การเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไดซีลีไนด์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูง

นายชาญวิทย์ จิตยุทธการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6039-6

FABRICATION OF $Cu(In,Ga)Se_2$ THIN FILMS FOR HIGH EFFICIENCY SOLAR CELLS

Mr. Chanwit Chityuttakan

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy in Physics
Department of Physics
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic year 2004

ISBN 974-17-6039-6

Thesis Title	Fabrication of $Cu(In,Ga)Se_2$ Thin Films for High Efficiency Solar Cells
By	Mr. Chanwit Chityuttakan
Field of Study	Physics
Thesis Advisor	Assistant Professor Kajornyod Yoodee, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Assistant Professor Somphong Chatraphorn

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements of Degree of Doctor of Philosophy

..... Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

Thesis Committee

..... Chairman
(Associate Professor Prapaipan Chantikul, Ph.D.)

.....Kajornyod Yoodee..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Kajornyod Yoodee, Ph.D.)

.....Somphong Chatraphorn.....Thesis Co-advisor
(Assistant Professor Somphong Chatraphorn)

.....Member
(Associate Professor Anantasin Techagumpuch, Ph.D.)

.....Wichit Sritrakool.....Member
(Associate Professor Wichit Sritrakool, Ph.D.)

.....Vittaya Amornkitbamrung.....Member
(Assistant Professor Vittaya Amornkitbamrung, Ph.D.)

ชาญวิทย์ จิตยุทธการ : การเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไดซีลีไนด์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูง. (FABRICATION OF $Cu(In,Ga)Se_2$ THIN FILMS FOR HIGH EFFICIENCY SOLAR CELLS) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ขจรยศ อยู่ดี, ผศ. สมพงศ์ ฉัตราภรณ์, 146 หน้า. ISBN 974-17-6039-6.

ได้ออกแบบและสร้างระบบเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไดซีลีไนด์ $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) สำหรับประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูงตามโครงสร้าง (Ni)Al/ZnO(Al)/CdS/CIGS/Mo/SLG ซึ่งฟิล์มบาง CIGS มีความหนาประมาณ 2 ไมครอนถูกเตรียมบนแผ่นรองรับที่อุณหภูมิคงที่ รวมถึงการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิบนแผ่นรองรับที่ใช้ต่างกันคือ 475, 500, 525 และ 550°C ต่อฟิล์ม CIGS สำหรับวิธีการเตรียมฟิล์ม CIGS จะใช้วิธีการระเหยร่วมกันจากแหล่งระเหยธาตุทั้งสี่แหล่งร่วมกับเทคนิคการตรวจวัดสัญญาณ ณ เวลาจริง เพื่อใช้ควบคุมกระบวนการและชี้จุดสิ้นสุด (EPD) ในการทดลองเตรียมฟิล์มบาง CIGS ได้ใช้โปรไฟล์อุณหภูมิ 2 แบบโดย แบบแรก Cu-Rich-Off (CURO) process เริ่มต้นปลูกด้วย Cu-rich stage ให้ฟิล์มที่มีสัดส่วนอะตอมของ [Cu]/([In]+[Ga]) มากกว่าหนึ่ง ($y > 1$) แล้วต่อด้วย Cu-poor stage จนกระทั่งได้เนื้อฟิล์มทั้งหมดที่มีค่า $y <1$ และหยุดปลูกที่ค่า $y \approx 0.9$ จากผลการวิเคราะห์ฟิล์มด้วยวิธี XRD และ SEM แสดงว่าการปลูกแบบนี้ให้ฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ โครงผลึกส่วนมากหันระนาบ (112) ขนานกับระนาบของแผ่นรองรับ มีเกรนเป็นแท่งใหญ่ และผิวขรุขระมีรอยแตกแยกลึก เมื่อประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์แล้ววัดลักษณะส่อของกระแสและความต่างศักย์ไฟฟ้า (I-V) และประสิทธิภาพเชิงควอนตัม (QE) พบว่ามีประสิทธิภาพสูงถึง 14% ส่วนแบบที่สอง Cu-Poor-Rich-Off (CUPRO) process เริ่มต้นปลูกด้วย Cu-poor stage ด้วยค่า $y < 1$ แล้วต่อด้วย Cu-rich stage จนกระทั่งได้เนื้อฟิล์มทั้งหมดที่มีค่า $y > 1$ แล้วต่อด้วย Cu-poor stage จนกระทั่งได้เนื้อฟิล์มทั้งหมดที่มีค่า $y < 1$ โดยหยุดปลูกที่ค่าเดียวกัน ($y \approx 0.9$) จากผลการวิเคราะห์พบว่า ฟิล์มมีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ โครงผลึกหันระนาบ (220)(204) ขนานกับระนาบของแผ่นรองรับมากขึ้น มีเกรนเป็นแท่ง และมีรอยแตกแยกไม่ลึกจากขอบบนของเกรน เมื่อประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์แล้วได้ประสิทธิภาพสูงในระดับ 15% ในงานวิจัยได้เสนอแบบจำลองการเกิดของฟิล์มที่เตรียมจากทั้งสองวิธีซึ่งสอดคล้องกันคือ การมี Cu_xSe ส่วนเกินแยกตัวอยู่ที่ผิวฟิล์มและระหว่างขอบเกรนของฟิล์ม Cu-rich ซึ่งเป็นที่มาของรอยแตกแยกจากการเปลี่ยนของ Cu_xSe ไปเป็น CIGS อีกทั้งมี recrystallization เกิดขึ้นในการเตรียมฟิล์มแบบ CUPRO process

