

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ใช้เป็นชั้นขนส่งโฮลสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์  
เพอร์รอฟสไกต์ที่มีเสถียรภาพสูง



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2562  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

Synthesis of  $\text{Cu}_4\text{ZnSnS}_4$  Nanoparticles as a Hole Transport Layer For High Stability  
Perovskite Solar Cells



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering  
Department of Chemical Engineering  
Faculty of Engineering  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2019  
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ใช้เป็นชั้นขนส่งโพลีเมอร์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ที่มีเสถียรภาพสูง
โดย	น.ส.อุรัสยา ศิลป์เจริญ
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปารวี วาศน์อำนวย
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	อาจารย์ ดร.อนิวรรณ ตันเดชานุรัตน์

---

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร.จุงใจ ปั้นประณต)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปารวี วาศน์อำนวย)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(อาจารย์ ดร.อนิวรรณ ตันเดชานุรัตน์)

..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.วรงค์ ปวรอาจารย์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร.พิศิษฐ์ คำหน่อแก้ว)

อรรษยา ศิลป์เจริญ : การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ใช้เป็นชั้น  
ขนส่งโฮลสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ที่มีเสถียรภาพสูง. ( Synthesis of  
 $\text{Cu}_4\text{ZnSnS}_4$  Nanoparticles as a Hole Transport Layer For High Stability  
Perovskite Solar Cells) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ผศ. ดร.ปารวี วาศน์อำนวย, อ.ที่ปรึกษา  
ร่วม : อ. ดร.อนิวรรณ ตันเดชานุรัตน์

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ เพื่อนำมาใช้เป็นชั้น  
ขนส่งโฮลในเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ สมบัติของชั้นขนส่งโฮลจำเป็นต้องอยู่ในรูปของฟิล์ม  
บางคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ประกอบไปด้วยอนุภาคที่มีขนาดใกล้เคียงกัน มีความบริสุทธิ์สูงและ  
อยู่ในเฟสเคสเตอร์ไรท์ (kesterite phase) เนื่องจากคุณลักษณะเหล่านี้ส่งผลต่อสมบัติทางแสงและ  
ไฟฟ้า และประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า โดยงานวิจัยนี้ศึกษาการ  
สังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 170 และ  
120 องศาเซลเซียส และวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 300 250 และ 200 องศาเซลเซียส ซึ่งการ  
สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันนั้นส่งผลต่อขนาด ความเป็นผลึกและความบริสุทธิ์ของผลึก  
การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ผลึกของคอปเปอร์ซิงค์ทิน  
ซัลไฟด์ที่ได้มีขนาดใกล้เคียงกันโดยมีค่าเฉลี่ยประมาณ 23 นาโนเมตรจากการคำนวณด้วยสมการ  
เชอร์เรอร์ นอกจากนี้ยังมีคุณภาพในด้านความเป็นผลึกและความบริสุทธิ์ของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทิน  
ซัลไฟด์ที่สูงที่สุด และสูงกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ในขณะที่อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทิน  
ซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิต่างๆไม่ส่งผลต่อขนาดและความบริสุทธิ์ของผลึก  
อย่างเด่นชัด อีกทั้งพบว่ามีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานประมาณ 1.48 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่ง  
เหมาะสมในการนำมาใช้เป็นชั้นขนส่งโฮล เมื่อนำอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มาเคลือบเป็น  
ฟิล์มบางด้วยวิธีหมุนเหวี่ยง (spin coating) ด้วยอัตราหมุน 4,000 รอบต่อนาที เพื่อใช้เป็นชั้น  
ขนส่งโฮลด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสมต่อการกระจายตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์คือโอ  
โซโทพรพิลซัลไฟด์ เมื่อประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ที่สมบูรณ์พบว่าสามารถคงไว้ซึ่ง  
ความเสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ได้เป็นระยะเวลาประมาณ 1,344 ชั่วโมง

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต .....

ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....

# # 6070383521 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: Copper Zinc Tin Sulfide, Perovskite Solar Cells, Hole-transport layer,  
Nanocrystal

Aurussaya Silpcharoen : Synthesis of  $\text{Cu}_4\text{ZnSnS}_4$  Nanoparticles as a Hole Transport Layer For High Stability Perovskite Solar Cells. Advisor: Asst. Prof. Paravee Vas-Umnuay, Ph.D. Co-advisor: Aniwat Tандаecharurat, Ph.D.

This research is to synthesize nanoparticles of copper zinc tin sulfide ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ : CZTS) as a hole transport layer (HTL) in perovskite solar cells (PSCs). The properties of HTL requires a thin layer which is composed of uniform particle size, well-crystalline and high purity in kesterite phase, because of all these attributes influence on the optical and electrical properties, as well as power conversion efficiency of solar cells. The study of this research investigated the synthesis of CZTS nanoparticles by a hydrothermal process at 220, 170 and 120°C, and a sol-gel process at 300, 250 and 200°C. We found that CZTS nanoparticles obtained from hydrothermal synthesis at 220°C resulted in a polydisperse particle size of about 23 nm, derived by the Scherrer equation. Moreover, the particles were well-crystalline and pure in kesterite phase, which were also higher than the sol-gel synthesis while the CZTS nanoparticles derived from sol-gel method appeared no significant difference in size and phase purity at varied temperatures. The band gap energy was found to be 1.48 eV, which was suitable as the HTL. Subsequently, CZTS nanoparticles were dispersed in a proper isopropyl sulfide solvent and deposited as a thin film on top of the perovskite layer using spin coating technique at 4,000 rpms. The results showed that the stability of PSCs was achieved about 1,344 hours using this inorganic material of CZTS as HTL.

Field of Study: Chemical Engineering

Student's Signature .....

Academic Year: 2019

Advisor's Signature .....

Co-advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างเสร็จสมบูรณ์ด้วยความกรุณาอย่างยิ่งจากอาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปารวี วาศน์อำนวย และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อาจารย์ ดร.อนิวรรณ ตันเดชานุรัตน์ ที่ได้สละเวลาอันมีค่าแก่ข้าพเจ้า ในการชี้แนะแนวคิด ให้คำแนะนำและตรวจแก้ไขข้อผิดพลาดด้วยความเอาใจใส่เป็นอย่างยิ่ง ตลอดจนการให้คำปรึกษาและเป็นแรงผลักดันให้ข้าพเจ้าดำเนินการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนสำเร็จลุล่วงได้โดยสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.จุงใจ ปั้นประณต รองศาสตราจารย์ ดร.วรงค์ ปวรอาจารย์ และดร.พิศิษฐ์ คำหน่อแก้ว ที่ให้เกียรติเข้าร่วมเป็นคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ พร้อมทั้งให้คำแนะนำ ข้อคิดเห็นและตรวจแก้ไขข้อผิดพลาดในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบพระคุณ ดร.พิศิษฐ์ คำหน่อแก้ว ดร.ธันยกร เมืองนาโพธิ์ ดร.อนุศิษย์ แก้วประจักษ์ และนายคทาวุธ โลหะเวช จากทีมวิจัยนวัตกรรมเคลือบนาโน กลุ่มวิจัยวัสดุผสมและการเคลือบนาโน ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ ที่ให้การอำนวยความสะดวกเรื่องวัสดุ อุปกรณ์ และสถานที่ปฏิบัติงานวิจัย ตลอดจนการให้องค์ความรู้ คำแนะนำและสนับสนุนการใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์

ขอขอบคุณ สมาชิกพาทีเคลือบ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่มอบมิตรภาพที่ดีและความช่วยเหลือซึ่งกันและกันมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ ขอขอบคุณบิดา มารดาและครอบครัวของข้าพเจ้า ตลอดจนมิตรแท้ทุกท่าน ที่คอยให้การสนับสนุนและกำลังใจจนสามารถดำเนินการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จสมบูรณ์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

อุรัสยา ศิลป์เจริญ

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญภาพ .....	1
สารบัญตาราง.....	5
บทที่ 1 บทนำ .....	6
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	6
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	11
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	11
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	12
2.1 เซลล์แสงอาทิตย์.....	12
2.2 โครงสร้างการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์.....	15
2.2.1 เพอร์ออฟสไกต์.....	15
2.2.2 วัสดุที่ทำหน้าที่ในการขนส่งโฮลของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์.....	19
2.3 คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ .....	26
2.3.1 วิธีในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์.....	27
2.4 การตรวจวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์.....	30
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	32
3.1 การสังเคราะห์สารคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	32
3.1.1 รายการสารเคมีที่ใช้สำหรับสังเคราะห์สารด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	32



3.1.2	วิธีการสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล .....	32
3.2	การสังเคราะห์สารคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจล .....	33
3.2.1	รายการสารเคมีที่ใช้สำหรับสังเคราะห์สารด้วยวิธีโซล-เจล .....	33
3.2.2	วิธีการสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจล .....	33
3.3	การเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ .....	34
3.3.1	รายการสารเคมีที่ใช้สำหรับเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ .....	34
3.3.2	การเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เพื่อนำไปใช้เป็นชั้นขนส่งโฮล .....	34
3.4	การประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์ .....	34
3.4.1	สารละลายสำหรับนำไปใช้ในการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์ในแต่ละชั้น .....	35
3.4.2	การประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์ในโครงสร้างรอยต่อพลาแนร์แบบ n-i-p .....	36
3.5	เครื่องมือในการวิเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ .....	36
3.5.1	การวิเคราะห์อนุภาคนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ .....	37
3.5.2	การวิเคราะห์ชั้นฟิล์มบางของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ .....	38
3.5.3	การวิเคราะห์เซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์ .....	38
บทที่ 4	ผลการดำเนินงาน .....	39
4.1	การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล .....	39
4.1.1	การวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ หน้าผลึกของสารที่มุมต่างๆ กัน (XRD).....	39
4.1.2	การวิเคราะห์เพื่อตรวจวัดองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี (Raman Spectroscopy).....	41
4.1.3	การวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กตรอน (X-ray Photoelectron Spectroscopy หรือ XPS).....	42

4.1.4 การวิเคราะห์โครงสร้างภายใน ขนาดและลักษณะทางกายภาพของอนุภาคผลึกนาโน ด้วยเครื่องมือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องผ่าน (TEM).....	50
4.1.5 การวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างภายนอก การจัดเรียงตัวของอนุภาคและขนาดของอนุภาค ด้วยเครื่องมือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องกราด (FESEM) .....	52
4.1.6 การวิเคราะห์หอนงค์ประกอบทางโครงสร้างเคมีของสารตัวอย่าง ด้วยการใช้ความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectrometer).....	55
4.1.7 การวิเคราะห์หอนงค์ประกอบธาตุที่มีอยู่ด้วยเทคนิค FESEM-EDS .....	56
4.1.8 การวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงและค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานด้วยเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectroscopy) .....	57
4.2 การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจล.....	59
4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารที่มุมต่างๆกัน (XRD).....	59
4.2.2 การวิเคราะห์เพื่อตรวจวัดองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี (Raman Spectroscopy).....	61
4.2.3 การวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กตรอน (X-ray Photoelectron Spectroscopy หรือ XPS).....	62
4.2.4 การวิเคราะห์โครงสร้างภายใน ขนาดและลักษณะทางกายภาพของอนุภาคผลึกนาโน ด้วยเครื่องมือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องผ่าน (TEM).....	70
4.2.5 การวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างภายนอก การจัดเรียงตัวของอนุภาคและขนาดของอนุภาค ด้วยเครื่องมือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องกราด (FESEM) .....	71
4.2.6 การวิเคราะห์หอนงค์ประกอบทางโครงสร้างเคมีของสารตัวอย่าง ด้วยการใช้ความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectrometer).....	74
4.2.7 การวิเคราะห์หอนงค์ประกอบธาตุที่มีอยู่ด้วยเทคนิค FESEM-EDS.....	75
4.2.8 การวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงและค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานด้วยเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectroscopy) .....	76

4.3 การประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ในโครงสร้างรอยต่อพลานาร์แบบ n-i-p.....	79
4.3.1 การส่งผลกระทบต่อความเสถียรภาพในการใช้อุณหภูมิคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นชั้นขนส่งโฮล .....	86
บทที่ 5 บทสรุปและข้อเสนอแนะ .....	93
5.1 บทสรุป .....	93
5.2 แนวทางในการพัฒนางานวิจัย.....	93
บรรณานุกรม.....	95
ประวัติผู้เขียน.....	102



## สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 1 กราฟแสดงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์แต่ละชนิด .....	7
รูปที่ 2 โครงสร้างของการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์แบบ ก.) n-i-p ข.) p-i-n .....	9
รูปที่ 3 โครงสร้างผลึกเพอร์รอฟสไกต์ (ABX <sub>3</sub> ).....	15
รูปที่ 4 โครงสร้างการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์.....	16
รูปที่ 5 แสดงวิธีการสร้างชั้นขนส่งโฮลด้วยกระบวนการต่างๆ.....	20
รูปที่ 6 โครงสร้างการจัดเรียงตัวผลึกแบบเตตระโกนอลของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (CZTS) แบบ เคสเตอร์ไรท์ (kesterite) และแบบสแตนนไนต์ (stannite).....	27
รูปที่ 7 กราฟอธิบายกลไกการเกิดขึ้นของนิวเคลียส (Nucleation) และการเข้าสู่สภาวะเจริญเติบโต (Growth state) สำหรับการเกิดของผลึกนาโนที่มีลักษณะการกระจายของขนาดที่ใกล้เคียงกัน (monodisperse) ด้วยทฤษฎี LaMer .....	28
รูปที่ 8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส-แรงดัน (I-V curve).....	31
รูปที่ 9 แสดงโครงสร้างการประกอบเซลล์เพอร์รอฟสไกต์แบบในลักษณะโครงสร้างรอยต่อพลานารี แบบ n-i-p ของงานวิจัยนี้.....	35
รูปที่ 10 แสดงพิกของกราฟ XRD ในรูปเฟสเคสเตอร์ไรท์ของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล .....	40
รูปที่ 11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มสัญญาณรามานและค่าการเลื่อนรามานของคอป เปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ณ อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส.....	42
รูปที่ 12 แสดงพิก XPS ของธาตุองค์ประกอบในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี ไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส .....	44
รูปที่ 13 แสดงพิก XPS ของธาตุองค์ประกอบในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี ไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส .....	46
รูปที่ 14 แสดงพิก XPS ของธาตุองค์ประกอบในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี ไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส .....	48

รูปที่ 15 แสดงภาพถ่ายของอนุภาคผลึกนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องผ่าน (TEM) พร้อม lattice fringe ที่กำลังขยาย 800,000 เท่า จาก การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	51
รูปที่ 16 แสดงภาพโครงสร้างของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	51
รูปที่ 17 แสดงภาพลักษณะภายนอกในการจัดเรียงตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส.....	53
รูปที่ 18 แสดงภาพลักษณะภายนอกในการจัดเรียงตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส.....	53
รูปที่ 19 แสดงภาพลักษณะภายนอกในการจัดเรียงตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส.....	53
รูปที่ 20 ข้อมูลแสดงขนาดอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่วัดได้จากภาพถ่าย SEM จำนวน 100 อนุภาค ด้วยโปรแกรม imageJ .....	54
รูปที่ 21 FTIR spectra แสดงการปรากฏของหมู่ฟังก์ชันสำหรับอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (CZTS) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส .....	55
รูปที่ 22 แสดงค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	58
รูปที่ 23 ภาพจำลองกลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์อนุภาคด้วยวิธีโซล-เจล.....	59
รูปที่ 24 แสดงพิกของกราฟ XRD ในรูปเฟสเคสเดอไรท์ของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล.....	60
รูปที่ 25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มสัญญาณรามานและค่าการเลือนรามานของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ณ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส .....	61
รูปที่ 26 แสดงพิก XPS ของธาตุองค์ประกอบในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส.....	63
รูปที่ 27 แสดงพิก XPS ของธาตุองค์ประกอบในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส.....	65

รูปที่ 28 แสดงพีค XPS ของธาตุองค์ประกอบในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส.....	68
รูปที่ 29 แสดงภาพถ่ายของอนุภาคผลึกนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องผ่าน (HRTEM) ที่กำลังขยาย 800,000 เท่า จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล.....	70
รูปที่ 30 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล.....	71
รูปที่ 31 แสดงภาพลักษณะภายนอกในการจัดเรียงตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส.....	72
รูปที่ 32 แสดงภาพลักษณะภายนอกในการจัดเรียงตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส.....	72
รูปที่ 33 แสดงภาพลักษณะภายนอกในการจัดเรียงตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส.....	72
รูปที่ 34 ข้อมูลแสดงขนาดอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่วัดได้จากภาพถ่าย SEM จำนวน 100 อนุภาค ด้วยโปรแกรม imageJ .....	73
รูปที่ 35 FTIR spectra แสดงการปรากฏของหมู่ฟังก์ชันสำหรับอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (CZTS) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส.....	75
รูปที่ 36 แสดงค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล .....	77
รูปที่ 37 การกระจายตัวและการยึดติดของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์บนพื้นผิวกระจกบางจากการใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกัน.....	80
รูปที่ 38 เซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ในโครงสร้างรอยต่อพลาแนร์แบบ n-i-p.....	81
รูปที่ 39 การกระจายตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์บนชั้นเพอร์รอฟสไกต์และการเสื่อมสภาพของเพอร์รอฟสไกต์ที่เกิดขึ้นจากการใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกัน .....	82
รูปที่ 40 ก.) โครงสร้างจำลองการประกอบเซลล์เพอร์รอฟสไกต์โครงสร้างรอยต่อพลาแนร์แบบ n-i-p ข.) ตัวอย่างจริงของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์แบบสมบูรณ FTO/TiO <sub>x</sub> /SnO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> Perovskite/CZTS/Carbon black.....	83

รูปที่ 41 บริเวณพื้นผิวการจัดเรียงตัวของอนุภาคด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 500 เท่า ก.) เพอร์รอฟสไกต์ ข.) spiro-OMeTAD ค.) อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์.....	84
รูปที่ 42 พื้นผิวของการจัดเรียงตัวของอนุภาคด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ก.) เพอร์รอฟสไกต์ ข.) อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ค.) spiro-OMeTAD และภาพตัวขวางด้วยเทคนิค SEM ของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ง.) FTO/perovskite/spiro-OMeTAD และที่กำลังขยาย 2,500 เท่าของ จ.) FTO/perovskite/CZTS.....	85
รูปที่ 43 ฟิล์มเพอร์รอฟสไกต์ที่ปกคลุมด้วยชั้นขนส่งโฮลอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์.....	86
รูปที่ 44 การประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์โดยการใช้ออนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นชั้นขนส่งโฮล FTO/TiOx/Perovskite/Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> /Carbon Black.....	88
รูปที่ 45 การประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์แบบสมบูรณ์ที่มีโครงสร้างเป็น FTO/TiOx/Perovskite/HTM/Carbon Black โดยใช้ชั้นขนส่งโฮลเป็น ก.) spiro-OMeTAD ข.) ไม่มีชั้นขนส่งโฮล ค.) คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ .....	88
รูปที่ 46 ฟิล์มเพอร์รอฟสไกต์ที่ถูกปกคลุมด้วยชั้นขนส่งโฮลอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ เป็นระยะเวลา 2 เดือน .....	89
รูปที่ 47 กราฟเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการวัดประสิทธิภาพทางไฟฟ้าของการใช้คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์และ Spiro-OMeTAD เป็นชั้นขนส่งโฮลต่อเวลา (ชั่วโมง).....	91

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1 แสดงโครงสร้างการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์ พร้อมแสดงค่า Jsc, Voc, FF(%), PCE(%) และ stability .....	23
ตารางที่ 2 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ( $Cu_2ZnSnS_4$ ) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 170 และ 120 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค FESEM-EDS .....	56
ตารางที่ 3 แสดงค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน พร้อมทั้งขนาดของอนุภาคและผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 170 และ 120 องศาเซลเซียส.....	58
ตารางที่ 4 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ที่อุณหภูมิ 300 250 และ 200 องศาเซลเซียสด้วยเทคนิค EDS.....	76
ตารางที่ 5 แสดงค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน พร้อมทั้งขนาดของอนุภาคและผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 300 250 และ 200 องศาเซลเซียส .....	78
ตารางที่ 6 การทดสอบประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงอาทิตย์ให้อยู่ในรูปพลังงานไฟฟ้าของ FTO/TiO <sub>x</sub> /Perovskite/HTM/Carbon black ด้วยวัสดุขนส่งโฮลที่แตกต่างกัน .....	83
ตารางที่ 7 การทดสอบประสิทธิภาพจากการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์แบบสมบูร์นโครงสร้าง FTO/TiO <sub>x</sub> /Perovskite/CZTS/Carbon black ด้วยเครื่อง Solar simulator .....	90
ตารางที่ 8 การทดสอบประสิทธิภาพจากการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์แบบสมบูร์นโครงสร้าง FTO/TiO <sub>x</sub> /Perovskite/Spiro-OMeTAD/Carbon black ด้วยเครื่อง Solar simulator .....	90



## บทที่ 1

### บทนำ

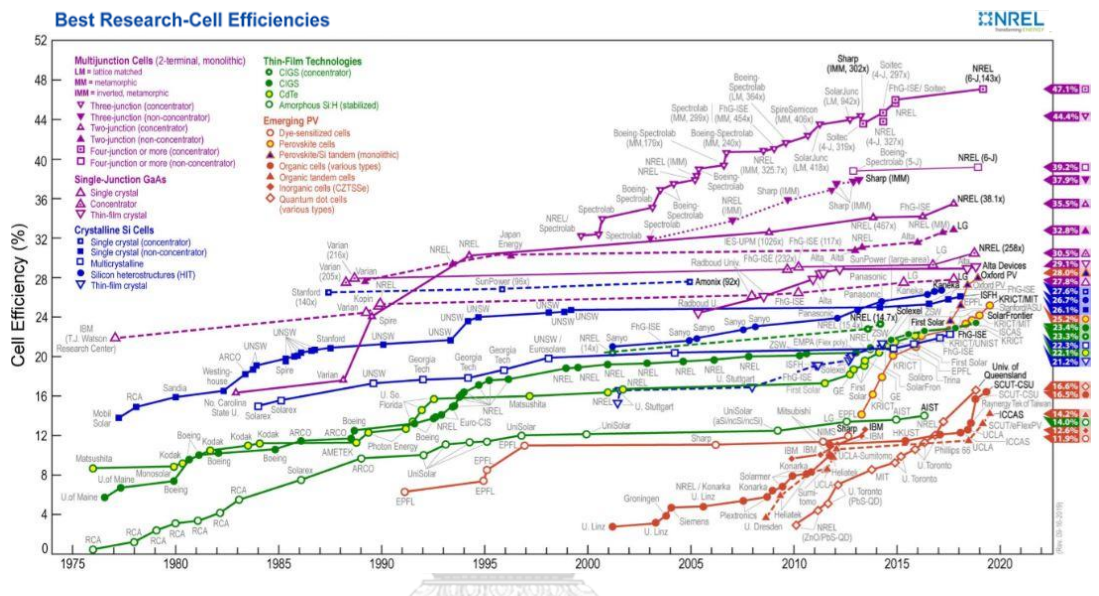
#### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันพลังงานไฟฟ้าถือเป็นสิ่งสำคัญต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์ ซึ่งพลังงานไฟฟ้าส่วนใหญ่ล้วนได้มาจากพลังงานซากดึกดำบรรพ์ซึ่งเป็นพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป เพื่อเป็นการทดแทนพลังงานที่ไม่มีวันการหวนกลับ ได้มีการคิดค้นและพัฒนาเอาพลังงานหมุนเวียนเข้ามาใช้ อาทิเช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานน้ำ พลังงานลม พลังงานความร้อนใต้พิภพ เชื้อเพลิงชีวมวล และก๊าซชีวภาพ โดยสิ่งที่น่าสนใจคือ พลังงานทางเลือกที่เป็นพลังงานสะอาด ไม่ก่อให้เกิดมลพิษ เป็นพลังงานต้นทุนต่ำและไม่มีวันหมดไป หนึ่งในนั้นคือ “พลังงานแสงอาทิตย์”

อุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้า เรียกว่า “เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar Cells)” ซึ่งโดยทั่วไปวัสดุที่ใช้ในการสังเคราะห์เซลล์แสงอาทิตย์แบ่งออกตามวัสดุกึ่งตัวนำที่ถูกนำมาใช้ผลิตได้เป็น 2 ชนิด คือวัสดุกึ่งตัวนำสารอินทรีย์และวัสดุกึ่งตัวนำสารอนินทรีย์ [4] และสามารถแบ่งตามวิวัฒนาการเทคโนโลยีของเซลล์แสงอาทิตย์ได้เป็น 3 รุ่น [5] : เซลล์แสงอาทิตย์รุ่นแรก เป็นการใช่วัสดุคอนที่มีโครงสร้างแบบผลึกในการผลิต ซึ่งประกอบไปด้วยวัสดุที่มีรูปแบบผลึกเดี่ยว (single-crystal silicon) หรือรูปแบบผลึกรวม (multicrystalline silicon) [6] ในขณะที่เซลล์แสงอาทิตย์รุ่นที่สอง เน้นการผลิตฟิล์มบางจากวัสดุกึ่งตัวนำ อาทิเช่น amorphous silicon แคดเมียมเทลลูไรด์ (CdTe) และ คอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไดเซเลไนด์ (CIGS) ซึ่งเซลล์แสงอาทิตย์ทั้งสองรุ่นที่ได้กล่าวมาข้างต้นนั้น ส่วนใหญ่เป็นวัสดุกึ่งตัวนำอนินทรีย์ที่ให้ประสิทธิภาพและมีความเสถียรภาพที่สูง แต่เนื่องจากสารบางชนิดมีความเป็นพิษที่อันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม อีกทั้งต้องอาศัยเทคโนโลยีขั้นสูงเข้ามาช่วยในการผลิต ในขณะที่เซลล์แสงอาทิตย์รุ่นที่สาม เน้นการใช้สารละลายของวัสดุกึ่งตัวนำจากวัสดุอินทรีย์ วัสดุอนินทรีย์และสารกึ่งตัวนำแบบผสม อาทิเช่น เซลล์แสงอาทิตย์จากสารอินทรีย์ (OPV) เซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง (DSSC) และเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกท์ (PSC) [7] ซึ่งเหมาะสมที่จะนำไปพัฒนาเพื่อผลิตใช้ในระดับอุตสาหกรรม โดยเซลล์แสงอาทิตย์ในรุ่นที่สามนี้ส่วนใหญ่ยังอยู่ในขั้นตอนการวิจัยและพัฒนาในระดับห้องปฏิบัติการ [8]

เซลล์แสงอาทิตย์จากสารอินทรีย์ (OPV) อาศัยกระบวนการผลิตที่มีราคาไม่สูง ใช้อุณหภูมิต่ำในการผลิตเซลล์ แต่ให้ประสิทธิภาพการทำงานต่ำ ในขณะที่เซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง (DSSC) ใช้วัสดุที่มีราคาสูง แต่มีประสิทธิภาพการทำงานที่สูงเช่นเดียวกัน เมื่อเปรียบเทียบกับเทคโนโลยีก่อนหน้านั้น พบว่ายังคงมีประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าเซลล์แสงอาทิตย์รุ่นแรกและรุ่นที่สอง [4]

ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์แบบผสมระหว่างวัสดุกึ่งตัวนำอินทรีย์กับอนินทรีย์เกิดขึ้น เพื่อให้ได้มาซึ่งเซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำจากวัสดุราคาต่ำ ให้ประสิทธิภาพที่สูง อีกทั้งยังคงสภาพรักษาความเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ได้นาน เซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์ถือเป็นหนึ่งในเทคโนโลยีที่ดึงดูดความสนใจสำหรับนักวิจัยปัจจุบัน เนื่องจากประสิทธิภาพที่มีแนวโน้มสูงขึ้นต่อเนื่อง เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดอื่นๆ แสดงให้เห็นในรูปที่ 1 [9]



รูปที่ 1 กราฟแสดงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์แต่ละชนิด [2]

โดยทั่วไปโครงสร้างของการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์มีด้วยกัน 2 แบบ ดังรูปที่ 2 คือ n-i-p และ p-i-n ตามลำดับการเรียงชั้นของสารกึ่งตัวนำและจุดประสงค์ในการนำไปใช้งานล่างขึ้นบน : สำหรับโครงสร้างแบบ n-i-p นั้น จะเรียงตัวจากกระจกเคลือบชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสงชนิด FTO หรือ ITO ซึ่งทำหน้าที่เป็นวัสดุฐานรอง (substrate) และชั้นแอโนด ตามมาด้วยชั้นที่ทำหน้าที่ในการขนส่งอิเล็กตรอน (ETL) ซึ่งมีลักษณะเป็นฟิล์มบางวางอยู่บนกระจกเคลือบชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสงต่อมาเป็นชั้นดูดซับแสงหรือชั้นเพอร์ออฟสไกต์ (Active layer) ที่ทำหน้าที่สำคัญในการดูดซับแสงโฟตอนจากดวงอาทิตย์ เกิดเป็นคู่อิเล็กตรอน-โฮลอิสระ เพื่อส่งต่อไปยังชั้นของสารกึ่งตัวนำต่อไป ตามด้วยชั้นที่ทำหน้าที่ในการขนส่งโฮล (HTL) จากชั้นดูดซับแสงไปยังขั้วโลหะ อีกทั้งยังทำหน้าที่สำคัญในการป้องกันการสัมผัสกันระหว่างชั้นดูดซับแสงและขั้วโลหะ (Metal electrode) เพราะสามารถช่วยลดการเกิดการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮลอิสระ ซึ่งจะส่งผลให้เกิดวงจรเป็นวงจรไฟฟ้าที่ไม่สมบูรณ์และประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์อาจต่ำลงหรือไม่เกิดขึ้น สุดท้ายเป็นชั้น

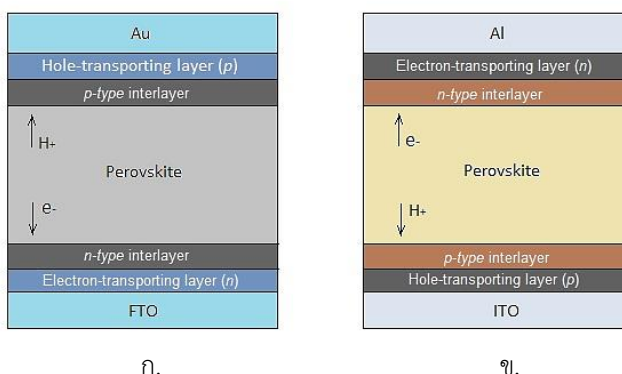
ของขั้วโลหะที่ทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทด ซึ่งนิยมใช้ทองและอลูมิเนียม เมื่อต่อวงจรเข้าด้วยกันจะสามารถแปลงพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ ส่วนโครงสร้างแบบ p-i-n นั้น จะสลับกันระหว่างชั้นสารกึ่งตัวนำที่นำหน้าที่ในการขนส่งอิเล็กตรอนและชั้นสารกึ่งตัวนำที่นำหน้าที่ในการขนส่งโฮล [6]

ชั้นขนส่งอิเล็กตรอน (ETL) มีหน้าที่สำคัญในการขนส่งอิเล็กตรอนที่ได้จากชั้นดูดซับแสงไปยังกระจกเคลือบขั้วนำไฟฟ้าโปร่งแสง โดยวัสดุกึ่งตัวนำที่นิยมนำมาใช้เป็นชั้นขนส่งอิเล็กตรอนคือ “ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ )” เนื่องจากให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์ที่สูง แต่ทว่ายังคงมีข้อบกพร่องที่ความสามารถในการขนส่งอิเล็กตรอนต่ำ ส่งผลให้เกิดการรวมตัวกันกลับคืนอย่างว่องไวของคู่อิเล็กตรอน-โฮลอิสระ จึงได้มีการนำวัสดุกึ่งตัวนำอื่นๆ เข้ามาช่วยพัฒนาประสิทธิภาพ เช่น ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) ทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) หรือการปรับปรุงโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ข้างต้น [10]

ชั้นดูดซับแสงหรือชั้นเพอร์ออฟสไกต์ ทำหน้าที่สำคัญคือ ดูดซับแสงโฟตอนและเกิดเป็นคู่อิเล็กตรอน-โฮลอิสระ เพื่อส่งต่อไปยังชั้นสารกึ่งตัวนำต่อไป สูตรโครงสร้างทางเคมีของเพอร์ออฟสไกต์คือ  $\text{ABX}_3$  ซึ่ง A และ B เป็นแคโทไอออน โดย B เป็น Pb(II) หรือ Sn(II) ในขณะที่ X เป็นแอนไอออนหรือเฮไลด์ไอออน เช่น  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  โดยทั่วไปนิยมใช้  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  และ  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  เนื่องจากวัสดุที่กล่าวมามีคุณสมบัติเด่นในการสูญเสียการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮลอิสระต่ำ ความสามารถในการดูดกลืนแสงให้คู่อิเล็กตรอน-โฮลอิสระที่สูง และราคาวัสดุที่นำมาใช้มีราคาไม่สูงมาก แต่ยังคงมีข้อด้อยคือ องค์ประกอบของสารเพอร์ออฟสไกต์นิยมประกอบด้วยสารตะกั่ว ซึ่งเป็นอันตรายต่อร่างกายมนุษย์และสิ่งแวดล้อม อีกทั้งสารเพอร์ออฟสไกต์ยังว่องไวต่อความชื้นที่ส่งผลให้เกิดการสลายตัวได้อย่างรวดเร็ว [6]

ชั้นขนส่งโฮล (HTL) ทำหน้าที่ในการขนส่งโฮลจากชั้นดูดซับแสงไปยังขั้วโลหะ อีกทั้งยังทำหน้าที่ในการป้องกันการสัมผัสกันระหว่างชั้นดูดซับแสงและขั้วโลหะ เพื่อลดการเกิดการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮลอิสระ โดยนิยมใช้ spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)9,9'-spirobifluorene) ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่ให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์สูง อย่างไรก็ตามการใช้วัสดุกึ่งตัวนำอินทรีย์ดังกล่าวไม่เหมาะสมต่อการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเพื่อผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ขนาดใหญ่ เนื่องจากมีราคาสูงมาก ivoต่อความชื้น และต้องมีความบริสุทธิ์ของสารกึ่งตัวนำที่สูง ดังนั้นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ อาทิเช่นสารอินทรีย์ที่มีคอปเปอร์เป็นองค์ประกอบพื้นฐาน เนื่องจากเป็นสารที่หาง่าย

ราคาที่ไม่แพงและความเสถียรภาพที่สูง เช่น คอปเปอร์ไซยาไนด์ (CuSCN) คอปเปอร์ไอโอไดด์ (CuI) คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO<sub>x</sub>) และ คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> หรือ CZTS) เป็นต้น [11]



รูปที่ 2 โครงสร้างของการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์แบบ ก.) n-i-p ข.) p-i-n

คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> หรือ CZTS) เป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ประเภทพี ที่มีองค์ประกอบของสารที่หาได้ง่าย ไม่เป็นอันตรายต่อร่างกายมนุษย์และสิ่งแวดล้อม มีค่าความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน 1.4-1.5 อิเล็กตรอนโวลต์ ค่าความสามารถในการขนส่งโฮลที่มากกว่า 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/V·s ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมากกว่า 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> ที่สำคัญคือมีค่าระดับชั้นพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนอาศัยอยู่ (HOMO หรือ Valence band) มากกว่าของวัสดุเพอร์รอฟสไกต์เพียงเล็กน้อย ซึ่งเหมาะสมอย่างมากต่อการเคลื่อนย้ายโฮล โครงสร้างของวัสดุอินทรีย์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่เหมาะสมต่อการนำมาประยุกต์ใช้สำหรับงานด้านเซลล์แสงอาทิตย์ คือ โครงสร้างแบบเคสเตอร์ไรท์ (kesterite) แม้ว่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ที่ใช้วัสดุอินทรีย์เป็นชั้นขนส่งโฮลจะต่ำกว่าเซลล์แสงอาทิตย์แบบดั้งเดิมที่ทำจากซิลิกอน แต่เนื่องจากต้นทุนที่ต่ำกว่าทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวาง อีกทั้งสามารถนำมาค้นคว้าและพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพได้ [12]

คุณสมบัติของวัสดุที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้เป็นชั้นขนส่งโฮล นอกเหนือจากความเข้ากันได้ของระดับชั้นพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนอาศัยอยู่ (HOMO หรือ Valence band) ของชั้นดูดซับแสงเพอร์รอฟสไกต์และชั้นขนส่งโฮลเพื่อการขนส่งโฮลได้อย่างต่อเนื่อง ค่าความสามารถในการขนส่งโฮลที่เหมาะสม ความสามารถในการละลายในตัวทำละลายที่ถูกเลือกเพื่อใช้ขึ้นรูปเป็นชั้นฟิล์มที่มีคุณภาพในการประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์แบบสมบูรณ์และวัสดุที่ใช้ต้องสามารถดูดกลืนแสงได้ในช่วงคลื่นแสงที่ตามองเห็นจนถึงช่วงคลื่นใกล้เคียงอินฟราเรด [13] โดยวัสดุที่ถูกนำมาใช้เป็นชั้นขนส่งโฮลนั้นจะต้องมีประสิทธิภาพในการแยกหรือเก็บสะสมโฮลได้อย่างดีเยี่ยม โดยตัวมันเองต้องทำตัวเสมือนเป็นตัวบล็อกไม่ให้อิเล็กตรอนจากชั้นดูดซับแสงเคลื่อนผ่านไปยังขั้วโลหะได้ อีกทั้งวัสดุที่

นำมาใช้เป็นชั้นขนส่งโพลีเมอร์นั้นต้องมีความเสถียรภาพที่สูงเมื่อโดนความชื้น อากาศ หรืออุณหภูมิที่สูง ต้องสามารถป้องกันการสูญเสียของชั้นดุกกลืนแสงหรือชั้นเพอร์รอฟสไกท์ที่ไวต่อการเสื่อมสลายจากสัมผัสกันโดยตรงของสภาวะแวดล้อมที่มีออกซิเจนและความชื้นในอากาศ สามารถป้องกันการกลับมารวมตัวกันอีกครั้งของประจุ นั่นก็คืออิเล็กตรอนและโฮล โดยส่วนมากเกิดที่บริเวณพื้นผิวสัมผัสรอยต่อระหว่างชั้นดุกกลืนแสงกับชั้นขนส่งโพลีเมอร์ อีกทั้งต้องสามารถป้องกันประจุโลหะจากชั้นโลหะเคลื่อนผ่านชั้นขนส่งโพลีเมอร์ไปยังชั้นดุกกลืนแสงเช่นกัน ซึ่งเหล่านี้ล้วนส่งผลทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ต่ำลง [14] เพื่อให้ได้มาซึ่งชั้นขนส่งโพลีเมอร์ที่ให้ประสิทธิภาพและความเสถียรภาพที่ดี สามารถทำได้โดยการสร้างชั้นฟิล์มที่ปกคลุมทั่วทั้งบริเวณผิวสัมผัสรอยต่อเพอร์รอฟสไกท์ อีกทั้งฟิล์มต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันและเกาะตัวกันอย่างแน่นหนาเพื่อไม่ให้เกิดรอยร้าวของผิวฟิล์มหรือที่เรียกว่า “พินโฮล (pin-hole)” และเพื่อผลสำเร็จต่อการควบคุมการเกิดชั้นฟิล์มในลักษณะข้างต้นนั้น การสังเคราะห์ให้ได้มาซึ่งอนุภาคของสารประกอบที่มีความเสถียรภาพและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกันในตอนต้น จะสามารถช่วยให้เนื้อฟิล์มที่ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน พร้อมทั้งขนาดของอนุภาคที่เหมาะสมย่อมสามารถช่วยให้การขนส่งประจุหรือโฮลเป็นไปได้อย่างต่อเนื่องอีกด้วย

Qiliang Wu และคณะผู้วิจัย [15] ได้พัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์ด้วยการสังเคราะห์สารอินทรีย์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยเทคนิค Hot-injection เพื่อนำไปใช้ขึ้นรูปเป็นฟิล์มและแทนที่สารอินทรีย์ Spiro-OMeTAD ในชั้นขนส่งโพลีเมอร์ โดยศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์ที่ได้และพบว่าประสิทธิภาพอยู่ที่ 12.75% ซึ่งประสิทธิภาพที่ได้นั้นอาจจะยังไม่สูงนักเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุอินทรีย์กึ่งตัวนำในหมวดที่มีคอปเปอร์เป็นองค์ประกอบ แต่เมื่อเทียบกับวัสดุอินทรีย์ spiro-OMeTAD พบว่าสามารถคงไว้ซึ่งประสิทธิภาพในระยะเวลาที่นานกว่า

ถึงแม้ว่าการเตรียมผลึกขนาดนาโนด้วยการสังเคราะห์สารเทคนิค Hot-injection มีจุดเด่นที่สามารถควบคุมการเจริญเติบโตของขนาดผลึกได้ แต่อย่างไรก็ตามวิธีการสังเคราะห์สารแบบนี้ไม่เหมาะต่อการผลิตในปริมาณมาก เนื่องจากใช้อุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์มีราคาสูงและวัสดุตั้งต้นในกระบวนการสังเคราะห์บางอย่างมีความเป็นพิษ นั้นหมายความว่าไม่เหมาะต่อการผลิตในระดับอุตสาหกรรม [16] ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาวิธีการสังเคราะห์สารด้วยเทคนิคอื่นที่ง่ายต่อการทำในระดับอุตสาหกรรมและมีต้นทุนการผลิตที่ไม่สูงจนเกินไป สามารถสังเคราะห์สารที่มีความเข้มข้นสูงได้ในปริมาณมากและไม่เกิดอันตราย สามารถควบคุมขนาดของอนุภาคได้และสภาวะที่ใช้ในการควบคุมกระบวนการสังเคราะห์ไม่รุนแรง หนึ่งในนั้นคือ “วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)” และ “วิธีโซล-เจล (Sol-Gel)”

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะสังเคราะห์อนุภาคนาโนของวัสดุอินทรีย์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (CZTS) โดยควบคุมขนาดอนุภาคนาโนที่เกิดขึ้นด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) และวิธีโซล-เจล (Sol-Gel) พร้อมทั้งศึกษาขนาดอนุภาคนาโนที่ได้ การกระจายตัวของอนุภาคนาโน โครงสร้างความเป็นผลึกและความบริสุทธิ์ของสารที่สังเคราะห์ได้จากการเตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกัน โดยชั้นฟิล์มของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ได้นั้นจะต้องมีความหนาที่เหมาะสม อีกทั้งอนุภาคที่เกิดขึ้นเป็นฟิล์มควรมีความเป็นเนื้อเดียวกัน เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการสัมผัสกันโดยตรงระหว่างชั้นดูดรับแสง และขั้วโลหะ ซึ่งช่วยลดการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอน-โฮลที่ส่งผลต่อค่าประสิทธิภาพและความเสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

สังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและวิธีโซล-เจล พร้อมทั้งศึกษาผลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อขนาดของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ เพื่อนำไปใช้เป็นชั้นขนส่งโฮลสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์ พร้อมทั้งตรวจวัดประสิทธิภาพและความเสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อขนาดของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอลและโซล-เจล เพื่อนำไปใช้เป็นชั้นขนส่งโฮลในเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์ โดยในการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จะศึกษาอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ช่วงระหว่าง 120 – 220 องศาเซลเซียส สำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและที่ช่วงอุณหภูมิ 200 – 300 องศาเซลเซียสสำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล พร้อมทั้งวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงแสงของอนุภาคด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้อง จากนั้นนำอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ได้สร้างเป็นชั้นฟิล์มสำหรับทำหน้าที่ในการขนส่งโฮลด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยง (spin-coating) ในสภาวะสุญญากาศ วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของฟิล์มที่ได้ เพื่อศึกษาความสามารถในการทำหน้าที่เป็นชั้นขนส่งโฮลของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ พร้อมทั้งเปรียบเทียบความเสถียรภาพของการใช้วัสดุอินทรีย์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นชั้นขนส่งโฮลในเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 เซลล์แสงอาทิตย์

เซลล์แสงอาทิตย์หรือเซลล์โฟโตโวลตาอิก เป็นอุปกรณ์ที่ทำหน้าที่ในการแปลงพลังงานแสงหรือโฟตอนให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง หลักการคือ เมื่อแสงอาทิตย์ตกกระทบบนเซลล์ รั้งสีของแสงอาทิตย์ที่ประกอบด้วยอนุภาคของพลังงานที่ถูกเรียกว่า “โฟตอน” จะถ่ายทอดพลังงานให้กับอิเล็กตรอนที่อยู่ในวัสดุกึ่งตัวนำ จนทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานมากพอที่จะหลุดออกจากแรงดึงดูดของอะตอม ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ และเมื่ออิเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนที่จนครบวงจรจะทำให้เกิดเป็นไฟฟ้ากระแสตรงเกิดขึ้น

เซลล์แสงอาทิตย์หรือเซลล์โฟโตโวลตาอิกสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ยุคต่อไปนี้ ยุคแรกคือเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอน ที่มีราคาสูงและเป็นองค์ประกอบที่มีมากมายบนพื้นโลก สามารถแบ่งตามรูปของผลึกของซิลิคอนได้เป็น 3 รูปแบบ คือ รูปแบบผลึกเดี่ยว และรูปแบบผลึกรวม ซึ่งเซลล์แสงอาทิตย์ที่กล่าวมาข้างต้นนี้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีจำหน่ายตามท้องตลาดและใช้กันอยู่ทั่วไปในปัจจุบัน โดยเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอนรูปแบบผลึกเดี่ยว มีข้อดีคือให้ประสิทธิภาพที่ดีเยี่ยม แต่มีข้อจำกัดคือต้องผลิตจากวัสดุที่มีความบริสุทธิ์สูง เป็นซิลิคอนที่มีโครงสร้างอย่างสมบูรณ์และต้องใช้เวลาานกว่าจะได้พลังงานกลับคืนมาเพื่อนำไปใช้ [17] ยิ่งไปกว่านั้นต้นทุนที่ใช้ในการผลิตค่อนข้างสูง ความว่าต้องอาศัยพลังงานที่มากในกระบวนการผลิต ซึ่งมากกว่าพลังงานที่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้สามารถปลดปล่อยหรือให้พลังงานออกมาได้ทั้งหมด [18] ในขณะที่เซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอนรูปแบบผลึกรวม มีจุดเด่นคือใช้ต้นทุนในกระบวนการผลิตและการใช้ไปของพลังงานเพื่อผลิตเป็นพลังงานไฟฟ้าที่ต่ำ ถึงแม้ว่าโครงสร้างผลึกจะไม่สมบูรณ์ก็สามารถนำมาใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์รูปแบบดังกล่าวได้ อย่างไรก็ตามการได้มาซึ่งประสิทธิภาพ พบว่าต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอนรูปแบบผลึกเดี่ยว อีกทั้งยังพบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอนให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดทั้งในระดับห้องปฏิบัติการและระดับอุตสาหกรรมอยู่ที่ร้อยละ 24-25 [19]

เซลล์แสงอาทิตย์ยุคที่สอง คือ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำมาจากสารประกอบ ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่ม ดังนี้ กลุ่มของเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอนแบบไม่มีรูปผลึก กลุ่มของแคดเมียมเทลลูไรด์ และกลุ่มของคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไคเซเลไนด์ โดยมีลักษณะเป็นฟิล์มวางบนซับสเตรทหรือที่เรียกว่า “กระจกเคลือบชั้นนำไฟฟ้าชนิดโปร่งแสง” สำหรับเทคโนโลยีแบบฟิล์มในยุคนี้อายุของเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอนแบบไม่มีรูปผลึกจะแตกต่างไปจากในยุคแรก คือ อะตอมของซิลิคอนจะกระจายตัว

ในลักษณะสุ่ม ซึ่งพบว่าการอยู่อย่างกระจายตัวแบบสุ่มนี้ของโครงสร้างอะตอมซิลิคอนส่งผลสำคัญต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ นั่นคือทำให้ค่าช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานกว้างขึ้นเป็น 1.75 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่การจัดเรียงตัวแบบผลึกของซิลิคอนมีค่าเพียง 1.10 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอนแบบไม่มีรูปผลึกนี้ให้ค่าประสิทธิภาพประมาณร้อยละ 10 [20] ในส่วนของเซลล์แสงอาทิตย์กลุ่มแคดเมียมเทลลูไรด์นั้น มีจุดเด่นคือ ให้ประสิทธิภาพที่สูง โดยจากงานวิจัยล่าสุดพบว่าสามารถประสิทธิภาพสูงสุดใกล้เคียงร้อยละ 22 [21] อีกทั้งค่าช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานเป็นไปตามอุดมคติซึ่งเหมาะสมสำหรับนำมาใช้เป็นวัสดุในเซลล์โฟโตโวลตาอิก คือ 1.45 อิเล็กตรอนโวลต์ แต่จุดด้อยของเซลล์แสงอาทิตย์กลุ่มนี้ เนื่องจากประกอบด้วยแคดเมียมที่เป็นองค์ประกอบหลักที่มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมที่สูงและมักจะถูกจำกัดปริมาณในการใช้งาน อีกทั้งยังประกอบด้วยเทลลูไรด์ซึ่งเป็นธาตุที่ค่อนข้างหาได้ยาก จึงอาจส่งผลให้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีต้นทุนการผลิตที่สูงขึ้นเมื่อเข้าสู่กระบวนการผลิตในระดับอุตสาหกรรม [17] ในส่วนของกลุ่มสุดท้ายของเซลล์แสงอาทิตย์ยุคที่สองนี้คือ กลุ่มของคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไดเซเลไนด์ ที่มีความเป็นพิษที่ต่ำกว่ามาก เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์กลุ่มแคดเมียมเทลลูไรด์ที่มีองค์ประกอบหลักเป็นแคดเมียม โดยมีค่าช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานอยู่ในช่วง 1.0 - 1.68 อิเล็กตรอนโวลต์ และให้ประสิทธิภาพสูงสุดอยู่ที่ร้อยละ 22.3 [22] การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ยังคงถูกจำกัดด้วยความสามารถในการขยายกระบวนการผลิต เพื่อให้ได้มาซึ่งผลผลิตที่มีจำนวนมากและมีราคาต่ำ อีกทั้งยังมีเงื่อนไขของการไวต่อความชื้นของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้

เซลล์แสงอาทิตย์ยุคที่สาม ประกอบด้วยเซลล์แสงอาทิตย์จากสารอินทรีย์ เซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงและเซลล์แสงอาทิตย์แบบผสมระหว่างวัสดุกึ่งตัวนำอินทรีย์กับอนินทรีย์ เซลล์แสงอาทิตย์จากสารอินทรีย์ (OPV) โดยทั่วไปจะมีการประกอบเซลล์ในลักษณะที่เป็นชั้นๆ โดยในส่วนของชั้นที่ใช้สำหรับดูดซับแสงซึ่งทำมาจากวัสดุกึ่งตัวนำอินทรีย์นั้นจะคั่นกลางระหว่างชั้นนำไฟฟ้าที่แตกต่างกันคือ ชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสงและชั้นนำไฟฟ้าโลหะ ชั้นนำไฟฟ้าแบบโปร่งแสงที่นิยมนำมาใช้คืออินเดียมทินออกไซด์ (ITO) จุดเด่นของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้คือ ทำจากวัสดุที่มีราคาถูก ซึ่งนิยมใช้วัสดุกึ่งตัวนำอินทรีย์เป็นพวกสารกลุ่มพอลิเมอร์ มีกระบวนการผลิตที่ไม่ซับซ้อน ในปัจจุบันนักวิจัยสามารถพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์จากสารอินทรีย์ให้ประสิทธิภาพสูงสุดเพียงร้อยละ 11 [23] เนื่องจากค่าช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานของวัสดุกึ่งตัวนำอินทรีย์ที่กว้าง ส่งผลให้แสงอาทิตย์ซึ่งมีพลังงานไม่เพียงพอต่อการกระตุ้นอิเล็กตรอนของวัสดุกึ่งตัวนำอินทรีย์ให้เกิดเป็นพลังงานไฟฟ้าได้อย่างสมบูรณ์ อีกทั้งยังมีผลจากการเสื่อมสภาพได้ง่ายตามการใช้งานในสภาวะปกติของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ [24]

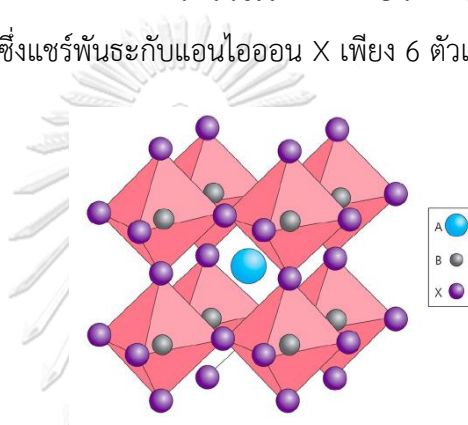


ต่อมาได้มีการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง (DSSCs) โดยเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีความ ก้ำกึ่งอยู่ท่ามกลางการใช้วัสดุอินทรีย์และวัสดุอนินทรีย์เป็นองค์ประกอบสำคัญ ซึ่งความต่างในการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้คือ ใช้สีย้อมไวแสงซึ่งเป็นสารอินทรีย์ทำหน้าที่ดูดกลืนแสงอาทิตย์ และส่งผ่านอิเล็กตรอนไปยังอนุภาคโลหะออกไซด์ ถ้าอนุภาคโลหะออกไซด์ที่ใช้มีความสามารถในการ ขนส่งอิเล็กตรอนได้ดี จะยิ่งช่วยส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้สูงขึ้น สิ่งสำคัญที่ทำให้ เซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงมีความโดดเด่น คือ มีความเสถียรภาพที่สูง ทำจากวัสดุที่มีราคา ไม่แพง เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แต่พบว่ายังคงเสื่อมสภาพได้อย่างรวดเร็วเนื่องจากการรั่วซึมของ ของเหลวอิเล็กโทรไลต์ เมื่อเปลี่ยนมาใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็ง แม้ว่าจะสามารถคงสภาพอยู่ได้ นานขึ้น แต่กลับให้ประสิทธิภาพที่ลดลงกว่าเดิม อีกทั้งยังไม่สามารถทำได้ในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากต้องการสารสีย้อมไวแสงที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ในการนำมาใช้ จึงเป็นเรื่องยากต่อการสังเคราะห์ ในปริมาณมาก [25] เซลล์แสงอาทิตย์แบบผสมระหว่างวัสดุกึ่งตัวนำอินทรีย์กับอนินทรีย์ (Hybrid organic & inorganic PV) มีแนวคิดมาจากการผสมกันระหว่างการจัดเรียงตัวของซิลิคอนที่มีรูปแบบ เป็นผลึกกับความไม่เป็นผลึกของซิลิคอน พบว่าสามารถพัฒนาให้มีประสิทธิภาพสูงถึงร้อยละ 21 ยิ่งไปกว่านั้นได้มีการศึกษาวิจัยอย่างต่อเนื่องเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ โดยมีเทคโนโลยีใหม่ๆที่น่าสนใจเกิดขึ้น ล้วนเป็นองค์ความรู้ที่ได้มาจากเซลล์แสงอาทิตย์ในยุคที่สาม ที่ ถูกค้นพบว่าค่าช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานที่แตกต่างกันของสารกึ่งตัวนำส่งผลต่อประสิทธิภาพของ เซลล์แสงอาทิตย์ได้ ซึ่งความสามารถในการควบคุมค่าช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานนั้นสามารถทำได้ สำหรับอนุภาคในระดับนาโน นำมาสู่เทคโนโลยีแบบใหม่ คือการศึกษาเซลล์แสงอาทิตย์จากอนุภาค ระดับนาโน เช่น อนุภาคที่มีลักษณะท่อในระดับนาโน และหมุดควอนตัม เป็นต้น [24] โดยหนึ่งในเซลล์ แสงอาทิตย์จากยุคที่สามที่นักวิจัยต่างก็ให้ความสนใจในการศึกษาอนุภาคระดับนาโนคือ “เซลล์ แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์” เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางแบบผสมระหว่างวัสดุกึ่งตัวนำอินทรีย์ กับอนินทรีย์ ซึ่งเดิมมาจากการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง โดยใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิด ของแข็งในการดูดกลืนแสงอาทิตย์และกระตุ้นให้เกิดเป็นคู่อิเล็กตรอน-โฮล [26] เซลล์แสงอาทิตย์ เพอร์ออฟสไกต์นี้สามารถพัฒนาและให้ประสิทธิภาพสูงอย่างต่อเนื่อง มีช่วงการดูดกลืนแสงที่กว้าง สามารถควบคุมค่าช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานได้ อีกทั้งยังพัฒนาประสิทธิภาพได้อย่างรวดเร็วถึงร้อยละ 22 ภายในระยะเวลาห้าปี [9] โดยสิ่งเหล่านี้มันเองที่กลายเป็นจุดเด่นที่ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์ เพอร์ออฟสไกต์เป็นที่น่าจับตามอง แต่อย่างไรก็ตามเซลล์แสงอาทิตย์ในยุคนี้ยังคงอยู่ภายใต้การพัฒนา ในระดับห้องปฏิบัติการและไม่มีการจำหน่ายออกสู่ท้องตลาด

## 2.2 โครงสร้างการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์

### 2.2.1 เพอร์รอฟสไกต์

เพอร์รอฟสไกต์ถูกค้นพบครั้งแรกโดย Gustav Rose ในปีค.ศ. 1893 โดยชื่อเรียก “เพอร์รอฟสไกต์” มีที่มาจากผู้ที่ศึกษาโดยตรงเกี่ยวกับแร่ธาตุชาวรัสเซีย ชื่อ L.A. Perovski ซึ่งโครงสร้างผลึกแบบจำเพาะของเพอร์รอฟสไกต์นี้ถูกค้นพบครั้งแรกในรูปของสารประกอบอนินทรีย์แคลเซียมไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{CaTiO}_3$ ) ในลักษณะสูตรจำเพาะ  $\text{ABX}_3$  ที่อยู่ในรูปหน่วยเซลล์แบบคิวบิก โดยแคทไอออน A เป็นตัวที่ใหญ่ที่สุดที่ดำรงตำแหน่งตรงกลางของโครงสร้างแบบ Cubo-octahedral และแชร์พันธะกับแอนไอออน X ทั้ง 12 ตัว ในขณะที่ B เป็นแคทไอออนตัวเล็กกว่าที่อยู่ภายในโครงสร้างแบบออกตะฮีดรอลซึ่งแชร์พันธะกับแอนไอออน X เพียง 6 ตัวเท่านั้น [26] ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 โครงสร้างผลึกเพอร์รอฟสไกต์ ( $\text{ABX}_3$ )

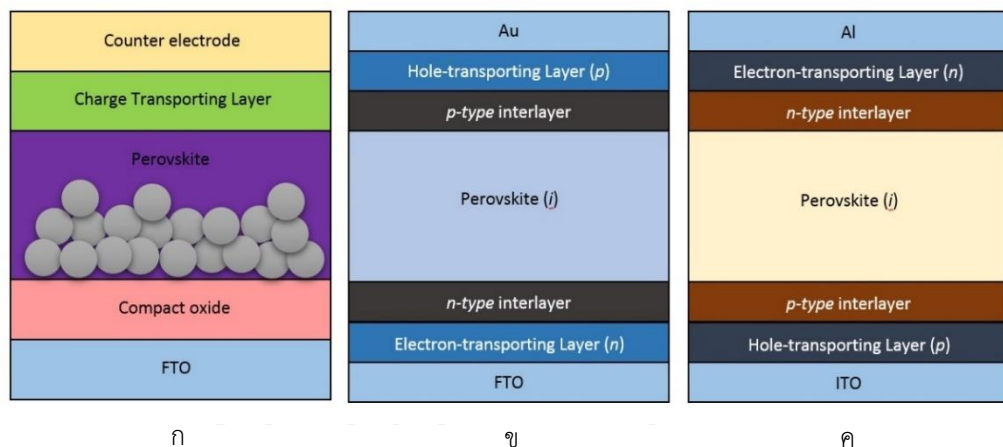
[3]

สารประกอบประเภทออกแกโนเมทัลลิกเฮไลด์ของเพอร์รอฟสไกต์ที่นิยมนำมาใช้เป็นองค์ประกอบของสารในการเป็นตัวดูดกลืนแสงอาทิตย์ โดย A เป็นแคทไอออนของสารอินทรีย์ มักถูกเลือกใช้เป็นเมทิลแอมโมเนียม ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  หรือ MA) และฟอร์รามิเดียม ( $\text{HCNHNH}_3$  หรือ FA) ในขณะที่ B เป็นแคทไอออนของโลหะ นิยมใช้เป็นธาตุตะกั่ว ( $\text{Pb}^{2+}$ ) หรือธาตุดีบุก ( $\text{Sn}^{2+}$ ) ส่วน X เป็นแอนไอออนหรือเฮไลด์ไอออน เช่น ไอโอดีน โบรมีน และคลอรีน เป็นต้น เมื่อประกอบรวมกันแล้วได้เป็นสารออกแกโนเมทัลลิกเฮไลด์ของเพอร์รอฟสไกต์ดังสูตรโครงสร้าง  $\text{ABX}_3$  ต่อไปนี้  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  และ  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  [27]

เพอร์รอฟสไกต์ทำหน้าที่ในการดูดซับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอร์รอฟสไกต์ กล่าวคือ ชั้นของเพอร์รอฟสไกต์จะทำหน้าที่หลักในการดูดกลืนแสงและเมื่อพลังงานโฟตอนของแสงนั้นมากพอจะสามารถกระตุ้นก่อให้เกิดเป็นคู่อิเล็กตรอน-โฮลหรือที่เรียกกันว่า “เอ็กซิตอน (Exciton)” จากนั้นคู่อิเล็กตรอน-โฮลจะแยกเป็นอิสระต่อกันและเคลื่อนที่ไปยังชั้นขั้วขนส่งประจุที่แตกต่างกัน อิเล็กตรอน

จะเคลื่อนไปยังชั้นที่ทำหน้าที่ในการขนส่งอิเล็กตรอน (Electron Transporting Layer หรือ ETL) ในขณะที่โฮลจะเคลื่อนที่ไปยังชั้นที่ทำหน้าที่ในการขนส่งโฮล (Hole Transporting Layer หรือ HTL) โดยสมบัติที่โดดเด่นของเพอร์รอฟสไกต์ คือ มีค่าแถบช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานอยู่ในช่วง 1.55-2.30 อิเล็กตรอนโวลต์ [5] ซึ่งเป็นช่วงสเปกตรัมที่กว้างในการดูดกลืนแสง สามารถรับโฟตอนที่มีพลังงานสูงเพียงพอต่อการกระตุ้นให้สร้างคู่อิเล็กตรอน-โฮลได้ อีกทั้งยังมีความสามารถในการเคลื่อนย้ายประจุและการขนส่งที่ดี ทำให้การกลับมารวมตัวกันอีกครั้งของคู่อิเล็กตรอนและโฮลเป็นไปได้ยากหลังจากถูกกระตุ้นให้เกิดเป็นอิเล็กตรอนและโฮลอิสระแล้ว ดังนั้น เมื่ออิเล็กตรอนและโฮลต่างก็เคลื่อนที่ผ่านชั้นได้อย่างถูกต้อง สมบูรณ์จนครบวงจร จะก่อให้เกิดเป็นพลังงานไฟฟ้าเกิดขึ้น

โครงสร้างในการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอร์รอฟสไกต์สามารถแบ่งออกไปได้ 2 แบบคือ โครงสร้างรอยต่อเมโซสโคปิกและโครงสร้างรอยต่อพลาแนร์แบบ n-i-p และแบบ p-i-n ดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 โครงสร้างการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์

ก.) โครงสร้างรอยต่อเมโซสโคปิก ข.) โครงสร้างรอยต่อพลาแนร์ แบบ n-i-p

ค.) โครงสร้างรอยต่อพลาแนร์ แบบ p-i-n

เพอร์รอฟสไกต์ของโครงสร้างแบบเมโซสโคปิกดังภาพที่ 4ก.) คือลักษณะของสารเพอร์รอฟสไกต์ที่แทรกซึมในรูพรุนและปกคลุมอยู่บนสารอินทรีย์ประเภทออกไซด์ซึ่งทำหน้าที่ในการสะสมอิเล็กตรอน ซึ่งที่ผ่านมานิยมใช้เป็นผลึกนาโนของไทเทเนียมออกไซด์ เนื่องจากให้ประสิทธิภาพที่สูง จากนั้นตามด้วยชั้นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ที่ทำหน้าที่ในการขนส่งโฮลและปิดท้ายด้วยชั้นของชั้นนำไฟฟ้านอกจากนี้ยังพบว่ามีงานวิจัยที่ไม่น้อยไปกว่ากันที่ใช้สารอินทรีย์ประเภทออกไซด์ที่เป็นสารกึ่งตัวนำ

ประเภทพีทำหน้าที่หลักในการสะสมและขนส่งโฮล เพื่อช่วยยืดอายุการใช้งานของวัสดุขนส่งโฮลได้ดีกว่าการใช้วัสดุอินทรีย์ซึ่งเดิมแทรกอยู่ระหว่างชั้นเพอร์รอฟสไกต์และชั้นนำไฟฟ้า ซึ่งหนึ่งในข้อจำกัดของการใช้โลหะออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นรูปพรุนข้างต้นนั้น จะต้องอาศัยความร้อนที่สูงในกระบวนการประกอบเซลล์ เพื่อเกิดเป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมและทำให้เกิดการยึดเกาะตัวกันระหว่างอนุภาคได้ ด้วยเหตุผลนี้จึงทำให้มีการพัฒนาเพื่อใช้อุณหภูมิที่ต่ำลงในกระบวนการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ เมื่อนำไปประยุกต์ต่อในระดับอุตสาหกรรมจะมีส่วนช่วยเป็นอย่างยิ่งในการลดต้นทุนในการผลิตที่ต่ำลง จึงเป็นที่มาของการเกิดโครงสร้างรอยต่อแบบพลานาร์

โครงสร้างรอยต่อแบบพลานาร์ มีลักษณะเป็นชั้นฟิล์มวางเรียงสัมผัสกันโดยตรง จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการใช้อย่างหลากหลายของวัสดุอินทรีย์และอนินทรีย์ ในการนำมาใช้เป็นชั้นขนส่งประจุ อีกทั้งยังสามารถแบ่งตามการจัดเรียงตัวได้เป็น 2 แบบ คือ แบบธรรมดาที่เรียกว่า “n-i-p” (ดังภาพ 4ข.) และ แบบสลับกันของชั้นที่ทำหน้าที่ในการขนส่งประจุที่เรียกว่า “p-i-n” (ดังภาพ 4ค.) โดยความแตกต่างขึ้นอยู่กับเส้นทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในการก่อให้เกิดเป็นกระแสไฟฟ้า โดยโครงสร้างรอยต่อพลานาร์แบบ n-i-p นั้น เป็นการสืบเนื่องมาจากเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ที่มีโครงสร้างแบบเมโซสโคปิกทั่วไป FTO/TiO<sub>2</sub>/Perovskite/Spiro-OMeTAD/Au โครงสร้างหลักในการประกอบเซลล์ เริ่มต้นด้วยชั้นที่ทำหน้าที่ในการสะสมและขนส่งอิเล็กตรอน (Electron Transporting Layer หรือ ETL) ถูกวางอยู่ด้านบนของชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสง จากนั้นตามมาด้วยชั้นของเพอร์รอฟสไกต์ที่ทำหน้าที่ในการดูดกลืนแสงอาทิตย์ ชั้นที่ทำหน้าที่ในการสะสมและขนส่งโฮล (Hole Transporting Layer หรือ HTL) แล้วปิดท้ายด้วยชั้นโลหะ โดยโครงสร้างรอยต่อพลานาร์ n-i-p นี้ แสงจะถูกส่องผ่านวัสดุชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสงจากด้านล่างสุดผ่านชั้นขนส่งอิเล็กตรอนขึ้นมาจนถึงชั้นเพอร์รอฟสไกต์ ความแตกต่างอย่างเด่นชัดของโครงสร้างรอยต่อแบบพลานาร์ n-i-p และแบบเมโซสโคปิก คือการใช้สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ที่ก่อตัวแน่นเป็นชั้นฟิล์มชั้นหนึ่งไปเลยในโครงสร้างรอยต่อแบบพลานาร์ของเซลล์แสงอาทิตย์ ไม่ได้เป็นการรวมกันของการก่อตัวแน่นของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์และความเป็นรูพรุนของโลหะออกไซด์ในชั้นเพอร์รอฟสไกต์ ในขณะที่โครงสร้างรอยต่อพลานาร์แบบ p-i-n จะเป็นการสลับกันของชั้นขนส่งโฮลและชั้นขนส่งอิเล็กตรอนในโครงสร้างการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ ดังนั้นแสงจะถูกส่องผ่านวัสดุชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสงจากด้านล่างสุดซึ่งสัมผัสกับชั้นขนส่งโฮลโดยตรงและทะลุผ่านมาจนถึงชั้นเพอร์รอฟสไกต์ โดยในส่วนของชั้นดูดกลืนแสงหรือชั้นเพอร์รอฟสไกต์จะขึ้นอยู่กับเกิดเป็นผลึกจากสารละลายของสารออกแกโนเมทัลลิกเฮไลด์ของเพอร์รอฟสไกต์ที่อยู่ระหว่างชั้นของวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพีที่ทำหน้าที่ขนส่งโฮล และวัสดุกึ่งตัวนำ

ชนิดเอ็นที่ทำหน้าที่ขนส่งอิเล็กตรอน ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพที่ได้ระหว่างเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์โครงสร้างรอยต่อเมโซสโคปิกและพลานาร์ พบว่าแบบหลังให้ประสิทธิภาพที่สูงกว่า [28] โดยในปัจจุบันพบว่าประสิทธิภาพที่ได้จากโครงสร้างรอยต่อพลานาร์แบบ n-i-p จะสูงกว่าแบบ p-i-n

โครงสร้างรอยต่อพลานาร์แบบ p-i-n งานวิจัยในวงกว้างส่วนมากของชั้นขนส่งอิเล็กตรอนนิยมใช้เป็นวัสดุอินทรีย์กึ่งตัวนำ  $PC_{61}BM$  เนื่องจากสามารถให้ความเสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ได้ดี แต่ทั้งนี้ทั้งนั้นก็ขึ้นอยู่กับความเรียบและความเป็นเนื้อเดียวกันของฟิล์มในชั้นขนส่งอิเล็กตรอนนี้ด้วยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ส่วนวัสดุที่นิยมใช้ในชั้นขนส่งโฮลคือพอลิเมอร์กึ่งตัวนำ PEDOT:PSS ซึ่งมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดี แต่พบว่าความสามารถในการขนส่งโฮลต่ำและเนื่องจากคุณสมบัติความเป็นไฮโดรฟิลิกหรือความชอบน้ำของ PEDOT:PSS นั้น ทำให้วงวอต่อการดูดซึมน้ำจำพวกความชื้นจากสิ่งแวดล้อม ส่งผลให้ชั้นเพอร์รอฟสไกต์ที่สัมผัสกันกับชั้นขนส่งอิเล็กตรอนนั้นถูกย่อยสลายได้อย่างรวดเร็ว รวมถึงความเป็นกรดของ PEDOT:PSS ที่ทำให้ขั้วนำไฟฟ้าโปร่งแสงถูกกัดกร่อนได้ ประสิทธิภาพและความเสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ก็จะลดลงตามลำดับ โดยในปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์แบบโครงสร้างรอยต่อพลานาร์แบบ p-i-n ให้ประสิทธิภาพอยู่ที่ประมาณร้อยละ 9-10 และค่อนข้างท้าทายต่อการปรับปรุงพัฒนาให้ได้ประสิทธิภาพที่สูงขึ้นไปกว่านี้ [29]

โครงสร้างรอยต่อพลานาร์แบบ n-i-p โดยส่วนมากงานวิจัยที่ผ่านมาเลือกใช้วัสดุอินทรีย์ไทเทเนียมออกไซด์เป็นชั้นขนส่งอิเล็กตรอน เนื่องจาก มีความสามารถในการกักเก็บและเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนได้ดี เป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่มีความสามารถในการดูดรับแสง อีกทั้งไทเทเนียมออกไซด์ค่อนข้างมีความเสถียรในตัวเองต่อเรื่องการให้ซึ่งต่อประสิทธิภาพที่ดีเยี่ยม ในขณะที่ชั้นขนส่งโฮลนั้นนิยมใช้เป็นวัสดุอินทรีย์ที่มีชื่อเต็มว่า “2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-pmethoxyphenyl-amine) 9,9-spirobifluorene หรือเรียกสั้นๆว่า spiro-OMeTAD” เนื่องจากให้ความสามารถในการขนส่งโฮลที่ดีเยี่ยม และส่งเสริมให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์สูงถึงร้อยละ 22 ซึ่งในการใช้วัสดุที่กล่าวมาข้างต้นนั้นสามารถเรียกได้ว่าเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ต้นแบบเพอร์รอฟสไกต์ประเภทโครงสร้างรอยต่อพลานาร์แบบ n-i-p แต่ทว่าในด้านของความเสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้นั้นยังคงถือว่าอยู่ในเกณฑ์ที่ต่ำอยู่ ดังนั้นในการปรับปรุง แก้ไขและพัฒนาความเสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์สามารถทำได้ 2 ทางเลือกคือ อย่างแรกเป็นการปรับปรุงชั้นดูดกลืนแสงหรือปรับโครงสร้างของสารเพอร์รอฟสไกต์ อย่างที่สองคือปรับปรุงและพัฒนาชั้นอื่นๆที่มีผลกระทบต่อความคงไว้ซึ่งประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ โดยในการปรับโครงสร้างของสารเพอร์รอฟสไกต์นั้นเป็นการ

แก้ปัญหาที่ตรงจุดที่สุด แต่ตัวผู้วิจัยเองจำเป็นต้องมีความรู้และความเชี่ยวชาญเป็นอย่างสูงด้านโครงสร้างสารอแกโนเมทัลลิกเฮไลด์ อีกทั้งยังค่อนข้างอันตรายเนื่องจากความเป็นพิษของสารตะกั่วที่เป็นองค์ประกอบหลักของเพอร์รอฟสไกต์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกที่จะศึกษาในส่วนของชั้นขนส่งโฮล เนื่องจากวัสดุที่เป็นที่นิยมใช้ที่กล่าวมาข้างต้นนั้น มีราคาที่สูง นอกจากนี้สารละลายที่ถูกเตรียมเพื่อนำมาใช้จำเป็นต้องมีความบริสุทธิ์ที่สูง การที่จะนำไปต่อยอดในระดับอุตสาหกรรมจึงเป็นเรื่องที่ค่อนข้างยาก จากงานวิจัยที่ผ่านมาจะพบว่า มีนักวิจัยจำนวนมากไม่น้อยที่พยายามเสาะหาวัสดุต่างๆ ที่สามารถนำมาใช้ เพื่อลดจุดบกพร่องของวัสดุอินทรีย์ข้างต้น ซึ่งหนึ่งในทางเลือกนั้นก็คือ การนำเอาวัสดุอนินทรีย์ที่สามารถหาได้ง่าย ความเป็นพิษที่ต่ำกว่า มีวิธีในการสังเคราะห์ที่หลากหลาย อีกทั้งยังคงความเสถียรภาพได้ดีกว่าอีกด้วย

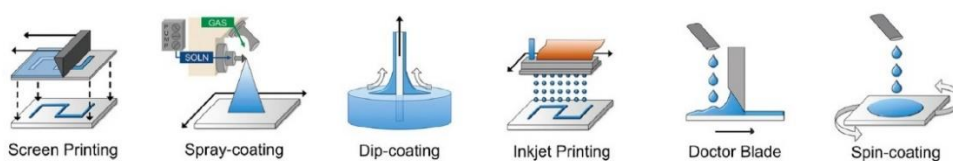
### 2.2.2 วัสดุที่ทำหน้าที่ในการขนส่งโฮลของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์

วัสดุที่ใช้ในการขนส่งโฮล (Hole Transporting material หรือ HTM) มีหน้าที่หลักในการเคลื่อนย้ายโฮลจากชั้นเพอร์รอฟสไกต์ไปยังชั้นขั้วโลหะ อีกทั้งยังช่วยป้องกันการสัมผัสกันโดยตรงระหว่างชั้นดูดกลืนแสงและขั้วโลหะ [30] ซึ่งจะส่งผลให้เกิดการกลับมารวมกันอีกครั้งของอิเล็กตรอนและโฮล อีกทั้งยังเป็นการหลีกเลี่ยงการสลายตัวที่จะเกิดขึ้นเมื่อเพอร์รอฟสไกต์สัมผัสโดยตรงกับขั้วโลหะ ซึ่งสิ่งเหล่านี้จะส่งผลโดยตรงต่อการลดลงของประสิทธิภาพและความคงอยู่ในระยะยาวของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ โดยตามอุดมคติแล้วนั้น วัสดุที่นำมาใช้เป็นชั้นขนส่งโฮลในเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ต้องเป็นวัสดุที่มีค่าชั้นระดับพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนอาศัยอยู่ (Highest Occupies Molecular Orbital หรือ HOMO) มากกว่าของชั้นเพอร์รอฟสไกต์ เพื่อที่จะสามารถขนถ่ายโฮลจากชั้นเพอร์รอฟสไกต์ไปยังชั้นขนส่งโฮลต่อไปได้ ซึ่งสัมพันธ์กับค่าแรงดันไฟฟ้าวงจรมืด (Open circuit voltage หรือ Voc) ที่เพิ่มขึ้น จากนั้นยังพบว่าวัสดุนำส่งโฮลที่ดีควรมีความสามารถในการเคลื่อนย้ายประจุมากกว่า  $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$  สามารถดูดกลืนแสงได้เล็กน้อยในช่วงคลื่นที่ตามองเห็นได้และช่วงใกล้เคียงคลื่นอินฟราเรด รวมถึงเสถียรภาพต่อความร้อนและปฏิกิริยาโฟโตเคมีที่เกิดขึ้น ในส่วนของความหนาของชั้นขนส่งโฮลเองก็ถือเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึง เนื่องจากส่งผลต่อค่า series resistance ซึ่งสัมพันธ์โดยตรงกับค่า Fill Factor หรือ FF (%) ของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ จากการรวบรวมและวิเคราะห์ข้อมูลพบว่า ความหนาของชั้นขนส่งโฮลที่มีความเหมาะสมที่สุดในการนำมาประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์อยู่ที่ช่วงระหว่าง 100-200 นาโนเมตร [31]

ในการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์จากกระบวนการเตรียมด้วยสารละลายนั้น พบว่ามีหลากหลายวิธีในการนำมาใช้เพื่อสร้างแต่ละชั้นสำคัญของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ โดยในงานวิจัยนี้จะขอมุ่งเน้นไปทางด้านวิธีในการสร้างเป็นชั้นขนส่งโฮล ซึ่งพบว่ามีหลากหลายวิธีดังต่อไปนี้

screen-printing, spray-coating, dip-coating, inkjet printing, doctor blading, และ spin-coating ดังรูปที่ 5 [32] ซึ่งแต่ละวิธีก็มีจุดเด่นที่แตกต่างกันไป

- Screen Printing หรือที่เรียกว่า “เทคนิคการสกรีน”  
เป็นเทคนิคที่นิยมใช้กันมากในกระบวนการสร้างชั้นฟิล์มของเซลล์แสงอาทิตย์ เนื่องจากสามารถทำได้ง่ายและมีกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน เทคนิคการสกรีนมีความน่าสนใจตรงที่สามารถควบคุมปริมาณการใช้สารเคมีที่จะนำมาใช้พิมพ์เป็นฟิล์มบางได้อย่างแม่นยำและได้ออกมาเป็นฟิล์มที่มีความเรียบเนียน เป็นเนื้อเดียวกัน
- Spray-coating หรือที่เรียกว่า “เทคนิคการเคลือบแบบฉีดพ่น”  
เป็นกระบวนการฉีดพ่นกระจายสารลงบนซับสเตรทที่ร้อน เพื่อระเหยเอาผลึกที่เกินที่ไม่ต้องการออก รวมถึงสารละลายที่มีอยู่มากเกินนั้นก็จะถูกกำจัดออกในรูปของการระเหยเป็นไอ โดยเทคนิคการฉีดพ่นนี้เป็นหนึ่งวิธีที่นิยมใช้กันในการสร้างเป็นฟิล์มบางเนื่องจากทำได้ง่าย ไม่ยุ่งยากและให้ผลลัพธ์ที่มีประสิทธิภาพดีเยี่ยม
- Dip-coating หรือที่เรียกว่า “เทคนิคการเคลือบแบบจุ่ม”  
เป็นกระบวนการเคลือบโดยนำซับสเตรทจุ่มลงไปในสารละลายเพื่อทำการเคลือบในขณะที่เปียก ซึ่งจะเริ่มเกิดการฟอร์มตัวของสารละลายเกิดขึ้นบนแผ่นซับสเตรท จากนั้นทำการดึงซับสเตรทขึ้นจากสารละลายที่เปียก โดยอาศัยการควบคุมความเร็วที่ใช้ในการดึงซับสเตรทออก อุณหภูมิของสารละลายขณะนั้นและสภาวะบรรยากาศในขณะที่เกิดการระเหยของตัวทำละลาย ซึ่งจะส่งผลต่อการฟอร์มตัวของฟิล์มที่แตกต่างกัน



รูปที่ 5 แสดงวิธีการสร้างชั้นขนส่งโฮลด้วยกระบวนการต่างๆ

- Inkjet Printing หรือที่เรียกว่า “เทคนิคการพิมพ์แบบพ่นหยดหมึก”  
เป็นเทคนิคการวางฟิล์มที่สามารถกำหนดและเปลี่ยนแปลงลักษณะของรูปแบบที่ต้องการได้ง่าย โดยอาศัยการป้อนข้อมูลให้ระบบปฏิบัติการซอฟต์แวร์ ซึ่งถือเป็นจุดเด่นของเทคนิคชนิดนี้ เนื่องจากสามารถเลือกวางฟิล์มได้หลายรูปแบบ เทคนิคนี้มีความเหมาะสมสำหรับนำไปพัฒนาต่อในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากสามารถนำไปใช้ในการทดลองเพื่อวางฟิล์มได้ในรูปแบบที่หลากหลาย ตั้งแต่ขั้นเริ่มต้น

ออกแบบจำลองไปจนถึงการเพิ่มระดับเพื่อทำในขนาดใหญ่ขึ้น อีกทั้งยังใช้ต้นทุนในการผลิตที่ต่ำ เนื่องจากไม่ต้องทำในสภาวะสุญญากาศซึ่งเป็นจุดสำคัญที่ช่วยส่งเสริมให้มีต้นทุนการผลิตที่ต่ำลง อีกทั้งตัวหมึกที่นำมาใช้ในกระบวนการวางฟิล์มเป็นโลหะและเกลือผสมกัน ก็ยังทำให้ราคาของวัสดุถูกลงไปอีก และของเสียที่เกิดขึ้นก็มีเพียงเล็กน้อย [33]

- Doctor Blade หรือที่เรียกว่า “กระบวนการต็อกเตอร์เบลด”

เป็นการนำวัสดุที่มีลักษณะสภาพเป็นของเหลวที่หนืดเพื่อนำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มบาง โดยอาศัยการปาดด้วยใบมีด (blade) บนของเหลวให้เกิดการแผ่กระจายบนซับสเตรท ความหนาของชั้นฟิล์มสามารถควบคุมได้ด้วยความเร็วในการปาด นอกจากนั้นเทคนิคนี้ยังสามารถใช้ได้กับซับสเตรทที่มีขนาดใหญ่ ส่งผลทำให้มีความเหมาะสมต่อการใช้เพื่อขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางในระดับอุตสาหกรรม

- Spin-coating หรือที่เรียกว่า “เทคนิคการหมุนเหวี่ยง”

เป็นอีกหนึ่งในกระบวนการที่นิยมใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง โดยซับสเตรทจะถูกหมุนเหวี่ยงรอบแกนซึ่งตั้งฉากกับบริเวณที่จะถูกเคลือบฟิล์มบาง ตัวหมุนเหวี่ยงหรือสปินเนอร์นี้จะถูกออกแบบให้ใช้สำหรับการเคลือบของเหลวฟิล์มบางบนซับสเตรทที่ต้องการด้วยความเร็วที่สูงในการหมุน จนของเหลวเกิดการแผ่กระจาย เรียบเนียนและกลายเป็นฟิล์มบางเกิดขึ้น ซึ่งความหนาของฟิล์มบางจะถูกควบคุมด้วยความเร็วที่ใช้ในการหมุน เวลาที่ใช้ในการหมุน ปริมาณของสารละลายที่นำมาใช้และความหนืดของสารละลายที่นำมาเคลือบเป็นฟิล์มบาง เทคนิคการหมุนเหวี่ยงนี้จะสัมพันธ์กับกระบวนการทั้ง 4 ขั้นตอนหลัก ซึ่งประกอบด้วยกระบวนการวางฟิล์มบาง (deposition), กระบวนการหมุนเหวี่ยง (spin-up), กระบวนการหลังเสร็จสิ้นการหมุนเหวี่ยง (spin-off) และ กระบวนการระเหย (evaporation)

กระบวนการวางฟิล์มบาง (deposition) ต้องใช้จำนวนของสารละลายที่ค่อนข้างมากในการวางเป็นฟิล์มบนซับสเตรทที่หมุนเหวี่ยง โดยทำการหยดสารละลายลงบนซับสเตรทที่บริเวณกึ่งกลาง สารละลายจำนวนมากถูกใช้ในการวางฟิล์มด้วยวิธีนี้ เนื่องจากต้องการให้เกิดเป็นฟิล์มที่มีความเรียบเนียน มีการฟอร์มตัวเป็นเนื้อเดียวกันอย่างต่อเนื่อง เพราะขณะที่มีการหมุนเหวี่ยงของซับสเตรทสารละลายบางส่วนจะระเหยออกไป

กระบวนการหมุนเหวี่ยง (spin-up) เริ่มต้นด้วยการที่ซับสเตรทถูกเร่งความเร็วจนกระทั่งการเร่งความเร็วนั้นสิ้นสุดลง เมื่อเกิดแรงหมุนเกิดขึ้นจะก่อให้เกิดเป็นคลื่น



หมุนเกลียวบริเวณผิวหน้าของฟิล์มบนซับสเตรท โดยเกลียวคลื่นที่เกิดขึ้นนี้จะค่อยๆถูกผลักและไหลออกแผ่กระจายทั่วผิวหน้าซับสเตรท และส่งผลให้ฟิล์มมีลักษณะที่เป็นเนื้อเดียวกัน

