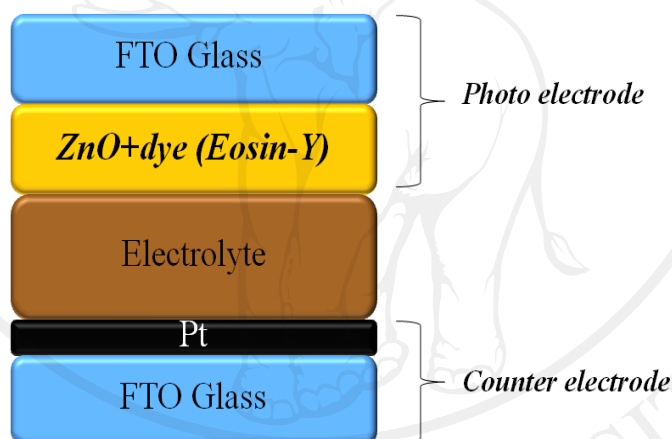


บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 โครงสร้างและหลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye-sensitized Solar Cells, DSSCs)

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye-sensitized solar cells) เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ที่มีหลักการทำงานคล้ายกับหลักการทำงานของพีชที่ใช้ในการสังเคราะห์แสง ซึ่งเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยมีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

โดยทั่วไปแล้วโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ประกอบไปด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้

1. กระจกนำไฟฟ้า (Transparent conducting oxide glass, TCO) เป็นกระจกที่มีความโปร่งใสเคลือบด้วยสารนำไฟฟ้าอยู่ 1 ด้านเพื่อที่จะทำให้นำไฟฟ้าได้ สารตัวอย่างที่นำมาเคลือบ เช่น Indium-doped Tin Oxide (ITO) หรือ Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) ส่วนการวิจัยนี้จะใช้กระจกนำไฟฟ้าที่เคลือบด้วย Fluorine-doped Tin Oxide (FTO)
2. สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal-oxide semiconductor) ที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้าง เช่น TiO_2 , SnO_2 , NiO และ ZnO เป็นต้น สำหรับในงานวิจัยนี้จะใช้สารกึ่งตัวนำซิงก์ออกไซด์ (ZnO)

3. สีย้อมไวแสง (Dye) สีย้อมไวแสงเป็นสารที่รับพลังงานจากแสงอาทิตย์แล้วปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกสู่แถบนำของสารกึ่งตัวนำ โดยจะยึดเกาะติดอยู่กับสารกึ่งตัวนำที่ใช้ โดยสีย้อมไวแสงที่ใช้ในการทดลองนี้มีชื่อว่า Eosin Y

4. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นสารละลายที่เป็นตัวนำไฟฟ้าและแตกตัวเป็นไอออน ประกอบด้วยไอออนของไตรไอโอไดน์ (I_3^-) และไอโอไดน์ (I^-) ทำหน้าที่รับส่งอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้ากลับคืนสู่โมเลกุลของสีย้อม

5. ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts) ตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ช่วยเร่งให้อิเล็กตรอนไหลคืนสู่เซลล์แสงอาทิตย์ได้เร็วขึ้น เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ไหลผ่านกลับสู่เซลล์เคลื่อนที่ได้ช้ากว่าอิเล็กตรอนที่สีย้อมไวแสงปล่อยสู่สารกึ่งตัวนำ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการวิจัยนี้คือ แพลทินัม (Pt)

หลักการการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงในการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้

เมื่อโมเลกุลสีย้อมไวแสงได้รับพลังงานแสง จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนภายในสีย้อมไวแสงจากสถานะพื้น (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) ไปสู่สถานะกระตุ้น (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) ดังสมการ (2.1)

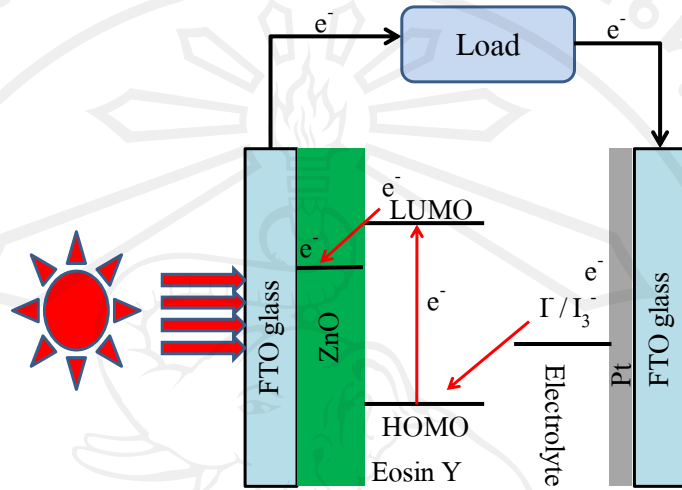
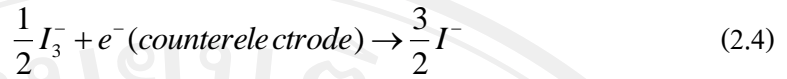


และจะส่งอิเล็กตรอนต่อไปยังแถบพลังงานนำของซิงก์ออกไซด์ ดังสมการ (2.2) จะได้อิเล็กตรอนของซิงก์ออกไซด์และสีย้อมไวแสงจะกลายเป็นไอออนบวกเนื่องจากเสียอิเล็กตรอนไป



ซึ่งอิเล็กตรอนจะไหลออกจากเซลล์ไปยังวงจรภายนอก และกลับเข้ามาสู่เซลล์ทางกระจกที่เคลือบด้วยสารนำไฟฟ้าที่มีแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบไปด้วยไอออนของไตรไอโอไดน์ (I_3^-) และไอโอไดน์ (I^-) ก็จะรับอิเล็กตรอนและคืนอิเล็กตรอนสู่โมเลกุลสีย้อมไวแสงที่เสียอิเล็กตรอนไปแสดงในสมการ (2.3) และ (2.4) โดยกระบวนการการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแสดงได้ดังรูป 2.2





รูปที่ 2.2 แสดงหลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

2.2 การวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (DSSCs)

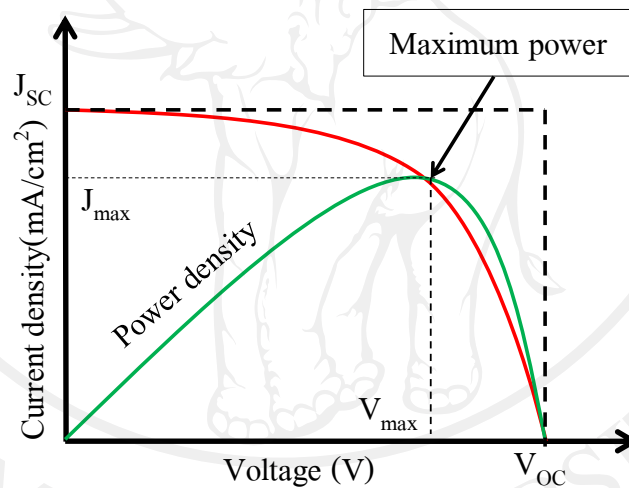
การวัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงจะได้กราฟการทดลองที่มีพื้นที่สี่เหลี่ยมจากการวัดค่ากระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้า ดังรูป 2.3 ที่มีกำลังสูงสุดเขียนได้เป็น $P_{max} = J_{max} \times V_{max}$ ส่วนค่า Fill factor (FF) เป็นค่าที่บอกถึงคุณภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ซึ่งวัดจากความเป็นสี่เหลี่ยมของกราฟ J-V ดังสมการ (2.5) ซึ่งกราฟในอุดมคติที่ดีควรจะได้กราฟเป็นสี่เหลี่ยมโดยสมบูรณ์ แต่แท้จริงแล้วกราฟที่ได้ไม่ได้เป็นดังที่ต้องการเนื่องจากการสูญเสียพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์จากความต้านทานของโพลดภายนอกและของตัวเซลล์แสงอาทิตย์เอง ทำให้คุณภาพของเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าลดลง

$$FF = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (2.5)$$

ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงคำนวณได้จากสมการ (2.6)