ภาควิชา ฟิสิกส์	ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา ฟิสิกส์	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา 2547	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4273843023 : MAJOR PHYSICS
KEY WORD: SOLAR CELL / FABRICATION / IN SITU MONITORING / HIGH EFFICIENCY/ CIGS

CHANWIT CHITYUTTAKAN: FABRICATION OF $Cu(In,Ga)Se_2$ THIN FILMS FOR HIGH EFFICIENCY SOLAR CELLS. DISSERTATION ADVISOR: ASST. PROF. KAJORNYOD YOODEE, PH.D. DISSERTATION COADVISOR: ASST. PROF. SOMPHONG CHATRAPHORN. 146 pp. ISBN 974-17-6039-6.

A deposition system for fabrication of high efficiency $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) thin films 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 temperatures. The temperature effect on CIGS films was also studied using different substrate temperatures of 475, 500, 525 and 550°C. The *in situ* monitoring technique was employed for process control and end point detection (EPD). Two temperature profiles were performed in the CIGS deposition process. First, Cu-Rich-Off (CURO) process was started with the Cu-rich stage such that the atomic ratio [Cu]/([In]+[Ga]) was greater than 1 (y>1), then followed by the Cu-poor stage until y<1was reached, and the process was finished at $y \approx 0.9$. Film analysis results using XRD and SEM showed that these films were typically (112) oriented chalcopyrite with large columnar grains and rough surfaces with deep crevices. From the current-voltage (I-V) and the quantum efficiency (QE) measurements, the CIGS thin film solar cells fabricated with this process yielded efficiencies up to 14%. In the second profile, Cu-Poor-Rich-Off (CUPRO) process started with the Cu-poor stage, y<1, followed by the Cu-rich stage until y>1, then finished with the Cu-poor stage at the same value ($y \approx 0.9$). The results showed that these films were weakly (220)(204) oriented chalcopyrite with columnar grains and smooth surfaces with shallow crevices. These CIGS thin films solar cells showed their efficiencies at the level of 15%. The proposed growth models for these two processes implicated that the excess Cu_xSe in the Cu-rich films segregated and presented at the surfaces of the films and between the grain boundaries. The crevices resulted from the conversion of the Cu_xSe to CIGS. Furthermore, recrystallization was found to occur in the CUPRO growth process.

Department	Physics	Student's signature Chanwit Chityuttakan
Field of study	Physics	Advisor's signature Kajornyod Yoodee
Academic year	2004	Co-advisor's signature Somphong Chatraphorn

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to the following persons:

-My supervisors, Assist. Prof. Dr. Kajornyod Yoodee and Assist. Prof. Somphong Chatraporn for invaluable discussions, scientific skill, guidance and encouragement throughout the work on this thesis.

-Dr. John Kessler for many helpful discussions, new and interesting ideas, scientific knowledge, technical supports, encouragement and friendship.

-Assoc. Prof. Dr. Prapaipan Chantikul, Assoc. Prof. Dr. Wichit Sritrakool, Assoc. Prof. Dr. Anantasin Techagumpuch, Assist. Prof. Dr. Vittaya Amornkitbumrung for their reading and criticizing the manuscript.

-Prof. Lars Stolt, for research collaboration, and I would also like to thank other colleagues and students at the Ångstrom Solar Center (ÅSC), Uppsala University, Sweden for many discussions and friendly during the whole period of working at ÅSC.

-I would like to thanks Dr. Sojiphong Chatraphorn and Dr. Chatchai Srinitiworrawong for their helps.

-I acknowledge the financial support from Chulalongkorn University, Thailand, for the scholarship for my doctoral study, MTEC for the equipments and financial support. I also acknowledge the ISP; Dr. Lennart Hasselgren for the financial support and giving me the opportunity to work at ÅSC.

-Finally, I would like to thank Miss Panita Chinvetkitvanich for her help and encouragement during the period of my doctoral studies. I would also like to express my gratitude to my parents and my brothers for their encouragement and everything they have done for me.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES