การพัฒนาฟิล์มซิงค์ออกไซด์เจือโบรอนโดยวิธี MOCVD และการประยุกต์ใช้กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิคอน

Development of boron doped zinc oxide films using MOCVD technique and their applications to thin film amorphous silicon solar cells

ปฏิภาณ กรุดตาด* ศศิวิมล ทรงไตร จรัญ ศรีธาราธิคุณ อมรรัตน์ ลิ้มมณี กอบศักดิ์ ศรีประภา
สถาบันพัฒนาเทคโนโลยีพลังงานแสงอาทิตย์ (SOLARTEC) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (NSTDA)
111 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย ถนนพหลโยธิน ต.คลองหนึ่ง อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12120
โทร 0-2564-7000 ต่อ 2715 โทรสาร 0-2564-7059 E-mail: patipan@nstda.or.th

Patipan Krudtad* Sasiwimon Shongtrai Jaran Sritharathikhun Amornrat Limmanee Kobsak Sriprapha
Institute of Solar Energy Development (SOLARTEC) National Science and Technology Development Agency (NSTDA)
111 Thailand Science Park Phahonyothin Road, Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120 Thailand
Tel: 0-2564-7000 Fax: 0-2564-7059 E-mail: patipan@nstda.or.th

บทคัดย่อ

บทความนี้ได้นำเสนอการพัฒนาฟิล์มซิงค์ออกไซด์เจือโบรอน (ZnO:B) ที่สร้างบนฐานรองกระจกโซดาลาม (Na_L) ด้วยเทคนิค Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) สารตั้งต้นที่ใช้ คือ Diethylzinc (DEZ) และน้ำ (H_2O) โดยมีก๊าซไดโบเรน (B_2H_6) เป็นสารเจือ และทำการทดลองโดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือจาก 0 ถึง 20 sccm และนำฟิล์ม ZnO:B ที่ได้มาวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่อง SEM วัดการจัดเรียงตัวของระนาบผลึกด้วยเครื่อง XRD วัดสภาพความต้านทานไฟฟ้า ความหนาแน่นของประจุพาหะ (Carrier density) และค่าความคล่องตัว (Mobility) ด้วยเครื่อง Hall effect measurement วัดค่าการส่งผ่านแสงรวม (total transmittance:TT) และค่าการส่งผ่านแสงกระจาย (diffuse transmittance:TD) ด้วยเครื่อง UV/Visible Spectrometer with integrating sphere จากผลการทดลองพบว่าฟิล์ม ZnO:B มีค่าคุณสมบัติทางไฟฟ้า ณ ปริมาณ B_2H_6 เท่ากับ 15 sccm มีค่า resistivity ต่ำสุดเท่ากับ 6.1×10^{-3} Ω cm ค่า carrier density เท่ากับ 3.0×10^{-19} cm^{-3} และค่า mobility เท่ากับ 34.4 $cm^2v^{-1}s^{-1}$ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้กระจกเคลือบ ZnO:B เป็นฐานรอง แสดงผลดังนี้ V_{OC} = 0.88 V, J_{SC} = 13.0 mA/cm^2, FF = 0.67 และ Eff= 7.6% เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างบนกระจกมาตรฐาน SnO_2:F พบว่าเซลล์ที่สร้างบนกระจก ZnO:B มีค่า J_{SC} สูงกว่าเซลล์ที่สร้างบนกระจก SnO_2:F 0.33 mA/cm^2 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า กระจกเคลือบ ZnO:B มีคุณสมบัติเหมาะสมในการนำไปใช้เป็นฐานรองของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิคอน

คำสำคัญ: ซิงค์ออกไซด์, MOCVD, ฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิคอน

Abstract

This paper reports the development of boron doped zinc oxide (ZnO:B) films deposited by the Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) technique on the Soda lime (Na_L) glass substrates. The gas mixture of diethyzinc (DEZ) and water (H_2O) was used as reactant gas while diborane (B_2H_6) was used as a doping gas. We have investigated the effect of B_2H_6 flow rate on the structural, electrical, and optical properties of ZnO:B films by using Scanning Electron Microscope (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Hall measurement and UV/Visible spectrometer with integrating sphere. We found that the B_2H_6 flow rate significantly affected resistivity and morphology of the ZnO films. It was found that at the B_2H_6 flow rate of 15 sccm, the resistivity reached the minimum value of $6.1\times10^{-3}\Omega$ cm, and the carrier density and mobility were 3.0×10^{-19} cm^{-3} and 34.4 $cm^2v^{-1}s^{-1}$, respectively. Photovoltaic parameters of solar cell using ZnO:B coated glass as a substrate showed V_{OC} = 0.88 V, J_{SC} = 13.0 mA/cm^2, FF = 0.67, and Eff = 7.6%. Compared to the cell using commercial SnO_2:F coated glass, the J_{SC} of the cell with ZnO:B substrate improved by 0.33 mA/cm^2, From the experimental results, ZnO:B film coated glass has an excellent potential for using as a substrate for thin film amorphous silicon solar cells.

Keywords: Zinc Oxide, MOCVD, Thin film amorphous silicon

1. บทนำ

กระจกเคลือบขั้วนำไฟฟ้าโปร่งแสง หรือ Transparent Conductive Oxides (TCO) glass เป็นสิ่งประดิษฐ์ที่สามารถส่งผ่านแสงในช่วง 350-1100 nm ได้ดี และมีค่าสภาพความต้านทานต่ำ จากคุณสมบัติข้างต้นทำให้กระจก TCO ถูกนำไปใช้เป็นฐานรองสำหรับสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางซิลิคอน (thin film silicon solar cells) กระจก TCO สามารถสร้างได้จากสารประกอบหลายชนิด แต่ที่นิยมใช้กันมาก คือ อินเดียมออกไซด์ (In_2O_3), ดีบุกออกไซด์ (SnO_2), ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ซึ่งอยู่ในรูปสารประกอบที่มีการเจือสารเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของสารนั้นๆ โดย อินเดียม ออกไซด์ เจือดีบุก (In_2O_3:Sn) เรียกว่า ITO (Indium Tin Oxide) ดีบุกออกไซด์ เจือฟลูออรีน (SnO_2:F) เรียกว่า FTO และ ซิงค์ ออกไซด์ เจือโบรอน (ZnO:B) สำหรับ ITO มีราคาแพงเหมาะกับงานวิจัยเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพมากกว่าการที่จะนำมาผลิตเป็นเชิงพาณิชย์ ซึ่งจะทำให้ต้นทุนการผลิตสูง ส่วน SnO_2:F นั้นมีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าดีกว่า ZnO:B และปัจจุบันนิยมนำมาใช้ในการในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์เชิงพาณิชย์ แต่การปรับปรุงคุณสมบัติของฟิล์มทำได้ยาก ส่วนการเคลือบฟิล์ม ZnO นั้นทำได้ง่ายและหลายวิธี แต่วิธีที่นิยมใช้ในการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง คือ วิธี Magnetron sputtering และวิธี MOCVD ซึ่งได้ลักษณะของพื้นผิวฟิล์ม ZnO:B ที่ต่างกัน ฟิล์ม ZnO ที่ได้จากวิธี Magnetron sputtering จะมีลักษณะพื้นผิวที่เรียบ ทำให้แสงที่เข้าสู่เซลล์แสงอาทิตย์มีระยะทางที่สั้น ส่วนวิธี MOCVD นั้นพื้นผิวของฟิล์มจะขรุขระทำให้แสงกระเจิงเข้าสู่ชั้นเซลล์ได้มากขึ้น เหมาะสมในการนำไปใช้เป็นชั้นรับแสง (front contact) ของเซลล์แสงอาทิตย์ และการสร้างด้วยวิธีนี้จะไม่ทำให้เกิดการทำลายชั้นต่างๆ ของเซลล์แสงอาทิตย์ เนื่องจากไม่มีปรากฏการณ์ Ion bombardment และ Deposition rate จะสูงกว่าวิธี magnetron sputtering มาก อีกทั้งยังสามารถปรับปรุงพื้นผิวของฟิล์ม (Texture) ให้เหมาะสมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ได้ ในขณะที่วิธีการ magnetron sputtering นั้นทำได้ยาก

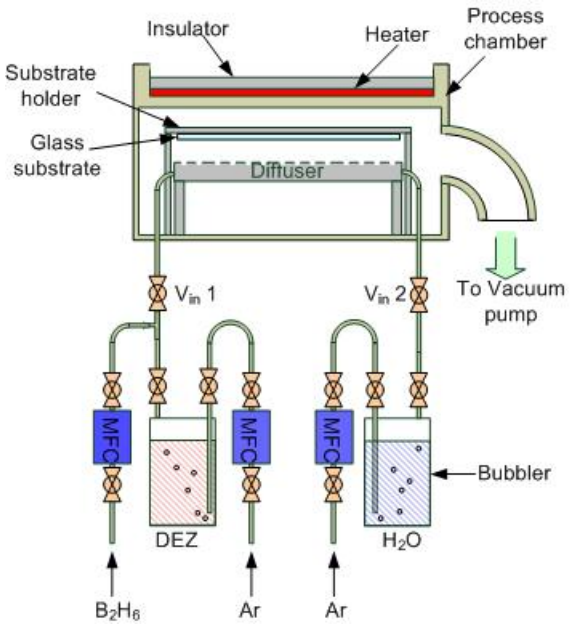
2. การทดลอง

2.1 การเตรียมฟิล์ม ZnO

ฟิล์ม ZnO ถูกสร้างโดยวิธี MOCVD ลงบนกระจกโซดาลาม (Na_L) โดยใช้พลังงานความร้อนกระตุ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี สารตั้งต้นที่ใช้ คือ ไดเอทิลซิงค์ (DEZ) กับ น้ำ (H_2O) โดยมีก๊าซอาร์กอน (Ar) (Purity: 99.999%) เป็นพาหะ และมีก๊าซไดโบเรน (B_2H_6) เป็นสารเจือ ภายใต้สภาวะสุญญากาศ โดยโครงสร้างภายในแชมเบอร์ และระบบการจ่ายก๊าซแบบฟองอากาศ (Bubbler) (แสดงในรูปที่ 1) ปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นในกระบวนการสร้าง ZnO:B โดยวิธี MOCVD **[1]** ดังสมการที่ 1

$$Zn(C_2H_5)_3 + H_2O + B_2H_6 \rightarrow ZnO:B + C_2H_6 + B_2O_3 \quad (1)$$

ในการทดลองนี้จะควบคุมปริมาณของ DEZ และ H_2O ให้คงที่ที่ 50 sccm และ 80 sccm ตามลำดับ อุณหภูมิที่ใช้ในการเคลือบอยู่ที่ 180°C และควบคุมเวลาในการเคลือบฟิล์ม ZnO:B ไว้ที่ 15 นาที ทดลองเปลี่ยนปริมาณ B_2H_6 ที่ 0 sccm, 5 sccm, 10 sccm, 15 sccm และ 20 sccm ตามลำดับ จากนั้นนำฟิล์ม ZnO:B ที่ได้มาวิเคราะห์โครงสร้างผลึก คุณสมบัติทางไฟฟ้า และคุณสมบัติทางแสง



รูปที่ 1 อุปกรณ์ของระบบ MOCVD

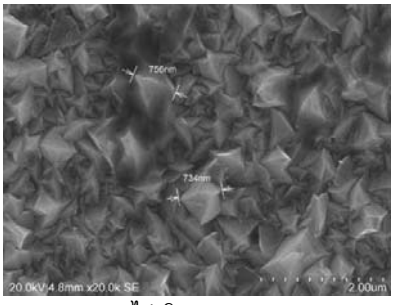
2.2 การสร้างเซลล์แสงอาทิตย์

เซลล์แสงอาทิตย์ถูกสร้างด้วยเทคนิค PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ด้วยเครื่อง multi-chamber เพื่อศึกษาเปรียบเทียบคุณสมบัติระหว่างกระจกฐานรองมาตรฐาน SnO_2:F และ ZnO:B ที่ได้จากการวิจัย โดยเคลือบฟิล์มชั้น p-i-n บนฐานรองทั้งสองพร้อมกัน เพื่อลดความผิดพลาดจากกระบวนการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ โครงสร้างที่ใช้คือ TCO/p/i-a-Si:H/n/ZnO/Ag เซลล์แสงอาทิตย์มีพื้นที่ประมาณ 0.75 cm^2 เปรียบเทียบคุณสมบัติของเซลล์แสงอาทิตย์จากกราฟ I-V ด้วยเครื่องจำลองแสงอาทิตย์ (Super Solar Simulator) ภายใต้เงื่อนไขมาตรฐาน 1000 W/cm^2, 25°C, AM 1.5

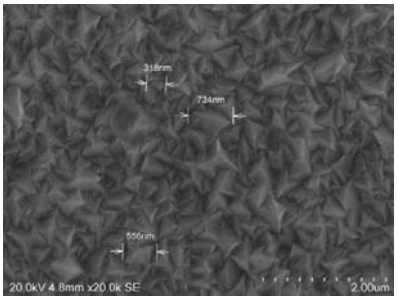
3. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 คุณสมบัติทางโครงสร้างจุลภาค

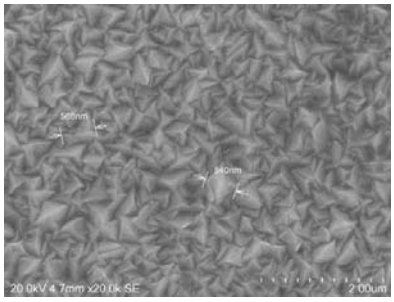
จากภาพถ่ายพื้นที่ผิวโดยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 20K การเกิดฟิล์ม ZnO:B มีลักษณะการเปลี่ยนแปลงตามปริมาณการเติมสารเจือ เมื่อไม่มีสารเจือ B_2H_6 ผลึกจะมีเกรนขนาดใหญ่ประมาณ 750 nm และเกรนขนาดเล็กแทรกอยู่ระหว่างเกรนขนาดใหญ่ เรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ (รูปที่ 2 ก) ที่สารเจือ 5 sccm เกรนของผลึกมีขนาดเล็กลงอยู่ที่ประมาณ 300-700 nm และเริ่มมีขนาดเกรนใกล้เคียงกัน (รูปที่ 2 ข) เมื่อเติมสารปริมาณสารเจือ 10 sccm การเกิดผลึกจะมีลักษณะที่มีรูปร่างชัดเจน ขนาดเกรนประมาณ 550 nm ซึ่งมีขนาดที่ใกล้เคียงกันมากขึ้น การเรียงตัวกันเป็นระเบียบ มีลักษณะเป็นรูปทรงพีระมิด (รูปที่ 2 ค) เมื่อเพิ่มสารเจือเป็น 15 sccm ได้ผลใกล้เคียงกับการเติมสารเจือ 10 sccm แต่ผลึกจะมีรูปทรงพีระมิดที่มียอดแหลมขึ้น เกรนมีขนาดประมาณ 300 nm (รูปที่ 2 ง) และเมื่อเติมก๊าซ B_2H_6 20 sccm ผลึกจะมีรูปทรงเล็กเรียว คล้ายเมล็ดข้าว (รูปที่ 2 จ) พิจารณาระนาบของผลึกด้วยเครื่อง XRD ฟิล์ม ZnO:B จะแสดงระนาบ (100) ที่ชัดเจน และระนาบ (101) เล็กน้อย เมื่อมีการเติมสารเจือ B_2H_6 เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 15 sccm ความเข้มของสเปคตรัม ที่ระนาบ (100) จะลดลง และกลับเพิ่มขึ้นเมื่อเติมสารเจือ B_2H_6 ปริมาณ 20 sccm (รูปที่ 2 ฉ)



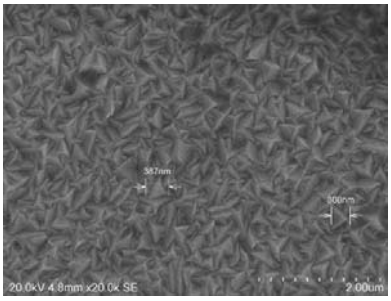
(ก) ไม่เติมB_2H_6



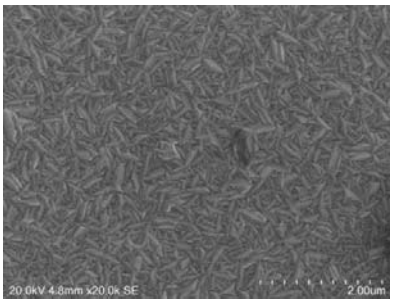
(ข) B_2H_6 = 5 sccm.



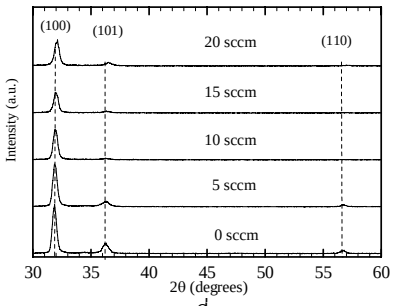
(ค) B_2H_6 = 10 sccm.



(ง) B_2H_6 = 15 sccm



(จ) B_2H_6 = 20 sccm

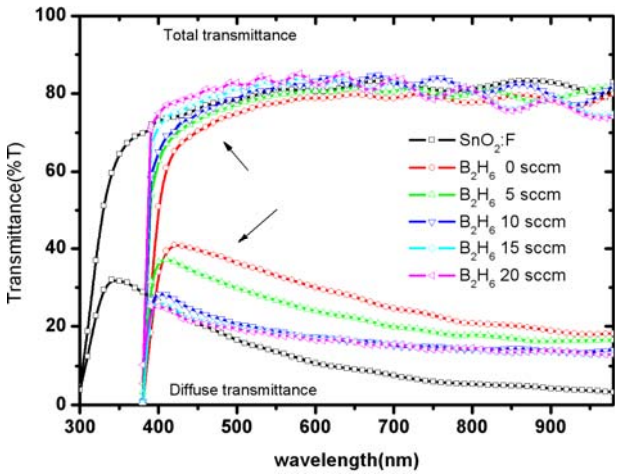


(ฉ) XRD ที่ 0-20 sccm

รูปที่ 2 (ก-จ) ภาพถ่าย SEM จากผลของการเติมสารเจือ B_2H_6 (ฉ) XRD ของฟิล์ม ZnO:B ที่ปริมาณ B_2H_6 0-20 sccm

3.2 คุณสมบัติทางแสง

ผลการวัดคุณสมบัติทางแสงในรูปที่ 3 ที่ความยาวคลื่น 550 nm เมื่อไม่มีการเติม B_2H_6 ค่า total transmittance ต่ำสุดเท่ากับ 77.5% และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเติม B_2H_6 เพิ่มขึ้น โดยที่ปริมาณ 20 sccm มีค่า total transmittance สูงสุดเท่ากับ 82.4 % สำหรับการวัดค่า diffuse transmittance พบว่าเมื่อไม่มีการเติม B_2H_6 มีค่าสูงสุดเท่ากับ 33.0% เมื่อมีการเติม B_2H_6 ที่ปริมาณเพิ่มขึ้น มีผลให้ค่า diffuse transmittance ของฟิล์ม มีแนวโน้มลดลง และฟิล์ม ZnO:B ที่ปริมาณ 20 sccm มีค่า diffuse transmittance ของฟิล์มที่ต่ำสุดเท่ากับ 17.7 %



รูปที่ 3 การส่งผ่านแสงของฟิล์ม ZnO:B ที่ความยาวคลื่น 380-980 nm

การวัดการกระเจิงของแสง จะพิจาณาจากค่าเปอร์เซนต์ความขุ่นมัว (%Haze) ซึ่งเป็นสัดส่วนของ diffuse transmittance และ ค่า total transmittance **[2]** ดังสมการ

$$\%Haze = \frac{TD}{TT} \times 100\% \qquad (2)$$

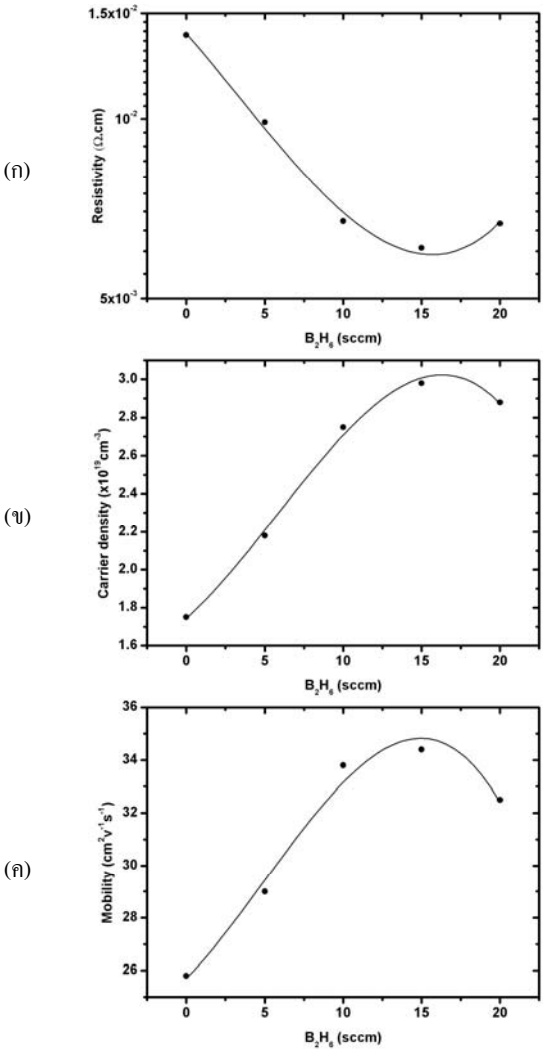
สำหรับกระจก TCO ที่ใช้กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิคอนจะพิจารณาการกระเจิงของแสงที่ความยาวคลื่น 550 nm ที่ B_2H_6 เท่ากับ 0 ค่า Haze ของฟิล์มมีค่าสูงสุดเท่ากับ 26.3% เมื่อเติมสารเจือ B_2H_6 เพิ่มขึ้น ค่า Haze ของฟิล์ม มีแนวโน้มลดลง และที่ปริมาณ 20 sccm มีค่า Haze ของฟิล์มที่ต่ำสุดเท่ากับ 5.0% ผลการวัดคุณสมบัติทางแสงแสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ผลการวัดค่า Total and Diffuse transmittanceและHaze

B_2H_6 (sccm)	TT(%)	TD(%)	Haze(%)
0	77.5	33.0	26.3
5	79.6	26.7	17.1
10	81.8	18.8	6.6
15	82.0	18.1	5.7
20	82.4	17.7	5.0
SnO_2:F	80.3	13.6	5.6

3.3 คุณสมบัติทางไฟฟ้า

คุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม ZnO:B จากผลของสารเจือ B_2H_6 โบรอนเป็นสารเจือชนิด n-type ซึ่งเข้าไปแทนที่อะตอมของ Zn หรือเข้าไปแทรกระหว่างอะตอม ZnO:B ทำให้อิเลกตรอนอิสระเพิ่มขึ้น เมื่อไม่เติม B_2H_6 สภาพความต้านทานไฟฟ้ามีค่า $1.4x10^{-2}$ Ω cm เมื่อเพิ่มปริมาณ B_2H_6 สภาพความต้านทานไฟฟ้าจะลดลง ต่ำสุดมีค่า $6.1x10^{-3}$ Ω cm ที่ 15 sccm เมื่อเพิ่ม B_2H_6 เป็น 20 sccm ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มเป็น $6.7x10^{-3}$ Ω cm

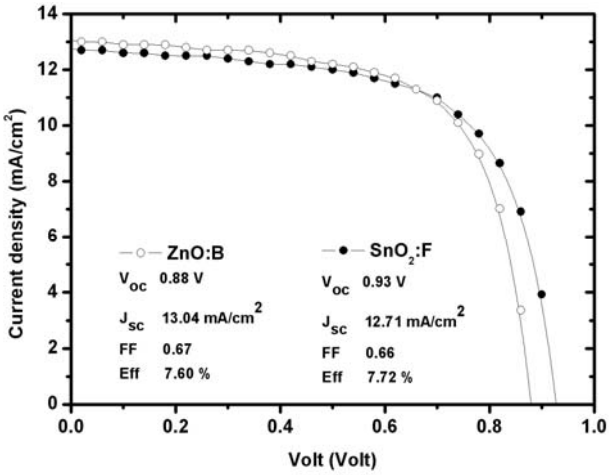


รูปที่ 4 คุณสมบัติทางไฟฟ้าของ ZnO:B
(ก) Resistivity (ข) Carrier density และ (ค) Mobility

สำหรับค่า mobility เพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติม B_2H_6 ที่เพิ่มขึ้น ค่า mobility สูงสุดเท่ากับ 34.4 $cm^2v^{-1}s^{-1}$ ที่ 15 sccm และ ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือเป็น 20 sccm ส่วนความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจากค่า carrier density เพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติม B_2H_6 จาก 0 ถึง 15 sccm มีค่าสูงสุดเท่ากับ $3.0x10^{-19}cm^{-3}$ เมื่อเพิ่มปริมาณ B_2H_6 ให้สูงขึ้นค่า carrier density จะลดลง จากผลของความบกพร่องของผลึกอะตอมโบรอนที่เข้าไปแทนที่ อะตอมของ Zn และเข้าไปแทรกระหว่างอะตอมของ ZnO เป็นการเพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระในการนำไฟฟ้า**[3]** จากภาพถ่าย SEM จะเห็นได้ว่าปริมาณ B_2H_6 จาก 0 ถึง 15 sccm ผลึกจัดเรียงตัวกันเป็นระเบียบขนาดเกรนเล็กลง หลังจากนั้นที่ 20 sccm ผลึกจะเริ่มมีการกระจายตัวของขอบเขตเกรนมากขึ้น

3.4. ผลของเซลล์แสงอาทิตย์บนกระจกเคลือบ ZnO:B

เมื่อพิจารณาผลการวัดคุณสมบัติของฟิล์ม ZnO:B จากโครงสร้างผลึก ความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำ และการส่งผ่านแสงที่ดี ทำให้เลือกฟิล์ม ZnO:B ที่เติม B_2H_6 ปริมาณ 15 sccm มาใช้สร้างเซลล์แสงอาทิตย์ เพื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติของเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างบนกระจก ZnO:B กับกระจก SnO_2:F ผลที่ได้แสดงเป็นกราฟ J-V ดังรูปที่ 5 พบว่าค่า J_{SC} ของเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างบนกระจก ZnO:B มีค่า 13.04 mA/cm^2 ซึ่งมากกว่าบนกระจก SnO_2:F ที่วัดค่าได้ 12.71 mA/cm^2 จากกราฟค่าการส่งผ่านแสงรูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่าค่าการส่งผ่านแสงของกระจก ZnO:B สูงกว่ากระจก SnO_2:F ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 380 - 650 nm. เป็นผลจากคุณสมบัติของและรูปร่างผลึกของฟิล์ม ZnO:B ที่มีรูปทรงพิระมิด และลักษณะพื้นผิวที่ขรุขระทำให้แสงกระเจิง และผ่านเข้าสู่ชั้น i-a-Si:H ซึ่งเป็นชั้นที่ผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ได้มากขึ้น



รูปที่ 5 กราฟ J-V แสดงคุณลักษณะของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ AM 1.5 บนกระจก ZnO:B กับ SnO_2:F

4. สรุป

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์ม ZnO:B บนกระจกด้วยวิธี MOCVD โดยผลการเติมสารเจือ B_2H_6 ทำให้รูปร่างของผลึกเปลี่ยนไปที่สารเจือ B_2H_6 ปริมาณ 15 sccm ให้คุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี คือ resistivity ต่ำสุดเท่ากับ $6.1x10^{-3}$ Ωcm และการส่งผ่านแสงที่ 82% เมื่อนำไปสร้างเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ จะให้ J_{sc} ที่เพิ่มขึ้น 0.33 mA/cm^2 จากการทดลองนี้เราสามารถสร้างฟิล์ม ZnO:B บนกระจกด้วยวิธี MOCVD ที่คุณสมบัติโดยรวมใกล้เคียงกับกระจก SnO_2:F

เอกสารอ้างอิง

1. ทวีศักดิ์ มัฏฐาพันธ์, พอพนธ์ สิชฌนุกฤษฎ์ "การสังเคราะห์ขั้วโลหะโปร่งแสงนำไฟฟ้า Zinc Oxide ด้วยวิธี MOCVD" การประชุมเชิงวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 4, โรงแรมโรสการ์เด้น ริเวอร์ไซด์ สวนสามพราน นครปฐม, 2551
2. J.A. Anna Selvan "ZnO for Thin Film Solar Cells", Thesis, 1998. PP 141-143
3. X.L.Chen, et al., "Boron-doped zinc oxide thin films for large-are solar cells grown by MOCVD", Thin Solid Films, pp.3753-3759 (2007)