

การศึกษาคุนสมบัติทางไฟฟ้า-แสง และทางจุลโครงสร้างของฟิล์มบางผลึก
นาโนซิงค์ออกไซด์โด๊ป สำหรับการประยุกต์ใช้งานในชั้นส่งผ่านพาหะของ
เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์



นายพีรวุฒิ รัตนวิชัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2567

STUDY OF OPTOELECTRICAL AND NANOSTRUCTURAL PROPERTIES
OF NANOCRYSTALLINE ZINC OXIDE DOPED
FOR APPLICATION IN THE CARRIER
TRANSPORT LAYER OF PEROVSKITE
SOLAR CELL



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Doctor of Philosophy in Electrical Engineering
Suranaree University of Technology
Academic year 2024

การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้า-แสง และทางจุลโครงสร้างของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์
ออกไซด์โดป สำหรับการประยุกต์ใช้งานในชั้นส่งผ่านพาหะของเซลล์แสงอาทิตย์
เพอรอฟสไกต์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรปริญญาดุษฎีบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(ดร.รุ่งเรือง พัฒนากุล)

ประธานกรรมการ



(ผศ. ดร.ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(รศ. ดร.ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์)

กรรมการ



(รศ. ดร.กীরติ ชยะกุลศิรี)

กรรมการ



(รศ. ดร.สุตเชตต์ พจน์ประไพ)

กรรมการ



(รศ. ดร.ยุพาพร รักสกุลพิวัฒน์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

พิรุณ รัตนวิชัย : การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้า-แสง และทางจุลโครงสร้างของฟิล์มบาง
ผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์โด๊ป สำหรับการประยุกต์ใช้งานในชั้นส่งผ่านพาหะของเซลล์
แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ (STUDY OF OPTOELECTRICAL AND NANOSTRUCTURAL
PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE ZINC OXIDE DOPED FOR APPLICATION IN
THE CARRIER TRANSPORT LAYER OF PEROVSKITE SOLAR CELL)

อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์, 215 หน้า.

คำสำคัญ: เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์/ชั้นส่งผ่านพาหะ/ผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์โด๊ป/ต้นทุนต่ำ

ชั้นส่งผ่านอิเล็กตรอน (Electron transport layer) ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ (Perovskite solar cells) เป็นชั้นที่มีความสำคัญมากในการดึงดูดและนำส่งพาหะอิเล็กตรอน (e^-) ที่ผลิตได้จากชั้น (Perovskite) ไปยังขั้วไฟฟ้า (Electrode) ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์สามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าได้ ชั้นส่งผ่านอิเล็กตรอนมีคุณสมบัติการทะลุผ่านของแสง (Transmittance) ที่สูง และสามารถเพิ่มปริมาณอิเล็กตรอนได้จากการตอบสนองต่อแสงในช่วงความยาวคลื่นสั้น เช่น แสงยูวี (UV) อย่างไรก็ตาม การสร้างชั้นนำส่งพาหะอิเล็กตรอนให้มีคุณภาพที่ดียังต้องมีการปรับปรุงลักษณะพื้นผิวให้สามารถดักจับแสงอาทิตย์ได้มากขึ้น มีค่าการทะลุผ่านของแสงที่สูงขึ้นและมีค่าความนำทางไฟฟ้าที่ดี

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาคูสมบัติทางไฟฟ้า-แสง และทางจุลโครงสร้างของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์โด๊ปด้วยสารเจือบิสมัท (Bi) และสารเจืออะลูมิเนียม (Al) สำหรับการประยุกต์ใช้งานเป็นชั้นส่งผ่านพาหะอิเล็กตรอนของเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ การผลิตฟิล์มบางสำหรับชั้นส่งผ่านพาหะอิเล็กตรอนสามารถเตรียมขึ้นโดยวิธีโซล-เจลจากสารละลายซิงค์ออกไซด์เจือด้วย Bi และ Al ที่อะตอมเปอร์เซ็นต์และความหนาของฟิล์มบางแตกต่างกัน โดยฟิล์มบางที่ได้นั้นถูกเคลือบลงบนแผ่นฐาน ITO และแผ่นฐาน quartz ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบแรงหมุนเหวี่ยง (Spin coating) หลังจากนั้นนำฟิล์มบางที่ได้ไปผ่านการแอนนิลแบบ Rapid Thermal Annealing (RTA) ที่ 800°C - 930°C เป็นเวลา 20 วินาที ภายใต้บรรยากาศปกติ จากผลพบว่า ฟิล์มบาง ZnO:Bi เมื่อนำมาเคลือบลงบนแผ่นฐาน ITO สามารถช่วยเพิ่มค่าการทะลุผ่านของแสงประมาณ 10% เมื่อเทียบกับแผ่นฐาน ITO เปล่าๆ เนื่องจากฟิล์มบาง ZnO:Bi มีลักษณะพื้นผิวที่คล้ายกับกลีบและภายในประกอบไปด้วยผลึกนาโนทรงกลมขนาดเช่นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10-20nm ทำให้สามารถช่วยดักจับแสงได้ดียิ่งขึ้น

ฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ 4.0at% นั้นให้ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางที่มีความสม่ำเสมอ ไม่ปรากฏรอยแตกร้าวให้เห็น และให้ค่ากระแสโฟโตที่สูงมากกว่าฟิล์มบาง ZnO:Bi และเมื่อส่องด้วยกล้อง FESEM พบผลึกทรงกลมขนาด 5-15nm กระจายอยู่อย่างหนาแน่น และเมื่อนำมาเคลือบลงบนฟิล์มบาง ZnO:Bi นั้นทำให้ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางมีความเรียบขึ้น และ

ค่ากระแสโฟโตสูงขึ้น จากสมบัติที่ได้ของฟิล์มบาง AZO/ZnO:Bi ทำให้สามารถนำมาพัฒนาเพื่อเป็น
ชั้นส่งผ่านอิเล็กตรอนให้กับเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ได้

เซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตได้ประกอบไปด้วยฟิล์มบาง AZO/ZnO:Bi ผ่านการอบแบบ RTA ที่
อุณหภูมิมากกว่า 890°C นาน 20 วินาที ในโครงสร้าง Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/PS/Au ได้ให้
ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานประมาณ 2.1% V_{oc} ประมาณ 0.64V I_{sc} ประมาณ 8.0mA/cm² และ
FF ประมาณ 0.42



สาขาวิชา วิศวกรรมไฟฟ้า

ปีการศึกษา 2567

ลายมือชื่อนักศึกษา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ผู้วิจัย
ท.อ.อ.อ.

PEERAWOOT RATTANAWICHAJ : STUDY OF OPTOELECTRICAL AND
NANOSTRUCTURAL PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE ZINC OXIDE DOPED FOR
APPLICATION IN THE CARRIER TRANSPORT LAYER OF PEROVSKITE SOLAR CELL.
THESIS ADVISOR : ASST. PROF. THIPWAN FANGSUWANNARAK, Ph.D., 215 PP.

Keyword: Perovskite solar cell/Carrier transport layer/Nanocrystalline zinc oxide
doped/Low cost

The electron transport layer in perovskite solar cells is crucial for capturing and transporting electrons produced by the perovskite layer to the electrode. This process enables the solar cell to generate electricity from sunlight. The electron transport layer has high light transmittance and can increase electron amounts by responding to short-wavelength light such as UV light. However, achieving a high-quality electron transport layer requires improving surface characteristics to better capture sunlight, increase light transmittance, and enhance electrical conductivity.

This research studied the electrical and optical properties, as well as the microstructure, of thin films made from nanocrystalline zinc oxide doped with bismuth (ZnO:Bi) and zinc oxide doped with aluminum (AZO). These films were intended for use as electron transport layers in perovskite solar cells. The thin films were prepared using a sol-gel method from zinc oxide precursor solutions doped with Bi and Al at different atomic percentages and thicknesses. The resulting thin films were coated onto ITO and quartz substrates using spin coating. Subsequently, the thin films underwent rapid thermal annealing (RTA) at temperatures between 800°C to 930°C for 20 seconds under normal atmospheric conditions. The findings revealed that the ZnO:Bi thin films, when coated on ITO substrates, could enhance light transmittance by approximately 10% compared to bare ITO substrates. This improvement was attributed to the flower-like surface morphology of the ZnO:Bi thin films, consisting of spherical nanoparticles approximately 10-20nm in diameter, which effectively trapped light.

The thin AZO film with a doping level of 4.0 atomic percent shows a smooth surface without visible cracks and exhibits a significantly higher photocurrent than the ZnO:Bi thin film. Under FESEM microscopy, spherical nanoparticles with sizes ranging

from 5-15nm are evenly dispersed on its surface. Coating this AZO film on ZnO:Bi enhances the smoothness of the thin film surface and increases its photocurrent. The combined properties of AZO/ZnO:Bi thin films make them suitable as electron transport layers for perovskite solar cells.

The prepared solar cells incorporating AZO/ZnO:Bi thin films, annealed via RTA at temperatures exceeding 890°C for 20 seconds in a Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/PS/Au structure, achieve an energy conversion efficiency of approximately 2.1%, V_{oc} around 0.64V, I_{sc} approximately 8.0mA/cm², and FF approximately 0.42.



School of Electrical Engineering
Academic Year 2024

Student's Signature
Advisor's Signature

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อดิศักดิ์ งามขำ

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เนื่องจากการสนับสนุนจากทุนการศึกษาแก่นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาที่คณาจารย์ได้รับทุนวิจัยจากแหล่งทุนภายนอก (OROG) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ได้รับทุนอุดหนุนการทำกิจกรรมส่งเสริมและสนับสนุนการวิจัยและนวัตกรรมจากสำนักงานการวิจัยแห่งชาติ ได้รับทุนอุดหนุนโครงการวิจัยเพื่อทำวิทยานิพนธ์และทุนนำเสนอผลงานระดับบัณฑิตศึกษาจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อีกทั้งงานวิจัยนี้ได้รับการช่วยเหลืออย่างดียิ่ง จากบุคคลและกลุ่มบุคคลต่าง ๆ ดังนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ให้คำแนะนำปรึกษาทั้งทางด้านวิชาการที่เป็นประโยชน์ต่อการวิจัย แนวทางการดำเนินชีวิตตลอดช่วงระยะเวลาในการทำงานวิจัย อีกทั้งยังคอยให้กำลังใจและเป็นแบบอย่างที่ดีให้กับผู้วิจัยเสมอมา

ดร.รุ่งเรือง พัฒนากุล หัวหน้าฝ่ายสถานีวิจัย และดร.พัฒน์พงศ์ จันท์พวง นักวิทยาศาสตร์ระบบลำเลียงแสง สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เป็นประโยชน์ต่อการวิจัย ตลอดจนให้คำปรึกษาทางด้านวิชาการและชี้แนะแนวทางการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ

คุณอนุสรณ์ ประกอบแก้ว และพนักงานธุรการมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีทุกท่านที่อำนวยความสะดวก ให้ความรู้และแนวทางต่าง ๆ ในการดำเนินงาน

เพื่อนร่วมวิจัยทุกท่าน ที่ห้องปฏิบัติการเซลล์แสงอาทิตย์ อาคารเครื่องมือ 5 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี ที่คอยให้ความช่วยเหลือ และให้กำลังใจในการดำเนินงานวิจัย

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ขอมอบให้กับบิดาและมารดาซึ่งเป็นที่ยรักและเคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ผู้วิจัยตลอดมา จนทำให้ประสบความสำเร็จในชีวิต

พีรภูมิ รัตนวิชัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฐ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	บ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	5
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	6
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ	6
2 ปรีทัศน์วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	7
2.1 ปรีทัศน์วรรณกรรม.....	7
2.1.1 PSC และการสังเคราะห์.....	7
2.1.2 ZnO และการสังเคราะห์.....	15
2.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	17
2.2.1 สารประกอบอินทรีย์.....	17
2.2.2 ผลึก	18
2.2.3 สมบัติของวัสดุ PS.....	20
2.2.4 ฟิล์มบาง ZnO	23
2.2.5 โครงสร้างของ PSC.....	23
2.2.6 องค์ประกอบของชั้น PS.....	24
2.2.7 ความยาวการแพร่ของพาหะ	27

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.2.8	การจัดวางระดับพลังงานที่เหมาะสมของกลุ่มวัสดุ.....	29
2.2.9	การเคลือบชั้น PS	30
2.2.10	โครงสร้างและพันธะทางเคมีของฟิล์มบาง ZnO:Bi.....	32
2.2.11	สมบัติทางไฟฟ้า-อิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบาง ZnO:Bi	36
2.2.12	สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง ZnO:Bi	38
2.2.13	กลไกการสลายตัวของวัสดุ PS	39
2.2.14	การคายตัวของน้ำจากฟิล์มบาง ZnO.....	40
2.2.15	คุณสมบัติของฟิล์มบาง ITO	43
2.2.16	การเกิดอิเล็กตรอน-โฮลของฟิล์มบาง PS	45
2.2.17	รอยสัมผัสโลหะและสารกึ่งตัวนำ.....	47
3	การผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนทรงกลมซึ่งคือออกไซด์โคป สำหรับการประยุกต์ใช้งานในชั้น ส่งผ่านพาหะของเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์.....	49
3.1	ศึกษาการผลิตฟิล์มบาง ZnO:Bi, AZO และ CuI เพื่อเป็นชั้นนำส่งพาหะ อิเล็กตรอนและพาหะโฮลในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์.....	49
3.1.1	การสังเคราะห์ฟิล์มบาง ZnO:Bi.....	49
3.1.2	การสังเคราะห์ฟิล์มบาง ZnO:Al (AZO)	51
3.1.3	การเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดด์ (CuI)	52
3.2	เทคนิคการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า ทางแสง และทางโครงสร้างของฟิล์มบาง.....	53
3.2.1	เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	53
3.2.2	การศึกษาพื้นฐานของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ชนิดส่องกราด.....	54
3.2.3	ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับและการทะลุผ่านของแสง	55
3.2.4	การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง.....	58
3.2.5	เครื่องมือวัดความต้านทานแบบสี่หัวเข็ม (4-point probes).....	59
3.2.6	เครื่องมือวัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์.....	61

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วย	
 บิสมัท และอลูมิเนียม	63
4.1 คุณสมบัติฟิล์มบางผลึกนาโนทรกมลซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัท	
บนแผ่นฐาน ITO	63
4.1.1 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มบาง nc- ZnO:Bi	
บนแผ่นฐาน ITO.....	63
4.1.2 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง nc- ZnO:Bi	
บนแผ่นฐาน ITO.....	67
4.1.3 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง nc- ZnO:Bi	
บนแผ่นฐาน ITO.....	72
4.1.4 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติของความเป็นผลึกของ	
ฟิล์มบาง nc- ZnO:Bi บนแผ่นฐาน ITO	74
4.2 คุณสมบัติฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมที่มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของ	
อะลูมิเนียมแตกต่างกัน	78
4.2.1 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มบาง AZO	
บนแผ่นฐาน Quartz.....	78
4.2.2 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง AZO	
บนแผ่นฐาน Quartz.....	80
4.2.3 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง AZO	
บนแผ่นฐาน Quartz.....	85
4.2.4 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติของความเป็นผลึกของฟิล์มบาง AZO	
บนแผ่นฐาน Quartz.....	86
4.3 คุณสมบัติฟิล์มบางผลึกนาโนทรกมลซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมที่ความหนา	
ของฟิล์มบางแตกต่างกัน.....	90
4.3.1 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มบาง AZO	
บนแผ่นฐาน Quartz ที่ความหนาของฟิล์มบางแตกต่างกัน	90

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.3.2	ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง AZO บนแผ่นฐาน Quartz ที่ความหนาของฟิล์มบางแตกต่างกัน	92
4.3.3	ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง AZO บนแผ่นฐาน Quartz ที่ความหนาของฟิล์มบางแตกต่างกัน	96
4.3.4	ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติของความเป็นผลึกของฟิล์มบาง AZO บนแผ่นฐาน Quartz ที่ความหนาของฟิล์มบางแตกต่างกัน	96
4.4	คุณสมบัติฟิล์มบางผลึกนาโนทรงกลมเชิงค็อกซ์ไดต์เจือด้วยอลูมิเนียมที่ 4.0at% เคลือบบนชั้นเชิงค็อกซ์ไดต์บิสมีส.....	97
4.4.1	ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มบาง AZO/ nc-ZnO:Bi บนแผ่นฐาน ITO และ Quartz	97
4.4.2	ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง AZO/ nc-ZnO:Bi บนแผ่นฐาน ITO และ Quartz	101
4.4.3	ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง AZO/ nc-ZnO:Bi บนแผ่นฐาน ITO และ Quartz	120
4.4.4	ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติของความเป็นผลึกของฟิล์มบาง AZO/nc-ZnO:Bi บนแผ่นฐาน ITO และ Quartz.....	123
4.5	คุณสมบัติฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดด์บนแผ่นฐานควอตซ์ที่ความเข้มข้นของผลึกไอโอไดน์แตกต่างกัน.....	129
4.5.1	ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง CuI.....	129
4.5.2	ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง CuI.....	130
4.5.3	ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มบาง CuI	132
4.5.4	ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติของความเป็นผลึกของฟิล์มบาง CuI.....	134
5	เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่ใช้ฟิล์มบางเชิงค็อกซ์ไดต์เป็นชั้นรวบรวมอิเล็กตรอน	136
5.1	การเตรียมแผ่นฐาน Indium tin oxide.....	136
5.2	การสังเคราะห์ฟิล์มบาง Perovskite.....	136

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

5.3	ผลการวัดความหนาของฟิล์มบาง Perovskite ที่มีผลต่อ ค่า Photocurrent gain.....	138
5.4	ผลการวัดคุณสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบาง Perovskite	139
5.5	ผลของคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางไฟฟ้า และทางแสงของฟิล์มบาง PS/ AZO(2L)/ ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass	142
5.6	เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่ประกอบด้วยฟิล์มบาง AZO/ZnO:Bi เป็น ETL	149
5.7	การวิเคราะห์ต้นทุนการผลิต PSC.....	157
6	สรุปงานวิจัย และข้อเสนอแนะ	159
6.1	สรุปผลการทำวิจัย.....	159
6.2	ข้อเสนอแนะ.....	160
	รายการอ้างอิง	161
	ภาคผนวก.....	171
ภาคผนวก ก	สารเคมีที่ใช้สำหรับงานวิจัยนี้.....	171
ภาคผนวก ข	การล้างแผ่นฐานด้วยวิธี RCA 1-2	176
ภาคผนวก ค	การคำนวณการเตรียมโซล-เจล AZO	179
ภาคผนวก ง	การคำนวณการเตรียมโซล-เจล ZnO: Bi.....	185
ภาคผนวก จ	บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างศึกษา.....	193
	ประวัติผู้เขียน.....	215

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 การเปรียบเทียบระหว่างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด Si กับ PSC ต่างๆ.....	4
2.1 แสดงการรวบรวมความยาวการแพร่ L_D ในวัสดุ PS แต่ละชนิด.....	28
2.2 การเปรียบเทียบ Photocurrent ของฟิล์มบาง ZnO:Bi กับผลการวิจัยอื่นๆ.....	36
2.3 ค่าพลังงานการกระตุ้นของ I^- , Pb^{2+} , และ $CH_3NH_3^+(MA^+)$ ภายในวัสดุ $CH_3NH_3PbI_3$	45
4.1 ผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน ...	71
4.2 การเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตกับวัสดุโลหะออกไซด์ในงานวิจัยอื่นๆ.....	74
4.3 ผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ ของอลูมิเนียมแตกต่างกัน	82
4.4 การเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และความเข้มของยอดสัญญาณ XRD ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นของอะตอมอลูมิเนียมแตกต่างกัน	89
4.5 ผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง AZO ที่ 4.0 at.% ที่จำนวนชั้นแตกต่างกัน.....	93
4.6 ผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L), AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน Quartz ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน	106
4.7 ผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L), AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน.....	109
4.8 การเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตของฟิล์มบาง AZO/ZnO: Bi กับฟิล์มบาง ZnO: Bi และฟิล์มบาง AZO.....	122
4.9 การเปรียบเทียบค่าความนำทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง CuI กับฟิล์มบาง CuI ในงานวิจัยอื่นๆ	130
4.10 ผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง CuI.....	132
5.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง PS.....	138
5.2 ค่า V_{oc} , I_{sc} , FF, และ PCE ของ PSC ที่เงื่อนไข โครงสร้างแตกต่างกัน.....	152
5.3 ประสิทธิภาพเครื่องจักรที่ใช้ในการผลิต PSC.....	158
5.4 ประสิทธิภาพเครื่องจักรสำหรับผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอนโครงสร้างพื้นฐาน	158
ก.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโซล-เจลซึ่งค่อออกไซด์เจือด้วยบิสมีท	172
ก.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโซล-เจลซึ่งค่อออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียม	173

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ก.3	หน้าที่ของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโซล-เจลซึ่งค้อกไซด์เจือด้วยบิสมัท 174
ก.4	หน้าที่ของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโซล-เจลซึ่งค้อกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียม 175
ข.1	สารเคมีในการล้างแผ่นฐาน RCA1-2 178



สารบัญรูป

รูปที่

หน้า

1.1	เซลล์แสงอาทิตย์ในยุคต่างๆจำแนกตามเทคโนโลยีและวิวัฒนาการ	2
1.2	วิวัฒนาการของเซลล์แสงอาทิตย์.....	3
1.3	ความสัมพันธ์ระหว่าง Module Efficiency กับ Minimum Sustainable Price ของ PSC.....	4
1.4	ต้นทุนในการผลิต PSC.....	5
2.1	ชั้น PS จากงานวิจัยของ Firoz Khan และคณะผู้วิจัย.....	8
2.2	PSC จากงานวิจัยของ Ashraf Uddin และคณะผู้วิจัย	9
2.3	PSC จากงานวิจัยของ Shang-Hsuan Wu และคณะผู้วิจัย	10
2.4	PSC จากงานวิจัยของ Ghazaleh Bagha และคณะผู้วิจัย.....	11
2.5	PSC จากงานวิจัยของ Rembianov และคณะผู้วิจัย.....	12
2.6	PSC จากงานวิจัยของ YuchuanShao และคณะผู้วิจัย.....	13
2.7	PSC จากงานวิจัยของ Cristina O และคณะผู้วิจัย	14
2.8	PSC จากงานวิจัยของ Huiyin Zhang และคณะผู้วิจัย.....	14
2.9	PSC จากงานวิจัยของ Vijayaraghavan และคณะผู้วิจัย.....	15
2.10	ผล FTIR ของ AZO poder จากงานวิจัยของ Abdelfattah และคณะ ผู้วิจัย	16
2.11	การเรียงตัวของอะตอมใน (ก) ผลึกเดี่ยว (ข) อสัณฐาน และ (ค) พหุผลึก	19
2.12	(ก) แลตทิซ (Lattice) (ข) หน่วยมูลฐาน (Basis) และ (ค) โครงสร้างผลึก.....	20
2.13	โครงสร้างผลึกของเพอรอฟสไกต์.....	21
2.14	คุณสมบัติพลังงานช่องว่างแบบตรง	21
2.15	โครงสร้างทั่วไปของ PSC.....	22
2.16	การจัดเรียงระดับพลังงานของวัสดุชั้นต่างๆ เช่น ชั้นแคโทด ETL PS HTL และชั้นแอโนด.....	22
2.17	การเคลื่อนที่ของ e^- และ h^+ ส่วนเกินเมื่อมีแสงตกกระทบ	24
2.18	กลไกการเปลี่ยนแปลงรูปแบบวัสดุ PS จากการแอลนีลด้วยความร้อน.....	25
2.19	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ $FAPbI_3$ $MAPbI_3$ และ $CsPbI_3$	26

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.20	ระดับพลังงานผลต่างระหว่าง E_{fn} และ E_{fp}28
2.21	การจัดวางระดับพลังงานที่เหมาะสมของกลุ่มวัสดุสำหรับโครงสร้างของ PSC29
2.22	วิธีการเคลือบชั้น PS ในแบบต่างๆ (ก) Single-step solution deposition (ข) Two-step solution deposition (ค) Vapor-Assisted Solution Deposition และ (ง) Thermal vapor deposition..... 32
2.23	โครงสร้างแบบ Wurtzite ของผลึก ZnO.....33
2.24	การเกาะเกี่ยวของอะตอมบิสมัทแบบแทรกแพร่เข้าไปในโครงผลึกอะตอมของซิงค์ออกไซด์34
2.25	ส่วนประกอบของสารลดแรงตึงผิว.....34
2.26	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง ZnO:Bi ที่เจือด้วยบิสมัท ปริมาณ 0.2 ถึง 6.0 at.% 35
2.27	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง ZnO:Bi ที่เจือด้วยบิสมัทภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น CTAB.....35
2.28	เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในสภาวะมืดและแสงตกกระทบ.....38
2.29	(ก) ก๊าซออกซิเจนในอากาศรวมตัวกับอิเล็กตรอนอิสระเกิดเป็นออกซิเจนไอออน (ข) ออกซิเจนไอออนจับกับไฮโดรเจนเกิดเป็นน้ำ (ค) น้ำที่เกิดขึ้นมาใหม่ทำปฏิกิริยากับชั้นเพอรอฟสไกต์ภายใน.....40
2.30	(ก) ฟิล์ม PS เคลือบอยู่บนชั้น ZnO (ข) ฟิล์ม PS เคลือบอยู่บนชั้น TiO ₂41
2.31	การคายตัวของน้ำจากฟิล์มบาง ZnO42
2.32	การคายตัวของน้ำจากฟิล์มบาง TiO ₂42
2.33	(ก) ฟิล์มเพอรอฟสไกต์ไม่เกิดการสลายตัว และ (ข) ฟิล์มเพอรอฟสไกต์เกิดการสลายตัว43
2.34	โครงสร้างเป็นผลึกทรงลูกบาศก์แบบบิกไบรท์44
2.35	ตำแหน่งช่องว่างของออกซิเจน และตำแหน่งที่ออกซิเจนเข้ามาสร้างพันธะภายในโครงสร้าง ของฟิล์ม ITO.....45
2.36	กลไกการเคลื่อนที่ของ Cations anions ประจุ และคู่พาหะ ภายใต้สภาวะมืด-สว่าง (ก) ชั้น PS ETL และ HTL มาสัมผัสกันในช่วงแรก (ข) ภายใต้สภาวะ Equilibrium (ค) ภายใต้แสง ในตอนเริ่มแรก (ง) ภายใต้แสงสภาวะคงที่ และ (จ) เมื่อดับไฟ46

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.37 (ก) รอยสัมผัสโหนดระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำ (ข) รอยสัมผัสเรกติไฟร์ระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำ.....	48
3.1 ขั้นตอนการเตรียม ZnO:Bi sol-gel.....	49
3.2 ขั้นตอนการสร้างฟิล์มบาง ZnO:Bi.....	50
3.3 เครื่อง Spinner ยี่ห้อ Laurell รุ่น WS-400B-8NPP/LITEในห้องปฏิบัติการ F5105 สำหรับเทคนิคหมุนด้วยแรงเหวี่ยง.....	51
3.4 ขั้นตอนการเตรียม AZO sol-gel.....	52
3.5 ขั้นตอนการสร้างฟิล์มบาง AZO.....	52
3.6 (ก) เครื่อง Thermal Evaporation และ (ข) การเตรียมฟิล์มบาง CuI.....	53
3.7 เครื่อง X-ray Diffraction(D8).....	54
3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด FESEM.....	55
3.9 เครื่อง UV-Vis spectrophotometer.....	56
3.10 เทคนิคการวัดแบบ 2 โพรบ.....	58
3.11 เครื่องมือวัดความต้านทานแบบสี่หัวเข็ม (4-point probes).....	59
3.12 การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าแผ่นด้วย 4-point probes.....	60
3.13 เครื่องมือวัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์.....	62
4.1 ภาพถ่าย FESEM ของฟิล์มบาง nc- ZnO:Bi/ITO ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า (ก) อบที่ 200°C 30 นาที (ข) แอลนีลที่ 520°C 2 ชม. (ค) RTA ที่ 700°C 20 วินาที (ง) RTA ที่ 910°C 20 วินาที (จ) RTA ที่ 930°C 20 วินาที และ (ฉ) RTA ที่ 930°C 10วินาที.....	64
4.2 ภาพถ่าย FESEM ของแผ่นฐาน ITO ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า (ก) อบที่ 200°C 30 นาที (ข) แอลนีลที่ 520°C 2 ชม. (ค) RTA ที่ 700°C 20วินาที (ง) RTA ที่ 910°C 20วินาที (จ) RTA ที่ 930°C 10วินาที และ (ฉ) RTA ที่ 930°C 20วินาที.....	65
4.3 ภาพถ่ายพื้นผิว cross-sectional (ก) ฟิล์มบาง nc-ZnO: Bi บนแผ่นฐาน ITO แอลนีลแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที และ (ข) แผ่นฐาน ITO ที่ไม่ผ่านการแอลนีล.....	66
4.4 ค่าความหนาเฉลี่ยของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO.....	67

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5 (ก) สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) และ (ข) สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน.....	68
4.6 ก) สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) และ (ข) สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน.....	69
4.7 (ก) ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสง (ข) ค่าคงที่ไดโพลีตริกส่วนจริง และ (ค) ค่าคงที่ไดโพลีตริกส่วนจินตภาพของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน	70
4.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(ah\nu)^2 \times 10^{10} (cm^{-1}eV)^{-2}$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน.....	72
4.9 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่าง J-V และ (ข) ค่ากำลังขยายของกระแสโฟโตที่แรงดัน 0.5V ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน.....	73
4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง ITO บนแผ่นฐานกระจกที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกันเปรียบเทียบกับ การ Dry และการ Anneal.....	75
4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน.....	76
4.12 (ก) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทาน และขนาดเกรนของผลึกของฟิล์มบาง ITO และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดผลึกของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน	77
4.13 ภาพถ่าย FESEM ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า และ 100,000 เท่า (ภาพเล็ก) ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียมแตกต่างกัน	79
4.14 ภาพถ่าย Cross-sectional ของฟิล์มบาง AZO/Quartz substrate.....	80
4.15 (ก) สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) และ (ข) สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียมแตกต่างกัน	81

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.16 (ก) ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสง (ข) ค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกส่วนจริง และ (ค) ค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกส่วนจินตภาพ ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียมแตกต่างกัน	83
4.17 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(ahv)^2 \times 10^{10} (cm^{-1}eV)^{-2}$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียมแตกต่างกัน	84
4.18 ความสัมพันธ์ระหว่าง J-V ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียมแตกต่างกันผ่านการอบแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที	85
4.19 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียมแตกต่างกันผ่านการอบแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที	87
4.20 ความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดของผลึกของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียมแตกต่างกันผ่านการอบแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที	88
4.21 ภาพถ่าย FESEM ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า และ 100,000 เท่า ของฟิล์มบาง AZO ที่ 4.0 at.% ที่จำนวนชั้นแตกต่างกัน	91
4.22 ภาพถ่าย FESEM Cross-sectional ของฟิล์มบาง AZO ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า (ก) 4 ชั้น และ (ข) 5 ชั้น	92
4.23 (ก) สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) และ (ข) สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบาง AZO ที่ 4.0 at.% ที่จำนวนชั้นแตกต่างกัน	93
4.24 (ก) ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสง (ข) ค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกส่วนจริง และ (ค) ค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกส่วนจินตภาพ และ (ง) ความสัมพันธ์ระหว่าง $(ahv)^2 \times 10^{10} (cm^{-1}eV)^{-2}$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง AZO ที่ 4.0 at.% ที่จำนวนชั้นแตกต่างกัน	95
4.25 ความสัมพันธ์ระหว่าง J-V ของฟิล์มบาง AZO ที่จำนวนชั้นแตกต่างกัน	96
4.26 (ก) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดของผลึกของฟิล์มบาง AZO ที่จำนวนชั้นแตกต่างกัน	97
4.27 ภาพถ่าย FESEM ของพื้นผิวฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO ที่ผ่านการ Dry ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 30 นาที (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO	98

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.28 ภาพถ่าย FESEM ของพื้นผิวฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO ที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 890°C เป็นเวลา 20 วินาที (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO	99
4.29 ภาพถ่าย FESEM ของพื้นผิวฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO ที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 910°C เป็นเวลา 20 วินาที (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO	100
4.30 ภาพถ่าย FESEM Cross-sectional ของฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO ที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 890°C เป็นเวลา 20 วินาที (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO.....	101
4.31 สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน.....	102
4.32 สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน.....	104
4.33 สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน.....	105
4.34 สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน.....	108
4.35 ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน.....	110

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.36 ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน	112
4.37 ค่าคงที่ไดโพลีกรีกส่วนจริงของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L) /ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน	113
4.38 ค่าคงที่ไดโพลีกรีกส่วนจริงของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L) /ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน	114
4.39 ค่าคงที่ไดโพลีกรีกส่วนจินตภาพของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน	116
4.40 ค่าคงที่ไดโพลีกรีกส่วนจินตภาพของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน	117
4.41 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2 \times 10^{10} (cm^{-1} eV)^{-2}$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน	118
4.42 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2 \times 10^{10} (cm^{-1} eV)^{-2}$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L) /ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน	120
4.43 ความสัมพันธ์ระหว่าง J-V ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน	121

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.44 ความสัมพันธ์ระหว่าง J-V ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน.....	123
4.45 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน.....	124
4.46 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน.....	126
4.47 ความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดผลึกของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน.....	127
4.48 ความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดผลึกของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน.....	128
4.49 ความสัมพันธ์ระหว่าง J-V ของฟิล์มบาง CuI ที่ความเข้มข้นของผลึกไอโอดีน แตกต่างกัน	129
4.50 (ก) สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) (ข) สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) และ (ค) ความสัมพันธ์ระหว่าง $(ah\nu)^2 \times 10^{10} (cm^{-1}eV)^{-2}$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง CuI.....	131
4.51 ภาพถ่าย FESEM ของฟิล์มบาง CuI ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า (ก) 0.12g (ข) 0.14g และที่กำลังขยาย 30,000 เท่า (ค) 0.12g (ง) 0.14g และ (จ) ภาพถ่าย Cross-sectional ของฟิล์มบาง CuI.....	133
4.52 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง CuI	135
4.53 ความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดของผลึกของฟิล์มบาง CuI.....	135

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.1	ขั้นตอนการล้างแผ่นฐาน ITO..... 136
5.2	ขั้นตอนการผลิตฟิล์มบาง PS..... 137
5.3	ความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วรอบการเคลือบด้วยเทคนิคแรงหมุนเหวี่ยงกับค่า Photocurrent gain และ ค่าความหนา..... 139
5.4	ความหนาของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่วัดด้วยเครื่อง Bruker Optical Profilometer..... 139
5.5	ภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มบาง PS บนชั้นฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่ความเร็วรอบ (ก) 1,000rpm (ข) 2,000rpm (ค) 3,000rpm (ง) 4,000rpm และ(จ) 5,000rpm..... 140
5.6	ภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มบาง PS บนชั้นฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่ความเร็วรอบ 2,000rpm (ก) 60°C (ข) 70°C (ค) 80°C (ง) 90°C (จ) 100°C และ(ฉ) 110°C..... 141
5.7	ภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มบาง PS บนชั้นฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า (ก) 60°C (ข) 70°C (ค) 80°C (ง) 90°C (จ) 100°C และ(ฉ) 110°C ที่ถ่ายด้วยเครื่อง Optical microscope..... 141
5.8	ภาพถ่ายฟิล์มบาง PS บนชั้นฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่กำลังขยาย 100 เท่า (ก) ไม่ใส่สารปรับปรุงพื้นผิว และ(ข) ใส่สารปรับปรุงพื้นผิว EA: IPA ที่อัตราส่วน 1:2..... 142
5.9	สเปกตรัมการดูดกลืนทางแสงของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass 143
5.10	ความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันการดูดกลืนทางแสง $(\alpha h\nu)^2 \times 10^{10} (cm^{-1}eV)^{-2}$ กับ พลังงานโฟตอน $h\nu$ ของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass..... 143
5.11	ความสัมพันธ์ของค่า Photocurrent gain ของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO /Glass ภายใต้การให้ความร้อนด้วย Hotplate ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 144
5.12	ความสัมพันธ์ค่า Average surface roughness ของฟิล์มบาง ZnO/ITO/Glass ของชิ้นงานต่างๆ 145

