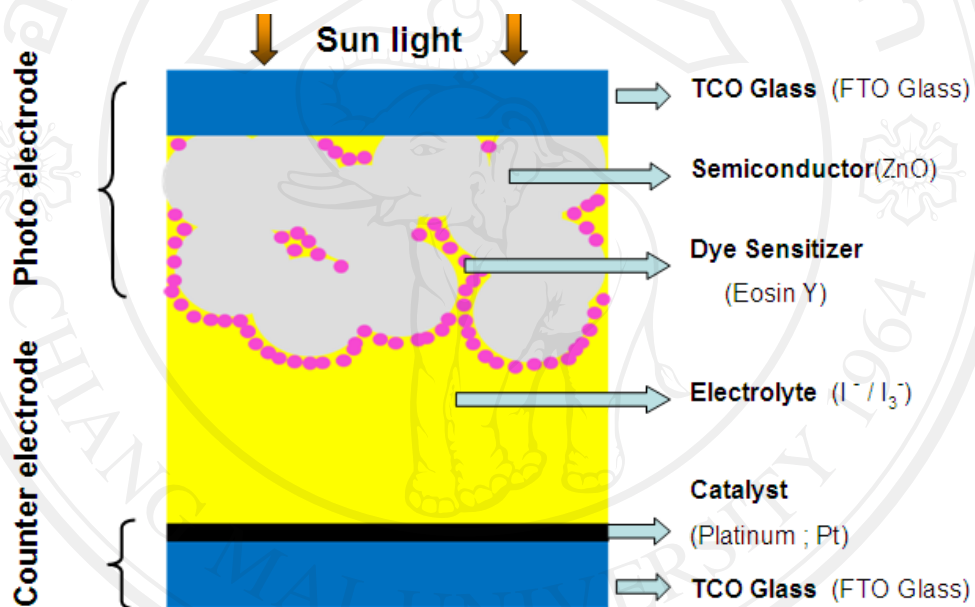


## บทที่ 2

### ทฤษฎี

#### 2.1 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs)

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงเป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ โดยมีโครงสร้างดังแสดงในภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างทั่วไปของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

#### 2.1.1 ส่วนประกอบของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

##### 2.1.1.1 กระจกนำไฟฟ้า (transparent conductive oxide glass: TCO glass)

กระจกใสนำไฟฟ้า เป็นกระจกโปร่งใสที่ถูกเคลือบด้วย Indium-doped Tin oxide (ITO) หรือ Fluorine-doped Tin oxide (FTO)

### 2.1.1.2 ชั้นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor layer)

เป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (metal-oxide semiconductor) ที่มีช่องว่างแถบพลังงานสูง (wide band-gap) ซึ่งสารกึ่งตัวนำที่นำมาศึกษากันอย่างแพร่หลาย คือ  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  และ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

### 2.1.1.3 สีย้อม (dye)

เป็นสารที่ยึดเกาะอยู่กับอนุภาคสารกึ่งตัวนำ ด้วยพันธะ  $-\text{OH}$  หรือ  $=\text{O}$  ซึ่งทำหน้าที่รับพลังงานแสงจากดวงอาทิตย์และทำหน้าที่ปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกไป ตัวอย่างสีย้อมที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย เช่น Ruthenium, Eosin-Y หรือ pigment ในพืช เช่น chlorophyll และ anthocyanin เป็นต้น

### 2.1.1.4 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte)

ทำหน้าที่ในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่มาจากวงจรภายนอกให้กลับคืนสู่โมเลกุลของสีย้อม

### 2.1.1.5 แพลทินัม (Platinum)

เป็นโลหะที่เคลือบบนกระจก TCO ที่ขั้วแคโทด ทำหน้าที่เป็นตัวกระตุ้นและลดศักย์ไฟฟ้าที่มากเกินไปในปฏิกิริยา Triiodide กับ Iodide ( $\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{I}^-$ )

## 2.1.2 หลักการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

### 2.1.2.1 การดูดกลืนพลังงานแสง

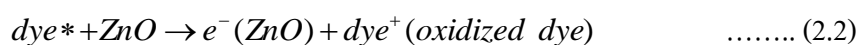
เมื่อโมเลกุลของสีย้อมถูกแสงจะดูดกลืนพลังงานแสงไว้เพื่อใช้ในการกระตุ้นอิเล็กตรอนในชั้น HOMO (highest occupied molecular orbital) ไปยังชั้น LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)



### 2.1.2.2 อิเล็กตรอนถูกกระตุ้น

อิเล็กตรอนสถานะกระตุ้น ( $\text{dye}^*$ ) ที่อยู่ในโมเลกุลของสีย้อมในชั้น LUMO ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าแถบนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ (conduction band) จะย้ายไปอยู่บนแถบนำไฟฟ้าของสาร

กึ่งตัวนำ เราเรียกขั้นตอนนี้ว่า electron injection

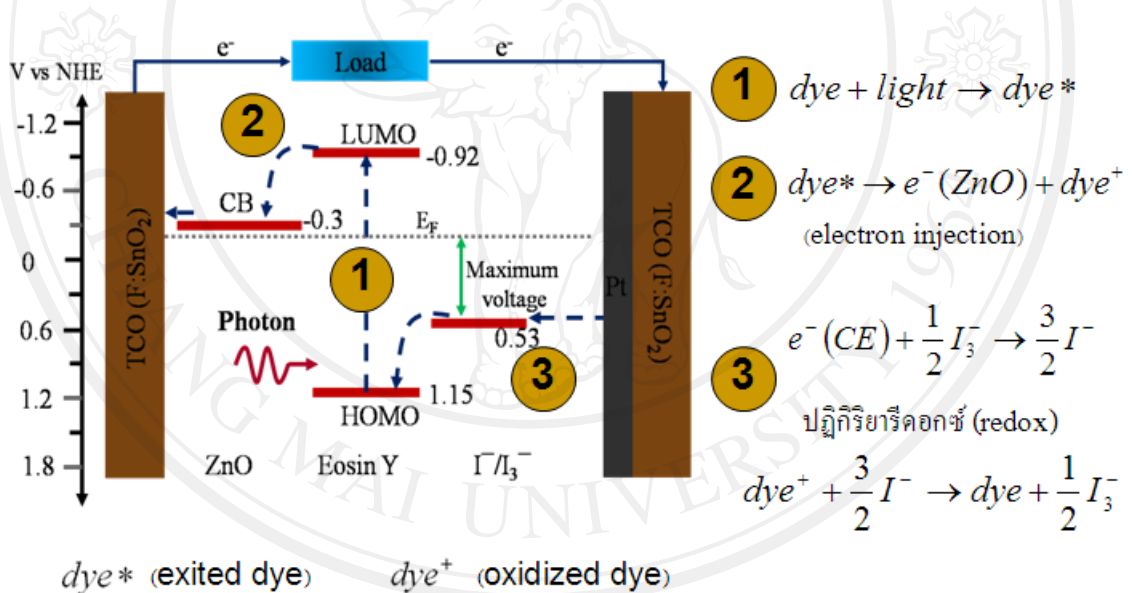
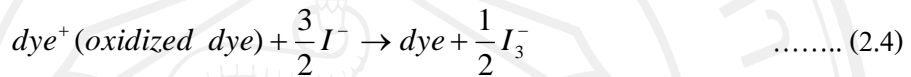
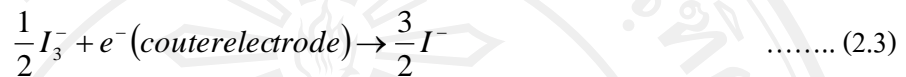


### 2.1.2.3 อิเล็กตรอนเคลื่อนที่

อิเล็กตรอนที่มาจากชั้น LUMO จะเคลื่อนที่ผ่านสารกึ่งตัวนำออกสู่วงจรภายนอกผ่านทางขั้วโฟโตอิเล็กโทรดเกิดการสูญเสียพลังงานให้แก่วงจรภายนอก หลังจากนั้นกลับคืนสู่เซลล์ผ่านทางขั้วแคโทดรีดอกซ์ (ขั้วที่ระจกนำไฟฟ้าเคลื่อนด้วย Pt)

### 2.1.2.4 อิเล็กตรอนคืนสภาพ

อิเล็กตรอนกลับสู่โมเลกุลของสีย้อม โดยผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox) ในอิเล็กโทรไลต์และเรียกขั้นตอนนี้ว่า dye regeneration ซึ่งที่กล่าวมาทั้งหมดจะเป็นดังแสดงในภาพที่ 2.2

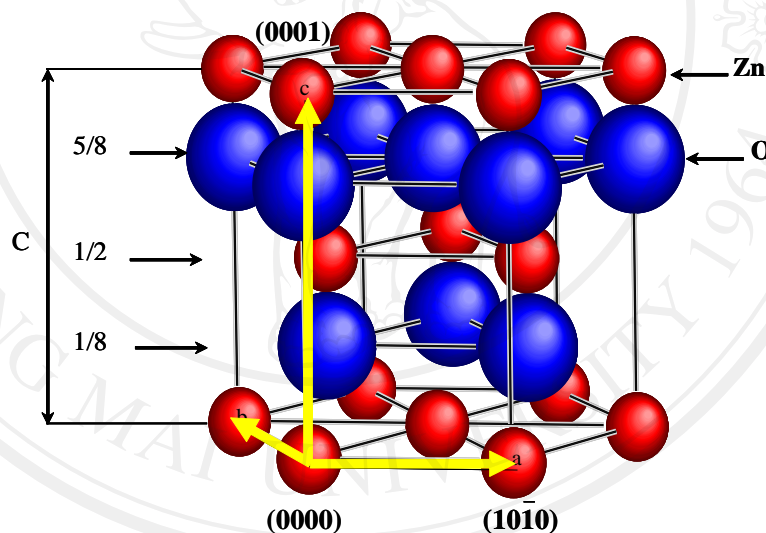


ภาพที่ 2.2 ระดับพลังงาน และการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม [6]

## 2.2 สมบัติของสารซิงก์ออกไซด์ (Zinc Oxide, ZnO)

สารซิงก์ออกไซด์ (ZnO) เป็นสารที่น่าสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากซิงก์ออกไซด์เป็นสารที่ถูกใช้ในชีวิตประจำวันโดยไม่เป็นอันตรายต่อร่างกายไม่ว่าจะเป็นแป้งทาหน้าหรือครีมกันแดด ล้วนแล้วแต่มีซิงก์ออกไซด์ เป็นส่วนประกอบที่สำคัญ นอกจากนี้ ซิงก์ออกไซด์ ยังมีสมบัติทางแสงและสมบัติทางเคมีที่น่าสนใจอีกด้วย

ซิงก์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ที่มีช่องว่างของแถบพลังงานกว้าง (wide band gap semiconductor) ซึ่งมีค่าช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) ประมาณ 3.3 eV ที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ ยังมีช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบ direct band gap และมีโครงสร้างเป็นแบบ wurtzite hexagonal structure ที่มีค่าแลตทิซ (lattice constant)  $a = b = 3.24982 \text{ \AA}$  และ  $c = 5.20661 \text{ \AA}$  ดังแสดงในรูปที่ 2.3 มีค่ามวลยังผล (effective mass)  $0.24 m_0$  และ  $0.59 m_0$  สำหรับอิเล็กตรอนและโฮล (hole) ตามลำดับ ค่าสภาพคล่องในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron mobility) อยู่ระหว่าง  $100\text{-}200 \text{ cm}^2/\text{V}$  และค่าสภาพคล่องในการเคลื่อนที่ของโฮล (hole mobility) มีค่า  $180 \text{ cm}^2/\text{V}$



ภาพที่ 2.3 โครงสร้าง wurtzite hexagonal ของสารกึ่งตัวนำซิงก์ออกไซด์ [7]

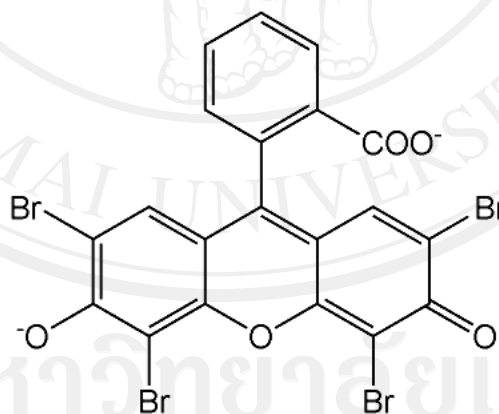
ซิงก์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำประเภทหนึ่ง ในทางฟิสิกส์จะนิยามสารกึ่งตัวนำว่าเป็นฉนวนไฟฟ้าที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ ( $T = 0 \text{ K}$ ) เนื่องจากประจุทั้งหมดจะอยู่ในแถบวาเลนซ์ (valence band) จึงไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ในแถบนำไฟฟ้า แต่สำหรับที่อุณหภูมิ  $T > 0 \text{ K}$  นั้น อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ให้ขึ้นไปอยู่ยังแถบนำไฟฟ้า ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าขึ้นได้ในสาร ซึ่งสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ที่อุณหภูมิห้อง ซิงก์ออกไซด์ มีสมบัติทางกายภาพดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติกายภาพบางประการของซิงก์ออกไซด์ [8, 9, 10]

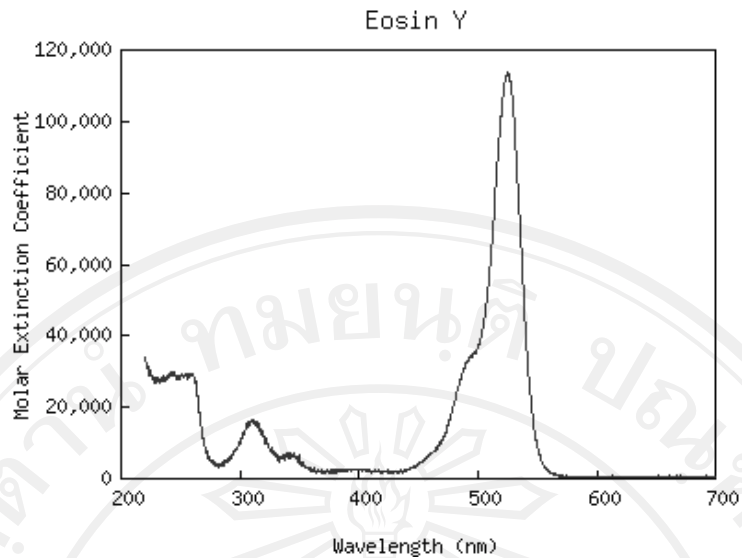
โครงสร้างผลึก	wurtzite hexagonal
มวลโมเลกุล	81.4084 g/mol
สัดส่วนน้ำหนักอะตอมของสังกะสี	65.7%
สัดส่วนน้ำหนักอะตอมของออกซิเจน	34.3%
ความหนาแน่น (293K)	5.67526 g/cm <sup>3</sup>
ช่องว่างแถบพลังงาน (300K)	3.37 eV
จุดหลอมเหลว	1975°C
จุดเดือด	2360 °C
การละลายในน้ำ (28°C)	1.6 g/L
ลักษณะที่ปรากฏ	ผงของแข็งสีขาว

### 2.3 สมบัติของสีย้อมอีโอซินวาย (Eosin-Y)

จัดเป็นสีย้อมจำพวกสีย้อมจากธรรมชาติ (organic dye) ที่มีโครงสร้างของไฮโดรคาร์บอนเกาะกับโบรมีน ซึ่งมีโครงสร้าง และสมบัติ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 และตารางที่ 2.2 อีกทั้งสามารถดูดกลืนพลังงานแสงได้มากที่สุดที่ความยาวคลื่น 524 nm ดังแสดงในภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างโมเลกุลของ Eosin-Y [11]



ภาพที่ 2.5 ช่วงการดูดกลืนพลังงานของ Eosin-Y [12]

ตารางที่ 2.2 สมบัติของ Eosin-Y [11]

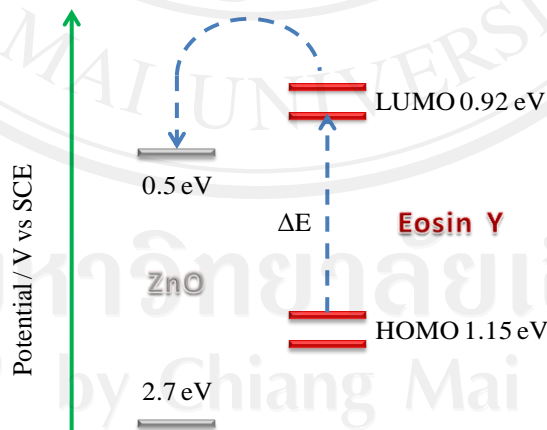
common name	Eosin-Y
suggested name	Eosin-Y ws
other names	Eosine Yellowish Bromoeosine Tetrabromofluorescein
C.I. number	45380
C.I. name	Acid red 87
class	Fluorone
ionization	Acid
solubility aqueous	40%
solubility ethanol	2%
Absorption maximum	524 nm
color	Red
chemical formula	$C_{20}H_6O_5Br_4Na_2$
molecular weight	691.9 g/mol

## 2.4 พิล์มบางออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งแสง (transparent conducting oxide thin film, TCO)

ฟิล์มบางออกไซด์นำไฟฟ้าแบบโปร่งแสง เป็นฟิล์มบางที่นำไปใช้กันอย่างมากในอุปกรณ์ optic electronic devices เช่น flat panel display, solar cells และอื่นๆ ซึ่งฟิล์มชนิดนี้เป็นฟิล์มที่มีสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงที่ดีควบคู่กัน โดยฟิล์มต้องมีสมบัตินำไฟฟ้าได้ดี และแสงสามารถทะลุผ่านได้ปริมาณมาก ดังนั้นในการเลือกสารตั้งต้นเพื่อนำมาเตรียมฟิล์มต้องพิจารณาสมบัติทั้ง 2 ข้อนี้เป็นสำคัญ และโดยทั่วไปสารที่จะนำมาใช้ควรจะเป็นสารที่มีแถบช่องว่างพลังงานสูง แต่มีสภาพต้านทานต่ำและแสงทะลุผ่านดี ซึ่งฟิล์มบางที่นิยมใช้กันได้แก่ ฟิล์มบางของทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) ฟิล์มบางของอินเดียมออกไซด์ ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) ฟิล์มบางอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) ฟิล์มบางของแคดเมียมสแตนนเนส ( $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ) ฟิล์มบางซิงก์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) เป็นต้น ซึ่งสารเหล่านี้สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงได้ด้วยการเติมสารผสม

## 2.5 ตัวรับแสง (photo sensitizer)

สีย้อมเป็นส่วนประกอบที่สำคัญที่สุดของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม เนื่องจากสีย้อมมีหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ ซึ่งเมื่อสีย้อมได้รับพลังงานแสงโมเลกุลของสีย้อมที่อยู่ในชั้น HOMO จะถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ที่ชั้น LUMO หลังจากนั้นอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นในชั้น LUMO จะถูกฉีดเข้าไปในชั้นแถบนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ ดังนั้นในการเลือกสีย้อมจำเป็นต้องเลือกสีย้อมที่เหมาะสมกับสารกึ่งตัวนำที่ใช้ ซึ่งสีย้อมต้องมีระดับพลัง LUMO สูงกว่าระดับแถบนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ ดังแสดงตัวอย่างในภาพที่ 2.6

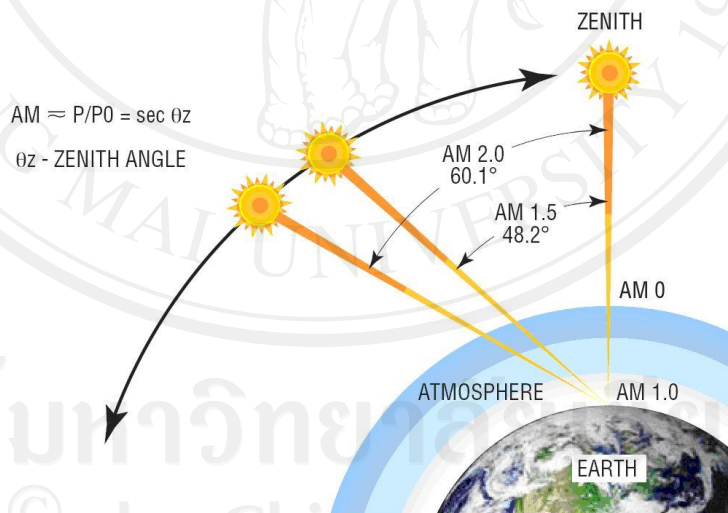


ภาพที่ 2.6 การเปรียบเทียบระดับพลังงานของสีย้อมไวแสง และแถบนำไฟฟ้าของซิงก์ออกไซด์ [13]

หากเลือกสารกึ่งตัวนำที่มีระดับแถบนำไฟฟ้าสูงกว่าระดับ LUMO ของสีย้อม เมื่อสีย้อมได้รับพลังงานจากแสงอาทิตย์จะไม่สามารถฉีดอิเล็กตรอนเข้าไปในแถบนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำได้ ซึ่งในปัจจุบันมีการสังเคราะห์สีย้อมหลายกลุ่ม เช่น Porphyrins, Phthalocyanine, Coumarin 343, Carboxylated ที่พัฒนามาจาก anthracene และ polymeric film แต่ที่ได้รับความนิยมสูงสุดคือกลุ่มของ transition metal complex

## 2.6 ค่ามวลอากาศ (air mass)

ปริมาณแสงอาทิตย์ในอากาศที่เราสามารถวัดได้จะมีค่าคงที่เรียกว่า solar constant ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $1,365 \text{ W/m}^2$  โดยเมื่อแสงแดดผ่านชั้นบรรยากาศโลก 30 % จะสะท้อนกลับ และอีก 20 % จะถูกดูดกลืนด้วยเมฆ ฝุ่น ก๊าซเรือนกระจก คาร์บอนไดออกไซด์ และชั้นโอโซน เมื่อแสงแดดเดินทางผ่านชั้นบรรยากาศเป็นระยะทางมากขึ้น ความเข้มแสงก็จะลดลงเป็นลำดับ โดยตามทฤษฎีแล้วจะลดลงแบบเอกซ์โพเนนเชียล (exponential) ส่งผลให้ในวันเดียวกันเราจะสังเกตเห็นความเข้มของแสงเปลี่ยนไป ทั้งนี้ความเข้มของแสงจะมีค่ามากที่สุดเมื่อดวงอาทิตย์อยู่ตรงกลางฟ้าพอดี เราสามารถบอกลักษณะความเข้มของแสงแดดได้ ตามระยะทางที่แสงเดินทางผ่านบรรยากาศ โดยค่าความเข้มแสงที่สูงที่สุดที่สังเกตได้บนผิวโลก เรียกว่าค่ามวลอากาศ 1 (Air Mass 1 = AM 1) ดังนั้นแสงอาทิตย์ที่ไม่ผ่านบรรยากาศโลก จะเรียกว่า ค่ามวลอากาศ 0 (AM 0)



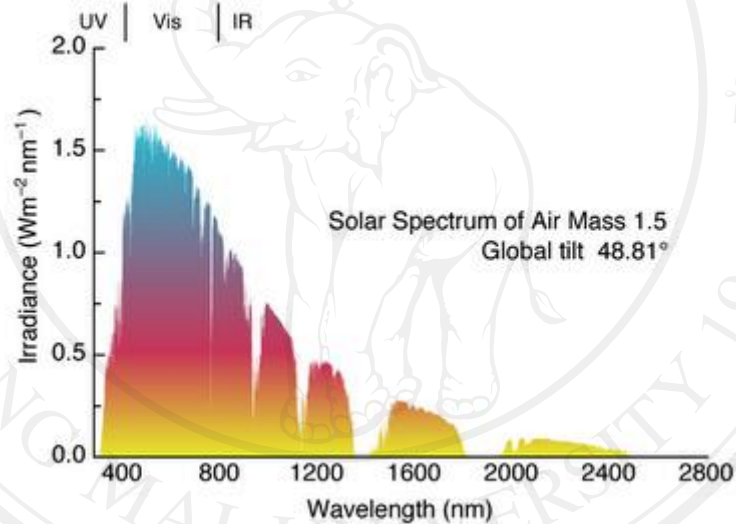
ภาพที่ 2.7 ค่ามวลอากาศ [14]



ค่ามวลอากาศมีความสัมพันธ์กับมุมที่แสงอาทิตย์กระทำกับเส้นตั้งฉากที่ผิว ถ้ามุมดังกล่าวคือ  $\Phi$  ค่ามวลอากาศจะมีค่าเท่ากับ  $\frac{1}{\cos(\Phi)}$  ดังแสดงในภาพที่ 2.7

เนื่องจากกระแสของเซลล์แสงอาทิตย์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มแสง เมื่อความเข้มแสงสูง กระแสที่ได้จากเซลล์แสงอาทิตย์ก็จะสูงขึ้นด้วย ในขณะที่แรงดันไฟฟ้าแทบจะไม่แปรไปตามความเข้มของแสงมากนัก แต่จะแปรตามอุณหภูมิ

American Society for Testing and Materials (ASTM) ได้กำหนดมาตรฐานความเข้มสเปกตรัมของแสง โดยได้ทำการกำหนดในที่ขณะอากาศปลอดโปร่งปราศจากเมฆหมอกและวัดที่ระดับน้ำทะเลในสภาพที่แสงอาทิตย์ตั้งฉากกับพื้นโลก ซึ่งความเข้มแสงที่ได้จะมีค่าเท่ากับ  $1,000 \text{ W/m}^2$  หรือ  $100 \text{ mW/cm}^2$  นั่นเอง ซึ่งเท่ากับ AM 1.5 และได้กำหนดสเปกตรัมแสงมาตรฐานดังแสดงในภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 สเปกตรัมของแสงมาตรฐานที่ ASTM กำหนด [15]

นอกจากนี้ส่วนโค้งของโลกก็มีผลต่อมวลอากาศด้วยเช่นกัน ซึ่งสามารถคำนวณค่ามวลอากาศได้จาก

$$m = [1229 + (614 \sin \alpha_s)^2]^{1/2} - 614 \sin \alpha_s$$

$$= [\sin \alpha_s + 0.15(\alpha_s + 3.9)^{-1.253}]^{-1} \quad \dots\dots (2.5)$$

เมื่อ  $\alpha_s$  คือ มุมระหว่างพื้นราบกับแนวตั้งฉากแสงอาทิตย์

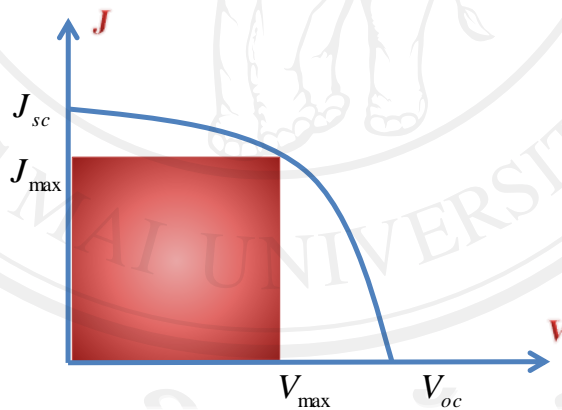
## 2.7 การวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

เมื่ออิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับวงจรภายนอกได้เคลื่อนที่กลับเข้ามาสู่เซลล์ผ่านทางขั้วแคโทดหรืออิเล็กโทรด ที่ถูกเชื่อมกับวงจรภายในของเซลล์แสงอาทิตย์ ผลรวมของกระแสไฟฟ้า (I) ซึ่งเป็นผลลัพธ์ของสองขั้วไฟฟ้า

$$I = I_p + I_D \quad \dots\dots (2.6)$$

ซึ่ง  $I_p$  คือ photo generated current และ  $I_D$  คือ dark current ค่ากระแสรวมสูงสุดได้รับมาจากเงื่อนไขของ short-circuit current density ( $J_{sc}$ )  $\Delta E = V = 0$  ซึ่งเห็นได้จากกราฟ J-V (current-voltage curve) ภายใต้แสงอาทิตย์ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ส่วนค่า open-circuit voltages ( $V_{oc}$ ) นั้นจะเป็นปฏิภาคกับพลังงานที่แตกต่างระหว่าง ระดับพลังงานเฟอร์มี (fermi) ของสารกึ่งตัวนำและระดับพลังงานของ electrolyte redox couple กำลังสูงสุดสามารถคำนวณได้จาก  $P_{max} = J_{max} \times V_{max}$  ซึ่งเป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมดังแสดงในภาพที่ 2.9 และจากจุดที่มีกำลังสูงสุด ค่า fill factor (FF) สามารถคำนวณได้ ซึ่งเป็นข้อมูลจากการวัดของคุณภาพของอุปกรณ์ที่ใช้ โดยพื้นที่สี่เหลี่ยมจัตุรัสของกราฟ J-V [16]

$$FF = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad \dots\dots (2.7)$$



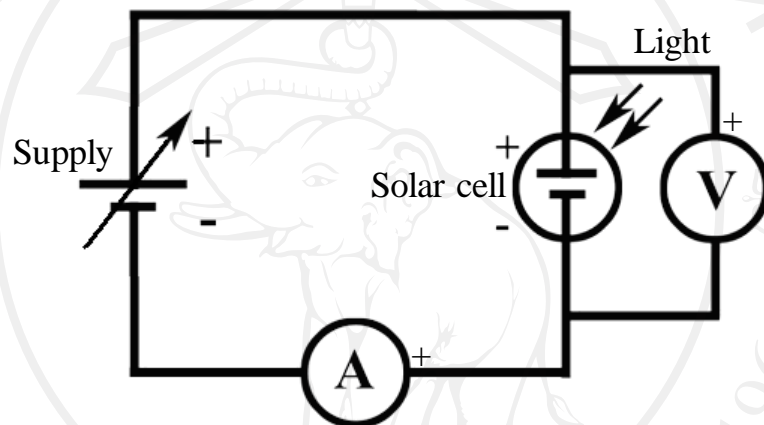
ภาพที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ [16]

ประสิทธิภาพ (efficiency, Eff.) ของการแปรผันพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์สามารถคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$E_{ff} = \frac{J_{max} V_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad \dots\dots (2.8)$$

- โดย  $P_{in}$  คือ ผลรวมของกำลังที่แผ่รังสีตกกระทบบนเซลล์แสงอาทิตย์  
 $J_{SC}$  คือ ค่ากระแสไฟฟ้าลัดวงจร  
 $V_{OC}$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด  
 $J_{max}$  คือ ค่ากระแสไฟฟ้าที่ทำให้มีกำลังสูงสุด  
 $V_{max}$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้มีกำลังไฟฟ้าสูงสุด

ทำการทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์โดยการฉายแสงที่มีความเข้มแสง  $100 \text{ mW/cm}^2$  หรือ  $1,000 \text{ W/m}^2$  ในทิศทางตั้งฉากกับระนาบเซลล์แสงอาทิตย์ที่ต้องการทดสอบ และต้องทดสอบภายใต้อุณหภูมิ  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ทำการต่อวงจรดังแสดงในภาพที่ 2.10 และวัดค่ากระแสไฟฟ้าวงจรปิดและศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดออกมา



ภาพที่ 2.10 วงจรไฟฟ้าที่ใช้ในการวัดค่ากระแสไฟฟ้าวงจรปิดและศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด [10]

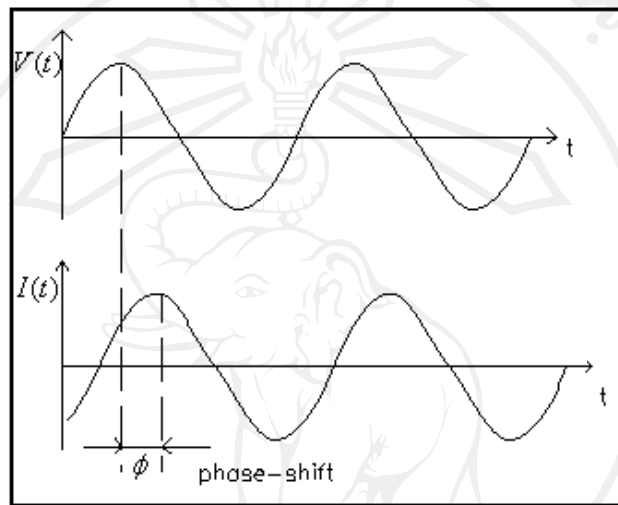
## 2.8 อิมพีแดนซ์ทางเคมีไฟฟ้าสเปกโทรสโคปี (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) [17]

electrochemical impedance spectroscopy (EIS) หรือวิธีการวัดความต้านทานในไฟฟ้ากระแสสลับ เป็นวิธีการที่นิยมใช้กันมากในปัจจุบัน เริ่มแรกจะใช้วัดค่าความจุไฟฟ้า แต่ต่อมาใช้วิเคราะห์ด้านอิเล็กทรอนิกส์ และรอยต่อของผิวต่างๆ การวัด EIS จะวัดภายใต้การใส่ไฟฟ้ากระแสสลับแอมพลิจูดน้อยๆ เข้าไป โดยจะวัดออกมาที่ความถี่ต่างๆของไฟฟ้ากระแสสลับ

สำหรับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับที่มีศักย์ไฟฟ้าเป็นฟังก์ชันไซน์ (sinusoidal potential) มากระทำกับสารหนึ่ง จะทำให้มีกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรเป็นฟังก์ชันไซน์ (sinusoidal current) แต่จะมีเฟสที่ต่างกับศักย์ไฟฟ้า ดังสมการ (2.9) และภาพที่ 2.11

$$(a) \quad V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad , \quad (b) \quad I(t) = I_0 \cos(\omega t + \phi) \quad \dots\dots\dots(2.9)$$

- เมื่อ  $V(t)$  คือ ศักย์ไฟฟ้าที่เวลา  $t$  ใดๆ  
 $V_0$  คือ แอมพลิจูดของศักย์ไฟฟ้า  
 $I(t)$  คือ กระแสไฟฟ้าที่เวลา  $t$  ใดๆ  
 $I_0$  คือ แอมพลิจูดของกระแสไฟฟ้า  
 $\omega$  คือ อัตราเร็วเชิงมุม  
 $\phi$  คือ ความต่างเฟส  
 $t$  คือ เวลาใดๆ



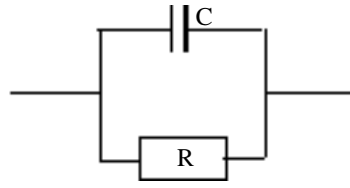
ภาพที่ 2.11 ศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าฟังก์ชันไซน์ในวงจรกระแสสลับที่มีความต่างเฟส  $\phi$  [18]

จากกฎของโอห์ม  $Z$  สามารถเขียนได้ดังสมการ (2.10)

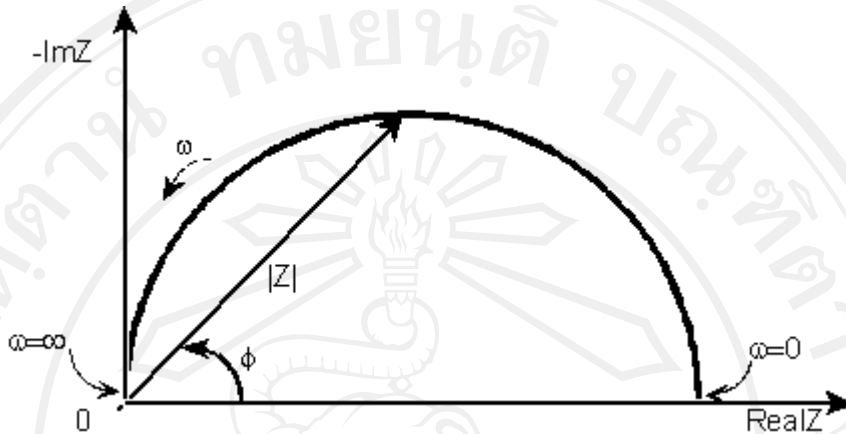
$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \exp(i\phi) = Z_0 (\cos \phi + i \sin \phi) \quad \dots(2.10)$$

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 ดังภาพที่ 2.12



a)

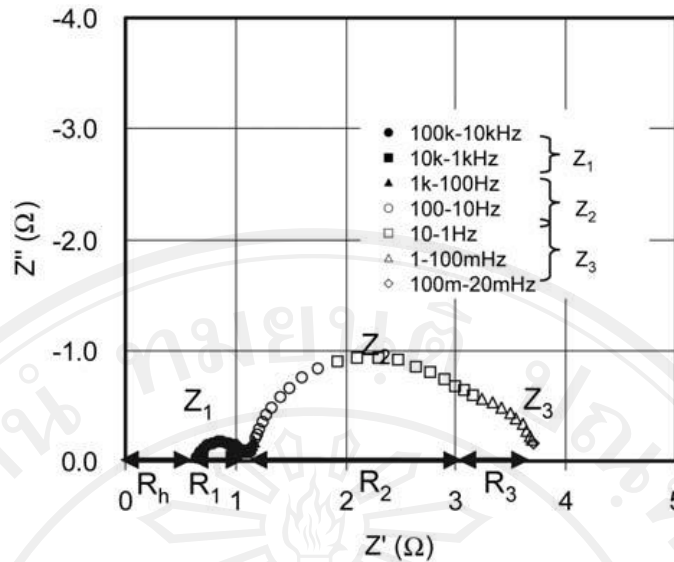


b)

ภาพที่ 2.12 a) วงจรตัวต้านทานขนานกับตัวเก็บประจุ และ b) Nyquist plot ของวงจร a) [18]

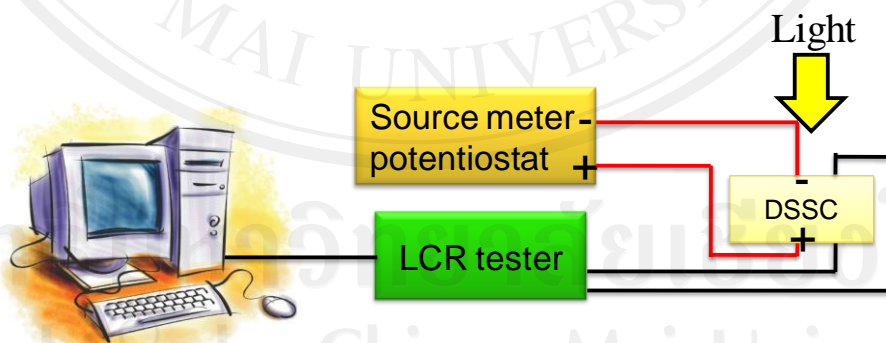
สำหรับการประยุกต์ใช้การวัด EIS ในการศึกษาความต้านทานภายในของเซลล์แสงอาทิตย์นั้น ได้มีการนิยามใช้กันอย่างกว้างขวางด้านการศึกษารอยต่อของสารกึ่งตัวนำ สีข้อม อิเล็กโทรไลต์ และความต้านทานของรอยต่อของแพลทินัมกับอิเล็กโทรไลต์ เป็นต้น โดยใช้ไฟฟ้ากระแสสลับที่มีค่าแอมพลิจูดต่ำๆ ซึ่งตามทฤษฎีจะทำให้ได้ Nyquist plot ที่ประกอบไปด้วยครึ่งวงกลมสามวงซ้อนทับกันอยู่ แต่แต่ละครึ่งวงกลมแสดงถึงการถ่ายเทประจุในแต่ละส่วนของเซลล์ ในช่วงความถี่สูงแสดงถึงการถ่ายเทประจุบริเวณแคโทดอิเล็กโทรด ช่วงความถี่ปานกลางแสดงถึงการถ่ายเทประจุบริเวณสารกึ่งตัวนำ และช่วงความถี่ต่ำแสดงถึงการถ่ายเทประจุภายในอิเล็กโทรไลต์ แต่ในบางครั้งครึ่งวงกลมที่มีความถี่ต่ำอาจถูกกลืนไปด้วยครึ่งวงกลมความถี่ปานกลาง [17] กราฟ Nyquist ประกอบด้วยความต้านทานในแนวแกน x และความต้านทานเชิงซ้อนของตัวเก็บประจุในแนวแกน y ซึ่งความต้านทานในแกน x นั้นแต่ละช่วงความถี่เป็นความต้านทานในแต่ละส่วนของรอยต่อในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีข้อมไวแสง ดังภาพที่ 2.13

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright © by Chiang Mai University  
All rights reserved



ภาพที่ 2.13 Nyquist plot ทัวไปของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง [17]

ค่าความต้านทานในแต่ละช่วงความถี่ของเซลล์แสงอาทิตย์สามารถเขียนออกมาได้ 4 ค่า กล่าวคือ  $R_h$  หมายถึงความต้านทานเริ่มต้นของกระจกที่เคลือบด้วยสารนำไฟฟ้าที่สูงประมาณ 1 MHz  $R_1$  หมายถึงค่าความต้านทานของการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ณ บริเวณรอยต่อระหว่างแพลทินัม กับ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ช่วงความถี่สูงระดับ 1-100 kHz  $R_2$  หมายถึงความต้านทานของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่บริเวณรอยต่อของสารกึ่งตัวนำ สีย้อมไวแสง และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในช่วงความถี่ 1-100 Hz และ  $R_3$  หมายถึง ความต้านทานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในช่วงความถี่ต่ำ ระดับ mHz การวัดอิมพีแดนซ์ทางเคมีไฟฟ้าสเปกโทรสโคปีมีวงจรการวัด ดังภาพที่ 2.14



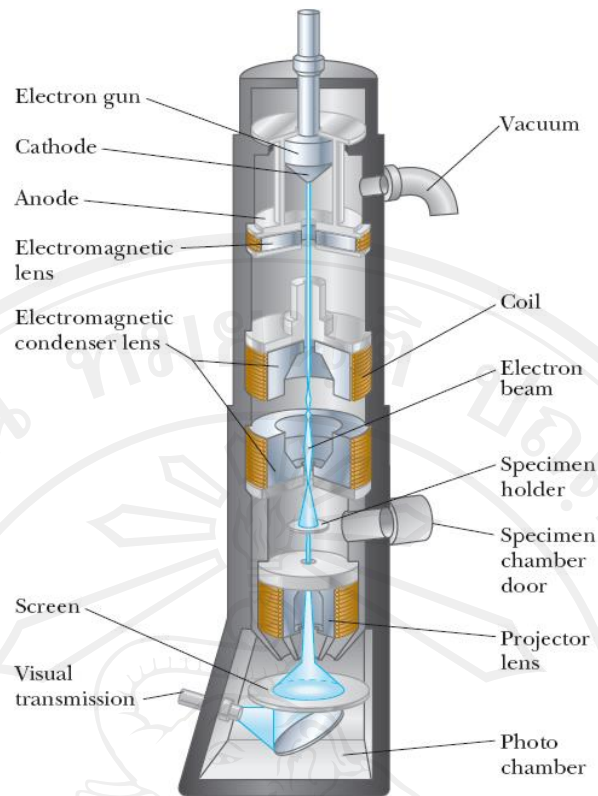
ภาพที่ 2.14 วงจรวัดอิมพีแดนซ์ทางเคมีไฟฟ้าสเปกโทรสโคปี

## 2.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

SEM เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้สำหรับตรวจดูลักษณะภายนอกของพื้นผิวชิ้นงานที่มีกำลังขยายสูงมาก ว่ามีลักษณะอย่างไร โดยใช้อิเล็กตรอนแทนแสงในกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา กล้องจุลทรรศน์ชนิดนี้มักใช้ในงานทางด้านวิทยาศาสตร์ การแพทย์ อุตสาหกรรม นิติวิทยาศาสตร์ โบราณคดี และอื่นๆอีกหลายด้าน

### 2.9.1 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

1. ปืนกำเนิดอิเล็กตรอน (electrons gun) ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดของลำอิเล็กตรอนเพื่อใช้สำหรับทำให้เกิดภาพถ่ายกายภาพ
2. เลนส์ไฟฟ้าแม่เหล็ก (electromagnetic lens) ทำหน้าที่รวมลำอิเล็กตรอนหรือควบคุมลำอิเล็กตรอนที่ยิงมาจากปืนกำเนิดอิเล็กตรอน ซึ่งในกล้องจุลทรรศน์ธรรมดาจะใช้เลนส์แก้ว แต่สำหรับอิเล็กตรอนแล้วจะใช้เลนส์ไฟฟ้าแม่เหล็ก ซึ่งแบ่งเป็นสองส่วนคือ condenser lens และ objective lens
3. ขดลวดควบคุมการกวาดของลำอิเล็กตรอน (scan coil) ทำหน้าที่กวาดลำอิเล็กตรอน ที่ผ่านมาจากเลนส์ไฟฟ้าแม่เหล็กให้ไปยังพื้นผิวที่ต้องการศึกษาอย่างแม่นยำ
4. ช่องสำหรับใส่สารตัวอย่าง (specimen chamber) ใช้สำหรับใส่ชิ้นงานที่เราต้องการศึกษา โดยชิ้นงานนั้นจะติดอยู่บน stuff ที่ทำจากแท่งทองเหลืองทรงกระบอก
5. อุปกรณ์รวบรวมสัญญาณ (collector and scintillator) ทำหน้าที่ในการรวบรวมสัญญาณที่เกิดจากการเอาลำอิเล็กตรอนไปชนชิ้นงานเกิดเป็น secondary electrons และ back-scattered electrons
6. อุปกรณ์สร้างภาพและถ่ายภาพ (imaging photographic devices) ทำหน้าที่ประมวลผลของสัญญาณที่ได้จากอุปกรณ์รวบรวมสัญญาณ แล้วนำมาสร้างเป็นภาพแสดงบนจอภาพ ให้เราเห็น โดยภาพองค์ประกอบทั้งหมดของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงดังภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.15 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [19]

### 2.9.2 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [20]

การทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเริ่มต้นจากปืนกำเนิดอิเล็กตรอนยิงอิเล็กตรอนอิสระ จากนั้นอิเล็กตรอนจะเคลื่อนลงมาด้านล่างใน chamber ที่เป็นสภาวะสุญญากาศ โดยใช้ความต่างศักย์เร่งประมาณ 0.5-40 kV โดยทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะถูกบังคับโดยเลนส์ไฟฟ้าแม่เหล็ก และปริมาณอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยช่องเปิด aperture

เลนส์ไฟฟ้าแม่เหล็กที่เรียกว่า condenser lens นับว่าเป็นเลนส์ไฟฟ้าแม่เหล็กที่สำคัญในการควบคุมลำของอิเล็กตรอนจากปืนกำเนิดอิเล็กตรอน จะทำหน้าที่ในการบีบลำอิเล็กตรอนให้มีลำที่ขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ยิ่งลำเล็กลงคุณภาพของภาพถ่ายก็จะดีขึ้น ส่วนเลนส์วัตถุ objective lens จะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ไปตกบนพื้นผิวของสารตัวอย่างโดยมีคอยล์สแกน (scan coil) ทำหน้าที่ในการกวาดลำอิเล็กตรอนไปยังพื้นผิวที่เราต้องการศึกษาเป็นกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยม ซึ่งจะควบคุมการกวาดของอิเล็กตรอนให้กวาดจากซ้ายไปขวา เมื่อสิ้นสุดก็จะเลื่อนลงอีกแถวหนึ่งและกวาดจากซ้ายไปขวาเช่นเดิม เป็นเช่นนี้จนครบเฟรม โดยภาพ 1 เฟรมตามเส้นแนวนอนจะประกอบด้วยจุด 1000 จุด และเส้นทั้งหมด 1000 เส้น



เมื่ออิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดตกกระทบผิวตัวอย่าง จะเกิดสัญญาณที่เป็นอิเล็กตรอนออกมาซึ่งจะสามารถจับสัญญาณได้โดยใช้เครื่องรับสัญญาณ (detector) โดยสัญญาณที่ได้ส่วนใหญ่จะมีอยู่สองชนิดคือ secondary electrons และ back-scattered electrons

อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electrons) เป็นสัญญาณอิเล็กตรอนที่เกิดจากสารตัวอย่างให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาเมื่ออิเล็กตรอนตัวแรกจากแหล่งกำเนิดมาชนสารตัวอย่าง ทำให้สามารถนำมาสร้างภาพสัญญาณได้

อิเล็กตรอนกระเจิงกลับหลัง (back-scattered electrons) เป็นสัญญาณอิเล็กตรอนของป็นกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งเกิดการสะท้อนจากผิวของชิ้นงานทำให้สามารถนำมาสร้างสัญญาณภาพได้นอกจากสัญญาณสองชนิดนี้แล้วยังมีสัญญาณอื่นๆอีก เช่น x-ray electromagnetic wave และ ไอเจอิเล็กตรอน (Auger electrons) เป็นต้น

เมื่อมีการตรวจจับสัญญาณอิเล็กตรอนทั้งสองชนิดแล้ว สัญญาณที่ได้จะถูกนำมาสร้างภาพโดยจะใช้หลอดรังสีแคโทดเป็นจอในการแสดงผล การสแกนของอิเล็กตรอนในหลอดรังสีแคโทดซึ่งเป็นจอแสดงผลนั้น จะสแกนไปพร้อมๆ กับการสแกนของอิเล็กตรอนในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ส่วนความสว่างของจอแสดงผลนั้นจะขึ้นอยู่กับความเข้มของสัญญาณอิเล็กตรอนสองชนิดดังที่ได้จากแอมพลิไฟเออร์ที่ขยายสัญญาณจากเครื่องตรวจจับอิเล็กตรอน ถ้าความเข้มของสัญญาณมากก็จะเป็นจุดสว่างสีขาว หากความเข้มของสัญญาณน้อยลงก็จะเป็นจุดที่มีความสว่างน้อยลงในจอแสดงผล

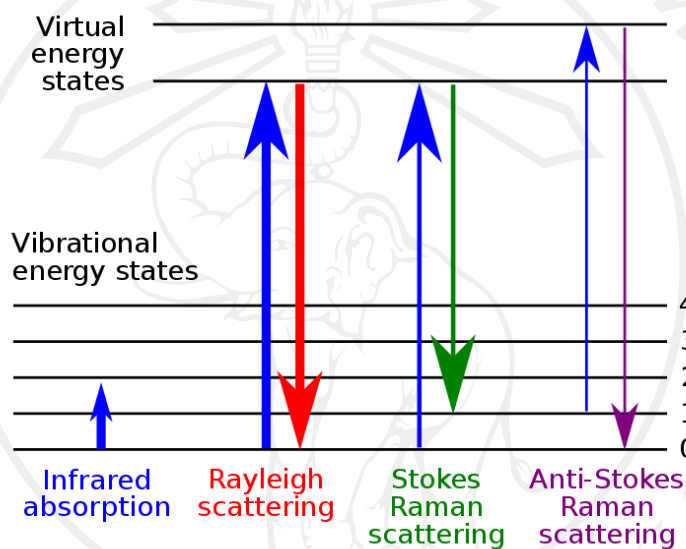
## 2.10 รามานสเปกโทรสโคปี (Raman spectroscopy) [20]

รามานสเปกโทรสโคปี (Raman spectroscopy) เป็นรูปแบบหนึ่งของสเปกโทรสโคปีแบบสั่น (vibrational spectroscopy) เช่นเดียวกับสเปกโทรสโคปีได้แดง (infrared spectroscopy) ซึ่งแถบได้แดงเกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยน โมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ส่วนแถบรามานที่เกิดขึ้นเกิดจากความสามารถในการเปลี่ยนขั้วได้ (polarizability) มีหลายกรณีที่การทรานซิชันเกิดขึ้นได้ของรามานสเปกโทรสโคปี

### ปรากฏการณ์รามาน (Raman effect)

เมื่อลำแสงกระทบสารตัวอย่าง โฟตอนจะถูกดูดกลืนและกระเจิงออกมา ส่วนใหญ่โฟตอนที่กระเจิงออกมามีความยาวคลื่นเดียวกันกับความยาวคลื่นที่ตกกระทบเรียกการกระเจิงแบบนี้ว่าการกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh scatter) ซึ่งอิเล็กตรอนจะกลับสู่ระดับพลังงานเดิมก่อนที่จะได้รับการกระตุ้นจากโฟตอนครั้งถัดไป แต่มีโฟตอนบางส่วน (ประมาณ 1 ใน  $10^7$ ) ที่กระเจิงออกมามีความยาว

คลื่นเปลี่ยนไปโดยโฟตอนที่มีความยาวคลื่นเปลี่ยนไปนี้เรียกว่าการกระเจิงแบบรามาน โฟตอนที่เป็นการกระเจิงแบบรามานนี้ ส่วนใหญ่จะมีความยาวคลื่นมากกว่าความยาวคลื่นของโฟตอนที่ตกกระทบ ซึ่งเรียกว่าการเลื่อนแบบสโตก (Stoke shift) แต่ก็มีอีกส่วนน้อยที่มีความยาวคลื่นออกมาน้อยกว่าความยาวคลื่นของโฟตอนที่ตกกระทบ เรียกว่า การเลื่อนแบบแอนติสโตก (anti-Stokes shift) การกระเจิงรามานทั้งสองแบบ อิเล็กตรอนจะไม่ได้กลับมาสู่ระดับพลังงานเดิม กล่าวคือ กรณีของสโตก ระดับพลังงานสุดท้ายของอิเล็กตรอนที่กลับลงมาจะสูงกว่าระดับพลังงานเริ่มต้น ส่วนของแอนติสโตก ระดับพลังงานสุดท้ายของอิเล็กตรอนที่กลับลงมาจะอยู่ต่ำกว่าระดับพลังงานเริ่มต้น โดยการกระเจิงแบบสโตกจะมีปริมาณมากกว่าการกระเจิงแบบแอนติสโตก แสดงดังภาพที่ 2.16

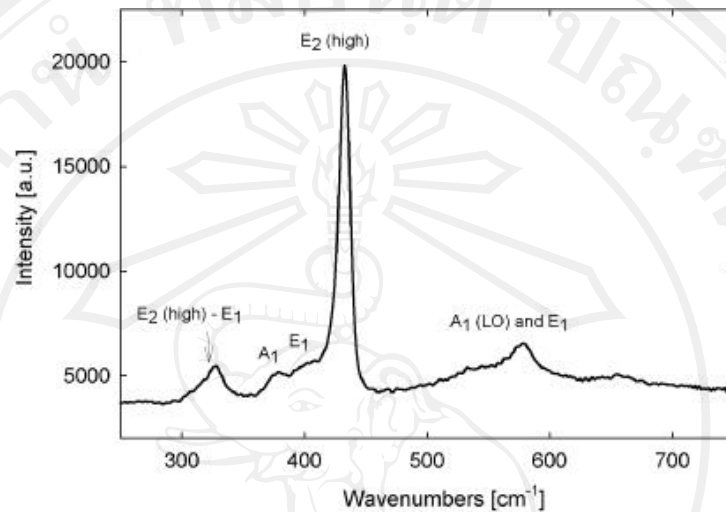


ภาพที่ 2.16 แผนภาพระดับพลังงานของการกระเจิงแบบ เรย์ลี สโตกรามาน และแอนติสโตกรามาน [20]

จะเห็นว่าระดับพลังงานของการกระเจิงแบบเรย์ลี สโตกรามานและแอนติสโตกรามาน โฟตอนที่ตกกระทบจะกระตุ้นอิเล็กตรอนให้ขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่า เรียกว่าสถานะเสมือน (virtual state) เมื่ออิเล็กตรอนกลับสู่ระดับพลังงานที่ต่ำกว่าก็จะปลดปล่อยพลังงานในรูปแบบของโฟตอนออกมา

## สเปกตรัมรามานของซิงก์ออกไซด์

สเปกตรัมรามาน (raman spectrum) จะเป็นกราฟที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีรามานที่กระเจิงออกมา เทียบกับผลต่างของความถี่ของความถี่แสงตกกระทบกับความถี่ที่กระเจิงออกมา (นิยมใช้เป็นหน่วยของเลขคลื่น  $\text{cm}^{-1}$ ) จะเรียกผลต่างของความถี่นี้ว่า การเลื่อนรามาน (raman shift) ค่าที่ใช้ในกราฟจะนิยมใช้ความถี่ในย่านของสโตกส์ แสดงดังภาพที่ 2.17



ภาพที่ 2.17 สเปกตรัมรามานของซิงก์ออกไซด์ [21]

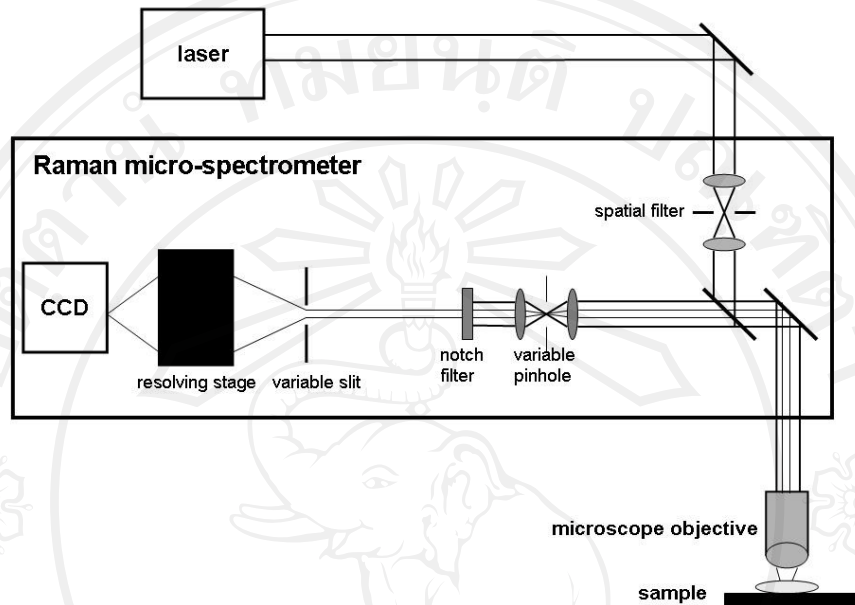
## ข้อดีของรามานสเปกโทรสโคปี

รามานสเปกโทรสโคปีถูกใช้ในการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมี เนื่องจากเหตุผลหลายประการ กล่าวคือ สามารถใช้ได้กับระบบที่มีน้ำเนื่องจากรามานสเปกตรัมของน้ำมีค่าต่ำ การเตรียมสารตัวอย่างไม่ยุ่งยากเมื่อเทียบกับการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยวิธีอื่นๆ เนื่องจากการทดลองไม่ต้องสัมผัสกับชิ้นงาน เป็นเพียงการยิงแสงเลเซอร์เข้ากระทบชิ้นงานและวัดโฟตอนที่กระเจิงออกมา รวมทั้งระยะเวลาในการวิเคราะห์รวดเร็วสามารถแสดงผลทางจอภาพได้ทันที ในขณะที่ทำการทดลอง

## ส่วนประกอบของรามานสเปกโทรมิเตอร์

เครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์มีส่วนประกอบพื้นฐาน สามส่วนคือ เลเซอร์ หัววัดโฟรบบสเปกโทรกราฟ โดยเลเซอร์จะถูกใช้เนื่องจากเป็นแสงที่มีความยาวคลื่นค่าเดียว หัววัดโฟรบบจะทำหน้าที่วัดปริมาณโฟตอนที่กระเจิงออกมา โดยกรองสัญญาณเรย์ลีและอื่นๆออกไปแล้วส่งผ่าน

การกระเจิงรามานไปยังสเปกโทกราฟ เมื่อสเปกโทกราฟได้รับสัญญาณการกระเจิงของรามาน ก็จะส่งต่อผ่านเกรตติง เพื่อแยกตามความถี่ แล้วส่งต่อไปยังเครื่องตรวจหา (detector) ซึ่งจะทำการบันทึกความเข้มของการกระเจิงแบบรามานในแต่ละค่าความยาวคลื่นซึ่งข้อมูลที่ได้ถูกเขียนออกมาเป็นลักษณะของรามานสเปกตรัม แสดงดังภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.18 ส่วนประกอบพื้นฐานของเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์ [22]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
 Copyright© by Chiang Mai University  
 All rights reserved