กระบวนการหลังเสร็จสิ้นการหมุนเหวี่ยง (spin-off) สารละลายจำนวนมากเกินพอนั้นจะถูกกำจัดออกจากซับสเตรทไป โดยขณะที่มีการหมุนเหวี่ยงเกิดขึ้นนั้น สารละลายที่ถูกหยดลงไปจะเริ่มมีลักษณะเป็นสารละลายบางๆแผ่ออกด้วยแรงหมุนเหวี่ยงที่ให้เข้าไป จนกระทั่งผ่านไประยะหนึ่งสารละลายจำนวนหนึ่งจะถูกกระเหยออกไป ความหนืดของของเหลวบนผิวซับสเตรทก็จะเพิ่มขึ้นและก่อตัวเกิดเป็นฟิล์มบาง

กระบวนการระเหย (evaporation) เป็นขั้นตอนสำคัญที่ส่งผลต่อการฟอร์มตัวของฟิล์มบาง การที่สารละลายระเหยเร็วกว่าเวลาที่ใช้ในการหมุนเหวี่ยงซับสเตรทส่งผลต่อฟิล์มได้ โดยทำให้ฟิล์มบางที่เกิดขึ้นไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ดังนั้นในขั้นตอนนี้จึงจำเป็นต้องเข้าใจถึงคุณสมบัติของสารละลายและเวลาที่ใช้ในการหมุนเหวี่ยงซับสเตรทที่เหมาะสม

จุดเด่นที่น่าสนใจของเทคนิคการหมุนเหวี่ยง คือ สามารถควบคุมความหนาของชั้นฟิล์มบางที่ต้องการได้ง่าย โดยการควบคุมความเร็วที่ใช้ในการหมุนเหวี่ยงซับสเตรทและฟิล์มที่ได้จะค่อนข้างมีความเรียบเนียนที่สูงและเป็นเนื้อเดียวกัน ในขณะที่จุดอ่อนของเทคนิคนี้มีเพียงแค่ว่าไม่เหมาะสมกับการนำไปใช้สร้างฟิล์มระดับอุตสาหกรรมในปัจจุบัน

โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ามีการนำวัสดุที่หลากหลายชนิด ทั้งแบบวัสดุอินทรีย์และวัสดุอนินทรีย์เพื่อนำมาสร้างเป็นฟิล์มบางของชั้นขนส่งโฮล โดยในที่นี้เราต้องการศึกษาเป็นวัสดุอินทรีย์ เนื่องจากสามารถคงสภาพซึ่งประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่สูง ส่วนมากเป็นวัสดุที่หาได้ทั่วไป มีกระบวนการสังเคราะห์ที่ไม่ซับซ้อน มีความสามารถในการขนส่งโฮลที่สูง อีกทั้งยังมีราคาต้นทุนการผลิตที่ต่ำกว่าการใช้วัสดุอินทรีย์ [34] แสดงได้ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงโครงสร้างการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ พร้อมแสดงค่า Jsc, Voc, FF(%), PCE(%) และ stability

HTM	Jsc (mA*cm <sup>-2</sup> )	Voc (V)	Fill Factor	PCE (%)	Stability	Reference
NiOx	20.76	1.11	0.81	18.76	720 h.	[35]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22.88	0.94	0.73	15.59	300 h.	[36]
MoO <sub>3</sub>	21.49	1.00	0.69	14.87	240 h.	[37]
CuO <sub>x</sub>	22.42	1.03	0.76	17.43	650 h.	[38]
CuSCN	23.24	1.11	0.78	20.4	1000 h.	[39]
CuI	22.60	0.99	0.71	16.8	288 h.	[40]
CuS	22.30	1.02	0.71	16.2	250 h.	[41]
CZTS	20.54	1.06	0.59	12.75	-	[15]

Qiqi He และคณะผู้วิจัยดำเนินการพัฒนาเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ ที่มีการใช้วัสดุอินทรีย์นิกเกิลออกไซด์ทำหน้าที่ในการขนส่งโฮล ด้วยข้อจำกัดของวัสดุอินทรีย์นิกเกิลออกไซด์ที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ต่ำแต่ความเสถียรภาพสูง การโคบอลโหะบางชนิดลงสามารถช่วยให้สมบัติทางไฟฟ้าดีขึ้น เนื่องด้วยความเป็นผลึกและความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้นของฟิล์มในชั้นขนส่งโฮล ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกใช้โลหะคอปเปอร์ที่หาง่ายและมีอยู่อย่างมากมาย จากการวิเคราะห์ผลพบว่าการนำโลหะคอปเปอร์โดปลงบนนิกเกิลออกไซด์เพื่อใช้เป็นชั้นขนส่งโฮลนั้น ให้ความสามารถในการแยกกันของประจุและกักเก็บประจุได้ดีขึ้น นอกเหนือจากนั้นเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์นี้สามารถคงไว้ซึ่งประสิทธิภาพจากตอนเริ่มได้ถึง 86% เมื่อเวลาผ่านไป 30 วัน

Zhiyong Liu และคณะผู้วิจัยศึกษาการใช้วัสดุอินทรีย์วาเนเดียมเพนทอกไซด์ในการปรับปรุงชั้นขนส่งโฮล จากเดิมที่ใช้เป็นวัสดุอินทรีย์ PEDOT:PSS ที่มีฤทธิ์ในการกัดกร่อนขั้วโลหะนำไฟฟ้าโปร่งแสง ซึ่งส่งผลให้เซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์มีความเสถียรภาพต่ำ งานวิจัยนี้จึงได้มีการนำวัสดุอินทรีย์วาเนเดียมเพนทอกไซด์ที่มีราคาถูกและมีความเสถียรภาพที่สูงในสภาวะบรรยากาศสร้างเป็นชั้นฟิล์มบางแทรกอยู่ระหว่างจากกระจกขั้วโลหะนำไฟฟ้าโปร่งแสงและชั้นขนส่งโฮลที่สร้างจากวัสดุอินทรีย์ เพื่อช่วยปกป้องขั้วโลหะนำไฟฟ้าโปร่งแสงจากการโดนกัดกร่อนและปกป้องชั้นดูดกลืนแสงหรือชั้นเพอร์รอฟสไกต์จากการไวต่อความชื้นและออกซิเจนเมื่อได้รับสัมผัสจากอากาศ ส่งผลให้

เซลล์แสงอาทิตย์สามารถคงไว้ซึ่งประสิทธิภาพได้นานขึ้นถึง 300 ชั่วโมงด้วยประสิทธิภาพต่ำสุดเป็นร้อยละ 70

Fuhua Hou และคณะผู้วิจัยพบว่าจากค่า  $J_{sc}$  ที่ได้สามารถบอกได้ว่าการใช้โมลิตินัมออกไซด์เป็นวัสดุในชั้นขนส่งโฮลนั้นสามารถช่วยให้การแยกและการส่งผ่านประจุในชั้นนี้ดีขึ้น อีกทั้งคุณสมบัติความเป็นสารอนินทรีย์ของโมลิตินัมออกไซด์สามารถช่วยในการคงไว้ซึ่งประสิทธิภาพได้ถึง 93% ในระยะเวลา 10 วัน แต่ในทางตรงกันข้ามประสิทธิภาพที่ได้จากการปรับปรุงชั้นขนส่งโฮลนี้ไม่ได้สูงขึ้นตามที่คาดหวังไว้ เป็นผลมาจากฟิล์มที่ได้ในชั้นเพอร์รอฟสไกต์ที่มีความเรียบเนียน ความเป็นเนื้อเดียวกันและความเป็นผลึกที่ต่ำเมื่อทำการวางฟิล์มต่อจากชั้นขนส่งโฮลซึ่งใช้วัสดุอนินทรีย์โมลิตินัมออกไซด์ ผลที่ได้รับคือเกิดการกลับมารวมตัวกันอีกครั้งของอิเล็กตรอนและโฮล

ต่อมาพบว่ามีงานวิจัยจำนวนไม่น้อยที่เริ่มให้ความสนใจกับสารอนินทรีย์แบบกึ่งตัวนำที่มีคอปเปอร์เป็นองค์ประกอบพื้นฐาน ซึ่งมีอยู่มากมายบนโลก มีคุณสมบัติของการนำไฟฟ้าได้ดีเยี่ยมและมีความเสถียรภาพในตัวมันเองที่ดี อาทิเช่น คอปเปอร์ออกไซด์ คอปเปอร์ไซยาไนด์ คอปเปอร์ไอโอไดด์ คอปเปอร์ซัลไฟด์และคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ โดย Zhi-Kai Yu และคณะผู้วิจัยได้ศึกษาการใช้คอปเปอร์ออกไซด์เพื่อใช้เป็นวัสดุในชั้นขนส่งโฮล ซึ่งเป็นการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์แบบโครงสร้างรอยต่อพลานาร์ p-i-n พบว่าการใช้วัสดุอนินทรีย์คอปเปอร์ออกไซด์ช่วยส่งผลให้ค่าแรงดันไฟฟ้าที่สภาวะวงจรเปิด (Voc) เพิ่มขึ้น เนื่องจากผลของความเป็นผลึกที่เพิ่มมากขึ้นและจัดเรียงตัวกันอย่างแน่นหนาของของชั้นดูดซับแสงเพอร์รอฟสไกต์ในชั้นถัดจากวัสดุอนินทรีย์คอปเปอร์ออกไซด์ ความเป็นผลึกของชั้นเพอร์รอฟสไกต์ที่เพิ่มมากขึ้นและการไม่เกิดขึ้นของพินโฮลนี้จะส่งผลให้ความสามารถในการขนส่งประจุดีขึ้น การกลับมารวมตัวกันอีกครั้งของอิเล็กตรอนและโฮลนั้นต่ำลง ค่า  $J_{sc}$  ที่ได้จะสูงขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้มีค่าสูงถึงร้อยละ 17.43 อีกทั้งยังสามารถคงไว้ซึ่งประสิทธิภาพได้สูงสุด 90% เป็นระยะเวลานานถึง 650 ชั่วโมง

Vinod E. Madhavan และคณะผู้วิจัยพบว่าค่าความหนาแน่นกระแสลัดวงจร ( $J_{sc}$ ) เพิ่มขึ้นเมื่อใช้คอปเปอร์ไซยาไนด์ เนื่องจากความสามารถในการขนส่งประจุของวัสดุอนินทรีย์คอปเปอร์ไซยาไนด์ที่สูงกว่าการใช้เป็นวัสดุอินทรีย์ Spiro-oMeTAD โดยในทางทฤษฎีกล่าวไว้ว่าค่าแรงดันไฟฟ้าที่สภาวะวงจรเปิด (Voc) ที่สูงจะช่วยลดการกลับมารวมตัวกันอีกครั้งของอิเล็กตรอนและโฮล เมื่อเปรียบเทียบการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์แบบมาตรฐานระหว่างการใช้วัสดุอนินทรีย์คอปเปอร์ไซยาไนด์และวัสดุอินทรีย์ Spiro-oMeTAD พบว่าจุดอ่อนของการใช้คอปเปอร์ไซยาไนด์

เป็นชั้นขนส่งโฮลในงานวิจัยนี้ คือได้ค่า Voc ที่ต่ำกว่าส่งผลให้เกิดการกลับมารวมตัวกันของ อิเล็กตรอนและโฮลที่สูงกว่าการใช้วัสดุอินทรีย์ Spiro-oMeTAD [42]

ในปี 2018 Neha Arora และคณะผู้วิจัย ศึกษาผลของความเสถียรภาพจากการสัมผัสกัน ของชั้นขนส่งโฮลซึ่งแทรกอยู่ระหว่างชั้นดูดกลืนแสงเพอร์รอฟสไกท์และขั้วโลหะไฟฟ้าในเซลล์ แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์ จากการวิเคราะห์ค่าการขนถ่ายโฮลระหว่างชั้นเพอร์รอฟสไกท์และชั้นขนส่งโฮล พบว่าเมื่อใช้เป็นวัสดุอินทรีย์ที่นอกจากจะให้ความเสถียรภาพที่ดีกว่าแล้วนั้น ค่าการขนถ่ายโฮลก็มีความไวสูงกว่าการใช้เป็นวัสดุอินทรีย์ ซึ่งในงานวิจัยนี้สนใจการใช้วัสดุอินทรีย์เป็น “คอปเปอร์ไอโซนาไนต์” จากนั้นศึกษาผลความเสถียรภาพต่อความร้อนในชั้นขนส่งโฮล ซึ่งพบว่าที่ความร้อนสูงๆ โลหะจากขั้วนำไฟฟ้าจะสามารถแพร่ผ่านไปยังชั้นขนส่งโฮลได้ ส่งผลให้เซลล์แสงอาทิตย์เสื่อมถอยได้อย่างรวดเร็ว สิ่งหนึ่งที่สามารถช่วยยับยั้งการแพร่ของโลหะเมื่อได้รับความร้อนนั้น คือการสร้างชั้นฟิล์มให้มีความเป็นเนื้อเดียวกันและเกาะตัวกันอย่างแน่นหนา จะช่วยกักกันไม่ให้โลหะเกิดการแพร่กลับมายังชั้นขนส่งโฮลได้ ความเสื่อมสภาพของเซลล์ก็ลดลง

Weihai Sun และคณะผู้วิจัย ปรับปรุงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์ เป็นการนำเอาวัสดุอินทรีย์คอปเปอร์ไอโอดาไต์ที่มีราคาถูกและมีกระบวนการในการสังเคราะห์ที่ไม่ยุ่งยากเมื่อเทียบกับการใช้วัสดุอินทรีย์ PEDOT:PSS มาสร้างเป็นฟิล์มของชั้นขนส่งโฮลที่มีโครงสร้างการประกอบเซลล์แบบ p-i-n และเกิดเป็นฟิล์มได้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมในการหยดคลอโรเบนซีนเพื่อกำจัดสารละลายของเพอร์รอฟสไกท์ที่ชั้นดูดกลืนแสงและเกิดเป็นฟิล์มซึ่งอยู่เหนือชั้นขนส่งโฮล โดยช่วงห่างของระยะเวลาที่ใช้ในการหยดคลอโรเบนซีนต่อจากเพอร์รอฟสไกท์นั้นจะต้องไม่ส่งผลกระทบหรือทำลายเนื้อฟิล์มในชั้นขนส่งโฮล พบว่าชั้นขนส่งโฮลที่ทำมาจากคอปเปอร์ไอโอดาไต์ ให้ฟิล์มที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน เกาะตัวกันอย่างแน่นหนาและมีความเรียบเนียน ช่วงห่างของระยะเวลาในการหยดคลอโรเบนซีนที่เหมาะสม ไม่ทำลายเนื้อฟิล์มในชั้นขนส่งโฮลคอปเปอร์ไอโอดาไต์ซึ่งก่อให้เกิดช่องว่างที่ส่งผลให้เกิดการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล จากการสัมผัสกันโดยตรงของชั้นดูดกลืนแสงและขั้วโลหะคือ 4.5 วินาที ซึ่งเป็นช่วงห่างของระยะเวลาที่ให้ค่าประสิทธิภาพสูงสุดเป็น 16.8% เนื่องจากการขนถ่ายโฮลที่เป็นไปอย่างต่อเนื่อง อีกทั้งสามารถคงไว้ซึ่งประสิทธิภาพจากตอนเริ่มแรกได้ถึง 93% ในช่วงระยะเวลา 288 ชั่วโมง เมื่อเทียบกับการใช้ PEDOT:PSS ที่คงประสิทธิภาพได้ในระยะเวลาที่สั้น

Haixia Rao และคณะผู้วิจัย นำเอาวัสดุอินทรีย์คอปเปอร์ซัลไฟด์มาใช้เป็นชั้นขนส่งโฮลในเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์ เพื่อศึกษาพื้นผิวและความขรุขระที่ได้จากการสร้างฟิล์มในชั้นขนส่งโฮลจากวัสดุอินทรีย์ชนิดนี้ที่สัมผัสโดยตรงกับขั้วอิเล็กโทรดโปร่งแสง ITO ให้ได้มาซึ่งประสิทธิภาพที่สูงของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์จากฟิล์มที่มีความสามารถในการขนส่งโฮลที่ดี จากการทดลองพบว่า การสร้างฟิล์มคอปเปอร์ซัลไฟด์จำนวน 2 ชั้นให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุด เนื่องจากเนื้อฟิล์มที่มี

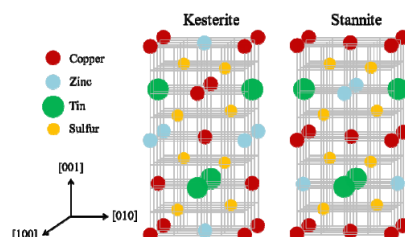
ลักษณะการเกาะกันที่แน่น มีความเป็นเนื้อเดียวกันและพื้นผิวที่เรียบเนียน ส่งผลให้รอยต่อระหว่างชั้นขนส่งโฮลและชั้นดูดกลืนแสงมีความสม่ำเสมอ ส่งผลให้ Fill Factor มีค่าที่ค่อนข้างสูงอีกทั้งค่า Voc ที่ได้ก็สูงขึ้นจากเดิมที่ใช้ชั้นขนส่งโฮลเป็นวัสดุอินทรีย์ PEDOT:PSS เนื่องจากค่า shunt resistance ที่เพิ่มขึ้นและค่าการรั่วไหลของกระแสที่ลดลง ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ดีขึ้นเมื่อใช้คอปเปอร์ซัลไฟด์เป็นชั้นขนส่งโฮล

Qiliang Wu และคณะผู้วิจัยเริ่มนำสารอนินทรีย์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่เดิมถูกใช้เป็นชั้นในการดูดกลืนแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ นำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุขนส่งโฮลในเซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอร์รอฟสไกต์ เนื่องจากมีค่าชั้นระดับพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนอาศัยอยู่ (Highest Occupies Molecular Orbital หรือ HOMO) สูงกว่าของชั้นเพอร์รอฟสไกต์และสูงกว่าเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จึงทำให้มีความเหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้เพื่อขนถ่ายโฮลจากชั้นเพอร์รอฟสไกต์ไปยังชั้นขนส่งโฮลได้ โดยผู้วิจัยค้นพบว่าการนำวัสดุอนินทรีย์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มาสร้างเป็นชั้นขนส่งโฮลที่อยู่ระหว่างชั้นเพอร์รอฟสไกต์และชั้นอิเล็กโทรด สามารถช่วยลดการกลับมารวมตัวกันอีกครั้งของอิเล็กตรอนและโฮลได้ อีกทั้งจากการทดลองทำให้ทราบว่าขนาดของผลึกนาโนในการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาแตกต่างกันส่งผลต่อคุณสมบัติในการดูดซับแสง ความเป็นผลึกและโครงสร้างออสซิลเลชันของฟิล์มบาง โดยพบว่าประสิทธิภาพที่ได้จากการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์นี้ จะยังคงไม่สูงนัก เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้วัสดุอินทรีย์อื่นๆซึ่งมีคอปเปอร์เป็นองค์ประกอบพื้นฐานเช่นกัน อย่างไรก็ตามอุปกรณ์แสงอาทิตย์นี้สามารถคงไว้ซึ่งประสิทธิภาพได้ยาวนานกว่าการนำวัสดุอินทรีย์มาใช้เป็นชั้นขนส่งโฮล สิ่งที่น่าค้นหาคือยังมีงานวิจัยไม่มากนักที่ศึกษาการนำวัสดุอินทรีย์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มาสร้างเป็นชั้นขนส่งโฮล อีกทั้งยังมีตัวแปรอีกมากมายที่น่าสนใจให้ทำการศึกษาเพื่อพัฒนาให้ได้มาซึ่งเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ที่มีความเสถียรภาพที่สูงยิ่งขึ้น

### 2.3 คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ เป็นวัสดุกึ่งตัวนำอนินทรีย์ประเภทพีที่มีค่าชั้นระดับพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนอาศัยอยู่มากกว่าของชั้นเพอร์รอฟสไกต์ ทำให้สามารถขนถ่ายโฮลที่สร้างจากชั้นเพอร์รอฟสไกต์ไปยังชั้นขนส่งโฮลได้ อีกทั้งยังมีองค์ประกอบหลักพื้นฐานคือคอปเปอร์ ซึ่งเป็นสารที่หาได้ง่าย ราคาไม่สูงอีกทั้งยังเป็นพิษต่ำ เป็นวัสดุที่ให้ความเสถียรภาพที่สูง มีค่าความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน 1-1.5 อิเล็กตรอนโวลต์ และมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมากกว่า  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  โดยโครงสร้างของสารคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์สามารถเกิดขึ้นได้เป็น 2 แบบ คือ เคสเตรอไรท์ (kesterite) และสแตนไนต์ (stannite) ซึ่งมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวของผลึกแบบเตตระโกนอลที่

เหมือนกัน ต่างกันเพียงการจัดเรียงตัวของอะตอมคอปเปอร์และซิงค์ แสดงดังรูปที่ 6 [43] ซึ่งโครงสร้างที่เหมาะสมต่อการนำมาประยุกต์ใช้ในงานเซลล์แสงอาทิตย์คือโครงสร้างแบบเตตระโกนอลเคสเทอไรท์ (kesterite) เนื่องจากมีความเสถียรมากกว่าโครงสร้างแบบสแตนไนต์ (stannite)



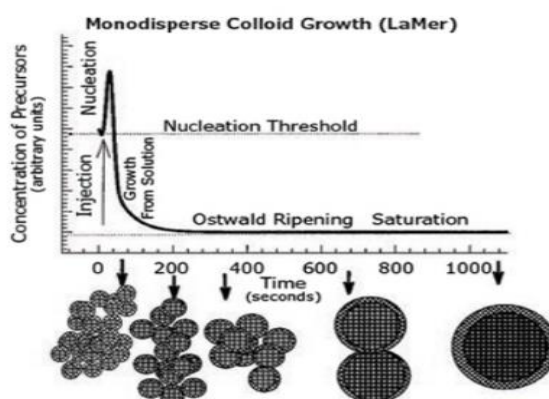
รูปที่ 6 โครงสร้างการจัดเรียงตัวของผลึกแบบเตตระโกนอลของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (CZTS) แบบเคสเทอไรท์ (kesterite) และแบบสแตนไนต์ (stannite) [2]

### 2.3.1 วิธีในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

ที่ผ่านมาทีมงานวิจัยจำนวนหนึ่งให้ความสนใจในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ซึ่งวิธีการในการสังเคราะห์นั้นต่างก็มีจุดประสงค์หลักเพื่อการกระจายตัวที่สม่ำเสมอของขนาดอนุภาคนาโน โดยการที่ขนาดของอนุภาคนาโนมีค่าใกล้เคียงกันนี้จะช่วยส่งผลให้เกิดการกระจายตัวที่ดีในสารละลายและเนื้อฟิล์มด้วยความเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อนำมาประยุกต์ใช้ในเชิงอุปกรณ์ไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับแสงนี้จะสามารถช่วยเสริมให้ได้ประสิทธิภาพที่ดียิ่งขึ้น โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมา วิธีที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ได้แก่ วิธีฮอท-อินเจ็คชั่น วิธีไฮโดรเทอร์มอล และวิธีโซล-เจล

วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์แบบฮอท-อินเจ็คชั่น หลักการทำงานของการทำงานของการเกิดเป็นอนุภาคนาโนนั้นเป็นไปตามทฤษฎีของ “LaMer and Dineger” ผู้ซึ่งอธิบายการเกิดของอนุภาคนาโนที่มีลักษณะการกระจายของขนาดที่ใกล้เคียงกัน (monodisperse) โดยเค้าอธิบายว่าการกระจายของขนาดที่ใกล้เคียงกัน (monodisperse) จะขึ้นอยู่กับ การเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วของนิวเคลียส (nucleation) ในช่วงต้น ซึ่งตามด้วยการควบคุมสถานะการเจริญเติบโต (Growth state) ของนิวเคลียสที่มีอยู่ และได้เป็นอนุภาคนาโนที่มีขนาดเล็ก ซึ่งสอดคล้องดังรูปที่ 7 เมื่อมีการเกิดขึ้นของนิวเคลียสในช่วงเริ่ม การเจริญเติบโตจะถูกควบคุมด้วยการแพร่กระจายเพื่อให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกันทั่วทั้งสารละลาย ขนาดของอนุภาคนาโนที่มีขนาดใหญ่จะโตได้ช้ากว่าอนุภาคนาโนที่มีขนาดเล็ก จากนั้นเมื่อเข้าสู่สถานะเจริญเติบโต จะเกิดการโตของอนุภาคนาโนแบบ

Ostwald Ripening คือ อนุภาคนาโนขนาดใหญ่จะเริ่มโตขึ้นเรื่อยๆ ในขณะที่อนุภาคนาโนขนาดเล็กเริ่มลดลง เนื่องจากการเกิดศักย์เคมีที่สูง จากรูปที่ 7 จะพบว่าขนาดอนุภาคนาโนเฉลี่ยจะเพิ่มขึ้นในขณะที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นนั้นลดลง ดังนั้นวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์แบบฮอท-อินเจ็คชั่น จึงค่อนข้างให้ประสิทธิภาพในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนที่มีการกระจายของขนาดที่ใกล้เคียงกันที่สูง [3] ซึ่ง Qiliang Wu และคณะผู้วิจัย ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีฮอท-อินเจ็คชั่น ด้วยการผลิตนิวเคลียสที่เป็นเนื้อเดียวกันโดยผ่านการฉีดสารอินทรีย์โลหะเข้าไปในตัวทำละลายที่ร้อน โดยในงานวิจัยนี้ศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลต่อขนาดของอนุภาคนาโน พบว่ายิ่งใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นมากทำให้ขนาดของอนุภาคนาโนจะมีขนาดใหญ่ขึ้น จากนั้นทำการศึกษาต่อได้ผลว่าขนาดอนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่เหมาะสมต่อการนำมาใช้เป็นชั้นขนส่งในเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกท์อยู่ที่ 20 นาโนเมตร ในขณะที่ความหนาของชั้นฟิล์มบางอยู่ที่ 200 นาโนเมตร ให้ค่าประสิทธิภาพเป็น 12.75% [15] แม้ว่าจุดเด่นของวิธีการสังเคราะห์ผลึกนาโนนี้จะสามารถควบคุมการเจริญเติบโตของขนาดผลึกได้ดี แต่อย่างไรก็ตามวิธีการสังเคราะห์วิธีนี้ไม่สามารถสังเคราะห์ผลึกนาโนให้ได้ครั้งละจำนวนมากๆ ในการนำไปใช้เป็นชั้นขนส่งโพลีเมอร์เพื่อผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ในระดับอุตสาหกรรม



รูปที่ 7 กราฟอธิบายกลไกการเกิดขึ้นของนิวเคลียส (Nucleation) และการเข้าสู่ภาวะเจริญเติบโต (Growth state) สำหรับการเกิดของผลึกนาโนที่มีลักษณะการกระจายของขนาดที่ใกล้เคียงกัน (monodisperse) ด้วยทฤษฎี LaMer

[3]

วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์แบบไฮโดรเทอร์มอล ถือเป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์อนุภาคนาโนที่มีการกระจายตัวของขนาดที่ใกล้เคียงกัน โดยนิยมใช้สารตั้งต้นที่ให้ไอออนประจุบวกของโลหะในกลุ่มโลหะคลอไรด์ ประกอบด้วย คอปเปอร์คลอไรด์ ซิงค์คลอไรด์และทินคลอไรด์ เนื่องจากเป็นสารที่มีความเสถียรและเป็นตัวรีดิวซ์ที่สามารถให้อิเล็กตรอนกับธาตุอื่นได้ดี อีกทั้งเติมสารอินทรีย์ที่ทำหน้าที่เชื่อมพันธะโคออดิเนตโควาเลนต์กับโลหะ

ประจุบวกตัวกลาง ในขั้นตอนของกระบวนการสังเคราะห์ผลึกนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์แบบไฮโดรเทอร์มอลนี้ เมื่อมีการให้ความร้อนเกิดขึ้น โลหะคลอไรด์ข้างต้นจะเกิดการแตกตัวออกจากกันเป็นไอออนอิสระ ต่อมาจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันเกิดขึ้น จากนั้นโซเดียมซัลไฟด์จะเกิดการแตกตัวได้เป็น  $S_2^{2-}$  ซึ่งไอออนของโลหะประจุบวกและประจุลบจะทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่มีความเสถียร โดยเรียกสารประกอบเชิงซ้อนชนิดนี้ว่า Metal-Chalcogenide complex [44] ซึ่งหลักการทำงานของการทำงานการเกิดเป็นผลึกนาโนเป็นไปตามทฤษฎีของ LaMer and Ostwald Ripening คือมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะค่อนข้างสูงและการเกิดของนิวเคลียส (nucleation) อย่างรวดเร็ว ทำให้ในภายหลังอนุภาคนาโนขนาดเล็กจะจับตัวกันแบบ aggregate เป็นอนุภาคนาโนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น จะเห็นว่าการฟอร์มตัวของลิแกนด์กับโลหะและการปล่อย  $S_2^{2-}$  อย่างช้าๆ เป็นการควบคุมการเกิดขึ้นของนิวเคลียส (Nucleation) และการรวมตัวกันของอนุภาคนาโน (Aggregation) ที่ดี [45] ปัจจัยสำคัญในการโตของอนุภาคสำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ความเข้มข้น ค่าความเป็นกรด-เบส และความดันที่ใช้ ทำให้การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์แบบไฮโดรเทอร์มอลสามารถควบคุมการกระจายตัวของขนาดให้มีค่าใกล้เคียงกัน (Monodisperse) และการได้มาซึ่งอนุภาคที่มีขนาดแตกต่างกันได้

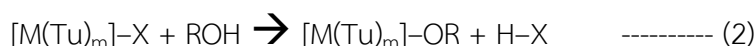
วิธีการสังเคราะห์ผลึกนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์แบบโซล-เจล ก็ถือว่าเป็นอีกวิธีหนึ่งที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์อนุภาคนาโนขนาดเล็กจำนวนมาก เนื่องจากสามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ สามารถปรับปรุงโครงสร้างได้หลากหลาย อีกทั้งสามารถควบคุมอนุภาคให้มีขนาดระดับนาโนได้ โดยขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นที่ใช้ สารเติมแต่งที่เติมลงไป สภาวะที่ใช้ในการควบคุมการสังเคราะห์ รวมถึงอัตราการเย็นตัวของอนุภาคที่ส่งผลต่อการขยายตัวของอนุภาคได้ กระบวนการสังเคราะห์แบบโซล-เจลนี้ เป็นการเตรียมทางเคมีแบบเปียก กล่าวคือ เป็นการเปลี่ยนสถานะจาก “โซล” ที่เป็นของเหลวให้อยู่ในรูปสารแขวนลอยที่เรียกว่า “เจล” โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในตอนเริ่มต้นคือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis reaction) แต่ถ้าเป็นกรณีที่ใช้สารละลายเป็นแอลกอฮอล์จะเกิดเป็นปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis reaction) จะได้มาซึ่งอนุภาคแขวนลอย “โซล” โดยโซลจะมีความหนาแน่นของอนุภาคของแข็งที่มากกว่าของเหลวที่อยู่รอบๆตัวมัน เนื่องจากความเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กระดับ 1-1000 nm ทำให้โซลไม่เกิดการตกตะกอน แต่จะกระจายตัวอยู่ในสารละลาย จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation reaction) ทำให้อนุภาคเกิดการเรียงต่อกันเป็นตาข่าย (network) ที่เรียกว่า “เจล” ซึ่งเป็นสารแขวนลอยชนิดหนึ่งที่จับตัวแข็งเสมือนวุ้นและมีความยืดหยุ่นสูง โดยขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ดังสมการต่อไปนี้ [46]



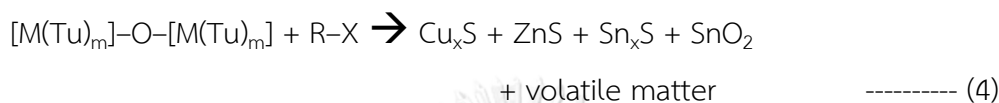
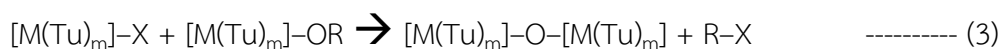
เริ่มต้นจากสารตั้งต้นโลหะคลอไรด์ทำปฏิกิริยากับสารที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ



ต่อมาเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis reaction) ได้เป็นโลหะอัลคอกไซด์



ตามด้วยปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation reaction)



และเกิดการฟอร์มตัวได้เป็นอนุภาคนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์



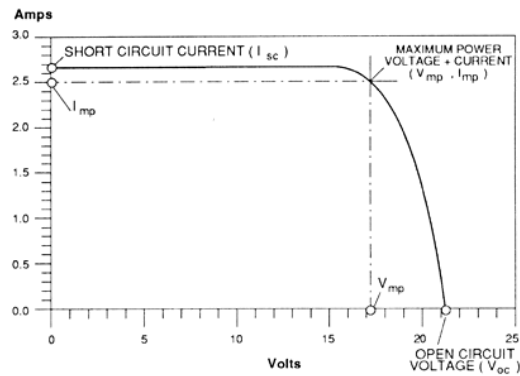
โดยจากสมการนิยามให้ M แทนโลหะไอออน X แทนไอออนประจุลบ Tu แทนสารที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบเช่น ไทโอยูเรีย และ R แทนสายโซ่ของสารอินทรีย์ ซึ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis reaction) และปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation reaction) ถือเป็นขั้นตอนที่สำคัญในการควบคุมขนาดอนุภาคนาโนด้วยเทคนิคแบบโซล-เจล นอกจากนี้การเปลี่ยนความเข้มข้นและช่วงระยะเวลาในการตอบสนองของปฏิกิริยาข้างต้นจะส่งผลต่อขนาดของอนุภาคนาโนที่เกิดขึ้นอย่างแตกต่างกัน

## 2.4 การตรวจวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแส-แรงดัน (I-V curve) แสดงดังรูปที่ 8 [47] สามารถอธิบายค่าต่างๆได้ดังต่อไปนี้

1. Open-circuit Voltage ( $V_{oc}$ ) หรือ ค่าแรงดันวงจรเปิด เป็นค่าแรงดันสูงสุดที่เกิดขึ้นเมื่อมีแสงตกกระทบบนเซลล์แสงอาทิตย์ ในสภาวะที่ยังไม่มีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น
2. Short-circuit Current ( $I_{sc}$ ) หรือ ค่ากระแสลัดวงจร เป็นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่เกิดขึ้นเมื่อมีแสงตกกระทบบนเซลล์แสงอาทิตย์ ในสภาวะที่ไม่มีความต้านทานภายนอกเข้ามาเกี่ยวข้อง ซึ่งค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรจริงจะน้อยกว่าค่ากระแสลัดวงจรที่เกิดขึ้นในตอนเริ่ม

3. Maximum Power Point ( $P_{max}$ ,  $I_{max}$ ,  $V_{max}$ ) เป็นจุดบนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแส-แรงดัน (I-V curve) ที่แสดงค่าพลังงานสูงสุดที่เซลล์แสงอาทิตย์ผลิตขึ้นมาได้ โดยพลังงาน (Power, P) มีความสัมพันธ์โดยตรงกับกระแสไฟฟ้าและแรงดัน กล่าวคือ  $P = IV$



รูปที่ 8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส-แรงดัน (I-V curve)

[1]

4. Fill Factor (FF) แสดงค่าอัตราส่วนของพลังงานสูงสุดที่เซลล์แสงอาทิตย์ผลิตได้จริงเทียบกับค่าทางทฤษฎี ซึ่งถ้าค่ากระแสไฟฟ้าและค่าแรงดันสูงสุด ( $I_{max}$ ,  $V_{max}$ ) มีค่ามากๆ จะส่งผลต่อประสิทธิภาพที่ได้และแสดงถึงคุณภาพที่ดีของเซลล์แสงอาทิตย์ ค่าดังกล่าวมีความสัมพันธ์กัน ดังสูตรการหาค่า Fill Factor ต่อไปนี้

$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}}$$

5. Power Conversion Efficiency (PCE) คือค่าประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบเป็นพลังงานไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ โดยค่าพลังงานแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบ (Incident Solar Power;  $P_{in}$ ) ใช้ค่าพลังงานแสงอาทิตย์ตกกระทบเฉลี่ยที่ระดับน้ำทะเล ซึ่งมีค่าเท่ากับ 100 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตรในการคำนวณหาประสิทธิภาพ ดังสูตรการหาค่า PCE ต่อไปนี้

$$PCE = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}}$$

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินการวิจัย

ในส่วนของบทนี้เป็นการบรรยายถึงสารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและวิธีโซล-เจล ขั้นตอนการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ การเปรียบเทียบความเสถียรภาพเมื่อใช้อนุภาคนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นชั้นขนส่งโฮลของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์

#### 3.1 การสังเคราะห์สารคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

ในขั้นตอนนี้เป็นการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกันไป

##### 3.1.1 รายการสารเคมีที่ใช้สำหรับสังเคราะห์สารด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

1. คอปเปอร์คลอไรด์ ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) CARLO ERBA Reagent S.A.S
2. ซิงค์คลอไรด์ ( $\text{ZnCl}_2$ ) CARLO ERBA Reagent
3. ทินคลอไรด์ ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) CARLO ERBA, ACS Reagent
4. โซเดียมซัลไฟด์ ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) CARLO ERBA, ACS Reagent
5. เอทิลีนไดอะมีน ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) CARLO ERBA, 98%, ACS Reagent
6. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
7. เอทิลแอลกอฮอล์ ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) GR GRADE, 99.9%

##### 3.1.2 วิธีการสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

1. เตรียมสารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ โดยเตรียมจากคอปเปอร์คลอไรด์ ซิงค์คลอไรด์ ทินคลอไรด์ และโซเดียมซัลไฟด์ 0.03, 0.015, 0.015 และ 0.06 โมลาร์ ตามลำดับ ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 24 มิลลิลิตร

2. เติมเอทิลีนไดอะมีนปริมาณ 6 มิลลิลิตรลงในสารตั้งต้นที่ทำการผสมกันเรียบร้อยแล้ว

3. กวนสารข้างต้นทั้งหมดให้เข้ากันเป็นเวลา 20 นาที จนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล

4. นำสารที่ผสมเข้ากันเรียบร้อยแล้วเทลงในถ้วยเทฟลอน จากนั้นบรรจุในอโตเคลปแบบสแตนเลส

5. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120, 170 และ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนครบตามกำหนดเวลาแล้วรอให้อุณหภูมิลดลงที่อุณหภูมิห้อง

6. นำผลึกนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ได้ไปปั่นกวนและล้าง เพื่อกำจัดสารที่ไม่ต้องการออกด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทิลแอลกอฮอล์ ตามลำดับ โดยใช้อัตราหมุน 6000 รอบต่อนาที ครั้งละ 5 นาที

7. อบผลึกนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เพื่อไล่ความชื้นออกที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้อนุภาคนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่พร้อมนำไปใช้งาน

### 3.2 การสังเคราะห์สารคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจล

ในขั้นตอนนี้เป็นการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจลที่ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกันไป

#### 3.2.1 รายการสารเคมีที่ใช้สำหรับสังเคราะห์สารด้วยวิธีโซล-เจล

1. คอปเปอร์อะซิเตรท ( $C_4H_6CuO_4 \cdot H_2O$ )
2. ซิงค์อะซิเตรท ( $C_4H_6ZnO_4 \cdot 2H_2O$ ) CARLO ERBA Reagent
3. ทินคลอไรด์ ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) CARLO ERBA, ACS Reagent
4. ไทโอยูเรีย ( $CH_4N_2S$ ) A.R. GRADE, 99.0%
5. เมทิลแอลกอฮอล์ ( $CH_3OH$ ) GR GRADE, 99.9%
5. เอทานอลามีน ( $C_2H_7NO$ ) CARLO ERBA, 98%, ACS Reagent
6. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
7. เอทิลแอลกอฮอล์ ( $C_2H_5OH$ ) GR GRADE, 99.9%

#### 3.2.2 วิธีการสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจล

1. เตรียมสารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์โซล-เจล โดยเตรียมจากคอปเปอร์อะซิเตรท ซิงค์อะซิเตรท ทินคลอไรด์ และไทโอยูเรีย 0.6, 0.3, 0.3 และ 1.2 โมลาร์ ตามลำดับ ในเมทานอลปริมาตร 20 มิลลิลิตร

2. กวนสารข้างต้นทั้งหมดให้เข้ากันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3. ค่อยๆหยดเอทานอลามีนปริมาณ 250 ไมโครลิตรลงในสารตั้งต้นที่ทำการผสมกันเรียบร้อยแล้ว

4. จากนั้นกวนสารข้างต้นทั้งหมดให้เข้ากันเป็นเวลาอีก 2 ชั่วโมง

5. นำสารที่ผสมเข้ากันเรียบร้อยแล้วเทลงในถ้วยขามกระบือ
6. ให้ความร้อนกับสารผสมข้างต้นที่อุณหภูมิ 200, 250, 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จะได้เป็นผลึกนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่มีสีดำ
7. จากนั้นนำไปปั่นกวนและล้าง เพื่อกำจัดสารที่ไม่ต้องการออกด้วยเอทิลแอลกอฮอล์และน้ำปราศจากไอออน ตามลำดับ โดยใช้อัตราหมุน 6,000 รอบต่อนาที ครั้งละ 5 นาที
8. ออบอนุภาคนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เพื่อไล่ความชื้นออกที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้เป็นอนุภาคนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สมบูรณ์

### 3.3 การเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

ในส่วนนี้เป็นวิธีการเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ เพื่อนำมาสร้างเป็นชั้นฟิล์มในการใช้ขนส่งโฮลของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์

#### 3.3.1 รายการสารเคมีที่ใช้สำหรับเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

1. อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีแบบไฮโดรเทอร์มอลและแบบโซล-เจล
2. ไอโซโพรพิลซัลไฟด์ (isopropyl sulfide)

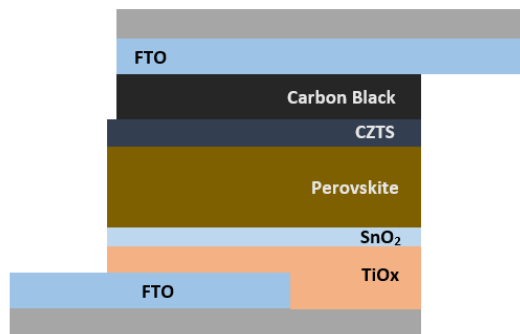
#### 3.3.2 การเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เพื่อนำไปใช้เป็นชั้นขนส่งโฮล

1. ชั่งอนุภาคนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีแบบไฮโดรเทอร์มอลและโซล-เจล ในตัวทำละลายไอโซโพรพิลซัลไฟด์ ด้วยความเข้มข้น 200 mg/mL
2. นำไปผ่านการสั่นสะเทือนด้วยคลื่นเสียงความถี่สูงเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
3. จะได้เป็นอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่กระจายตัวอยู่ในตัวทำละลายไอโซโพรพิลซัลไฟด์ พร้อมนำไปใช้งานสำหรับชั้นขนส่งโฮล

### 3.4 การประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์

สำหรับงานวิจัยนี้ใช้โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์ในลักษณะรอยต่อพลานาร์แบบ n-i-p โดยมีการจัดเรียงตัวประกอบด้วยกระจกเคลือบชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสง FTO ซึ่งทำหน้าที่เป็นวัสดุฐานรองและขั้วแอโนด จากนั้นตามด้วยชั้นขนส่งอิเล็กตรอน (Electron Transporting Layer หรือ ETL) ซึ่งใช้วัสดุขนส่งอิเล็กตรอนเป็นไทเทเนียมออกไซด์ ตามด้วยชั้นของเพอร์รอฟสไกท์ที่ทำหน้าที่ในการดูดกลืนแสงอาทิตย์ และชั้นที่เราสนใจพัฒนาคือชั้นที่ทำหน้าที่ในการขนส่งโฮล