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.13 (ก) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/Quartz และ PS/AZO(3L)/ZnO:Bi(1L)/Quartz (ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดผลึกของฟิล์มบาง.....	146
5.14 ภาพถ่าย FESEM ของ (ก) PS/AZO(3L)/ZnO:Bi(1L)/ITO/Glass และ (ข) PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า (ภาพใหญ่) และที่กำลังขยาย 30,000 เท่า (ภาพเล็ก).....	147
5.15 ภาพถ่ายฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass (ซ้าย) และฟิล์มบาง PS/ZnO:Bi/ITO /Glass (ขวา) ภายใต้การให้ความร้อนด้วย Hotplate ที่อุณหภูมิ 90°C ที่ความชื้นน้อยกว่า 40%RH เป็นเวลา 10 นาที (ก) 1 วินาที (ข) 5 วินาที (ค) 10 นาที (ง) 15 นาที (จ) 20 นาที (ฉ) 30 นาที (ช) 40 นาที (ซ) 50 นาที และ (ณ) 60 นาที.....	148
5.16 โครงสร้างของ PSC (ก) Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Au (ข) Glass/ITO /ZnO:Bi /AZO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Carbon tape และ (ค) Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Cu/ ITO/Glass.....	150
5.17 โครงสร้างของPSC (ก) Glass/ITO/ZnO:Bi/ AZO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Au (ข) Glass/ITO/ ZnO:Bi/AZO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Carbon tape-Cu tape และ (ค) Glass/ITO/ ZnO:Bi/AZO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Cu/ITO/Glass).....	150
5.18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้า (V) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) ของ PSC.....	151
5.19 ความสัมพันธ์ระหว่าง V_{oc} กับ PSC.....	154
5.20 ความสัมพันธ์ระหว่าง I_{sc} กับ PSC.....	155
5.21 ความสัมพันธ์ระหว่าง FF กับ PSC.....	155
5.22 ความสัมพันธ์ระหว่าง PCE กับ PSC.....	156
5.23 ความสัมพันธ์ระหว่าง PCE กับช่วงเวลาที่เปลี่ยนแปลงไปของ PSC ที่ขนาดเซลล์ เท่ากับ 0.06cm ²	157
ข.1 การล้างแผ่นฐานด้วยวิธี RCA 1-2.....	177

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

A	=	พื้นที่หน้าตัด
Ag	=	โลหะเงิน (Silver)
Ag paste	=	กาวเงิน
Al	=	โลหะอะลูมิเนียม (Aluminium)
Ar	=	ก๊าซอาร์กอน (Argon gas)
CTAB	=	Cetyltrimethyl ammonium bromide ($C_{19}H_{42}BrN$)
CdTe	=	Cadmium telluride solar cell
CIGS	=	copper indium gallium selenide
C-Si	=	Single Crystalline Silicon Solar Cell
DMF	=	Dimethylformamide
eV	=	หน่วยอิเล็กตรอนโวลต์
Eg	=	Energy band gap
ETL	=	Electron transport layer
FF	=	ฟิลแฟคเตอร์ (Fill factor)
FE-SEM	=	Field Emission Scanning Electron Microscope
HCl	=	กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid)
HF	=	กรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid)
HTL	=	Hole transport layer
HNO ₃	=	กรดไนตริก (Nitric acid)
H ₂ O	=	น้ำที่ผ่านการกำจัดไอออนต่าง ๆ (Deionized water)
H ₂ O ₂	=	ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide)
IPA	=	ไอโซโพรพานอล (Isopropanol)
IR lamp	=	หลอดอินฟราเรด
ITO	=	Indium Tin Oxide
I _{sc}	=	กระแสลัดวงจร (Short-circuit current)

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

J	=	ความหนาแน่นกระแส (Current density)
J_{sc}	=	ความหนาแน่นของกระแสลัดวงจร (Short-circuit current density)
KOH	=	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium Hydroxide)
L	=	ความยาวรวมของชิ้นงาน
L_e	=	ระยะทางการแพร่ของอิเล็กตรอน
L_h	=	ระยะทางการแพร่ของโฮล
MAI	=	Methylammoniumiodide
MSP	=	Minimum Sustainable Price
n	=	ดัชนีหักเหแสง
NiO	=	นิกเกิล(II)ออกไซด์
NREL	=	National Renewable Energy Laboratory
N_2	=	ก๊าซไนโตรเจน (Nitrogen gas)
NH_3	=	ก๊าซแอมโมเนีย (Ammonia gas)
NH_4OH	=	แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide)
nm	=	นาโนเมตร
O_2	=	ก๊าซออกซิเจน (Oxygen gas)
PV cell	=	Photovoltaic cell
PECVD	=	กระบวนการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยพลาสมา (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)
P_{in}	=	กำลังไฟฟ้าอินพุต 1000 W/m^2 ที่แสงมาตรฐาน AM1.5
RCA	=	Radio corporation of America
RTA	=	Rapid Thermal Annealing
R_s	=	ความต้านทานอนุกรม (Series resistance)
R_{sh}	=	ความต้านทานขนาน (Shunt resistance)
SEM	=	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)
T	=	อุณหภูมิ
TCL	=	Transparent conducting layer

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

UV-Vis	=	UV-Visible spectrophotometer
V	=	แรงดันไฟฟ้า (Voltage)
V_{mp}	=	แรงดันไฟฟ้าที่กำลังไฟฟ้าสูงสุด
V_{oc}	=	แรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร (Open-circuit voltage)
XRD	=	X-ray Diffractometer
ZnO	=	ซิงค์ออกไซด์
Ω	=	โอห์ม (Ohm)
η	=	ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (Efficiency)
λ	=	ความยาวคลื่น
μm	=	ไมโครเมตร
ρ	=	สภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity)



บทที่ 1

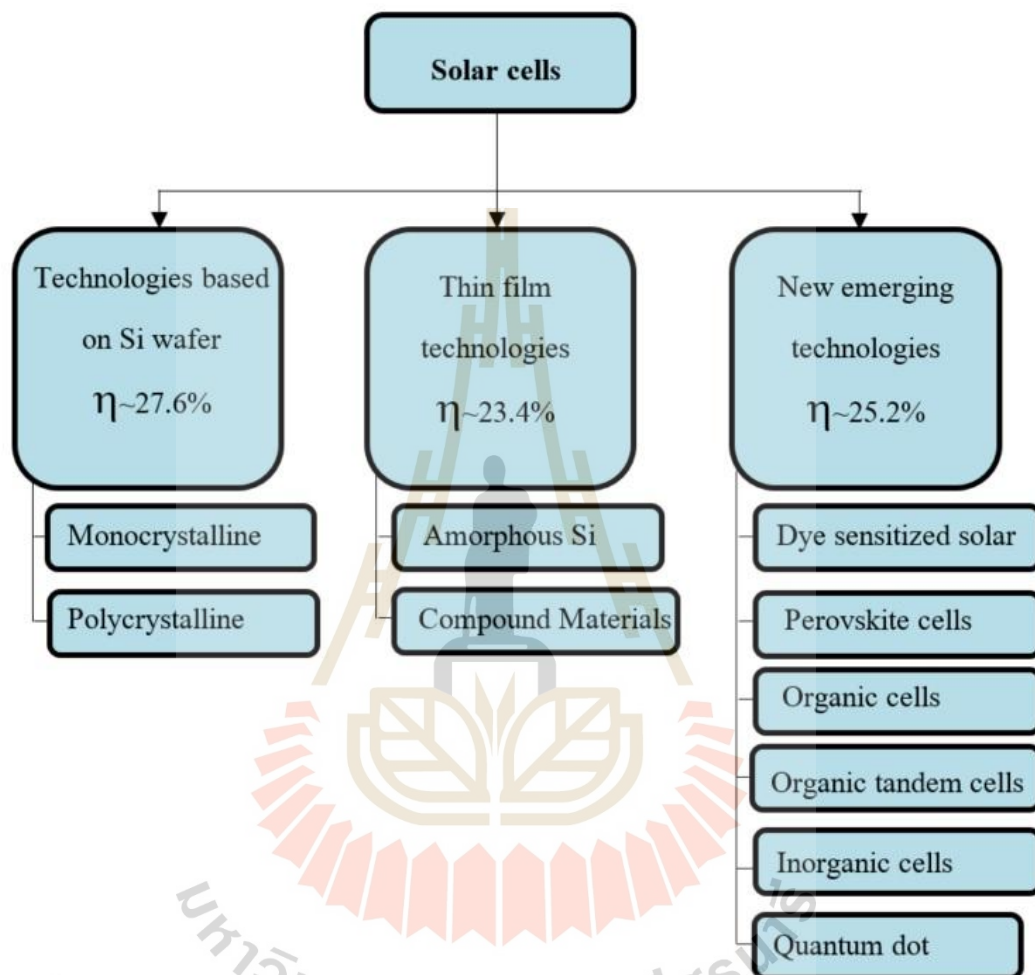
บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ในยุคปัจจุบันนี้ พลังงานไฟฟ้าถือเป็นสิ่งที่สำคัญมากที่สุดอีกหนึ่งปัจจัยในการดำรงชีวิตประจำวัน การสื่อสาร การคมนาคม การศึกษา และขับเคลื่อนเศรษฐกิจของประเทศให้เจริญก้าวหน้า ทำให้การใช้พลังงานไฟฟ้านั้นมีแนวโน้มที่เพิ่มมากขึ้น โดยพลังงานไฟฟ้าส่วนใหญ่นั้นมาจากการนำแหล่งพลังงานที่มีจำกัดบนพื้นผิวโลกมาผ่านกระบวนการแปลงเป็นพลังงานทางไฟฟ้า เช่น น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน และฟอสซิล ทำให้แหล่งพลังงานเหล่านี้มีแนวโน้มลดลงอย่างรวดเร็วและเมื่อเรานำพลังงานเหล่านี้มาใช้งานก็就会有การปล่อยก๊าซต่างๆ ออกมา เช่น ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา สิ่งเหล่านี้ทำให้เกิดมลภาวะในอากาศ ปัญหาสุขภาพของชุมชนที่อยู่ใกล้เคียงโรงไฟฟ้า และเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ทำให้เกิดภาวะเรือนกระจกซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้โลกร้อนขึ้น แม้ว่าที่ผ่านมาประเทศไทยได้ใช้พลังงานไฟฟ้าที่ผลิตได้จากน้ำในเขื่อน แต่ก็มีข้อจำกัดด้วยสถานที่ต้องมีแหล่งน้ำขนาดใหญ่และมีปริมาณน้ำที่เพียงพอเท่านั้น และอาจมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสังคมได้เมื่อมีการฝังทลายของเครื่องจักรน้ำ ดังนั้นมนุษย์จึงพยายามหันมาศึกษาวิจัยพลังงานทดแทน เช่น พลังงานความร้อนใต้พิภพ พลังงานคลื่น และพลังงานจากแสงอาทิตย์ ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่สะอาด อีกทั้งยังไม่มีมีการปล่อยก๊าซเรือนกระจกออกสู่ชั้นบรรยากาศ และเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนสามารถใช้ได้โดยไม่หมดสิ้นไป

เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell: PS) เป็นสิ่งประดิษฐ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สร้างมาจากวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีความสามารถผลิตพาหะอิเล็กตรอน (e^-) และพาหะโฮล (h^+) เพิ่มขึ้นจากแสงแดดหรือแสงอาทิตย์ และแปลงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยการนำสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิกอนมาผ่านกระบวนการทางเคมี เพื่อให้ได้ซิลิกอนบริสุทธิ์ผลึกเดี่ยว (Single crystalline) แบบผลึกกรรม (Poly crystalline) และแบบไม่เป็นผลึก (Amorphous) เซลล์แสงอาทิตย์สามารถจำแนกออกเป็น 3 ยุคใหญ่ๆ แสดงแผนภูมิดังรูปที่ 1.1 คือ ยุคที่ 1 เซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้แผ่นผลึกซิลิกอนโครงสร้างรอยต่อ พี-เอ็น ยุคที่ 2 เซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้างแบบฟิล์มบางที่ทำมาจากวัสดุสารกึ่งตัวนำซิลิกอนที่มีโครงสร้างแบบบอสตัน และวัสดุสารประกอบของคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมเซเลไนด์ (Copper indium gallium selenide : CIGS) ซึ่งทำให้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางนี้มีราคาที่ถูกกว่าแบบผลึก ยุคที่ 3 ยุคเกิดใหม่ (Emerging PV cell) เซลล์แสงอาทิตย์จากฟิล์มบางวัสดุอินทรีย์ เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye sensitized solar cells) PSC (Perovskite solar cell : PSC) ควอนตัมดอท (Quantum dot) ซึ่งเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีองค์ประกอบหลักจากวัสดุอินทรีย์ที่

เป็นส่วนสำคัญในการผลิตพาหะอิเล็กทรอนิกส์ โดยเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีโครงสร้างมาจากวัสดุอินทรีย์ เช่น PSC และเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงจะมีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิกอนรอยต่อ พี-เอ็น



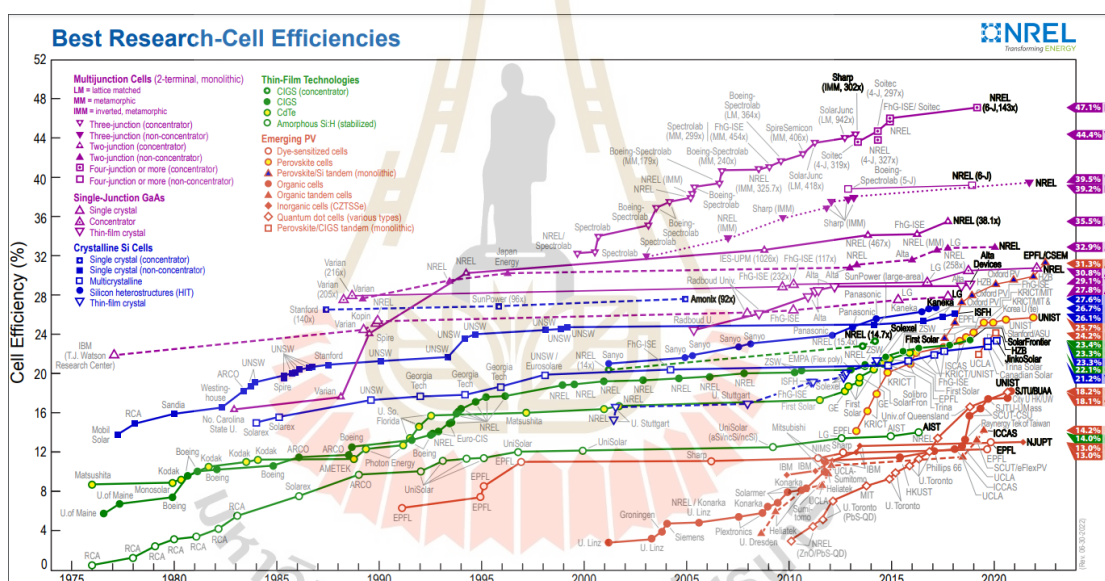
รูปที่ 1.1 เซลล์แสงอาทิตย์ในยุคต่างๆจำแนกตามเทคโนโลยีและวิวัฒนาการ

PSC นั้นเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ในยุคใหม่ที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจาก PSC ให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (η) ที่ค่อนข้างสูง และมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องภายในระยะเวลาไม่กี่ปีที่ผ่านมา จากช่วง ค.ศ. 2009-2024 เพิ่มขึ้นจาก 3.8% เป็น 25.7% ดังในรูปที่ 1.2 จาก วิวัฒนาการของเซลล์แสงอาทิตย์ (National Renewable Energy Laboratory: NREL) โดยมีลักษณะเด่นดังนี้

1. ชั้นดูดกลืนแสง หรือ ชั้นเพอรอฟสไกต์ (Perovskite: PS) สามารถเตรียมขึ้นได้ง่ายจากการผสมสารละลายของสารประกอบของเมทิลแอมโมเนียมไอโอดีน

(Methylammoniumiodide : MAI) ลีดเฮไลด์ (Lead halides) กับสารตัวทำละลาย เช่น ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (Dimethylformamide : DMF) ในสัดส่วนที่เหมาะสม

- ฟิล์มบาง PS ให้ค่าช่องว่างพลังงาน (Energy band gap : E_g) ที่สามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของวัสดุ (Noor, Iqbal et al. 2021)
- ฟิล์มบาง PS ให้ค่าความยาวในการแพร่ของพาหะ (Diffuse length) ที่สูงทำให้สามารถปรับเพิ่มความหนาของชั้น PS ได้ (Shrestha, Li et al. 2022)
- ฟิล์มบาง PS สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400nm ถึง 750nm ได้ดีซึ่งเป็นช่วงแสงที่มองเห็นได้ (Visible wavelength)
- ฟิล์มบาง PS นั้นสามารถปรับเปลี่ยนค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะได้ (Gebremichael, Alemu et al. 2017)



รูปที่ 1.2 วิวัฒนาการของเซลล์แสงอาทิตย์ (Energy Laboratory, 2024)

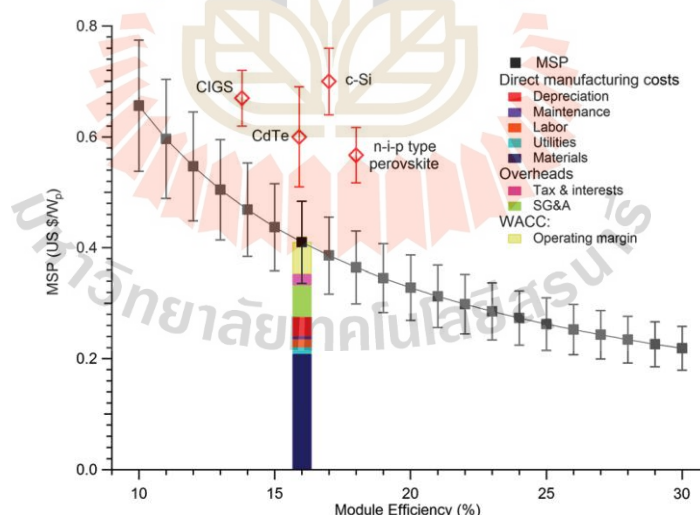
จากตารางที่ 1.1 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด Si กับ PSC พบว่า PSC มีราคาต้นทุนในการผลิตต่ำกว่าครึ่งหนึ่งเมื่อเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด Si ในขณะที่ η ไม่ได้แตกต่างกันมาก โดยเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด Si ให้ η อยู่ที่ 26.7% และ PSC อยู่ที่ 25.7% แต่อย่างไรก็ตาม PSC ปัจจุบันสามารถมีอายุการใช้งานได้เพียงแค่ 1 ปี ซึ่งยังคงต้องมีการพัฒนาและวิจัยต่อไป

ตารางที่ 1.1 การเปรียบเทียบระหว่างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด Si กับ PSC ต่างๆ

(Qiu, Chu et al. 2020)

	Si solar cell	PSC
Cost	$\sim 0.3 \$W^{-1}$	$< 1/2$ of Si
Efficiency	26.7%	25.7%
Lifetime	25 years	1 year

จากรูปที่ 1.3 แสดงความสัมพันธ์ Minimum Sustainable Price (MSP)(US\$/Wp) กับ Module Efficiency (%) งานวิจัยของ (Song, McElvany et al. 2017) พบว่า PSC โครงสร้าง p-i-n มีแนวโน้มที่ MSP ลดลงเมื่อ Module Efficiency เพิ่มขึ้น และที่ Module Efficiency ของเซลล์แสงอาทิตย์ เท่ากับ 16% PSC โครงสร้าง p-i-n จะให้ MSP อยู่ที่ 0.41 $\$/Wp$ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิด CdTe จะให้ MSP อยู่ที่ 0.60 $\$/Wp$ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิด CIGS จะให้ MSP อยู่ที่ 0.67 $\$/Wp$ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิด C-Si จะให้ MSP อยู่ที่ 0.64-0.76 $\$/Wp$ และ PSC โครงสร้าง n-i-p จะให้ MSP อยู่ที่ 0.57 $\$/Wp$ พบว่า MSP ของเซลล์แสงอาทิตย์ทั้ง 4 ชนิดนั้น PSC จะให้ราคาการผลิตที่ต่ำที่สุดจากทั้ง 4 ชนิดและโครงสร้าง PSC แบบ p-i-n นั้นจะให้ MSP ที่ต่ำกว่าโครงสร้างแบบ n-i-p

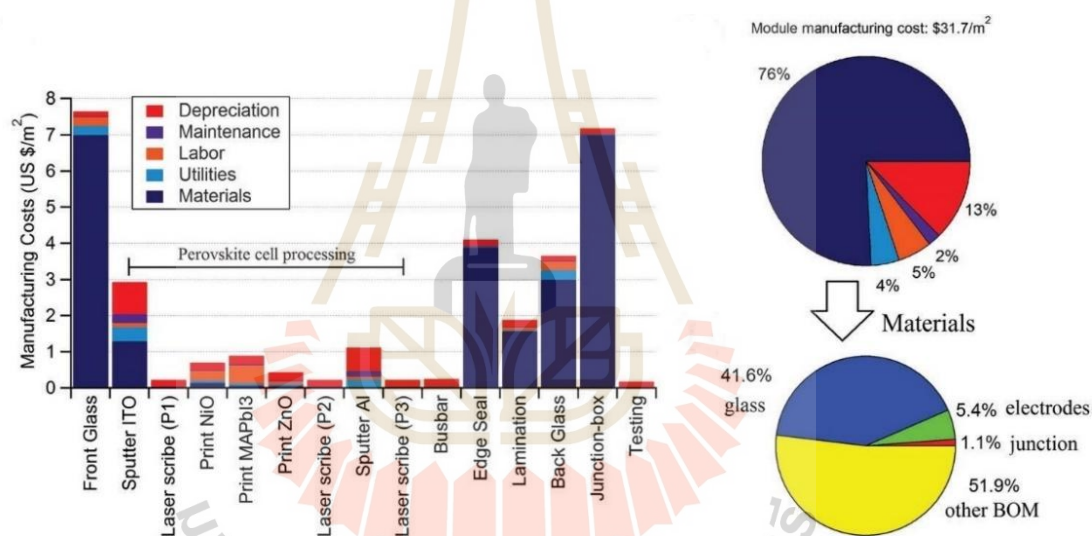


รูปที่ 1.3 ความสัมพันธ์ระหว่าง Module Efficiency กับ Minimum Sustainable Price ของ PSC (Song, McElvany et al. 2017)

จากรูปที่ 1.4 แสดงต้นทุนในการผลิต PSC (Song, McElvany et al. 2017) โดยวัสดุและขั้นตอนในการผลิต PSC นั้นประกอบด้วย 1.กระจกด้านหน้า (Front Glass) สำหรับใช้เป็นแผ่นฐาน

ในการสร้างชั้น ITO ด้วยเทคนิคการเคลือบสเปตเตอริง (Sputtering) เพื่อสร้างเป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง แอนโนด 2.การตัดฟิล์มบางส่วนของแผ่นฐาน ITO ด้วยเทคนิคเลเซอร์ สกริป (Laser scribe) 3.การเคลือบชั้นนิกเกิล (Ni) ออกไซด์ (NiO) บนชั้นแผ่นฐาน ITO ด้วยเทคนิคการปรี้นเพื่อสร้างเป็นชั้นนำส่งพาหะโฮล (HTL) 4.เคลือบชั้น MAPbI₃ ลงบนชั้น NiO ด้วยเทคนิคการปรี้นเพื่อสร้างเป็นชั้นดูดกลืนแสงให้กับ PSC 5.เคลือบชั้น ZnO ด้วยเทคนิคการปรี้นสำหรับสร้างเป็น ETL และอื่นๆ พบว่าในการผลิต PSC นั้นจะใช้ต้นทุนการผลิตรวมทั้งหมดเท่ากับ 31.7 \$/m² โดยส่วนใหญ่จะเป็นราคาของวัสดุ (Materials) ซึ่งจะมีค่ามากที่สุดคิดเป็น 76% ในขณะที่ค่าต้นทุนของการดูแลเครื่องจักรนั้นจะมีค่าน้อยที่สุดคิดเป็น 2%

ราคาของวัสดุโดยส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วย กระจกสำหรับใช้เป็นแผ่นฐานคิดเป็น 41.6% จากวัสดุทั้งหมด และ NiO, ZnO, MAPbI₃ คิดเป็น 51.9%



รูปที่ 1.4 ต้นทุนในการผลิต PSC (Song, McElvany et al. 2017)

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยเจือด้วยอลูมิเนียม ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลเจลภายใต้เงื่อนไข ความเข้มข้นของอะตอมเปอร์เซ็นต์อลูมิเนียม ความหนาของฟิล์มบาง อุณหภูมิการอบด้วยความร้อนแบบใช้เวลาสั้น และช่วงเวลากการอบ เพื่อให้คุณสมบัติทางโครงสร้างจุลภาค ทางแสง ทางไฟฟ้า-อิเล็กทรอนิกส์ที่เหมาะสมกับเซลล์แสงอาทิตย์
- 1.2.2 เพื่อศึกษาผลของคุณสมบัติทางไฟฟ้า-อิเล็กทรอนิกส์ และทางแสงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอลูมิเนียมที่มีต่อเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์

- 1.2.3 เพื่อศึกษาผลของค่าแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร กระแสลัดวงจร ค่าฟิลแฟคเตอร์ และค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของแสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ต้นแบบที่ประกอบด้วยชั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอลูมิเนียม

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาการผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอลูมิเนียมในเงื่อนไขความเข้มข้นของอะตอมเปอร์เซ็นต์ ความหนาของฟิล์มบาง อุณหภูมิการแอนนิลแบบ Rapid Thermal Annealing และช่วงเวลาการแอนนิล
- 1.3.2 ศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้างจุลภาค ทางแสง ทางไฟฟ้า-อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโต (Photocurrent) ค่าการทะลุผ่านของแสง (Transmittance) ค่าช่องว่างพลังงาน (Energy band gap) คุณสมบัติของพื้นผิว (Surface morphology) ค่าความหนาของฟิล์มบาง (Thickness) คุณสมบัติความเป็นไดอิเล็กทริก (Dielectric) และความเป็นผลึกนาโนของฟิล์มบาง (Nanocrystallinity characterization) ของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอลูมิเนียมสำหรับเป็นชั้นนำส่งพาหะอิเล็กตรอน
- 1.3.3 ศึกษาผลของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอลูมิเนียมที่มีต่อค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

- 1.4.1 ได้ความรู้ในการศึกษาการปรับปรุงฟิล์มบาง ZnO จากการเจือสารด้วย Al และ Bi
- 1.4.2 ได้สร้าง PSC โดยมี AZO/nc-ZnO:Bi เป็น ETL
- 1.4.3 ได้เผยแพร่บทความวิจัยเกี่ยวกับการปรับปรุงฟิล์มบาง ZnO ในระดับนานาชาติ
- 1.4.4 เพื่อเป็นแนวทางในการผลิตฟิล์มบางนำไฟฟ้าสำหรับการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมเซลล์แสงอาทิตย์หรือเซ็นเซอร์ทางอิเล็กทรอนิกส์

บทที่ 2

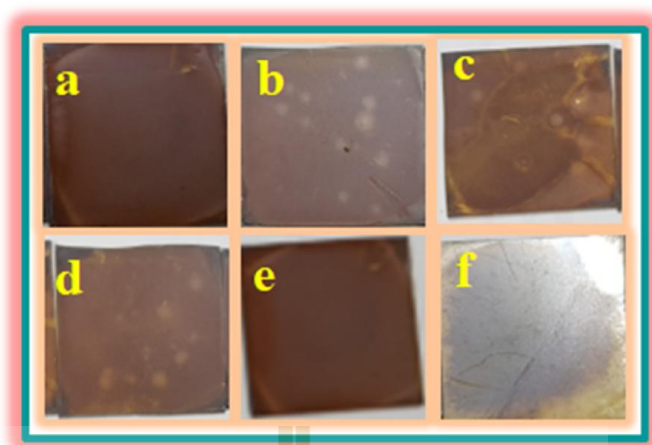
ปรีทัศน์วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปรีทัศน์วรรณกรรม

2.1.1 PSC และการสังเคราะห์

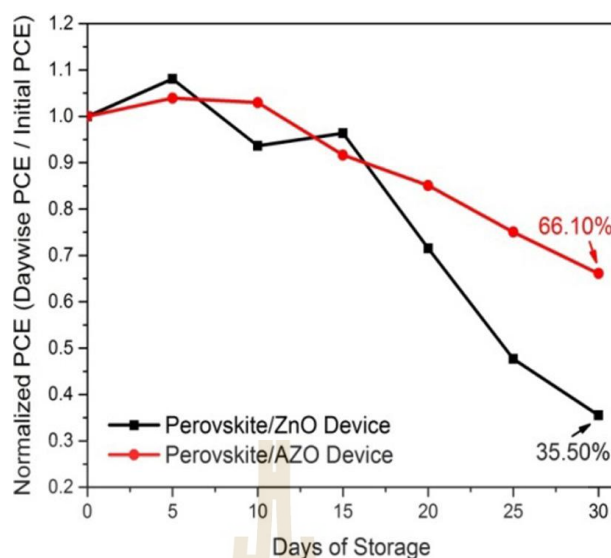
Ivy M. Asuo และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2020) ได้ทำการสร้าง PSC ภายใต้บรรยากาศความชื้น (25-55%RH) โดยวิธีการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยงสำหรับสร้างชั้น ETL, PS, และ HTL และได้มีการปรับปรุงโครงสร้างของชั้น PS ให้มีความเสถียรต่อความชื้นมากขึ้นโดยการปรับเปลี่ยนหมู่ Halide ของชั้น PS พบว่า PSC ที่ได้นั้นจะมีความเสถียรมากกว่า 7,000 ชั่วโมงและหลังจากนั้นประสิทธิภาพการแปลงพลังงานจะลดต่ำลงเหลือ 80% เซลล์มีโครงสร้างประกอบด้วย Glass/FTO/Li-doped mesoporous $\text{TiO}_2/\text{Cs}_x(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})\text{Pb}_{(100-x)}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3/\text{spiro-OMe-TAD}/\text{Au}$ ขนาดพื้นที่รับแสงของ PSC นั้นจะมีขนาดเท่ากับ $0.45\text{ cm} \times 0.15\text{ cm}$ หรือ 0.067 cm^2 โดยจะใช้หน้ากากและเปิดช่องเพื่อทำเป็นพื้นที่รับแสง โดย PSC ที่ได้นั้นจะให้ $\eta \sim 20.31 \pm 0.95\%$ ภายใต้ความเข้มแสงที่ AM 1.5G ($100\text{ mW}/\text{cm}^2$) โดยมีค่า $J_{sc} = 25.79 \pm 0.43\text{ mA}/\text{cm}^2$ $V_{oc} = 1.08 \pm 0.03\text{ V}$ และ $FF = 0.728 \pm 1.23$ (Asuo, Gedamu et al. 2020)

Firoz Khan และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2023) ได้ทำการศึกษาการสร้าง PSC ด้วยวิธี 2 step ภายใน Glove box ภายใต้บรรยากาศ N_2 โดยวิธีการเคลือบสารด้วยแรงเหวี่ยงสำหรับสร้างชั้น ETL, PS และได้มีการปรับปรุงชั้น ETL โดยการใช้ฟิล์มบาง AZO ที่ผ่านการแอลโนลที่ 500°C เป็นเวลา 1 ชม. มาเป็นชั้นนำส่งพาหะ โดยพบว่าฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียม แตกต่างกันจะมีผลต่อการสลายตัวของชั้น PS ($\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.77}\text{MA}_{0.17})\text{Pb}(\text{I}_{2.53}\text{Br}_{0.47})$) ที่แตกต่างกันไปด้วย โดยเขาได้ทำการเคลือบชั้น PS บนแผ่นกระจกเปรียบเทียบกับเคลือบชั้น PS ลงบนชั้น AZO ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน พบว่าชั้น PS ที่เคลือบอยู่บนกระจกและชั้น PS ที่เคลือบอยู่บนฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์เท่ากับ 5.0at% จะไม่เกิดการสลายตัวเมื่อเทียบกับที่ความเข้มข้นอื่นๆ โดยสีของชั้น PS จะเป็นสีน้ำตาลเข้ม แสดงถึงภาพด้านล่าง a) PS/Glass, b) PS/AZO at 0.0at%/FTO, c) PS/AZO at 1.0at%/FTO, d) PS/AZO at 2.0at%/FTO, e) PS/AZO at 5.0at%/FTO, f) PS/AZO at 10.0at%/FTO (Khan, Ahmad et al. 2023) แสดงดังรูปที่ 2.1



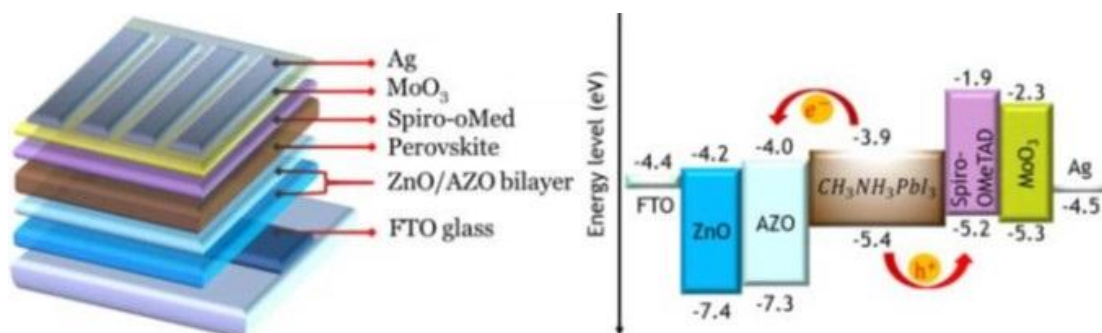
รูปที่ 2.1 ชั้น PS จากงานวิจัยของ Firoz Khan และคณะผู้วิจัย

Ashraf Uddin และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2017) ได้ทำการสร้าง PSC ด้วยวิธี 2-Step ภายใน Grove box โดยชั้น ETL, PS, และ HTL จะใช้การเตรียมเป็นแบบสารละลายและเคลือบสารด้วยเทคนิคหมุนด้วยแรงเหวี่ยงทั้งหมดภายใน Grove box โดยชั้น ETL นั้นจะเป็นฟิล์มบาง AZO กับ ZnO ที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล จากนั้นนำมาเคลือบบนชั้น ITO ด้วยเทคนิคหมุนด้วยแรงเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 4,000rpm เป็นเวลา 60วินาที จากนั้นนำฟิล์มบางที่ได้ไปผ่านการแอลนีสที่อุณหภูมิ 140°C เป็นเวลา 30นาที่ และจากนั้นก็นำฟิล์มบางมาเคลือบด้วยชั้น PS, HTL, และ Ag พบว่า PSC ที่ประกอบด้วยชั้น AZO จะให้ PCE ที่ใกล้เคียงกันกับ PSC ที่ประกอบด้วยชั้น ZnO แต่เมื่อศึกษาอายุของ PSC เป็นระยะเวลา 30วัน พบว่า PSC ที่ประกอบด้วยชั้น AZO จะให้ PCE ที่ค่อนข้างคงที่และเสถียรมากกว่าโดยเมื่อเวลาผ่านไป 30วัน PSC ที่ประกอบด้วยชั้น AZO จะให้ประสิทธิภาพอยู่ที่ 66.1% เมื่อเทียบกับประสิทธิภาพตอนเริ่มต้น ในขณะที่ PSC ที่ประกอบด้วยชั้น ZnO จะให้ประสิทธิภาพอยู่ที่ 35.50% เซลล์แสงอาทิตย์มีโครงสร้างประกอบด้วย ITO/sol-gel ZnO or AZO/MA_{0.6}FA_{0.4}PbI₃ perovskite/Spiro-OMeTAD/Ag. ขนาดพื้นที่รับแสงของ PSC นั้นจะมีขนาดเท่ากับ 0.045cm² โดยจะใช้หน้ากากโลหะเปิดช่องเพื่อทำเป็นพื้นที่รับแสง โดย PSC ที่ได้นั้นจะให้ $\eta \sim 16.00\%$ ภายใต้ความเข้มแสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm²) โดยมีค่า $J_{sc} = 20.20$ mA/cm² $V_{oc} = 1.014$ V และ FF=0.71 (Uddin, Mahmud et al. 2017) แสดงดังรูปที่ 2.2



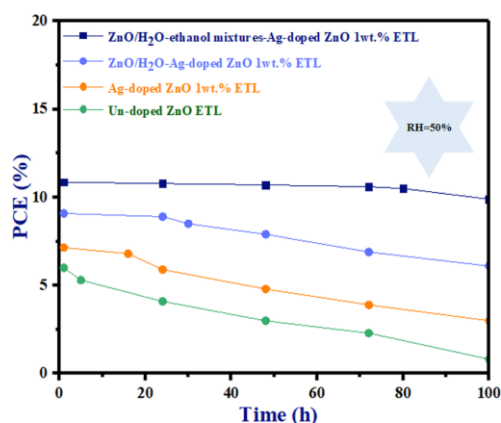
รูปที่ 2.2 PSC จากงานวิจัยของ Ashraf Uddin และคณะผู้วิจัย

Shang-Hsuan Wu และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2017) ได้ทำการสร้าง PSC ด้วยวิธี 2-Step ภายใน Grove box โดยชั้น ETL, PS, และ HTL จะใช้การเตรียมเป็นแบบสารละลายและเคลือบสารด้วยเทคนิคหมุนด้วยแรงเหวี่ยงทั้งหมดภายใน Grove box โดยชั้น ETL นั้นจะเป็นฟิล์มบางสองชั้นของ AZO/ZnO ที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล โดย AZO นั้นจะถูกเจือที่ความเข้มข้น 1.0at% จากนั้นนำมาเคลือบบนชั้น ZnO/FTO ด้วยเทคนิคหมุนด้วยแรงเหวี่ยง จากนั้นนำฟิล์มบางที่ได้ไปผ่านการแอลนีลบน Hotplate ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 30 นาที และจากนั้นก็นำฟิล์มบางมาเคลือบด้วยชั้น PS, HTL, และ Ag โดยการแอลนีลชั้น PS นั้นจะกำหนดไว้ที่ 100°C เป็นเวลา 10 นาที พบว่า PSC ที่ประกอบด้วยชั้น AZO/ZnO จะให้ PCE=14.28% มากกว่า PSC ที่ประกอบด้วยแต่เพียงชั้น ZnO อย่างเดียว (PCE=11.28%) เซลล์แสงอาทิตย์มีโครงสร้างประกอบด้วย FTO/ZnO/AZO/CH₃NH₃PbI₃/Spiro-OMeTAD/MoO₃/Ag. ขนาดพื้นที่รับแสงของ PSC นั้นจะมีขนาดเท่ากับ 0.1 cm² โดยจะใช้หน้ากากเปิดช่องเพื่อทำเป็นพื้นที่รับแสง โดย PSC ที่ได้นั้นจะให้ $\eta \sim 14.28\%$ ภายใต้ความเข้มแสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm²) โดยมีค่า $J_{sc}=19.53$ mA/cm² $V_{oc}=1.12$ V และ FF=0.651 (Wu, Lin et al. 2017) แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 PSC จากงานวิจัยของ Shang-Hsuan Wu และคณะผู้วิจัย

Ghazaleh Bagha และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2024) ได้ทำการสร้าง PSC ภายใน Grove box โดยชั้น ETL, PS, และ HTL จะใช้การเตรียมเป็นแบบสารละลายและเคลือบสารละลายด้วยเทคนิคหมุนด้วยแรงเหวี่ยงทั้งหมดภายใน Grove box โดยชั้น ETL นั้นจะเป็นฟิล์มบางสองชั้นของ Ag doped ZnO/ZnO ที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล โดย ZnO นั้นจะถูกเจือด้วย Ag ที่ความเข้มข้น 1.0 wt% จากนั้นนำมาเคลือบบนชั้น ZnO/FTO ด้วยเทคนิคหมุนด้วยแรงเหวี่ยง จากนั้นนำฟิล์มบางที่ได้ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 45 นาที และจากนั้นก็นำฟิล์มบางมาเคลือบด้วยชั้น PS, HTL, และ Au พบว่า PSC ที่ประกอบด้วยชั้น Ag doped ZnO/ZnO จะให้ PCE=10.86% มากกว่า PSC ที่ประกอบด้วยแต่เพียงชั้น ZnO อย่างเดียว (PCE=6.59%) อีกทั้ง PCE เมื่อเวลาผ่านไป 100 ชม. ที่ความชื้น 50 %RH ของ PSC ที่มีชั้น Ag doped ZnO/ZnO ค่อนข้างจะมีความคงที่มากกว่า PSC ที่มีเพียงชั้น ZnO อย่างเดียว เซลล์แสงอาทิตย์มีโครงสร้างประกอบด้วย FTO/ZnO/Ag doped ZnO/PS/Spiro-OMeTAD/Au โดย PSC ที่ได้นั้นจะให้ $\eta \sim 10.86\%$ ภายใต้ความเข้มแสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm^2) โดยมีค่า $J_{sc}=17.05 \text{ mA/cm}^2$ $V_{oc}=0.90\text{V}$ และ FF=0.74 (Bagha, Samavati et al. 2024) แสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 PSC จากงานวิจัยของ Ghazaleh Bagha และคณะผู้วิจัย

Luis K. Ono และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2015) ได้ทำการสร้าง PSC ภายใต้บรรยากาศความชื้น (42%RH) โดยวิธีการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยงสำหรับสร้างชั้น ETL, PS, และ HTL และได้มีการปรับปรุงการเตรียมชั้น HTL โดยการละลายสาร Spiro-Ome-TAD ใน Chlorobenzene เปรียบเทียบกับ Spiro-Ome-TAD ที่ละลายใน Chloroform พบว่า PSC ที่ประกอบไปด้วยชั้น Spiro-Ome-TAD ละลายใน Chloroform จะมีความเสถียรต่อความชื้นที่มากกว่า โดยจะให้ η การแปลงพลังงานที่ 10% และค่อยๆ ลดลง โดยเมื่อเวลาผ่านไป 100 ชม. พบว่า η จะมีค่าเท่ากับ 5% ในขณะที่ PSC ที่ประกอบด้วยชั้น Spiro-Ome-TAD ละลายใน Chlorobenzene พบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 10 ชม. η จะมีค่าที่ลดลงจาก 10% ไปที่ 1% เซลล์แสงอาทิตย์มีโครงสร้างประกอบด้วย Glass/FTO/ blocking-layer TiO₂/mesoporous-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OME-TAD/Au ให้ $\eta \sim 10.06\%$ ภายใต้ความเข้มแสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm²) โดยมีค่า $J_{sc} = 19.70$ mA/cm² $V_{oc} = 1.047$ V และ FF = 0.72 (Ono, Ruiz Raga et al. 2015)

Shih-Han Huang และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2021) ได้ทำการสร้าง PSC ภายใต้บรรยากาศความชื้นปกติ โดยได้ทำการปรับเปลี่ยนการ Dry ชั้น PS ด้วยแสง Near Infrared เพื่อให้การ Dry ชั้น PS นั้นสามารถทำได้เร็วขึ้นกว่าการ Dry บน Hotplate โดยช่วงระยะเวลาที่ใช้แสง Near Infrared นั้นจะสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงานให้มากขึ้นได้ โดยการฉายแสงที่เวลา 13 วินาที จะให้ $\eta \sim 1.73\%$ และเมื่อเพิ่มระยะเวลาการฉายแสงที่เวลา 17.5 วินาที จะให้ $\eta \sim 9.38\%$ เซลล์แสงอาทิตย์มีโครงสร้างประกอบด้วย Glass/FTO/NiOx/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/PEI/Ag ขนาดพื้นที่รับแสงของ PSC นั้นจะมีขนาดเท่ากับ 0.09 cm² โดยจะใช้หน้ากากและเปิดช่องเพื่อทำเป็นพื้นที่รับแสง โดย PSC ที่ได้นั้นจะให้ $\eta \sim 9.38\%$ ภายใต้ความเข้มแสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm²) โดยมีค่า $J_{sc} = 16.26$ mA/cm² $V_{oc} = 1.02$ V และ FF = 0.568 (Huang, Guan et al. 2020)

You-Sun Lee และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2022) ได้ทำการสร้าง PSC ภายใน Grove box ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนโดยชั้น ETL, PS, และ HTL จะใช้การเตรียมเป็นแบบสารละลาย และเคลือบสารด้วยเทคนิคหมุนด้วยแรงเหวี่ยงทั้งหมดภายใน Grove box เซลล์แสงอาทิตย์มีโครงสร้างประกอบด้วย Glass/ITO/NiO/PTAA/PS/C60/SnO₂/Ag ขนาดพื้นที่รับแสงของ PSC นั้นจะมีขนาดเท่ากับ 1.12cm² โดยจะใช้หน้ากากและเปิดช่องเพื่อทำเป็นพื้นที่รับแสง โดย PSC ที่ได้นั้นจะให้ $\eta \sim 19.05\%$ ภายใต้ความเข้มแสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm²) โดยมีค่า $J_{sc}=21.69 \text{ mA/cm}^2$ $V_{oc}=1.15\text{V}$ และ $FF=0.764$ (Alias, Ali Umar et al. 2023)

Rembianov และคณะผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2019) ได้ทำการสร้าง PSC ภายใต้บรรยากาศความชื้นปกติ ได้ทำการใช้ Carbon plate ที่ผ่านการสังเคราะห์มาจากมะพร้าว เพื่อทดแทนการใช้ขั้วไฟฟ้าที่ทำมาจากทองและ Carbon plate ที่มาจากภาคอุตสาหกรรม โดยพบว่า Carbon plate ที่ผ่านการสังเคราะห์จากมะพร้าวนั้นให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ใกล้เคียงกับทองและ Carbon plate จากภาคอุตสาหกรรม โดยเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้นั้นมีโครงสร้างประกอบด้วย Glass/FTO/TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/C/FTO/Glass ให้ $\eta \sim 0.66\%$ ภายใต้ความเข้มแสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm²) โดยมีค่า $J_{sc}=2.55 \text{ mA/cm}^2$ $V_{oc}=0.7 \text{ V}$ และ $FF=0.371$ (Rembianov, Kevin et al. 2019) แสดงดังรูปที่ 2.5

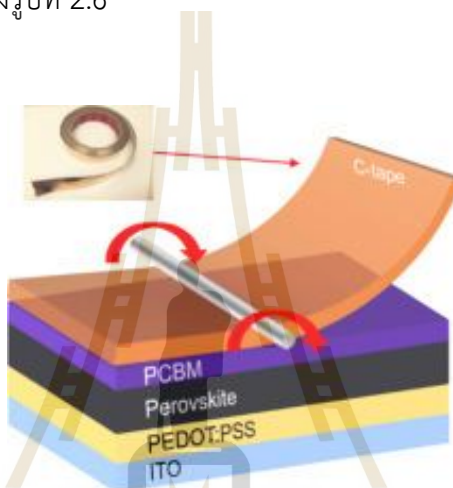


รูปที่ 2.5 PSC จากงานวิจัยของ Rembianov และคณะผู้วิจัย

J. Li และคณะผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2017) ได้ทำการสร้าง PSC ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอนที่ความชื้นน้อยกว่า 1 ppm โดยสาร PS ที่เตรียมนั้นจะถูกนำมากรองด้วย Syring filter ขนาด 0.45 μm จำนวน 2 ครั้งก่อนจะนำไปใช้ นอกจากนี้ยังได้นำ Graphite paste มาใช้เป็นขั้วไฟฟ้า โดยเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้นั้นมีโครงสร้างประกอบด้วย Glass/FTO/compact-TiO₂/mesoporous-TiO₂/CH₃NH₃PbCl₃/C ขนาดพื้นที่รับแสงจะมีขนาดเท่ากับ 3mm x 3mm หรือ 0.09 cm² โดยใช้หน้ากากที่เป็นโลหะสำหรับเปิดช่อง โดย PSC ที่ได้นั้นจะให้ $\eta \sim 10.04\%$

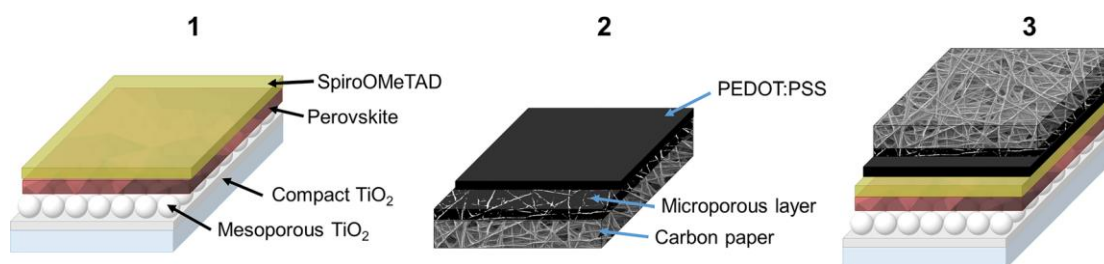
ภายใต้ความเข้มแสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm^2) โดยมีค่า $J_{sc}=21.1 \text{ mA/cm}^2$ $V_{oc}=0.803 \text{ V}$ และ $FF=0.644$ (Li, Yao et al. 2017)

Yuchuan Shao และคณะผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2015) ได้ทำการสร้าง PSC โดยได้ใช้ Cu tape มาเป็นขั้วไฟฟ้าเพื่อเป็นแนวทางในการผลิต PSC ในสเกลที่ใหญ่ขึ้นและเร็วขึ้นได้ โดยเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้นี้มีโครงสร้างประกอบด้วย Glass/ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/Cu tape ขนาดพื้นที่รับแสงของ PSC นั้นจะมีขนาดเท่ากับ 10 mm^2 หรือ 0.1 cm^2 ให้ $\eta \sim 12.7\%$ ภายใต้ความเข้มแสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm^2) โดยมีค่า $J_{sc}=20 \text{ mA/cm}^2$ $V_{oc}=0.850 \text{ V}$ (Shao, Wang et al. 2015) แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 PSC จากงานวิจัยของ YuchuanShao และคณะผู้วิจัย

Cristina O และคณะผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2019) ได้ทำการสร้าง PSC โดยการนำกระดาษ Carbon มาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ โดยโครงสร้างจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน โดยส่วนที่ 1 จะเป็นการสร้างชั้น ETL บนแผ่นฐาน FTO และเคลือบด้วยชั้น PS โดยโครงสร้างประกอบไปด้วย Glass/FTO/Meso TiO_2 /PS/Spiro-Ome-TAD และส่วนที่ 2 จะเป็นการใช้กระดาษ Carbon มาใช้เป็นขั้วไฟฟ้า โดยจะมีการเคลือบชั้น Microporos layer และชั้น PEDOT:PSS อยู่ด้านบนเพื่อช่วยให้การนำไฟฟ้าระหว่างรอยสัมผัสดีขึ้น หลังจากนั้นก็นำโครงสร้างของทั้ง 2 ส่วนมาประกบกัน โดยทั้งกระบวนการจะทำภายใน Glove box ทั้งหมด เซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้นี้มีโครงสร้างประกอบด้วย Glass/FTO/Meso TiO_2 /PS/Spiro-Ome-TAD/PEDOT:PSS/Microporos layer/Carbon paper ให้ $\eta \sim 9.22\%$ ภายใต้ความเข้มแสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm^2) โดยมีค่า $J_{sc}=16.5 \text{ mA/cm}^2$ $V_{oc}=0.980 \text{ V}$, และ $FF=0.57$ (Teixeira, Andrade et al. 2019) แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 PSC จากงานวิจัยของ Cristina O และคณะผู้วิจัย

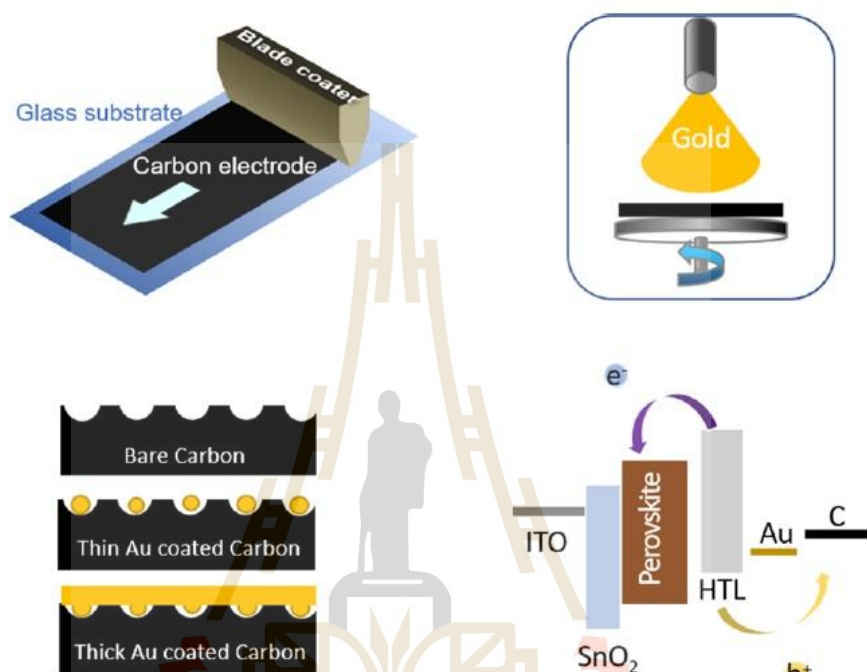
Huiyin Zhang และคณะผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2018) ได้ทำการสร้างฟิล์ม Carbon เพื่อนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าให้กับ PSC โดยฟิล์ม Carbon นั้นสังเคราะห์มาจาก Carbon paste จากนั้นจะนำฟิล์ม Carbon ที่ได้มาเคลือบลงบนชั้น HTL โดยกระบวนการสร้าง PSC นั้นจะทำภายใน Glove box ทุกกระบวนการ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้นั้นมีโครงสร้างประกอบด้วย Glass/FTO/Compact-TiO₂/ TiO₂/PS/Spiro-Ome-TAD/Carbon film โดยขนาดของเซลล์แสงอาทิตย์จะมีขนาดเท่ากับ 0.1cm² โดยจะใช้แผ่นสีดำปิดและเปิดช่องเล็กไว้สำหรับเป็นพื้นที่รับแสง PSC ที่ได้นั้นจะให้ $\eta \sim 19.2\%$ ภายใต้ความเข้มแสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm²) โดยมีค่า $J_{sc} = 23.33 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 1.080 \text{ V}$, และ $FF = 0.762$ (Zhang, Xiao et al. 2018) แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 PSC จากงานวิจัยของ Huiyin Zhang และคณะผู้วิจัย

Vijayaraghavan และคณะผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2023) ได้ทำการเพิ่มประสิทธิภาพขั้วไฟฟ้าโดยการเคลือบชั้น Au ลงบนฟิล์ม Carbon เพื่อให้รอยสัมผัสและการนำไฟฟ้าระหว่างชั้น HTL กับฟิล์ม Carbon นั้นดีขึ้น จากนั้นนำฟิล์มที่ได้มาประกบลงบนชั้น HTL ของเซลล์แสงอาทิตย์ โดยกระบวนการสร้าง PSC นั้นจะทำภายใน Glove box ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้นั้นมีโครงสร้างประกอบด้วย Glass/ITO/SnO₂/ Cs_{0.05}FA_{0.85}MA_{0.1}l_{2.55}Br_{0.45}, 1.4

M/Spiro-Ome-TAD/Au/Carbon film โดยขนาดของเซลล์แสงอาทิตย์จะมีขนาดเท่ากับ 0.08cm^2 PSC ที่ได้นั้นจะให้ $\eta \sim 16.87\%$ ภายใต้ความเข้มแสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm^2) โดยมีค่า $J_{sc}=22.35\text{ mA/cm}^2$ $V_{oc}=1.13\text{V}$, และ $FF=0.669$ (Vijayaraghavan, Wall et al. 2023) แสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 PSC จากงานวิจัยของ Vijayaraghavan และคณะผู้วิจัย

2.1.2 ZnO และการสังเคราะห์

Krongarrom และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2012) ได้ทำการศึกษาและสังเคราะห์ฟิล์มบาง ZnO:Bi โดยที่ความเข้มข้นของสารเจือ Bi นั้นจะมีค่าที่แตกต่างกันจาก 0.0at% ถึง 1.0at% โดยการเตรียมสารนั้นจะใช้เป็นวิธีโซล-เจล และเคลือบสารบนแผ่นฐาน Quartz ด้วยเทคนิคแรงหมุนเหวี่ยงเพื่อให้สารสามารถกระจายได้อย่างทั่วถึงและมีความสม่ำเสมอ หลังจากนั้นนำฟิล์มบางที่ได้มาผ่านการแอลนิตที่อุณหภูมิ 600°C พบว่าฟิล์มบางที่ความเข้มข้น 0.2at% ของ Bi นั้นจะให้ผลทางไฟฟ้าและทางแสงที่ดีกว่าเงื่อนไขอื่นๆ แต่อย่างไรก็ตามฟิล์มบางที่ได้นั้นก็ยังมีรอยแตกร้าวปรากฏอยู่เล็กน้อย (Krongarrom, Rattanachan et al. 2012)

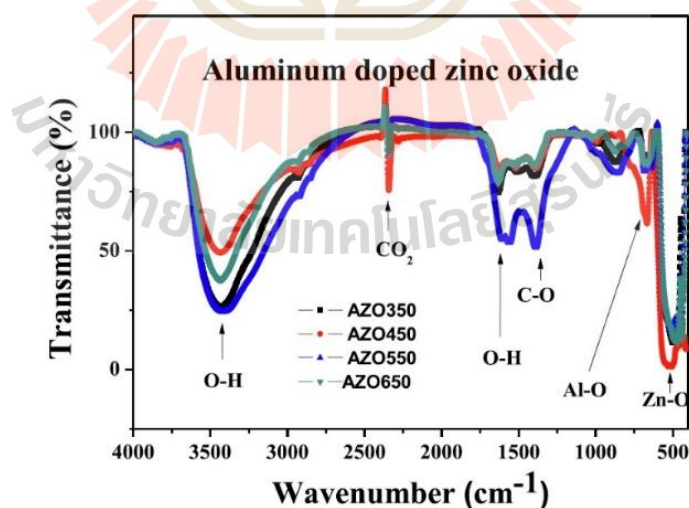
ต่อมา Kaewphoka และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2014) ได้ทำการศึกษาปรับปรุงพื้นผิวของฟิล์มบาง ZnO:Bi โดยการใส่สาร CTAB ลงไป โดยพบว่าที่ความเข้มข้น 0.3wt% นั้นจะช่วยให้

พื้นผิวของฟิล์มบางที่ได้นั้นไม่มีรอยแตกร้าวปรากฏให้เห็น (Kaewphoka, Fangsuwannarak et al. 2014)

ต่อมา Fangsuwannarak และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2015) ได้ยื่นจดสิทธิบัตร การประดิษฐ์ “เซลล์นำไฟฟ้าพลังแสงด้วยผลึกนาโนทรงกลมซิงค์ออกไซด์เจือสารบิสมัท และวิธีการผลิต” เลขที่คำขอ 1501007762

ต่อมา Rattanawichai และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2017) ได้ทำการศึกษาและปรับปรุงฟิล์มบาง ZnO:Bi ต่อจาก Jaipet Kaewphoka โดยได้ทำการศึกษาการแอลนีสฟิล์มบางระหว่างการแอลนีสแบบทั่วไปกับการแอลนีสแบบ RTA โดยพบว่าฟิล์มบาง ZnO:Bi ที่ผ่านการ RTA นั้นจะให้ค่ากระแสโฟโตที่สูงกว่าฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีสแบบทั่วไป และกระบวนการ RTA นั้นใช้เวลาในการแอลนีสที่รวดเร็วกว่า และฟิล์มบาง ZnO:Bi ที่ได้นั้นจะให้ค่าการทะลุผ่านของแสงที่สูงกว่า 84% และให้ค่า Photocurrent gain ที่สูงถึง 10^4 เท่า (Rattanawichai, Fangsuwannarak et al. 2018)

Abdelfattah และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2020) ได้ทำการศึกษาและสังเคราะห์ AZO powder ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล และผ่านการแอลนีสที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 5 ชม. จากนั้นนำ AZO powder ที่ได้ไปวิเคราะห์ผลด้วยเครื่อง FT-IR พบว่าตำแหน่งของพันธะ Al-O จะอยู่ที่ประมาณ 590 cm^{-1} และตำแหน่งพันธะของ Zn-O จะอยู่ที่ประมาณ 430 cm^{-1} ถึง 540 cm^{-1} (Narjis, El Aakib et al. 2020) และตำแหน่งพันธะดังกล่าวยังสอดคล้องกันกับผล FTIR ของฟิล์มบาง AZO จากงานวิจัยของ (Liu, Gao et al. 2018) แสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ผล FTIR ของ AZO powder จากงานวิจัยของ Abdelfattah และคณะ ผู้วิจัย

Xingyue Zhao และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2015) ได้ทำการศึกษาและสังเคราะห์ฟิล์มบาง AZO เพื่อใช้ในงาน PSC โดยฟิล์มบาง AZO นั้นได้เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล โดยสารตั้งต้นที่ใช้ประกอบด้วย Zinc acetate dehydrate ที่ละลายโดย 2-methoxyethanol กับ Ethanolamine และใช้ Aluminum nitrate nonahydrate ที่ละลายใน Ethanol เพื่อใช้เป็นสารเจือ Al โดยสารละลายโซล-เจลที่ได้นั้นถูกนำมาเคลือบลงบนแผ่นกระจกที่ความเร็วรอบ 2,500rpm เป็นเวลา 20 วินาที จากนั้นนำฟิล์มบางที่ได้ไปผ่านการ Dry ที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นนำฟิล์มบางกลับไปเคลือบซ้ำจนกว่าจะได้ความหนาตามที่ต้องการ จากนั้นนำฟิล์มบางผ่านการแอลนีสที่อุณหภูมิ 530°C เป็นเวลา 30 นาที ภายใต้อัตราส่วน 1:9 ของแก๊ส $H_2:N_2$ พบว่าฟิล์มบาง AZO ที่ได้จะให้ค่าการทะลุผ่านของแสงที่เกิน 80% ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าประมาณ $1.8 \times 10^{-3} \Omega cm$ (Zhao, Shen et al. 2016)

Shahzad Salam และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2013) ได้ทำการศึกษาและสังเคราะห์ฟิล์มบาง AZO เพื่อใช้ในงาน SC โดยฟิล์มบาง AZO นั้นได้เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล โดยสารตั้งต้นที่ใช้ประกอบด้วย Zinc acetate dehydrate ที่ละลายโดย Monoethanolamine กับ iso-propanol และใช้ Aluminum chloride hexahydrate ที่ละลายใน Ethanol เพื่อใช้เป็นสารเจือ Al จากนั้นผสมสารทั้งหมดเข้าด้วยกันและกวนที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1 ชม. จากนั้นบ่มที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชม. โดยสารละลายโซล-เจลที่ได้นั้นถูกนำมาเคลือบลงบนแผ่นกระจกที่ความเร็วรอบ 2,000rpm เป็นเวลา 15 วินาที จากนั้นนำฟิล์มบางที่ได้ไปผ่านการ Dry ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำฟิล์มบางกลับไปเคลือบซ้ำจนกว่าจะได้ความหนาตามที่ต้องการ จากนั้นนำฟิล์มบางผ่านการแอลนีสที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชม. พบว่าฟิล์มบาง AZO ที่ได้จะให้ค่าการทะลุผ่านของแสงที่เกิน 80% ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าประมาณ $4.06 \times 10^{-3} \Omega cm$ และมีค่า E_g อยู่ในช่วง 3.35eV-3.41eV (Salam, Islam et al. 2013)

2.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.2.1 สารประกอบอินทรีย์

สารประกอบอินทรีย์ คือ สารที่มีองค์ประกอบหลักเป็นธาตุคาร์บอน (C) และมีธาตุอื่นๆ ร่วมด้วย เช่น ออกซิเจน (O) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) ฟอสฟอรัส (P) ซัลเฟอร์ (S) ครอรีน (Cl) และโบรมีน (Br) และอื่นๆ โดยสารเหล่านี้สามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติหรืออาจเกิดจากการสังเคราะห์ขึ้น เช่น ไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon) โดยสารประกอบอินทรีย์มีคุณสมบัติ เป็นสารประกอบที่เกิดจากการดึงดูดกันระหว่างอะตอมของธาตุต่างๆ ด้วยพันธะโคเวเลนต์ และจะหลอมเหลวหรือสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300°C

พันธะเคมี (Chemical Bonding)

เป็นการศึกษาสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางเคมีของสารอินทรีย์ซึ่งส่วนใหญ่จะประกอบด้วยพันธะ C ที่เกิดจากการใช้คู่อิเล็กตรอนร่วมกันเรียกว่า พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond) โดย C จะมีการจัดเรียงตัวของ e^- ดังนี้ $1s^2 2s^2 2p^2$ ซึ่งจากการจัดเรียงตัวดังกล่าวจะพบว่า C มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 ตัวน่าจะสร้างได้เพียง 2 พันธะ แต่ในความเป็นจริง C สามารถสร้างได้ถึง 4 พันธะ ทฤษฎีที่ใช้อธิบายหลังการดังกล่าวเรียกว่า ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (Valent Bond Theory) ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (Valent Bond Theory) เป็นทฤษฎีที่ใช้ในการอธิบายการเกิดพันธะที่ซ้อนเหลื่อมกัน กล่าวคือ C ได้รับพลังงานในการถ่ายเท e^- 1 ตัวจากออร์บิทัล $2s$ ไปสู่ $2p$ ($1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$) เกิดการผสมกันของ e^- ในออร์บิทัล $2s$ และ $2p$ จะเรียกการผสมแบบนี้ว่า ไฮบริไดเซชัน (Hybridization)

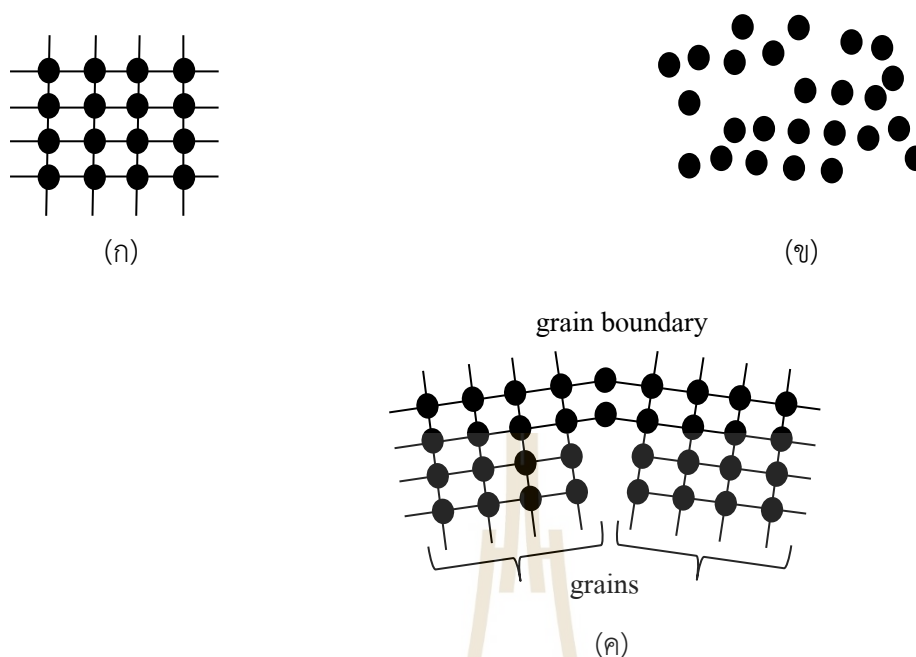
แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลโคเวเลนต์ (Intermolecular Forces)

แบ่งออกเป็น 3 ประเภท

1. แรงแลอนดอน (London force) เป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงอ่อนๆ ซึ่งเกิดขึ้นในสารทั่วไป และจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามมวลโมเลกุล
2. แรงดึงดูดระหว่างขั้ว (Dipole – dipole force) เป็นแรงยึดเหนี่ยวทางไฟฟ้าระหว่างสารประกอบโคเวเลนต์ที่มีขั้ว
3. พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond, H-bond) เป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่มี H เป็นองค์ประกอบ

2.2.2 ผลึก

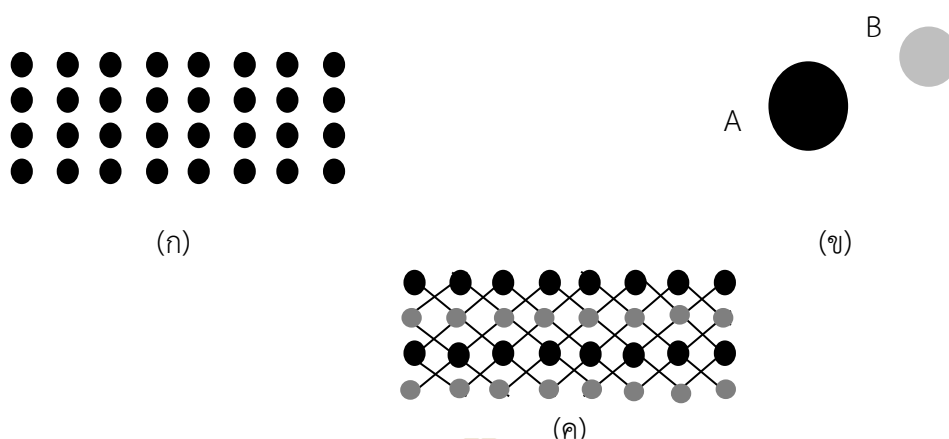
ของแข็งสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มโดยใช้ความเป็นระเบียบของการจัดเรียงอะตอมภายในเป็นเกณฑ์ในการจำแนก ได้แก่ 1. ผลึกเดี่ยว (Single crystal) 2. พหุผลึก (Polycrystal) และ 3. ออสัณฐาน (Amorphous) ผลึกเดียวนั้นมีการจัดเรียงตัวเป็นคาบทั้ง 3 มิติดังแสดงในรูปที่ 2.11 (ก) ในขณะที่อสัณฐานไม่มีการจัดเรียงอะตอมภายในที่เป็นคาบเลยดังรูป (ข) ส่วนพหุผลึกมีการจัดเรียงอะตอมภายในที่เป็นคาบเช่นเดียวกับผลึกเดี่ยวเฉพาะระดับจุลทรรศน์ (Microscopic) แต่ระดับมหทรรศน์ (Macroscopic) จะไม่เป็นคาบ ดังรูป (ค) (ทรงพล กาญจนชูชัย เรื่องอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำ พิมพ์ครั้งที่ 2)



รูปที่ 2.11 การเรียงตัวของอะตอมใน (ก) ผลึกเดี่ยว (ข) ออสัณฐาน และ (ค) พหุผลึก

โครงสร้างผลึก

ผลึกเดี่ยวในอุดมคติโดยทั่วไปจะมีโครงสร้างผลึกที่ประกอบไปด้วยอะตอมที่เรียงตัวกันเป็นคาบในรูปแบบ 3 มิติอย่างไร้ขอบเขต โดยที่แต่ละอะตอมนั้นจะล้อมรอบจุดสมมูลของตน จุดสมมูลของอะตอมทั้งหมดในผลึกนั้นจึงแทนได้ด้วยพิกัดใน 3 มิติที่เรียกว่าแลตทิซ (Lattice) ดังแสดงในรูปที่ 2.12 (ก) ซึ่งเป็นแลตทิซใน 2 มิติ (x,y) หากจุดสมมูลของแต่ละจุดในแลตทิซนั้นถูกแทนด้วยหน่วยมูลฐาน (Basis) เช่น หน่วยมูลฐานดังแสดงในรูป (ข) ที่ประกอบไปด้วยอะตอม A และอะตอม B ซึ่งจะทำให้ได้โครงสร้างผลึกเป็น AB ดังแสดงในรูป (ค) สารกึ่งตัวนำที่เป็นธาตุจะมีหน่วยมูลฐานที่เป็นอะตอม 1 ชนิด ในขณะที่สารประกอบกึ่งตัวนำจะมีหน่วยมูลฐานที่เป็นอะตอมมากกว่า 1 ชนิด เช่น ZnO มีหน่วยมูลฐานเป็นอะตอม Zn และอะตอม O อย่างละอะตอม ซึ่งความเป็นผลึกของฟิล์มบาง ZnO นั้นมีส่วนช่วยในการดักจับแสงได้ดีและนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพเชิงควอนตัมของเซลล์แสงอาทิตย์ได้ (ทรงพล กาญจนชูชัย เรื่องอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำ พิมพ์ครั้งที่ 2)