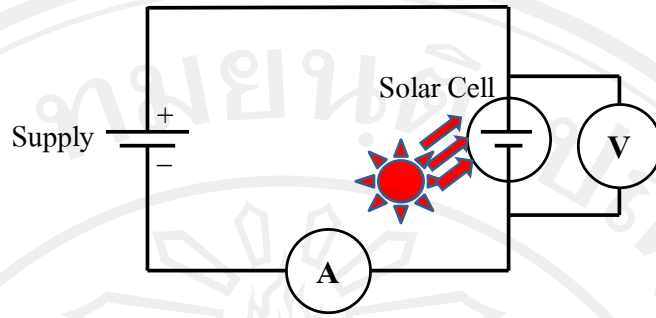
$$\eta = \frac{J_{\max} V_{\max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (2.6)$$

- โดย P_{in} คือ กำลังของแสงที่ตกกระทบบนเซลล์แสงอาทิตย์
 J_{sc} คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร
 V_{oc} คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด
 J_{\max} คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ทำให้เกิดกำลังไฟฟ้าสูงสุด
 V_{\max} คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดกำลังไฟฟ้าสูงสุด



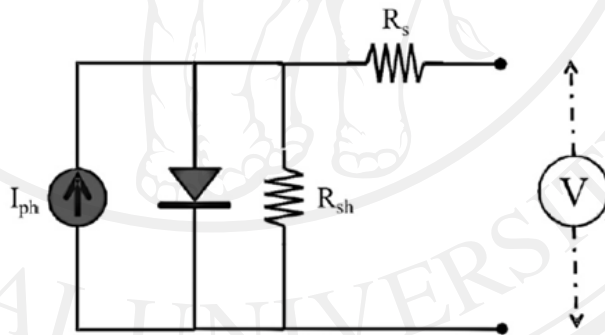
รูปที่ 2.3 แสดงกราฟตัวอย่างการวัดค่า J-V ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง [9]

สำหรับวิธีการทดสอบประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยใช้ค่าความเข้มแสงที่ใช้ในการทดสอบจะอ้างอิงกับค่ามวลอากาศ Air Mass 1.5 (AM 1.5) ความเข้มแสงเท่ากับ 100 mW/cm^2 อุณหภูมิ $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ตกกระทบตั้งฉากกับระนาบของเซลล์โดยมีวงจรวัดประสิทธิภาพแสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงวงจรการวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ [25]

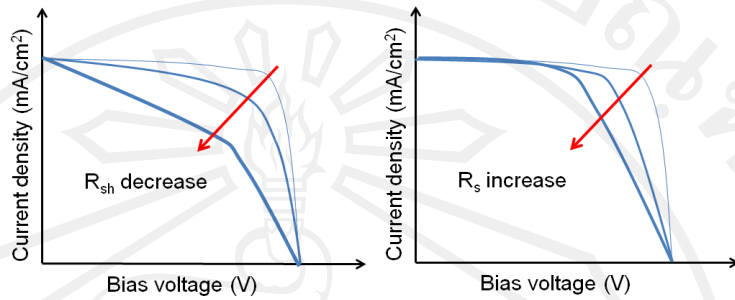
ในความเป็นจริงแล้วเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงมีการสูญเสียพลังงานอันเนื่องมาจากความต้านทานที่ผิวสัมผัสระหว่างสารกึ่งตัวนำกับสีย้อม หรือการสูญเสียของกระแสอิเล็กตรอนแก่ขั้วไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น ดังนั้นเราจะต้องพิจารณาความต้านทานภายในของเซลล์แสงอาทิตย์ซึ่งได้แก่ ความต้านทานอนุกรม (Series resistance, R_s) และความต้านทานเนื่องจากการสูญเสียภายในเซลล์ (Shunt resistance, R_{sh}) ซึ่งสามารถแสดงได้ดังวงจรในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงวงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง [26]

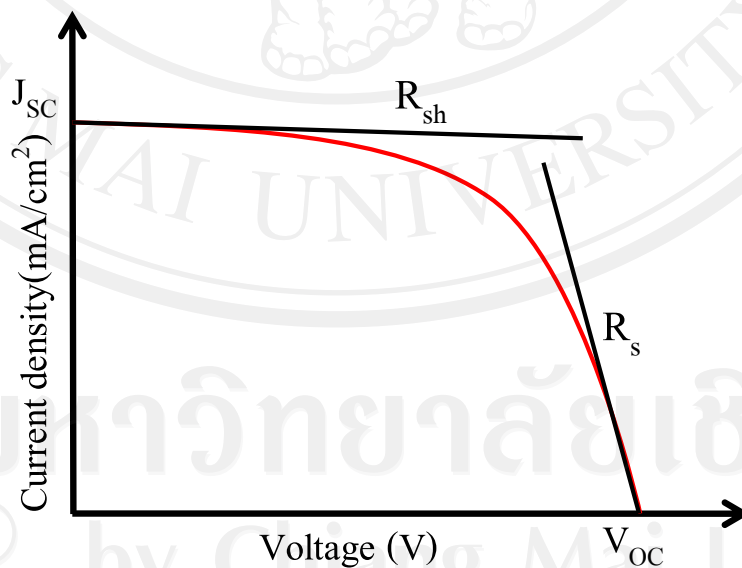
สำหรับ R_s นั้นเกิดขึ้นเนื่องจากสารแต่ละชนิดมีค่าสภาพการนำกระแสไฟฟ้าที่ต่างกัน โดยเฉพาะที่ผิวของสารนั้นและเกิดขึ้นเนื่องมาจากรอยต่อระหว่างอนุภาคของสาร โดยความต้านทานนี้จะมีผลกระทบอย่างมากต่อเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีกระแสไฟฟ้าสูง สำหรับ R_{sh} นั้นเกิดจากการสูญเสียกระแสให้แก่ขั้วไฟฟ้าและบริเวณรอยต่อของสารที่มีขั้วต่างกัน ดังนั้นทั้ง R_s และ R_{sh} มีส่วนทำให้ค่า FF ลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.6 สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ที่ต้องการประสิทธิภาพสูง

จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมามีค่า R_s น้อยๆ และมีค่า R_{sh} มากๆ ซึ่งจะเป็นผลทำให้เซลล์แสงอาทิตย์มีค่า FF มาก



รูปที่ 2.6 แสดงผลของ R_s และ R_{sh} ต่อ กราฟประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง [27]

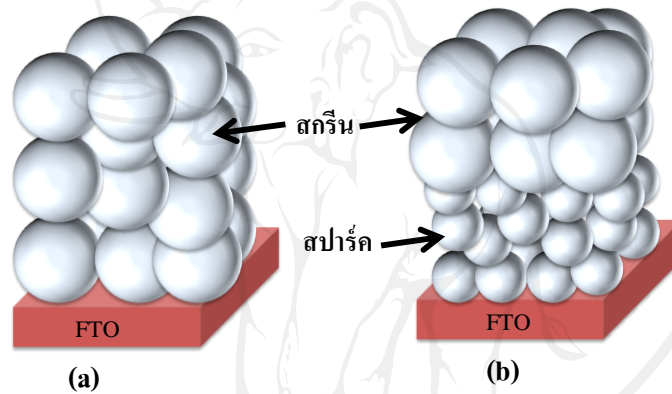
ส่วนการหาค่า R_s และ R_{sh} ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงนั้นสามารถหาค่าได้จากการหาค่าความชันจากกราฟประสิทธิภาพแสดงดังรูป 2.7 โดยการลากเส้นสัมผัสกับกราฟดังรูป แล้วหาความชันของเส้นกราฟที่ได้ก็จะได้อ่าความต้านทาน R_s และ R_{sh} จากกราฟประสิทธิภาพ



รูปที่ 2.7 แสดงการหาค่าของ R_s และ R_{sh} จากกราฟประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

2.3 การทำเป็นสองชั้นในโฟโตอิเล็กโทรด

การทำเป็นสองชั้นในโฟโตอิเล็กโทรด คือ การเคลือบฟิล์มซิงก์ออกไซด์สองชั้นโดยจะมีขนาดของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่ต่างกัน เพื่อที่จะมีหน้าที่ที่แตกต่างกันไปที่จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ เช่น ลดการสะท้อนของแสง เพิ่มพื้นที่ผิวในการรับแสง หรือเพิ่มการกระเจิงของแสงภายในเซลล์แสงอาทิตย์ ในงานวิจัยนี้ปัจจัยที่จะศึกษา คือ ความหนาของฟิล์มซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยวิธีสปาร์ค ต่อประสิทธิภาพที่เปลี่ยนแปลงไป โดยการให้ฟิล์มซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากการสปาร์คอยู่ด้านล่างแล้วสกรีนผงซิงก์ออกไซด์ทับเป็นสองชั้นในโฟโตอิเล็กโทรดเปรียบเทียบกับเซลล์อ้างอิงโดยใช้ความหนาเท่ากัน แสดงดังรูป 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงโฟโตอิเล็กโทรด (a) เซลล์อ้างอิง และ (b) เซลล์ที่ทำเป็นสองชั้น

ถ้าเราสามารถลดค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อน จะทำให้จำนวนฟลักซ์ของโฟตอนที่ผ่านมายังโฟโตอิเล็กโทรดมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ค่า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร (J_{sc}) มีค่าเพิ่มขึ้นดังสมการ (2.7) [28]

$$J_{sc} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} qF(\lambda)[1 - R(\lambda)]Q_i(\lambda)d\lambda \quad (2.7)$$

เมื่อ q คือ ประจุของอิเล็กตรอน (electron charge)

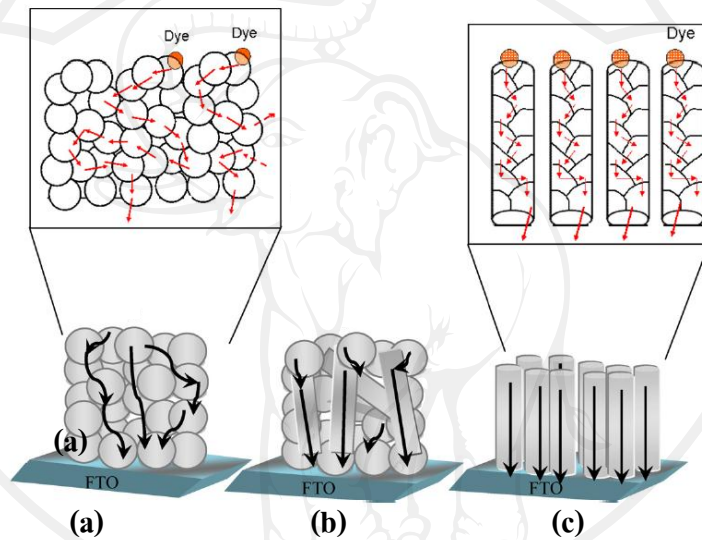
$F(\lambda)$ คือ ฟลักซ์ของสเปกตรัมแสงอาทิตย์ (flux of the solar spectrum)

$R(\lambda)$ คือ ค่าการสะท้อนแสง (reflectance)

$Q_i(\lambda)$ คือ ประสิทธิภาพควอนตัมภายใน (internal quantum efficiency)

ดังนั้นการที่จะลดการสะท้อนของแสงได้จึงต้องมีการเพิ่มชั้นที่สามารถดูดซับเก็บพลังงานแสงไปใช้ให้มากที่สุด โดยการเพิ่มชั้นที่ใช้อนุภาคของซิงก์ออกไซด์ที่มีขนาดเล็กเพื่อช่วยในการเก็บพลังงานแสงและใช้ซิงก์ออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่กว่าทับเพื่อที่จะช่วยให้เกิดการกระเจิงของแสงภายในเซลล์แสงอาทิตย์

โดยมีหลักการอธิบายการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างของอนุภาคที่มีขนาดและรูปร่างที่แตกต่างกัน แสดงดังรูป 2.9 [23]



รูปที่ 2.9 แสดง (a) การกระเจิงของอิเล็กตรอนในอนุภาคทรงกลม (b) การกระเจิงของอิเล็กตรอนในสารที่มีอนุภาคทรงกลมแบบเส้นผสมกันอยู่ และ (c) การกระเจิงของอิเล็กตรอนในโครงสร้างแบบเส้น [23]

จากรูป 2.9 แสดงการกระเจิงของอิเล็กตรอนภายในสารที่มีโครงสร้างที่แตกต่างกัน โดยภายในอนุภาคทรงกลมกระเจิงของอิเล็กตรอนมีค่ามาก ส่วนแบบเส้นแสดงถึงการกระเจิงของอิเล็กตรอนที่มีค่าน้อย เนื่องจากอิเล็กตรอนสามารถผ่านได้ดีกว่า

2.4 อิมพีแดนซ์ทางเคมีไฟฟ้าสเปกโทรสโกปี (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) [10]

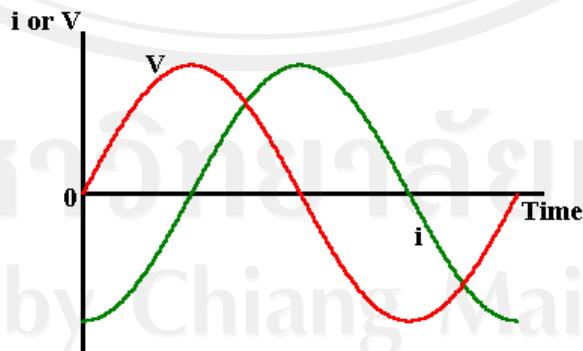
Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) หรือวิธีการวัดความต้านทานในไฟฟ้ากระแสสลับ เป็นวิธีการที่นิยมใช้กันมากในปัจจุบัน เริ่มแรกจะใช้วัดค่าความจุไฟฟ้า แต่ต่อมาใช้วิเคราะห์ด้านอิเล็กทรอนิกส์ และรอยต่อของผิวต่างๆ การวัด EIS จะวัดภายใต้การใส่ไฟฟ้ากระแสสลับแอมพลิจูดน้อยๆเข้าไป การวัดจะวัดออกมาที่ความถี่ต่างๆของไฟฟ้ากระแสสลับ

สำหรับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับที่มีศักย์ไฟฟ้าเป็นฟังก์ชันไซน์ (sinusoidal potential) มากระทำกับสารหนึ่ง จะทำให้มีกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรเป็นฟังก์ชันไซน์ (sinusoidal current) แต่จะมีเฟสที่ต่างกับศักย์ไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 2.10 และสมการ (2.8), (2.9)

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t) \quad (2.8)$$

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (2.9)$$

เมื่อ	$V(t)$	คือ ศักย์ไฟฟ้าที่เวลา t ใดๆ
	V_0	คือ แอมพลิจูดของศักย์ไฟฟ้า
	$I(t)$	คือ กระแสไฟฟ้าที่เวลา t ใดๆ
	I_0	คือ แอมพลิจูดของกระแสไฟฟ้า
	ω	คือ อัตราเร็วเชิงมุม
	ϕ	คือ ความต่างเฟส
	t	คือ เวลาใดๆ



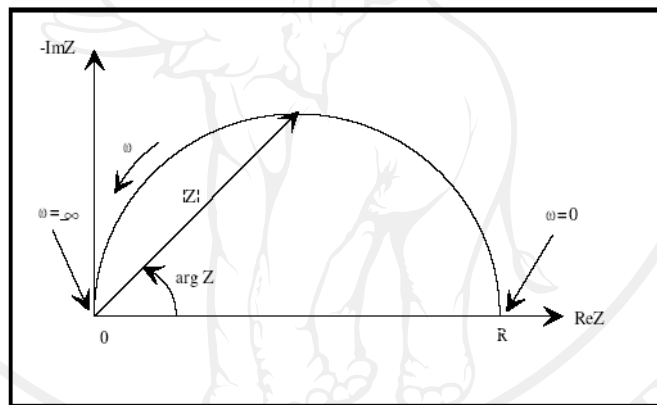
รูปที่ 2.10 แสดงศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าฟังก์ชันไซน์ในวงจรกระแสสลับที่มีความต่างเฟส [11]

จากกฎของโอห์มค่า Z สามารถเขียนได้ดังสมการ (2.10)

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \exp(i\phi) = Z_0(\cos \phi + i \sin \phi) \quad (2.10)$$

เมื่อ Z_0 คือ อัตราส่วนของแอมพลิจูดของศักย์ไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้า

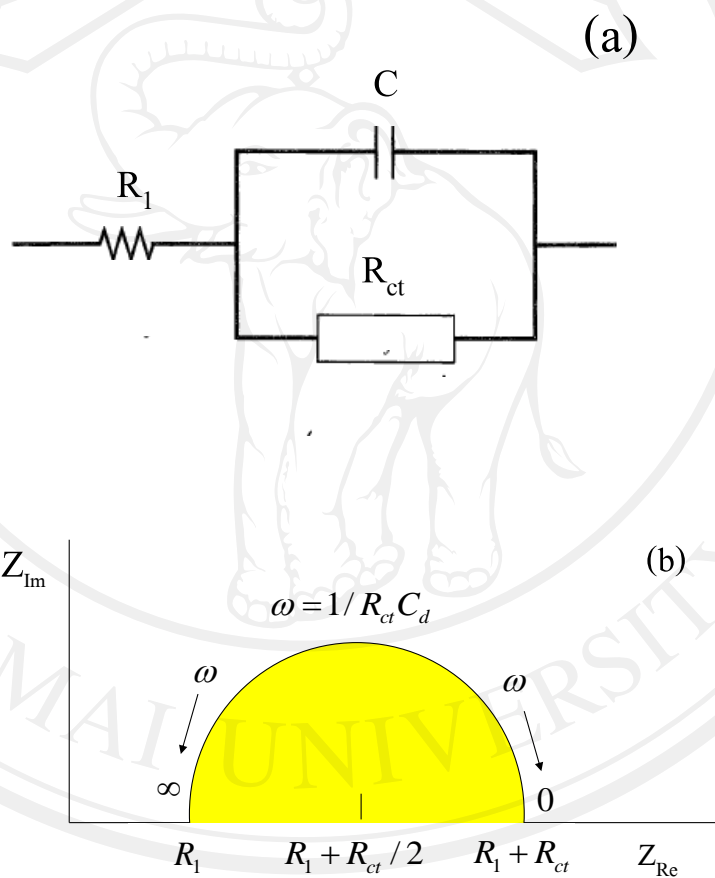
จะเห็นได้ว่าค่าความต้านทานเชิงซ้อน Z จะขึ้นอยู่กับค่าแอมพลิจูดของศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า อัตราเร็วเชิงมุม และความต่างเฟส ซึ่งเป็นจำนวนเชิงซ้อน สำหรับค่า Z ในเซลล์ไฟฟ้าเคมีนั้น เมื่อนำส่วนจริง (real part) มาพล็อตในแกน x และส่วนจินตภาพ (imaginary part) มาพล็อตในแกน y จะได้กราฟที่เรียกว่า Nyquist plot โดยที่แกน y จะเป็นค่าลบและแต่ละจุดของกราฟจะแทนค่า Z ที่ความถี่ต่างๆ แสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แสดง Nyquist plot ของวงจร [10,11]

สำหรับการประยุกต์ใช้การวัด EIS ในการศึกษาความต้านทานภายในของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสี
 ย้อมไวแสงนั้น ได้มีการนิยมใช้กันอย่างมากระหว่างการศึกษารอยต่อของสารกึ่งตัวนำ สีย้อม และอิเล็ก
 โทรไลต์ ความต้านทานของรอยต่อของแพลทินัมกับอิเล็กโทรไลต์ เป็นต้น โดยใช้ไฟฟ้า
 กระแสสลับที่มีค่าแอมพลิจูดค่า ๆ จะทำให้ได้ Nyquist plot ที่ประกอบไปด้วยครึ่งวงกลมสามวง
 ซ้อนทับกันอยู่ แต่ละครึ่งวงกลมจะแสดงถึงการถ่ายเทประจุในแต่ละส่วนของเซลล์ ในช่วงความถี่
 สูงจะแสดงถึงการถ่ายเทประจุบริเวณแคโทดรีอิเล็กโทรไลต์ ช่วงความถี่ปานกลางจะแสดงถึงการ
 ถ่ายเทประจุบริเวณสารกึ่งตัวนำ และช่วงความถี่ต่ำจะแสดงถึงการถ่ายเทประจุภายในอิเล็กโทรไลต์
 แต่ในบางครั้งครึ่งวงกลมที่ความถี่ต่ำอาจถูกกลืนไปด้วยครึ่งวงกลมความถี่ปานกลาง กราฟ
 Nyquist จะประกอบด้วยความต้านทานในแนวแกน x และความต้านทานเชิงซ้อนของตัวเก็บประจุ
 ในแนวแกน y ซึ่งความต้านทานในแกน x นั้นแต่ละช่วงความถี่เป็นความต้านทานในแต่ละส่วน

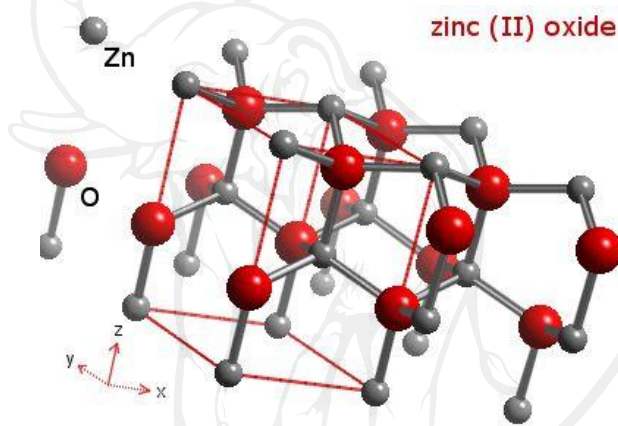
ของรอยต่อในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ในการวิจัยนี้จะดูแต่งตรงกลางเพื่อหาความต้านทานของสารกึ่งตัวนำสีย้อมไวแสง เรียกว่า ความต้านทานของการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Charge transfer resistance, R_{ct}) ที่บริเวณรอยต่อของสารกึ่งตัวนำ สีย้อมไวแสง และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยมีแบบวงจรจำลองของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงดังรูป 2.12 (a) และสามารถหาสามารถหาค่าความต้านทานของการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (R_{ct}) ได้จากกราฟ Nyquist plot ดังรูป 2.12 (b) โดยที่ค่า R_1 คือค่าความต้านทานเริ่มต้นของกระจกที่เคลือบด้วยสารนำไฟฟ้า



รูปที่ 2.12 แสดง (a) แบบวงจรจำลอง และ (b) การหาค่า R_{ct} จากกราฟ Nyquist plot ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