(Hole Transporting Layer หรือ HTL) ปิดท้ายด้วยชั้นโลหะแคโทด ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้เป็นชั้นคาร์บอนชนิดผง แสดงดังรูปที่ 9



รูปที่ 9 แสดงโครงสร้างการประกอบเซลล์เพอร์รอฟสไกต์แบบในลักษณะโครงสร้างรอยต่อพลานาร์แบบ n-i-p ของงานวิจัยนี้

โดย TiOx: สูตรสำเร็จจากทางศูนย์วิจัยนาโนเทคโนโลยี  
 Perovskite: สูตรสำเร็จจากทางศูนย์วิจัยนาโนเทคโนโลยี  
 CZTS: Copper Zinc Tin Sulfide ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) ที่สังเคราะห์ขึ้นเองในงานวิจัยนี้

#### 3.4.1 สารละลายสำหรับนำไปใช้ในการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ในแต่ละชั้น

**กระจกเคลือบชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสง** เป็นกระจกใสที่มีคุณสมบัติเป็นชั้นนำไฟฟ้าถูกเคลือบด้วยสารฟลูออไรด์ที่โดปลงในสารทินออกไซด์ (FTO) โดยก่อนจะนำไปใช้ประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ทุกครั้งจะทำความสะอาดด้วยน้ำยาล้างกระจก (Alconox) น้ำปราศจากไอออนและไอโซโพรพานอล (IPA) ตามลำดับ ผ่านการสั่นสะเทือนด้วยคลื่นเสียงความถี่สูงอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเป่ากระจกชั้นนำไฟฟ้าให้แห้งสนิทก่อนนำไปใช้

**ชั้นที่ทำหน้าที่ในการขนส่งอิเล็กตรอน** ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เป็นสารละลายไทเทเนียมออกไซด์ที่เป็นสูตรสำเร็จของทางศูนย์วิจัยนาโนเทคโนโลยี

**ชั้นที่ทำหน้าที่ในการดูดกลืนแสง** สารเพอร์รอฟสไกต์ที่เลือกใช้นี้เป็นสูตรสำเร็จจากทางศูนย์วิจัยนาโนเทคโนโลยี

**ชั้นที่ทำหน้าที่ในการขนส่งโฮล** ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เป็นสารคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ขึ้นจากวิธีไฮโดรเทอร์มอลและโซล-เจล โดยละลายในตัวทำละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ จากนั้นผ่านการสั่นสะเทือนด้วยคลื่นเสียงความถี่สูงเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

### 3.4.2 การประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ในโครงสร้างรอยต่อพลาแนร์แบบ n-i-p

1. เริ่มต้นด้วยการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ปริมาณ 20 ไมโครลิตร ลงบนกระจก ชี้นำไฟฟ้าโปร่งแสง (FTO) ด้วยเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางแบบการนำพาการระเหย (Rapidly Convective Deposition) ด้วยอัตราเร็วในการเคลือบฟิล์ม 2,063 ไมโครเมตรต่อวินาที จำนวน 1 ชั้น
2. จากนั้นค่อยๆให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 520 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง
3. ใช้เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางแบบการนำพาการระเหยสำหรับการเคลือบฟิล์มบางของ ทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) ปริมาณ 20 ไมโครลิตร ลงบนชั้นไทเทเนียมออกไซด์ ด้วยอัตราเร็วในการเคลือบฟิล์ม 1,650 ไมโครเมตรต่อวินาที จำนวน 1 ชั้น
4. เพื่อเป็นการระเหยตัวทำละลาย ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที แล้วปล่อยให้เย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง
5. ก่อนขั้นตอนลงชั้นเพอร์รอฟสไกต์ นำกระจกชี้นำไฟฟ้าโปร่งแสงที่ผ่านการเคลือบฟิล์มบางข้างต้นผ่านรังสีอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 15 นาที
6. ลงชั้นเพอร์รอฟสไกต์ลงบนชั้นขนส่งอิเล็กตรอนข้างต้นด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยง (spin coated) โดยใช้สารเพอร์รอฟสไกต์ที่เป็นสูตรสำเร็จจากทางศูนย์วิจัยนาโนเทคโนโลยีปริมาณ 80 ไมโครลิตรด้วยวิธี drop-spin ใช้อัตราหมุน 4,000 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 10 วินาที แล้วตามด้วยคลอโรเบนซีนปริมาณ 350 ไมโครลิตรด้วยอัตราหมุน 4,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 25 วินาที
7. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที
8. ในส่วนของการลงชั้นขนส่งโฮล ใช้สารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มอลหรือโซล-เจล ด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยง (spin-coated) ปริมาณ 80 ไมโครลิตรด้วยวิธี spin-drop ใช้อัตราหมุน 4,000 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 25 วินาที
8. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-3 นาที เพื่อระเหยตัวทำละลาย จากนั้นทิ้งให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง
9. ลงชั้นอิเล็กโทรดซึ่งในงานวิจัยนี้คือผงคาร์บอน (Carbon black, acetylene, 50% compresses, 99.9%) จากนั้นประกบกระจกด้านที่มีชี้นำไฟฟ้าโปร่งแสง (FTO) ลงบนชั้นอิเล็กโทรดดังกล่าว จะได้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ที่สมบูรณ์

### 3.5 เครื่องมือในการวิเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

1. เครื่องมือวิเคราะห์โครงสร้างอนุภาคนาโนของตัวอย่างโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer หรือ XRD; D8 advance Bruker)

2. เครื่องมือวิเคราะห์เพื่อตรวจวัดองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy; HORIBA LabRAM HR)
3. เครื่องมือวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กทริก (X-ray Photoelectron Spectroscopy หรือ XPS; Shimadzu AXIS Supra)
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope หรือ TEM; JEOL, series JEM2100Plus)
5. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope หรือ SEM; FE-SEM with EDS, Hitachi SU8230)
6. การวิเคราะห์ทางองค์ประกอบทางโครงสร้างเคมีของสาร โดยใช้ความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy หรือ FT-IR; Thermo scientific NICOLET 6700)
7. เครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy หรือ EDS; FE-SEM with EDS, Hitachi SU8230)
8. เครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometer; Shimadzu UV-2600)

### 3.5.1 การวิเคราะห์อนุภาคนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

เพื่อยืนยันสมบัติของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในรูปเฟสแคสเทอไรท์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและโซล-เจล สามารถทำได้โดยการวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารที่มุ่มต่างๆ กัน (XRD) ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้  $2\theta$  ในช่วง  $10^\circ$  ถึง  $80^\circ$  ด้วยความเร็วในการสแกน 40 kV กระแส 40 มิลลิแอมแปร์ ใช้แหล่งกำเนิดคลื่นเป็น  $\text{CuK}\alpha$  ที่อุณหภูมิห้อง ต่อมาใช้เครื่องมือวิเคราะห์ตรวจวัดองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy) และเครื่องมือวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กทริก (XPS) เพื่อตรวจสอบสารประกอบอื่นๆ ที่อาจเกิดขึ้นนอกเหนือจากการตรวจพบด้วยเทคนิค XRD ในขณะที่เดียวกันการวิเคราะห์ผลด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องผ่าน (TEM) โดยใช้อัตราเร่งอิเล็กตรอน 200 kV เพื่อวิเคราะห์ดูโครงสร้างภายใน ขนาดและลักษณะทางกายภาพของผลึกนาโน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องกราด (FESEM) ใช้สำหรับวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างภายนอก การจัดเรียงตัวของอนุภาคนาโนและขนาดของอนุภาคนาโน จากนั้นสามารถวิเคราะห์ทางองค์ประกอบธาตุต่อได้ด้วยเทคนิค FESEM-EDS วิเคราะห์ทางองค์ประกอบทางโครงสร้างเคมีของสารโดยใช้ความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรด (FT-IR) และในส่วนขอ



การวัดการดูดกลืนแสงและค่าแถบช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานจะอาศัยเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometer) โดยวัดการดูดกลืนแสงในช่วงคลื่น 145-1400 นาโนเมตร

### 3.5.2 การวิเคราะห์ชั้นฟิล์มบางของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

ในส่วนของฟิล์มบางคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกนำไปใช้เป็นชั้นขนส่งโฮล วิเคราะห์ลักษณะการจัดเรียงตัวของอนุภาคและความหนาของชั้นฟิล์ม โดยอาศัยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

### 3.5.3 การวิเคราะห์เซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์

สำหรับการวัดประสิทธิภาพที่เกิดขึ้นจากการประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์แบบสมบูรณ์ จะใช้เครื่อง Solar simulator (model SN 258, ABET) ในการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างกระแส-แรงดัน (I-V curve) วัดค่าแรงดันไฟฟ้าที่สภาวะวงจรถัด (Voc) ค่าประสิทธิภาพการแปรรูปเป็นพลังงาน (PCE) และวัดคุณภาพของเซลล์ (Fill Factor) พร้อมทั้งอาศัยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM) ในการวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างของการจัดเรียงตัวของอนุภาคและความหนาของชั้นฟิล์ม

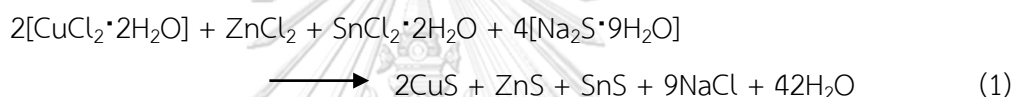
## บทที่ 4

### ผลการดำเนินงาน

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและวิธีโซล-เจล พร้อมทั้งศึกษาผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อขนาดของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ รวมถึงคุณสมบัติเชิงแสง ความบริสุทธิ์ของสารประกอบอนินทรีย์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ได้ เพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุสำหรับชั้นขนส่งโฮลสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกท์

#### 4.1 การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

ในกระบวนการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันคือ 220 170 และ 120 องศาเซลเซียส สามารถแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการดังต่อไปนี้

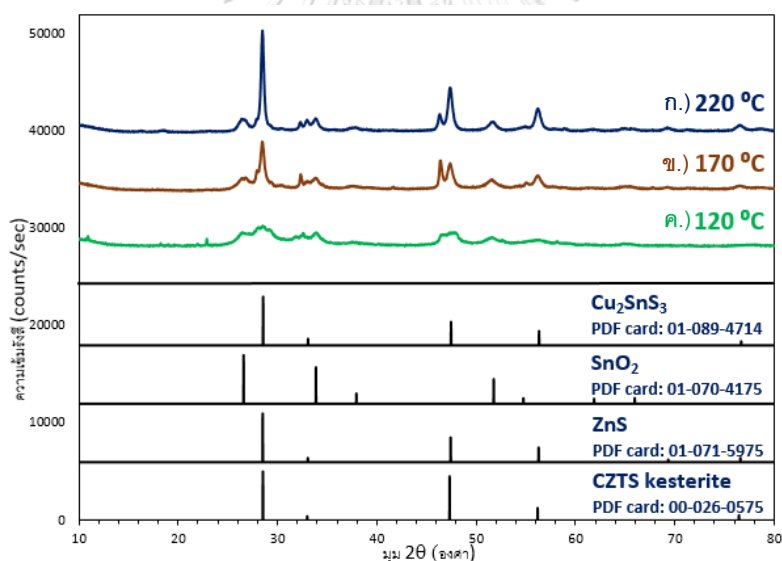


จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบอุดมคติในการฟอร์มตัวเป็นอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ดังสมการ (1) และ (2) เพื่อยืนยันการได้มาซึ่งอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่มีความบริสุทธิ์และเหมาะสมต่อการนำไปใช้ในงานเซลล์แสงอาทิตย์ สามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือที่สำคัญต่อไปนี้

##### 4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารที่มุมต่างๆ กัน (XRD)

จากผลการวิเคราะห์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกดังรูปที่ 10 พบพีคปรากฏโดดเด่นเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  คือ 28.531 32.990 47.332 56.178 และ 76.445 แสดงถึงระนาบของผลึก (112) (200) (220) (312) และ (332) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องและถูกต้องตามข้อมูลอ้างอิงมาตรฐานของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสแคสเทอไรท์ (CZTS) (PDF card: 00-026-0575) นอกจากนั้นพบพีคปรากฏของผลึกทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) แสดงตำแหน่ง  $2\theta$  ที่ 26.583 33.873 37.947 51.768 และ 54.749 คือระนาบของผลึก (110) (101) (200) (211) และ (002) (PDF card: 01-070-4175) เมื่อพิจารณาพีคที่ปรากฏโดดเด่นเทียบกับ diffraction pattern อ้างอิงของสารประกอบผลึกที่สามารถเกิดขึ้นได้ทั้งหมดในการสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ จะพบว่าที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เป็น 28.517 33.046 47.432 56.328 69.333 และ 76.609 แสดงระนาบของผลึก

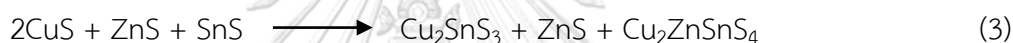
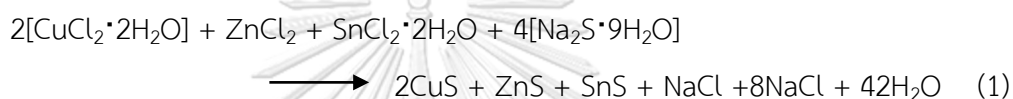
(111) (200) (220) (311) (400) และ (311) ซึ่งเป็นของสารประกอบซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) (PDF card: 01-071-5975) อีกทั้งพิกปรากฏ ณ ตำแหน่ง 2 $\theta$  เดียวกันคือ 28.541 33.071 47.474 56.326 และ 76.682 แสดงระนาบของผลึก (112) (004) (204) (116) (316) และ (332) ของสารประกอบคอปเปอร์ทินซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ) (PDF card: 01-089-4714) เมื่อพิจารณาความเข้มรังสีของพีคที่สูงและโดดเด่นที่สุดจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลในแต่ละอุณหภูมิ พบว่าที่การสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส จะปรากฏพีคที่แสดงถึงการมีอยู่ของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสโตไรท์ที่โดดเด่นที่สุดเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 170 และ 120 องศาเซลเซียส แต่หาว่าความเป็นไปได้ของการเกิดขึ้นของซิงค์ซัลไฟด์และคอปเปอร์ทินซัลไฟด์ที่การปรากฏพิกตำแหน่ง 2 $\theta$  ที่ตรงกันกับพิกของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสโตไรท์ซึ่งเป็นอนุภาคหลักที่ต้องการนั้น เพื่อเป็นการยืนยันความบริสุทธิ์ของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสโตไรท์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส จึงต้องอาศัยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy) เข้ามาช่วยตรวจสอบให้แน่ชัดถึงการมีอยู่ของสารประกอบดังกล่าวทั้งหมด



รูปที่ 10 แสดงพิกของกราฟ XRD ในรูปเฟสเคสโตไรท์ของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

ที่อุณหภูมิ ก.) 220 ข.) 170 ค.) 120 องศาเซลเซียส

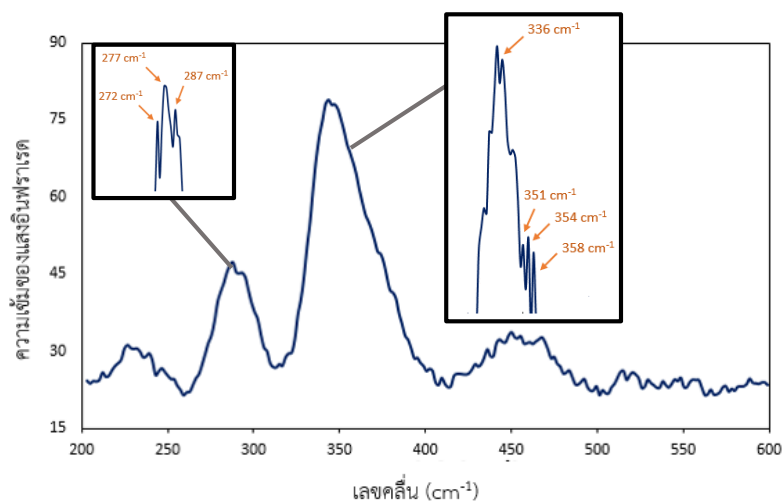
จากการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 170 และ 120 องศาเซลเซียส จากกราฟพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ คุณภาพความเป็นผลึกของทินออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะไม่แตกต่างกันมากนัก ทราบได้จากความเข้มรังสีของพีคปรากฏที่เท่ากัน ในขณะที่ผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคลเตอร์ไรท์จะมีคุณภาพ ความสมบูรณ์และความบริสุทธิ์ของผลึกที่แตกต่างอย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะอย่างยิ่งการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียสจะให้คุณภาพ ความสมบูรณ์และความบริสุทธิ์ของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ดีที่สุด พิจารณาได้จากความเข้มรังสีของพีคปรากฏที่มีค่าสูงกว่า [48] และความกว้างที่สูงครึ่งหนึ่งของพีค (Full Width at Half Maximum, FWHM) ที่ค่อนข้างแคบกว่า [49] ซึ่งในกรณีนี้อาจมีการเกิดขึ้นของสารประกอบซิงค์ซัลไฟด์และคอปเปอร์ทินซัลไฟด์จะแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้ [50]



เมื่อคำนวณขนาดของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) โดยเลือกระนาบ (112) ที่มีความเข้มรังสีของพีคสูงที่สุดมาใช้คำนวณ พบว่าการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิที่ต่างกันคือ 220 170 และ 120 องศาเซลเซียส ปรากฏขนาดของผลึกเป็น 23 13 และ 0.9 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์มีผลต่อการโตของขนาดผลึก เนื่องมาจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นของสารละลายจะส่งผลต่อการเพิ่มความเข้มข้นจนเกินจุดอิ่มตัว (supersaturation) ซึ่งมีอิทธิพลอย่างยิ่งต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) ของผลึกที่เกิดขึ้น โดยอุณหภูมิที่สูงขึ้นในการทำปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มการขยายตัวของขอบเขตผลึก (grain boundaries) ส่งผลให้ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น [51]

#### 4.1.2 การวิเคราะห์เพื่อตรวจวัดองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี (Raman Spectroscopy)

จากการปรากฏรามานสเปกตรัมบนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและค่าการเลื่อนรามานสำหรับการสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส โดยทั่วไปนั้นตำแหน่งค่าการเลื่อนรามาน (Raman shift) ที่ใช้ยืนยันการมีอยู่จริงของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคลเตอร์ไรท์ที่ต้องการ คือที่ตำแหน่งค่าการเลื่อนรามานเป็น  $272\ 287\ 336\ \text{cm}^{-1}$  และ  $354\ \text{cm}^{-1}$  [44] ซึ่งปรากฏให้เห็นอย่างชัดเจนดังรูปที่ 11



รูปที่ 11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มสัญญาณรามานและค่าการเลื่อนรามานของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ณ อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส

นอกจากนั้นการปรากฏของตำแหน่งค่าการเลื่อนรามาน  $277\text{ cm}^{-1}$  และ  $351\text{ cm}^{-1}$  [52] บ่งบอกถึงการมีอยู่ของซิงค์ซัลไฟด์ อีกทั้งที่ตำแหน่งค่าการเลื่อนรามาน  $358\text{ cm}^{-1}$  จะแสดงการมีอยู่ของทินออกไซด์ [53] ซึ่งล้วนปรากฏค่าการเลื่อนรามานดังกล่าวบนกราฟในรูปที่ 11 ทั้งสิ้น แสดงว่าสารประกอบซิงค์ซัลไฟด์และทินออกไซด์เกิดขึ้นจริงจากการสังเคราะห์ ในขณะที่สารประกอบคอปเปอร์ทินซัลไฟด์ซึ่งมีตำแหน่งค่าการเลื่อนรามานคือ  $297$   $337$  และ  $352\text{ cm}^{-1}$  [54] กลับไม่มีการปรากฏขึ้นบนกราฟ เพราะฉะนั้นจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีจะสรุปได้ว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส สามารถยืนยันการเกิดเป็นคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสเดอไรท์ อีกทั้งการมีอยู่ของสารประกอบซิงค์ซัลไฟด์และทินออกไซด์

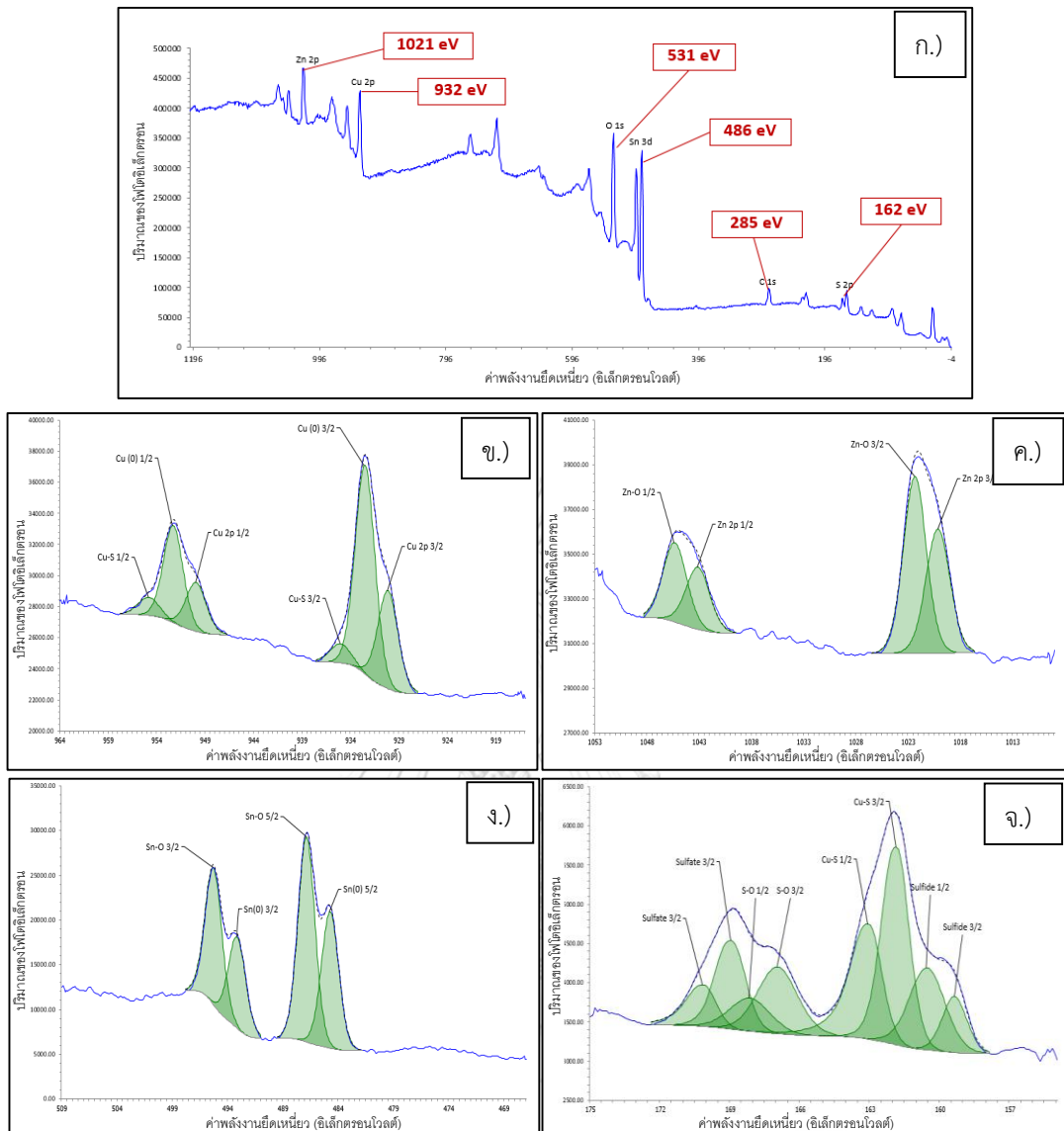
#### 4.1.3 การวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กตรอน (X-ray Photoelectron Spectroscopy หรือ XPS)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ใช้เพื่อระบุสถานะทางเคมี (chemical state) ของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ จากการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส พีคขององค์ประกอบที่เกิดขึ้นทั้งหมดได้จากกราฟ XPS แสดงดังรูป 12 ก.) ซึ่งปรากฏพีคของธาตุที่เกิดขึ้น คือ ธาตุคอปเปอร์ (Cu 2p) ธาตุซิงค์ (Zn 2p) ธาตุทิน (Sn 3d) และธาตุซัลเฟอร์ (S 2p) ที่ตำแหน่งค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจร 932 1021 486 และ 162 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ในขณะที่ธาตุออกซิเจน (O 1s) พบว่ามีค่าพลังงานเป็น 531 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยการปรากฏขึ้นของพีคออกซิเจนในกราฟ XPS นั้น เกิดจากการเจือปนที่ได้มา

จากการสังเคราะห์ในสภาวะบรรยากาศ ส่วนธาตุคาร์บอนที่ปรากฏขึ้นบนพีคมาจากการปรับค่าพีคอ้างอิงธาตุคาร์บอน (C 1s) ที่ 285 อิเล็กตรอนโวลต์

จากรูปที่ 12ข.) ปรากฏพีคของคอปเปอร์ (Cu) คือ Cu 2p<sub>3/2</sub> และ Cu 2p<sub>1/2</sub> โดยมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรของทั้ง 2 พีคที่ปรากฏเป็น 930.31 และ 950.11 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ มีค่าความแตกต่างของพีคทั้งสองอยู่ที่ 19.8 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสามารถชี้ชัดได้ว่าเป็นคอปเปอร์ที่อยู่ในสภาวะ Cu<sup>+</sup> ซึ่งเกิดจากการที่ Cu<sup>2+</sup> ที่เป็นตัวตั้งต้นของปฏิกิริยาคือ คอปเปอร์คลอไรด์ (CuCl<sub>2</sub>) ถูกรีดิวซ์กลายเป็น Cu<sup>+</sup> [44] ซึ่งเป็นหนึ่งในองค์ประกอบของคอปเปอร์ซิงค์ซินส์ไลต์ (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) อีกทั้งพบพีคของคอปเปอร์ที่อยู่ในรูปคอปเปอร์ที่มีเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์ (Cu(0)) โดย Cu(0) 3/2 มีค่าพลังงาน 932.67 อิเล็กตรอนโวลต์ บอถึงการเกิดขึ้นของพันธะระหว่างคอปเปอร์และคอปเปอร์ (Cu-Cu) ในสารประกอบ [55] ขณะเดียวกันพบพีคของคอปเปอร์ที่ทำพันธะกับซัลเฟอร์ (Cu-S) ซึ่งมีค่าพลังงานของ Cu-S 3/2 และ Cu-S 1/2 เป็น 935.20 และ 955.00 อิเล็กตรอนโวลต์ ที่มีความความต่างของค่าพลังงานเป็น 19.8 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงถึงคอปเปอร์ที่อยู่ในสภาวะ Cu<sup>+</sup> ซึ่งเป็นการทำพันธะระหว่างธาตุองค์ประกอบที่เกิดขึ้นของสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ซินส์ไลต์ (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>)

สำหรับพีคของซิงค์ (Zn) ดังรูปที่ 12ค.) แสดงกราฟของพีค Zn 2p ที่เกิดขึ้นด้วยกัน 2 พีค คือ Zn 2p<sub>3/2</sub> และ Zn 2p<sub>1/2</sub> ที่ให้ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเป็น 1020.33 และ 1043.30 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยมีค่าความแตกต่างของพลังงาน อยู่ที่ 22.97 อิเล็กตรอนโวลต์ ที่เป็นการบ่งชี้ว่าเป็นองค์ประกอบของซิงค์ที่อยู่ในรูปสภาวะ Zn<sup>2+</sup> [44] ที่เป็นองค์ประกอบของคอปเปอร์ซิงค์ซินส์ไลต์ (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) อีกทั้งปรากฏพีคของซิงค์ที่ทำพันธะกับออกซิเจน Zn-O 3/2 และ Zn-O 1/2 ที่มีค่าพลังงานเป็น 1022.53 และ 1045.50 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยค่าพลังงานของ Zn-O 3/2 แสดงถึงการเกิดขึ้นของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) [56] ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้ที่บริเวณพื้นผิวของตัวอย่างที่สัมผัสกับออกซิเจนในอากาศและเกิดการออกซิเดชันขณะทำการวิเคราะห์



รูปที่ 12 แสดงพีค XPS ของธาตุองค์ประกอบในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส

ก.) พีค XPS รวมของธาตุองค์ประกอบที่พบ ข.) พีคที่ตำแหน่ง Cu 2p ค.) พีคที่ตำแหน่ง Zn 2p  
ง.) พีคที่ตำแหน่ง Sn 3d และ จ.) พีคที่ตำแหน่ง S 2p

จากรูปที่ 12ง.) แสดงพีคของทิน (Sn) นั่นคือ Sn 3d ที่ปรากฏในรูปทินซึ่งมีเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์ (Sn(0)) กล่าวคือ Sn(0) 3/2 และ Sn(0) 5/2 ที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเป็น 493.31 และ 484.90 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งคำนวณค่าความต่างของค่าพลังงานได้เป็น 8.41 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงถึงสถานะของทินในรูป Sn<sup>4+</sup> [44] โดยเกิดจากการที่ Sn<sup>2+</sup> ของสารตั้งต้นคือทินคลอไรด์ (SnCl<sub>2</sub>) ถูกออกซิไดส์กลายเป็น Sn<sup>4+</sup> หนึ่งในองค์ประกอบของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) ในขณะเดียวกันมีการปรากฏพีคของทินในรูป Sn-O 3/2 และ Sn-O 5/2 ด้วยค่าพลังงาน 495.45 และ 487.04 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งแสดงถึงสถานะของทินในรูป  $\text{Sn}^{4+}$  ที่เป็นองค์ประกอบของทिनออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) [57]

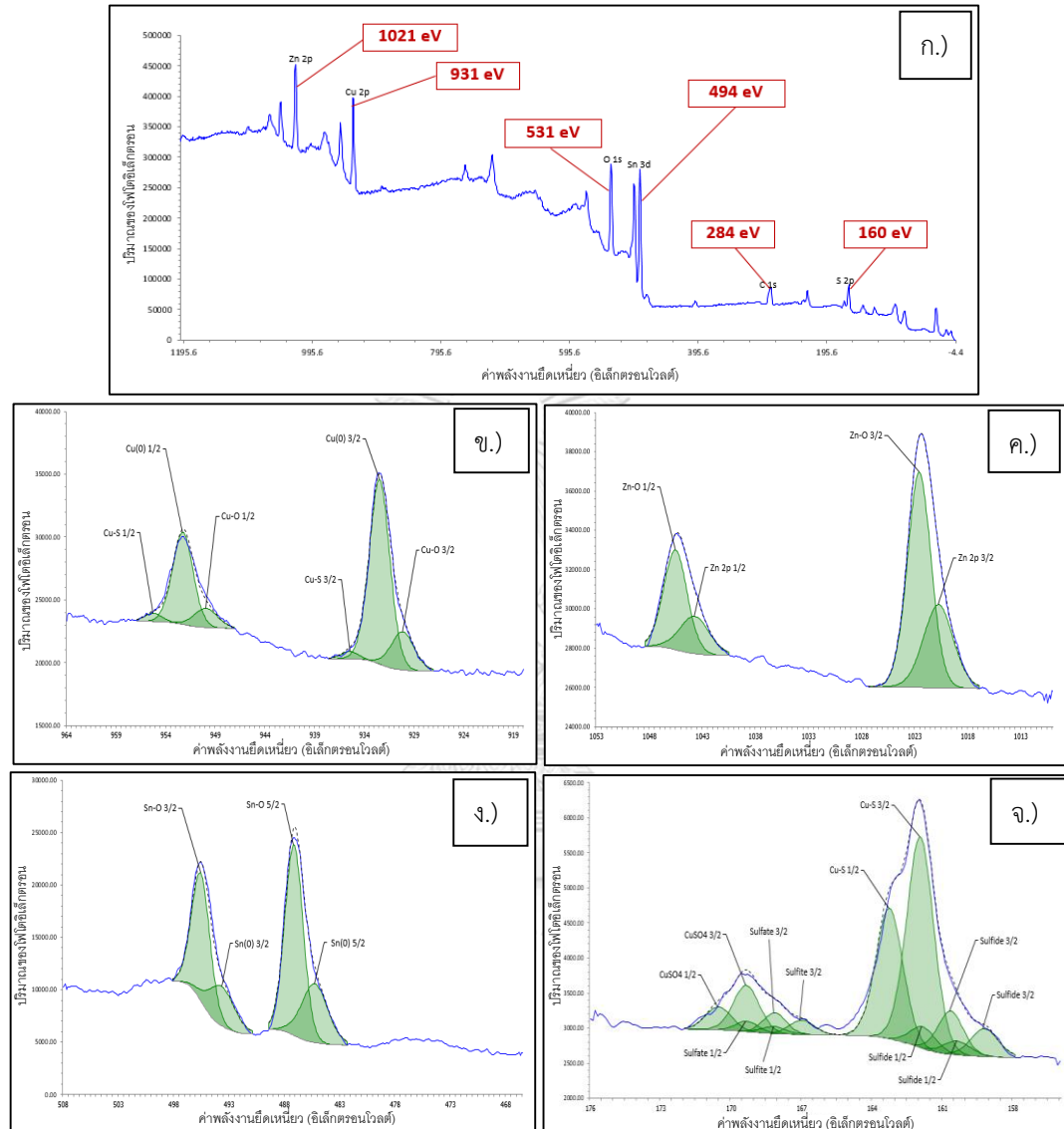
สำหรับการปรากฏของพีคซัลเฟอร์ (S) บนกราฟ XPS ดังรูปที่ 12จ.) กล่าวคือมีการปรากฏพีค Cu-S 3/2 และ Cu-S 1/2 ซึ่งมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเป็น 162.03 และ 163.21 อิเล็กตรอนโวลต์ ให้ค่าความต่างของค่าพลังงานเท่ากับ 1.18 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงถึงการมีอยู่ของซัลเฟอร์ในเฟสซัลไฟด์สำหรับสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ [44] นอกจากนี้ค่าพลังงานที่ปรากฏของ Cu-S 3/2 สามารถยืนยันการทำพันธะที่เกิดขึ้นในลักษณะ Cu-S-Cu [58] ซึ่งเป็นตามไปโครงสร้างของผลึกสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ โดยการปรากฏของพีค Sulfide บนกราฟ XPS ที่ช่วยยืนยันการมีอยู่ของสารประกอบซัลไฟด์ ในขณะเดียวกันปรากฏพีคของ sulfate 3/2 และ sulfate 1/2 ที่ให้ค่าพลังงานเท่ากับ 169.11 และ 170.29 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ซึ่งค่าพลังงานของ sulfate 3/2 สามารถบอกเป็นนัยถึงการเกิดขึ้นของสารประกอบ  $\text{SO}_4^{2-}$  หรือสารประกอบในรูปพันธะระหว่างซัลเฟอร์และออกซิเจนที่มีปริมาณมาก (oxygen rich) [59] โดยการปรากฏของพีค S-O สามารถยืนยันการเกิดขึ้นของพันธะระหว่างซัลเฟอร์และออกซิเจน

สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส สามารถพิจารณาพีค XPS ที่เกิดขึ้นทั้งหมด จากรูปที่ 13ก.) พบว่านอกจากการปรากฏพีคของ C 1S ที่ตำแหน่ง 284 อิเล็กตรอนโวลต์ และ O 1S ที่ตำแหน่ง 531 อิเล็กตรอนโวลต์ แล้ว ยังปรากฏพีคของธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ได้แก่ ธาตุคอปเปอร์ (Cu 2p) ธาตุซิงค์ (Zn 2p) ธาตุทิน (Sn 3d) และธาตุซัลเฟอร์ (S 2p) บนกราฟ XPS

จากรูปที่ 13ข.) แสดงการปรากฏของพีคที่เกิดขึ้นของคอปเปอร์ (Cu) กล่าวคือ Cu(0) 3/2 และ Cu(0) 1/2 ซึ่งมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเป็น 932.43 และ 952.23 อิเล็กตรอนโวลต์ ที่ให้ค่าความต่างของค่าพลังงานเป็น 19.8 อิเล็กตรอนโวลต์ กล่าวคือคอปเปอร์ที่อยู่ในสถานะ  $\text{Cu}^+$  ที่เป็นองค์ประกอบของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) ซึ่งในขณะเดียวกันมีการปรากฏขึ้นของพีคคอปเปอร์ที่ทำพันธะกับออกซิเจนคือ Cu-O 2p3/2 และ Cu-O 2p1/2 ที่แสดงถึงสารประกอบที่มีพันธะระหว่างคอปเปอร์กับออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ อีกทั้งปรากฏพีคของคอปเปอร์ที่ทำพันธะกับซัลเฟอร์ในรูป Cu-S 2p3/2 และ Cu-S 2p1/2 ซึ่งมีค่าพลังงานเป็น 935.43



และ 955.23 อิเล็กตรอนโวลต์ จากค่าพลังงานที่ปรากฏของ Cu-S 2p<sub>3/2</sub> แสดงถึงคอปเปอร์ซัลเฟต (CuSO<sub>4</sub>) [55] ที่อาจเกิดขึ้นได้



รูปที่ 13 แสดงพิกัด XPS ของธาตุองค์ประกอบในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

ก.) พิกัด XPS รวมของธาตุองค์ประกอบที่พบ ข.) พิกัดที่ตำแหน่ง Cu 2p ค.) พิกัดที่ตำแหน่ง Zn 2p ง.) พิกัดที่ตำแหน่ง Sn 3d และ จ.) พิกัดที่ตำแหน่ง S 2p

ในขณะที่ซิงค์ (Zn) ปรากฏพิกัดบนกราฟ XPS ในรูปของ Zn 2p ดังรูปที่ 13ค.) กล่าวคือ Zn 2p<sub>3/2</sub> และ Zn 2p<sub>1/2</sub> ให้ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเป็น 1020.73 และ 1043.70 อิเล็กตรอนโวลต์ คำนวณค่าความแตกต่างระหว่างพิกัดเท่ากับ 22.97 อิเล็กตรอนโวลต์ ทำให้

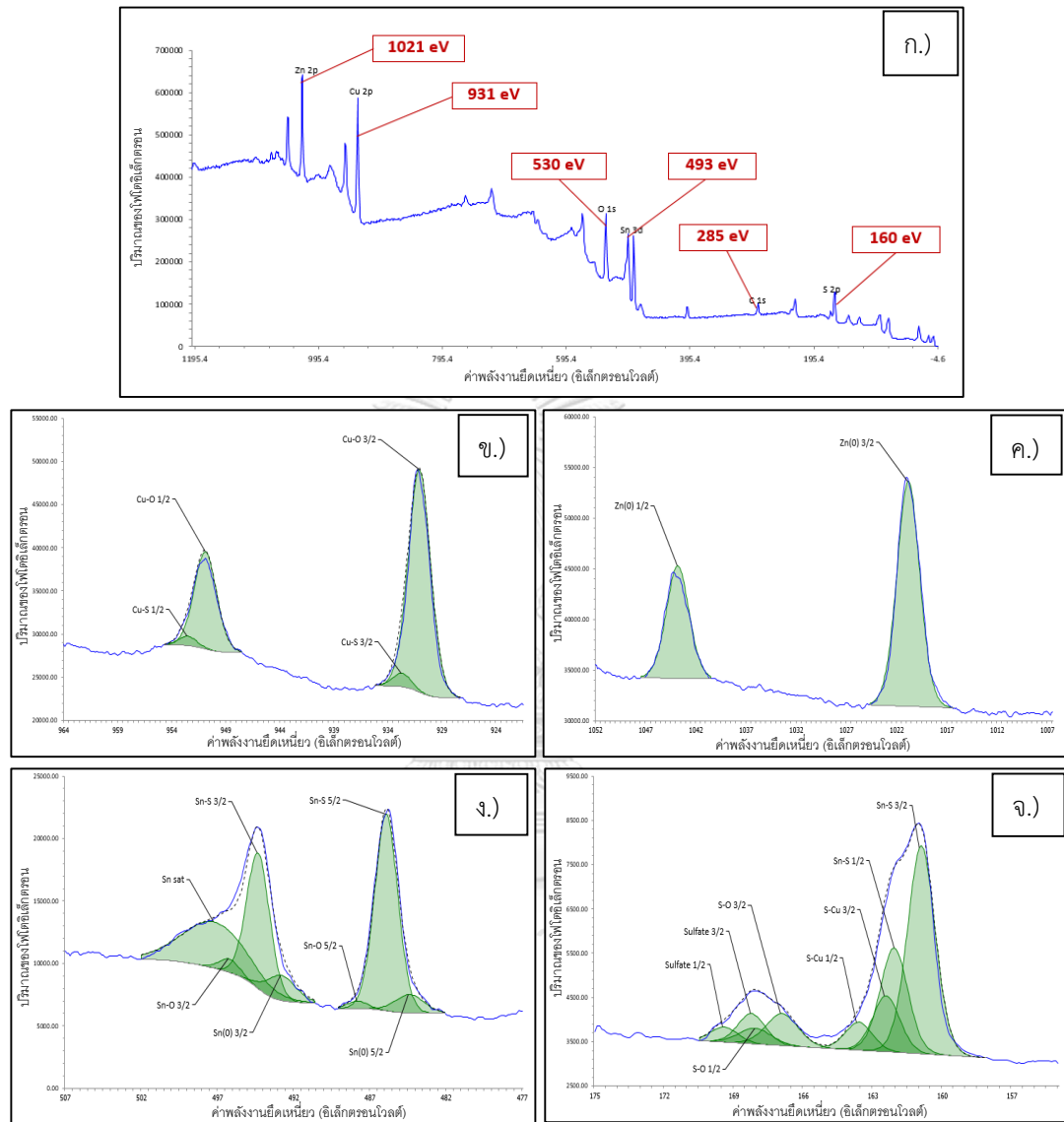
สามารถยืนยันสถานะของซิงค์ในรูป  $Zn^{2+}$  ซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญในสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ซินัลไฟต์ ( $Cu_2ZnSnS_4$ ) นอกจากนั้นปรากฏพีคของซิงค์ที่ทำพันธะกับออกซิเจน Zn-O 2p<sub>3/2</sub> และ Zn-O 2p<sub>1/2</sub> มีค่าพลังงานเท่ากับ 1022.53 และ 1045.50 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ โดยจากค่าพลังงานที่แสดงของ Zn-O 2p<sub>3/2</sub> ทำให้ทราบถึงการมีอยู่ของสารประกอบซิงค์ออกไซด์ (ZnO) [56]

ในขณะที่เดียวกันทิน (Sn) ปรากฏพีคที่ปรากฏในรูปทินซึ่งมีเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์ (Sn(0)) ดังรูป 13จ.) กล่าวคือ Sn(0) 3/2 และ Sn(0) 5/2 ที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเป็น 493.64 และ 485.23 อิเล็กตรอนโวลต์ ให้ค่าความต่างของค่าพลังงาน เป็น 8.41 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งแสดงถึงสถานะของทินในรูป  $Sn^{4+}$  ที่เป็นองค์ประกอบของคอปเปอร์ซิงค์ซินัลไฟต์ ( $Cu_2ZnSnS_4$ ) นอกจากนั้นพบการปรากฏพีคของทินในรูป Sn-O 3/2 และ Sn-O 5/2 ด้วยค่าพลังงาน 495.50 และ 487.09 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งแสดงถึงสถานะของทินในรูป  $Sn^{4+}$  ที่เป็นองค์ประกอบของทินออกไซด์ ( $SnO_2$ ) [57]