รูปที่ 2.12 (ก) แลตทิซ (Lattice) (ข) หน่วยมูลฐาน (Basis) และ (ค) โครงสร้างผลึก

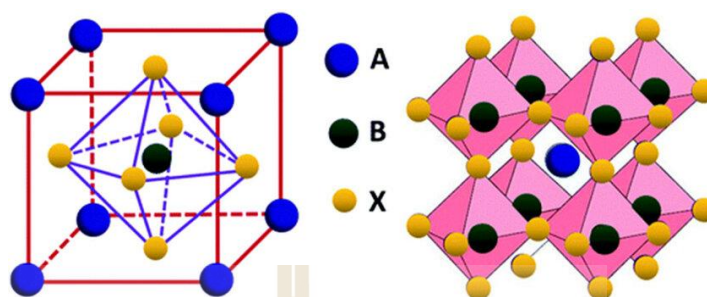
2.2.3 สมบัติของวัสดุ PS

รูปที่ 2.13 แสดงโครงสร้างผลึกของเพอโรฟสไกต์ โดยวัสดุ PS คือวัสดุที่มีโครงสร้างทางเคมีแบบ ABX_3 คล้ายกับแคลเซียมไททาเนต ($CaTiO_3$) โดยโครงสร้างแร่ผลึกของ PS ถูกค้นพบครั้งแรกโดย Gustav Rose และ Lev Perovski ซึ่งเป็นนักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซีย ซึ่ง A B และ X เป็นอะตอมของธาตุต่าง ๆ โดยที่ธาตุ A สามารถแทนด้วยโมเลกุลสารอินทรีย์ขนาดเล็กโดยที่ธาตุ A คือไอออนบวกของสารอินทรีย์ ซึ่งจะทำให้หน้าที่สมดุลประจุให้เป็นกลางเช่น $CH_3NH_3^+$ หรือ $NH_2CH_3NH_2^+$ ธาตุ B คือไอออนบวกของโลหะ (Metal cation) เช่น Pb^{2+} หรือ Sn^{2+} และธาตุ X คือไอออนลบของเฮไลด์ (Halide anion) เช่น O^{2-} S^{2-} I^- Br^- หรือ Cl^-

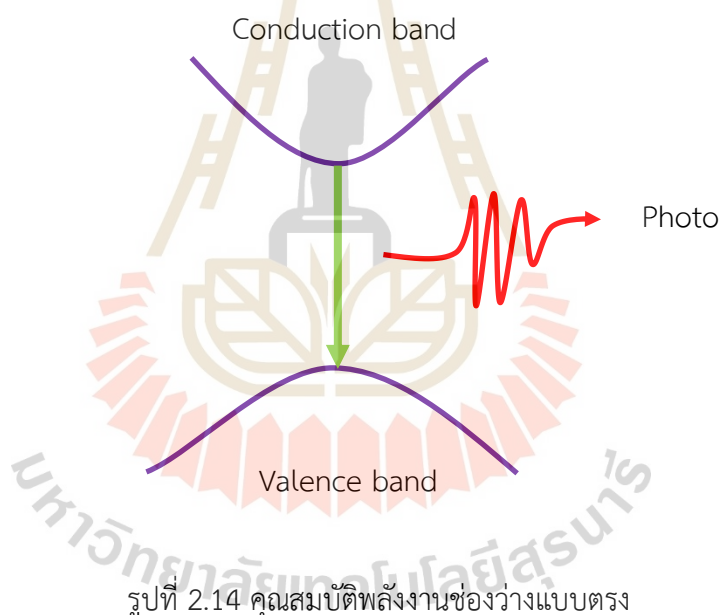
PS มีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ (ρ) อยู่ระหว่าง 0.17-0.19 Ωcm (Gebremichael, Alemu et al. 2017) และ PS มีค่าความคล่องตัวของพาหะ (μ) โฮลและอิเล็กตรอนที่ความหนาแน่นของพาหะจาก 10^{14} - $10^{22} cm^{-3}$ อยู่ในช่วง $5-12 cm^2V^{-1}s^{-1}$ และ $2.5-10 cm^2V^{-1}s^{-1}$ นอกจากนี้วัสดุ PS ยังให้ค่าช่วงอายุของพาหะที่สูงโดยอยู่ในช่วง 0.39-1.07 μs ที่ความเข้มแสง 1 sun illumination (Chen, Chen et al. 2017)

วัสดุ PS โดยทั่วไปแล้วจะมี E_g ประมาณ 1.5 eV ซึ่งค่า E_g สามารถปรับเปลี่ยนค่าได้โดยการเปลี่ยนหมู่ไอออนบวกของสารอินทรีย์ และไอออนลบของเฮไลด์ (Song, Wathage et al. 2016) วัสดุ $MAPbI_3$ หรือ $CH_3NH_3PbI_3$ มีคุณสมบัติพลังงานช่องว่างแบบตรง (Direct bandgap) โดยมีแถบพลังงานความนำต่ำสุด (Conduction band minimum) อยู่ในแนวเดียวกันกับด้านบนของแถบพลังงานวาเลนซ์สูงสุด (Valence band maximum) ที่ตำแหน่งโมเมนตัมเดียวกัน แสดงดังรูปที่ 2.14 และค่าการทะลุผ่านของแสงจะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 50% ถึง 80% เมื่อความยาวคลื่นมากกว่า 800nm ในช่วงความยาวคลื่น 350nm ถึง 765 nm วัสดุ $MAPbI_3$ นั้นจะสามารถดูดกลืนแสงได้

ทั้งหมดตลอดในช่วงความยาวคลื่นนี้ (Fan, Gu et al. 2016) นอกจากนี้การเพิ่มความหนาของวัสดุ PS นั้นยังสามารถช่วยให้ช่วงของการดูดกลืนแสงกว้างขึ้นด้วย (Chen, Dong et al. 2017)



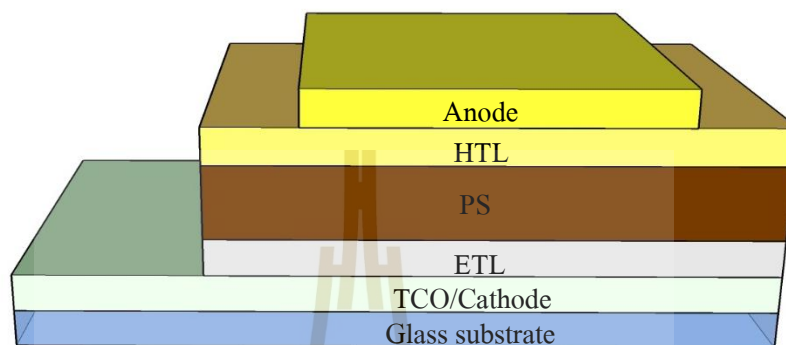
รูปที่ 2.13 โครงสร้างผลึกของเพอรอฟสไกต์ (Mohammed, Sami et al. 2023)



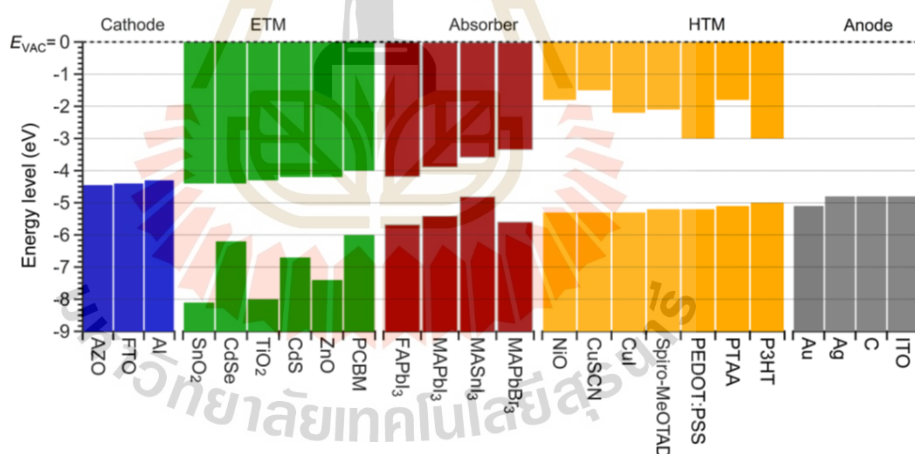
รูปที่ 2.14 คุณสมบัติพลังงานช่องว่างแบบตรง

ชั้นฟิล์ม PS เป็นชั้นดูดกลืนแสง (Absorber) ของเซลล์แสงอาทิตย์ ทำหน้าที่ผลิตพาหะอิเล็กตรอน-โฮล และประจุบวก-ลบ โดยมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.15 PSC โดยทั่วไปประกอบด้วย 1. ชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสง ((Transparent conducting oxide : TCO)/Glass) เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode) 2. ชั้นนำส่งพาหะอิเล็กตรอน (Electron transport layer: ETL) 3. ชั้น PS เป็นชั้นดูดกลืนแสง (Light absorber) 4. ชั้นนำส่งพาหะโฮล (Hole transport layer: HTL) 5. ชั้นขั้วไฟฟ้าแอโนด (Anode) รูปที่ 2.16 แสดงการจัดวางระดับพลังงานของวัสดุชั้นต่างๆ เช่น ชั้นแคโทด ETL ชั้น PS HTL และชั้นแอโนด ซึ่งการจัดวางระดับพลังงานของวัสดุสำหรับ ETL และวัสดุ

สำหรับ HTL นั้น มีความสำคัญมากในการดึงประจุออกจากชั้น PS และนำส่งประจุที่ได้ให้สามารถผ่านไปยังขั้วไฟฟ้าแอโนด กับแคโทดได้ นอกจากนี้การที่ PSC มีชั้น ETL กับชั้น HTL นั้นยังสามารถช่วยลดการสูญเสียจากการรวมตัวของพาหะที่ผิวของชั้น PS ได้ ทำให้ PSC มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานที่สูงขึ้นได้



รูปที่ 2.15 โครงสร้างทั่วไปของ PSC



รูปที่ 2.16 การจัดเรียงระดับพลังงานของวัสดุชั้นต่างๆ เช่น ชั้นแคโทด ETL PS HTL และชั้นแอโนด (Song, Watthage et al. 2016)

ETL ส่วนใหญ่นิยมใช้โลหะออกไซด์ (Metal oxides) ซึ่งมีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดี และ T% ที่สูง ในการผลิต PSC ส่วนใหญ่จะนิยม SnO₂, Compact-TiO₂, Meso-TiO₂, TiO₂, NiO และ ZnO ซึ่งเป็นอีกหนึ่งวัสดุที่ได้รับความนิยมสูงมาก โดยมีการนำไปใช้งานอย่างแพร่หลายทั้งในงาน เซลล์แสงอาทิตย์ และงานเซ็นเซอร์ทางแสง (Song, Watthage et al. 2016)

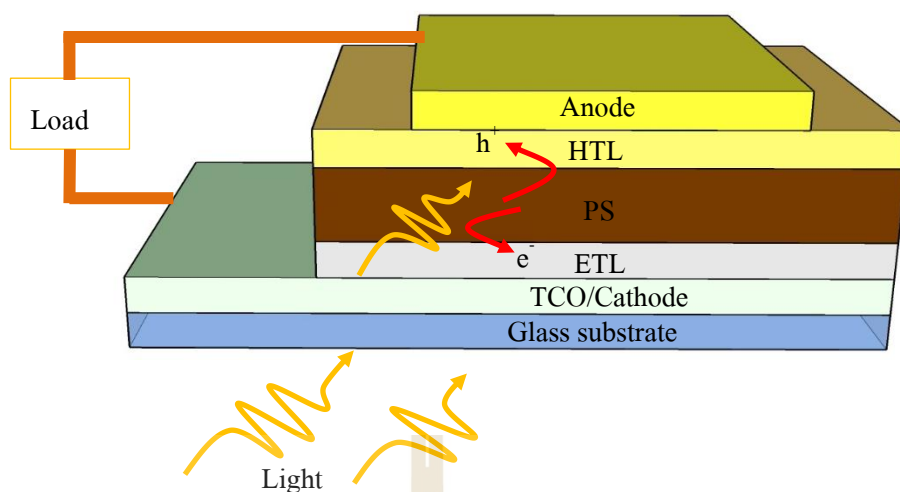
2.2.4 ฟิล์มบาง ZnO

ฟิล์มบาง ZnO เป็นวัสดุที่มีความโปร่งแสงและสามารถนำไฟฟ้าได้ดีภายใต้แสง UV โดยวัสดุ ZnO นั้นจะมีโครงสร้างของผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซต์ (Hexagonal wurtzite) โดยที่ความดันบรรยากาศปกติ ฟิล์มบาง ZnO จะยึดเกาะกันเป็นแบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) ซึ่งทำให้วัสดุ ZnO นั้นเกิดความสมมาตรแบบชั่วตามแนวแกนของเฮกซะโกนอล (Hexagonal) โดยมีผลทำให้ฟิล์มบาง ZnO มีสมบัติต่างๆ เช่น มีความเป็นไพเอโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) และสามารถเกิดโพลาไรเซชัน (Polarization) ได้ ฟิล์มบาง ZnO โดยทั่วไปจะมีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะอยู่ในช่วง 10^{-4} - $10^8 \Omega\text{cm}$ (Carcia, McLean et al. 2003) และฟิล์มบาง ZnO มีค่า μ ของพาหะโฮลประมาณ $5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ถึง $50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ และอิเล็กตรอนประมาณ $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ นอกจากนี้ฟิล์มบาง ZnO มีค่าพลังงานกระตุ้นประมาณ 60 meV และให้ค่า E_g อยู่ที่ประมาณ 3.2eV โดยสามารถปรับเปลี่ยนขึ้นลงได้ขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิตและการเจือสาร นอกจากนี้ฟิล์มบาง ZnO ยังสามารถผลิตพาหะอิเล็กตรอน และสามารถดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงของแสง UV และให้การทะลุผ่านของแสงที่สูงในช่วงแสงที่มองเห็นได้

2.2.5 โครงสร้างของ PSC

การศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง ZnO:Bi สำหรับเป็น ETL นั้นจำเป็นต้องเข้าใจเกี่ยวกับคุณลักษณะทางโครงสร้างพันธะเคมี โครงสร้างผิวฟิล์ม สมบัติทางแสง และทางไฟฟ้า เพื่อเป็นแนวทางการผลิตฟิล์มให้มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้นรวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้ในโครงสร้างของ PSC ให้มีคุณภาพเพิ่มขึ้น ให้สอดคล้องกับกระบวนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ในเชิงอุตสาหกรรมได้ โดยทั่วไป PSC มีส่วนประกอบที่สำคัญ เช่น TCO, ETL, PS, HTL และ Anode

PS เป็นวัสดุออร์กาโนเฮลิโดเมทัลลิกฮาไลด์ (organometallic halide) ซึ่งจะอยู่ระหว่าง ETL และ HTL เมื่อมีแสงตกกระทบบน PS จะสร้าง e^- และ h^+ ส่วนเกินขึ้นมา จากนั้น e^- ส่วนเกินจะเคลื่อนผ่านชั้น ETL ขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode) และไหลเข้าโหลด (Load) ส่วน h^+ ส่วนเกินจะเคลื่อนผ่าน HTL ขั้วไฟฟ้าแอโนด และไหลเข้าโหลดแสดงในรูปที่ 2.17 แสดงการเคลื่อนที่ของ e^- และ h^+ ส่วนเกินเมื่อมีแสงตกกระทบบน



รูปที่ 2.17 การเคลื่อนที่ของ e^- และ h^+ ส่วนเกินเมื่อมีแสงตกกระทบ

2.2.6 องค์ประกอบของชั้น PS

วัสดุ PS ใช้สำหรับดูดกลืนแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบของออร์กาโนเฮลิโดเมทัลไฮบริด (Organohalide-metal hybrid) เช่น ไอออนบวกของอินทรีย์ และเติมด้วยเมธิลแอมโมเนียม ($CH_3NH_3^+$ methyl-ammonium 'MA') และฟอร์มามิดีน ($HC(NH_2)_2^+$ formamidinium 'FA') กับไอออนบวกของโลหะ เช่น Pb^{2+} Sn^{2+} Eu^{2+} Cu^{2+} และ Ge^{2+} โดยไอออนบวกของโลหะนี้สามารถรวมกับไอออนลบของเฮไลด์ เช่น Cl^- Br^- และ I^- โดยการรวมกันนั้นจะมีสัดส่วนต่างๆ เช่น $MAPbI_{(3-x)}Cl_x$, $MAPbI_{(3-x)}Br_x$, $MAPbBr_{(3-x)}Cl_x$, $FAPbI_{(3-x)}Cl_x$, $(MA)_x(FA)_{(1-x)}PbI_3$, $Csx(MA)_{(1-x)}PbI_3$, $MASn_xPb_{(1-x)}I_3$ และ $(FAPbI_3)_{(1-x)}(MAPbBr_3)_x$ แต่ที่ศึกษากันอย่างมาก คือ $MAPbI_3$, $MAPbI_{(3-x)}Cl_x$ และ $FAPbI_3$ (Yang, Barrows et al. 2016) วัสดุ PS สำหรับ PSC ที่มีความนิยมใช้มากจะมีอยู่ 3 ชนิดจากทั้งหมดประมาณ 100 ชนิด

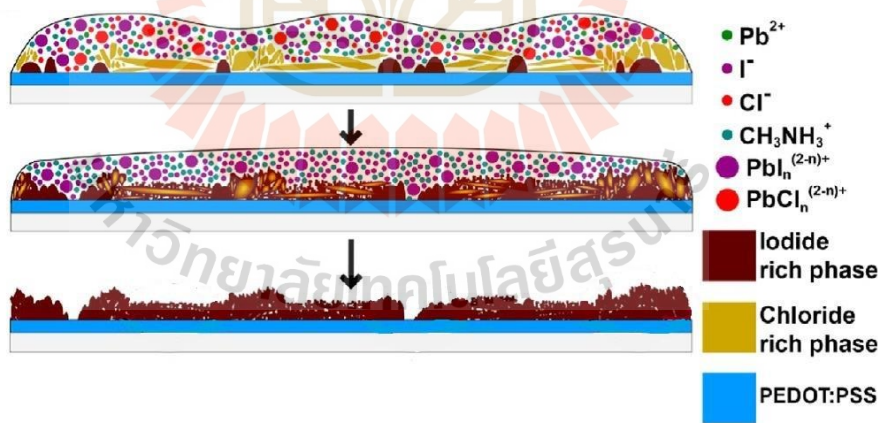
เมทิลแอมโมเนียมลีดไทรไอโอไดด์ (Methylammonium lead triiodide: $MAPbI_3$)

วัสดุ PS จากเมทิลแอมโมเนียมลีดไทรไอโอไดด์ ($MAPbI_3$) ให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงที่สุดอยู่ที่ 18.1 % (Williams, Zuo et al. 2014) ค่า Photocurrent สูง และความยาวการแพร่ของประจุพาหะมาก เมื่อเทียบกับ $FAPbI_3$ ในขั้นตอนแรกนั้นเริ่มจากการรวมสารเข้าด้วยกันในรูปของเหลวอิเล็กโทรไลต์ (Liquid electrolyte) ของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง (Dye sensitized solar cell: DSSC) หลังจากทดสอบภายใต้แสงพบว่าไม่เสถียรอย่างมากและค่อยๆ ละลายในของเหลวอิเล็กโทรไลต์ โดยหลังจาก 10 นาทีค่าประสิทธิภาพลดต่ำลงมาก ต่อมา (Im, Lee et al.

2011) นำเสนองานวิจัยของควอนตัมดอทสารอินทรีย์จาก MAPbI_3 มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2-3 nm ให้ประสิทธิภาพถึง 6.5%

เมทิลแอมโมเนียมลิธไทรโอไอไดด์ผสมอะตอมคลอรีน ($\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$)

เมทิลแอมโมเนียมลิธไทรโอไอไดด์ผสมอะตอมคลอรีน ($\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$) เป็นการผสมอะตอมเฮไลด์เพอรอฟสไกต์สร้างโดยใช้ทั้งคลอรีน (Cl) และไอโอดีน (I) เป็นอะตอมเฮไลด์ไอออนลบ PS ชนิด $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ พบว่ามีค่าความยาวในการแพร่ของประจุพาหะที่ยาว และช่วยปรับปรุงเสถียรภาพได้ดีเมื่อเปรียบเทียบกับ MAPbI_3 เนื่องจากสถานะของสารเจือจลรอยด์จะหายไปจาก $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ เพราะว่าคลอไรด์ไอออนจะหลอมละลายที่อุณหภูมิ 103°C และมีโครงสร้างเป็นอาร์มอฟัส (Amorphous lead-containing phase) ส่วนในงานอื่น ๆ พบว่าคลอไรด์มีผลต่อพลวัตนิวเคลียสของ PS แต่ตรวจไม่พบในฟิล์ม PS ต่อมา (Williams, Zuo et al. 2014) แสดงให้เห็นว่าเฟสเมทิลแอมโมเนียมลิธไทรโอไอไดด์เป็นสารละลายที่เจืออยู่แต่สามารถหายไปเมื่อทำการแอนนัลด้วยความร้อน แสดงในรูปที่ 2.18 ด้านบนสุด แสดงการเกิดนิวเคลียสระหว่างการเคลือบ และตรงกลาง แสดงวิวัฒนาการของเฟส (Phase evolution) และการเปลี่ยนแปลงขณะแอนนัลด้วยความร้อน (Growth during annealing) และ ด้านล่าง แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม PS ที่ใช้สารตั้งต้นซึ่งมีอัตราส่วนของเมทิลแอมโมเนียมไอโอดิด (Methylammonium iodide: MAI) : เลดไดคลอไรด์ (Lead dichloride: PbCl_2) (3 : 1)



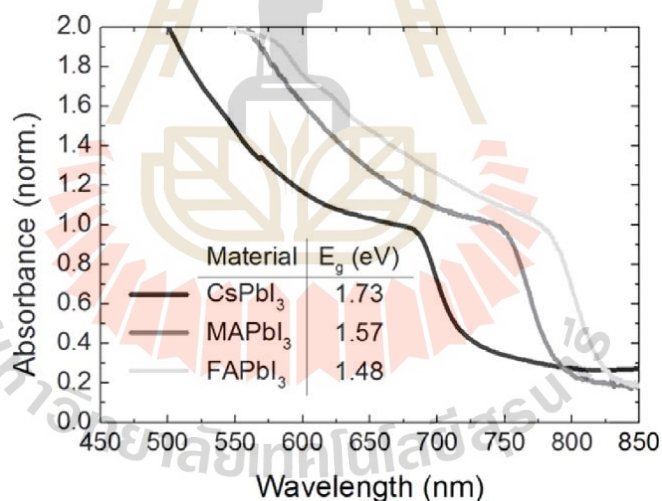
รูปที่ 2.18 กลไกการเปลี่ยนแปลงรูปแบบวัสดุ PS จากการแอนนัลด้วยความร้อน (Yang, Barrows et al. 2016)

(Williams, Zuo et al. 2014) ได้ศึกษาการมีอยู่ของคลอรีนใน $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ และบันทึกการตรวจจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCL) ในระหว่างการแยกด้วยความร้อนของ $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$

$x\text{Cl}_x$ ต่อมา (Unger, Bowring et al. 2014) ใช้เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence) พบว่าคลอรีนมีอยู่ทั้งภายในโครงสร้างแลตทิซ และขอบเขตของเกรน (Grain) เมื่อแอนนัลด้วยความร้อนคลอรีนจะแสดงเป็นสารเจือและเป็นผิวพาสซีเวเตอร์ (Passivator) ต่อมา (Colella, Mosconi et al. 2014) ใช้เทคนิคการวิเคราะห์พลังงานของโฟโตอิเล็กตรอน (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) สรุปได้ว่า คลอรีนที่อยู่ใกล้กับผิวสัมผัสระหว่างชั้น PS และไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) หลังจากทำการแอนนัลชั้น PS ที่อุณหภูมิ 100°C ทำให้เกิดการโค้งตัวที่ผิวหน้า และเพิ่มการแพร่ของอิเล็กตรอน

ฟอร์มามิเดียมลิธเฮไลด์ (formamidinium lead halide: FAPbI_3)

FAPbI_3 ถูกนำมาใช้สร้าง PSC เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ และเสถียรภาพ โดยเปรียบเทียบกับ MAPbI_3 และซีเซียมเลดไอโอไดด์ (Cesium lead iodine: CsPbI_3) กับฟอร์มามิเดียม (FA) พบว่า FA มีรีซีมิโอออนเพิ่มขึ้นทำให้ FAPbI_3 มีการดูดกลืนความยาวคลื่นแสง (λ) ที่กว้างขึ้น และค่าช่องว่างพลังงานลดลง FAPbI_3 มีค่า E_g เท่ากับ 1.48 eV เมื่อเปรียบเทียบกับ MAPbI_3 ที่ 1.57 eV และ CsPbI_3 ที่ 1.73 eV ดังแสดงในรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ FAPbI_3 MAPbI_3 และ CsPbI_3 (Eperon, Stranks et al. 2014)

ต่อมา (Lee, Seol et al. 2014) ศึกษาฟิล์ม FAPbI_3 หนา ~ 300 nm และเคลือบด้วยชั้น MAPbI_3 บาง ๆ ด้านบนของชั้นเมโซพอร์รัสไททาเนียมไดออกไซด์ (Mesoporous TiO_2) (Mesoporous คือ โครงสร้างที่มีขนาดรูพรุนเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ระหว่าง 2-50 nm ทำให้ PSC มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานถึง 16.01% ชั้น MAPbI_3 บาง ๆ ที่เคลือบไว้สามารถดูดกลืน λ ได้

มากกว่า 700 nm ซึ่ง FAPbI_3 จะดูดกลืนได้น้อยกว่า ดังนั้นจึงสามารถช่วยปรับปรุง J_{sc} V_{oc} และฟิลแฟคเตอร์ (Fill Factor, FF) สูงอยู่ที่ประมาณ 74% แสดงให้เห็นว่ามีค่าความต้านทานอนุกรม (Series resistance: R_s) ที่น้อย และเพิ่มค่าความต้านทานขนาน (Shunt resistance: R_{sh})

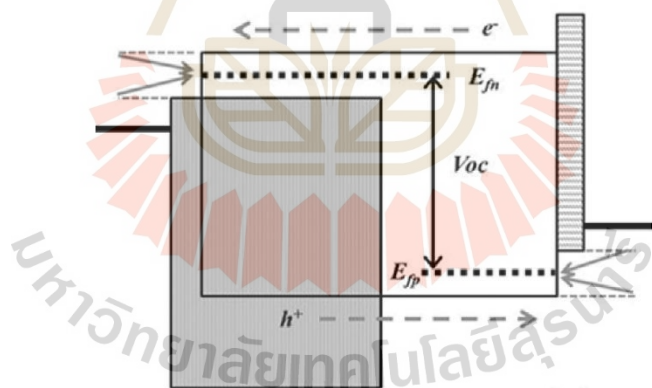
2.2.7 ความยาวการแพร่ของพาหะ

ความยาวของการแพร่ประจุพาหะ (L_D) ทั้งฮาไลด์แบบผสม (Mixed halide) และไตรไอโอโดเพอโรฟสไกต์ (Triiodide perovskite) นั้นมีความสำคัญต่อ PCE ซึ่งค่า L_D สามารถเพิ่มขึ้นได้โดยการควบคุมส่วนประกอบของฟิล์ม และลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่ดี มีขนาดเม็ดผลึกที่สม่ำเสมอ จากการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีการที่ดี ต่อมา (Stranks, Eperon et al. 2013) อธิบายถึงฮาไลด์เพอโรฟสไกต์แบบผสม (Mixed-halide perovskite) ของ $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ มีค่า L_D มากกว่า 1 μm ซึ่งมากกว่า MAPbI_3 ซึ่งมี L_D ประมาณ 100 nm ต่อมา (Zhao, Nardes et al. 2014) ได้นำเสนอเพอโรฟสไกต์ MAPbI_3 ที่มีค่าการแพร่ของอิเล็กตรอน (Electron diffusion) ที่ยาวกว่า 1 μm โครงสร้างแบบ Mesoporous TiO_2 ที่มีความหนาชั้น TiO_2 เท่ากับ 650 nm ให้ความยาวการแพร่มีค่ามากกว่าความหนาของชั้นเพอโรฟสไกต์ที่มีความหนาอยู่ที่ 300-500 nm คุณสมบัติดังกล่าวนี้ทำให้ค่าช่วงอายุพาหะ (carrier lifetimes τ_e) มีค่ายาวขึ้น ทำให้อัตราการรวมตัวกันของพาหะ (Recombination rates) มีค่าต่ำ และประสิทธิภาพสูง ซึ่งความยาวการแพร่ของโฮลและอิเล็กตรอนนั้นไม่จำเป็นต้องมีค่าเท่ากัน ต่อมา (Eperon, Stranks et al. 2014) ได้นำเสนองานวิจัยที่แสดงค่าความยาวการแพร่ของโฮลใน FAPbI_3 มีค่า 813 ± 72 nm ซึ่งมีความยาวมากกว่าการแพร่ของอิเล็กตรอนที่มีค่า 177 ± 20 nm แสดงในตารางที่ 2.1

แรงดันเปิดวงจร (V_{oc}) มีค่าขึ้นอยู่กับ $E_{fn} - E_{fp}$ คือผลต่างระหว่างระดับ Quasi-Fermi ของอิเล็กตรอน (E_{fn}) และโฮล (E_{fp}) แสดงในรูปที่ 2.20 เมื่อใช้ MAPbI_3 เป็นชั้นรับแสงจะทำให้ได้ V_{oc} ในอุปกรณ์มากที่สุดอยู่ในช่วง 1.32-1.34 V เมทิลแอมโมเนียมลีดไทรโบรไมด์ (Methylammonium lead tribromide: MAPbBr_3) มีค่า E_g เท่ากับ 2.3 eV มากกว่า MAPbI_3 ซึ่งมีค่า E_g เท่ากับ 1.55 eV ทำให้เกิดผลต่างมากขึ้น ช่วยเพิ่มค่า V_{oc} ได้ถึง 1.4 V และชั้นนำส่งพาหะที่ดียังสามารถช่วยให้ V_{oc} เพิ่มขึ้นด้วย ต่อมา (Edri, Kirmayer et al. 2014) ได้สร้าง PSC โครงสร้าง $\text{FTO}/\text{c-TiO}_2/\text{mp Al}_2\text{O}_3/\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x/4,4'\text{-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CPB)}/\text{Au}$ ซึ่งได้ค่า V_{oc} สูงถึง 1.5 V และทำให้สามารถลดอัตราการรวมตัวกันใหม่ได้ในชั้นดูดกลืนแสง (Photoactive) อย่างไรก็ตามเมื่อนำโลหะออกไซด์มาเป็นชั้น HTL เช่น คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) : นิกเกิลไดออกไซด์ (NiO_x) จะมีค่าความนำทางไฟฟ้าที่ดีกว่าวัสดุ Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Polystyrene Sulfonate (PEDOT:PSS) ส่งผลให้มีค่า V_{oc} ที่สูง ดังนั้นการจัดระดับพลังงาน (Energy level alignment) ที่ดีระหว่างชั้นนำส่งพาหะกับชั้น PS จะสามารถเพิ่มค่า V_{oc} ได้

ตารางที่ 2.1 แสดงการรวบรวมความยาวการแพร่ L_D ในวัสดุ PS แต่ละชนิด

วัสดุ PS	L_D	ขนาดผลึก	อ้างอิง
$\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	$>1 \mu\text{m}$	N/A	(Stranks, Eperon et al. 2013)
MAPbI_3	100 nm	N/A	(Zhao, Nardes et al. 2014)
	$1 \mu\text{m}$	N/A	
FAPbI_3	$(813 \pm 72) \text{ nm}$	N/A	(Eperon, Stranks et al. 2014)
	$(177 \pm 20) \text{ nm}$	N/A	
MAPbI_3	886 nm	400 nm	(Xiao, Dong et al. 2014)
	282 nm	260 nm	
MAPbI_3	721 nm	N/A	(Shao, Xiao et al. 2014)
MAPbI_3	$>3.5 \mu\text{m}$	250–2250 nm	(Deng, Peng et al. 2015)
MAPbI_3	390 nm	N/A	(Heo, Han et al. 2015)
MAPbI_3	$(175 \pm 25) \mu\text{m}$	-	(Dong, Fang et al. 2015)

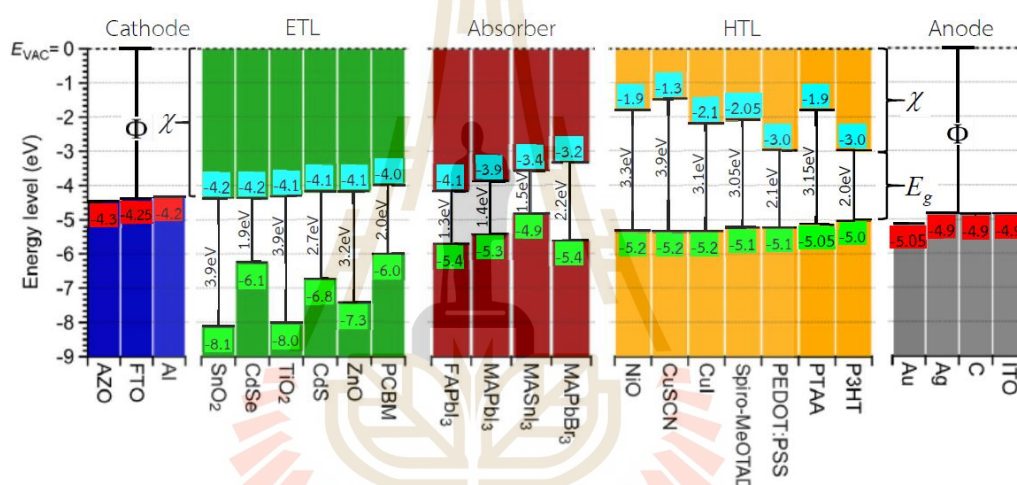


รูปที่ 2.20 ระดับพลังงานผลต่างระหว่าง E_{fn} และ E_{fp} (Yang, Barrows et al. 2016)

ค่า FF ของอุปกรณ์เป็นผลจากการเดินทางของประจุพาหะ และอัตราการรวมตัวกันของประจุพาหะ โดยทั่วไปชั้น PS ที่บางกว่าจะสามารถเพิ่มค่า FF ได้มากขึ้น เนื่องจากประจุพาหะมีประสิทธิภาพการเคลื่อนย้ายทำให้ลดอัตราการรวมตัวใหม่ของพาหะที่จุดบกพร่องบริเวณพื้นผิว และจุดบกพร่องบริเวณโครงสร้างผลึกในระดับนาโน

2.2.8 การจัดวางระดับพลังงานที่เหมาะสมของกลุ่มวัสดุ

การปรับปรุงประสิทธิภาพของ PSC จำเป็นต้องพิจารณาถึงคุณสมบัติทางแสง ทางโครงสร้างของชั้นดูดกลืนแสง และการเลือกวัสดุไฟฟ้าที่เหมาะสมเพื่อลดผลของรอยสัมผัสที่ผิว การวิเคราะห์คุณสมบัติของรอยสัมผัสที่ผิวนั้นสามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Electron-beam-induced current (EBIC) ซึ่งแสดงถึงประสิทธิภาพการเดินทาง และการรวบรวมประจุพาหะที่ผ่านบริเวณรอยสัมผัสระหว่างชั้น PS และบริเวณชั้นนำส่งพาหะทั้งสอง ดังนั้นการเลือกวัสดุสำหรับ ETL และ HTL มีความสำคัญมากเพื่อช่วยลดอัตราการรวมตัวกันของประจุที่พื้นผิวส่งผลให้มีพลังงานสูญเสียที่จุดเชื่อมต่อที่ผิวสัมผัสของวัสดุต่างชนิดกัน (Heterojunction interfaces) รูปที่ 2.21 แสดงการจัดวางระดับพลังงานของกลุ่มวัสดุหลายชนิดที่นิยมนำมาสร้าง PSC