2.5 สมบัติของสารซิงก์ออกไซด์ (ZnO properties) [12]

สารซิงก์ออกไซด์ (ZnO) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ซึ่งมักใช้ในกระบวนการผลิตยาง ครีมนันแคด ตัวต้านทาน ฟิล์มโปร่งแสงนำไฟฟ้า เซนเซอร์ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง เป็นต้น สารซิงก์ออกไซด์เป็นสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุลคือ ZnO ไม่ค่อยละลายในน้ำแต่ละลายในกรดและเบสได้ ZnO เป็นสารกึ่งตัวนำในกลุ่ม II-VI ที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้าง (wide bandgap semiconductor) ซึ่งมีค่าช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap) ประมาณ 3.37 eV ณ อุณหภูมิห้อง (300 K) และเท่ากับ 3.4 eV ที่ 2 K [12] โดยมีโครงสร้างแบบ Wurtzite hexagonal structure ดังรูป 2.13



รูปที่ 2.13 แสดงโครงสร้าง Wurtzite hexagonal ของสารกึ่งตัวนำซิงก์ออกไซด์ [31]

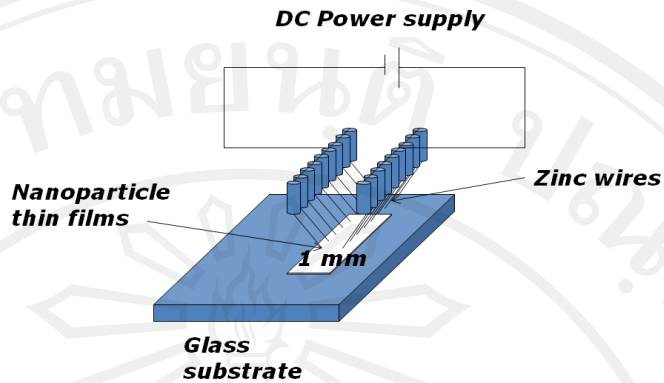
โดยมีค่าคงที่ของแลตทิซ $a = b = 3.250 \text{ \AA}$ และ $c = 5.205 \text{ \AA}$ มีค่ามวลยังผล (effective mass) สำหรับอิเล็กตรอนเท่ากับ $0.24m_0$ และสำหรับโฮลเท่ากับ $0.59m_0$ เมื่อ m_0 คือมวลของอิเล็กตรอนอิสระในสุญญากาศ มีค่าสภาพคล่องในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron mobility) กรณีเป็นฟิล์ม ZnO = $115\text{-}155 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ และมีค่าสภาพคล่องในการเคลื่อนที่ของโฮล (hole mobility) = $12 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ โดย ZnO มีสมบัติทางกายภาพ ดังตาราง 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติทางกายภาพบางประการของสารซิงก์ออกไซด์ [14, 15, 16]

โครงสร้างโมเลกุล	Wurtzite hexagonal structure
มวลโมเลกุล	81.4084 g/mol
สัดส่วนน้ำหนักอะตอมของสังกะสี	65.7 %
สัดส่วนน้ำหนักอะตอมของออกซิเจน	34.3 %
ความหนาแน่น (293K)	5.67526 g/cm ³
จุดหลอมเหลว	2242 K
การละลายในน้ำ (28°C)	1.6 g/L
ลักษณะที่ปรากฏ	ของแข็งสีขาว

2.6 เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการสปาร์ค [8]

วิธีการสปาร์คเป็นเทคนิคใหม่ที่สามารถใช้ในการเตรียมฟิล์มบางอนุภาคในระดับนาโนได้ โดยมีหลักการการทำงานคือ การให้ศักย์ไฟฟ้ากระแสตรงพลังงานสูงกับลวดโลหะที่เราต้องการเตรียม โดยในการวิจัยนี้จะใช้ลวดซิงก์ โดยให้ที่ปลายลวดซิงก์มีระยะห่างกันประมาณ 1 มิลลิเมตร เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าพลังงานสูงกับลวดทั้งคู่จะทำให้อากาศบริเวณรอบๆปลายลวดแตกตัวเป็นไอออนกับอิเล็กตรอนแล้วไอออนกับอิเล็กตรอนก็จะวิ่งเข้าหาปลายลวดซิงก์ทั้งสอง โดยที่อิเล็กตรอนวิ่งเข้าหาขั้วบวก ส่วนไอออนวิ่งเข้าหาขั้วลบทำให้เกิดความร้อนบริเวณปลายลวด ทำให้อนุภาคของซิงก์หลุดตกลงบนกระจกนำไฟฟ้าเป็นอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์เนื่องจากความร้อนที่เกิดจากการสปาร์ค โดยมีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 แสดงโครงสร้างการทำงานของเครื่องสปาร์ก

ความหนาของฟิล์มที่ต้องการสามารถกำหนดได้โดยการควบคุมจำนวนรอบของการสปาร์ก หรือสามารถกำหนดระยะห่างระหว่างแผ่นรองรับกับปลายลวด

2.7 อัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Vis spectroscopy)

เป็นวิธีที่ใช้ในการวัดสมบัติเชิงแสงของฟิล์ม หรือสารละลาย ผ่านการทะลุผ่านของแสง หรือการสะท้อนของแสงที่มีความยาวคลื่นต่างๆ ค่า Transmittance หรือค่า Reflectance สามารถบ่งบอกความหนาของฟิล์มได้ อีกทั้งยังสามารถวิเคราะห์หาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy Gap) ได้ด้วย ซึ่งความยาวคลื่นจะใช้อยู่ในช่วงรังสีอัลตราไวโอเลต ถึง ช่วงแสงที่ตามองเห็น (200-800 nm) โดยใช้เครื่อง UV-Visible Spectroscopy เมื่อแสงความเข้ม I_0 ผ่านแผ่นฟิล์มหรือสารละลายที่มีความหนา t และความเข้มแสงที่ผ่านออกมาจากแผ่นฟิล์มหรือสารละลายวัดได้ I ซึ่งเป็นไปตามสมการ (2.11) [12]

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (2.11)$$

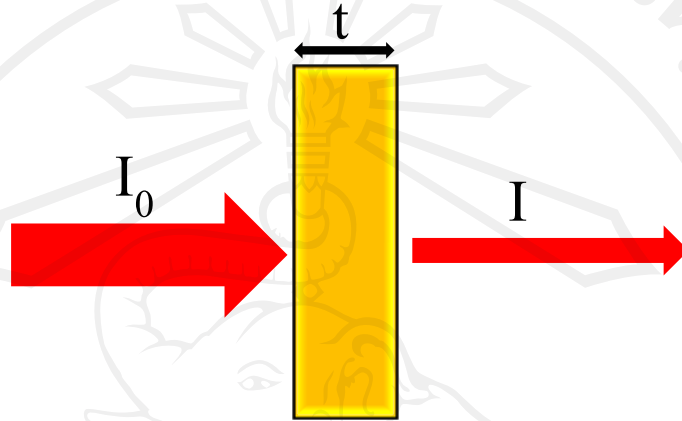
เมื่อ α คือ Absorption coefficient

ส่วนค่า Transmission (T) สามารถหาได้จากสมการ (2.12)

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha t} \quad (2.12)$$

$$\text{เมื่อ } \alpha = \frac{-(\ln T)}{t}$$

โดยความเข้มแสงเมื่อแสงเดินทางจากแหล่งกำเนิดผ่านสารละลายหรือฟิล์มบางตัวอย่าง
แสดงดังรูป 2.15



รูปที่ 2.15 แสดงความเข้มแสงเมื่อแสงจากแหล่งกำเนิดผ่านสารละลายหรือฟิล์มบาง [12]

สำหรับความยาวคลื่นแสงช่วง 200 – 800 nm ซึ่งเป็นช่วงอัลตราไวโอเล็ต แสงที่ตามองเห็น (UV-Vis) และแสงอินฟราเรดโมเลกุลสสารที่ดูดกลืนแสง จะทำให้

- แสง UV ที่มีพลังงานสูง สามารถทำให้อิเล็กตรอนของโมเลกุลหลุดออกไปได้ (ionized)
- แสง UV ที่พลังงานต่ำลงมา และแสงที่ตามองเห็น สามารถกระตุ้นให้อิเล็กตรอน ขึ้นสู่ระดับพลังงานที่สูงขึ้นได้ ซึ่งจะขึ้นอยู่กับสีของสารละลายตัวอย่าง
- แสงอินฟราเรด (IR) สามารถทำให้โมเลกุลสั่นได้

ค่า Transmittance หาได้ดังสมการ (2.13)

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ และ } \%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2.13)$$

ค่า Absorption เป็นค่าที่ถูกลบออกจากค่าการทะลุผ่านของแสงที่ผ่านสารละลายตัวอย่างออกไป
ซึ่งหาได้จากสมการที่ (2.14)

$$\text{Absorption} = 1 - T \text{ หรือ } \% \text{ Absorption} = 100 - \%T \quad (2.14)$$

และค่าการดูดกลืนแสง Absorbance ถูกนิยามโดยสมการ (2.15)

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon bc \quad (2.15)$$

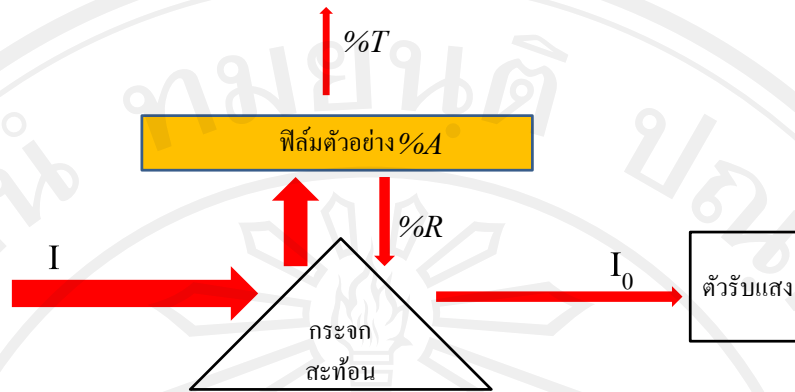
เมื่อ	A	คือ Absorbance
	T	คือ ค่าการส่งผ่านแสงของสาร (Transmittance)
	I	คือ ความเข้มของรังสีที่ผ่านตัวกลางแล้ว (Intensity of transmitted light)
	I_0	คือ ความเข้มของรังสีที่กระทบตัวกลาง (Intensity of incident light)
	t	คือ ความหนาของสารละลาย หน่วยเป็น เซนติเมตร (Path length of sample หรือ cell length)
	c	คือ ความเข้มข้นของสารละลาย หน่วยเป็น mol/dm ³ หรือ mol/L
	ϵ	คือ Molar absorptivity เป็นคุณสมบัติอย่างหนึ่งของโมเลกุล ค่านี้จะระบุว่า สารแต่ละตัวมีพื้นที่ที่จะดูดกลืนรังสีได้มากหรือน้อยต่อ 1 mol

ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นฟิล์มที่หนามากจนแสงไม่สามารถทะลุผ่านได้ จะใช้การวัดเปอร์เซ็นต์ของแสงที่สะท้อนออกจากสารตัวอย่างโดยพิจารณาจากรูปที่ 2.16 เมื่อแสงจากแหล่งกำเนิดตกกระทบกระจกสะท้อนแสง แสงจะสะท้อนไปยังฟิล์มตัวอย่าง และจะสะท้อนกลับสู่กระจกสะท้อนแสงอีกฝั่ง เพื่อสะท้อนแสงที่สะท้อนออกมาจากฟิล์ม ไปยังตัวรับแสงเพื่อประมวลผล ซึ่งแสงที่สะท้อนออกจากฟิล์ม หรือที่ตัวรับแสงวัดได้จะเป็นค่า Reflectance ส่วนแสงที่ทะลุฟิล์มออกไป จะเป็นค่า Transmittance และแสงที่ดูดกลืนไปโดยฟิล์มตัวอย่างจะวัดเป็นค่า Absorption ได้ เขียนได้ดังสมการ (2.16), (2.17) และ (2.18)

$$R + T + A = 1 \quad (2.16)$$

$$\%R + \%T + \%A = 100 \quad (2.17)$$

$$\%R = 100 - \%T - \%A \quad (2.18)$$



รูปที่ 2.16 แสดงส่วนประกอบของการวัดร้อยละการสะท้อนของฟิล์ม [12]

จะสามารถอธิบายได้ว่าเนื่องจากฟิล์มที่มีความหนาทำให้มีค่าการสะท้อนออกไปนอกฟิล์ม นั้นไม่มี ดังนั้นค่า Reflectance ของฟิล์มตัวอย่างจะหมายถึงค่า Transmittance ที่เครื่องวัดได้ ($R=T$) เนื่องจากเครื่องวัดจะวัดความเข้มแสงเริ่มต้นกับความเข้มแสงสุดท้ายเท่านั้น และสามารถเขียนได้ดังสมการ (2.19) และ (2.20)

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.19)$$

$$A = -\log R \quad (2.20)$$

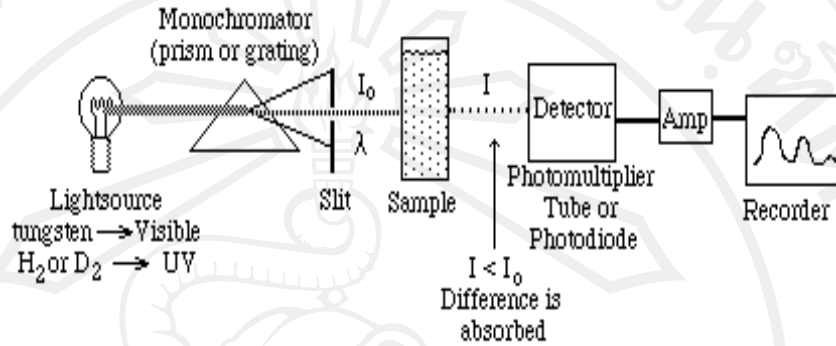
ส่วนประกอบที่สำคัญของสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ มีดังนี้

1. แหล่งกำเนิดรังสี (Source) แหล่งกำเนิดรังสีในสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ที่นิยมใช้กันแพร่หลายได้แก่ หลอดไฮโดรเจน หลอดควิที่เรียม และหลอดทังสเตน
2. โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator) โมโนโครมิเตอร์เป็นส่วนสำคัญในการกำหนดคุณภาพของสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ทำหน้าที่แยกลำรังสีที่มีความยาวคลื่นต่อเนื่องออกเป็นลำแสงคลื่นเดี่ยว มักใช้โมโนโครมิเตอร์แบบ diffraction grating
3. อุปกรณ์บันทึกสัญญาณ (Recorder) ทำหน้าที่บันทึกข้อมูลที่ได้หลังจากรังสีผ่านตัวสารที่ต้องการวัดแล้วจะไปตกที่อุปกรณ์รับสัญญาณ
4. เซลล์บรรจุนวตตัวอย่าง เนื่องจากแก้วธรรมดาดูดกลืนรังสีในช่วง UV จึงจำเป็นต้องใช้วัสดุอื่นแทน เช่น เซลล์ที่ทำด้วยควอตซ์

ชนิดของสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

สเปกโตรโฟโตมิเตอร์แบ่งออกเป็นชนิดหลักๆ ได้สองแบบ คือ

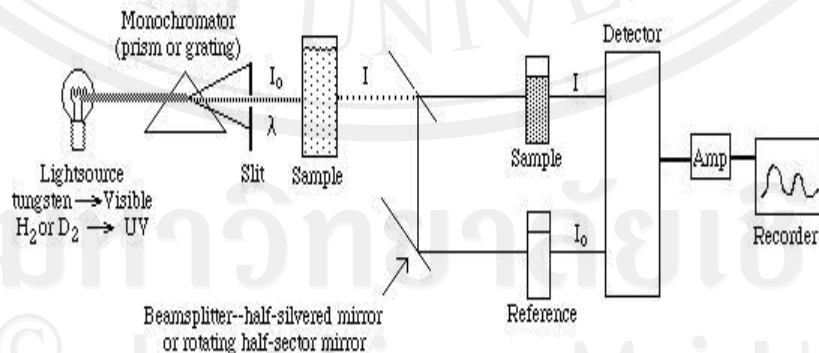
1. Single-Beam Spectrophotometer



รูปที่ 2.17 แสดงส่วนประกอบของสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ แบบลำรังสีเดี่ยว [12]

จากรูป 2.17 แสดงการเดินทางของแสงแบบรังสีเดี่ยวในสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ สามารถวัดค่าในช่วง UV และ visible ซึ่งแหล่งกำเนิดแสงจะเป็นหลอดทังสเตนหรือว่าหลอดไฮโดรเจน เส้นทางการเดินของรังสีมีเพียงเส้นเดียว ในการวัดแต่ละครั้งจะต้องทำการวัดเซลล์พื้นฐานก่อนทุกครั้งเพื่อปรับสเปกตรัมให้อยู่ในตำแหน่งศูนย์ก่อนแล้วจึงให้ลำแสงผ่านสารตัวอย่าง ก่อนการใช้เครื่องควรรอให้หลอดแหล่งกำเนิดแสงปรับตัวอย่างน้อย 10-15 นาทีจะทำให้รังสีที่ได้มีความเข้มอย่างสม่ำเสมอ

2. Double-Beam Spectrophotometer



รูปที่ 2.18 แสดงส่วนประกอบของสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ แบบลำรังสีคู่ [12]

จากรูป 2.18 แสดงการเดินทางของแสงโดยเดินทางเป็นสองเส้นทาง โดยแสงจะแยกออกเป็นสองสายโดยแสงเส้นหนึ่งจะผ่านไปที่ยางตัวอย่าง ในขณะที่แสงอีกเส้นหนึ่งจะสะท้อนไปยังเซลล์อ้างอิง ด้วยวิธีนี้รังสีลำเดี่ยวที่ผ่านโมโนโครมิเตอร์จะถูกอุปกรณ์ตัดลำรังสีแยกออกเป็นลำรังสีสองเส้นที่มีความเข้มเท่ากันตลอดเวลา เมื่อรังสีแสงทั้งสองนี้ไปตกกระทบกับ phototube ความแตกต่างของความเข้มแสงจะกลายเป็นสัญญาณส่งต่อไปยังเครื่องบันทึกข้อมูลต่อไป ในการใช้สเปกโตรโฟโตมิเตอร์แบบคู่มิไม่จำเป็นต้องอุ่นเครื่องนานเหมือนเครื่องรังสีเดี่ยว ทั้งนี้เพราะไม่ว่าแหล่งกำเนิดแสงจะให้แสงที่ความเข้มเท่าไรก็ตามรังสีทั้งสองที่ผ่านการตัดลำรังสีแยกออกจะมีความเข้มที่เท่ากันเสมอ นอกจากนี้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดนี้มักจะมีอุปกรณ์บันทึกสัญญาณติดอยู่ด้วยและสามารถเปลี่ยนความยาวคลื่นไปตลอดเวลาพร้อมกับบันทึกสเปกตรัมในเวลาเดียวกัน

2.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)

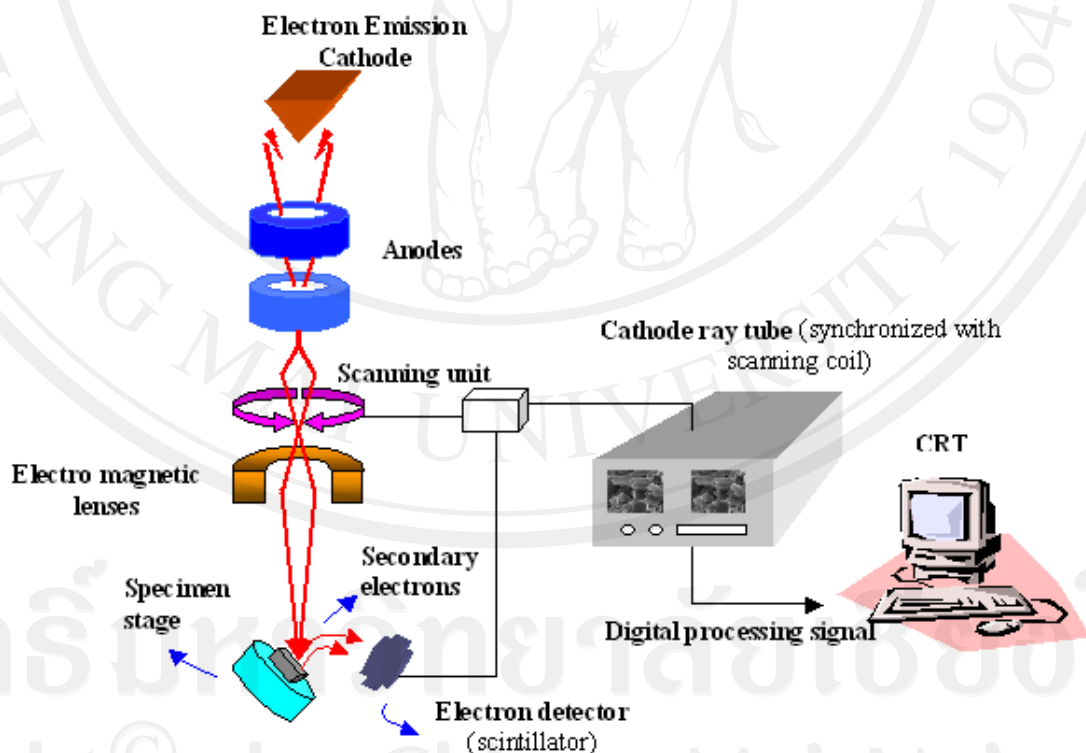
Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) เป็นเครื่องมือที่มีประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับจุลภาค และเป็นอุปกรณ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในการวิจัย และการผลิตภาคอุตสาหกรรม FE-SEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 1,000,000 เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครเมตรหรือนาโนเมตรได้ FE-SEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ; EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษา ชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุที่ศึกษาได้ อีกทั้ง FE-SEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์หรือหัววัดอื่นๆเพื่อใช้ศึกษาวิเคราะห์ตามวัตถุประสงค์ที่ต่างกันออกไป จะเห็นได้ว่า FE-SEM เป็นเครื่องมือที่มีความจำเป็นต่อการศึกษาวิจัย ด้วยกำลังขยายที่สูง และสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายและครอบคลุมการศึกษาวิจัยในระดับจุลภาค

โครงสร้างของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ประกอบไปด้วย

1. ปืนกำเนิดอิเล็กตรอน (electrons gun) ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดของลำอิเล็กตรอนเพื่อใช้สำหรับทำให้เกิดภาพถ่ายกายภาพ
2. เลนส์ไฟฟ้าแม่เหล็ก (electromagnetic lens) เมื่อต้องการดูลักษณะบนพื้นผิวของชิ้นงาน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของลำอิเล็กตรอนจะต้องมีขนาดเล็กกว่าลักษณะของชิ้นงาน (ยังคงมีความหนาแน่นกระแสสูง) ดังนั้นมีความจำเป็นต้องรวมตัวลำแสงอิเล็กตรอนโดยเลนส์ไฟฟ้าแม่เหล็กทำหน้าที่รวมลำอิเล็กตรอนหรือควบคุมลำอิเล็กตรอนที่ยังมาจากปืน

กำเนิดอิเล็กตรอน เลนส์ไฟฟ้าแม่เหล็ก แบ่งเป็นสองส่วนคือ condenser lens และ objective lens

3. ขดลวดควบคุมการกวาดของลำอิเล็กตรอน (scan coil) ทำหน้าที่กวาดลำอิเล็กตรอนที่ผ่านมาจากเลนส์ไฟฟ้าแม่เหล็กให้ไปยังพื้นผิวที่ต้องการศึกษาอย่างแม่นยำ
4. ช่องสำหรับใส่สารตัวอย่าง (specimen chamber) ใช้สำหรับใส่ชิ้นงานที่เราต้องการศึกษาโดยชิ้นงานนั้นจะติดอยู่บน stuff ที่ทำจากแท่งทองเหลืองทรงกระบอก
5. อุปกรณ์รวบรวมสัญญาณ (collector and scintillator) ทำหน้าที่ในการรวบรวมสัญญาณที่เกิดจากการเอาลำอิเล็กตรอนไปชนชิ้นงานเกิดเป็น secondary electrons และ back-scattered electrons
6. อุปกรณ์สร้างภาพและถ่ายภาพ (imaging photographic devices) ทำหน้าที่ประมวลผลของสัญญาณที่ได้จากอุปกรณ์รวบรวมสัญญาณ แล้วนำมาสร้างเป็นภาพแสดงบนจอภาพให้เราเห็น โดยภาพองค์ประกอบทั้งหมดของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงดังรูปที่ 2.19

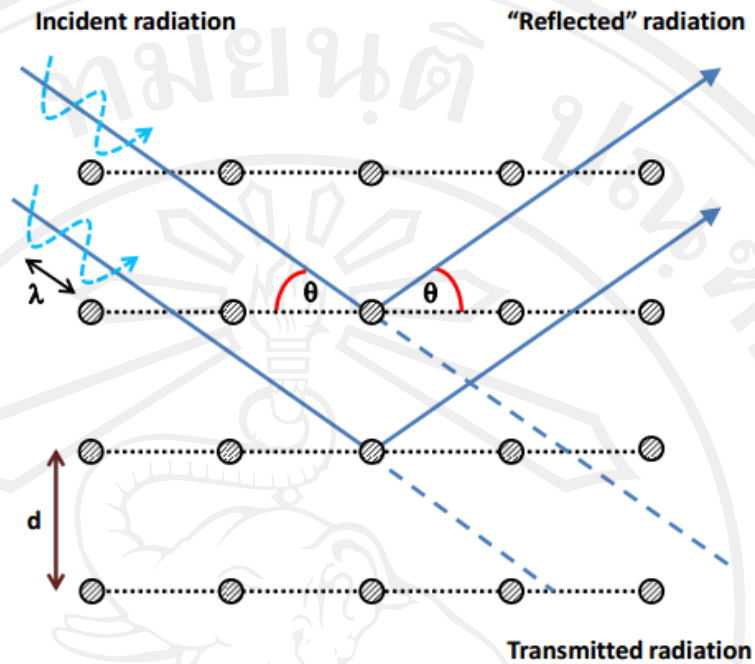


รูปที่ 2.19 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [12,17,30]

2.9 เอกซเรย์ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) [12, 18]

X-Ray diffraction หรือ เรียกสั้นๆว่าเทคนิค XRD เป็น เทคนิคที่อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ ที่ทราบความยาวคลื่น ไปกระทบชิ้นงาน และเกิดการเลี้ยวเบนของรังสี ที่มีมุมต่างๆกัน โดยมีตัว Detector เป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากสารประกอบ และธาตุที่มีส่วนผสม หรือ โครงสร้างต่างกัน จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบน ที่มีมุมที่มืองศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับ จึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบ ที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับ โครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆ ได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถ นำมาหาปริมาณคร่าวๆ ของปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึกและความเค้น ของสารประกอบในสาร เมื่อนำรังสีเอกซ์มาฉายลงบนผลึกที่ต้องการศึกษา ลำรังสีส่วนใหญ่จะผ่านผลึกต่อไปโดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง บางส่วนสะท้อนและกระจายออกไปในหลายทิศทาง แล้วเป็นรูปแบบที่ไม่ต่อเนื่อง มุมของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับขนาด รูปร่าง และสมมาตรของหน่วยเซลล์ และเมื่อผลึกถูกหมุนรูปแบบดิฟแฟรคชันจะเปลี่ยนไป นั่นคือการหมุนผลึกจะทำให้ได้ข้อมูลจากการดิฟแฟรคชันเพิ่มขึ้น

รังสีเอกซ์จะทำอันตรกิริยากับกลุ่มของอิเล็กตรอนของอะตอมบนระนาบและกระเจิงออกไป แบรคก์พิสูจน์ได้ว่าความเข้มของรังสีที่กระเจิงออกไปจะไม่เป็นศูนย์ เมื่อทิศที่รังสีกระเจิงออกไปทำมุมกับระนาบของอะตอม ทำให้เกิดการแทรกสอดที่เป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่น แสดงดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 แสดงทิศการกระเจิงของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอมซึ่งให้ความเข้มไม่เป็นศูนย์ เนื่องจากเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกัน [29]

ได้ความสัมพันธ์ดังสมการ (2.21)

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.21)$$

- เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก
 θ คือ มุมสะท้อนจากระนาบของอะตอมซึ่งเท่ากับมุมตกกระทบ
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้

จากรูปที่ 2.20 จะเห็นได้ว่ากระบวนการนี้คล้ายกับการสะท้อนของแสงบนกระจกเงาราบ โดยรังสีเอกซ์จะเปลี่ยนทิศทางไปเป็นมุม 2θ แบรกก์ก็ได้ตั้งกฎการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ว่า “รังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกจากระนาบชุดหนึ่งๆ จะแทรกสอดแบบเสริมกัน เมื่อระยะทางที่แต่ละลำรังสีที่ตกกระทบบนสองระนาบนั้น มีความแตกต่างเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์”

หลักการการทำงานของ XRD

เนื่องจากสารตัวอย่างมีผลึกเดี่ยวเล็กๆจำนวนมาก และจัดเรียงตัวในทิศทางที่แตกต่างกันอย่างสุ่ม ทำให้แต่ละชุดระนาบ hkl มีตำแหน่งที่แตกต่างกันและสามารถทำให้เกิดการสะท้อนของรังสีเอกซ์ได้เมื่อทำมุมกับทิศทางของรังสีเอกซ์ θ_{hkl} ตามกฎของแบรกก์ ในขณะบันทึกข้อมูลผลึกจะถูกหมุนเพื่อเพิ่มโอกาสในการเกิดการสะท้อน เครื่องวัดรังสีจะถูกเลื่อนไปในตำแหน่งต่างๆเพื่อวัดรังสีที่สะท้อนออกมาจากผลึก แล้วบันทึกความเข้มที่ค่ามุมต่างๆไว้ในคอมพิวเตอร์ ข้อมูลเหล่านี้จะถูกแสดงออกมาเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมากับมุมที่ทำการวัด

เมื่อได้ค่า θ จะทำให้สามารถคำนวณค่า d ได้ตามสมการของแบรกก์ และจะสามารถบอกชนิดของสารประกอบที่ทำการทดสอบได้โดยการนำไปเทียบกับค่าอ้างอิงมาตรฐาน Joint Committee on Power Diffraction Standard (JCPDS)