จากกราฟ XPS ของซัลเฟอร์ (S) ดังรูป 13จ.) ปรากฏพีคของ Cu-S 3/2 และ Cu-S 1/2 ซึ่งมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเป็น 161.90 และ 163.21 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรของ Cu-S 3/2 แสดงถึงการมีอยู่ของซัลเฟอร์ในเฟสซัลไฟต์ของสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟต์ เนื่องด้วยการทำพันธะระหว่างซัลเฟอร์และคอปเปอร์ในสารประกอบ อีกทั้งยังพบการปรากฏของพีคซัลไฟด์ (sulfide) ที่ช่วยยืนยันการเกิดขึ้นของสารประกอบโลหะซัลไฟด์ และขณะเดียวกันปรากฏพีคของ  $CuSO_4$  3/2 และ  $CuSO_4$  1/2 ที่มีค่าพลังงานเป็น 169.31 และ 170.49 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยค่าพลังงานของ  $CuSO_4$  3/2 บอกลถึงการมีอยู่ของสารประกอบซัลเฟตหรือสารประกอบในรูปพันธะระหว่างซัลเฟอร์และออกซิเจนที่มีปริมาณมาก (oxygen rich) [59] อีกทั้งการปรากฏพีคของซัลเฟต (Sulfate) ที่ช่วยยืนยันการเกิดสารประกอบในรูปซัลเฟตที่เกิดขึ้น ซึ่งในที่นี้หมายถึงคอปเปอร์ซัลเฟต ( $CuSO_4$ )

การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟต์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส สามารถพิจารณาการปรากฏของพีคทั้งหมดของธาตุที่เกิดขึ้นได้จากกราฟ XPS ดังรูป 14ก.) ซึ่งจากภาพพบว่ามีพีคของธาตุองค์ประกอบหลักเกิดขึ้นที่ตำแหน่งต่างๆ ประกอบด้วย ธาตุคอปเปอร์ (Cu 2p) ที่ตำแหน่ง 931 อิเล็กตรอนโวลต์ ธาตุซิงค์ (Zn 2p) ที่ตำแหน่ง 1021 อิเล็กตรอนโวลต์ ธาตุทิน (Sn 3d) ที่ตำแหน่ง 493 อิเล็กตรอนโวลต์ และธาตุซัลเฟอร์ (S 2p) ที่ตำแหน่ง 160 อิเล็กตรอน

โวลต์ นอกจากนี้ยังพบคาร์บอน (C 1s) และออกซิเจน (O 1s) ที่ตำแหน่ง 285 และ 530 อิเล็กตรอนโวลต์



รูปที่ 14 แสดงพีค XPS ของธาตุองค์ประกอบในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

ก.) พีค XPS รวมของธาตุองค์ประกอบที่พบ ข.) พีคที่ตำแหน่ง Cu 2p ค.) พีคที่ตำแหน่ง Zn 2p

ง.) พีคที่ตำแหน่ง Sn 3d และ จ.) พีคที่ตำแหน่ง S 2p

เมื่อพิจารณาธาตุองค์ประกอบคอปเปอร์ (Cu) ดังแสดงบนรูปที่ 14ข.) ปรากฏพีคของคอปเปอร์เกิดขึ้น 2 สภาวะคือ คอปเปอร์ที่ทำพันธะกับซัลเฟอร์ (Cu-S) และคอปเปอร์ที่ทำพันธะกับออกซิเจน (Cu-O) จากพีคบนกราฟ XPS ปรากฏค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรของ

Cu-S 3/2 และ Cu-S 1/2 มีค่าพลังงานเป็น 932.92 และ 952.72 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีความความต่างของค่าพลังงานเป็น 19.8 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงถึงคอปเปอร์ที่อยู่ในสถานะ  $\text{Cu}^+$  ซึ่งเกิดจากการที่  $\text{Cu}^{2+}$  ที่เป็นตัวตั้งต้นของปฏิกิริยา คือ คอปเปอร์คลอไรด์ ( $\text{CuCl}_2$ ) ถูกรีดิวซ์กลายเป็น  $\text{Cu}^+$  [44] และเป็นพันธะระหว่างคอปเปอร์และซัลเฟอร์ที่ฟอร์มตัวกันเป็นสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ขณะเดียวกันที่ตำแหน่งพีคของ Cu-O 3/2 และ Cu-O 1/2 มีค่าพลังงานเป็น 931.27 และ 951.07 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงถึงการมีอยู่ของสารประกอบที่มีคอปเปอร์ทำพันธะอยู่กับออกซิเจน

สำหรับธาตุซิงค์ (Zn) ดังปรากฏบนพีค XPS ดังรูปที่ 14ค.) พบพีคหลักที่อยู่ในรูป Zn(0) 2p3/2 และ Zn(0) 2p1/2 มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเป็น 1021.04 และ 1044.01 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ เมื่อทำการคำนวณจะได้ค่าความต่างของพลังงานเท่ากับ 22.97 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเป็นค่าที่บ่งชี้สถานะของซิงค์ในรูป  $\text{Zn}^{2+}$  ที่เป็นองค์ประกอบสำคัญของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) [56] ซึ่งไม่ปรากฏการมีอยู่ของสารประกอบซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

เมื่อพิจารณาสถานะในการเกิดของทิน (Sn) จากรูปที่ 14ง.) พบพีคของทินที่เกิดขึ้นนั้นมีด้วยกัน 3 แบบ ประกอบด้วย ทินในสถานะเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์ ( $\text{Sn}(0)$ ) ทินที่ทำพันธะกับออกซิเจน ( $\text{Sn-O}$ ) และทินที่ทำพันธะกับซัลเฟอร์ ( $\text{Sn-S}$ ) จากการวิเคราะห์พีคที่ปรากฏสำหรับ Sn-S 3d5/2 และ Sn-S 3d3/2 พบว่ามีค่าพลังงานเป็น 485.62 และ 494.93 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งให้ค่าความต่างของค่าพลังงานเป็น 8.41 อิเล็กตรอนโวลต์ บอถึงสถานะของทินที่อยู่ในสถานะ  $\text{Sn}^{4+}$  ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) ในขณะที่ Sn(0) 3d5/2 มีค่าพลังงานเป็น 484.09 อิเล็กตรอนโวลต์ และ Sn(0) 3d3/2 มีค่า 492.50 อิเล็กตรอนโวลต์ ในส่วนของ Sn-O 3d5/2 และ Sn-O 3d3/2 มีค่าพลังงานเป็น 487.50 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 495.91 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ จากค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรที่แสดงข้างต้นสามารถบอถึงสถานะของทินในรูป  $\text{Sn}^{4+}$  ที่เป็นองค์ประกอบของทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) [57]

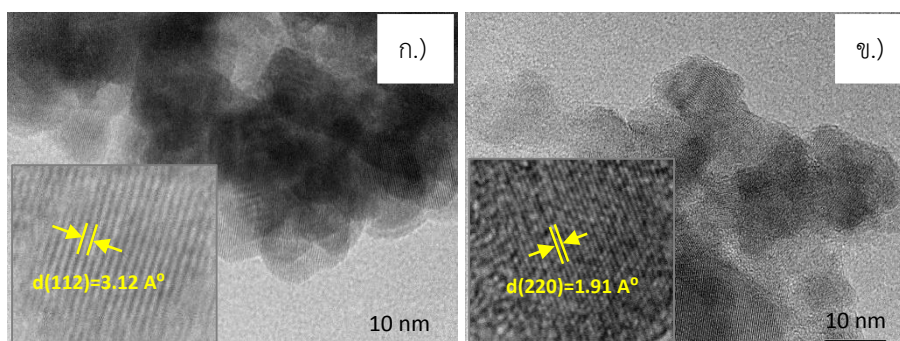
การพิจารณาสารประกอบซัลเฟอร์ (S) จากกราฟ XPS ดังรูปที่ 14จ.) พบพีคสำคัญที่บอถึงการมีอยู่ของพันธะที่ฟอร์มตัวเป็นสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ได้จากพีคที่ปรากฏของ Sn-S และ S-Cu กล่าวคือ Sn-S 3/2 และ Sn-S 1/2 ที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเท่ากับ 160.60 และ 161.78 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะเดียวกันพบพีค S-Cu 3/2 และ S-Cu 1/2 ซึ่งมีค่าพลังงานเป็น 162.11 และ 163.29 อิเล็กตรอนโวลต์ นอกจากนั้นมีการปรากฏของพีคซัลเฟอร์ที่

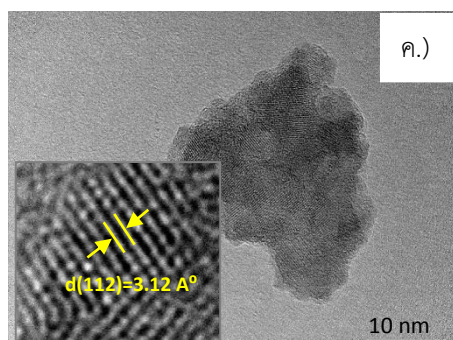
ทำพันธะกับออกซิเจน (S-O) และซัลเฟต (sulfate) เกิดขึ้น โดยจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรของ sulfate 3/2 เท่ากับ 167.93 อิเล็กตรอนโวลต์ และ S-O 3/2 เท่ากับ 166.60 อิเล็กตรอนโวลต์ บอกลถึงการเกิดขึ้นของสารประกอบโลหะซัลเฟตหรือสารประกอบของโลหะที่อยู่ในรูปพันธะระหว่างซัลเฟอร์และออกซิเจนที่มีปริมาณมาก (oxygen rich) [59]

เมื่อพิจารณาข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยเทคนิคโฟโตอิมิชชันในการสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 170 และ 120 องศาเซลเซียส พบว่าการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 220 และ 170 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นการเกิดเป็นสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์อย่างชัดเจนจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรของธาตุที่เกิดการทำพันธะจากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่งและค่าความต่างของพลังงานที่คำนวณได้ เทียบจากข้อมูลอ้างอิงมาตรฐานค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรของธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ในขณะเดียวกันข้อมูลที่วิเคราะห์ได้จากพีคบนกราฟ XPS มีความสอดคล้องกับพีคปรากฏบนกราฟที่วิเคราะห์โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ กล่าวคือพบการเกิดเป็นผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์อย่างเด่นชัดเป็นส่วนมาก ขณะที่การสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสไม่เพียงแต่ระบุการมีอยู่ของสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เท่านั้น แต่พบพีคปรากฏค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรของธาตุชนิดอื่นๆที่เกิดพันธะอย่างหลากหลาย บอกลถึงการเกิดเป็นสารประกอบอื่นๆที่ไม่ต้องการจากการก่อตัวเป็นคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ไม่สมบูรณ์

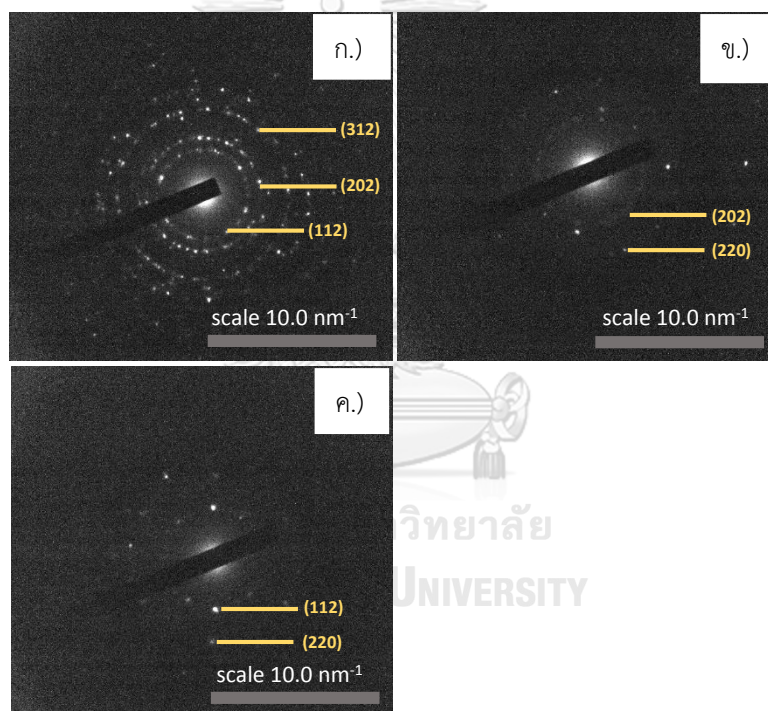
4.1.4 การวิเคราะห์โครงสร้างภายใน ขนาดและลักษณะทางกายภาพของอนุภาคผลึกนาโนด้วยเครื่องมือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องผ่าน (TEM)

สำหรับการวิเคราะห์โครงสร้างภายในของการเกิดเป็นผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 170 และ 120 องศาเซลเซียส ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องผ่าน (TEM) ดังแสดงในรูปที่ 15 และการจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกด้วยหลักการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) ดังรูปที่ 16





รูปที่ 15 แสดงภาพถ่ายของอนุภาคผลึกนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องผ่าน (TEM) พร้อม lattice fringe ที่กำลังขยาย 800,000 เท่า จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ ก.) 220 ข.) 170 และ ค.) 120 องศาเซลเซียส



รูปที่ 16 แสดงภาพโครงสร้างของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ ก.) 220 ข.) 170 ค.) 120 องศาเซลเซียส

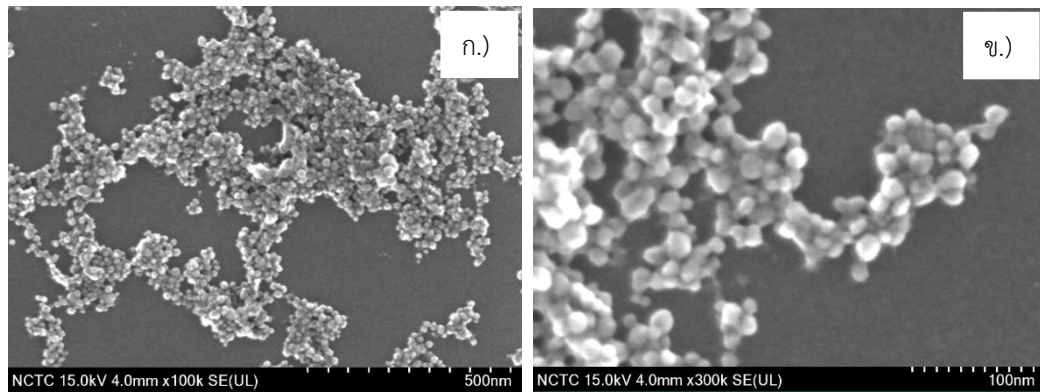
การปรากฏของ lattice fringe แสดงดังรูปที่ 15 และระนาบของผลึกที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน พบว่าไม่ว่าจะทำการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิใดๆ ล้วนมีผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในลักษณะของผลึกเดี่ยว (single-crystalline structure) ที่มีการจัดเรียงตัวของผลึกเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนในลักษณะ aggregate และแสดงการเกิดผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ใน

เฟสเคสต่อไรท์จากระนาบของผลึกที่ปรากฏ ทราบได้จากค่า lattice spacing(d) ใน lattice fringe ของผลึกและการคำนวณหาระนาบของผลึกจากเส้นผ่านศูนย์กลางที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนผ่านโปรแกรม imageJ โดยอ้างอิงข้อมูลมาตรฐานผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสต่อไรท์ (PDF card: 00-026-0575) สำหรับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ค่า lattice spacing(d) ที่วิเคราะห์ได้จาก lattice fringe ของแต่ละผลึกเดี่ยวรูปที่ 15ก.) ส่วนมากมีค่าเป็น 3.12 อังสตรอม แสดงถึงระนาบของผลึก (112) และวงเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในแต่ละวงที่เกิดขึ้นดังรูปที่ 16ก.) จากเส้นผ่านศูนย์กลางสามารถคำนวณหาระนาบของผลึกและบ่งชี้ได้ว่าเป็นระนาบที่ (112) และ (312) ซึ่งล้วนเป็นระนาบหลักที่แสดงถึงเฟสเคสต่อไรท์ของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ในขณะที่เดียวกันการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส จาก lattice fringe ของผลึกเดี่ยวรูปที่ 15ข.) ส่วนมากพบค่า lattice spacing(d) เป็น 1.91 อังสตรอม แสดงระนาบของผลึก (220) เมื่อคำนวณหาระนาบของผลึกจากเส้นผ่านศูนย์กลางวงเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในแต่ละวงดังรูปที่ 16ข.) จะพบระนาบหลักที่แสดงความเป็นผลึกของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสต่อไรท์คือ (220) ในส่วนการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จะพบค่า lattice spacing(d) 3.12 อังสตรอม เป็นระนาบของผลึก (112) คำนวณหาระนาบของผลึกจากเส้นผ่านศูนย์กลางวงเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนรูปที่ 16ค.) ปรากฏระนาบหลักของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสต่อไรท์คือ (220) กล่าวได้ว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 170 และ 120 องศาเซลเซียส แสดงถึงการมีอยู่ของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสต่อไรท์

4.1.5 การวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างภายนอก การจัดเรียงตัวของอนุภาคและขนาดของอนุภาค ด้วยเครื่องมือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องกราด (FESEM)

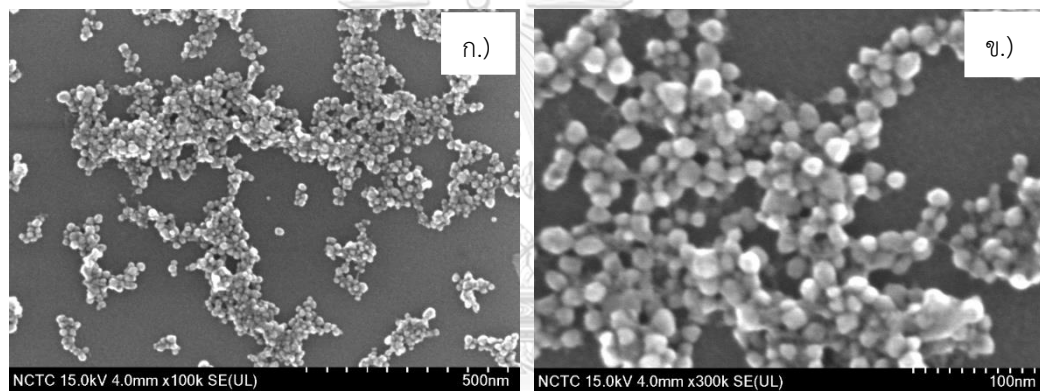
จากรูปที่ 17 18 และ 19 แสดงภาพการจัดเรียงตัวลักษณะภายนอกของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันด้วยกำลังขยาย 100,000 และ 300,000 เท่า





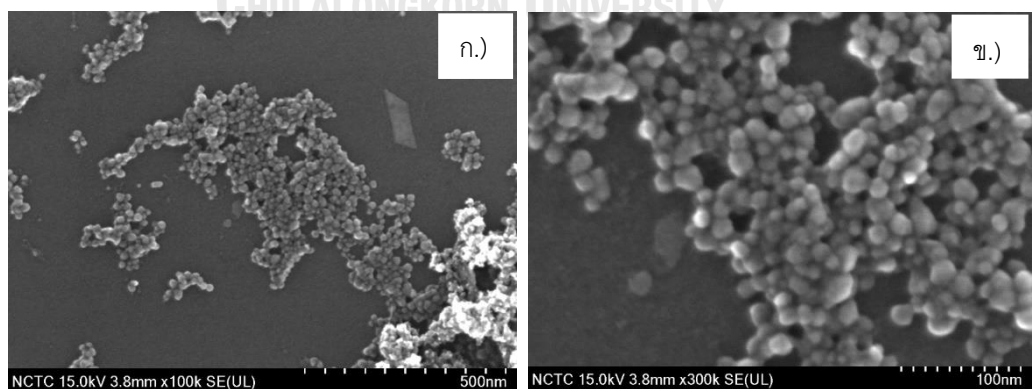
รูปที่ 17 แสดงภาพลักษณะภายนอกในการจัดเรียงตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส

โดย ก.) แสดงภาพที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ขณะที่ ข.) แสดงภาพที่กำลังขยาย 300,000 เท่า



รูปที่ 18 แสดงภาพลักษณะภายนอกในการจัดเรียงตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

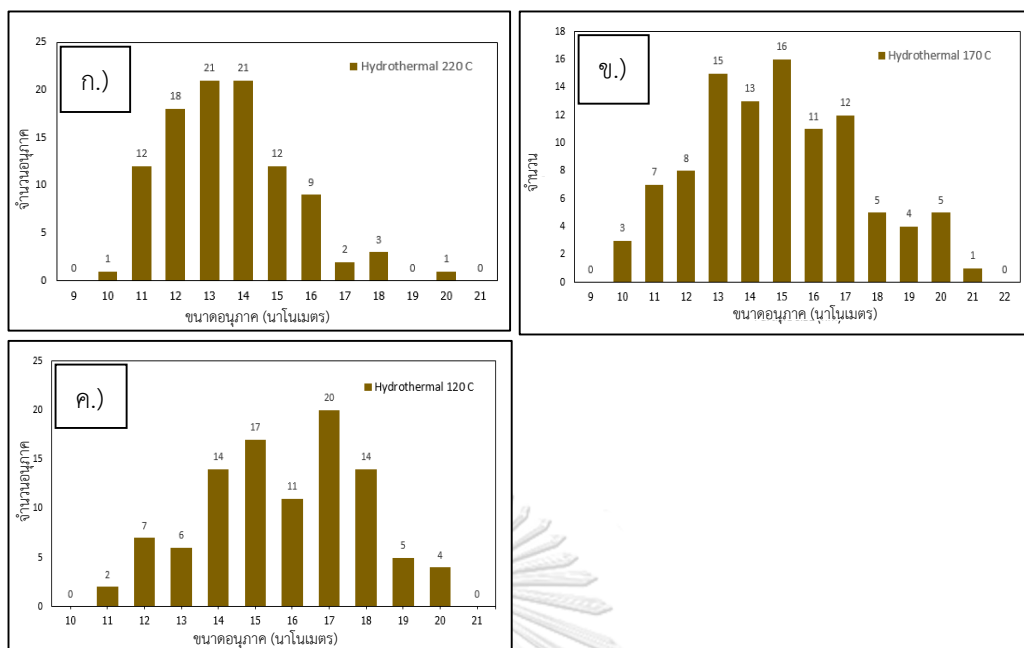
โดย ก.) แสดงภาพที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ขณะที่ ข.) แสดงภาพที่กำลังขยาย 300,000 เท่า



รูปที่ 19 แสดงภาพลักษณะภายนอกในการจัดเรียงตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

โดย ก.) แสดงภาพที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ขณะที่ ข.) แสดงภาพที่กำลังขยาย 300,000





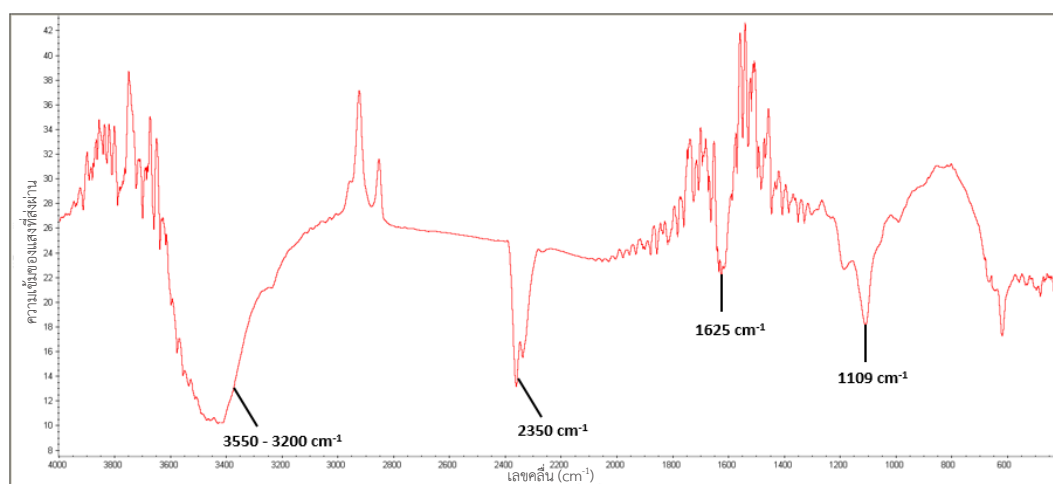
รูปที่ 20 ข้อมูลแสดงขนาดอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่วัดได้จากภาพถ่าย SEM จำนวน 100 อนุภาค ด้วยโปรแกรม imageJ

โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ ก.) 220 ข.) 170 และ ค.) 120 องศาเซลเซียส

โดยเมื่อทำการวัดขนาดของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากภาพที่ 17ข.) 18ข.) และ 19 ข.) โดยทำการเฉลี่ยขนาดอนุภาคทั้งหมดจำนวน 100 อนุภาคในแต่ละภาพ ด้วยโปรแกรม imageJ พบว่าอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ในแต่ละการทดลองต่าง มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน (monodisperse) กล่าวคือที่ 220 องศาเซลเซียส พบว่าขนาดส่วนมากเป็น  $13 \pm 1.87$  ขณะเดียวกันที่ 170 และ 120 องศาเซลเซียส มีขนาดเป็น  $15 \pm 2.58$  และ  $17 \pm 2.18$  นาโนเมตร ตามลำดับ ดังรูปที่ 20 โดยจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูล (S.D.) บอกว่าที่อุณหภูมิ 170 และ 120 องศาเซลเซียส มีการกระจายตัวของข้อมูลหรือการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่มากกว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ทำให้สามารถบอกเป็นนัยได้ว่าการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส มีความใกล้เคียงกันของขนาดอนุภาค (size uniformity) มากที่สุด อีกทั้งจากผลการวิเคราะห์ในหัวข้อที่ 4.1.1 พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลจะส่งผลต่อขนาดผลึกที่สังเคราะห์ได้ โดยการลดอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์จะส่งผลให้ได้ผลึกมีขนาดเล็กลง ซึ่งขนาดที่เล็กลงของผลึกนี้เองที่ทำให้พลังงานบนพื้นผิวมีค่ามากขึ้นและเกิดความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาของแต่ละผลึกที่อยู่ในสถานะของแข็ง จึงส่งผลให้ผลึกที่มีขนาดเล็กกว่าซึ่งมีพื้นที่ผิวและพลังงานพื้นผิวที่มากกว่าจะเกิดการรวมตัวกันได้อย่างรวดเร็วและว่องไวกว่าผลึกที่มีขนาดใหญ่ ทำให้เกิดการก่อตัวรวมกันกลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ได้ง่ายกว่า [49]

4.1.6 การวิเคราะห์หาค่าประกอบทางโครงสร้างเคมีของสารตัวอย่าง ด้วยการใช้ความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectrometer)

สำหรับการวิเคราะห์เพื่อหาโครงสร้างและองค์ประกอบของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) โดยอาศัยหลักการดูดกลืนช่วงกลางอินฟราเรด (Middle Infrared region) ประมาณ  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  กล่าวคือ เมื่อแสงอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่นต่างๆตกกระทบผ่านสาร พันธะเคมีในโมเลกุลของสารจะดูดกลืนพลังงานที่ค่าความยาวคลื่นหนึ่งๆ ที่แตกต่างกันออกไป ดังแสดงในรูปที่ 21



รูปที่ 21 FTIR spectra แสดงการปรากฏของหมู่ฟังก์ชันสำหรับอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (CZTS) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส

จากการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากสเปกตรัม พบว่ามีหมู่ฟังก์ชันประเภทแอลกอฮอล์ของสารประกอบที่เกิดขึ้น เนื่องจากตำแหน่งของแบนด์ที่  $3570 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  ที่เด่นชัด ซึ่งแสดงถึงการสั่นแบบยืด/หด (stretching) ในพันธะ O-H หรืออาจเกิดจากการสั่นของโมเลกุลน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ทำให้สามารถบ่งชี้ถึงสมบัติของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนี้ในลักษณะของสารประกอบที่มีสมบัติความเป็นขั้ว (polar molecule) นอกจากนี้การปรากฏของสเปกตรัมที่ตำแหน่งแบนด์  $1109 \text{ cm}^{-1}$  เกิดจากการสั่นแบบงอในลักษณะของการโยก (rocking vibration) ของหมู่ฟังก์ชันอะมิโน ( $-\text{NH}_2$ ) อีกทั้งการปรากฏของแบนด์ที่ตำแหน่ง  $1625 \text{ cm}^{-1}$  จากการเปลี่ยนรูปของพันธะไนโตรเจนและไฮโดรเจน (N-H) แบบงอ (bending) [60] กล่าวคือมีลิแกนด์และ/หรือโมเลกุลที่มีสมบัติเป็นสารอินทรีย์ประเภทแอลกอฮอล์เกาะอยู่กับโมเลกุลของสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ซึ่งการสังเคราะห์สารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนี้ใช้เอทิลีนไดอะมิน ( $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ) เป็นคีเลตติ้งเอเจนต์ (chelating agent) คือเป็นตัวที่

ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลเชิงประกอบ (complex molecule) ของสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ จากข้อมูลข้างต้นจากการยืนยันสมบัติความเป็นขั้วที่เกิดขึ้นของสารประกอบ แสดงถึงการส่งผลต่อการจัดเรียงตัวสำหรับอนุภาคเดี่ยวที่เกิดขึ้นของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ดังภาพถ่าย FESEM รูปที่ 17 ที่แสดงการจัดเรียงตัวของอนุภาคผลึกในลักษณะที่อนุภาคเดี่ยวเรียงตัวอยู่ใกล้ชิดกัน ไม่แยกออกจากกันเป็นอนุภาคเดี่ยวๆ เนื่องจากความเป็นขั้วของโมเลกุลเชิงประกอบ (complex molecule) จึงก่อให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่มีขั้ว (dipole-dipole) ของแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der waals force) ที่ผิวสัมผัสอนุภาคระหว่างโมเลกุล นอกจากนี้ที่บริเวณพื้นผิวของสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มีการเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์จากสเปกตรัมที่ตำแหน่งของแบนด์  $2350\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงการสั่นแบบยืด/หด (stretching) ของพันธะ  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  หรือคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ที่เกิดขึ้นในอากาศ

#### 4.1.7 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุที่มีอยู่ด้วยเทคนิค FESEM-EDS

ตารางที่ 2 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 170 และ 120 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค EDS พบว่าเมื่อคำนวณอัตราส่วนของคอปเปอร์ซิงค์ทินที่ได้จากเทคนิค EDS ข้างต้น การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ให้ค่าอัตราส่วนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็น 2.63:1.00:1.04:4.11 ซึ่งใกล้เคียงกับ 2:1:1:4 แสดงองค์ประกอบของธาตุที่เป็นไปตามการเกิดเป็นสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) ในขณะที่การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 170 และ 120 องศาเซลเซียส ให้ค่าอัตราส่วนเป็น 2.36:1.00:1.27:3.48 และ 1.89:1.00:1.28:2.65 ตามลำดับ

ตารางที่ 2 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 170 และ 120 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค FESEM-EDS

(%At) ธาตุประกอบ	220 °C		170 °C		120 °C	
	%At	ratio	%At	ratio	%At	ratio
Cu	29.97±1.38	2.63	29.08±11.89	2.36	27.74±13.46	1.89
Zn	11.38±2.67	1.00	12.33±5.18	1.00	14.63±2.88	1.00
Sn	11.84±2.47	1.04	15.71±11.87	1.27	18.82±13.43	1.28
S	46.81±0.99	4.11	42.88±3.96	3.48	38.82±4.30	2.65

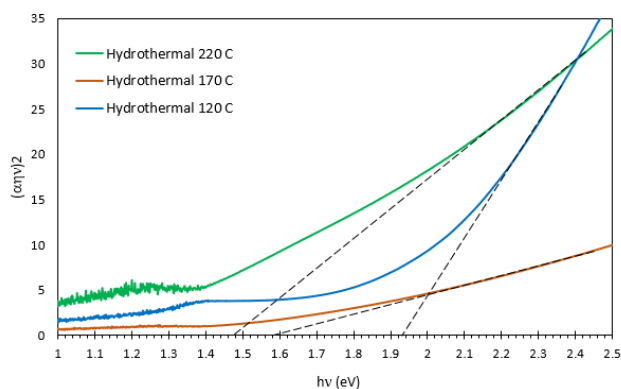
จากอัตราส่วนของธาตุองค์ประกอบหลักข้างต้นสามารถบ่งชี้ได้ว่าการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ส่งผลต่อการเกิดเป็นสารประกอบจากการคำนวณค่าอัตราส่วนระหว่างซิงค์และทิน (Zn/Sn) สามารถบอกนัยสำคัญของการเกิดสารประกอบที่ส่งผลต่อความบริสุทธิ์ได้ โดยอัตราส่วน Zn/Sn มีค่าเท่ากับ 1 บ่งชี้ได้ว่าการเกิดตัวเป็นสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) ขณะเดียวกันที่อัตราส่วน Zn/Sn มีค่าน้อยกว่า 1 หมายถึงการมีธาตุทิน (Sn) หลงเหลือจากการฟอร์มตัวเป็นสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ทำให้เกิดการฟอร์มตัวเป็นสารประกอบคอปเปอร์ทินซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ) เกิดขึ้น [61] ซึ่งสำหรับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 170 และ 120 องศาเซลเซียสให้ค่าอัตราส่วน Zn/Sn เป็น 0.78 บอกการมีอยู่ของ secondary phase ในรูปสารประกอบคอปเปอร์ทินซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ )

นอกจากนั้นค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูล (S.D.) ของการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 170 และ 120 องศาเซลเซียส ที่สูงเป็นผลมาจากหนึ่งในข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS นั่นคือการเลือกกำลังขยายที่เหมาะสมเพื่อกำหนดขอบเขตของการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ตรวจวัด ซึ่งงานวิจัยนี้เลือกใช้ที่แรงดันไฟฟ้า 10 kV เป็นการใช้กำลังขยายที่ค่อนข้างสูง ทำให้ขอบเขตการวิเคราะห์เกิดเฉพาะจุด โดยการมีอยู่ของสารประกอบ secondary phase ซิงค์ซัลไฟด์ ( $\text{ZnS}$ ) ทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) และคอปเปอร์ทินซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ) ที่อยู่อย่างกระจุกกระจายในตัวอย่างอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) จึงส่งผลต่อความแม่นยำของการเฉลี่ยค่าองค์ประกอบธาตุที่วิเคราะห์ได้

#### 4.1.8 การวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงและค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานด้วยเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectroscopy)

จากการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิแตกต่างกัน พบว่านอกจากจะส่งผลต่อขนาดผลึก คุณภาพ และความบริสุทธิ์ของสารที่ได้จากการสังเคราะห์แล้วนั้น อีกทั้งยังส่งผลต่อค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Band gap energy) จากการพล็อตกราฟระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  และ  $h\nu$  สามารถแสดงถึงค่าแถบช่องว่างระหว่างพลังงานที่มาจากเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectroscopy) ได้ดังรูปที่ 22 โดยจากการคำนวณด้วยค่าการดูดกลืนแสงของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ณ ความยาวคลื่นนั้นๆ พบว่าที่การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส มีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเป็น 1.48 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 170 และ 120 องศาเซลเซียสให้ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเป็น 1.58 และ 1.93 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ

สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 3 ซึ่งแสดงอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ส่งผลต่อขนาดผลึกซึ่งมีผลต่อค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน



รูปที่ 22 แสดงค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

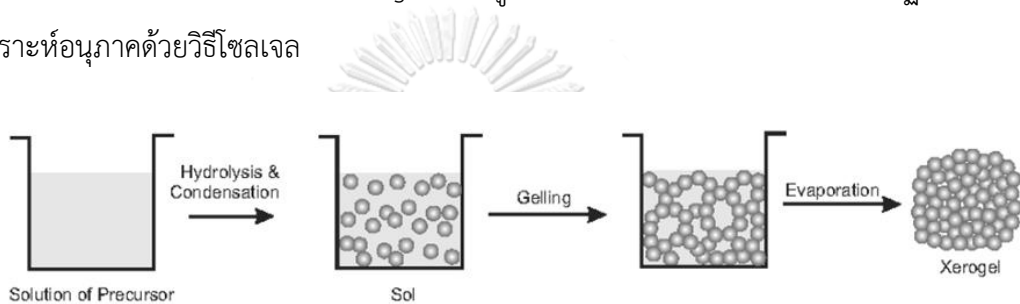
จากตารางที่ 3 สรุปได้ว่าการสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ให้ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเป็น 1.48 อิเล็กตรอนโวลต์ บ่งชี้ถึงคุณภาพ ความสมบูรณ์และความบริสุทธิ์ของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสแคสเตอร์ไรท์มากที่สุด ขณะเดียวกันค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ลดลงของการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 170 และ 120 องศาเซลเซียส สอดคล้องตามปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ (quantum confinement effect) ซึ่งจะเกิดขึ้นกับอนุภาคในระดับนาโนทุกประเภท จากการถูกจำกัดมิติในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในวัสดุนาโน โดยจากผลการทดลองสามารถกล่าวได้ว่าเมื่อผลึกระดับนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มีขนาดเล็กลงจะส่งผลให้ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานกว้างขึ้น

ตารางที่ 3 แสดงค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน พร้อมทั้งขนาดของอนุภาคและผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 170 และ 120 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์	ขนาดของผลึก (นาโนเมตร)	ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)
220 °C	23	1.48
170 °C	13	1.58
120 °C	0.9	1.93

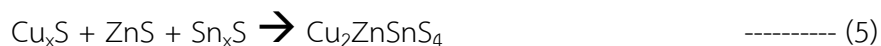
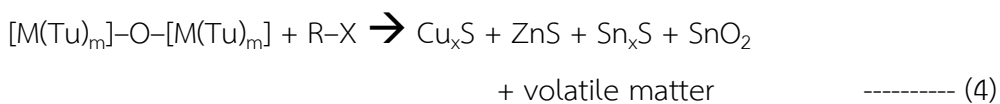
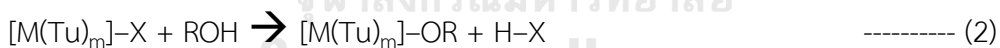
## 4.2 การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจล

วิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ถือเป็นวิธีหนึ่งที่ยิยมใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนให้ได้มาซึ่งอนุภาคที่มีขนาดเล็ก โดยวิธีแบบโซล-เจลนั้น สามารถอธิบายได้ว่า “โซล” คืออนุภาคขนาดเล็กที่กระจายตัวแขวนลอยอยู่อย่างเสถียรในของเหลว เมื่ออนุภาคเหล่านี้เกิดปฏิกิริยาจะเกิดเป็นร่างแหอนุภาคที่เชื่อมต่อกันเรียกว่า “เจล” ต่อมาเมื่อนำเจลข้างต้นผ่านกระบวนการให้ความร้อนเพื่อทำให้ของเหลวที่อยู่ในเจลนั้นระเหยออกไปจนหมด จะทำให้เจลเกิดการหดตัวและแตกตัวออกจากสภาวะเดิมที่เกาะกันเป็นร่างแหในของเหลว เนื่องด้วยความแตกต่างกันของความเค้นที่เกิดขึ้นภายในเจลที่แห้ง เรียกว่า “xerogel” ดังรูปที่ 23 แสดงภาพจำลองการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์อนุภาคด้วยวิธีโซล-เจล



รูปที่ 23 ภาพจำลองกลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์อนุภาคด้วยวิธีโซล-เจล

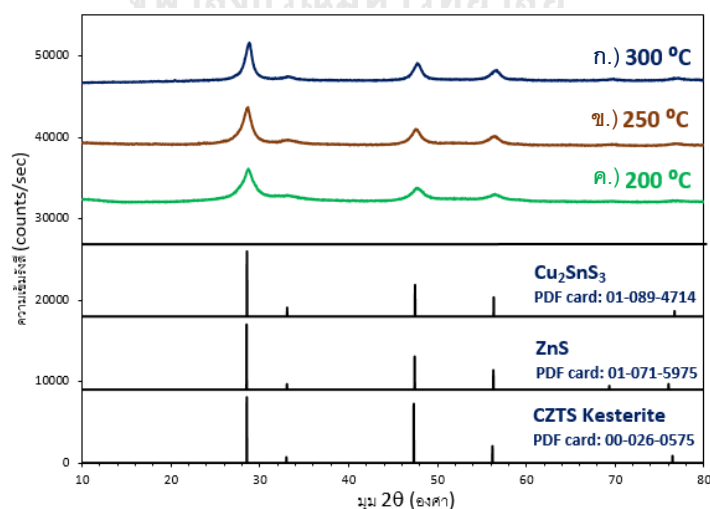
สามารถแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาในการฟอร์มตัวเป็นอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ได้ดังสมการต่อไปนี้



### 4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารที่มุมต่างๆกัน (XRD)

จากผลการวิเคราะห์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกดังรูปที่ 24 พบว่าการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจลที่เกิดปฏิกิริยาอุณหภูมิ 300

250 และ 200 องศาเซลเซียส แต่ละพีคที่ปรากฏจะมีค่าความเข้มรังสีของพีค (intensity) ที่น้อยกว่า อยู่ 2-3 เท่าและลักษณะความกว้างที่สูงครึ่งหนึ่งของพีค (Full Width at Half Maximum, FWHM) ที่กว้างกว่าเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลรูปที่ 10 ณ ตำแหน่ง  $2\theta$  เดียวกัน บอกลักษณะของความเป็นผลึกที่ได้จากสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่น้อยกว่า [49] ซึ่งเมื่อพิจารณาพีคที่ปรากฏเทียบกับ diffraction pattern อ้างอิงของสารประกอบผลึกที่สามารถเกิดขึ้นได้ทั้งหมดในการสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ จะพบตำแหน่งพีค  $2\theta$  ที่ตรงกันของการเกิดเป็นสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในรูปเฟสเคสเตอร์ไรท์ที่ตำแหน่ง 28.531 32.990 47.332 56.178 และ 76.445 แสดงระนาบของผลึกเป็น (112) (200) (220) (312) และ (332) (PDF card: 00-026-0575) นอกจากนี้พบว่าซิงค์ซัลไฟด์ก็ให้ตำแหน่งพีค  $2\theta$  ที่ใกล้เคียงเช่นเดียวกัน คือ 28.517 33.046 47.432 56.328 69.333 และ 76.609 ซึ่งแสดงระนาบของผลึก (111) (200) (220) (311) (400) และ (311) (PDF card: 01-071-5975) และคอปเปอร์ทินซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ) ที่มีตำแหน่ง  $2\theta$  คือ 28.541 33.071 47.474 56.326 และ 76.682 แสดงระนาบของผลึก (112) (004) (204) (116) (316) และ (332) (PDF card: 01-089-4714) ซึ่งจากตำแหน่งพีคปรากฏ  $2\theta$  ที่ตรงกันทั้งหมดของสารประกอบซิงค์ซัลไฟด์ คอปเปอร์ทินซัลไฟด์และผลึกหลักที่ต้องการอย่างคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลนี้ ทำให้ไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจนว่ามีผลึกของสารประกอบชนิดใดเกิดขึ้นอย่างโดดเด่นที่สุด ดังนั้นจึงจำเป็นต้องอาศัยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy) เข้ามาช่วยตรวจสอบการเกิดขึ้นของสารประกอบทั้งหมด เพื่อใช้ยืนยันความบริสุทธิ์ของสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสเตอร์ไรท์ที่ต้องการ



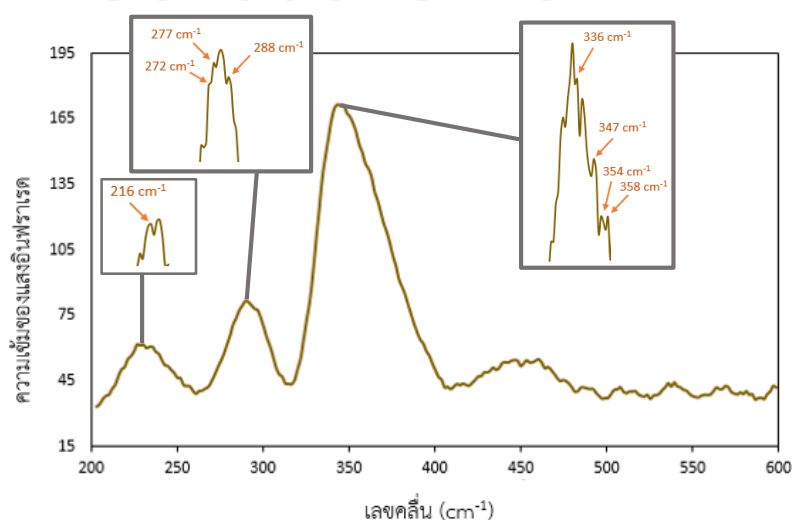
รูปที่ 24 แสดงพีคของกราฟ XRD ในรูปเฟสเคสเตอร์ไรท์ของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล

ที่อุณหภูมิ ก.) 300 ข.) 250 ค.) 200 องศาเซลเซียส

สำหรับการคำนวณขนาดของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากระนาบ (112) ที่มีความเข้มรังสีของพีคสูงที่สุดบนกราฟรูปที่ 24 ด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) พบว่าการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 300 250 และ 200 องศาเซลเซียส ให้ขนาดของผลึกอยู่ที่ประมาณ 7.10 5.23 และ 3.64 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์มีผลต่อขนาดของผลึก สำหรับกลไกของปฏิกิริยาในการฟอร์มตัวเป็นอนุภาคระดับนาโนของการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล จะเริ่มต้นจากปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis reaction) และปฏิกิริยาควบแน่น (condensation reaction) เมื่อทำการเติมคีเลตติ้งเอเจนต์ (chelating agent) ลงในตัวทำละลายที่มีสารตั้งต้นอยู่ โดยปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิสจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเพื่อฟอร์มตัวเป็นอนุภาคแรกเริ่มของสารประกอบตั้งต้นอัลคอกไซด์ สมการที่ (2) จากนั้นอนุภาคแรกเริ่มดังกล่าวจะรวมตัวกันกลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดแน่นอนและใหญ่ขึ้นเนื่องด้วยปฏิกิริยาการควบแน่นสมการที่ (3) จึงกล่าวได้ว่าขั้นตอนสำคัญที่มีผลต่อการกำหนดขนาดของผลึกที่เกิดขึ้น คือ ปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation reaction) [62]

#### 4.2.2 การวิเคราะห์เพื่อตรวจวัดองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)

จากรามานสเปกตรัมที่ปรากฏบนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและค่าการเลื่อนรามานสำหรับการสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ตำแหน่งค่าการเลื่อนรามาน (Raman shift) ที่บ่งบอกการเกิดขึ้นของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสโตโรท์คือที่ตำแหน่งค่าการเลื่อนรามานเป็น 272 288 336 347  $\text{cm}^{-1}$  และ 354  $\text{cm}^{-1}$  [44] แสดงดังรูปที่ 25



รูปที่ 25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มสัญญาณรามานและค่าการเลื่อนรามานของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ณ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส



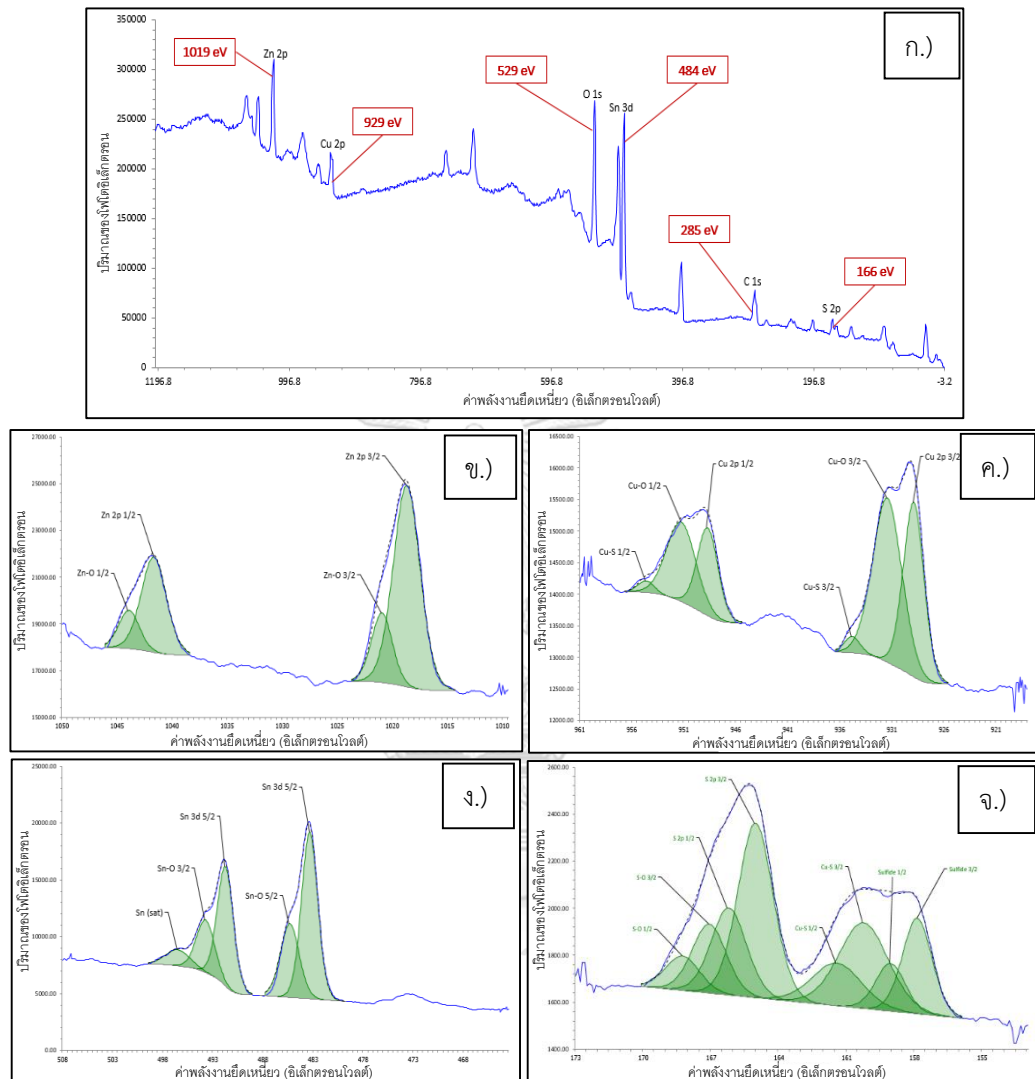
ในขณะเดียวกัน ตำแหน่งค่าการเลือนรามาที่ปรากฏบนกราฟ 216 และ 277  $\text{cm}^{-1}$  จะบ่งชี้ถึงการมีอยู่ของซิงค์ซัลไฟด์ [52] อีกทั้งพบการมีอยู่ของทินออกไซด์จากตำแหน่งค่าการเลือนรามา 358  $\text{cm}^{-1}$  ที่ปรากฏ [53] แต่ทว่าไม่ปรากฏตำแหน่งค่าการเลือนรามาที่แสดงถึงการเกิดเป็นคอปเปอร์ทินซัลไฟด์บนกราฟ ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีจะช่วยสนับสนุนข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกให้ชัดเจนยิ่งขึ้นว่า ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสไม่เพียงแต่มีเกิดขึ้นของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสแคสเทอไรต์และซิงค์ซัลไฟด์เท่านั้น อีกทั้งยังพบการมีอยู่ของสารประกอบทินออกไซด์ที่ไม่ปรากฏโครงสร้างของผลึกจากการวิเคราะห์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึก

#### 4.2.3 การวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กตรอน (X-ray Photoelectron Spectroscopy หรือ XPS)

จากเทคนิค XPS ใช้วิเคราะห์เพื่อระบุสถานะทางเคมี (chemical state) ของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาพีคที่ปรากฏขึ้นบนกราฟ XPS ดังรูป 26ก.) พบว่าปรากฏพีคของธาตุประกอบด้วย ธาตุคอปเปอร์ (Cu 2p) ธาตุซิงค์ (Zn 2p) ธาตุทิน (Sn 3d) และธาตุซัลเฟอร์ (S 2p) ที่ตำแหน่งค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจร 929 1019 484 และ 166 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ในขณะที่ธาตุออกซิเจน (O 1s) พบว่ามีค่าพลังงาน ณ ตำแหน่ง 531 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยการปรากฏขึ้นของพีคออกซิเจนในกราฟ XPS นั้น เกิดจากการเจือปนที่ได้มาจากการสังเคราะห์ในสภาวะบรรยากาศ ส่วนธาตุคาร์บอนที่ปรากฏขึ้นบนพีคมาจากการปรับค่าพีคอ้างอิงธาตุคาร์บอน (C 1s) ที่ 285 อิเล็กตรอนโวลต์

จากรูปที่ 26ข.) ปรากฏพีคของคอปเปอร์ (Cu) คือ Cu 2p<sub>3/2</sub> และ Cu 2p<sub>1/2</sub> ที่ให้ค่า ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเป็น 928.33 และ 948.63 อิเล็กตรอนโวลต์ คำนวณค่าความต่างของพลังงานได้ 19.8 อิเล็กตรอนโวลต์ บอถึงการมีอยู่ของคอปเปอร์ในสภาวะ Cu<sup>+</sup> หนึ่งในองค์ประกอบสำคัญของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) มีที่มาจาก Cu<sup>2+</sup> ที่เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยา คือ คอปเปอร์คลอไรด์ (CuCl<sub>2</sub>) ถูกรีดิวซ์กลายเป็น Cu<sup>+</sup> ขณะเดียวกันปรากฏพีคของคอปเปอร์ที่ทำพันธะกับซัลเฟอร์ (Cu-S) ที่มีค่าพลังงานของ Cu-S 3/2 เป็น 934.75 แสดงถึงการมีอยู่ของคอปเปอร์ในสภาวะ Cu<sup>2+</sup> [63] ซึ่งสามารถบอกเป็นนัยได้ว่าเป็นคอปเปอร์ที่เกิดขึ้นสำหรับ

สารประกอบคอปเปอร์ซัลไฟด์ที่อยู่ในรูป CuS ส่วนพีคที่ปรากฏของคอปเปอร์ที่ทำพันธะกับออกซิเจน (Cu-O) อาจเกิดจากการที่พื้นผิวของตัวอย่างขณะวิเคราะห์สัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ



รูปที่ 26 แสดงพีค XPS ของธาตุองค์ประกอบในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

ก.) พีค XPS รวมของธาตุองค์ประกอบที่พบ ข.) พีคที่ตำแหน่ง Cu 2p ค.) พีคที่ตำแหน่ง Zn 2p ง.) พีคที่ตำแหน่ง Sn 3d และ จ.) พีคที่ตำแหน่ง S 2p

จากกราฟ XPS รูปที่ 26ค.) แสดงการปรากฏพีคซิงค์ (Zn) โดยให้ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรของ Zn 2p<sub>3/2</sub> และ Zn 2p<sub>1/2</sub> เป็น 1019.12 และ 1042.09 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ คำนวณค่าความต่างของพลังงานได้ 22.97 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงถึงการเกิดเป็นสภาวะทางเคมีของซิงค์ (Zn) ที่อยู่ในรูป Zn<sup>2+</sup> ที่เป็นองค์ประกอบของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

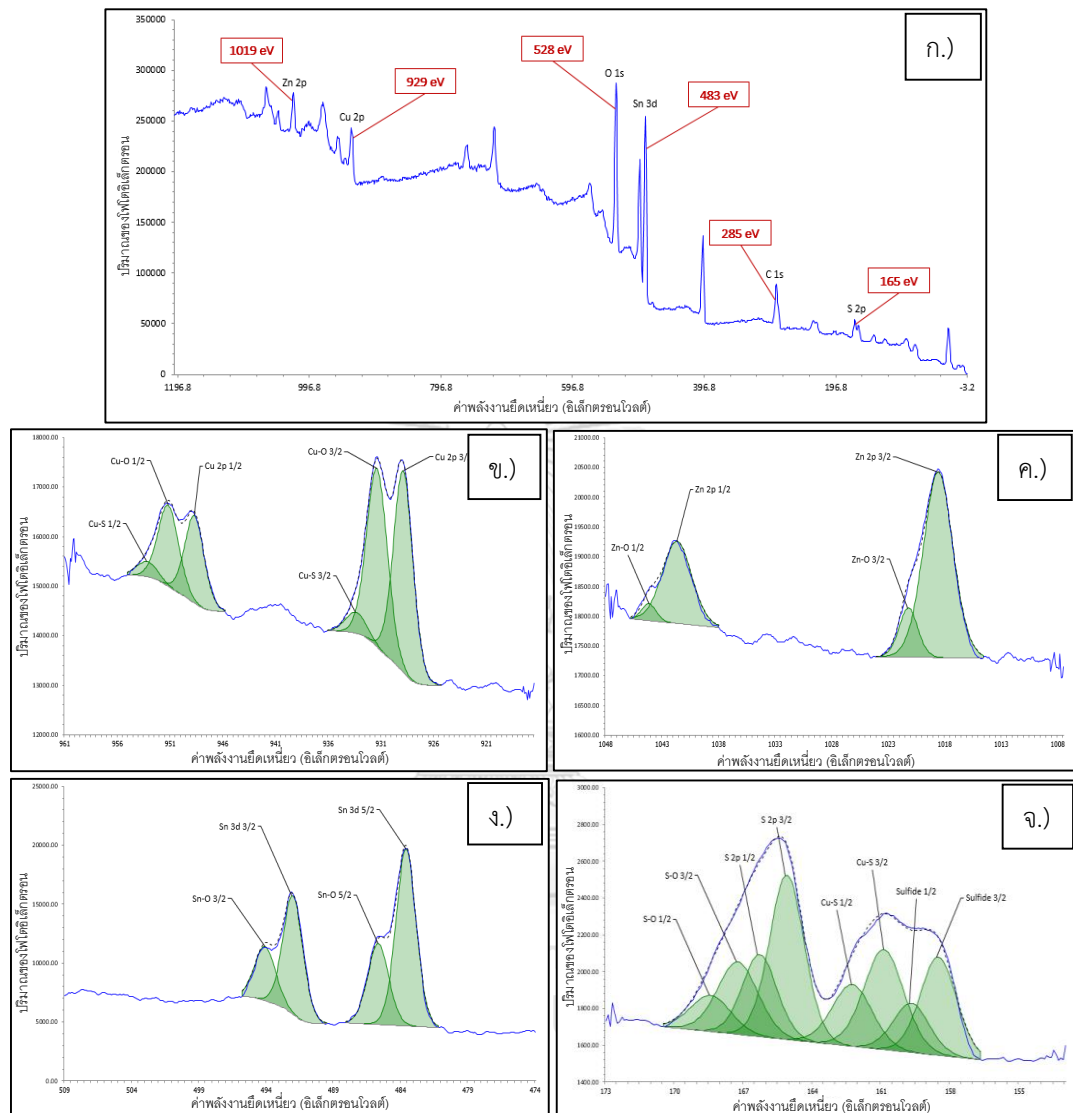
( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) นอกจากนั้นปรากฏพีคของซิงค์ที่ทำพันธะกับออกซิเจน (Zn-O) ซึ่งมีค่าพลังงานของ Zn-O 2p<sub>3/2</sub> เป็น 1021.37 อิเล็กตรอนโวลต์ และ Zn-O 2p<sub>1/2</sub> เป็น 1044.34 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยจากค่าพลังงานของ Zn-O 2p<sub>3/2</sub> บอกลถึงการเกิดเป็นสารประกอบซิงค์ออกไซด์ (ZnO) [56] ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้ที่บริเวณพื้นผิวของตัวอย่างที่สัมผัสกับออกซิเจนในอากาศและเกิดการออกซิเดชันขณะทำการวิเคราะห์

สำหรับการปรากฏพีคของทิน (Sn) จากการวิเคราะห์กราฟ XPS ดังแสดงรูปที่ 23จ.) ปรากฏพีคของทิน Sn 3d<sub>5/2</sub> และ Sn 3d<sub>3/2</sub> ให้ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเป็น 483.76 และ 492.17 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งให้ค่าความต่างของพลังงานเท่ากับ 8.41 อิเล็กตรอนโวลต์ สามารถระบุได้ว่าเป็นทิน (Sn) ที่มีสถานะทางเคมี  $\text{Sn}^{4+}$  เป็นองค์ประกอบของคอปเปอร์ซิงค์ซินัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) ที่เกิดจาก  $\text{Sn}^{2+}$  ของสารตั้งต้นคือทินคลอไรด์ ( $\text{SnCl}_2$ ) ถูกออกซิไดส์กลายเป็น  $\text{Sn}^{4+}$  นอกเหนือจากนั้น มีการปรากฏของพีคทินที่ทำพันธะกับออกซิเจน (Sn-O) คือ Sn-O 3/2 และ Sn-O 1/2 ให้ค่าพลังงานเป็น 485.74 และ 494.15 อิเล็กตรอนโวลต์ จากค่าพลังงานของ Sn-O 3/2 สามารถบอกลักษณะของทินในรูป  $\text{Sn}^{2+}$  ที่เป็นองค์ประกอบของทินซัลไฟด์ (SnO) [57] ซึ่งอาจเกิดจากการออกซิเดชันขณะทำการวิเคราะห์บริเวณพื้นผิวตัวอย่างที่มีการสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ

สำหรับสารประกอบซัลเฟอร์ (S) จากการพิจารณารูป XPS รูปที่ 23จ.) มีพีคที่ปรากฏขึ้นอย่างหลากหลาย ประกอบด้วย S 2p<sub>3/2</sub> และ S 2p<sub>1/2</sub> ที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเป็น 165.46 และ 166.64 อิเล็กตรอนโวลต์ คำนวณค่าความต่างของพลังงานได้ 1.18 อิเล็กตรอนโวลต์ บ่งบอกความเป็นซัลเฟอร์ในเฟสซัลไฟด์ [44] ในขณะเดียวกันพบการปรากฏขึ้นของพีค Cu-S 3/2 และ Cu-S 1/2 แสดงค่าพลังงานเท่ากับ 160.68 และ 161.86 อิเล็กตรอนโวลต์ จากค่าพลังงานของ Cu-S 3/2 และการเกิดเป็นสารประกอบโลหะในรูปซัลไฟด์จากการปรากฏพีค sulfide บนกราฟ XPS สามารถบอกเป็นนัยถึงการมีอยู่ของสารประกอบคอปเปอร์ซัลไฟด์ (CuS) นอกเหนือจากนั้นการปรากฏของพีคซัลเฟอร์ที่ทำพันธะกับออกซิเจน คือ S-O 3/2 และ S-O 1/2 ซึ่งมีค่าพลังงานตามลำดับเป็น 167.51 และ 168.69 อิเล็กตรอนโวลต์ อาจเกิดจากการที่พื้นผิวของตัวอย่างขณะวิเคราะห์สัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ ทำให้ตรวจพบพันธะดังกล่าวเกิดขึ้น

ต่อมาในการวิเคราะห์สถานะทางเคมีของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสนั้น สามารถพิจารณาธาตุองค์ประกอบทั้งหมดที่เกิดขึ้นได้จากพีคบนกราฟ XPS ซึ่งจะปรากฏพีคของธาตุที่เกิดขึ้นทั้งหมดประกอบด้วย ธาตุคอปเปอร์ (Cu 2p) ธาตุ

ซิงค์ (Zn 2p) ธาตุทิน (Sn 3d) ธาตุซัลเฟอร์ (S 2p) ธาตุคาร์บอน (C 1s) และธาตุออกซิเจน (O 1s)  
แสดงดังกราฟรูปที่ 27ก.)



รูปที่ 27 แสดงพีค XPS ของธาตุองค์ประกอบในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

ก.) พีค XPS รวมของธาตุองค์ประกอบที่พบ ข.) พีคที่ตำแหน่ง Cu 2p ค.) พีคที่ตำแหน่ง Zn 2p

ง.) พีคที่ตำแหน่ง Sn 3d และ จ.) พีคที่ตำแหน่ง S 2p

สำหรับการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบคอปเปอร์ (Cu) ที่ปรากฏพิคบนกราฟ XPS ดังรูปที่ 27 ข.) กล่าวคือปรากฏพิคคอปเปอร์ Cu 2p<sub>3/2</sub> และ Cu 2p<sub>1/2</sub> ที่ให้ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเป็น 928.52 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 948.32 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ เมื่อทำ

การคำนวณค่าความแตกต่างของพลังงานพบว่ามีความเท่ากับ 19.8 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงถึงสภาวะทางเคมีในรูป  $\text{Cu}^+$  ที่เป็นหนึ่งในองค์ประกอบสำคัญของสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) ขณะเดียวกันพบการปรากฏขึ้นของฟิสิกคอปเปอร์ที่ทำพันธะกับออกซิเจนคือ  $\text{Cu-O } 3/2$  และ  $\text{Cu-O } 1/2$  มีค่าพลังงานเท่ากับ 931.01 และ 950.81 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนคอปเปอร์ที่ทำพันธะกับซัลเฟอร์ ( $\text{Cu-S}$ ) ปรากฏฟิสิกของ  $\text{Cu-S } 3/2$  และ  $\text{Cu-S } 1/2$  มีค่าพลังงานเป็น 933.00 และ 952.80 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งค่าพลังงานที่ปรากฏของ  $\text{Cu-O } 3/2$  และ  $\text{Cu-S } 3/2$  แสดงถึงการเกิดขึ้นของสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) และคอปเปอร์ซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) [64]

เมื่อพิจารณากราฟ XPS ดังรูปที่ 27ค.) พบว่ามีฟิสิกของซิงค์ปรากฏขึ้น โดย  $\text{Zn } 2p_{3/2}$  และ  $\text{Zn } 2p_{1/2}$  ให้ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรตามลำดับเป็น 1018.71 และ 1041.83 อิเล็กตรอนโวลต์ คำนวณได้ค่าความต่างของพลังงานเท่ากับ 23.12 (~23.0 อิเล็กตรอนโวลต์) ซึ่งแสดงถึงซิงค์ที่อยู่ในสภาวะทางเคมีของ  $\text{Zn}^{2+}$  หนึ่งในองค์ประกอบสำคัญของสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) ขณะที่การปรากฏขึ้นของฟิสิกซิงค์ที่ทำพันธะกับออกซิเจน ( $\text{Zn-O}$ ) มีค่าพลังงานของ  $\text{Zn-O } 2p_{3/2}$  และ  $\text{Zn-O } 2p_{1/2}$  เป็น 1021.34 และ 1044.31 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งให้ค่าความต่างของพลังงานเป็น 22.97 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงถึงซิงค์ที่อยู่ในสภาวะทางเคมีของ  $\text{Zn}^{2+}$  ที่อยู่ในรูปสารประกอบซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) [56] ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้ที่บริเวณพื้นผิวของตัวอย่างที่สัมผัสกับออกซิเจนในอากาศและเกิดการออกซิเดชันขณะทำการวิเคราะห์

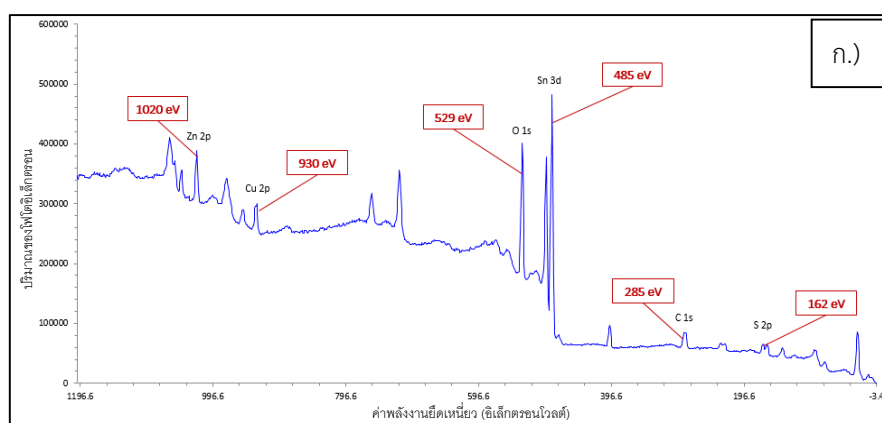
เมื่อพิจารณาการปรากฏฟิสิกทิน (Sn) ดังแสดงบนกราฟ XPS รูปที่ 27ง.) พบการปรากฏของ  $\text{Sn } 3d_{3/2}$  และ  $\text{Sn } 3d_{1/2}$  ที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเป็น 482.23 และ 491.64 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยให้ค่าความต่างพลังงานเท่ากับ 8.41 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงถึงสภาวะทางเคมีของทินในรูปของ  $\text{Sn}^{4+}$  ซึ่งเป็นองค์ประกอบของคอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) นอกจากนั้นยังปรากฏฟิสิกของทินที่ทำพันธะกับออกซิเจน ( $\text{Sn-O}$ ) โดยให้ค่าพลังงานของ  $\text{Sn-O } 3/2$  และ  $\text{Sn-O } 1/2$  เป็น 485.30 และ 493.71 อิเล็กตรอนโวลต์ จากค่าพลังงานของ  $\text{Sn-O } 3/2$  บ่งบอกถึงสภาวะของทินในรูป  $\text{Sn}^{2+}$  ที่เป็นของสารประกอบทินซัลไฟด์ ( $\text{SnO}$ ) [57] ซึ่งอาจเกิดจากการออกซิเดชันขณะทำการวิเคราะห์บริเวณพื้นผิวของตัวอย่างที่มีการสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ

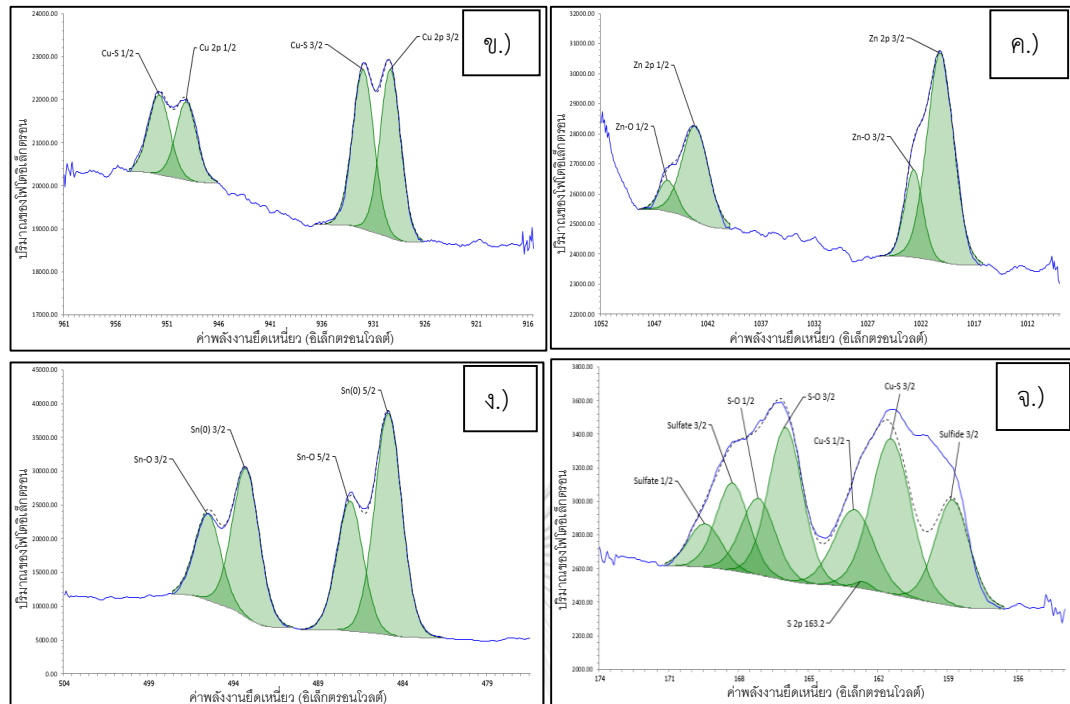
จากกราฟ XPS ดังรูปที่ 27จ.) ปรากฏฟิสิก S  $2p_{3/2}$  และ S  $2p_{1/2}$  ที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเป็น 164.75 และ 165.93 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยมีค่าความต่างของค่าพลังงานเท่ากับ 1.18 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงถึงการเกิดขึ้นของซัลเฟอร์ในซัลไฟด์เฟส [44] ใน

ขณะเดียวกันพบพีคของคอปเปอร์ที่ทำพันธะกับซัลเฟอร์ คือ Cu-S 3/2 และ Cu-S 1/2 ซึ่งมีค่าพลังงานเป็น 160.53 และ 161.90 อิเล็กตรอนโวลต์ จากค่าพลังงานของ Cu-S 3/2 แสดงถึงการเกิดขึ้นของสารประกอบคอปเปอร์ซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) และสามารถยืนยันการเกิดขึ้นจริงของสารประกอบซัลไฟด์ได้จากการปรากฏขึ้นของพีค sulfide บนกราฟ XPS นอกเหนือจากนั้นมีการปรากฏของพีค S-O 3/2 และ S-O 1/2 ซึ่งมีค่าพลังงานเป็น 166.89 และ 168.07 อิเล็กตรอนโวลต์ อาจเกิดจากการที่พื้นผิวของตัวอย่างขณะวิเคราะห์สัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ ทำให้ตรวจพบพันธะดังกล่าวเกิดขึ้น

ในส่วนของการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสนั้น วิเคราะห์หาสภาวะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบได้จากพีคที่เกิดขึ้นบนกราฟ XPS ดังรูปที่ 28ก.) ซึ่งจะเห็นว่าจากกราฟ XPS ปรากฏพีคองค์ประกอบของธาตุที่เกิดขึ้นกล่าวคือ ธาตุซิงค์ (Zn 2p) ธาตุคอปเปอร์ (Cu 2p) ธาตุทิน (Sn 3d) และธาตุซัลเฟอร์ (S 2p) ที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจร 1020.17 929.87 484.77 และ 161.77 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ในขณะเดียวกันมีพีคปรากฏขึ้นของธาตุดอกซิเจน (O 1s) และธาตุคาร์บอน (C 1s) ที่ตำแหน่ง 529.57 และ 285.07 อิเล็กตรอนโวลต์

จากกราฟ XPS ดังรูปที่ 28ข.) พบการปรากฏพีคของธาตุดอกซิเจน (O) กล่าวคือ Cu 2p3/2 และ Cu 2p1/2 ให้ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรของแต่ละพีคเป็น 929.82 และ 949.62 อิเล็กตรอนโวลต์ สามารถคำนวณค่าความต่างของพลังงานได้เป็น 19.8 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสามารถบ่งชี้การเกิดขึ้นของคอปเปอร์ที่ในสภาวะ  $\text{Cu}^+$  ที่เป็นองค์ประกอบสำคัญของคอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) ในขณะเดียวกันพบการปรากฏขึ้นของพีคคอปเปอร์ที่ทำพันธะกับซัลเฟอร์ (Cu-S) นั่นคือ Cu-S 3/2 และ Cu-S 1/2 ที่มีค่า binding energy เป็น 932.46 และ 952.26 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งค่าพลังงานของ Cu-S 3/2 ที่เกิดขึ้นบอกถึงการมีอยู่ของสารประกอบในรูปคอปเปอร์ซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) [64] อีกทั้งยังสามารถบอกเป็นนัยได้ถึงการมีอยู่ของสารประกอบที่เกิดขึ้นระหว่างคอปเปอร์และซัลเฟอร์





รูปที่ 28 แสดงพิก XPS ของธาตุองค์ประกอบในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส  
 ก.) พิก XPS รวมของธาตุองค์ประกอบที่พบ ข.) พิกที่ตำแหน่ง Cu 2p ค.) พิกที่ตำแหน่ง Zn 2p  
 ง.) พิกที่ตำแหน่ง Sn 3d และ จ.) พิกที่ตำแหน่ง S 2p

เมื่อทำการวิเคราะห์ธาตุซิงค์ (Zn) จากการปรากฏขึ้นของพิกบนกราฟ XPS ดังรูปที่ 28ค.) โดยพิกของซิงค์ที่ปรากฏสำหรับ Zn 2p<sub>3/2</sub> และ Zn 2p<sub>1/2</sub> พบว่ามีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเท่ากับ 1020.15 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 1043.12 อิเล็กตรอนโวลต์ มีค่าความต่างของพลังงานเป็น 22.97 (~23.0 อิเล็กตรอนโวลต์) ซึ่งเป็นค่าที่บ่งชี้สถานะทางเคมีที่เกิดขึ้นสำหรับซิงค์ในรูป Zn<sup>2+</sup> ที่เป็นองค์ประกอบสำคัญสำหรับคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) แต่ทว่าเมื่อพิจารณาค่าพลังงานของซิงค์ที่ทำพันธะกับออกซิเจน (Zn-O) คือ Zn-O 2p<sub>3/2</sub> และ Zn-O 2p<sub>1/2</sub> มีค่า 1022.64 และ 1045.70 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ กลับพบว่าค่าความต่างของพลังงานเท่ากับ 23.06 (~23.0 อิเล็กตรอนโวลต์) เมื่อพิจารณาค่าพลังงานของ Zn-O 2p<sub>3/2</sub> ประกอบกับค่าความต่างระหว่างพิก ทำให้สามารถบอกได้ถึงมีอยู่ของสารประกอบซิงค์ออกไซด์ (ZnO) [56]

ในส่วนของธาตุทิน (Sn) ซึ่งเป็นอีกหนึ่งองค์ประกอบหลักที่สำคัญในการประกอบเป็นอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ จากรูปที่ 28ง.) พบการปรากฏของพิก Sn(0) 5/2 และ Sn(0) 3/2 ให้ค่า

พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรเป็น 484.83 และ 493.24 อิเล็กตรอนโวลต์ มีค่าความต่างพลังงานเท่ากับ 8.41 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งแสดงถึงสภาวะทางเคมีของทินในรูปของ  $\text{Sn}^{4+}$  ที่เป็นองค์ประกอบของคอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) ในขณะที่เดียวกันมีการปรากฏของฟิคทินที่ทำพันธะกับออกซิเจน (Sn-O) โดย Sn-O 5/2 และ Sn-O 3/2 ให้ค่าพลังงานเป็น 487.08 และ 495.49 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งจากค่าพลังงานของ Sn-O 5/2 บอกลถึงสภาวะของทินในรูป  $\text{Sn}^{4+}$  ซึ่งเป็นองค์ประกอบของทินซัลไฟด์ ( $\text{SnO}_2$ ) [57]

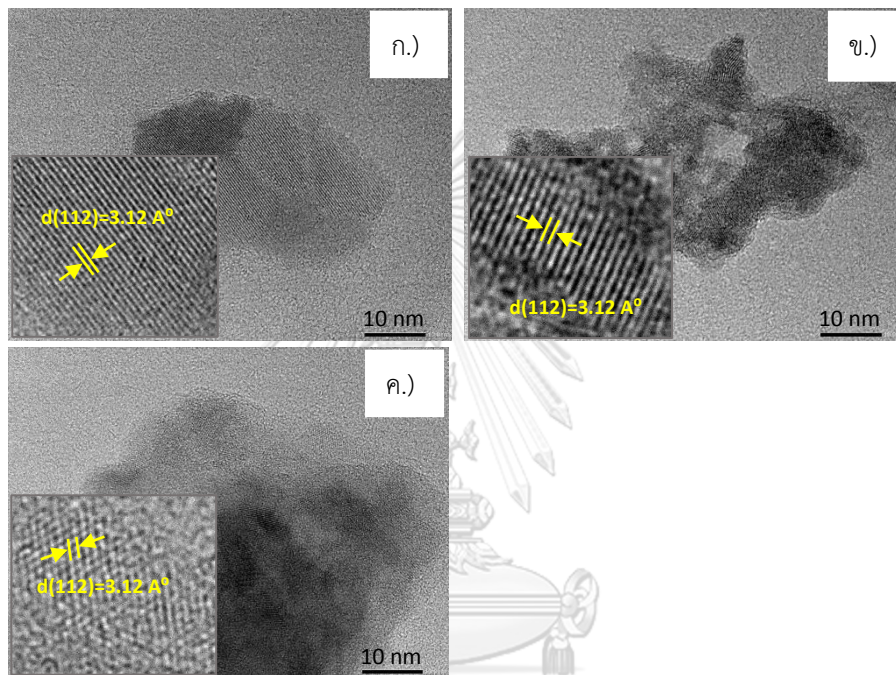
เมื่อพิจารณาการปรากฏของฟิคซัลเฟอร์ (S) จากกราฟ XPS พบว่ามีฟิคของคอปเปอร์ที่ทำพันธะกับซัลเฟอร์เกิดขึ้น ซึ่งมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรตามลำดับของ Cu-S 2p<sub>3/2</sub> และ Cu-S 2p<sub>1/2</sub> เป็น 161.95 และ 163.53 อิเล็กตรอนโวลต์ จากค่าพลังงานของ Cu-S 3/2 สามารถยืนยันได้อย่างแน่ชัดถึงการเกิดขึ้นของสารประกอบคอปเปอร์ซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) [58] อีกทั้งได้รับการยืนยันข้อมูลการเกิดขึ้นของสารประกอบซัลไฟด์ได้จากฟิค sulfide ที่ปรากฏขึ้นบนกราฟ XPS ดังรูปที่ 28จ.) ในขณะเดียวกันมีฟิคของซัลเฟต (Sulfate) ปรากฏขึ้น ซึ่งมีค่าพลังงานของ sulfate 3/2 เท่ากับ 168.77 อิเล็กตรอนโวลต์ กล่าวคือบอกลถึงการเกิดขึ้นของสารประกอบซัลเฟต [55] สำหรับการสังเคราะห์สารคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์นี้ โดยฟิคของซัลเฟอร์ที่ทำพันธะกับออกซิเจน (S-O) ที่ปรากฏช่วยยืนยันการมีอยู่ของสารประกอบซัลเฟต จากข้อมูลรูปที่ 28ข.) แสดงการเกิดขึ้นของฟิคพันธะระหว่างคอปเปอร์และซัลเฟอร์ (Cu-S) ที่เกิดขึ้น อาจบ่งชี้ความเป็นสารประกอบคอปเปอร์ซัลเฟต ( $\text{CuSO}_4$ ) ที่เกิดขึ้นได้

สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 300 250 และ 200 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยเทคนิคโฟโตมิชชันพบว่าไม่ว่าจะที่อุณหภูมิใดๆก็ตามที่ใช้ในการสังเคราะห์ ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรของธาตุที่มีการทำพันธะกับธาตุอื่นและค่าความต่างของพลังงานที่คำนวณได้ล้วนแสดงถึงการมีอยู่ของสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ นอกจากนั้นการปรากฏฟิคของค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรของธาตุที่แสดงการเกิดพันธะอย่างหลากหลายกับธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ สามารถบอกลถึงการเกิดขึ้นของสารประกอบอื่นๆที่ไม่ต้องการ ซึ่งเมื่อพิจารณาข้อมูลควบคู่ไปกับโครงสร้างผลึกที่พบจากการวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และสารประกอบที่พบจากเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี พบว่าล้วนมีความสอดคล้องซึ่งกันและกัน ทั้งในเรื่องของการมีอยู่ของสารประกอบอื่นๆที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้นและไม่สามารถระบุได้ว่าการมีอยู่ของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสแคสเทอไรท์นี้พบมากอย่างโดดเด่นจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล

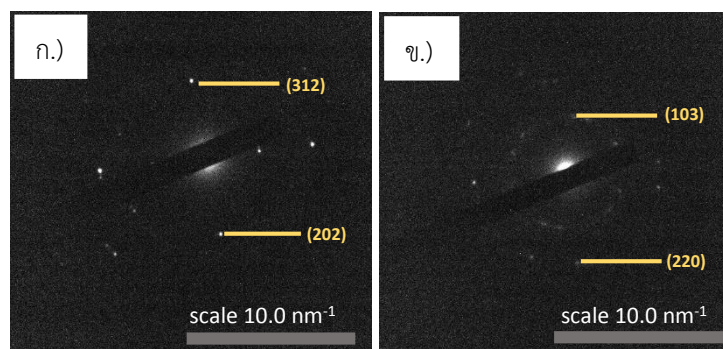


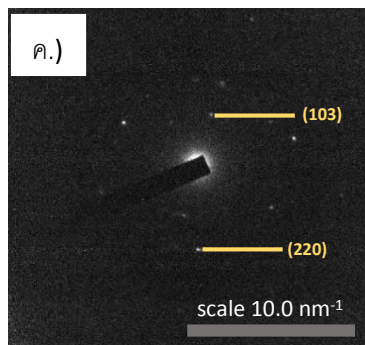
#### 4.2.4 การวิเคราะห์โครงสร้างภายใน ขนาดและลักษณะทางกายภาพของอนุภาคผลึกนาโน ด้วยเครื่องมือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องผ่าน (TEM)

ในการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจล สามารถวิเคราะห์โครงสร้างภายในพร้อมทั้งระนาบที่เกิดขึ้นภายในผลึกได้ด้วยเทคนิค TEM ซึ่งแสดงดังรูปที่ 29 ในขณะที่การจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกสามารถวิเคราะห์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) ดังรูปที่ 30



รูปที่ 29 แสดงภาพถ่ายของอนุภาคผลึกนาโนคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องผ่าน (HRTEM) ที่กำลังขยาย 800,000 เท่า จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ที่อุณหภูมิ ก.) 300 ข.) 250 และ ค.) 200 องศาเซลเซียส



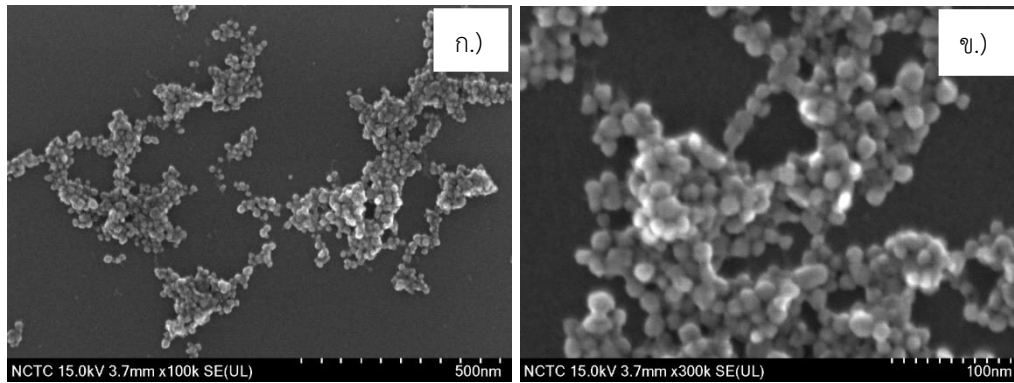


รูปที่ 30 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ที่อุณหภูมิ ก.) 300 ข.) 250 และ ค.) 200 องศาเซลเซียส