รูปที่ 2.21 การจัดวางระดับพลังงานที่เหมาะสมของกลุ่มวัสดุสำหรับโครงสร้างของ PSC ดัดแปลงจาก (Song, Waththage et al. 2016)

โดยทั่วไป ETL นิยมใช้โลหะออกไซด์ เช่น TiO₂ ซึ่งเป็นที่นิยมมาก อย่างไรก็ตามวัสดุอื่นๆที่มีโครงสร้างแบบเมโซพอร์สก็สามารถนำมาสร้าง ETL ได้ เช่น ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide: Al₂O₃) สตรอนเตียมไททาเนต (Strontium titanate: SrTiO₃) ซิลิคอนไดออกไซด์ (Silicon dioxide: SiO₂) และ เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium dioxide: ZrO₂) ซึ่งจะมีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้างมากสามารถนำมาใช้เพื่อเพิ่ม V_{oc} ให้กับ PSC วัสดุสำหรับ ETL หลายชนิดได้นำมาเป็นส่วนประกอบในโครงสร้าง n-i-p รวมถึง ZnO ทินออกไซด์ (SnO₂) แคดเมียมซีลีไนด์ (CdSe) และ แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) ในวัสดุที่กล่าวมานี้ SnO₂ ได้ถูกนำมาใช้สร้าง PSC และได้ PEC ถึง 18% จากการวางระดับพลังงานของวัสดุที่ดี (Correa Baena, Steier et al. 2015)

วัสดุสำหรับ HTL ที่ใช้กันทั่วไปแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ วัสดุที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก โพลีเมอร์อินทรีย์ (Organic polymers) และ อนินทรีย์ (Inorganics) วัสดุประเภทโมเลกุลขนาดเล็ก โดยเฉพาะ 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl amine)-9,9'-spirobifluorene (spiro-MeOTAD) ได้ถูกใช้กันอย่างแพร่หลายเพื่อเป็นวัสดุสำหรับ HTL ใน PSC เพื่อให้ PCE สูงต่อมา (Yang, Noh et al. 2015) ได้ใช้โพลีไตรอะโรมาติก (PTAA) เป็นวัสดุสำหรับ HTL ใน PSC ส่งผลให้ได้ PCE ของเซลล์สูงประมาณ 20.2% สำหรับวัสดุ เช่น Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl ($C_{12}H_{20}S$) และ โพลีเมอร์อินทรีย์ อื่นๆนั้น ได้นำมาใช้สร้าง PSC ซึ่งให้ PCE อยู่ระหว่าง 12-15% สำหรับวัสดุอินทรีย์ที่นำมาสร้าง HTL มักถูกเจือปนด้วย Lithiumbis (trifluoromethanesulfonyl) imide ($LiC_2F_6NO_4S_2$) และ 4-tertbutylpyridine ($C_9H_{13}N$) เพื่อปรับปรุง HTL และให้ PCE สูงขึ้น แม้ว่า HTL จะให้คุณสมบัติการขนส่งประจุพาหะที่ดี PCE ของเซลล์สูงขึ้น แต่วัสดุดังกล่าวมีราคาแพง ไม่เหมาะกับการผลิตเชิงอุตสาหกรรม ในทางตรงกันข้ามวัสดุอนินทรีย์ เช่น คอปเปอร์ไอโซไซยานาต ($CuSCN$) NiO และ คอปเปอร์เจอนิกเกิลไดออกไซด์ ($CuNiO_x$) จะมีความคุ้มค่ากว่า อีกทั้งยังให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงประมาณ 17.7% จากงานวิจัยของ (Jung, Chueh et al. 2015)

โดยปกติ PSC ที่ไม่มี HTL ให้ PCE อยู่ในช่วง 5-12% จากการสร้างขึ้นภายใน Grove box (Hao, Stoumpos et al. 2014) (Etgar, Gao et al. 2012) อย่างไรก็ตามวัสดุสำหรับ HTL นั้นจะไม่มีค่าสำคัญมากนักสำหรับเซลล์ที่มีชั้น PS คุณภาพที่สูง และ มีรอยสัมผัสที่ดี วัสดุโลหะที่มีค่าพลังงาน (Work function : ϕ) สูงจะสามารถแยกโฮลออกจากชั้น PS ได้ดี

PSC ที่ไม่มี ETL สามารถให้ PCE ประมาณ 14% (Ke, Fang et al. 2015) (Liu, Johnston et al. 2013) แม้ว่า PCE ของ PSC เหล่านี้จะน้อย เนื่องจากมีความสามารถในการแยกประจุพาหะจากชั้น PS ยังไม่ดี และเกิดอัตราการรวมตัวกันของประจุที่พื้นผิวรอยสัมผัสสูง

2.2.9 การเคลือบชั้น PS

PCE ของ PSC ส่วนใหญ่ถูกกำหนดจากคุณภาพของชั้นฟิล์มบาง โดยเฉพาะชั้น PS ดังนั้นเพื่อให้เซลล์แสงอาทิตย์มีคุณภาพสูง พื้นผิวที่มีความสม่ำเสมอ ไม่มีสิ่งเจือปน และมีโครงสร้างผลึกที่ดี จึงเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องพิจารณา เช่น เทคนิคการเคลือบ สารที่ใช้เตรียม เงื่อนไขการเตรียม และการเจือสาร ทั้งหมดนี้จะมีผลอย่างมากสำหรับโครงสร้างผลึก และคุณภาพของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ กระบวนการเคลือบสามารถแบ่งออกได้เป็นหลายแบบ เช่น การเคลือบสารละลายหนึ่งขั้นตอน (Single-step solution deposition) การเคลือบสารละลายสองขั้นตอน (Two-step solution deposition) การเคลือบแบบไอโดยใช้สารละลาย (Vapor-Assisted Solution deposition) และการเคลือบสารด้วยไอระเหยความร้อน (Thermal vapor deposition) แสดงดังรูปที่ 2.22

การเคลือบสารละลายหนึ่งขั้นตอน (Single-step)

การเคลือบสารละลาย Single-step แสดงในรูปที่ 2.22 (ก) เป็นวิธีการที่ใช้กันแพร่หลายสำหรับเตรียมฟิล์มบาง PS เพราะเป็นวิธีที่ง่าย และต้นทุนการผลิตต่ำ โดยเริ่มจากการละลายส่วนผสมของ MAI และเลดเฮไลด์ (PbX_2 $X=I$ Br หรือ Cl) ในแกมมาบิวทิโรแลคโตน (GBL) ไดมัลทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) หรือ ไดมัลทิลซัลโฟไซด์ (DMSO) เพื่อเตรียมสารตั้งต้นฟิล์ม PS และสามารถเตรียมเคลือบด้วยวิธีหมุนด้วยแรงเหวี่ยง จากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิในช่วง $100-150^{\circ}C$ ฟิล์ม PS สามารถเคลือบด้วยวิธีอื่น เช่น การใช้สเปรย์ การใช้เครื่องพิมพ์หัวฉีด ซึ่งสามารถผลิตพื้นที่ขนาดใหญ่ได้ แต่ PCE จะน้อยกว่าวิธีการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยง เนื่องจากพื้นที่ขนาดใหญ่มีความยุ่งยากในการควบคุมคุณภาพพื้นผิวฟิล์ม และความสม่ำเสมอของฟิล์ม

การเคลือบสารละลายสองขั้นตอน (Two-step)

การเคลือบสารละลาย Two-step แสดงในรูปที่ 2.22 (ข) โดยเริ่มจากการเตรียมชั้นฟิล์ม PbI_2 ละลายใน DMF จากนั้นนำสารละลายเคลือบลงบนแผ่นฐานด้วยวิธีหมุนด้วยแรงเหวี่ยง และให้ความร้อนที่อุณหภูมิในช่วง $40-100^{\circ}C$ จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปจุ่มในสารละลาย MAI ที่ละลายอยู่ในไอโซโพรพานอล (IPA) และให้ความร้อนที่อุณหภูมิในช่วง $40-100^{\circ}C$ เมื่อแห้งแล้วจะได้ฟิล์ม PS เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการเคลือบสารละลาย Single-step วิธีการเคลือบสารละลาย Two-step จะมีความสม่ำเสมอที่ดีกว่า และให้ PCE ที่สูงกว่า

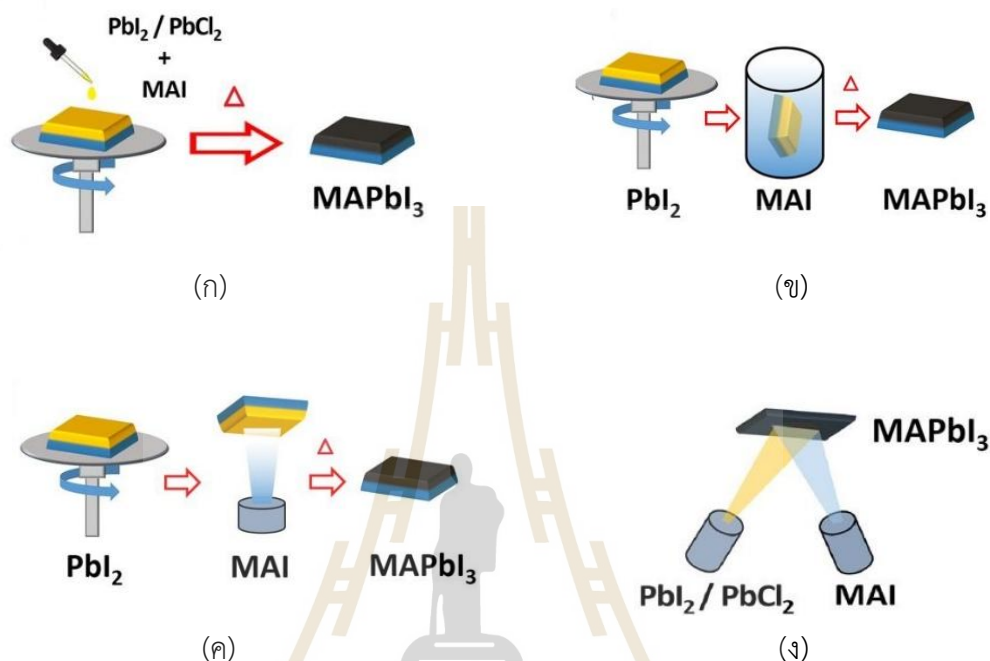
การเคลือบด้วยไอของสารละลาย (Vapor-Assisted)

การเคลือบสารละลาย Vapor-Assisted แสดงในรูปที่ 2.22 (ค) ที่ใช้วิธีการระเหย ซึ่งจะคล้ายกับการเคลือบสารละลาย Two-step โดยเริ่มจากการเตรียมชั้นฟิล์ม PbI_2 โดยวิธีการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยง จากนั้นทำการระเหยไอของ MAI วิธีนี้สามารถควบคุมลักษณะทางพื้นผิวได้ดี และสามารถหลีกเลี่ยงการปนเปื้อนของฟิล์ม วิธีนี้ให้พื้นผิวที่สม่ำเสมอ ขนาดผลึกที่ใหญ่ และมีความบริสุทธิ์สูง แต่ยังมีข้อเสีย เช่น ปฏิกิริยาเปลี่ยนจากของแข็งเป็นของเหลวใช้เวลานาน และ PCE ที่ได้อยู่ในช่วง 10-12%

การเคลือบสารด้วยไอระเหยความร้อน (Thermal vapor)

การเคลือบสารด้วย Thermal vapor เป็นวิธีการที่ใช้กันแพร่หลายเพื่อให้ฟิล์มที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง และมีความหนาสม่ำเสมอ ได้ทดลองโดย Mitzi, 1999 และคณะ ต่อมา Snaitth ได้ทดลองการเคลือบสารด้วย Thermal vapor ที่ใช้ 2 แหล่งกำเนิดเพื่อเตรียมฟิล์ม PS แสดงในรูปที่ 2.22 (ง) ให้ PCE ที่ได้ เกินกว่า 15% วิธีนี้คล้ายกับเทคนิคการเคลือบแบบไอ (Vapor-based deposition) ที่สร้างแต่ละชั้นโดยใช้การระเหยในสุญญากาศ และการเคลือบแบบไอเคมี (Chemical vapor deposition)

ฟิล์ม PS ที่เตรียมโดยวิธีนี้มีความสม่ำเสมอมากเมื่อเทียบกับฟิล์มที่เตรียมจากวิธีสารละลาย (Solution processing) อย่างไรก็ตามวิธีการนี้ต้องมีการควบคุมอุณหภูมิ เนื่องจากจะไม่เสถียรภาพในอุณหภูมิสูง



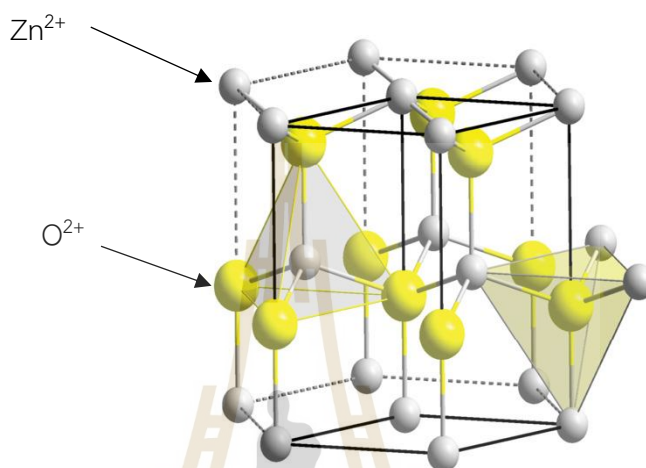
รูปที่ 2.22 วิธีการเคลือบชั้น PS ในแบบต่างๆ (ก) Single-step solution deposition (ข) Two-step solution deposition (ค) Vapor-Assisted Solution Deposition และ (ง) Thermal vapor deposition (Song, Watthage et al. 2016)

2.2.10 โครงสร้างและพันธะทางเคมีของฟิล์มบาง $\text{ZnO}:\text{Bi}$

โดยทั่วไปในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นส่วนสำคัญสำหรับการเกิดสารประกอบ ZnO ที่ประกอบด้วยซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต (Zinc Acetate Dihydrate: ZnAc) ซึ่งมีสูตรโมเลกุล $[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ และใช้เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol, EG) ซึ่งมีสูตรโมเลกุล $[\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}]$ สำหรับเป็นตัวทำละลายในสารละลายโซล-เจลของ ZnO และการแอลนีลภายใต้ อุณหภูมิสูงซึ่งทำให้เกิดการรวมตัวกันเป็นสารประกอบ ZnO

ZnO เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีคุณสมบัติพลังงานช่องว่างแบบตรง มีค่า E_g อยู่ระหว่าง 3.3-3.4 eV ส่งผลให้เกิดพาหะเพิ่มขึ้นจากการกระตุ้นด้วยแสง ยูวี (UV) จนถึงช่วงแสงสีน้ำเงิน และ ZnO โปร่งแสงในช่วงคลื่นแสงที่มนุษย์มองเห็น และมีพลังงานกระตุ้นประมาณ 60 meV ที่ความดันและอุณหภูมิปกติ ZnO มีโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal wurtzite การยึดเกาะกันเป็น

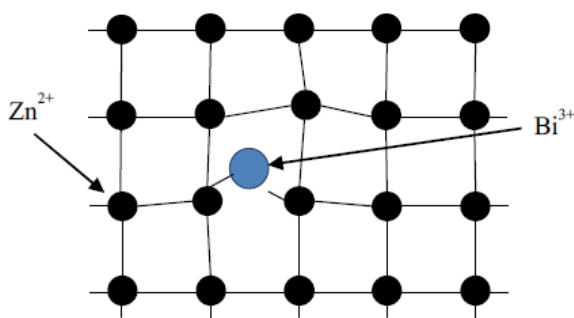
Tetrahedral ทำให้เกิดสมมาตรแบบซ้ำตามแนวแกนของ Hexagonal ความเป็นซ้ำนี้ทำให้เกิดคุณสมบัติต่างๆของ ZnO โดยลักษณะโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ แสดงในรูปที่ 2.23 รูปแบบกลุ่มโครงสร้าง Hexagonal closed pack (HCP) มีออกซิเจนไอออน (Oxygen ions, O^{2-}) แทรกอยู่ตรงตำแหน่งกึ่งกลางระหว่าง Zinc ions (Zn^{2+}) Wurtzite



รูปที่ 2.23 โครงสร้างแบบ Wurtzite ของผลึก ZnO (Samanta 2017)

การเติมสารเจือใน ZnO ทำให้สามารถควบคุมสมบัติทางไฟฟ้าได้ ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเจือบิสมีท (Bi) ซึ่งเป็นอะตอมธาตุหมู่ 5 มีการเคลื่อนที่แบบแพร่แทรกเข้าไปอยู่ระหว่างอะตอม (Interstitial diffusion) ของโครงผลึกอะตอม ZnO เนื่องจากอะตอมบิสมีทเป็นไอออนโลหะธาตุหนัก มีมวลอะตอม 208.98 กรัม/โมล ขนาดรัศมีอะตอมประมาณ 0.156 nm ซึ่งใหญ่กว่า Zn ซึ่งมีขนาดรัศมี 0.135 nm จึงไม่สามารถแพร่เข้าแทนที่ได้โดยตรง (Substitution diffusion) (Kaewphoka, Fangsuwannarak et al. 2014) แสดงดังรูปที่ 2.24 ด้วยเหตุนี้อาจเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าสูงกว่าการแพร่สารเจือชนิดอื่น

สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เป็นสารที่ช่วยลดแรงตึงผิวของสารละลายด้วยการดูดซับหรือช่วยการเชื่อมต่อที่ผิวฟิล์ม สารลดแรงตึงผิวเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วย 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนหัวหรือเรียกว่า Hydrophilic จับตัวกับน้ำได้ดี และส่วนหางเรียกว่า Hydrophobic เป็นสารชนิดที่ไม่ชอบน้ำ แสดงดังรูปที่ 2.25



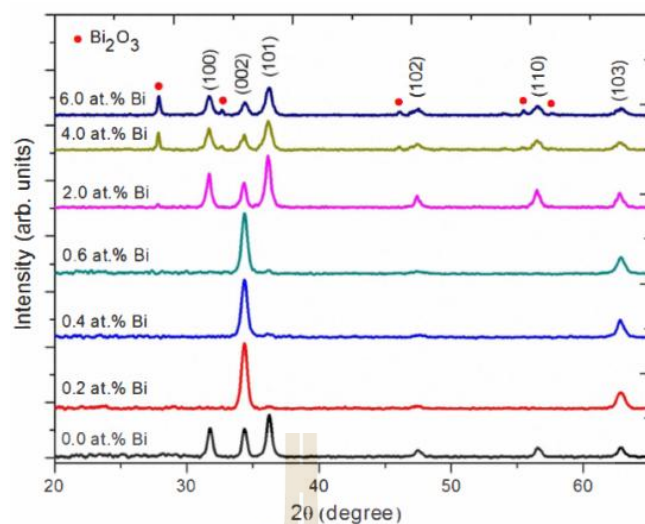
รูปที่ 2.24 การเกาะเกี่ยวของอะตอมบิสมัทแบบแทรกแพร่เข้าไปในโครงผลึกอะตอมของซิงค์ออกไซด์ (Kaewphoka, Fangsuwannarak et al. 2014)



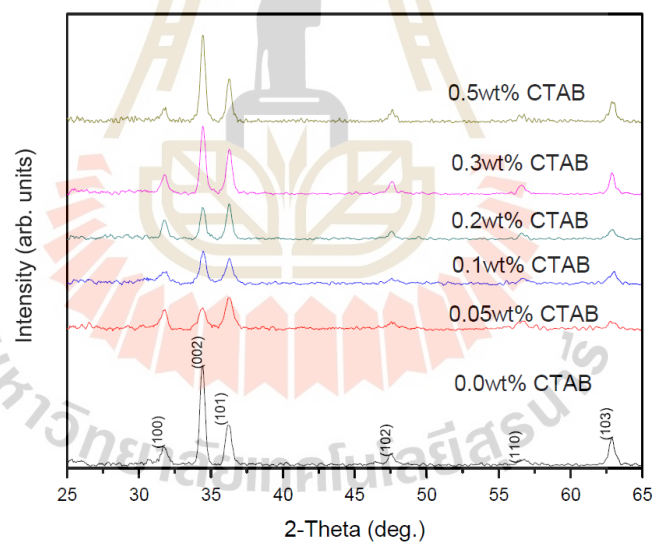
รูปที่ 2.25 ส่วนประกอบของสารลดแรงตึงผิว

ในปี ค.ศ. 2012 ภาณุวัฒน์ ครองอารมณ์ และคณะ (Krongarrom, Rattanachan et al. 2012) ได้สังเคราะห์ฟิล์มบาง ZnO:Bi ด้วยกระบวนการโซล-เจล และเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยงผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลการวัด XRD พบว่าที่ปริมาณการ Bi 0.2-0.6 at.% เกิดการเรียงตัวเป็นผลึกอย่างเด่นชัดตามแนวแกนซี (C-axis) โดยเฉพาะที่ 0.2 at.% เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Bi เพิ่มขึ้นในปริมาณ 2.0 at.% ฟิล์มบาง ZnO:Bi แสดงผลึกหลายรูปและเกิดผลึกของ BiO₃ ที่แยกเฟสจากโครงผลึกของ ZnO และเห็นได้ชัดขึ้นเมื่อเติมบิสมัทในปริมาณ 4.0 ถึง 6.0 at.% รูปแบบของ XRD แสดง ดังรูปที่ 2.26 ดังในงานวิทยานิพนธ์นี้ จึงใช้ Bi ในปริมาณ 0.2 at.%

ในปี ค.ศ. 2014 ใจเพชร แก้วโกคา และคณะได้สังเคราะห์ฟิล์มบาง ZnO:Bi ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.2 at.% และมีการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ในปริมาณต่างๆ โดยฟิล์มนั้นได้เคลือบบนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์ ผ่านการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 250°C เป็นเวลา 30 นาที และแอนนัลที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลการวัด XRD พบว่าฟิล์มบาง ZnO:Bi ที่เติมสารลดแรงตึงผิว แสดงการจัดเรียงตัวของผลึกแบบโพลีโนระนาบ (002) เด่นที่สุด แต่ถ้าใช้ CTAB ที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 0.3 wt.% พบว่ายอดสัญญาณที่ระนาบ (002) ลดลง ดังรูปที่ 2.27



รูปที่ 2.26 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง ZnO:Bi ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 ถึง 6.0 at.% (Krongarom, Rattanachan et al. 2012)



รูปที่ 2.27 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง ZnO:Bi ที่เจือด้วยบิสมัทภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น CTAB (Kaewphoka, Fangsuwannarak et al. 2014)

การเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ที่ปริมาณความเข้มข้นต่ำกว่า 0.1 wt.% พบว่าโครงสร้างผิวฟิล์มจับตัวเป็นก้อน มีความพรุนมาก และไม่สม่ำเสมอ แต่ถ้า CTAB มีปริมาณความเข้มข้นมากกว่า 0.1 wt.% พบว่าลดการรวมตัวของก้อนผลึก ดังนั้นการเติมปริมาณสารลดแรงตึงผิว CTAB ในช่วง 0.1-0.3 wt.% ทำให้ผิวของฟิล์มบาง ZnO:Bi กระจายตัวที่ดี และพบว่าที่ความเข้มข้น

0.3 wt.% นั้นมีการจัดเรียงตัวของผลึกโพลีในระนาบ (002) (100) และ (101) ที่เด่นชัดมาก และการเติมสารลดแรงตึงผิวชั้นนี้ยังเข้ามาช่วยลดความเค้นและพัฒนาคุณภาพผิวฟิล์มให้ยึดเกาะผิวดี

ผู้วิจัยและคณะ (Rattanawichai, Fangsuwannarak et al. 2018) ได้ศึกษาจำนวนชั้นที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ค่า Photocurrent มากที่สุด ที่อุณหภูมิการแอนนัลน้อยกว่า 600°C จากผลการทดลองพบว่าที่ความหนาของฟิล์มบาง ZnO:Bi 6 ชั้น อุณหภูมิการแอนนัล 550°C ให้ Photocurrent ของฟิล์มบาง ZnO:Bi มากที่สุด ดังตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบ Photocurrent ของฟิล์มบาง ZnO:Bi กับผลการวิจัยอื่นๆ

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบ Photocurrent ของฟิล์มบาง ZnO:Bi กับผลการวิจัยอื่นๆ

วิธีการเตรียมสาร	J (mA/cm ²)	วัสดุ	อ้างอิง
Atomic layer deposition	9×10^{-1} (at 0.8 V)	TiO ₂	(Sasinska, Singh et al. 2015)
Plasma assisted chemical vapor deposition	5.5×10^{-1} (at 0.8 V)	TiO ₂	(Randeniya, Bendavid et al. 2007)
Atomic layer deposition	3×10^{-1} (at 0.5 V)	n-Si/n-TiO ₂	(Hwang, Boukai et al. 2009)
Atomic layer deposition	9×10^{-1} (at 0.8 V)	AZO/TiO ₂ nanocone array	(Mi, Wen et al. 2016)
hydrothermal	2×10^{-1} (at 0.8V)	ZnO nanorod	(Chakraborty, Roy et al. 2016)
Sol-gel	3.98×10^2 (at 0.8V)	ZnO:Bi	(Rattanawichai, Fangsuwannarak et al. 2018)

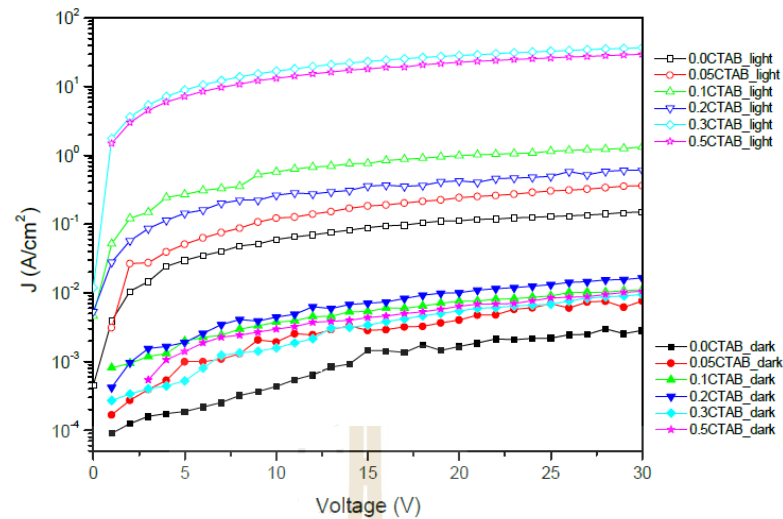
2.2.11 สมบัติทางไฟฟ้า-อิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบาง ZnO:Bi

ค่าพิกัดความต้านทานไฟฟ้า (ρ) ของฟิล์มบาง ZnO มีความสัมพันธ์กับค่าความหนาแน่นของพาหะ (N) และค่าความคล่องตัวของพาหะ (μ) ตามสมการที่ 2.1 โดยค่า e คือประจุไฟฟ้าของอิเล็กตรอนมีค่าเท่ากับ 1.602×10^{-19} C

$$\rho = \frac{1}{(Ne\mu)} \quad (2.1)$$

ดังนั้นฟิล์มบาง ZnO ที่มีค่า ρ ต่ำ จะต้องมี N และ μ ที่สูง ด้วยการเจือสารเจือ และทำให้ออกซิเจนเกิดการแทรกตัวในโครงสร้าง ในกรณีการแทรกตัวของออกซิเจนด้วยการควบคุม อุณหภูมิของแผ่นฐานหรือบรรยากาศในการแอนนียอย่างเหมาะสมทำให้เกิดโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ ขึ้น สารเจือแสดงตัวเป็นอะตอมผู้ให้ แต่ถ้ามีอิเล็กตรอนอิสระเกิดขึ้นในฟิล์มมากเกินไป จะทำให้เกิด สารประกอบออกไซด์มากเป็นผลทำให้ค่า ρ เพิ่มขึ้น ปริมาณและชนิดของสารเจือผู้ให้ยังมีส่วนต่อ ความนำไฟฟ้าจากไอออนบวกในผลึกถูกแทนที่ด้วยธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่า ทำให้เกิด อิเล็กตรอนอิสระขึ้นในโครงสร้างผลึก ทราบกันดีว่าปกติฟิล์มบาง ZnO บริสุทธิ์จะมีค่า ρ ที่สูง เนื่องจากมีค่า N อิสระต่ำ ดังนั้นการลดค่า ρ ของฟิล์มบาง ZnO ทำได้โดยการเพิ่ม N และ μ โดยทั่วไป ZnO มีค่า ρ ตั้งแต่ 10^{-4} - $10^8 \Omega\text{cm}$ (Carcia, McLean et al. 2003) และมีค่า μ ของ พาหะโฮลและอิเล็กตรอนเท่ากับ $5 - 50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ตามลำดับขึ้นอยู่กับวิธีการผลิต ฟิล์มเป็นสำคัญ

จากงานวิจัยที่ผ่านมาของ (Kaewphoka, Fangsuwannarak et al. 2014) ที่ แสดงผลการวัดค่าคุณลักษณะทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง ZnO:Bi ด้วยเทคนิคสร้างขั้วโลหะไฟฟ้าแบบ 2-โพรบ ดังรูปที่ 2.28 พบว่าภายใต้สภาวะมีแสงที่ความเข้มแสง $1.77\text{mW}/\text{cm}^2$ จากผลได้ค่า Photocurrent เพิ่มขึ้นที่ปริมาณของ CTAB เหมาะสมอยู่ในช่วง 0.3-0.5 wt.% และฟิล์มบาง ZnO:Bi กระจายตัวสม่ำเสมอว่าเงื่อนไขอื่น อย่างไรก็ดีตามค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดเมื่อเติม CTAB ปริมาณ 0.3 wt.% ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมที่สุด และสอดคล้องกับภาพถ่ายพื้นผิวจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดที่ผิวฟิล์มไม่เกิดรอยแตกร้าวและผิวมีความพรุนกระจายสม่ำเสมอ เมื่อเปรียบเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ



รูปที่ 2.28 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในสภาวะมืดและแสงตกกระทบ (Kaewphoka, Fangsuwannarak et al. 2014)

2.2.12 สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง ZnO:Bi

เมื่อแสงส่องผ่านจากตัวกลางชนิดหนึ่งไปยังอีกชนิดหนึ่งจะเกิดการทะลุผ่านของแสงผ่านตัวกลาง และแสงบางส่วนอาจถูกดูดกลืน และแสงบางส่วนอาจจะสะท้อนกลับที่ผิวหน้าของตัวกลาง อย่างไรก็ตามความเข้มของแสงจากจุดกำเนิด (I_0) ต้องเท่ากับผลรวมของความเข้มของแสงที่ทะลุผ่านตัวกลาง (I_T) ความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืน (I_A) และความเข้มแสงที่สะท้อนกลับที่ผิวของตัวกลาง (I_R) ดังสมการที่ 2.2

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (2.2)$$

การดูดกลืนพลังงานโฟตอนจากแสงที่มีค่าสูงกว่าค่า E_g ของวัสดุจะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นแถบวาเลนซ์ (Valence band) ในวัสดุได้รับพลังงาน และถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่ข้ามแถบพลังงานต้องห้ามไปยังชั้นแถบพลังงานความนำ (Conduction band) เกิดเป็นอิเล็กตรอนอิสระในแถบพลังงานความนำและเกิดโฮลขึ้นในแถบวาเลนซ์ นอกจากนี้พลังงานกระตุ้น (ΔE) ยังสัมพันธ์กับความยาวคลื่นของโฟตอนที่ถูกดูดกลืนแต่ละ λ ของโฟตอนดังสมการที่ 2.3

$$\Delta E = h\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.3)$$

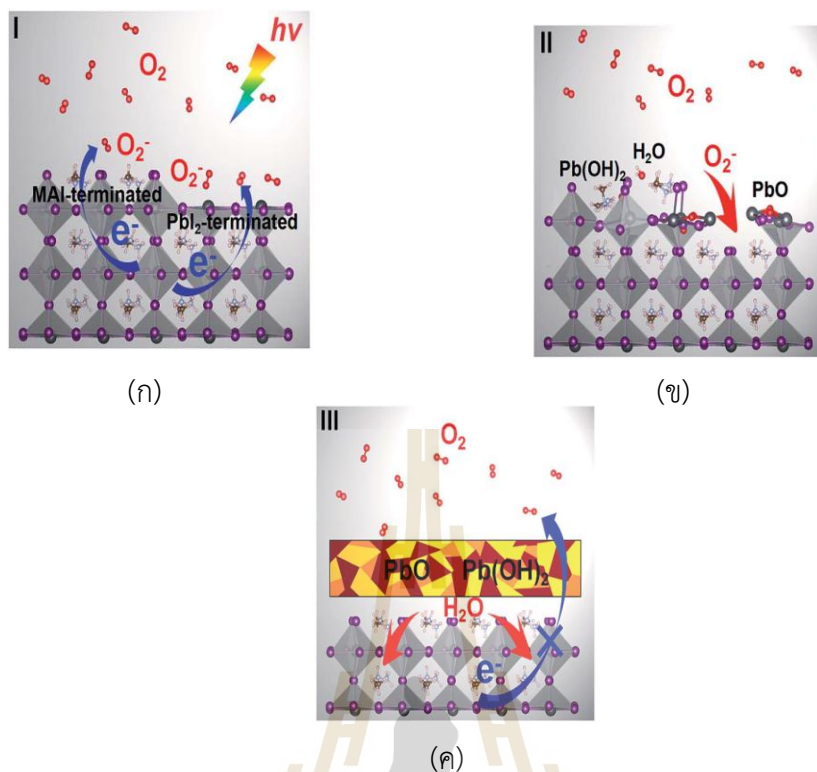
โดย h คือค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) ν คือความถี่ของโฟตอนที่ถูกดูดกลืน c คือ อัตราเร็วแสงในอากาศมีค่า 3×10^8 m/s และ λ คือความยาวคลื่น ดังนั้นปรากฏการณ์ดูดกลืนโฟตอนจะเกิดขึ้นเมื่อพลังงานโฟตอนมีค่ามากกว่าค่า E_g

จากการศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง ZnO:Bi ที่ผ่านมาของ (Kaewphoka, Fangsuwannarak et al. 2014) พบว่าฟิล์มบางให้ค่า T% ที่สูงกว่าในช่วงความยาวคลื่น 300-375 nm ซึ่งเป็นย่าน λ ที่ให้พลังงานแสงสูง และช่วง 400-700 nm แสดงค่า T% มากกว่า 90% และ R% ของฟิล์มในเงื่อนไขการแอนนัลด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซนั้นให้ R% ต่ำกว่า 8% จากผลการวัดดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบาง ZnO:Bi ที่แอนนัลภายใต้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ มีความเหมาะสมสำหรับเป็น ETL

2.2.13 กลไกการสลายตัวของวัสดุ PS

กลไกการสลายตัว (Degradation) ของวัสดุ PS เกิดขึ้นได้จากหลายปัจจัย เช่น น้ำ (H_2O) ความชื้นในอากาศ และก๊าซออกซิเจน (O_2) โดยสิ่งเหล่านี้เมื่อมาสัมผัสกับพื้นผิวของฟิล์ม PS จะเกิดการทำปฏิกิริยาระหว่างกัน

