appl. Phys. 77(1) (1995): 153-161.
- [29] Klenk, R.; Walter, T.; Schock, H. -W.; and Cahen, D. "Physical Vapor Deposition of CuInX<sub>2</sub> (X = S, Se) Thin Films: A Model for the Growth Mechanism". Solid State Phenomena 37-38 (1994): 509-514.