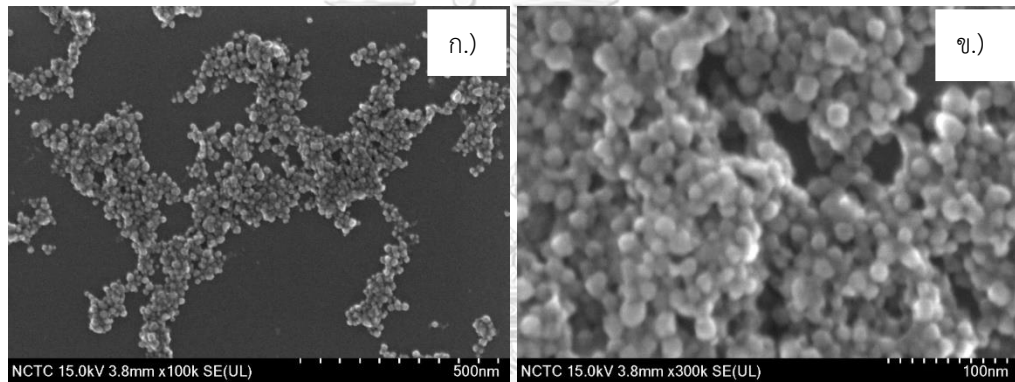
เนื่องจากผลึกเดี่ยวที่ปรากฏจัดเรียงตัวผลึกในลักษณะพหุผลึก (polycrystalline structure) ซึ่งค่อนข้างซ้อนทับกันอย่างหนาแน่นทำให้ยากต่อการวิเคราะห์ lattice spacing (d) เนื่องจาก lattice fringe ที่ไม่ชัดเจนของผลึกดังรูปที่ 29 โดยจากข้อมูลอ้างอิงมาตรฐานผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสเทอไรท์ (PDF card: 00-026-0575) จะถูกใช้เป็นตัวแบบในการเทียบค่า lattice spacing(d) ใน lattice fringe ของผลึกและการคำนวณหาระนาบของผลึกจากเส้นผ่านศูนย์กลางที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนผ่านโปรแกรม imageJ พบว่าที่การสังเคราะห์อุณหภูมิ 300 250 และ 200 องศาเซลเซียส ค่า lattice spacing(d) ส่วนมากที่วิเคราะห์ได้จาก lattice fringe ของแต่ละผลึกเดี่ยวรูปที่ 29 ล้วนมีค่าเป็น 3.12 อังสตรอม แสดงถึงระนาบของผลึก (112) ซึ่งเป็นหนึ่งในระนาบหลักที่บอกถึงการเกิดเป็นผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสเทอไรท์ เมื่อคำนวณหาระนาบของผลึกจากเส้นผ่านศูนย์กลางวงเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในแต่ละวงที่ปรากฏรูปที่ 30 จะพบระนาบของผลึกเป็น (312) (220) และ (220) จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 300 250 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ ซึ่งล้วนเป็นระนาบหลักในเฟสเคสเทอไรท์ของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ กล่าวได้ว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิใดๆก็ตามด้วยวิธีโซล-เจล สามารถเกิดเป็นผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสเทอไรท์ได้

4.2.5 การวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างภายนอก การจัดเรียงตัวของอนุภาคและขนาดของอนุภาค ด้วยเครื่องมือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องกราด (FESEM)

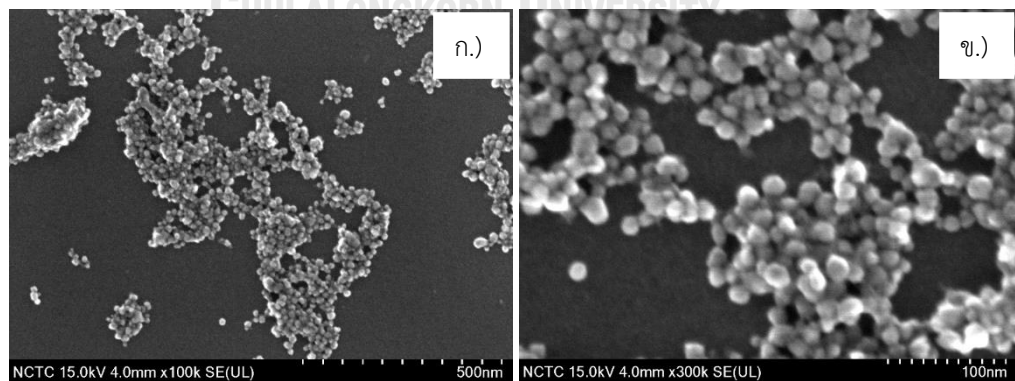
จากรูปที่ 31 32 และ 33 แสดงภาพการจัดเรียงตัวของลักษณะภายนอกของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 300 250 และ 200 องศาเซลเซียสด้วยกำลังขยาย 100,000 และ 300,000 เท่า ตามลำดับ



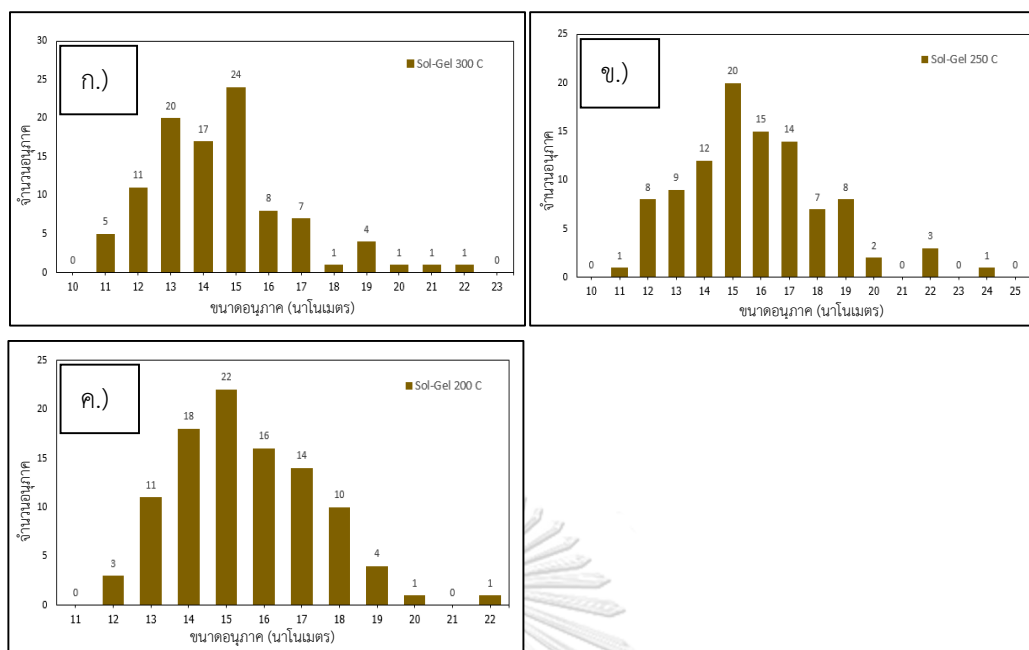
รูปที่ 31 แสดงภาพลักษณะภายนอกในการจัดเรียงตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดย ก.) แสดงภาพที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ขณะที่ ข.) แสดงภาพที่กำลังขยาย 300,000 เท่า



รูปที่ 32 แสดงภาพลักษณะภายนอกในการจัดเรียงตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส โดย ก.) แสดงภาพที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ขณะที่ ข.) แสดงภาพที่กำลังขยาย 300,000 เท่า



รูปที่ 33 แสดงภาพลักษณะภายนอกในการจัดเรียงตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดย ก.) แสดงภาพที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ขณะที่ ข.) แสดงภาพที่กำลังขยาย 300,000 เท่า



รูปที่ 34 ข้อมูลแสดงขนาดอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์ที่วัดได้จากภาพถ่าย SEM จำนวน 100 อนุภาค ด้วยโปรแกรม imageJ โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ ก.) 300 ข.) 250 และ ค.) 200 องศาเซลเซียส

เมื่อทำการวัดขนาดของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์ จากภาพที่ 31ข.) 32ข.) และ 33ข.) พบว่าเมื่อเฉลี่ยขนาดอนุภาคทั้งหมดจำนวน 100 อนุภาคด้วยโปรแกรม imageJ จากแต่ละภาพดังกล่าว พบว่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ที่อุณหภูมิ 300 250 และ 200 องศาเซลเซียส มีขนาดที่ใกล้เคียงกันเป็น  $15 \pm 2.17$   $15 \pm 2.49$  และ  $15 \pm 1.91$  นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงข้อมูลดังรูปที่ 34 จึงสามารถกล่าวได้ว่าการสังเคราะห์อนุภาคด้วยวิธีโซล-เจล การให้ความร้อนขณะระเหยตัวทำละลายที่อุณหภูมิแตกต่างกันในการทำปฏิกิริยาไม่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคที่เกิดขึ้นแต่จะส่งผลต่อขนาดของผลึกที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งสอดคล้องตามทฤษฎีการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่ว่า “ในขั้นตอนของ Alcoholysis reaction และ condensation reaction ดังสมการที่แสดง (2) และ (3) ซึ่งเป็นขั้นตอนสำคัญในการทำปฏิกิริยาเพื่อควบคุมขนาดของการเกิดอนุภาคด้วยวิธีโซล-เจล โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและเวลาที่ให้ระยะเวลาให้ความร้อนเพื่อเปลี่ยนจาก wet gel ให้เป็น xerogel จะมีผลอย่างยิ่งต่อขนาดของอนุภาค” [62] การเพิ่ม/ลดอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล จะส่งผลเล็กน้อยต่อขนาดผลึกที่คำนวณได้ดังผลการวิเคราะห์ในหัวข้อ 4.2.1 แต่ทว่ากลับไม่ส่งผลอย่างเด่นชัดต่อขนาดอนุภาคจากค่าเฉลี่ยการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แสดงดังรูปที่ 34 ผลึก

คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ไม่ว่าจะที่อุณหภูมิใดๆในการสังเคราะห์ล้วนให้ผลึกที่มีขนาดใกล้เคียงกันและเล็กกว่า 10 นาโนเมตร ด้วยความที่เล็กมากและแทบไม่ต่างกันของขนาดผลึกนี้เองที่ทำให้ขนาดพื้นที่ผิวและพลังงานพื้นผิวจะไม่แตกต่างกันอย่างเด่นชัด ส่งผลให้ความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาของผลึกดังกล่าวที่แต่ละอุณหภูมิจะใกล้เคียงกันมาก ทำให้การก่อตัวรวมตัวกันของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์กลายเป็นอนุภาค จะมีค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงหรือเทียบเท่ากัน [49]

จากภาพถ่ายด้วยเครื่องมือ FESEM รูปที่ 31ข.) 32ข.) และ 33ข.) จะเห็นว่าอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จัดเรียงตัวภายนอกแบบซ้อนทับกัน โดยการซ้อนทับกันของอนุภาคดังที่แสดงให้เห็นนั้น เกิดจากกระบวนการสำคัญในขั้นตอน wet gel เพื่อเปลี่ยนเป็น xerogel กล่าวคืออุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและระเหยตัวทำละลายออก มีผลต่อแรงเค้นในการแตกตัวของ wet gel เป็นอนุภาค ทำให้อนุภาคที่เห็นจากภาพถ่าย FESEM มีลักษณะซ้อนทับกันและภาพถ่ายจากเครื่องมือ TEM ที่แสดงดังรูปที่ 29 ที่แสดงให้เห็นการซ้อนทับกันอย่างหนาที่บของอนุภาค

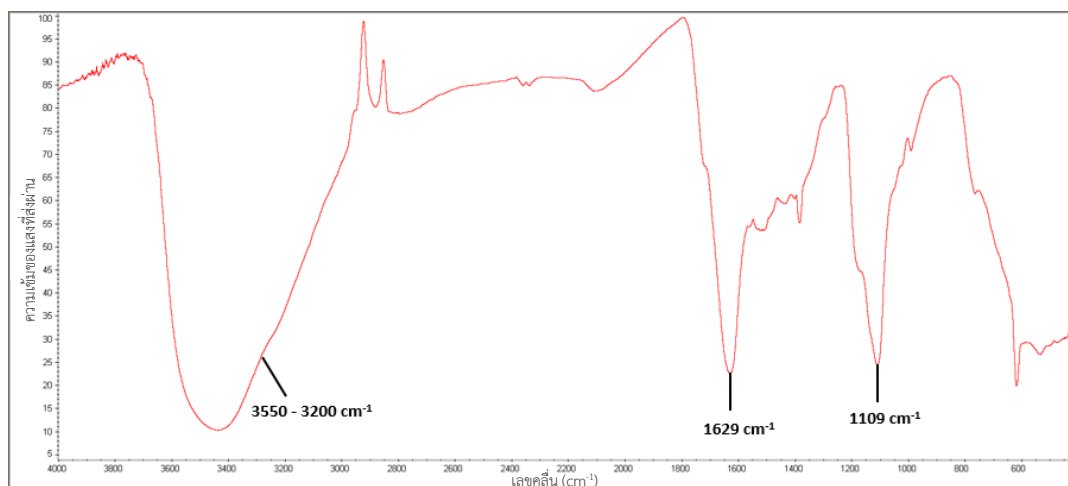
#### 4.2.6 การวิเคราะห์หาล่องค์ประกอบทางโครงสร้างเคมีของสารตัวอย่าง ด้วยการใช้ความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectrometer)

การวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล โดยหลักการดูดกลืนช่วงกลางอินฟราเรด (Middle Infrared region) ที่  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  เมื่อโมเลกุลของสารได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรดที่มีความถี่ตรงกันกับความถี่ของการสั่นแบบยืด/หด (stretching) หรือการสั่นแบบงอ (bending) ของพันธะในโมเลกุล ทำให้โมเลกุลเกิดการดูดกลืนแสงและเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ของโมเลกุล สามารถวัดค่าความเข้มแสงต่อความยาวคลื่นและแสดงผลในรูปแบบสเปกตรัม ดังแสดงรูปที่ 35

จากสเปกตรัมที่ปรากฏข้างต้น พบว่ามีตำแหน่งของแบนด์ที่เด่นชัดเกิดขึ้นช่วง  $3570-3200 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบยืด/หด (stretching) ของพันธะ O-H หรือถ้าเป็นการปรากฏขึ้นของสเปกตรัมในลักษณะทั้งแบบสมมาตรและไม่สมมาตรก็ตาม โดยมีการเลื่อนของเลขคลื่นสเปกตรัม (wavenumber) ไปทางค่าที่สูงกว่า สามารถบอกได้ถึงการสั่นแบบยืด/หด (stretching) ของหมู่ฟังก์ชันอะมิโน (-NH) ในไทโอยูเรีย ซึ่งเกิดจากการฟอร์มตัวเป็นสารประกอบระหว่างธาตุโลหะกับไทโอยูเรีย (metal-thiourea) อีกทั้งการปรากฏที่ตำแหน่งของแบนด์  $1629 \text{ cm}^{-1}$  จากการเปลี่ยนรูปของพันธะไนโตรเจนและไฮโดรเจน (N-H) แบบงอ (bending) และที่ตำแหน่งแบนด์  $1109 \text{ cm}^{-1}$  เกิดจากการสั่นแบบงอในลักษณะของการโยก (rocking vibration) ของหมู่ฟังก์ชันอะมิโน ( $-\text{NH}_2$ ) [60] ซึ่ง



สามารถแสดงสมบัติของโมเลกุลที่มีความเป็นขั้ว (polar molecule) ที่เกิดขึ้นจากลิแกนด์และ/หรือโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแอลกอฮอล์ (-OH) หรืออะมิโน (-NH<sub>2</sub>) เกาะอยู่กับโมเลกุลของสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์



รูปที่ 35 FTIR spectra แสดงการปรากฏของหมู่ฟังก์ชันสำหรับอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (CZTS) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

ซึ่งในการสังเคราะห์สารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจล ใช้เมทานอล (CH<sub>3</sub>-OH) เป็นตัวทำละลายและใช้เอทานอลามีน (NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH) เป็นคีเลตติ้งเอเจนต์ (chelating agent) หรือตัวที่ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลเชิงประกอบ (complex molecule) ของสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ จากการวิเคราะห์ด้วยข้อมูลดังกล่าวสามารถยืนยันได้ว่าลิแกนด์และโมเลกุลของไฮดรอกซีเมทิล (-CH<sub>2</sub>-OH) ที่เกาะอยู่กับโมเลกุลของสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ส่งผลให้โมเลกุลมีสมบัติความเป็นขั้ว (polar molecule) โดยจากสมบัติดังกล่าวสามารถอธิบายการเรียงตัวของอนุภาคเกิดขึ้นจากภาพถ่าย FESEM ดังแสดงรูปที่ 32 ซึ่งจากภาพจะเห็นได้ว่าการจัดเรียงตัวของอนุภาคผลึกเดี่ยวไม่อยู่ในลักษณะแยกกันอย่างชัดเจน แต่จะจัดเรียงตัวแบบใกล้ชิดกันอย่างมากเนื่องด้วยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่มีขั้ว (dipole-dipole) ของแรงแวนเดอวาลส์ (van der Waals force) ที่บริเวณพื้นผิวของโมเลกุลสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

#### 4.2.7 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ด้วยเทคนิค FESEM-EDS

จากตารางที่ 4 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 300 250 และ 200 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค EDS เมื่อคำนวณค่าอัตราส่วนของคอปเปอร์ซิงค์ทินที่สังเคราะห์จากเทคนิค EDS พบว่าการ

สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลให้ค่าอัตราส่วนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์ที่กระจัดกระจายและไม่เป็นไปตามอัตราส่วนของสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) เป็น 2:1:1:4 อีกทั้งค่าอัตราส่วนของธาตุองค์ประกอบคอปเปอร์ ซิงค์ ทินและซัลเฟอร์ที่คำนวณได้ไม่เป็นไปในทิศทางเดียวกันหรือมีแนวโน้มที่ชัดเจนตามการลดหรือเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์

จากการวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกดังแสดงรูปที่ 24 พบคุณภาพความเป็นผลึกที่ค่อนข้างต่ำของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล อีกทั้งจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปีและการวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยเทคนิคโฟโตมิชชัน พบการเกิดของสารประกอบซิงค์ซิลไฟด์และทินออกไซด์ ซึ่งต่างก็มีธาตุองค์ประกอบชนิดเดียวกันกับคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์ อีกทั้งคุณภาพความเป็นผลึกของสารประกอบแต่ละชนิดที่ไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจนว่าเกิดขึ้นของผลึกของสารประกอบชนิดใดอย่างโดดเด่นที่สุด ทำให้ส่งผลต่อการเฉลี่ยค่าอัตราส่วนของธาตุองค์ประกอบดังกล่าวที่แสดงค่าอย่างกระจัดกระจาย ดังแสดงในตารางที่ 4

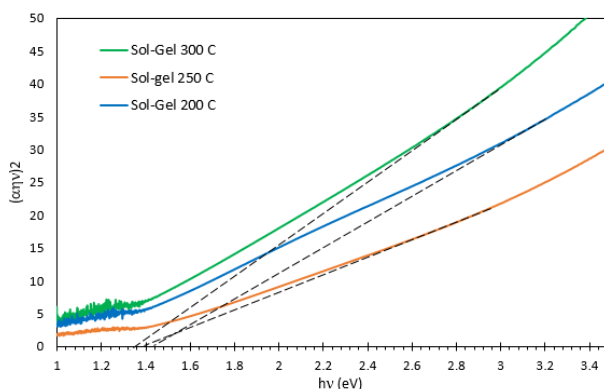
ตารางที่ 4 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ที่อุณหภูมิ 300 250 และ 200 องศาเซลเซียสด้วยเทคนิค EDS

(%At) ธาตุประกอบ	300 °C		250 °C		200 °C	
	%At	ratio	%At	ratio	%At	ratio
Cu	33.00±3.52	3.51	37.80±1.07	5.07	33.80±0.87	4.18
Zn	9.40±1.99	1.00	7.47±0.97	1.00	8.07±0.40	1.00
Sn	16.70±0.52	1.77	17.50±2.00	2.35	15.83±0.71	1.96
S	40.87±2.08	4.35	37.17±0.84	4.98	42.37±0.45	5.25

4.2.8 การวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงและค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานด้วยเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectroscopy)

จากการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 300 250 และ 200 องศาเซลเซียส สามารถคำนวณค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Band gap energy) ได้จากการพล็อตกราฟระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  และ  $h\nu$  ดังรูปที่ 36 โดยคำนวณจากค่าการดูดกลืนแสงของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์ ณ ความยาวคลื่นนั้นๆ พบว่าสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ให้ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเป็น

1.34 อิเล็กตรอนโวลต์ ขณะเดียวกันในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 250 และ 200 องศาเซลเซียสให้ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเป็น 1.38 และ 1.44 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ดังนั้นในการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิแตกต่างกันจะส่งผลต่อขนาดผลึก ซึ่งมีผลต่อค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน แสดงดังตารางที่ 5



รูปที่ 36 แสดงค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล

โดยทั่วไปผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จะมีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานอยู่ที่ 1.4-1.5 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งบอกถึงคุณภาพ ความสมบูรณ์และความบริสุทธิ์ของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสเตอร์ไรท์ ในขณะที่การสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 300 250 และ 200 องศาเซลเซียส ให้ค่าแถบช่องว่างระหว่างพลังงานในช่วง 1.35-1.45 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงดังตารางที่ 5 การที่มีค่าแถบช่องว่างพลังงานที่ค่อนข้างต่ำกว่า สามารถอธิบายได้จากปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่สามารถเกิดขึ้นกับอนุภาคในระดับนาโนได้ทุกประเภท นั่นคือปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ (quantum confinement effect) จากการถูกจำกัดมิติในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในวัสดุนาโน กล่าวคือการทำผลึกระดับนาโนมีขนาดเล็กจะส่งผลต่อค่าแถบช่องว่างระหว่างพลังงานให้มีความมากขึ้น

ทั้งนี้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD XPS และ FESEM-EDS ล้วนให้ข้อมูลที่สอดคล้องกัน กล่าวคืออนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลไม่ว่าจะที่อุณหภูมิใดๆก็ตาม ต่างให้คุณภาพความเป็นผลึกที่ใกล้เคียงกันและต่ำกว่าอย่างเห็นได้ชัด เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 และ 170 องศาเซลเซียส อีกทั้งไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจนถึงปริมาณของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสเตอร์ไรท์และสารประกอบอื่นๆที่มีแนวโน้มว่าจะเกิดขึ้น



ประกอบกับการคำนวณที่ได้มาซึ่งขนาดของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ใกล้เคียงกัน ส่งผลให้ค่าแถบช่องว่างระหว่างพลังงานของแต่ละอุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์มีค่าที่ใกล้เคียงกัน คำนวณได้จากความสัมพันธ์ของ  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$  ซึ่งต่างจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่แสดงให้เห็นได้ชัดถึงคุณภาพและความบริสุทธิ์ของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสต่อโรที่ที่เกิดขึ้น อีกทั้งขนาดของผลึกที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน จึงส่งผลให้ค่าแถบช่องว่างระหว่างพลังงานที่ได้มีค่าแตกต่างและสอดคล้องตามปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้อย่างเด่นชัด

ตารางที่ 5 แสดงค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน พร้อมทั้งขนาดของอนุภาคและผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิ 300 250 และ 200 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์	ขนาดของผลึก (นาโนเมตร)	ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)
300 °C	7.10	1.34
250 °C	5.23	1.38
200 °C	3.64	1.44

จากการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเชิงแสงของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเทียบกับวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิต่าง ๆ นั้น สำหรับการวิเคราะห์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึก พบว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลแสดงให้เห็นการเกิดเป็นผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสต่อโรที่เด่นชัดจากพีคปรากฏบนกราฟ XRD โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่การเกิดปฏิกิริยาอุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ในขณะที่การสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจนถึงการเกิดของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสต่อโรที่เป็นหลัก เนื่องจากพบการมีอยู่ของผลึกชนิดอื่นๆที่ตำแหน่งพีคของ diffraction pattern เดียวกัน อีกทั้งเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปีจะพบการมีอยู่ของสารประกอบเหล่านั้น ต่อมาในการวิเคราะห์โครงสร้างภายในและลักษณะทางกายภาพของอนุภาคผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูงแบบส่องผ่าน (TEM) และภาพถ่ายโครงสร้างของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) จากข้อมูลที่ได้บอกถึงการเกิดเป็นผลึกในรูปแบบผลึกเดี่ยวที่มีการจัดเรียงตัวซ้อนทับหรือเกาะกันของผลึกเป็นกลุ่ม อีกทั้งขนาดของอนุภาคมีค่าเฉลี่ยอยู่ในช่วง 13-17 นาโนเมตร ผ่านรูปภาพที่ได้จากการวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างภายนอก การจัดเรียงตัวของอนุภาคและขนาดของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย

สูงแบบส่องกราด (SEM) ซึ่งในการหาค่าองค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ด้วยเทคนิค FESEM-EDS ช่วยยืนยันความบริสุทธิ์ของผลึกได้จากอัตราส่วนของ Cu:Zn:Sn:S จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็น 2:1:1:4 ซึ่งชี้ชัดการเกิดเป็นคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ซึ่งต่างจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลไม่ว่าจะที่อุณหภูมิใดๆก็ตาม ล้วนให้ค่าอัตราส่วนของ Cu:Zn:Sn:S ที่กระจัดกระจาย ทำให้ไม่สามารถระบุได้อย่างแน่นอนจนถึงสารประกอบที่เกิดขึ้นเป็นหลัก นอกจากนี้สมบัติเชิงแสงที่ใกล้เคียงอุดมคติมากที่สุดของค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน 1.48 อิเล็กตรอนโวลต์ ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส แสดงถึงความสมบูรณ์และความบริสุทธิ์ของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสเดอไรท์อย่างเด่นชัด

ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส จะให้สารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่มีคุณภาพ ความสมบูรณ์และความบริสุทธิ์ของผลึกในเฟสเคสเดอไรท์ที่โดดเด่นและชัดเจนมากที่สุด อีกทั้งให้ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 13 นาโนเมตร และค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเป็น 1.48 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเหมาะสมต่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุขนส่งโฮล (Hole Transport Material: HTM) ในเซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอรอฟสไกท์ (Perovskite Solar cell) ในขณะที่การสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่อุณหภูมิใดๆก็ตามนั้น ไม่สามารถบ่งบอกได้ถึงการมีอยู่เป็นหลักอย่างเด่นชัดของสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ อีกทั้งพบการปะปนของสารประกอบอื่นๆที่สามารถเกิดขึ้นได้จากการเกิดเป็นคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ไม่สมบูรณ์หรือสารประกอบ secondary phase ซึ่งส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงแสงในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุขนส่งโฮลในเซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอรอฟสไกท์

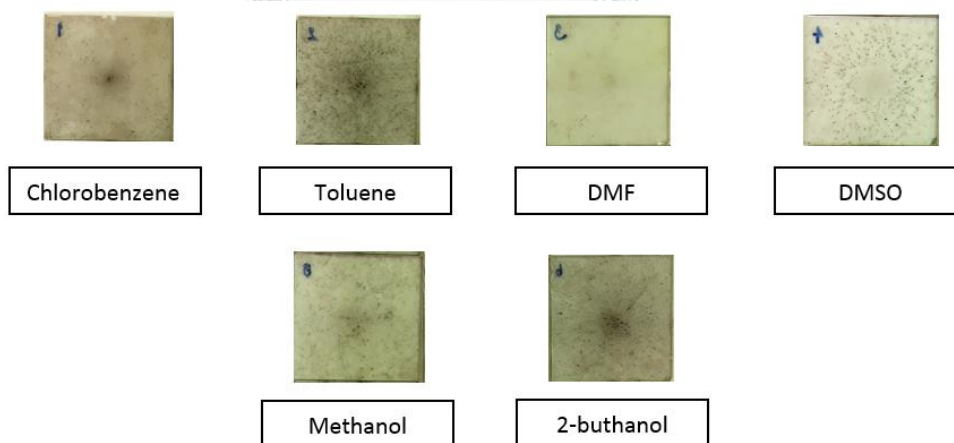
#### 4.3 การประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกท์ในโครงสร้างรอยต่อพลานาร์แบบ n-i-p

อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ถูกเลือกเพื่อนำมาใช้เป็นวัสดุขนส่งโฮลในเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกท์ ได้มาจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส โดยงานวิจัยนี้เลือกประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกท์ในโครงสร้างรอยต่อพลานาร์แบบ n-i-p ที่มีความเหมาะสมต่อวัสดุแต่ละชนิดที่ถูกเลือกนำมาใช้เป็นชั้นฟิล์มบางเพื่อประกอบขึ้นเป็นอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าชนิดนี้

โดยก่อนการนำอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ไปใช้เคลือบเป็นชั้นขนส่งโฮลที่มีลักษณะเป็นฟิล์มบาง จะต้องนำอนุภาคดังกล่าวละลายหรือกระจายตัวในตัวทำละลายก่อน ซึ่งตัวทำละลายถือเป็นหนึ่งในตัวแปรหลักที่สำคัญ เนื่องจากในการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกท์โครงสร้าง

รอยต่อแบบพลานาร์ n-i-p พิล์มบางของชั้นขนส่งโฮลจะถูกเคลือบและครอบคลุมอยู่บนพื้นผิวของชั้นดูดซับแสงเพอร์รอฟสไกต์ซึ่งไวต่อความชื้น นั้นหมายความว่าสารละลายที่จะนำมาใช้เคลือบเป็นชั้นขนส่งโฮลจะต้องไม่มีส่วนผสมของน้ำและทนทานต่อความชื้น เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของชั้นเพอร์รอฟสไกต์ที่เป็นองค์ประกอบสำคัญอย่างยิ่งของการให้กำเนิดอิเล็กตรอนและโฮล นอกจากนี้สมบัติความชอบน้ำ (hydrophilic)/ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) และความหนืดของตัวทำละลายถือเป็นอีกส่วนสำคัญในกระบวนการกระจายตัว การยึดติดของอนุภาคบนพื้นผิวเพอร์รอฟสไกต์

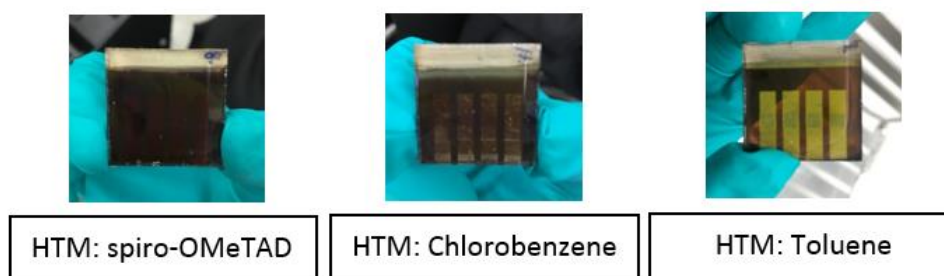
ในขั้นต้น เริ่มจากการทดสอบการกระจายตัวและการยึดติดของอนุภาคบนพื้นผิว ซึ่งตัวทำละลายที่เลือกใช้ ได้แก่ คลอโรเบนซีน (Chlorobenzene) โทลูอิน (Toluene) ไดเมทิลฟอร์มามิด (Dimethyl formamide) ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethyl sulfoxide) ไอโซโพรพานอล (Isopropanol) เมทานอล (Methanol) และบิวทานอล (2-butanol) โดยเตรียมความเข้มข้นของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในตัวละลายเป็น 200 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร [15] และทำการเคลือบฟิล์มบางบนกระจกบาง (microscope slides) ด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยง (spin coating) โดยใช้อัตราหมุน 4,000 รอบต่อวินาที จำนวน 1 ชั้น เพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีความหนาประมาณ 200 นาโนเมตร เนื่องจากเป็นความหนาที่เหมาะสมสำหรับใช้ขนส่งโฮลในเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ จะพบว่าอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มีการกระจายตัวและการยึดติดบนพื้นผิวกระจกบางดังรูปที่ 37



รูปที่ 37 การกระจายตัวและการยึดติดของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์บนพื้นผิวกระจกบาง จากการใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกัน

จากรูปจะพบว่าไม่ว่าจะใช้ตัวทำละลายใดๆก็ตาม ไม่สามารถทำให้อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์กระจายตัวและยึดติดบนพื้นผิวกระจกบางอย่างเรียบเนียนในลักษณะของฟิล์มบาง ทั้งนี้ทั้งนั้นพื้นผิวของกระจกบางที่มีความไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ต่างจากพื้นผิวจริงของฟิล์มบางเพอร์รอฟส

โพลิเมอร์ที่มีความชอบน้ำ (hydrophilic) ทำให้ไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจนถึงการกระจายตัวและยึดติดที่แท้จริงของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์บนฟิล์มบางเพอร์รอฟสไกต์จากการทดสอบเบื้องต้น นอกจากนี้ เพื่อเป็นการตรวจสอบการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางเพอร์รอฟสไกต์ที่อาจเกิดขึ้นจากการใช้ตัวทำละลายได้ จึงทดลองประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์แบบสมบูรณ์ โดยชั้นขนส่งโฮลใช้อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์กระจายตัวในตัวทำละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีน ดังรูปที่ 38



รูปที่ 38 เซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ในโครงสร้างรอยต่อพลานาร์แบบ n-i-p

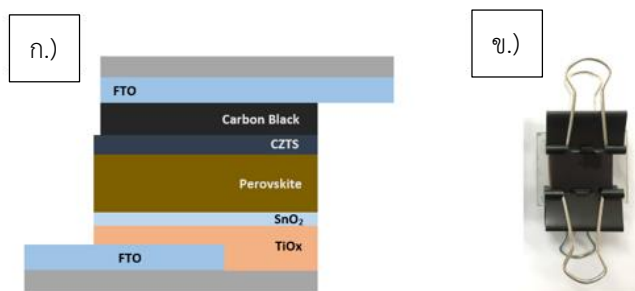
เมื่อเปรียบเทียบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์แบบสมบูรณ์ ระหว่างตัวอ้างอิง(ซ้าย)ที่ใช้ spiro-OMeTAD ในชั้นขนส่งโฮลกับอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์กระจายตัวในตัวทำละลายคลอโรเบนซีน(กลาง)และโทลูอีน(ขวา) จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าตัวทำละลายคลอโรเบนซีนและโทลูอีนทำลายชั้นฟิล์มบางเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งเป็นที่แน่นอนว่าส่งผลให้การแปลงพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าย่อมเกิดการลัดวงจร เนื่องด้วยการเสื่อมสภาพของเพอร์รอฟสไกต์ที่เป็นองค์ประกอบสำคัญในการรับแสงอาทิตย์และก่อกำเนิดเป็นอิเล็กทรอนิกส์และโฮล นอกเหนือจากการทำลายชั้นฟิล์มบางเพอร์รอฟสไกต์ของตัวทำละลายแล้วนั้น ยังพบว่าการกระจายตัวและการละลายของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในตัวทำละลายยังไม่ดีเท่าที่ควร จึงส่งผลให้เมื่อเคลือบชั้นขนส่งโฮลจะเห็นอนุภาคที่อยู่อย่างกระจัดกระจายไม่สม่ำเสมอและไม่เรียบเนียนบนชั้นเพอร์รอฟสไกต์ ดังนั้นตัวทำละลายที่เหมาะสมต่อการนำมาใช้ต้องสามารถแยกอนุภาคนาโนของคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ออกจากกันและไม่ทำลายชั้นเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งจากการวิเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล พบว่าสมบัติของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้มีความชอบน้ำ (hydrophilic) หรือมีสมบัติความเป็นขั้วเกิดขึ้น เนื่องจากมีลิแกนด์และ/หรือโมเลกุลที่มีสมบัติความเป็นขั้วซึ่งในที่นี้คือเอทิลีนไดอะมีน ( $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ) เกาะอยู่ ดังนั้นในการแยกอนุภาคออกจากกันจะต้องใช้ตัวทำละลายที่มีสมบัติความเป็นขั้วที่สูงกว่าในการทำพันธะกับลิแกนด์หรือโมเลกุลที่เกาะอยู่กับอนุภาค ซึ่งในขณะเดียวกันตัวทำละลายนั้นต้องไม่ทำลายเพอร์รอฟสไกต์ซึ่งมีสมบัติความชอบน้ำ (hydrophilic)

เพราะฉะนั้นตัวทำละลายที่สามารถนำมาใช้ได้นั้นจะต้องมีสมบัติความเป็นขั้วสูงและปลายสายด้านใดด้านหนึ่งควรเป็นเพียงหมู่เมทิล ( $-CH_3$ ) เพื่อไม่ให้เกิดการทำพันธะและส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพของเพอร์รอฟสไกต์ได้ โดยตัวทำละลายประเภทดังกล่าวที่ทางผู้วิจัยสามารถหาได้ ได้แก่ อะซิโตนไนไตรล์ (Acetonitrile) และไดไอโซโพรพิลซัลไฟด์ (Isopropyl sulfide) ดังนั้นในการทดสอบการกระจายตัวของอนุภาคและการทำลายเพอร์รอฟสไกต์ที่อาจเกิดขึ้นจากตัวทำละลาย จึงเตรียมสารละลายที่ความเข้มข้นของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในตัวทำละลายเป็น 200 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร จากนั้นเคลือบชั้นขนส่งโฮลลงบนฟิล์มเพอร์รอฟสไกต์ แสดงดังรูปที่ 39



รูปที่ 39 การกระจายตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์บนชั้นเพอร์รอฟสไกต์ และการเสื่อมสภาพของเพอร์รอฟสไกต์ที่เกิดขึ้นจากการใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกัน

จากรูปที่ 39 พบว่าการใช้อะซิโตนไนไตรล์เป็นตัวทำละลายสำหรับอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จะทำลายเนื้อฟิล์มเพอร์รอฟสไกต์อย่างทันทีทันใด อีกทั้งพบการกระจายตัวของอนุภาคบนเพอร์รอฟสไกต์ไม่เป็นไปอย่างสม่ำเสมอ ขณะที่การใช้ไอโซโพรพิลซัลไฟด์เป็นตัวทำละลายไม่พบการทำลายเนื้อฟิล์มของชั้นเพอร์รอฟสไกต์ อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ยึดติดอยู่บนชั้นเพอร์รอฟสไกต์มีกระจายตัวครอบคลุมและมีความเรียบเนียนสูงกว่าการใช้ตัวทำละลายอื่นๆ เมื่อทดลองประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์แบบสมบรูณ์ชนิดโครงสร้างรอยต่อแบบพลานาร์ n-i-p คือ FTO/TiO<sub>x</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Perovskite/CZTS/Carbon black โดยมีการประกบทับด้วยกระจกชั้นนำไฟฟ้าในชั้นบนสุด ดังรูปที่ 40



รูปที่ 40 ก.) โครงสร้างจำลองการประกอบเซลล์เพอร์รอฟสไกท์โครงสร้างรอยต่อพลาแนร์แบบ n-i-p ข.) ตัวอย่างจริงของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์แบบสมบูรณ์ FTO/TiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite/CZTS/Carbon black

ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับเคลือบชั้นขนส่งโฮลโดยใช้อุณหภูมิของอากาศคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียสกระจายตัวในตัวทำละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ที่มีความเข้มข้นเป็น 200 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร นำไปผ่านการสั่นสะเทือนด้วยคลื่นเสียงความถี่สูงเป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นเคลือบลงบนพื้นผิวเพอร์รอฟสไกท์ด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยงใช้ปริมาณ 80 ไมโครลิตร ด้วยอัตราหมุน 4,000 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 25 วินาที และให้ความร้อนเพื่อระเหยตัวทำละลายออกด้วยอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-3 นาที จะได้ชั้นขนส่งโฮลที่มีอุณหภูมิของอากาศคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ยึดเกาะอยู่บนพื้นผิวเพอร์รอฟสไกท์ เมื่อทำการทดสอบประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานแสงอาทิตย์ให้อยู่ในรูปพลังงานไฟฟ้า โดยอาศัยกระบวนการวัดเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์แบบสมบูรณ์จากตัวอย่างจริงรูปที่ 39ข.) ด้วยเครื่องมือ Solar simulator (model SN 258, ABET) พบว่าแสดงค่าสำคัญดังต่อไปนี้ Voc = 0.04 V, Jsc = 3.38 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 26.95% และ PCE = 0.04% ในขณะที่เซลล์อ้างอิงซึ่งใช้วัสดุขนส่งโฮลคือ spiro-OMeTAD แสดงค่า Voc = 0.89 V, Jsc = 19.57 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 60.98% และ PCE = 10.62% สรุปได้ดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 การทดสอบประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงอาทิตย์ให้อยู่ในรูปพลังงานไฟฟ้าของ FTO/TiO<sub>x</sub>/Perovskite/HTM/Carbon black ด้วยวัสดุขนส่งโฮลที่แตกต่างกัน

Hole Transport Material (HTM)	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Fill Factor (%)	PCE (%)	Rs (kΩ·cm <sup>2</sup> )	Rsh (kΩ·cm <sup>2</sup> )
Non HTM	0.42	19.82	30.95	2.58	0.216	0.275
Spiro-OMeTAD	0.89	19.57	60.98	10.62	0.087	3.981



CZTS	0.04	3.38	26.95	0.037	0.122	0.154
------	------	------	-------	-------	-------	-------

เมื่อเปรียบเทียบค่าสำคัญที่ปรากฏดังตารางที่ 6 ในการวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์ที่ไม่มีชั้นขนส่งโฮล ประกอบกับการใช้ชั้นขนส่งโฮลเป็นวัสดุอินทรีย์ spiro-OMeTAD และวัสดุอินทรีย์ของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ โดยจะเห็นอย่างชัดเจนว่าการใช้อุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นชั้นขนส่งโฮล ทำให้เกิดการลัดวงจรหรือไม่เกิดเป็นเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์ที่สมบูรณ์ ซึ่งในขั้นต้นสามารถอธิบายได้จากภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 500 เท่า ดังรูปที่ 41ข.) แสดงการปกคลุมของ spiro-OMeTAD ทัวทั้งบริเวณฟิล์มเพอร์รอฟสไกท์อย่างเรียบเนียน ต่างจากรูปที่ 41ค.) ที่แสดงการกระจายตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ไม่เรียบเนียนและไม่ครอบคลุมทัวทั้งบริเวณชั้นฟิล์มเพอร์รอฟสไกท์ ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้เกิดช่องว่างระหว่างอนุภาคเกิดขึ้นบนพื้นผิวเพอร์รอฟสไกท์ การที่มีช่องว่างเกิดขึ้นนั้นหมายความว่าเมื่อประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์ที่สมบูรณ์จะเกิดการสัมผัสกันโดยตรงของเนื้อเพอร์รอฟสไกท์และขั้วอิเล็กโทรด ทำให้โครงสร้างเพอร์รอฟสไกท์ถูกทำลาย ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าขั้วอิเล็กโทรดจะไวต่อการทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮไลต์ที่เป็นองค์ประกอบของโครงสร้างเพอร์รอฟสไกท์ ส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพของเพอร์รอฟสไกท์ที่มีผลต่อความสามารถในการดูดรับแสง [30] ทั้งนี้ทั้งนั้นการกระจายตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่ไม่ครอบคลุมบนพื้นผิวเพอร์รอฟสไกท์นี้เองที่ส่งผลให้ค่าความต้านทานขนาน (Shunt resistances:  $R_{sh}$ ) ต่ำลง [65]

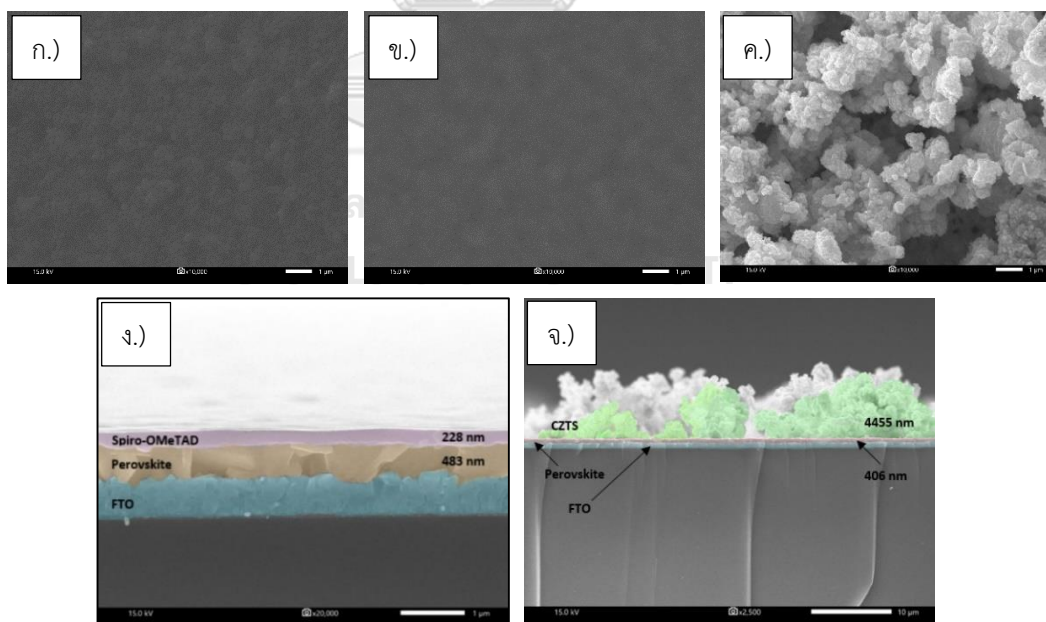


รูปที่ 41 บริเวณพื้นผิวการจัดเรียงตัวของอนุภาคด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 500 เท่า  
 ก.) เพอร์รอฟสไกท์ ข.) spiro-OMeTAD ค.) อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

นอกจากการกระจายตัวของอนุภาคบนพื้นผิวเพอร์รอฟสไกท์แล้วนั้น ความหนาของชั้นขนส่งโฮลก็ส่งผลอย่างยิ่งต่อประสิทธิภาพของการแปลงพลังงาน (Power Conversion Efficiency: PCE) โดยเฉพาะความสามารถในการขนส่งโฮลและการกลับมารวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนและโฮลที่อาจเกิดขึ้น [66] เมื่อพิจารณาลักษณะการจัดเรียงตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่กระจายตัวบน

ชั้นเพอร์ออฟสไกต์ด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า และความหนาของแต่ละชั้นฟิล์มจากภาพตัดขวางของการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์ ดังรูปที่ 42

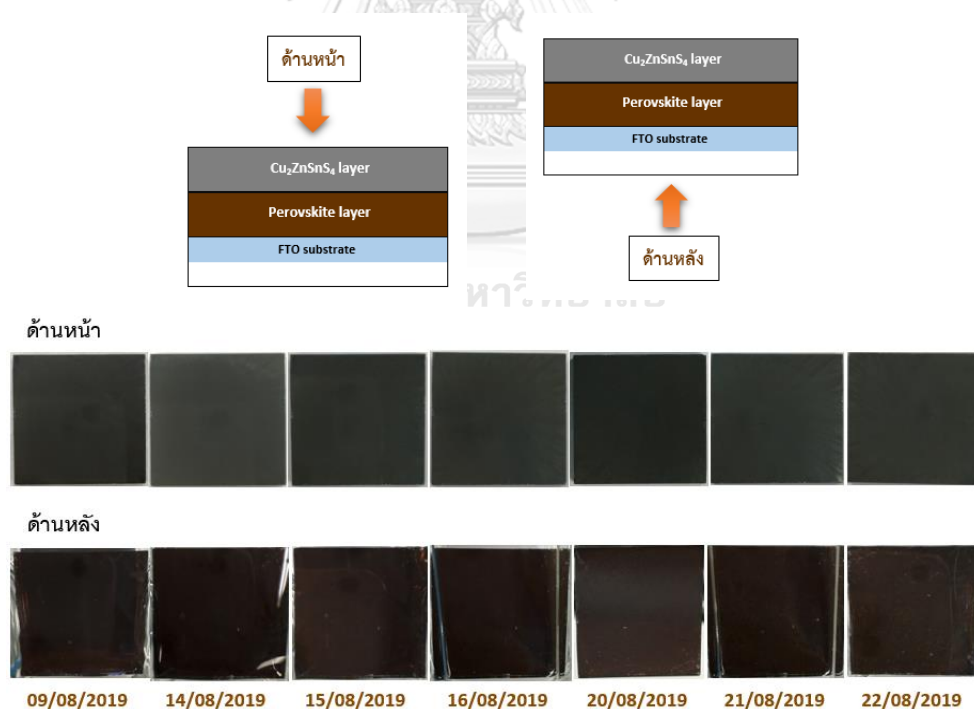
เมื่อทำการวัดความหนาของแต่ละชั้นฟิล์มที่สำคัญด้วยโปรแกรม imageJ พบว่าความหนาของชั้นขนส่งโฮลวัสดุอินทรีย์ spiro-OMeTAD อยู่ที่ประมาณ 200 นาโนเมตร ขณะที่ชั้นขนส่งโฮลของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์มีความหนาอยู่ที่ประมาณ 4,455 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 42 ง.) และ 42จ.) ตามลำดับ โดยทั่วไปความหนาของชั้นขนส่งโฮลที่เหมาะสมต่อการนำมาใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์โครงสร้างพลาแนร์นั้นควรอยู่ที่ประมาณ 200-250 นาโนเมตร [30] ถึงแม้ว่าการใช้วัสดุขนส่งโฮลที่มีความสามารถในการขนส่งโฮลที่ว่องไวจะช่วยให้การแปลงพลังงานสูงขึ้น ในขณะเดียวกันความหนาของชั้นขนส่งโฮลก็ย่อมมีผลต่อระยะทางในการเคลื่อนที่ของโฮล การที่โฮลเคลื่อนที่ได้อย่างว่องไว อีกทั้งมีระยะทางที่เหมาะสมจะช่วยส่งเสริมให้วงจรเกิดความต่อเนื่องในการแปลงเป็นพลังงานได้ดีเยี่ยม แต่ในกรณีของการใช้อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ข้างต้น จะพบว่าชั้นขนส่งโฮลนี้มีความหนาที่ค่อนข้างมาก การที่ความหนาของชั้นขนส่งโฮลมากจนเกินไปจะส่งผลให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ของโฮลมีประสิทธิภาพลดลงเนื่องจากเกิดการกลับมารวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนและโฮลได้ง่าย ซึ่งเป็นหนึ่งในปัจจัยที่ส่งผลให้เกิดการลัดวงจร (Short circuiting)



รูปที่ 42 พื้นผิวของการจัดเรียงตัวอนุภาคด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ก.) เพอร์ออฟสไกต์ ข.) อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ค.) spiro-OMeTAD และภาพตัดขวางด้วยเทคนิค SEM ของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ง.) FTO/perovskite/spiro-OMeTAD และที่กำลังขยาย 2,500 เท่าของ จ.) FTO/perovskite/CZTS



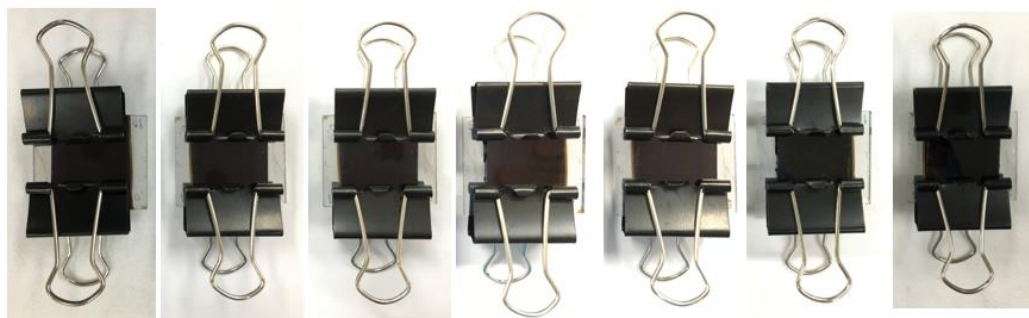
4.3.1 การส่งผลกระทบต่อความเสถียรภาพในการใช้อุณหภูมิของเซลล์แสงอาทิตย์เป็นชั้นขนส่งโฮล จากงานวิจัยที่ผ่านมา ปัญหาหลักที่ส่งผลกระทบต่อความเสถียรภาพในระยะยาวของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์คือการใช้ชั้นขนส่งโฮลเป็นวัสดุอินทรีย์ที่นิยมคือ spiro-OMeTAD เพื่อป้องกันการสัมผัสกันโดยตรงระหว่างเพอร์รอฟสไกต์และขั้วโลหะ อีกทั้งเป็นการป้องกันไม่ให้ความชื้นจากอากาศสัมผัสเพอร์รอฟสไกต์ได้อย่างรวดเร็ว แต่ทว่าวิธีการเคลือบฟิล์ม spiro-OMeTAD ที่ให้ความเป็นเนื้อเดียวกัน (uniform film) ที่ดีที่สุดอย่างเทคนิคการหมุนเหวี่ยง (spin coated) ก็ไม่สามารถเลี่ยงการเกิดพินโฮล (pin-hole) ได้ จึงส่งผลให้ความชื้นจากอากาศและขั้วโลหะสามารถแทรกซึมผ่านไปทำลายชั้นผลึกเพอร์รอฟสไกต์ได้ ทำให้ไม่สามารถคงไว้ซึ่งประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ในระยะยาว [67] เพื่อเป็นการแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้น งานวิจัยนี้จึงศึกษาการนำวัสดุอนินทรีย์คือ “อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , CZTS)” ที่ไม่ไวต่อความชื้นมาใช้แทนวัสดุอินทรีย์ โดยทำการทดสอบความเสถียรภาพหรือการคงอยู่ของชั้นเพอร์รอฟสไกต์ในเบื้องต้น ด้วยการเคลือบชั้นขนส่งโฮลคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์บนชั้นเพอร์รอฟสไกต์ แล้วพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของฟิล์มเพอร์รอฟสไกต์ที่เกิดขึ้นเป็นระยะเวลาประมาณ 2 สัปดาห์ ดังรูปที่ 43



รูปที่ 43 ฟิล์มเพอร์รอฟสไกต์ที่ปกคลุมด้วยชั้นขนส่งโฮลอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

จากรูปที่ 43 แสดงภาพกระจกขั้วนำไฟฟ้าโปร่งแสง (FTO) ที่เคลือบชั้นฟิล์มเพอร์รอฟสไกต์ และตามด้วยอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยง (spin coated) โดยภาพด้านหน้าคือการมองผ่านโครงสร้าง  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Perovskite}/\text{FTO}$  ขณะที่ด้านหลังคือการมองผ่านโครงสร้าง  $\text{FTO}/\text{Perovskite}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  โดยจากภาพข้างต้นจะเห็นว่าเมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 2 สัปดาห์ พบว่าสีของฟิล์มเพอร์รอฟสไกต์ซึ่งมีลักษณะทางกายภาพเป็นสีน้ำตาลเข้ม สามารถคงสภาพเดิมได้ไม่เปลี่ยนแปลง แสดงให้เห็นว่าการใช้อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นชั้นขนส่งโฮล สามารถคงไว้ซึ่งความเป็นผลึกของเพอร์รอฟสไกต์ จากลักษณะทางกายภาพของสีที่ไม่เปลี่ยนแปลง

โดยทั่วไปในขั้นตอนการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์สำหรับการใช้ชั้นขนส่งโฮล เป็น spiro-OMeTAD ก่อนการนำไปใช้งานจะต้องทำการรักษาสภาพเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ ภายใต้สภาวะบรรยากาศที่มีออกซิเจนเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 12 ชั่วโมง เพื่อให้โครงสร้างภายในของ spiro-OMeTAD ถูกออกซิไดซ์ให้อยู่ในรูป  $[\text{spiro-OMeTAD}]^+$  และปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา โดยกระบวนการออกซิเดชันที่เกิดขึ้นดังกล่าวจะก่อให้เกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนอย่างต่อเนื่อง ซึ่งอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกมามีอย่างต่อเนื่องนี้ จะช่วยส่งเสริมให้กระแสไฟฟ้าไหลเวียนในเซลล์แสงอาทิตย์ได้ดียิ่งขึ้นหรืออาจกล่าวได้ว่าทำให้ความสามารถในการเคลื่อนย้ายประจุดีขึ้น ส่งผลอย่างยิ่งต่อประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า [68] ด้วยเหตุนี้จึงทำให้การใช้ spiro-OMeTAD เป็นวัสดุขนส่งโฮลจึงให้ประสิทธิภาพที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับการใช้วัสดุอื่นๆ แต่ว่าการเกิดพินโฮลที่ไม่สามารถเลี่ยงได้จากเทคนิคการหมุนเหวี่ยงนี้เอง ที่ทำให้ความชื้นในอากาศแทรกซึมสู่ชั้นเพอร์รอฟสไกต์และทำลายความเป็นผลึกเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งส่งผลอย่างยิ่งต่อความเสถียรภาพในระยะยาวของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ ในขณะที่การประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์สำหรับการใช้อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นชั้นขนส่งโฮล แม้ว่าจะให้ประสิทธิภาพที่ไม่สูงเทียบเท่าการใช้ spiro-OMeTAD แต่ทว่าไม่ต้องอาศัยกระบวนการเพื่อเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุอินทรีย์ในสภาวะที่มีออกซิเจนสูง เนื่องด้วยความเสถียรภาพของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์และสมบัติที่พร้อมใช้งานเป็นวัสดุขนส่งโฮล จึงช่วยลดโอกาสที่ความชื้นจากอากาศจะแทรกซึมผ่านไปทำลายชั้นเพอร์รอฟสไกต์ได้ อีกทั้งสามารถพิสูจน์ได้ว่าการเก็บรักษาสภาพไว้ได้สภาวะที่มีความชื้นสูงอย่างอุณหภูมิห้อง ฟิล์มเพอร์รอฟสไกต์ยังคงสภาพเดิมไม่เปลี่ยนแปลง ดังรูปที่ 43 และรูปที่ 44 ที่แสดงภาพการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์โดยการใช้ออนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นชั้นขนส่งโฮล



09/08/2019 14/08/2019 15/08/2019 16/08/2019 20/08/2019 21/08/2019 22/08/2019

รูปที่ 44 การประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์โดยการใช้นุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นชั้นขนส่งโฮล FTO/TiOx/Perovskite/Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/Carbon Black

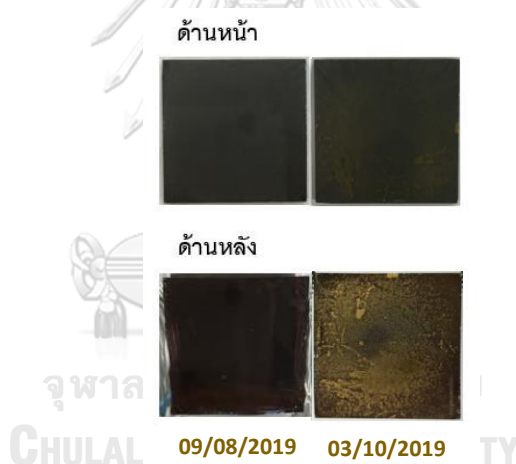
นอกจากนั้น เพื่อเป็นการยืนยันความเสถียรภาพในระยะยาวของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์ โดยเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพนั้นคือสีของชั้นฟิล์มเพอร์ออฟสไกต์ในเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์แบบสมบูรณ์ [69] ที่ถูกประกบทับด้วยกระจกชั้นนำไฟฟ้า (FTO) ของการใช้วัสดุอินทรีย์ spiro-OMeTAD และวัสดุอนินทรีย์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นชั้นขนส่งโฮล รวมถึงการเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์แบบสมบูรณ์ชนิดที่ไม่มีชั้นขนส่งโฮล ดังรูปที่ 45



รูปที่ 45 การประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์แบบสมบูรณ์ที่มีโครงสร้างเป็น FTO/TiOx/Perovskite/HTM/Carbon Black โดยใช้ชั้นขนส่งโฮลเป็น ก.) spiro-OMeTAD ข.) ไม่มีชั้นขนส่งโฮล ค.) คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

พบว่าเมื่อระยะเวลาผ่านไปประมาณ 2 เดือน เซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์แบบสมบูรณ์ที่ใช้วัสดุอินทรีย์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นชั้นขนส่งโฮล ดังรูปที่ 45ค.) จะให้ลักษณะทางกายภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์ที่ใกล้เคียงของเดิมมากที่สุด ในขณะที่การใช้ชั้นขนส่งโฮลเป็นวัสดุอินทรีย์ spiro-OMeTAD รูปที่ 45ก.) และแบบไม่มีชั้นขนส่งโฮลดังรูปที่ 45ข.) พิจารณาได้จาก

เนื้อฟิล์มเพอร์รอฟสไกท์ที่เปลี่ยนเป็นสีเหลืองจากบริเวณขอบเข้ามาสู่บริเวณตรงกลาง ซึ่งบอกได้ว่าความเป็นผลึกของเพอร์รอฟสไกท์เสื่อมสภาพจาก  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  เดิมซึ่งมีสีน้ำตาลเข้มกลายเป็น  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  ที่ไม่มีสีและ  $\text{PbI}_2$  ที่มีสีเหลือง [70] เมื่อพิจารณาไปพร้อมกับรูปที่ 46 ซึ่งแสดงภาพของกระจกชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสงที่ถูกเคลือบด้วยชั้นฟิล์มเพอร์รอฟสไกท์และตามด้วยอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์แบบที่ไม่มีการประกบทับด้วยกระจกชั้นนำไฟฟ้าอีกชั้น กล่าวคือไม่ได้ถูกปกป้องจากความชื้นในอีกชั้นตอนต่างจากรูปที่ 45 ซึ่งเป็นเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์แบบสมบูรณ์ที่มีการประกบทับอีกชั้นด้วยกระจกชั้นนำไฟฟ้า พบว่าที่ระยะเวลาผ่านไปประมาณ 2 เดือนความเป็นผลึกของเพอร์รอฟสไกท์จะถูกทำลายเป็นบางบริเวณ เนื่องด้วยการกระจายตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์ที่ไม่ครอบคลุมทั่วบริเวณชั้นฟิล์มเพอร์รอฟสไกท์ดังแสดงรูปที่ 41ค.) ซึ่งการเกิดช่องว่างระหว่างอนุภาคบนพื้นผิวเพอร์รอฟสไกท์นี้เองที่ทำให้ความชื้นในอากาศสามารถแทรกผ่านและสัมผัสโดยตรงกับเนื้อเพอร์รอฟสไกท์ ส่งผลให้โครงสร้างความเป็นผลึกเพอร์รอฟสไกท์ถูกทำลายได้



รูปที่ 46 ฟิล์มเพอร์รอฟสไกท์ที่ถูกปกคลุมด้วยชั้นขนส่งโฮลอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์ เป็นระยะเวลา 2 เดือน

เมื่อทำการทดสอบประสิทธิภาพด้วยเครื่อง Solar simulator จากการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกท์แบบสมบูรณ์ในรูปโครงสร้าง  $\text{FTO}/\text{TiO}_x/\text{Perovskite}/\text{HTM}/\text{Carbon black}$  ที่มีการใช้วัสดุขนส่งโฮลเป็นคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟด์และ Spiro-OMeTAD ในช่วงระยะเวลาผ่านไปประมาณ 1,344 ชั่วโมงหรือราว 2 เดือน โดยแสดงข้อมูลจริงของการทดสอบประสิทธิภาพได้ดังตารางที่ 7 และ 8

ตารางที่ 7 การทดสอบประสิทธิภาพจากการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์แบบสมบรูณ์ โครงสร้าง FTO/TiO<sub>x</sub>/Perovskite/CZTS/Carbon black ด้วยเครื่อง Solar simulator

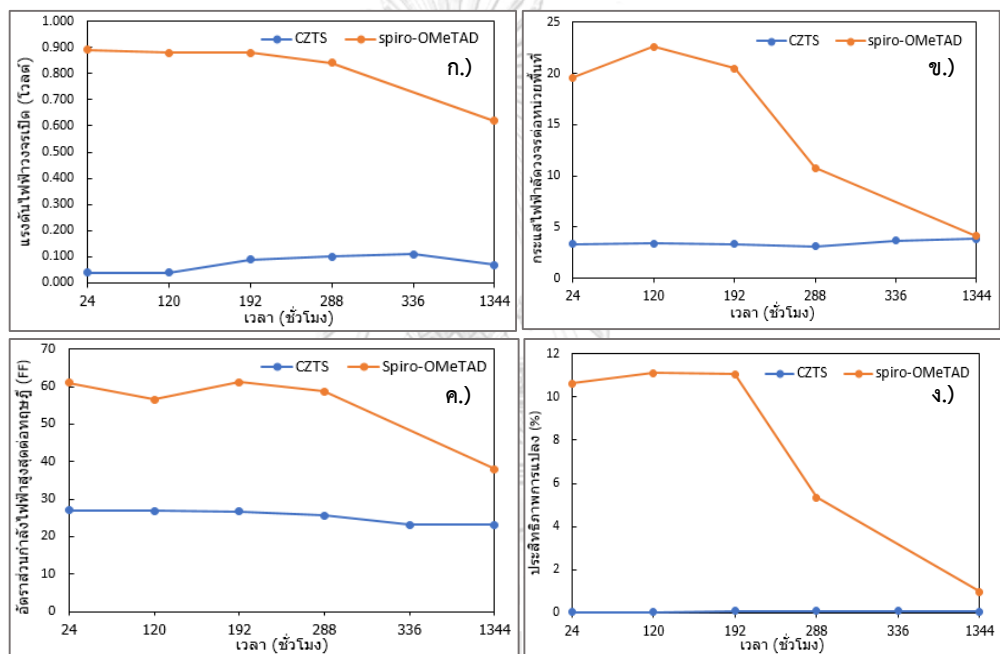
วันที่ทำการทดสอบ	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Fill Factor (%)	PCE (%)
วันที่ 1	0.040	3.380	26.959	0.037
วันที่ 5	0.040	3.428	26.885	0.036
วันที่ 8	0.090	3.331	26.637	0.080
วันที่ 12	0.100	3.121	25.667	0.080
วันที่ 14	0.110	3.682	23.079	0.093
วันที่ 56	0.070	3.872	23.200	0.063

ตารางที่ 8 การทดสอบประสิทธิภาพจากการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์แบบสมบรูณ์ โครงสร้าง FTO/TiO<sub>x</sub>/Perovskite/Spiro-OMeTAD/Carbon black ด้วยเครื่อง Solar simulator

วันที่ทำการทดสอบ	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Fill Factor (%)	PCE (%)
วันที่ 1	0.890	19.57	60.98	10.62
วันที่ 5	0.880	22.60	56.46	11.10
วันที่ 8	0.880	20.51	61.19	11.04
วันที่ 12	0.840	10.80	58.68	5.33
วันที่ 56	0.620	4.13	38.01	0.97

เมื่อนำข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพจากความสัมพันธ์ระหว่างกระแส-แรงดัน (I-V curve) ดังตารางที่ 7 และ 8 แสดงในรูปกราฟของการเปรียบเทียบค่าแรงดันไฟฟ้าที่สภาวะวงจรมืด (Voc) ค่ากระแสไฟฟ้ลัดวงจรต่อหน่วยพื้นที่ (Jsc) ค่าอัตราส่วนกำลังไฟฟ้สูงสุดต่อทฤษฎี (Fill Factor) และประสิทธิภาพการแปรรูปพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้ (PCE) ต่อช่วงระยะเวลา (ชั่วโมง) ของการใช้ชั้นขนส่งโฮลเป็นคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์และ Spiro-OMeTAD ดังแสดงรูปที่ 47 พบว่า การใช้คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นชั้นขนส่งโฮลล้วนแสดงค่าแรงดันไฟฟ้าที่สภาวะวงจรมืด ค่ากระแสไฟฟ้ลัดวงจรต่อหน่วยพื้นที่ อัตราส่วนกำลังไฟฟ้สูงสุดต่อทฤษฎีและประสิทธิภาพการแปรรูปพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้ต่อช่วงระยะเวลาอย่างคงที่ต่อเนื่องตลอดระยะเวลา 1,344 ชั่วโมง ในขณะที่การใช้วัสดุอินทรีย์ Spiro-OMeTAD เป็นชั้นขนส่งโฮล ค่าประสิทธิภาพการแปรรูปเป็นพลังงานไฟฟ้จะลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยค่าประสิทธิภาพที่ทำการทดสอบจะลดลงถึง 50

เปอร์เซ็นต์เมื่อระยะเวลาผ่านไปราว 288 ชั่วโมงและลดลงเหลือเพียง 9 เปอร์เซ็นต์เท่านั้นของค่าการทดสอบเริ่มต้นเมื่อระยะเวลาผ่านไปประมาณ 1,344 ชั่วโมง สอดคล้องดังรูปที่ 45ก.) โดยพบว่าการเสื่อมสภาพของผลึกเพอร์รอฟสไกต์จะส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับแสงลดต่ำลง จึงส่งผลต่อเนื่องให้อิเล็กตรอนและโฮลถูกยับยั้งการก่อกำเนิดที่ชั้นเพอร์รอฟสไกต์ ไม่เกิดการขนส่งของประจุ (อิเล็กตรอนและโฮล) ไม่เกิดเป็นกระแสไฟฟ้าในวงจรและไม่สามารถแปรรูปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้อย่างสมบูรณ์เหมือนดังเซลล์แสงอาทิตย์ในช่วงระยะเวลาก่อน 288 ชั่วโมง ในขณะที่การใช้ชั้นส่งโฮลเป็นวัสดุอินทรีย์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จะสามารถรักษาการใช้งานของอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ได้ในระยะยาวที่ดีกว่า เนื่องด้วยสามารถรักษาความเป็นผลึกของเพอร์รอฟสไกต์ดังแสดงรูปที่ 45ค.)



รูปที่ 47 กราฟเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการวัดประสิทธิภาพทางไฟฟ้าของการใช้คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์และ Spiro-OMeTAD เป็นชั้นขนส่งโฮลต่อเวลา (ชั่วโมง)

ก.) แรงดันไฟฟ้าที่สภาวะวงจรเปิด (Voc) ข.) กระแสไฟฟ้าลัดวงจรต่อหน่วยพื้นที่ (Jsc) ค.) อัตราส่วนกำลังไฟฟ้าสูงสุดต่อทฤษฎี (Fill Factor) ง.) ประสิทธิภาพการแปรรูปเป็นพลังงาน (PCE)

จากการทดลองนี้ถือเป็นจุดริเริ่มที่แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการใช้งานในระยะยาวของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์ภายใต้สภาวะอุณหภูมิห้อง ของการใช้วัสดุอินทรีย์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (CZTS) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียสเป็นชั้นขนส่งโฮล โดยความเสถียรภาพจากความชื้น ความร้อนและออกซิเจนของตัววัสดุอินทรีย์ที่สังเคราะห์นี้เอง ที่ช่วยป้องกันการถูกทำลายและคงไว้ซึ่งความเป็นผลึกของเพอร์รอฟสไกต์จากความชื้น ความร้อนและ

ออกซิเจนที่อยู่ในอากาศ ซึ่งเป็นหัวใจหลักในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ให้อยู่ในรูปของพลังงานไฟฟ้าผ่านอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์เพอร์ออฟสไกต์



## บทที่ 5 บทสรุปและข้อเสนอแนะ

### 5.1 บทสรุป

1. การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลพบว่าอุณหภูมิส่งผลอย่างเด่นชัดต่อคุณภาพ ความบริสุทธิ์และขนาดของผลึก ในขณะที่การสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล อุณหภูมิไม่ได้ส่งผลอย่างเด่นชัดต่อคุณภาพ ความบริสุทธิ์และขนาดของผลึก

2. วิธีการสังเคราะห์และอุณหภูมิที่ให้ความบริสุทธิ์และคุณภาพของผลึกคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในเฟสเคสเดอไรท์ที่สูงที่สุดคือการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ขนาดผลึกเป็น 23 นาโนเมตร

3. การใช้วัสดุอินทรีย์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในสารละลายไอโซพริลซัลไฟด์เป็นชั้นขนส่งโพลีเมอร์ในเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์สามารถรักษาไว้ซึ่งความเสถียรภาพนานประมาณ 1,344 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะอุณหภูมิห้อง โดยไม่ทำลายความเป็นผลึกเพอร์รอฟสไกต์

### 5.2 แนวทางในการพัฒนางานวิจัย

เพื่อเป็นแนวทางการในการนำไปพัฒนาและต่อยอดงานวิจัย ผู้วิจัยมีแนวความคิดที่สามารถช่วยให้งานวิจัยนี้สมบูรณ์ได้ยิ่งขึ้น โดยในการปรับปรุงเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์รอฟสไกต์สำหรับการใช้วัสดุอินทรีย์คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์เป็นชั้นขนส่งโพลีเมอร์ไม่ให้เกิดการลัดวงจร (Short circuiting) มีประเด็นหลักที่ควรทำให้ได้ คือ การกระจายตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ต้องครอบคลุมทั่วพื้นผิวชั้นเพอร์รอฟสไกต์และความหนาของชั้นขนส่งโพลีเมอร์ต้องมีความเหมาะสม

#### 1. การกระจายตัวของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

เนื่องจากอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและวิธีโซล-เจล นั้น จะได้มาซึ่งอนุภาคที่มีสมบัติความเป็นขั้ว ดังนั้นอนุภาคของสารประกอบที่เกิดขึ้นจะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน โดยแนวทางแรกในการกระจายอนุภาคออกจากกันสามารถทำได้โดยการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ (ligand exchange) เพื่อเปลี่ยนสมบัติของอนุภาค ส่วนแนวทางที่สองคือในกระบวนการเตรียมสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในสารละลาย จะต้องผ่านการสันดาปด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง ซึ่งอาจจะต้องใช้ระยะเวลาที่นานมากกว่า 4 ชม. เพื่อให้สารละลายเข้าไปแทรกและแยกอนุภาคออกจากกันได้



## 2. การควบคุมความหนาของชั้นขนส่งโฮล

สามารถทำได้โดยการลดความเข้มข้นของสารประกอบคอปเปอร์ซิงค์ทินซิลไฟต์ในสารละลาย และถ้าเลือกเทคนิคการหมุนเหวี่ยง (spin coated) ในการเคลือบฟิล์ม ควรเพิ่มระยะเวลาในการหมุนเหวี่ยงให้นานขึ้นเพื่อให้อนุภาคสามารถกระจายตัวอย่างครอบคลุมบนพื้นผิวของเพอร์รอฟสไกต์



## บรรณานุกรม

1. SamlexSOLAR. *Solar Panel Characteristics*. Available from: <http://www.samlexsolar.com/learning-center/solar-panels-characteristics.aspx>.
2. NREL, *Best Research-Cells Efficiencies*. 2018.
3. Thanh, N.T.K., N. Maclean, and S. Mahiddine, *Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution*. Chemical Reviews, 2014. **114**(15): p. 7610-7630.
4. J. Milliron, D., I. Gur, and A. Paul Alivisatos, *Hybrid Organic–Nanocrystal Solar Cells*. Vol. 30. 2005.
5. Yan, J. and B.R. Saunders, *Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells*. RSC Advances, 2014. **4**(82): p. 43286-43314.
6. Ibn-Mohammed, T., et al., *Perovskite solar cells: An integrated hybrid lifecycle assessment and review in comparison with other photovoltaic technologies*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **80**: p. 1321-1344.
7. Itten, R. and M. Stucki, *Highly Efficient 3rd Generation Multi-Junction Solar Cells Using Silicon Heterojunction and Perovskite Tandem: Prospective Life Cycle Environmental Impacts*. Vol. 10. 2017. 841.
8. Askari, M., V. Mirzaei Mahmoud Abadi, and M. Mirhabibi, *Types of Solar Cells and Application*. Vol. 3. 2015. 2015.
9. Djurišić, A.B., et al., *Perovskite solar cells - An overview of critical issues*. Progress in Quantum Electronics, 2017. **53**: p. 1-37.
10. Yang, G., et al., *Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(11): p. 3970-3990.
11. Christians, J.A., R.C.M. Fung, and P.V. Kamat, *An Inorganic Hole Conductor for Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells. Improved Hole Conductivity with Copper Iodide*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(2): p. 758-764.

12. Madiraju, V.A., et al., *CZTS synthesis in aqueous media by microwave irradiation*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016. **27**(4): p. 3152-3157.
13. Zhao, X. and M. Wang, *Organic hole-transporting materials for efficient perovskite solar cells*. *Materials Today Energy*, 2018. **7**: p. 208-220.
14. Urieta-Mora, J., et al., *Hole transporting materials for perovskite solar cells: a chemical approach*. *Chemical Society Reviews*, 2018. **47**(23): p. 8541-8571.
15. Wu, Q., et al., *Kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> as a Low-Cost Inorganic Hole-Transporting Material for High-Efficiency Perovskite Solar Cells*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015. **7**(51): p. 28466-28473.
16. Maria Frenia, et al., *Development of Low-cost PV Devices by Using Nanocrystal Ink of Light-absorbing CIGS Semiconductor Layer*. *AIDIC*, 2015. **43**: p. 697-702.
17. Sampaio, P.G.V., et al., *Photovoltaic technologies: Mapping from patent analysis*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018. **93**: p. 215-224.
18. Peng, J., L. Lu, and H. Yang, *Review on life cycle assessment of energy payback and greenhouse gas emission of solar photovoltaic systems*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013. **19**: p. 255-274.
19. Blakers, A., et al., *High Efficiency Silicon Solar Cells*. *Energy Procedia*, 2013. **33**: p. 1-10.
20. Schock, H.W., *Thin film photovoltaics*. *Applied Surface Science*, 1996. **92**: p. 606-616.
21. Bosio, A., G. Rosa, and N. Romeo, *Past, present and future of the thin film CdTe/CdS solar cells*. *Solar Energy*, 2018.
22. Lee, T.D. and A.U. Ebong, *A review of thin film solar cell technologies and challenges*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017. **70**: p. 1286-1297.
23. Su, Y.-W., S.-C. Lan, and K.-H. Wei, *Organic photovoltaics*. *Materials Today*, 2012. **15**(12): p. 554-562.
24. Tyagi, V.V., et al., *Progress in solar PV technology: Research and achievement*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013. **20**: p. 443-461.
25. Sampaio, P.G.V. and M.O.A. González, *Photovoltaic solar energy: Conceptual framework*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017. **74**: p. 590-601.

26. Kalaiselvi, C.R., et al., *Importance of halide perovskites for next generation solar cells – A review*. Materials Letters, 2018. **219**: p. 198-200.
27. Shi, Z. and A.H. Jayatissa, *Perovskites-Based Solar Cells: A Review of Recent Progress, Materials and Processing Methods*. Materials (Basel, Switzerland), 2018. **11**(5): p. 729.
28. Salim, T., et al., *Perovskite-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(17): p. 8943-8969.
29. Mali, S.S. and C.K. Hong, *p-i-n/n-i-p type planar hybrid structure of highly efficient perovskite solar cells towards improved air stability: synthetic strategies and the role of p-type hole transport layer (HTL) and n-type electron transport layer (ETL) metal oxides*. Nanoscale, 2016. **8**(20): p. 10528-10540.
30. Kim, G.-W., D.V. Shinde, and T. Park, *Thickness of the hole transport layer in perovskite solar cells: performance versus reproducibility*. RSC Advances, 2015. **5**(120): p. 99356-99360.
31. Vivo, P., K.J. Salunke, and A. Priimagi, *Hole-Transporting Materials for Printable Perovskite Solar Cells*. Materials, 2017. **10**(9).
32. Chilvery, A., et al., *A perspective on the recent progress in solution-processed methods for highly efficient perovskite solar cells*. Vol. 17. 2016. 650-658.
33. Eggenhuisen, T.M., et al., *High efficiency, fully inkjet printed organic solar cells with freedom of design*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(14): p. 7255-7262.
34. Ameen, S., et al., *Perovskite Solar Cells: Influence of Hole Transporting Materials on Power Conversion Efficiency*. Vol. 9. 2015. n/a-n/a.
35. He, Q., et al., *Room-Temperature and Solution-Processable Cu-Doped Nickel Oxide Nanoparticles for Efficient Hole-Transport Layers of Flexible Large-Area Perovskite Solar Cells*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017. **9**(48): p. 41887-41897.
36. Liu, Z., et al., *Improving the stability of the perovskite solar cells by V2O5 modified transport layer film*. RSC Advances, 2017. **7**(30): p. 18456-18465.
37. Hou, F., et al., *Efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells*

- with a MoO<sub>3</sub>/PEDOT:PSS hole transporting layer. Vol. 7. 2015.
38. Yu, Z.-K., et al., *Solution-processed CuOx as an efficient hole-extraction layer for inverted planar heterojunction perovskite solar cells*. Chinese Chemical Letters, 2017. **28**(1): p. 13-18.
  39. Arora, N., et al., *Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%*. Vol. 358. 2017. eam5655.
  40. Sun, W., et al., *Room-temperature and solution-processed copper iodide as the hole transport layer for inverted planar perovskite solar cells*. Nanoscale, 2016. **8**(35): p. 15954-15960.
  41. Rao, H., et al., *Solution-Processed CuS NPs as an Inorganic Hole-Selective Contact Material for Inverted Planar Perovskite Solar Cells*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. **8**(12): p. 7800-7805.
  42. Madhavan, V.E., et al., *Copper Thiocyanate Inorganic Hole-Transporting Material for High-Efficiency Perovskite Solar Cells*. ACS Energy Letters, 2016. **1**(6): p. 1112-1117.
  43. Zhou, H., et al., *CZTS nanocrystals: A promising approach for next generation thin film photovoltaics*. Vol. 6. 2013. 2822.
  44. Vanalakar, S.A., et al., *A mild hydrothermal route to synthesis of CZTS nanoparticle inks for solar cell applications*. physica status solidi (c), 2015. **12**(6): p. 500-503.
  45. Bahramzadeh, S., H. Abdizadeh, and M.R. Golobostanfard, *Controlling the morphology and properties of solvothermal synthesized Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanoparticles by solvent type*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **642**: p. 124-130.
  46. Su, Z., et al., *Fabrication of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells with 5.1% efficiency via thermal decomposition and reaction using a non-toxic sol-gel route*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(2): p. 500-509.
  47. Benanti, T.L. and D. Venkataraman, *Organic Solar Cells: An Overview Focusing on Active Layer Morphology*. Photosynthesis Research, 2006. **87**(1): p. 73-81.
  48. Zabetto, F., et al., *Influence of the Sintering Temperature on the Magnetic and Electric Properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrites*. Materials Research-Ibero-American

- Journal of Materials, 2012. **15**: p. 428-433.
49. Tahir, D. and K.H. Jae, *Effect of growth temperature on structural and electronic properties of ZnO thin films*. AIP Conference Proceedings, 2017. **1801**(1): p. 020007.
  50. Chen, S., et al., *Classification of Lattice Defects in the Kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Earth-Abundant Solar Cell Absorbers*. Advanced Materials, 2013. **25**(11): p. 1522-1539.
  51. Madras, G. and B. McCoy, *Temperature effects during Ostwald ripening*. The Journal of Chemical Physics, 2003. **119**.
  52. Rawat, K., H.-J. Kim, and P.K. Shishodia, *Synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanoparticles and controlling the morphology with polyethylene glycol*. Materials Research Bulletin, 2016. **77**: p. 84-90.
  53. Camacho-Lopez, M., et al., *Characterization of nanostructured SnO<sub>2</sub> films deposited by reactive DC-magnetron sputtering*. Vol. 26. 2012. 95-99.
  54. Lee, J.Y., et al., *Fabrication of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> thin film solar cells using Cu/Sn layered metallic precursors prepared by a sputtering process*. Solar Energy, 2017. **145**: p. 27-32.
  55. Krylova, V., et al., *Optical, XPS and XRD Studies of Semiconducting Copper Sulfide Layers on a Polyamide Film*. International Journal of Photoenergy, 2009. **2009**.
  56. Inc., T.F.S. *Zinc Transition Metal*. 2013-2019; Available from: <https://xpssimplified.com/elements/zinc.php>.
  57. Jadhav, H., et al., *Pulsed laser deposition of tin oxide thin films for field emission studies*. Applied Surface Science, 2017. **419**: p. 764-769.
  58. Kundu, M., et al., *Structural studies of copper sulfide films: Effect of ambient atmosphere*. Vol. 9. 2008. 035011.
  59. Aono, M., K. Yoshitake, and H. Miyazaki, *XPS depth profile study of CZTS thin films prepared by spray pyrolysis*. Vol. 10. 2013.
  60. Zaberca, O., et al., *Surfactant-free CZTS nanoparticles as building blocks for low-cost solar cell absorbers*. Nanotechnology, 2012. **23**: p. 185402.
  61. Indubala, E., et al., *Secondary phases and temperature effect on the synthesis*

- and sulfurization of CZTS*. Solar Energy, 2018. **173**: p. 215-224.
62. Catauro, M., et al., *Influence of the Heat Treatment on the Particles Size and on the Crystalline Phase of TiO<sub>2</sub> Synthesized by the Sol-Gel Method*. Materials (Basel, Switzerland), 2018. **11**(12): p. 2364.
  63. Yecheng, L., et al., *Facet effect of copper(I) sulfide nanocrystals on photoelectrochemical properties*. Progress in Natural Science: Materials International, 2012. **22**: p. 585-591.
  64. Biesinger, M.C., *Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra*. Surface and Interface Analysis, 2017. **49**(13): p. 1325-1334.
  65. Dhakal, T.P., et al., *Characterization of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method*. Solar Energy, 2014. **100**: p. 23-30.
  66. Cho, A.-N. and N.-G. Park, *Impact of Interfacial Layers in Perovskite Solar Cells*. ChemSusChem, 2017. **10**(19): p. 3687-3704.
  67. Dai, Q., *Review of Recent Progress of Perovskite Solar Cells Without Spiro-OMeTAD*. Nanoscience & Technology: Open Access, 2016. **3**: p. 01-02.
  68. Sanchez, R.S. and E. Mas-Marza, *Light-induced effects on Spiro-OMeTAD films and hybrid lead halide perovskite solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016. **158**: p. 189-194.
  69. Galatopoulos, F., et al., *Long Thermal Stability of Inverted Perovskite Photovoltaics Incorporating Fullerene-Based Diffusion Blocking Layer*. Advanced Materials Interfaces, 2018. **5**(20).
  70. Niu, G., X. Guo, and L. Wang, *Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(17): p. 8970-8980.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	อุรัสยา ศิลป์เจริญ
วัน เดือน ปี เกิด	10 สิงหาคม 2536
สถานที่เกิด	จังหวัด ราชบุรี
วุฒิการศึกษา	วิทยาศาสตรบัณฑิต (วท.บ.) สาขาวิชา เคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ปัจจุบัน	143/1 ถนน โพธาราม-บ้านเลือก ตำบล โพธาราม อำเภอ โพธาราม จังหวัด ราชบุรี 70120



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY