บทที่ 1

บทนำ

การขาดแคลนพลังงานอาจเป็นปัญหาใหญ่ได้ในอนาคต การริเริ่มพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ที่ให้ประสิทธิภาพสูงมาเป็นแหล่งพลังงานทดแทนอันใหม่เป็นทางออกอันหนึ่งที่เป็นไปได้ เซลล์แสงอาทิตย์สามารถพัฒนามาจากวัสดุหลายชนิด หนึ่งในนั้นก็คือเซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบางจากสารประกอบคอปเปอร์อินเดียมไดซิลีไนด์ ($CuInSe_2$) ซึ่งเป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบชาลโคไพไรท์ (chalcopyrite) ประสิทธิภาพสูงสุดของเซลล์ที่ได้มีการรายงาน คือ 18.8% [1]

$CuInSe_2$ หรือสารประกอบที่เกี่ยวข้อง เช่น $Cu(In,Ga)Se_2$ จะถูกนำไปสร้างเป็นชั้นดูดกลืนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ ถ้าหากเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของสารประกอบบริเวณผิวของชั้นดูดกลืนนี้ออกไปจากสัดส่วน Cu:(In,Ga):Se=1:1:2 จะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์จะเปลี่ยนแปลงได้ [2, 3]

นอกเหนือจากสารประกอบ $CuInSe_2$ ยังมีสารประกอบอื่นๆ ที่มีธาตุทั้งสามชนิด คือ Cu, In และ Se เป็นองค์ประกอบเช่นเดียวกับสารประกอบ $CuInSe_2$ จึงเรียกสารประกอบเหล่านี้รวมทั้ง $CuInSe_2$ ว่าสารประกอบในระบบ Cu-In-Se ซึ่งสามารถที่จะบรรยายได้โดยการใช้ ระบบเชิงคู่เทียม $(Cu_2Se)_x(In_2Se_3)_{1-x}$ โดยที่ x เป็นพารามิเตอร์ที่ปรับค่าได้ มีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 ค่า x ที่แตกต่างกันจะทำให้เกิดสารประกอบที่แตกต่างกัน สำหรับ $CuInSe_2$ จะมีค่า x เป็น 0.5 ส่วนสารประกอบอื่นๆ ในระบบ Cu-In-Se ได้แก่ $Cu_2In_4Se_7$ (x=0.333) $CuIn_3Se_5$ (x=0.25) และ $CuIn_5Se_8$ (x=0.167) โครงสร้างของสารประกอบที่มีค่า x ต่ำ ($0.09<x<0.25$) จะเป็นแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งมีสมมาตรของผลึกมากกว่าสเปซกรุ๊ป P3 [4]

ในปัจจุบัน ข้อมูลหรือรายงานเกี่ยวข้องกับโครงสร้างของสารเหล่านี้มีน้อยมาก มีบางรายงานกล่าวว่า ช่องว่างเป็นองค์ประกอบหลักของสารประกอบ สามารถอธิบายโครงสร้างของสารเหล่านี้ได้ด้วย โครงสร้างที่มีช่องว่างที่เป็นระเบียบ (ordered vacancy compound หรือ OVC) จากประกอบพวกชาลโคไพไรท์ ซึ่งมีสเปซกรุ๊ปเป็น $I\bar{4}2d$ [5] บางรายงานกล่าวว่า โครงสร้างของสารไม่ได้เป็นชาลโคไพไรท์ แต่น่าจะเป็นสารประกอบที่มีช่องว่างที่มีโครงสร้างเป็น สแตนไนท์ ซึ่งมีสเปซกรุ๊ปเป็น $I\bar{4}2m$ [6, 7] หรือ พีชาลโคไพไรท์ ซึ่งมีสเปซกรุ๊ปเป็น $P\bar{4}2c$ [7, 8] ช่อง

ว่างจะอยู่ที่ตำแหน่งของอะตอมทองแดง (V_{Cu}) หรือที่อะตอมอินเดียม (V_{In}) ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน ทำให้เกิดสารประกอบที่มีสัดส่วนที่แตกต่างกัน

ในการศึกษาสมบัติของสารประกอบของสารในระบบ Cu-In-Se นั้น ไม่สามารถศึกษาสารทั้งระบบให้ได้ในระยะเวลาอันสั้น ในที่นี้จึงเลือกศึกษาสารประกอบ $Cu_2In_4Se_7$ เพื่อหาข้อมูลที่น่าเชื่อถือเกี่ยวกับสมบัติทางไฟฟ้าโดยการทดลองปรากฏการณ์ฮอลล์ ช่องว่างแถบพลังงานโดยการทดลองการดูดกลืนแสง และโครงสร้างของสารโดยการทดลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction หรือ XRD) แล้วนำข้อมูลที่ได้พร้อมกับการกำหนดสเปซกรุ๊ปที่เหมาะสมมาวิเคราะห์หาค่าคงที่ผลึกต่างๆ โดยวิธีเชิงตัวเลขที่เรียกว่า วิธีการของเรียทเวลด์ (Rietveld method) ซึ่งจะนำจากข้อมูลทั้งฮิสโทแกรมมาใช้ในการปรับแต่งหาพารามิเตอร์ต่างๆ ให้เหมาะสมตามสเปซกรุ๊ปที่กำหนด โดยจะได้ค่าที่เหมาะสมเมื่อค่ากูดเนสออฟฟิต (GOF) มีค่าต่ำสุด ในงานวิจัยนี้จะใช้โปรแกรมเรียทิกา (Rietica) [9] ซึ่งทำงานภายใต้วินโดวส์ช่วยในการวิเคราะห์ปรับแต่งหาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมตามวิธีการของเรียทเวลล์

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $Cu_2In_4Se_7$ นั้นมีความคล้ายคลึงกับของ $CuInSe_2$ มีเพียงยอด (peak) เล็กๆ ที่มีค่าความเข้มน้อยๆ เพียง 2-3 ยอดเพิ่มเข้ามาเท่านั้น [10] นอกเหนือจากนั้น รูปแบบการเลี้ยวเบนของ $Cu_2In_4Se_7$ และของ $CuIn_3Se_5$ ไม่มีความแตกต่างกันเลย [7] ดังนั้นโครงสร้างผลึกของสารประกอบทั้งสองไม่แตกต่างกัน และเป็นไปได้ที่สารที่มีสัดส่วนใกล้เคียงกับ $Cu_2In_4Se_7$ หรือ $CuIn_3Se_5$ จะมีโครงสร้างเช่นเดียวกัน

ในการทดลองนี้ปลูกผลึกโดยใช้วิธีทำให้เย็นตัวโดยตรงตามวิธีของบริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์แบบแนวนอน จากรายงานหรืองานวิจัยที่เคยมีมา เมื่อใช้สัดส่วนของสารเริ่มต้นแตกต่างไปจาก Cu:In:Se = 1:1:2 เช่น Cu:In:Se = 1:3:5 เมื่อทำการเก็บผลึกแล้วทำการวิเคราะห์สัดส่วน จะพบว่าสัดส่วนของสารประกอบตามแนวยาวของแท่งผลึกจะไม่สม่ำเสมอ [11, 12, 13] ปรากฏการณ์นี้จะเกิดขึ้นเสมอเมื่อสัดส่วนของสารเริ่มต้นมีความแตกต่างไปจากสัดส่วนของ $CuInSe_2$ มากๆ โดยจะมีปริมาณของอะตอมของทองแดงมากในบริเวณที่แข็งตัวเป็นผลึกก่อน และปริมาณอะตอมของทองแดงจะน้อยในบริเวณที่แข็งตัวเป็นผลึกที่หลัง

แนวทางในการปลูกผลึก $Cu_2In_4Se_7$ ในงานวิจัยนี้ได้อาศัยวิธีการปลูกผลึกของคำเผย ชัยวงส์ [14] ที่ปลูกผลึกสารประกอบ $CuInSe_2$ และของราม ติวารี [13] ที่ปลูกผลึกสารประกอบ $CuIn_3Se_5$

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ปลูกผลึกเดี่ยวของสารประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างเป็นเฟสของ $Cu_2In_4Se_7$ โดยใช้สัดส่วนอะตอมของธาตุองค์ประกอบเริ่มต้น Cu:In:Se เป็น 2:4:7 โดยใช้วิธีทำให้เย็นตัวโดยตรงตามวิธีของบริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์ตามแนวนอน

2. ปลูกผลึกของสารประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างเป็นเฟสของ $CuInSe_2$ โดยใช้มีสัดส่วนอะตอมของธาตุองค์ประกอบเริ่มต้น Cu:In:Se เป็น 6:6:13 เพื่อยืนยันว่าเกรเดียนของอุณหภูมิไม่มีผลต่อเกรเดียนของสัดส่วนอะตอมของผลึกเมื่อสัดส่วนของสารเริ่มต้นมีค่าใกล้เคียงกับสัดส่วนของ $CuInSe_2$

3. เพื่อหาสมบัติทางไฟฟ้า เช่น สภาพนำไฟฟ้า สภาพเคลื่อนที่ได้ ความหนาแน่นของพาหะ และชนิดของผลึกสารกึ่งตัวนำที่ปลูกได้ โดยใช้การทดลองปรากฏการณ์ฮอลล์

4. เพื่อหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกสารกึ่งตัวนำที่ปลูกได้ โดยการทดลองการดูดกลืนแสง

5. วิเคราะห์โครงสร้างของผลึกสารกึ่งตัวนำที่ปลูกได้ เช่น สเปซกรุ๊ปของผลึกที่เหมาะสมที่สุด สัดส่วนของอะตอม ค่าคงที่ผลึก ตำแหน่งของอะตอมต่างๆ และปริมาณการเข้าประจำที่ของอะตอมต่างๆ โดยอาศัยวิธีการของเรียทเวลด์

ขั้นตอนของการวิจัย

1. ศึกษาวิธีการเตรียมผลึกและวิธีการทดลองจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ และหาข้อมูลเกี่ยวกับสารประกอบ $Cu_2In_4Se_7$ และสารประกอบที่เกี่ยวข้อง เช่น $CuIn_3Se_5$ และ $CuInSe_2$ จากเอกสารทางวิชาการ และวิทยานิพนธ์ที่เกี่ยวข้อง

2. ปลูกผลึกเดี่ยวของสารประกอบกึ่งตัวนำ โดยใช้วิธีทำให้เย็นตัวโดยตรงตามวิธีของบริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์ตามแนวนอน ประกอบด้วยการเผาผลึก $Cu_2In_4Se_7$ จำนวน 3 หลอดโดยใช้อัตราส่วนเริ่มต้น Cu:In:Se เป็น 2:4:7 กับผลึก $CuInSe_2$ อีก 2 หลอดที่มีอัตราส่วนเริ่มต้น Cu:In:Se เป็น 6:6:13 โดยตลอดเวลาที่ทำการปลูกผลึกนี้ จะวางหลอดทุกหลอดให้ได้รับเกรเดียนของอุณหภูมิตามแนวยาวของหลอดเพื่อให้เกิดเกรเดียนของสัดส่วนธาตุที่เป็นองค์ประกอบขึ้นโดยอิสระแนวยาวของแท่งผลึก

3. แบ่งผลึกจากแต่ละหลอดออกเป็นส่วนๆ ตามแนวยาวของแท่งผลึก แล้วเลือกสารตัวอย่างบางส่วนมาทำการวัดด้วยวิธีอีดีเอส (energy dispersive spectrometer หรือ EDS)

เพื่อหาสัดส่วนของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ แล้วทำการเปรียบเทียบสัดส่วนของธาตุที่เป็นองค์ประกอบที่ได้ของสารตัวอย่างแต่ละชิ้นตามแนวเกรเดียนของอุณหภูมิ

4. นำสารตัวอย่างในส่วนเดียวกันที่ใช้วัดด้วยวิธีอีดีเอส มาทดลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แล้วเก็บผลการทดลองไว้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างของผลึก เลือกสารจากบางตัวอย่างที่มีสัดส่วนใกล้เคียงกับสัดส่วน Cu:In:Se = 2:4:7 มาวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ เพื่อหาสภาพนำไฟฟ้า สภาพเคลื่อนที่ได้ ความหนาแน่นของพาหะ และชนิดของสารกึ่งตัวนำ

5. เลือกสารจากบางตัวอย่างที่มีสัดส่วนใกล้เคียงกับสัดส่วน Cu:In:Se = 2:4:7 มาทำการทดลองการดูดกลืนของแสง แล้วทำการวิเคราะห์ผลที่ได้เพื่อหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน

6. วิเคราะห์ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพื่อหาสเปซกรุ๊ปของโครงสร้างสารที่น่าเชื่อถือ สัดส่วนอะตอม ค่าคงที่ผลึก ตำแหน่งของอะตอม และปริมาณการเข้าประจำที่ของอะตอมต่างๆ โดยใช้โปรแกรมเรียทิกาซึ่งใช้หลักการของเรียทเวลด์ ในที่นี้ได้ทดลองกำหนดโครงสร้างหลายอย่างในโปรแกรม แล้ววิเคราะห์หาโครงสร้างที่ดีที่สุด

7. สรุปผลที่ได้จากเอกสารทางวิชาการและผลการทดลอง

ในวิทยานิพนธ์นี้ประกอบด้วยห้าบท โดยบทแรกเป็นบทนำ บทที่ 2 เป็นทฤษฎีพื้นฐานเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำ บทที่ 3 เป็นการทดลอง บทที่ 4 เป็นการวิเคราะห์ข้อมูลโดยวิธีการปรับแต่งพารามิเตอร์แบบเรียทเวลด์ และบทที่ 5 เป็นสรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย