ภาณุวัฒน์ ครองอารมณ์ : การพัฒนาฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมบิสมัท โดยวิธีเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ (DEVELOPMENT OF Bi-DOPED ZnO THIN FILM BY SPIN COATING FOR SOLAR CELL APPLICATIONS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์

ฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางในเพื่อประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์ที่เรียกว่า โฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric) โดยซิงค์ออกไซด์เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีพลังงานแถบช่องว่างแบบตรง (Direct band gap) นอกจากนี้ยังมีแถบพลังงานช่องว่างที่กว้าง (Wide band gap) จึงมีสมบัติเหมาะสำหรับสิ่งประดิษฐ์ทางแสง เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ งานวิจัยนี้ได้ศึกษาฟิล์มนาโนบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมบิสมัทในช่วงความเข้มข้น 0.0 ถึง 6.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ (เขียนแทนด้วย ZnO:xBi, x = 0.0 ถึง 6.0) เพื่อเตรียมฟิล์มบางชั้นเอ็น (n-type) ที่เหมาะสมในการประยุกต์ใช้สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ โดยใช้วิธีการสังเคราะห์สารแบบโซล-เจล และเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยง (spin coating) ลงบนแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์และแผ่นฐานซิลิกอน จากนั้นนำฟิล์มบางที่ได้ไปผ่านการแอนนิลในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 700 องศาเซลเซียส โดยศึกษาผลของความเข้มข้นของสารเจือบิสมัท อุณหภูมิการแอนนิล และจำนวนชั้นที่เคลือบ ต่อสมบัติโครงสร้างทางเคมี จุลโครงสร้างพื้นผิว สมบัติทางแสง และวัดสมบัติทางไฟฟ้าเพื่อหาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้สำหรับเซลล์อาทิตย์ จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีพบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในช่วง 0.0 ถึง 1.0อะตอม เปอร์เซ็นต์ มีโครงสร้างแบบ Hexagonal wurtzite ที่มีการจัดเรียงตัวตามแนวแกนซี (c-axis) ตามระนาบ (002) อย่างชัดเจน และแสดงความเครียดตามแนวแกนซีเป็นแรงดึง และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของบิสมัทมากกว่า 1.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จะมีการจัดเรียงโครงสร้างแบบผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่ปราศจากสารเจือ จากผลวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่ามีเฟสของ $Bi_2O_3$ ปรากฏขึ้นเมื่อฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัทมากกว่า 2.0 อะตอม เปอร์เซ็นต์ โดยขนาดของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย จากผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและสเปกตรัมของสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง ZnO:xBi พบว่าแสงสามารถส่องผ่านฟิล์มได้ดีมากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงแสงที่ตามนุษย์มองเห็นและมีการตอบสนองต่อแสงสีน้ำเงิน สารเจือบิสมัทที่เจือในซิงค์ออกไซด์ในระดับความเข้มข้นต่าง ๆ และผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีผลต่อค่าพลังงานแถบช่องว่างน้อยมาก จากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD บ่งบอกได้ว่าความเข้มข้นของบิสมัทที่เจือในฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์มากกว่า 1.0 อะตอมเปอร์เซ็นต์ จะทำให้อะตอมของบิสมัทแพร่ออกจากซิงค์ออกไซด์ โดยความเข้มข้นของบิสมัทที่เลือกในการศึกษาผลของอุณหภูมิการแอนนิล คือ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ จากผลของอุณหภูมิการแอนนิลของฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi ในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 700 องศาเซลเซียส พบว่าฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์จำนวนหนึ่งชั้นผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 200 ถึง 500 องศาเซลเซียส มีรอยแตกร้าวเป็นจำนวนมาก ส่วนฟิล์มบางนาโน

ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 อะตอม เปอร์เซ็นต์ ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีพื้นผิวที่ดีที่สุด และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแอนนิลเป็น 700 องศาเซลเซียส พบว่าฟิล์มบางมีรอยแตกร้าวเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังมีค่าการส่องผ่านของแสงในช่วงที่ตามนุษย์มองเห็นมากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ สำหรับฟิล์มบางที่ผ่านการแอนนิลที่ 200 ถึง 600 องศาเซลเซียส แต่เมื่อฟิล์มบางผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 700องศาเซลเซียส พบว่าแสงสามารถส่องผ่านได้มากในช่วงแสงสีน้ำเงินถึงแสงใต้แดง ซึ่งเป็นผลจากรอยแตกขนาดใหญ่บนผิวฟิล์มบาง เมื่อผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิสูงขึ้น อย่างไรก็ตามพลังงานแถบช่องว่างของฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแอนนิล จากการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi ที่ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จำนวน 1 และ 5 ชั้น โดยวิเคราะห์กระแส-แรงดันไฟฟ้าในสภาวะมืดและสภาวะที่มีแสง พบว่าในสภาวะมืดฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ แต่ในสภาวะที่มีแสงสว่างฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น โดยค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีค่า 0.938 และ 1.153 $(ohm\text{-}cm)^{-1}$ สำหรับฟิล์มบางจำนวน 1 และ 5 ชั้นตามลำดับ ดังนั้นจึงเลือกฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi ที่ผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จำนวน 5ชั้น เพื่อประยุกต์ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ โดยสร้างเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบรอยต่อเฮทเทโรในโครงสร้าง Ag-Al grid/ ZnO:Bi/n-type Si:p-type mono-Si/Al จากความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของกระแสและแรงดันไฟฟ้าพบว่าให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูงถึง 2.51 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ที่ไม่มีฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน 1.43 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของฟิล์มบางนี้ยังมีค่าต่ำอยู่มากเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ในอุตสาหกรรมเนื่องจากมีเซลล์มีความต้านทานอนุกรมที่สูงเกินไป อย่างไรก็ตามเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบของฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi ผ่านการแอนนิลที่ 600 องศาเซลเซียส ให้ผลการวัดค่าประสิทธิภาพควอนตัมได้สูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบางเงื่อนไขอื่น ๆดังนั้นฟิล์มบาง ZnO:0.2Bi ผ่านการแอนนิลที่ 600 องศาเซลเซียส จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ได้

สาขาวิชา วิศวกรรมเซรามิก ลายมือชื่อนักศึกษา_____

ปีการศึกษา 2556 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม_____

PHANUWAT KRONG-ARROM : DEVELOPMENT OF Bi-DOPED ZnO THIN FILM BY SPIN COATING FOR SOLAR CELL APPLICATIONS. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. SIRIRAT T. RATTANACHAN, Ph.D., 172 PP.

ZnO THIN FILM/ BISMUTH DOPED ZINC OXIDE THIN FILM/SOLAR CELL

Nanocrystalline Zinc oxide (ZnO) thin films has widely studied for photoelectric devices because ZnO is a semiconductor with a wide direct band gap and a large exciton binding energy for their potential applications of solar cells. In this study, ZnO thin films doped with bismuth (Bi) in concentration of 0.0-6.0 at.% (denoted as ZnO:xBi, x= 0.0-6.0) were prepared by sol-gel and spin coating techniques on fused quartz and silicon substrates and then annealed at 200-700°C in an electrical furnace. Effect of Bi concentrations, annealing temperature and number of layer coating on the chemical structure, the optical and electrical properties of ZnO:xBi films were investigated for potential in solar cell application. From XRD pattern, ZnO:xBi (0.0-1.0) thin films showed the hexagonal wurzite structure with c-axis preferred orientation in (002) plane and the tensile stress on the c-axis. With increasing the Bi concentrations more than 1.0 at.%, XRD pattern indicated the polycrystalline ZnO as similar with ZnO without Bi doping and $Bi_2O_3$ phase was found for the ZnO films doped with Bi concentration more than 2.0 at.%. The average grain size of Bi-doped ZnO films was slightly changed with increasing the Bi concentration. For the optical properties and absorption coefficient spectra, all films showed the good optical transmission more than 80% in visible region and good respond in the blue wavelength. The energy band gap of Bi-doped ZnO films annealed at 600°C was slightly changed with

different Bi concentrations. From XRD result, it indicated that Bi concentration more than 1.0 at.% doping in ZnO films resulted the Bi out-of phase ZnO phase. Thus, 0.2 at.% Bi doped ZnO thin film was chose for studying the effect of annealing temperature. The surface morphology of the ZnO:0.2Bi annealed between 200-500°C showed high amount of the large cracks while that of annealed at 600°C showed better surface with a less surface cracks. However, with annealing temperature at 700°C, the amount of cracks in the sample was higher. Addition, the optical transmission of films annealed at 200-600°C had more than 80% in the visible wavelength range while that of film annealed at 700°C had higher in the range of wider wavelength due to the large cracks on the film surface after annealing at higher temperature. However, the energy band gap of films decreased with increasing the annealing temperature. For the I-V characteristics under dark and illuminated conditions of ZnO:0.2Bi annealed at 600°C, it found that the electrical conductivity of films were 0.938 and 1.153 $(ohm\text{-}cm)^{-1}$ for 1 and 5 layers of coating, respectively. Thus, the ZnO:0.2Bi film with 5 coating layers was applied for prototype of solar cell in Ag-Al grid/ZnO:Bi/n-type Si: p-type mono-Si/Al. From the relationship of voltage and the current density of solar cell, the energy efficiency of solar cell with ZnO:0.2Bi film showed higher (2.51%) than that without ZnO:0.2Bi film (1.43%). The energy efficiency of prototype solar cell with ZnO:0.2Bi film was low as compared to the commercial solar cells due to the high series resistance of cell. However, the prototype solar cell with ZnO:0.2Bi film annealed at 600°C provided the highest Quantum efficiency as compared to that with the other films. Therefore, ZnO:0.2Bi film annealed at 600°C can be used for the potential of solar cell application.

School of Ceramic Engineering

Academic Year 2013

Student's Signature_____

Advisor's Signature_____

Co-Advisor's Signature_____