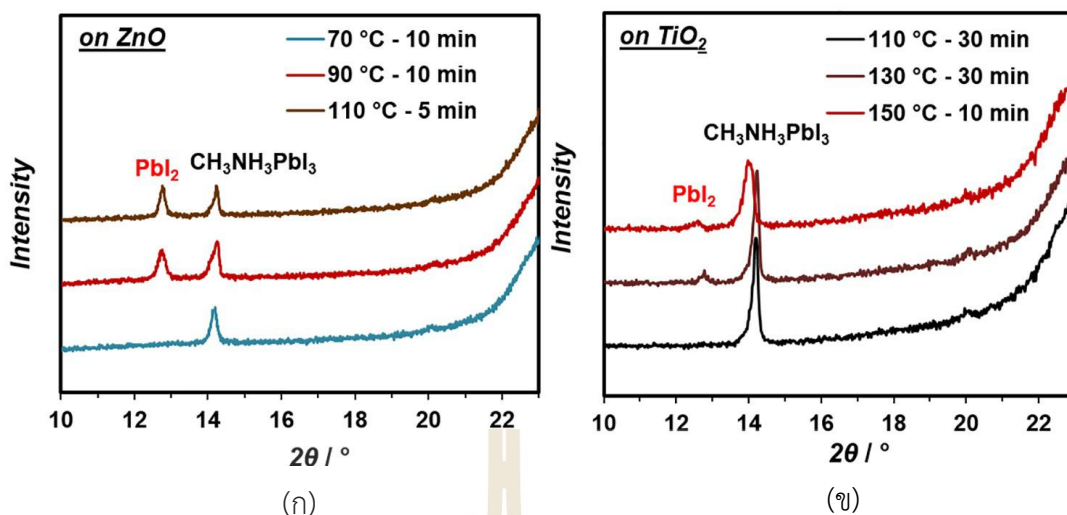
การสลายตัวของฟิล์ม PS เกิดขึ้นเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง O_2 กับพื้นผิวของฟิล์ม PS เมื่อมีแสงตกกระทบฟิล์มซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเร็วกว่าปฏิกิริยาระหว่างความชื้นกับพื้นผิวฟิล์ม PS โดยกลไกการสลายตัวของฟิล์ม PS นั้นมี 3 ขั้นตอน ขั้นตอนที่ 1 เริ่มจาก O_2 ในอากาศเดินทางมาสัมผัสกับพื้นผิวของฟิล์ม PS และได้รับอิเล็กตรอนอิสระ (Free electron : e^-) จากฟิล์ม PS เกิดเป็นออกซิเจนไอออน (superoxide anions: O_2^-) แสดงในรูปที่ 2.29 (ก) เมื่อออกซิเจนไอออนทำปฏิกิริยากับ $CH_3NH_3PbI_3$ จะเกิดปฏิกิริยาออกไซด์ของตะกั่วจะทำให้พันธะของ Pb-I เกิดการสลายตัวขึ้นเปลี่ยนเป็น $Pb(OH)_2$ H_2O PbO ที่ชั้นบนสุด และส่วน H_2O ที่เกิดขึ้นจะสลายชั้นฟิล์ม PS ถัดลงมาจนหมด แสดงในรูป(ข) และ (ค) ทำให้ฟิล์ม PS ปรากฏเป็นสีเหลือง



รูปที่ 2.29 (ก) ก๊าซออกซิเจนในอากาศรวมตัวกับอิเล็กตรอนอิสระเกิดเป็นออกซิเจนไอออน (ข) ออกซิเจนไอออนจับกับไฮโดรเจนเกิดเป็นน้ำ (ค) น้ำที่เกิดขึ้นมาใหม่ทำปฏิกิริยากับชั้นเพอรอฟสไกต์ภายใน (Ouyang, Li et al. 2019)

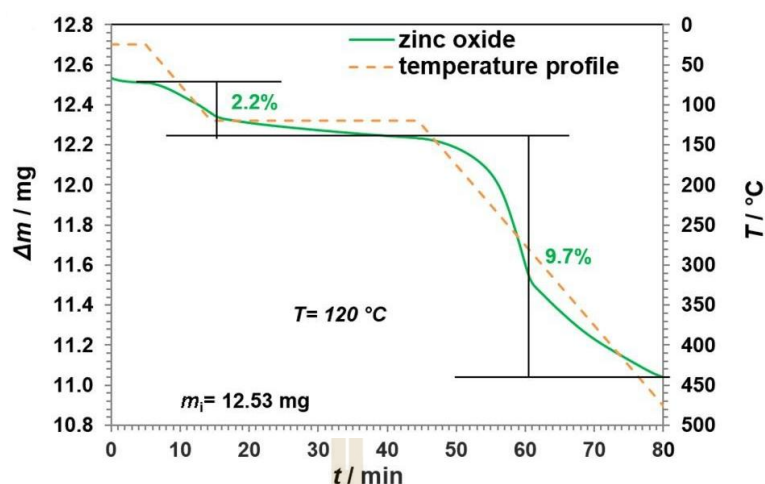
2.2.14 การคายตัวของน้ำจากฟิล์มบาง ZnO

ฟิล์มบาง ZnO โดยทั่วไปแล้วจะมีส่วนประกอบของออกซิเจน เช่น ZnO, TiO₂, คอปเปอร์ไดออกไซด์ (Cu₂O) ฟิล์มบาง ZnO เป็นต้นทำให้เกิดความไม่เสถียรทางความร้อน (Dkhissi, Braunger et al. 2016) ได้ทำการทดลองผลิตฟิล์มบาง ZnO และฟิล์มบาง TiO₂ แล้วเคลือบฟิล์ม PS ทับด้านบนจากนั้นวางบน Hotplate ที่อุณหภูมิ 70°C, 90°C และ 110°C เป็นเวลา 10 นาที แล้วนำฟิล์มที่ได้มาวิเคราะห์ด้วย เครื่อง XRD พบว่าที่อุณหภูมิ 90°C และ 110°C ฟิล์ม PS ที่เคลือบอยู่บนชั้น ZnO เกิดการสลายตัวภายใน โดยมียอดสัญญาณของ Pbl₂ ปรากฏขึ้นมา แยกออกจากยอดสัญญาณของ CH₃NH₃PbI₃ แสดงดังรูปที่ 2.30 (ก) ในขณะที่ฟิล์ม PS ที่เคลือบอยู่บน TiO₂ ไม่ได้ปรากฏยอดสัญญาณของ Pbl₂ ที่อุณหภูมิ 110°C แต่จะพบเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นที่ 130 และ 150°C แสดงในรูปที่ (ข)

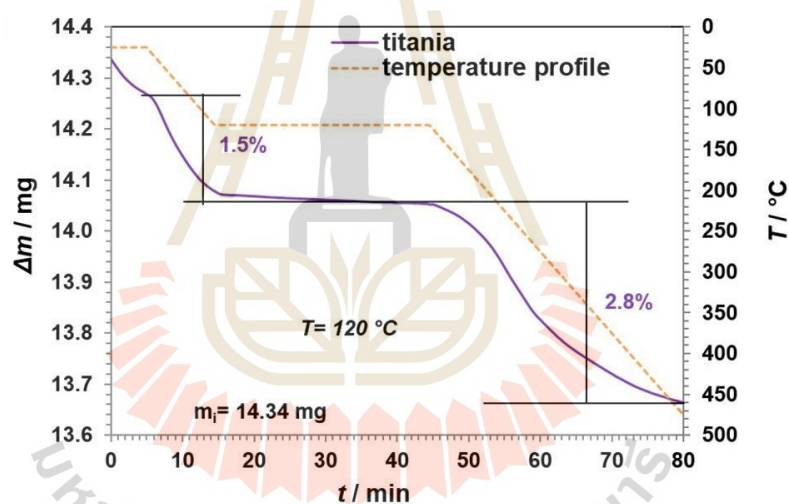


รูปที่ 2.30 (ก) फिल्म PS เคลือบอยู่บนชั้น ZnO (ข) फिल्म PS เคลือบอยู่บนชั้น TiO₂ (Dkhissi, Braunger et al. 2016)

วัสดุออกไซด์จัดในหมู่ไฮดรอกซิล (HO) จะเกิดที่บริเวณพื้นผิวของฟิล์มบางออกไซด์ และดูดซับความชื้นเก็บไว้ด้วยพันธะทางเคมี ดังนั้นการศึกษาการสลายตัวของฟิล์มบาง PS ที่เคลือบอยู่บนชั้น ZnO จะสามารถวิเคราะห์ได้จากการคายตัวของน้ำจากฟิล์มบาง ZnO ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุเมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง (Thermogravimetric Analysis (TGA)) ซึ่งวัสดุออกไซด์แต่ละชนิดจะมีค่าที่แตกต่างกันออกไปแล้วนำมาเปรียบเทียบกับฟิล์มบาง TiO₂ พบว่าฟิล์มบาง ZnO ที่อุณหภูมิประมาณ 120°C เกิดการคายน้ำจากหมู่ HO ประมาณ 2.2% แสดงดังรูปที่ 2.31 ในขณะที่ฟิล์มบาง TiO₂ เกิดคายน้ำประมาณ 1.5% เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้นเป็น 200-500°C ดังนั้นฟิล์มบาง ZnO เกิดการคายน้ำมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัดประมาณ 9.7% ส่วนฟิล์มบาง TiO₂ มีการคายน้ำเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย แสดงในรูปที่ 2.32



รูปที่ 2.31 การคายตัวของน้ำจากฟิล์มบาง ZnO (Dkhissi, Braunger et al. 2016)



รูปที่ 2.32 การคายตัวของน้ำจากฟิล์มบาง TiO₂ (Dkhissi, Braunger et al. 2016)

เมื่อน้ำถูกคายออกจากหมู่ HO ของฟิล์มบาง ZnO จะไปทำปฏิกิริยากับฟิล์ม PS ที่อยู่ด้านบนเกิดเป็นสารละลายเมธิลอะมิเนียมเฮไลด์ (CH₃NH₃I : MAI) กับ เลด(II) ไอโอไดต์ (PbI₂) ดังสมการที่ 2.4 และสารละลาย MAI ยังสามารถแยกตัวเองออกไปเป็น เมทิลลามีน (CH₃NH₂) กับ ไฮโดรเจนไอโอไดต์ (HI) ดังสมการที่ 2.5





สารละลาย HI ที่เกิดขึ้นภายในฟิล์ม PS จะทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของฟิล์มบาง ZnO ที่อยู่ชั้นล่างเกิดเป็นสารละลายสังกะสีไอโอไดด์ (Zinc iodide: ZnI_2) กับน้ำ ดังสมการที่ 2.6



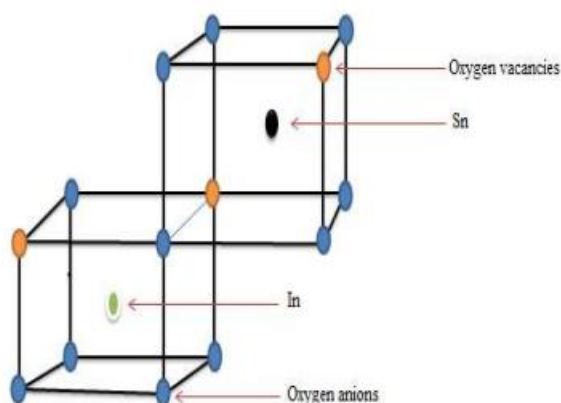
น้ำที่เกิดขึ้นมาใหม่นี้ทำให้ปฏิกิริยาการสลายตัวของฟิล์ม PS บนชั้น ZnO เกิดขึ้นซ้ำ และเมื่อฟิล์มสลายตัวมากขึ้นเรื่อยๆ จนเสียคุณสมบัติของวัสดุ PS ฟิล์มจะปรากฏเป็นสีเหลืองแสดงดังรูปที่ 2.33 (ข)



รูปที่ 2.33 (ก) ฟิล์มเพอรอฟสไกต์ไม่เกิดการสลายตัว และ (ข) ฟิล์มเพอรอฟสไกต์เกิดการสลายตัว

2.2.15 คุณสมบัติของฟิล์มบาง ITO

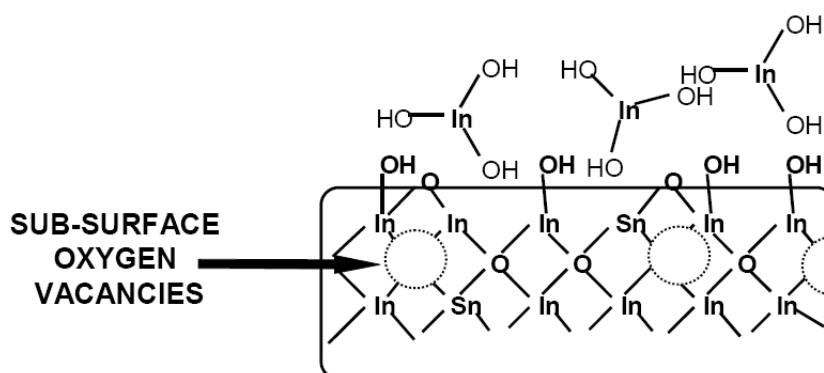
ฟิล์มบาง ITO ให้คุณสมบัติการนำไฟฟ้าที่สูงมาก ($10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ให้ค่าการทะลุผ่านของแสงที่สูงในช่วงของแสงที่มองเห็นได้ โดยฟิล์มบาง ITO นั้นถูกนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงในอุปกรณ์ต่างๆ เช่น Liquid-crystal displays, Heat refraction filters และ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ ฟิล์มบาง ITO เกิดจากการเจือของดีบุก (Sn) เข้าในผลึกอินเดียมออกไซด์ (In_2O_3) โดยเข้าไปแทนที่อะตอมของ (In^{3+}) ทำให้เกิดเป็นสารประกอบ ITO และเป็นสารกึ่งตัวนำแบบเอ็น (n-type) ฟิล์มบาง ITO มีลักษณะทางโครงสร้างเป็นผลึกทรงลูกบาศก์แบบบิกไบรท์ (cubic Bixbyite) แสดงดังรูปที่ 2.34



รูปที่ 2.34 โครงสร้างเป็นผลึกทรงลูกบาศก์แบบเพอร์ไธต์ (Aliyu Kabiru Isiyaku และคณะ, 2019)

การนำไฟฟ้าของแผ่นฐาน ITO ขึ้นอยู่กับการเจือสาร Sn และช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancy) ภายในโครงสร้างของฟิล์ม ITO มีผลอย่างมากต่อการนำไฟฟ้าของฟิล์ม ซึ่งช่องว่างของออกซิเจนนั้นจะให้อิเล็กตรอนอิสระ 2 ตัวในขณะที่การเจือสาร Sn^{4+} จะให้อิเล็กตรอนอิสระ 1 ตัว H. Han และคณะ, 2005 ทดลองให้ความร้อนแบบอบอ่อน (Annealing) เพื่อปรับปรุงโครงสร้างของผลึกของฟิล์มของ ITO (Morikawa and Fujita 2000) แสดงให้เห็นว่าระยะเวลาการแช่ไฟการให้ความร้อนโดยวิธีการอบอ่อนมีผลต่อปฏิกิริยาระหว่างพื้นผิวของฟิล์ม ITO กับ ก๊าซออกซิเจนภายในบรรยากาศ เป็นผลทำให้อิเล็กตรอนอิสระลดลงส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มลดลงด้วย การแก้ไขสามารถทำการอบอ่อนภายในระบบสุญญากาศเพื่อให้บรรยากาศภายในปราศจากก๊าซออกซิเจนแต่จะเป็นเรื่องที่ยุ่งยากมาก

การให้ความร้อนโดยวิธี Rapid Thermal Annealing (RTA) เป็นวิธีใช้เวลาในการให้ความร้อนแก่ฟิล์มที่สั้นมากๆ ทำให้ช่วยลดปฏิกิริยาระหว่างผิวฟิล์ม ITO กับ ก๊าซออกซิเจนลงอย่างมากส่งผลให้ค่าความต้านทานของฟิล์มไม่เพิ่มขึ้นมากนักซึ่งมีงานวิจัยต่างๆ ที่ใช้วิธี RTA เช่น (Song, Yang et al. 2011) และ (Hao, Wu et al. 2015) แต่อย่างไรก็ตามทั้งสองงานวิจัยนั้นได้ทำภายใต้ระบบสุญญากาศ และบรรยากาศไนโตรเจน รูป 2.35 แสดงตำแหน่งช่องว่างของออกซิเจน และตำแหน่งที่ออกซิเจนเข้ามาสร้างพันธะภายในโครงสร้างของฟิล์ม ITO



รูปที่ 2.35 ตำแหน่งช่องว่างของออกซิเจน และตำแหน่งที่ออกซิเจนเข้ามาสร้างพันธะภายในโครงสร้างของฟิล์ม ITO (Gutowski, Li et al. 2007)

2.2.16 การเกิดอิเล็กตรอน-โฮลของฟิล์มบาง PS

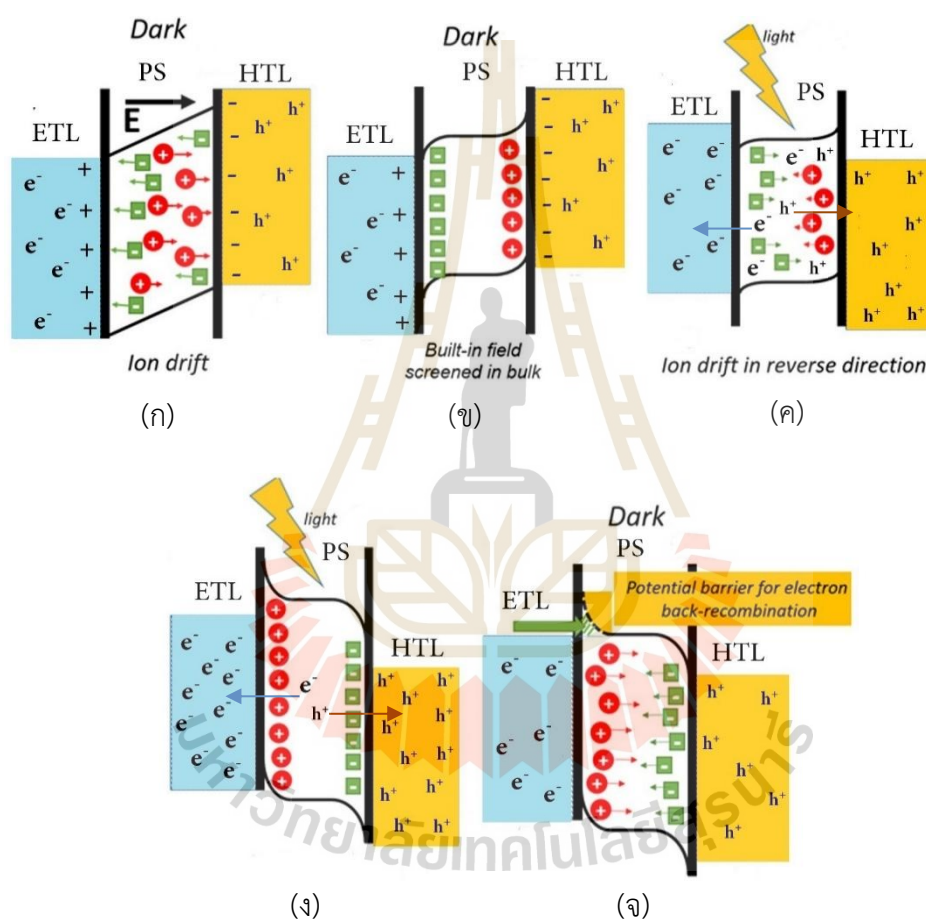
ตารางที่แสดง 2.3 แสดงค่าพลังงานการกระตุ้นจากการคำนวณของ I^- , Pb^{2+} , และ $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{MA}^+)$ ภายในวัสดุ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ จากงานวิจัยของ Christopher Eames และคณะ, 2015 พบว่าพลังงานกระตุ้นจากแสงหรือความร้อนน้อยสุดที่จะทำให้เกิด อิเล็กตรอน-โฮล มีค่าประมาณ 0.58 eV ซึ่งจะเกิดจากไอออนของไอโอดีนเป็นส่วนใหญ่ ลองลงมาคือ MA^+ ที่ใช้พลังงานกระตุ้นเพียง 0.84 eV ส่วน Pb^{2+} มีค่ามากที่สุด

ตารางที่ 2.3 ค่าพลังงานการกระตุ้นของ I^- , Pb^{2+} , และ $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{MA}^+)$ ภายในวัสดุ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Christopher Eames และคณะ, 2015)

Migrating vacancy	$E_A(\text{eV})$
I^-	0.58
Pb^{2+}	2.31
$\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{MA}^+)$	0.84

(Ebadi, Aryanpour et al. 2019) ได้อธิบายปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับองค์ประกอบของคู่อิเล็กตรอน-โฮลของ PSC ด้วยการวัดค่า V_{oc} ในสถานะ Transient จากการปิด-เปิดไฟที่มีผลต่อการเคลื่อนที่ของ Cations anions ประจุ และคู่อิเล็กตรอน-โฮล ภายใต้สภาวะมืดและสว่างแสดงดังรูปที่ 2.36 ภายใต้สภาวะมืด เมื่อชั้น PS, ETL, และ HTL มาสัมผัสกันในช่วงแรกนั้นจะทำให้ระดับ Fermi level ของทั้ง 3 ชั้นมีระดับที่เท่ากัน โดยชั้น ETL ที่มีระดับ Fermi level สูง

กว่าชั้น PS จะทำให้เกิดการถ่ายเท e^- จากชั้น ETL ไปยังชั้น PS ผ่านรอยสัมผัสนี้ทำให้ชั้น ETL แสดงประจุบวกขึ้น และเกิดสนามไฟฟ้าภายในชั้น (Built in field) ในชั้น PS (Christopher Eames, 2015) แสดงดังรูป (ก) ที่ภายใต้สภาวะ Equilibrium Cations และ Anions ที่เคลื่อนที่แบบกระจายอยู่ภายในชั้น PS เกิดการเคลื่อนที่แบบมีทิศทางขึ้น โดย Anions จะเกิดการเคลื่อนที่มาสะสมยังผิวรอยต่อระหว่าง ETL กับชั้น PS ส่วน Cations จะเคลื่อนที่ไปสะสมยังรอยต่อระหว่าง HTL กับชั้น PS แสดงดังรูป (ข)



รูปที่ 2.36 กลไกการเคลื่อนที่ของ Cations anions ประจุ และคู่พาหะ ภายใต้สภาวะมืด-สว่าง (ก) ชั้น PS ETL และ HTL มาสัมผัสกันในช่วงแรก (ข) ภายใต้สภาวะ Equilibrium (ค) ภายใต้แสงในตอนเริ่มแรก (ง) ภายใต้แสงสภาวะคงที่ และ (จ) เมื่อดับไฟ (Ebadi, Aryanpour et al. 2019)

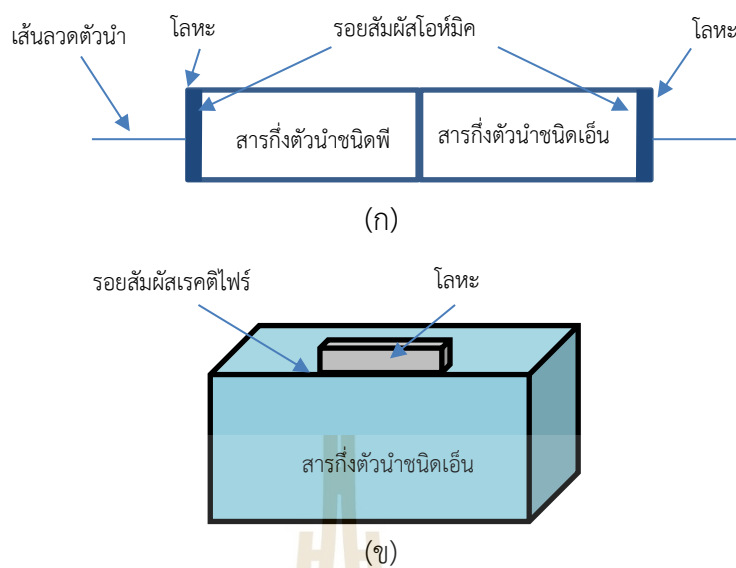
ภายใต้สภาวะสว่างจะเกิดคู่พาหะ Cations และ Anions จำนวนมากในชั้น PS โดย e^- จะเกิดการเคลื่อนที่มายังชั้น ETL ทำให้มี e^- จำนวนมาก ในขณะที่ประจุบวก (h^+) จะเกิดการ

เคลื่อนที่มายังชั้น HTL ทำให้มี h^+ เกิดขึ้นจำนวนมากเช่นกัน ดังนั้นทำให้เกิดการเปลี่ยนทิศทางของ Built in field ในชั้น PS เนื่องจาก e^- และ h^+ และทำให้ไม่เกิดการแพร่ของ e^- จากชั้น ETL ไปยังชั้น PS และทำให้ Anions ภายในชั้น PS เกิดการเคลื่อนที่มาสะสมบริเวณรอยต่อระหว่าง HTL กับชั้น PS และ Cations เกิดการเคลื่อนที่มาสะสมบริเวณรอยต่อระหว่าง ETL กับชั้น PS อีกทั้งชั้น PS ภายใต้สภาวะสว่างยังเกิดคู่อิทธิพล e^- และ h^+ โดย e^- จะเคลื่อนที่ไปยัง ETL ส่วน h^+ จะเคลื่อนที่ไปยัง HTL แสดงดังรูป (ค) ใน Quasi-stable situation ภายใต้เงื่อนไขการวัดค่า V_{oc} และภายใต้สภาวะสว่างทำให้เกิดการสะสม Cations และ Anions มากขึ้นตรงบริเวณผิวของ ETL และ HTL ตามลำดับ แสดงดังรูป (ง) ในสภาวะดังกล่าวผลรวมของ Built-in potential และ Electrostatic potential yields ทำให้เกิด Photo-voltage ขึ้น และเมื่อกลับมาเป็นสภาวะมืดอีกครั้ง Cations และ Anions จะเกิดการคลายตัวจากผิวของ ETL กับ HTL ตามลำดับ แสดงดังรูป (จ)

2.2.17 รอยสัมผัสโลหะและสารกึ่งตัวนำ

รอยสัมผัสโลหะและสารกึ่งตัวนำโดยปกติจะมีคุณสมบัติเป็น “รอยสัมผัสโอห์มิก” (Ohmic contact) กล่าวคือ จะไม่มีผลเกี่ยวข้องกับทิศทางการไหลของกระแส โดยกระแสไฟฟ้าสามารถไหลผ่านได้ทั้งสองทิศทาง และเป็นรอยสัมผัสที่มีค่าความนำไฟฟ้าสูง ไม่มีแรงดันตกคร่อมที่รอยสัมผัส สำหรับโลหะที่ใช้มักเป็นอะลูมิเนียม และทองคำ เป็นต้นดังแสดงในรูปที่ 2.37 (ก)

รอยสัมผัสระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำดังในรูป (ข) แสดงคุณสมบัติเป็นเรกติไฟร์ได้ โดยคล้ายกับไดโอดโดยยอมให้กระแสไหลผ่านได้ในทิศทางหนึ่งทิศทางใดเท่านั้นและรอยสัมผัสเช่นนี้ถูกเรียกว่า “รอยสัมผัสเรกติไฟร์” (Rectifier contact) บางครั้งเรียกว่า ไดโอดชนิดโลหะ-สารกึ่งตัวนำ หรือ Metal-Semiconductor diode หรือ “ชอตต์คีย์ไดโอด” (Schottky diode) ซึ่งไดโอดชนิดนี้สามารถนำไปใช้งาน เช่นในวงจรความถี่สูง และวงจรสวิตช์ได้เป็นอย่างดี โดยมีอัตราเร็วในการสวิตช์สูงกว่าไดโอดแบบรอยสัมผัสพี-เอ็นปกติ ดังนั้นจึงกล่าวสรุปได้ว่ารอยสัมผัสระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำสามารถให้คุณสมบัติได้ 2 ลักษณะ คือ อาจเป็น “รอยสัมผัสแบบโอห์มิก” หรือ “รอยสัมผัสเรกติไฟร์” ก็ได้ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและสารกึ่งตัวนำที่นำมาสร้างให้เป็นรอยสัมผัส (สมเกียรติ ศุภเดช เรื่อง เซมิคอนดักเตอร์ดีไวซ์ พิมพ์ครั้งที่ 6)



รูปที่ 2.37 (ก) รอยสัมผัสโอห์มิก ระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำ (ข) รอยสัมผัสเรกติไฟร์ ระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำ



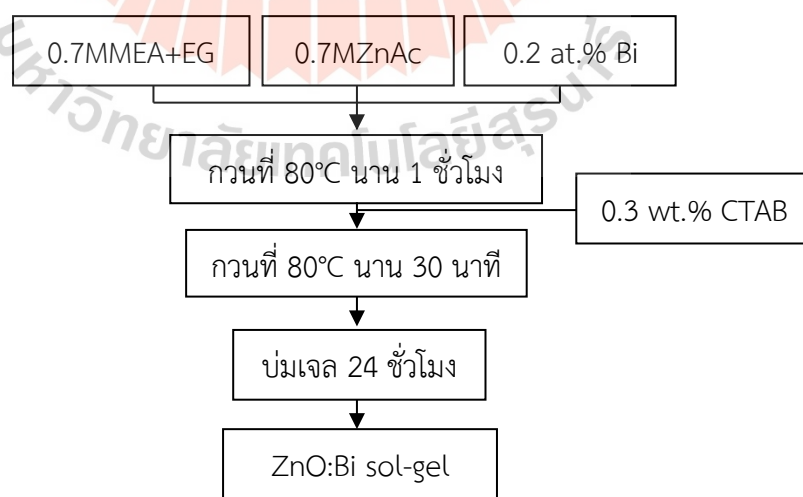
บทที่ 3

การผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนทรงกลมซิงค์ออกไซด์โดป สำหรับการประยุกต์ใช้งานในชั้นส่งผ่านพาหะของเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์

3.1 ศึกษาการผลิตฟิล์มบาง ZnO:Bi, AZO และ CuI เพื่อเป็นชั้นนำส่งพาหะอิเล็กทรอนิกส์และพาหะโฮลในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์

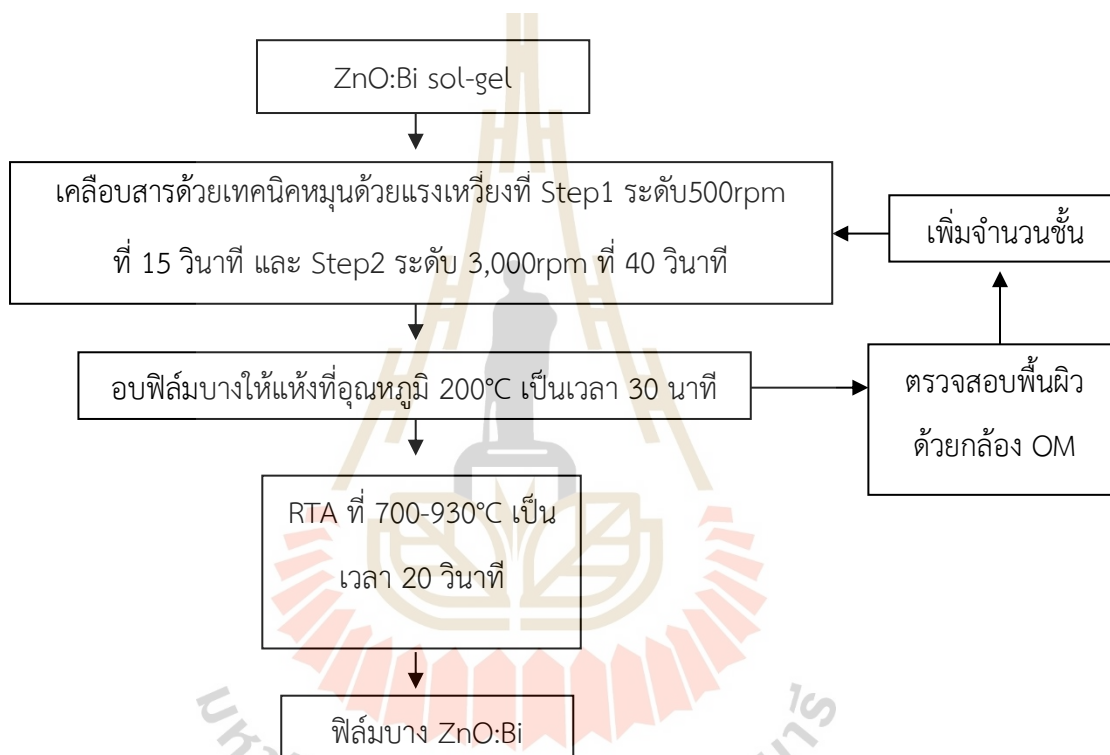
3.1.1 การสังเคราะห์ฟิล์มบาง ZnO:Bi

ฟิล์มบาง ZnO:Bi สามารถเตรียมขึ้นได้ด้วยเทคนิค โซล-เจล สารที่ใช้ประกอบด้วย ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: ZnAc) (CARLO) ใช้เป็นสารตั้งต้นของซิงค์ออกไซด์ และบิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรต ($\text{Bi}(\text{CNO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Fluka) ใช้เป็นสารเจือ ส่วนสารตัวทำละลายใช้ เอทิลีนไกลคอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$: EG) (CARLO) และเอทานอลามีน ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$: MEA) (CARLO) ขั้นตอนการเตรียมสารละลายมีส่วนผสมของ ZnAc ที่ความเข้มข้น 0.7 M ละลายใน EG-MEA ในอัตราส่วน ZnAc:MEA เท่ากับ 1:1 กวนสารละลายที่ 80°C จากนั้นเติมสาร ($\text{Bi}(\text{CNO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ที่ความเข้มข้น 0.2 at.% กวนสารละลายต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติมสารลดแรงตึงผิว ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$: CTAB) ที่ความเข้มข้น 0.3 wt.% กวนสารละลายต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที เมื่อได้สารละลายแล้วทำการบ่มเจลที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียม ZnO:Bi sol-gel

รูปที่ 3.2 แสดงขั้นตอนการสร้างฟิล์มบาง ZnO:Bi บนแผ่นฐานฟิวส์ควอตซ์ขนาด 24.5 mm×24.5 mm ขั้นแรกทำความสะอาดแผ่นด้วยวิธี Ratio Corporation of America (RCA) จากนั้นเคลือบสาร ZnO:Bi sol-gel ด้วยเทคนิคหมุนด้วยแรงเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ ที่ 500 rpm นาน 15 วินาที และ 3,000 rpm นาน 40 วินาที ด้วยเครื่อง Spinner แสดงดังรูปที่ 3.3 จากนั้นอบฟิล์มให้แห้งที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 30 นาที และทำขั้นตอนนี้ซ้ำสำหรับเคลือบชั้นที่สอง ชั้นที่สาม หรือหลายชั้น เพื่อให้ได้ความหนาที่มากขึ้นและตรวจสอบผิวฟิล์มด้วยกล้อง Optical microscope (OM) หลังจากนั้นแอลนีลฟิล์มด้วยเทคนิค RTA ที่ 700-930°C เป็นเวลา 20 วินาที



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการสร้างฟิล์มบาง ZnO:Bi

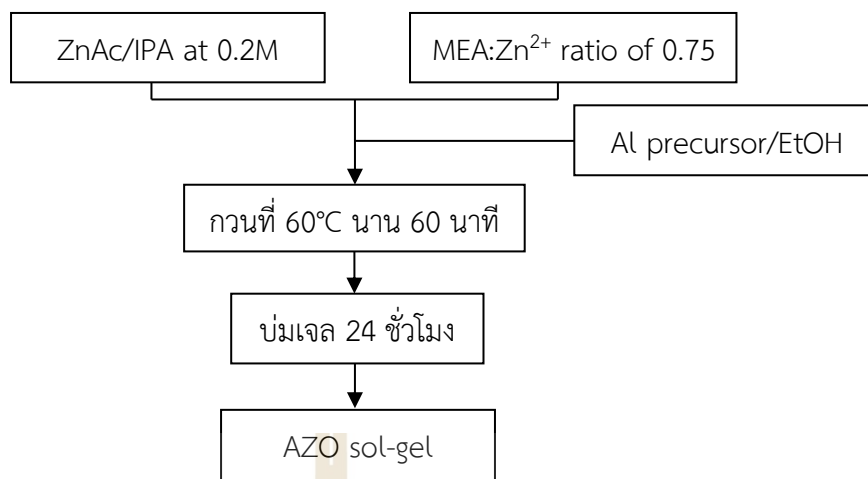


รูปที่ 3.3 เครื่อง Spinner ยี่ห้อ Laurell รุ่น WS-400B-8NPP/LITEในห้องปฏิบัติการ F5105 สำหรับเทคนิคหมุนด้วยแรงเหวี่ยง

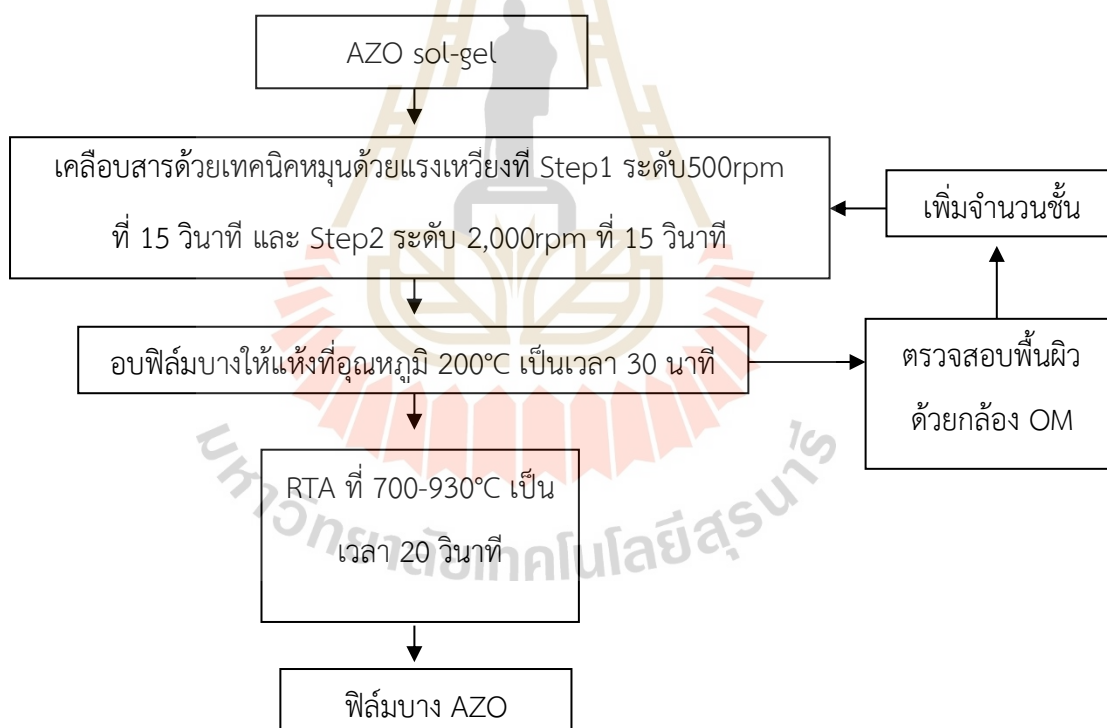
3.1.2 การสังเคราะห์ฟิล์มบาง ZnO:Al (AZO)

ฟิล์มบาง AZO สามารถเตรียมขึ้นได้ด้วยเทคนิค โซล-เจล สารที่ใช้ประกอบด้วย ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: ZnAC) (CARLO) ใช้เป็นสารตั้งต้นของซิงค์ออกไซด์ และสารตัวทำละลายใช้ไอโซโพรพิล แอลกอฮอล์ ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$: IPA) (CARLO) และเอทานอลามีน ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$: MEA) (CARLO) ขั้นตอนการเตรียมสารละลายมีส่วนผสมของ ZnAc ที่ความเข้มข้น 0.2 M ละลายใน IPA และส่วนผสมของ MEA:ZnAc ที่ 0.75M กวนสารละลายที่ 60°C จากนั้นเติมสาร $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ความเข้มข้น 0-6.0 at.% กวนสารละลายต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อได้สารละลายแล้วทำการบ่มเจลที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยขั้นตอนการสังเคราะห์สารซิงค์ออกไซด์โซล-เจล ได้แสดงในรูปที่ 3.4

รูปที่ 3.5 แสดงขั้นตอนการสร้างฟิล์มบาง AZO บนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์ขนาด $24.5\text{mm} \times 24.5\text{ mm}$ ขั้นแรกทำความสะอาดแผ่นด้วยวิธี RCA จากนั้นเคลือบสาร AZO sol-gel ด้วยเทคนิคหมุนด้วยแรงเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ ที่ 500 rpm นาน 15 วินาที และ 2,000 rpm นาน 15 วินาที จากนั้นอบฟิล์มบางให้แห้งที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 30 นาที และทำขั้นตอนนี้ซ้ำสำหรับเคลือบชั้นที่สอง ชั้นที่สาม หรือหลายชั้น เพื่อให้ได้ความหนาที่มากขึ้นและตรวจสอบผิวฟิล์มบางด้วยกล้อง Optical microscope หลังจากนั้นแอลนีสฟิล์มบางด้วยเทคนิค RTA ที่ $700\text{-}930^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 20 วินาที



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการเตรียม AZO sol-gel

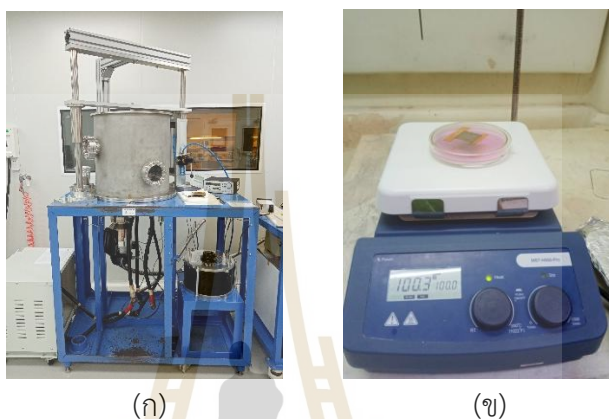


รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการสร้างฟิล์มบาง AZO

3.1.3 การเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ (CuI)

ฟิล์มบาง CuI สามารถเตรียมขึ้นได้โดยเทคนิค Solid-Gas Transformation โดยเริ่มจากการเคลือบฟิล์มบาง Cu (ใช้ลวด Cu ค่าความบริสุทธิ์ 98%) ลงบนแผ่นฐานพิวควอตซ์ขนาด

24.5mm×24.5 mm ที่ความหนาประมาณ 40 nm ด้วยเทคนิค Thermal Evaporation ที่ความดัน 2×10^{-6} Torr จากนั้นนำชิ้นงานใส่ในจานเพาะเชื้อ (Petri Dish) โดยในจานเพาะเชื้อใส่ผลึกไอโอดีนคลิสตอล (ความบริสุทธิ์ 99.8%) ลงไปที่ปริมาณ 0.04g, 0.08g, 0.10g, 0.12g, 0.14g, 0.16g, 0.18g และ 0.20g แล้วปิดฝาให้สนิท จากนั้นนำไปวางบน Hotplate ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 15 นาที ดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 (ก) เครื่อง Thermal Evaporation และ (ข) การเตรียมฟิล์มบาง Cul

3.2 เทคนิคการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า ทางแสง และทางโครงสร้างของฟิล์มบาง

3.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์คุณภาพของโครงสร้างผลึกในฟิล์มบาง ศึกษาด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) โดยใช้เครื่อง XRD (D8) ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (F10) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี แสดงดังรูปที่ 3.7 มีหลักการทำงานจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานสูง โดยลำแสงของรังสีตกกระทบกับพื้นผิวของชิ้นงานที่มุม θ ซึ่งเป็นมุมเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น โดยมุมเลี้ยวเบนนั้นจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบ และโครงสร้างของวัสดุที่มีผลต่อการเลี้ยวเบนที่แตกต่างกัน และมุมที่เกิดการเลี้ยวเบนสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในวัสดุนั้นได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถแสดงคุณภาพ ความเป็นผลึก และขนาดของเกรนได้ ตามกฎของ Bragg ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการของ Scherrer แสดงในสมการที่ 3.1



รูปที่ 3.7 เครื่อง X-ray Diffraction(D8)

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.1)$$

- เมื่อ d คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย [nm]
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ [1.54059 Å]
 B คือ Full width at half maximum (FWHM) ของยอดสัญญาณ
 θ_B คือ มุมของ Bragg [degree]

3.2.2 การศึกษาพื้นฐานของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด

ในการศึกษาการถ่ายภาพพื้นฐานของพื้นผิวฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Field emission scanning electron microscopy : FESEM) เครื่อง Carl Zeiss รุ่น Auriga ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (F10) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี แสดงดังรูปที่ 3.8 FESEM เป็นเครื่องมือที่มีประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับจุลภาค และเป็นอุปกรณ์ที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 1,000k เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครหรือนาโนได้ FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ; EDS) ซึ่งช่วยให้ข้อมูลของ ชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุได้

FESEM ใช้หลักการของลำแสงอิเล็กตรอนส่องกราดไปบนผิวของชิ้นงานที่มีแหล่งจ่ายความต่างศักย์สูงเพื่อให้อิเล็กตรอนเดินทางไปกระทบพื้นผิววัสดุ และเกิดพลังงานสะท้อนกลับ โดยมีตัวรับพลังงานและเปลี่ยนให้เป็นสัญญาณทางไฟฟ้าแล้วส่งสัญญาณไปยังจอภาพหลอดรังสีคาโทด (Cathode ray tube) เพื่อให้เกิดภาพเป็นลักษณะ 3 มิติ โดยใช้ความต่างศักย์ระดับ 8kV ที่อัตราการขยาย 100k เท่า ก่อนนำชิ้นงานไปวัด FESEM ต้องเตรียมชิ้นงานด้วยการเคลือบทองคำที่มีความหนา 2 nm ด้วยเครื่อง Ion sputtering device บริษัท JEOL รุ่น JFC-1100E ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (F10) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี เพื่อให้ชิ้นงานสามารถนำไฟฟ้าได้ดี ทำให้อิเล็กตรอนที่ผิวของฟิล์มบางสามารถเคลื่อนที่ได้ดี และติดคอปเปอร์เทปที่ขอบของฟิล์มบาง เพื่อให้เกิดการนำอิเล็กตรอนที่ดียิ่งขึ้น



รูปที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด FESEM

3.2.3 ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับและการทะลุผ่านของแสง

สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับ (R%) และการทะลุผ่านของแสง (T%) วัดได้จากเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ในโหมด Integrating sphere ของบริษัท AJUK รุ่น SPECORD 259 plus แสดงดังรูปที่ 3.9 เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ฟิล์มบางโดยใช้หลักการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตและช่วงแสงที่ตามองเห็น (Visible) ในความยาวคลื่นช่วงตั้งแต่ 190-1,100nm สแกนลงบนตัวอย่างฟิล์มบางบนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์ ทำให้แสงบางส่วนถูกดูดกลืนในฟิล์มบาง และบางส่วนสามารถผ่านมายังเครื่องวัดแสงได้ เครื่องวัดแสงทำการวัดปริมาณแสงที่ออกมาโดยการ

หักล้างกับปริมาณของแสงก่อนดูดกลืน จากนั้นทำการประมวลผลเป็นกราฟซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า R% และ T% กับค่าความยาวคลื่นแสงในช่วงดังกล่าว



รูปที่ 3.9 เครื่อง UV-Vis spectrophotometer

การประมาณค่าช่องว่างพลังงาน (E_g) ของฟิล์มบาง สามารถหาได้จากวิธี Tauc plot โดยประมาณจากการลากเส้นสัมผัสการดูดกลืนทางแสง (α) ลงขอบของแกน x ที่เป็นค่าพลังงานทางแสง ($h\nu$) แสดงความสัมพันธ์ตามสมการที่ 3.2

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (3.2)$$

โดยที่ E_g คือ ค่าช่องว่างพลังงานของวัสดุ [eV]

C คือ ค่าคงที่

โดยค่า α นั้นสามารถหาได้จากสมการที่ 3.3

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right) \quad (3.3)$$

- เมื่อ t คือ ค่าความหนาของฟิล์ม [cm]
 R คือ ค่าการสะท้อนของแสง [%]
 T คือ ค่าการทะลุผ่านของแสง [%]

ค่าคงที่ทางแสงของฟิล์มบาง เช่น ค่าดัชนีหักเหของแสง (Refractive index: n) และค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียของแสง (Extinction coefficient: k) ของฟิล์มบางคำนวณได้จากสมการที่ 3.4

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3.4)$$

เมื่อ R คือค่าการสะท้อนของแสงของฟิล์มบางโดยที่ k คำนวณได้จากสมการที่ 3.5 ซึ่งหาได้จากความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง (α) และความยาวคลื่นของโฟตอน (λ)

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (3.5)$$

การคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพสามารถหาได้ดังสมการที่ 3.6 และ 3.7

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3.6)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (3.7)$$

- เมื่อ ϵ_1 คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริง
 ϵ_2 คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพ

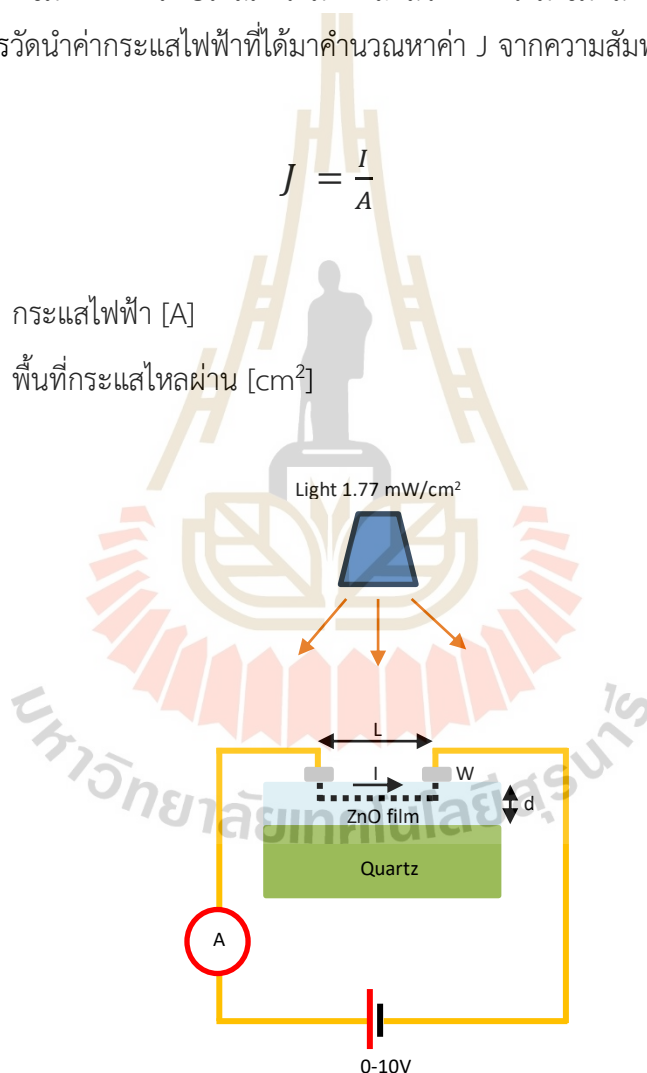
3.2.4 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง

การวัดสมบัติทางไฟฟ้าเพื่อหาค่าความหนาแน่นของกระแสไฟโต (J) ของฟิล์มบาง ภายใต้การไบอัสแรงดันไฟฟ้าสามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่องอิเล็กทรอนิกส์รุ่น Keithley 2400 ที่อาคารเครื่องมือ 5 (F5) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ข้อมูลที่วัดได้ผ่านโปรแกรม Labview และการรับส่งข้อมูลจากคอมพิวเตอร์ผ่านระบบ GPIB ใช้เทคนิคการวัดแบบ 2 โพรบ โดยวัดทั้งหมด 5 จุด แล้วหาค่าเฉลี่ยแสดงดังรูปที่ 3.10 โดยใช้หลักการปล่อยแรงดันไฟฟ้าในช่วง 0-10V และวัดกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านฟิล์มบาง โดยใช้เข็มโพรบทั้ง 2 ข้างที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 mm ระยะห่างระหว่างเข็ม 1 mm ภายใต้สภาวะมืด และสว่าง ที่ความเข้มแสงประมาณ 1.77 mW/cm^2 ภายหลังจากการวัดนำค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้มาคำนวณหาค่า J จากความสัมพันธ์แสดงในสมการที่ 3.8

$$J = \frac{I}{A} \quad (3.8)$$

เมื่อ I คือ กระแสไฟฟ้า [A]

A คือ พื้นที่กระแสไหลผ่าน [cm^2]



รูปที่ 3.10 เทคนิคการวัดแบบ 2 โพรบ

ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบาง สามารถหาได้จากส่วนกลับของความชันเส้นกราฟ I-V และจากความสัมพันธ์ความต้านทานไฟฟ้า (R) สามารถหาค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า (ρ) และสภาพนำไฟฟ้า (σ) ของฟิล์มบางดังสมการ 3.9 และ 3.10

$$\rho = \frac{RA}{L} = \frac{RdW}{L} \quad (3.9)$$

$$\sigma = \frac{L}{\rho} \quad (3.10)$$

โดยที่ A คือ พื้นที่ของกระแสไฟฟ้าไหลเข้า-ออก [cm^2]
 W คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วไฟฟ้า [cm]
 d คือ ความหนาของฟิล์ม [cm]
 L คือ ระยะห่างของขั้วไฟฟ้า 2 จุด [cm]
 σ คือ ค่าความนำไฟฟ้าของวัสดุ [Ω/cm]

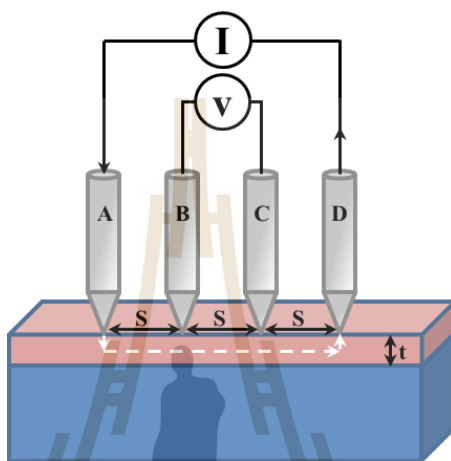
3.2.5 เครื่องมือวัดความต้านทานแบบสี่หัวเข็ม (4-point probes)

การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าแผ่น (Sheet Resistance: R_{sheet}) ด้วยเครื่องมือวัดความต้านทานแบบสี่หัวเข็ม (4-point probes) ด้วยเครื่อง 4-point probe รุ่น Jandel cylindrical four point probe, เครื่องวัด Electrometer ยี่ห้อ KEITHLEY รุ่น 2400 และเครื่องวัดแรงดันไฟฟ้าที่ออกจากหัวโพรบ โดยเครื่อง Digital multimeters ยี่ห้อ UNI-T รุ่น UT39A ที่ห้องปฏิบัติการเซลล์แสงอาทิตย์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ดังแสดงในรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 เครื่องมือวัดความต้านทานแบบสี่หัวเข็ม (4-point probes)

เครื่องมือวัดความต้านทานแบบสี่หัวเข็ม (4-point probe) ประกอบด้วยเข็มโลหะปลายแหลมจำนวน 4 เข็มที่มีระยะห่างระหว่างหัวเข็มเป็นระยะ s เท่า ๆ กัน ซึ่งมีระยะห่าง 0.635 mm ในระนาบเดียวกัน โดยจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ให้ไหลจากเข็ม A ผ่านชั้นฟิล์มบางไปยังเข็ม D ทำให้เกิดแรงดันไฟฟ้าตกคร่อมและวัดค่าแรงดันไฟฟ้าที่เข็ม B และ C ดังแสดงในรูปที่ 3.12 จากนั้นนำค่ากระแสไฟฟ้า (I) และแรงดันไฟฟ้า (V) ที่วัดได้มาคำนวณหาค่าความต้านทานไฟฟ้าแผ่น



รูปที่ 3.12 การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าแผ่นด้วย 4-point probes

โดยในการศึกษาค่าความต้านทานไฟฟ้าแผ่นสามารถหาได้จากสมการที่ 3.11

$$R_{\text{sheet}} = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} = 4.532 \frac{V}{I} \quad (3.11)$$

โดยที่	R_{sheet}	คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าแผ่น มีหน่วยเป็น Ω/sheet
	ρ	คือ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า มีหน่วยเป็น $\Omega \cdot \text{cm}$
	t	คือ ความหนาของชั้นฟิล์ม มีหน่วยเป็น μm
	V	คือ แรงดันไฟฟ้า มีหน่วยเป็น mV
	I	คือ กระแสไฟฟ้า มีหน่วยเป็น mA

เมื่อ $\ln 2$ ได้มาจากสมการที่ 3.12

$$\ln 2 = \ln \left(\frac{\sinh(\frac{t}{s})}{\sinh(\frac{t}{2s})} \right) \quad (3.12)$$

3.2.6 เครื่องมือวัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์

เครื่องมือวัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ โดยจะประกอบไปด้วยตัวต้านทานจากค่า 2Ω - 700Ω โดยการวัดค่านี้นั้นจะเปลี่ยนค่าความต้านทานไปที่ละค่าและวัดค่ากระแสกับแรงจากดิจิทัลมัลติมิเตอร์ โดยการเปลี่ยนค่าความต้านทานแต่ละค่านี้นั้นจะใช้สวิตช์สีแดงเพื่อทำการเปลี่ยนค่า ดังแสดงในรูปที่ 3.13 จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาค่า ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานจากสมการที่ 3.13 และ 3.14 ตามลำดับ

$$FF = \frac{V_{mp} \times I_{mp}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (3.13)$$

โดยที่ FF คือ ฟิลแฟกเตอร์

V_{mp} คือ แรงดันไฟฟ้าที่กำลังไฟฟ้าสูงสุด มีหน่วยเป็น V

I_{mp} คือ กระแสไฟฟ้าที่กำลังไฟฟ้าสูงสุด มีหน่วยเป็น A

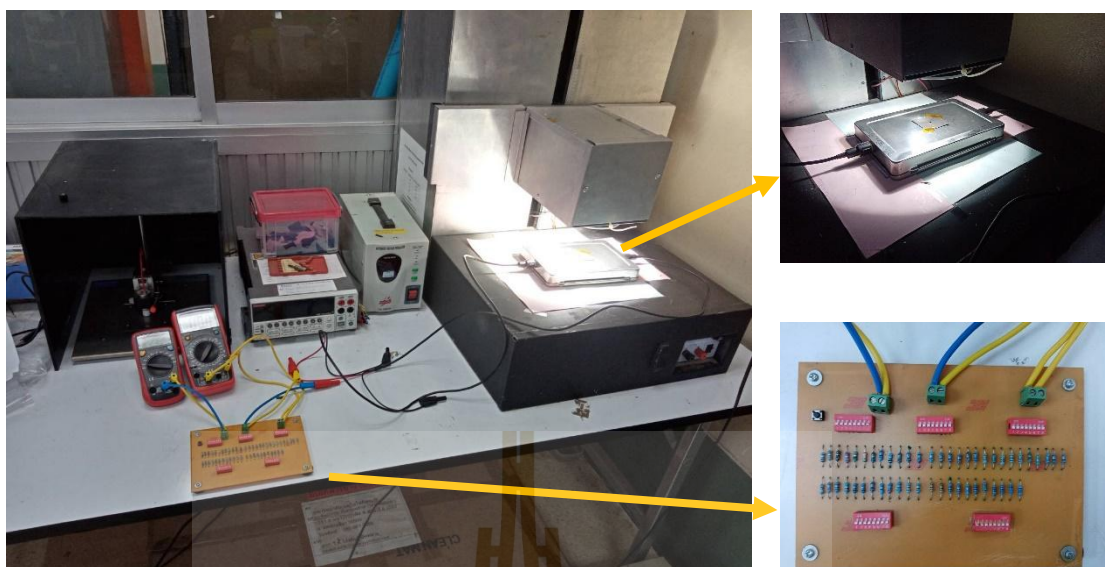
V_{oc} คือ แรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด มีหน่วยเป็น V

I_{sc} คือ กระแสไฟฟ้าลัดวงจร มีหน่วยเป็น A

η คือ ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์

$$\eta = \frac{V_{mp} \times I_{mp}}{P_{in}} \times 100\% \quad (3.14)$$

โดยที่ P_{in} มีค่าเท่ากับ 1.77mW/cm^2



รูปที่ 3.13 เครื่องมือวัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์



บทที่ 4

ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วย บิสมัท และอลูมิเนียม

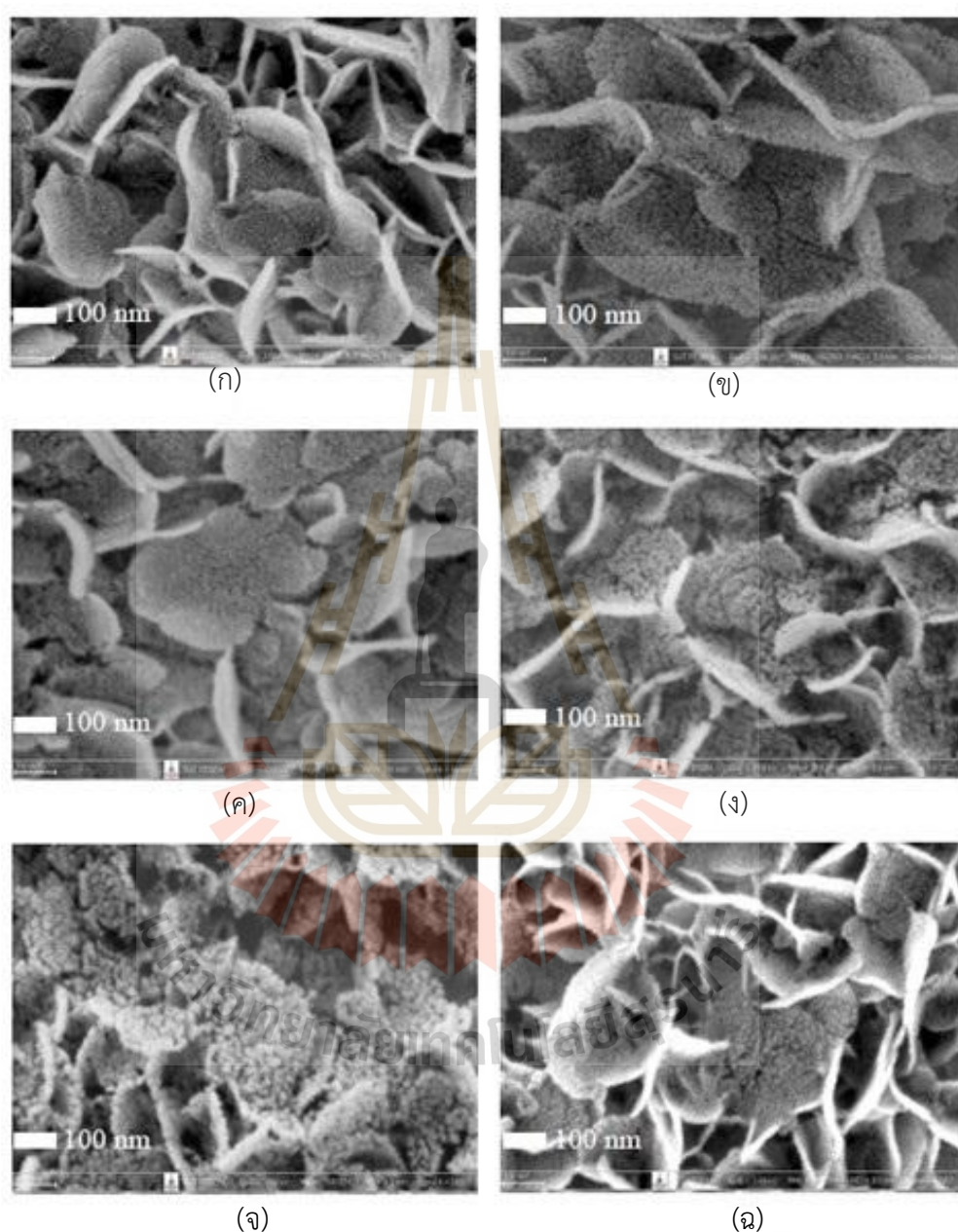
4.1 คุณสมบัติฟิล์มบางผลึกนาโนทรกกลมซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัทบนแผ่นฐาน ITO

4.1.1 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มบาง nc- ZnO:Bi บนแผ่น ฐาน ITO

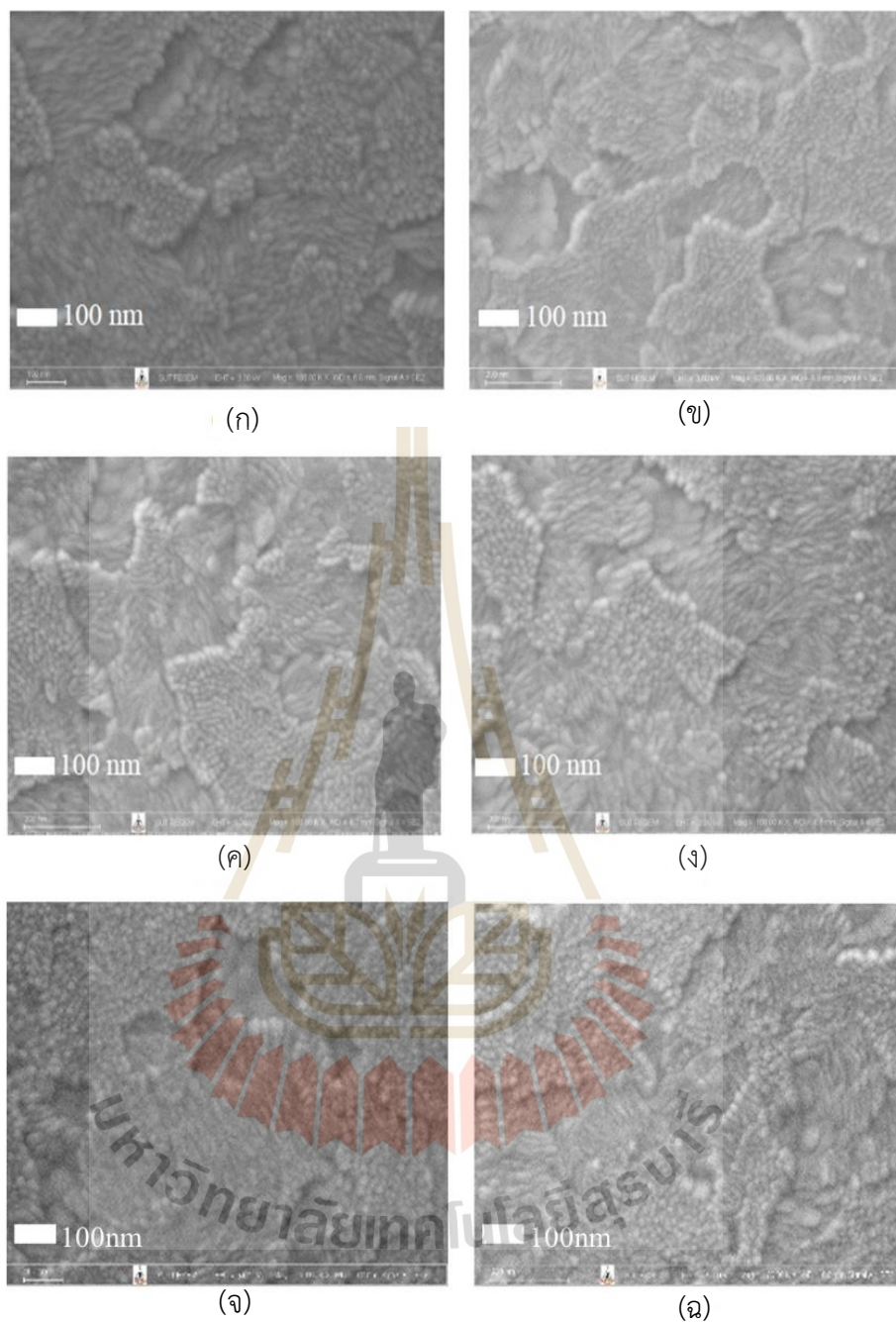
รูปที่ 4.1 แสดงภาพถ่าย FESEM ของฟิล์มบาง nc- ZnO:Bi/ITO substrate ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า พบว่าพื้นผิวของฟิล์มบางมีลักษณะสม่ำเสมอ และไม่พบรอยแตกร้าว ในขณะที่ฟิล์มบางที่ไม่ได้เติมสารลดแรงตึงผิว (CTAB) ปรากฏรอยแตกร้าวสอดคล้องกับงานของ (Krongarrom, Rattanachan, and Fangsuwannarak 2012) ฟิล์มบาง nc-ZnO: Bi ที่เคลือบหลายชั้นแสดงลักษณะพื้นผิวที่คล้ายกับกลีบอย่างหนาแน่น ฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีสที่ 520 °C ให้ผลึกนาโนทรกกลม ที่ใหญ่กว่าฟิล์มบางที่ผ่านการอบที่ 200°C แสดงดังรูป (ก) และ (ข) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการแอลนีสแบบ RTA จาก 700°C ไปเป็น 930°C พบว่าขนาดของผลึกมีแนวโน้มที่ใหญ่ขึ้นอาจเนื่องมาจากอุณหภูมิที่สูงทำให้เกรนเล็กๆ เกิดการหลอมรวมกันเป็นเกรนที่ใหญ่ขึ้นสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Rattanawichai et al. 2022) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกทรกกลมเฉลี่ยมีค่าที่เพิ่มขึ้นจาก 7nm ไปเป็น 17nm เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการแอลนีสแบบ RTA จาก 700°C ไป เป็น 930°C แสดงดังรูป (ค) กับ (จ) ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 10วินาทีแสดงผลึกนาโนทรกกลมซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดเล็กคล้ายกับการอบที่ 200°C อาจเนื่องมาจากช่วงเวลาของการแอลนีสนั้นสั้นเกินไปจึงทำให้ผลึกเล็กๆ นั้นไม่สามารถหลอมรวมกันเป็นผลึกที่ใหญ่ขึ้นได้

รูปที่ 4.2 แสดงภาพถ่าย FESEM ของแผ่นฐาน ITO ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ภายใต้เงื่อนไขการแอลนีสแบบ RTA ที่ 700°C ถึง 930°C เป็นเวลา 20วินาที พบว่าทุกเงื่อนไขนั้นไม่ได้มีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกอยู่ในช่วง 5 nm ถึง 30nm พื้นผิวของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi ที่มีลักษณะคล้ายกลีบในงานวิจัยนี้คล้ายกันกับพื้นผิวฟิล์มบาง ZnO ที่ได้จากการสปีดเตอริงบนแผ่นฐานกระจกด้วยการแอลนีสแบบ RTA ที่อุณหภูมิ 300°C (Jun et al. 2009) ที่อุณหภูมิการแอลนีสต่ำฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi ให้พื้นผิวที่มีลักษณะคล้ายกลีบที่หนาแน่น และขนาดของผลึกทรกกลมก็มีขนาดเล็ก ในขณะที่ฟิล์มบาง nc- ZnO:Bi ที่ผ่านการ

แอลนีสที่อุณหภูมิสูงให้ขนาดของผลึกทรงกลมที่ใหญ่กว่า ผลึกทรงกลมนั้นสามารถช่วยในการดักจับแสงนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพเชิงควอนตัมได้



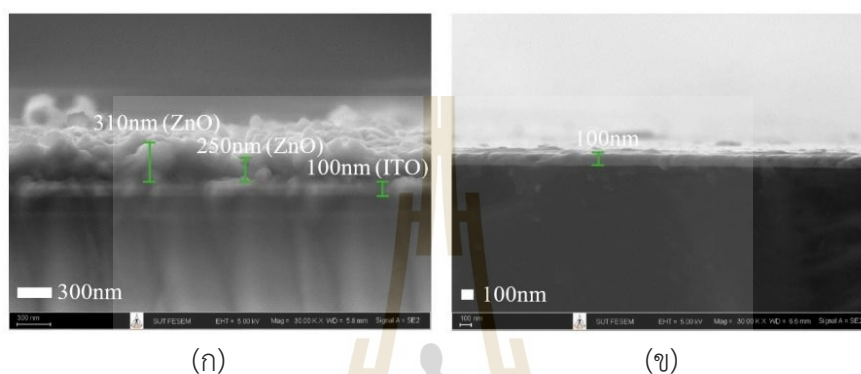
รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย FESEM ของฟิล์มบาง nc- ZnO:Bi/ITO ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า (ก) อบที่ 200°C 30 นาที (ข) แอลนีสที่ 520°C 2 ชม. (ค) RTA ที่ 700°C 20 วินาที (ง) RTA ที่ 910°C 20 วินาที (จ) RTA ที่ 930°C 20 วินาที และ (ฉ) RTA ที่ 930°C 10วินาที



รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย FESEM ของแผ่นฐาน ITO ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า (ก) อบที่ 200°C 30 นาที (ข) แอลนีลที่ 520°C 2 ชม. (ค) RTA ที่ 700°C 20วินาที (ง) RTA ที่ 910°C 20 วินาที (จ) RTA ที่ 930°C 10วินาที และ (ฉ) RTA ที่ 930°C 20วินาที

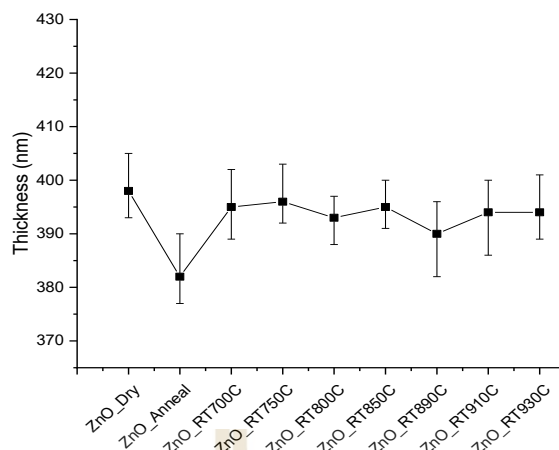
รูปที่ 4.3 แสดงภาพถ่ายพื้นผิว cross-section ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi บนแผ่นฐาน ITO ที่ผ่านการแอลนีลแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที พบว่าความหนาของฟิล์มนั้นอยู่

ในช่วง 250nm (วัดจากจุดต่ำสุด) ถึง 310nm (วัดจากจุดสูงสุด) แสดงดังรูป (ก) โดยฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi นั้นจะยึดเกาะอยู่บนฟิล์มบาง ITO อย่างสม่ำเสมอไม่ปรากฏรอยแตกร้าว ที่ผิวฟิล์มมีความขรุขระเล็กน้อยสอดคล้องกับภาพถ่าย FESEM ที่แสดงไปก่อนหน้านี้ ในขณะที่ฟิล์มบาง ITO ให้ความหนาอยู่ที่ 100nm โดยความหนาของฟิล์มบาง ITO ที่ผ่านการแอลนิตและไม่ได้ผ่านการแอลนิตนั้นมีค่าที่ไม่ได้แตกต่างกัน แสดงดังรูป (ข)



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายพื้นผิว cross-section (ก) ฟิล์มบาง nc-ZnO: Bi บนแผ่นฐาน ITO แอลนิต แบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที และ (ข) แผ่นฐาน ITO ที่ไม่ผ่านการแอลนิต

รูปที่ 4.4 แสดงค่าความหนาเฉลี่ยของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่วัดได้จากเครื่อง Bruker Optical Profilometer พบว่าค่าความหนาของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ให้ค่าความหนาเฉลี่ยประมาณ 380nm สอดคล้องกับผลจากการวัด cross-section ก่อนหน้านี้ที่พบว่าฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi ให้ความหนาในช่วง 260nm ถึง 310nm และฟิล์มบาง ITO ให้ความหนาประมาณ 100nm โดยความหนาของฟิล์มบางให้ค่าที่แตกต่างกันเล็กน้อย เนื่องจากอุณหภูมิการแอลนิตที่แตกต่างกันมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางพื้นผิวของฟิล์มบาง

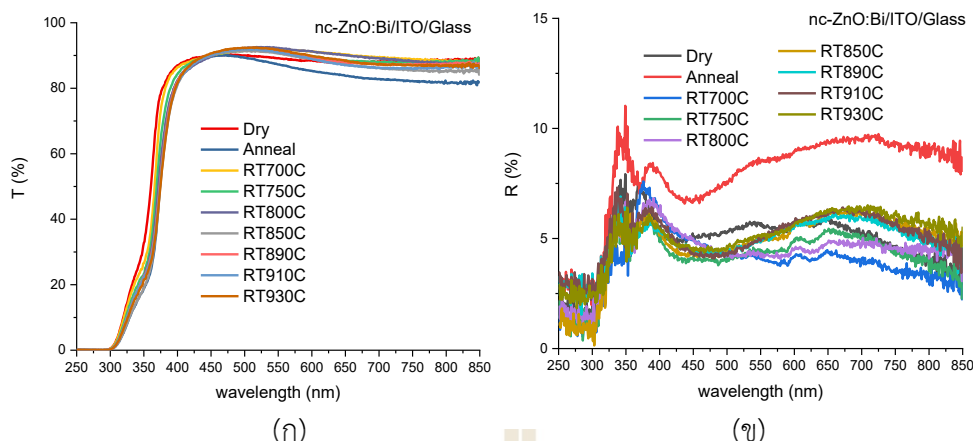


รูปที่ 4.4 ค่าความหนาเฉลี่ยของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO

4.1.2 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง nc- ZnO:Bi บนแผ่นฐาน ITO

รูปที่ 4.5 (ก) แสดงสเปกตรัมค่าการทะลุผ่านของแสง และ (ข) แสดงสเปกตรัมค่าการสะท้อนกลับของแสง ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ในช่วงความยาวคลื่น 250 ถึง 850nm ที่เงื่อนไขอุณหภูมิการแอนนัลแตกต่างกัน พบว่าฟิล์มบางที่ผ่านการแอนนัลแบบ RTA ให้ค่าสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสงที่มากกว่า 90% ในช่วงความยาวคลื่น 400-850nm ในช่วงของแสงยูวี (UV) ที่ความยาวคลื่น 250nm ถึง 380nm พบว่าค่าสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสงเลื่อนไปทางด้านความยาวคลื่นสีแดง (Redshift) ในขณะที่ฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 520°C เป็นเวลา 2 ชม. ให้ค่าสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสงที่ลดลง

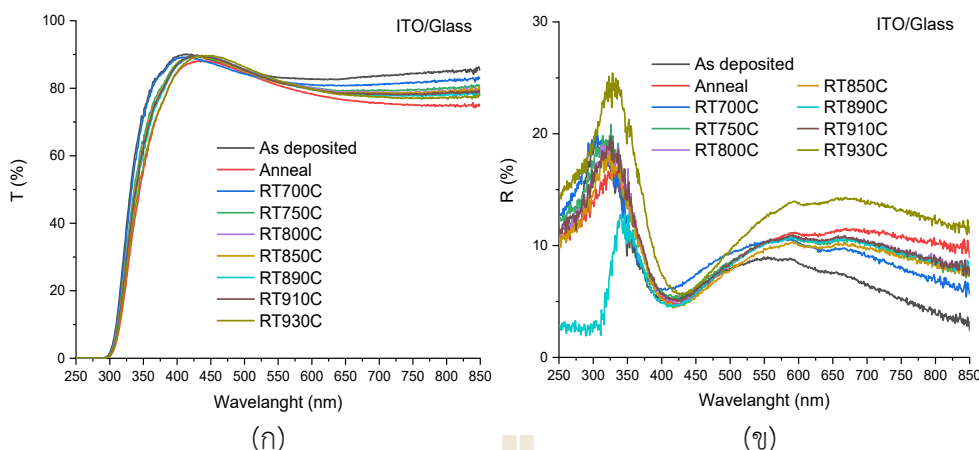
ฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่ผ่านการแอนนัลแบบ RTA ให้ค่าสเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสงที่ต่ำประมาณ 5% ในขณะที่ฟิล์มบางที่ผ่านการแอนนัลที่ 520°C ให้ค่าสเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสงที่สูงประมาณ 10% เหตุผลของการสะท้อนกลับของแสงที่สูงบางที่อาจเกิดจากแสงที่ตกกระทบลงมายังผิวฟิล์มได้ตกกระทบไปโดนขอบเกรนของผลึก โดยผลึกที่มีขนาดเล็กมีขอบเกรนจำนวนมากทำให้แสงที่ตกกระทบเกิดการสะท้อนกลับสูงกว่าฟิล์มที่มีผลึกที่ใหญ่ (Choe et al. 2019; Peng et al. 2016)



รูปที่ 4.5 (ก) สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) และ (ข) สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

รูปที่ 4.6 (ก) แสดงสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสงสำหรับแผ่นฐาน ITO ที่ผ่านกระบวนการแอลนีสแบบ RTA โดยพบว่าในช่วงความยาวคลื่นของแสงยูวี สเปกตรัมการทะลุผ่านมีการเลื่อนไปทางช่วงคลื่นยาวขึ้น (Redshift) เมื่อแผ่นฐานถูกแอลนีสที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ ในช่วงคลื่นแสงที่มองเห็นได้ (visible) ฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีสที่อุณหภูมิสูงแสดงแนวโน้มการทะลุผ่านของแสงลดลง

รูปที่ 4.6 (ข) แสดงค่าสเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง พบว่าในช่วงของแสงยูวี ฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีสนั้นให้ค่าสเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสงอยู่ในช่วง 10-20% โดยเฉพาะที่ 890°C ให้ค่าสเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสงต่ำที่สุด อาจเนื่องมาจากเกิดการดูดกลืนแสงที่มากในช่วงนี้ ในช่วงของความยาวคลื่น 500nm ถึง 850nm แผ่นฐาน ITO ที่ผ่านการแอลนีสที่อุณหภูมิสูงให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงที่เพิ่มขึ้นประมาณ 10% ถึง 15% อย่างไรก็ตามการเคลือบฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi บนแผ่นฐาน ITO สามารถช่วยปรับค่าสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสงและค่าสเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสงให้ดีขึ้นได้ อาจเนื่องมาจากลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi ที่มีลักษณะเป็นกลีบนั้นช่วยให้เกิดการดักจับแสงทำให้การทะลุผ่านของแสงนั้นดีขึ้น

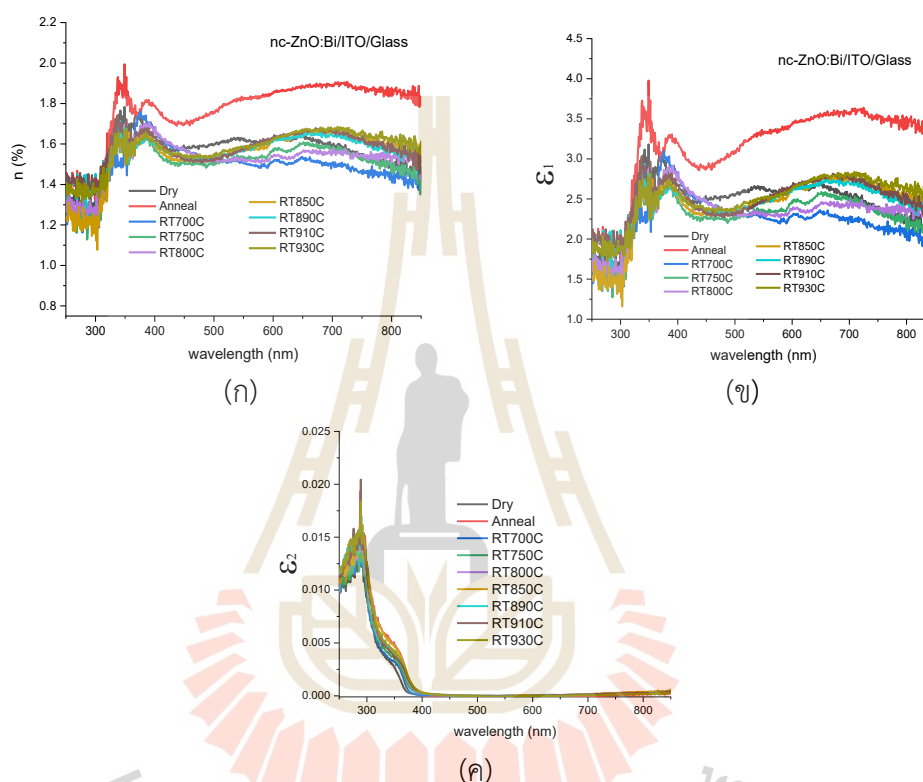


รูปที่ 4.6 (ก) สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) และ (ข) สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

รูปที่ 4.7 (ก) แสดงค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสง (n) ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่อุณหภูมิการแอลนีสแตกต่างกัน พบว่าในช่วงของความยาวคลื่นแสง Visible ฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีสแบบ RTA ให้ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงในช่วง 1.4 ถึง 1.6 โดยที่การเพิ่มอุณหภูมิการแอลนีสแบบ RTA นั้นไม่ได้ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่า n อย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่ฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีสที่ 520°C นั้นให้ $n=1.8$ ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการแอลนีส ฟิล์มบางที่การแอลนีสที่ 520°C นั้นให้ค่า n ที่สูงอาจเนื่องมาจากการแยกเฟสของ SnO ออกจาก ITO (Le 2021), (Nikiforov et al. 2020), (Abuelwafa et al. 2021) และอาจเกิดจากการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของผิวฟิล์ม (nonuniform distribution) อันเนื่องมาจากอุณหภูมิการแอลนีส (Mohammed, Jasim, and Azawe 2014) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริง (Real dielectric constant: ϵ_1) คำนวณจากสมการ (3.6) ผลของสเปกตรัมแสงดังรูปที่ 4.7 (ข) พบว่าฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีสที่อุณหภูมิสูงปรากฏ 2 ยอดที่ใกล้ๆ กลับ Energy band gap แสดงให้เห็นว่าความยาวคลื่นจุดนี้มี strong interaction ระหว่างพลังงานแสง (Photons) กับ อิเล็กตรอน (Electrons) (Gadallah and El-Nahass 2013) โดยให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก เท่ากับ 3.8

ที่ความยาวคลื่น 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีสแบบ RTA ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในช่วง 2.0 ถึง 2.8 โดยที่การเพิ่มอุณหภูมิการ RTA จะมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของ ϵ_1 ในขณะการแอลนีสที่ 520°C ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเท่ากับ 3.5 ซึ่งการแอลนีสที่ 520°C ให้ค่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่มากกว่าทุกๆ เจื่อนไซ เนื่องจากลักษณะทางพื้นผิวและผลทางไฟฟ้ายังมีจุดบกพร่องสูง อย่างไรก็ตามการแอลนีสแบบ RTA ที่ 930°C ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงในช่วงความยาวคลื่น 500nm ถึง 850nm แต่ให้สมบัติทางพื้นผิวและผลทางไฟฟ้าที่ดีกว่าการแอลนีสที่ 520°C ซึ่ง ϵ_1 ของฟิล์มบางมีผล

ต่อการแยกและขนส่ง e^- ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ โดยค่าที่สูงช่วยลดการจับคู่ของ e^- และ h^+ ทำให้แยกพาหะได้ง่ายขึ้น และลดการเกิด recombination ที่รอยสัมผัสระหว่าง nc-ZnO:Bi/perovskite สามารถช่วยเพิ่ม η ของเซลล์แสงอาทิตย์ได้ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพ (Imaginary dielectric constant: ϵ_2) ของฟิล์มบางพบว่าไม่ได้มีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด แสดงดังรูปที่ (ค)



รูปที่ 4.7 (ก) ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสง (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริง และ (ค) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

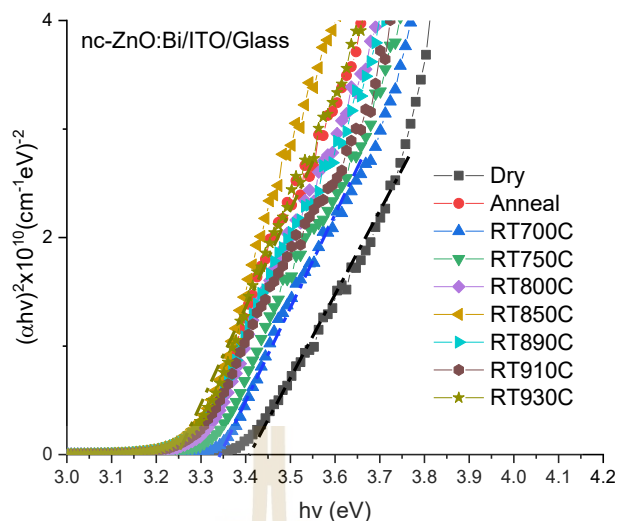
ตารางที่ 4.1 แสดงผลการคำนวณค่า %Weight Reflectance (%WR) ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่ผ่านกระบวนการแอลนีสด้วยเทคนิค RTA ที่อุณหภูมิระหว่าง 700–930°C ซึ่งพบว่าอุณหภูมิในการ RTA ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่า %WR เพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยค่า %WR ที่ได้จากทุกช่วงคลื่น (UV, VIS, IR และ All wave range) มีค่าน้อยกว่า 10% แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางมีการสะท้อนแสงที่ต่ำ ส่งผลให้แสงอาทิตย์ผ่านเข้าสู่ชั้นดูดกลืนในเซลล์แสงอาทิตย์ได้ดี สามารถนำไปใช้งานเป็นชั้นหน้าต่างรับแสง (Window Layer) ในโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ต่อไปได้

ตารางที่ 4.1 ผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่าง
กัน

เงื่อนไข	%Weight Reflectance (%)			
	UV	VIS	IR	All wave range
Dry	0.276	0.891	0.791	0.894
Anneal	0.354	3.444	1.584	2.854
RT700	0.085	2.156	0.978	1.790
RT750	0.395	1.981	1.031	1.676
RT800	0.001	2.506	1.194	2.102
RT850	0.315	0.927	0.253	0.538
RT890	0.059	1.578	0.642	1.268
RT910	0.588	4.558	3.810	4.345
RT930	0.343	1.446	0.276	1.056

การคำนวณค่าช่องว่างพลังงานสามารถคำนวณได้จาก Tauc plot ในสมการที่ (3.2) โดยการประมาณค่าจากเส้นโค้งระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนทางแสง (α) และค่าพลังงานทางแสง ($h\nu$) ฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi และ ITO มีคุณสมบัติทางสารกึ่งตัวนำของช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct energy bandgap) (Rattanawichai et al. 2018), (Myat et al. 2019) เมื่อมีแสงตกกระทบที่มากกว่าค่าช่องว่างพลังงาน ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลขึ้น และกลายเป็นพาหะอิสระโดยไม่มีการสูญเสียทางโมเมนตัม

จากรูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ E_g ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO พบว่าฟิล์มบางที่ผ่านการอบที่ 200°C เป็นเวลา 30 นาที ให้ค่า E_g เท่ากับ 3.40 eV ในขณะที่ฟิล์มบางที่ผ่านการแอนนัลแบบ RTA ที่ 700°C ให้ค่า E_g เท่ากับ 3.35 eV ฟิล์มบางที่ผ่านการแอนนัลแบบ RTA จาก 700°C ถึง 930°C ให้ค่า E_g มีแนวโน้มที่ลดลงจาก 3.35 eV เป็น 3.25 eV การลดลงของ E_g นั้นสัมพันธ์กันกับการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการแอนนัล และการขยายตัวของขนาดผลึก (Wu et al. 2016), (Cheng et al. 2009), (Ullah, De Matteis, and Davoli 2017)

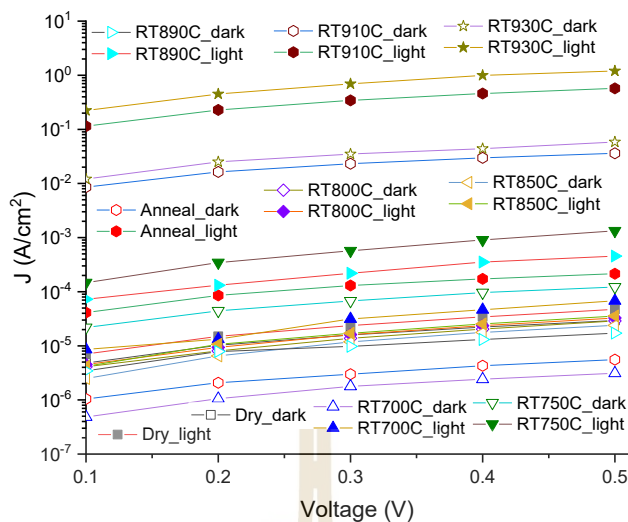


รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2 \times 10^{10} (\text{cm}^{-1}\text{eV})^{-2}$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

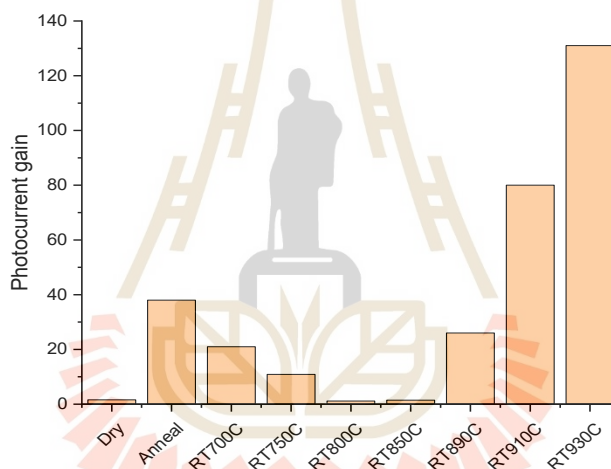
4.1.3 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง nc- ZnO:Bi บนแผ่นฐาน ITO

รูปที่ 4.9 (ก) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสโฟโต (J) กับ แรงดันไฟฟ้า (V) ในรูปแบบ Semi-log ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าวัดด้วยเทคนิค 2 โพรบภายใต้สภาพที่มีมืดและที่สว่าง พบว่าฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่ผ่านการแอลนีสแบบ RTA ที่ 700-930°C ให้ค่ากระแสโฟโตที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิโดยมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.1 mA/cm² ถึง 1,020 mA/cm² ในขณะที่ฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีสที่ 520°C ให้ค่ากระแสโฟโตที่ต่ำกว่า 30 mA/cm²

ค่ากำลังขยายของกระแสโฟโตสามารถคำนวณได้จากอัตราส่วนของกระแสในที่สว่างต่อกระแสในที่มืด ฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่ผ่านการแอลนีสแบบ RTA ที่อุณหภูมิ 930°C ให้ค่ากำลังขยายสูงถึง 130 เท่า ซึ่งมากกว่าค่าที่ได้จากการแอลนีสที่ 520°C ซึ่งอยู่ที่ 38 เท่า การแอลนีสที่อุณหภูมิสูงช่วยปรับปรุงโครงสร้างผลึกของ ZnO และลดความบกพร่องในฟิล์ม ทำให้มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ดีขึ้น ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนในวัสดุจะถูกกระตุ้นให้ขึ้นสู่แถบพลังงานนำไฟฟ้า (conduction band) ได้มากขึ้น ส่งผลให้เกิดกระแสโฟโตที่สูง และนำไปสู่ค่ากำลังขยายของกระแสโฟโตที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการแอลนีส ดังแสดงในรูปที่ 4.9(ข)



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.9 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่าง J-V และ (ข) ค่ากำลังขยายของกระแสโฟโตที่แรงดัน 0.5V ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

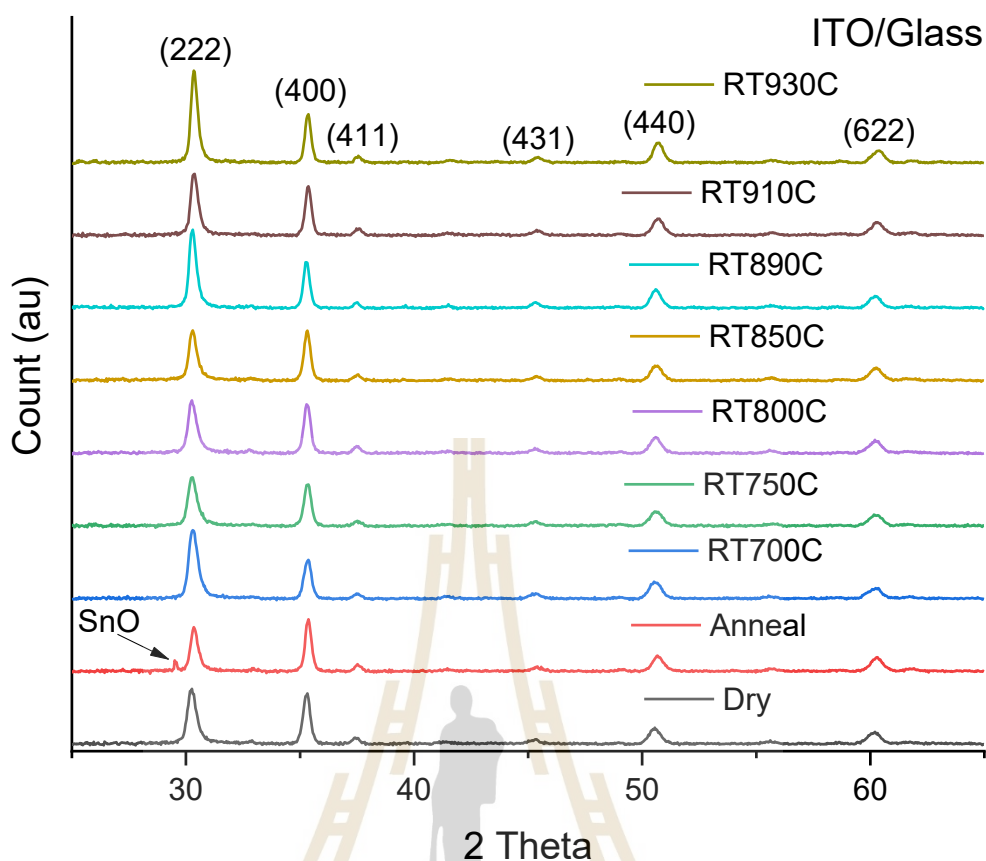
ตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตกับวัสดุโลหะออกไซด์ในงานวิจัยอื่นๆ โดยค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตนั้นสามารถวัดได้โดยการปล่อยแรงดันดีซี (DC) จากแหล่งจ่าย ภายใต้สภาวะมีแสงและไม่มีแสง พบว่าฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตเท่ากับ 10^3 mA/cm² ซึ่งให้ค่ากระแสโฟโตสูงกว่าวัสดุชนิดอื่นๆ มาก ดังนั้นการเกิดผลึกนาโนทรงกลมของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพทางแสงและทางไฟฟ้าให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ได้

ตารางที่ 4.2 การเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ากับวัสดุโลหะออกไซด์ในงานวิจัยอื่นๆ

Material	J (mA/cm ²)	Preparation method	Reference
TiO ₂	0.9 (at +0.8 V)	Atomic layer deposition	(Sasinska et al. 2015)
TiO ₂	0.55 (at +0.8 V)	Plasma-assisted chemical vapor deposition	(Randeniya et al. 2007)
ZnO/ACSS-20	4.45 (at +0.3V)	Hydrothermal	(Hong et al. 2015)
15% Cr-ZnO	3.28 (at +0.5V)	Chemical vapor deposition	(Khan et al. 2020)
n-Si/n-TiO ₂	0.3 (at +0.5 V)	Atomic layer deposition	(Hwang, Boukai, and Yang 2009)
ZnO/ α -Fe ₂ O ₃	0.0016 (at +0.6)	Hydrothermal and spin coating	(Hsu, Chen, and Lin 2015)
Au-ZnO NRs	0.0058 (at +3.0V)	Solution	(Khan et al. 2019)
α -Fe ₂ O ₃ /ZnO	2.4 (at +0.1V)	Hydrothermal	(Bouhjar, Marí Soucase, and Bessaïs 2018)
nc-ZnO: Bi/ITO	10 ³ (at +0.5V)	Sol-gel	This work

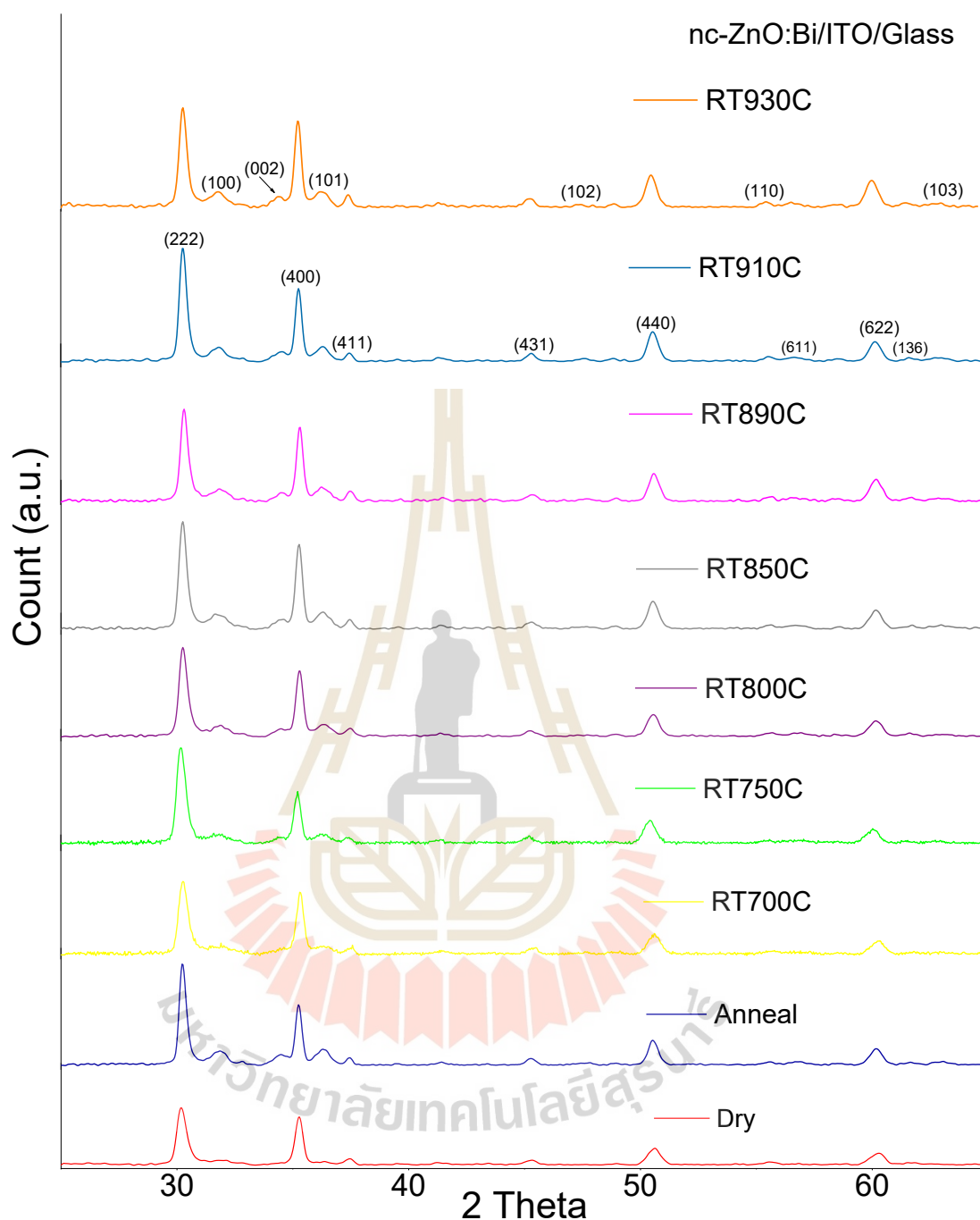
4.1.4 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติของความเป็นผลึกของฟิล์มบาง nc- ZnO:Bi บนแผ่นฐาน ITO

รูปที่ 4.10 แสดงกราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยเทคนิค XRD ที่ได้จากการวิเคราะห์ฟิล์มบาง ITO ที่เคลือบอยู่บนแผ่นฐานกระจก พบว่าโครงสร้างของฟิล์มบาง ITO ที่ผ่านการแอลนีลมาแล้วนั้นมีโครงสร้างเป็นแบบ Cubic และมี Space group คือ Ia-3(206) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สอดคล้องกับข้อมูลจาก ITO JCPDS data (PDF No-89-4598) ตำแหน่งพีคและระนาบของฟิล์มบาง ITO คือ 30.52°(222), 35.37°(400), 37.67°(411), 45.60°(431), 50.94°(440) และ 60.57°(622) โดยระนาบที่โดดเด่นคือ (222) ฟิล์มบาง ITO ที่ผ่านการแอลนีลที่ 520°C เป็นเวลา 2 ชม. แสดงพีคเล็กๆ ที่เกิดจากการแยกเฟสของ SnO ชั่วๆ ระนาบ (222) ซึ่งเกิดจากการดูดซับออกซิเจนขณะแอลนีล (Hadia et al. 2021) ในขณะที่การแอลนีลแบบ RTA ไม่พบการแยกเฟสของ SnO และการแอลนีลแบบ RTA นั้นสามารถช่วยให้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้นด้วย



รูปที่ 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง ITO บนแผ่นฐานกระจกที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกันเปรียบเทียบกับ Dry และการ Anneal

รูปที่ 4.11 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi /ITO ที่ผ่านการแอลนีล 520°C และการแอลนีลแบบ RTA ที่ 700°C ถึง 930°C พบว่ากราฟแสดงตำแหน่งพีคของ ITO และของ ZnO โดยตำแหน่งพีคและระนาบของ ZnO คือ 31.790°(100), 34.421°(002), 36.252°(101), 47.510°(102), 56.602°(110) และ 62.862°(103) โดยระนาบที่เด่นสุดคือระนาบ (101) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตำแหน่ง ZnO นั้นสอดคล้องกับรูปแบบจาก JCPDS#036-1451



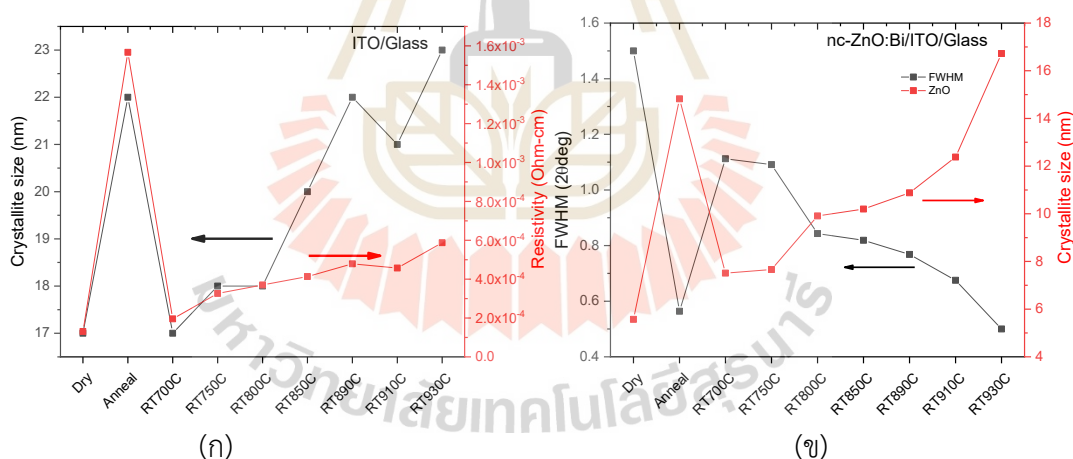
รูปที่ 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

รูปที่ 4.12 (ก) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทาน และขนาดผลึกของฟิล์มบาง ITO พบว่าที่อุณหภูมิการอบ 200°C ฟิล์มบางให้ค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานที่ต่ำและให้ขนาดผลึกที่เล็ก ในขณะที่การแอลนีสแบบ RTA ที่ 700°C ถึง 930°C ทำให้ขนาดผลึกและ

ค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ฟิล์มบาง ITO ที่ผ่านการแอสนัลที่ 520°C เป็นเวลา 2 ชม. ให้ค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานที่สูงประมาณ $1.6 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ ในขณะที่การแอสนัลแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาทีให้ค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานเท่ากับ $6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ การแอสนัลที่ 520°C ให้ค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานสูงนั้นอาจเนื่องมาจากฟิล์มบาง ITO เกิดการแยกเฟสของ SnO ที่ระนาบ (222)

รูปที่ 4.12 (ข) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดของผลึกของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi. พบว่าขนาดผลึกของฟิล์มบางมีขนาดที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการแอสนัลฟิล์มบางที่ผ่านการอบที่ 200°C ให้ขนาดของผลึกอยู่ที่ประมาณ 5 nm และเมื่อฟิล์มบางได้ผ่านการแอสนัลแบบ RTA ที่ 930°C ให้ขนาดผลึกอยู่ที่ 17 nm ในขณะที่ฟิล์มบางที่ผ่านการแอสนัล 520°C ให้ขนาดผลึกอยู่ที่ 15 nm

ค่า FWHM มีความสัมพันธ์โดยตรงกับขนาดของผลึกเมื่อค่า FWHM ของพีค XRD มีค่าที่ลดลง ทำให้ขนาดผลึกที่ได้มีค่าที่เพิ่มขึ้น (จากการคำนวณ) โดยการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการแอสนัลมีผลต่อขนาดผลึกที่เพิ่มขึ้น (Nicolescu et al. 2010), (Hu et al. 2008), (Yang et al. 2015)



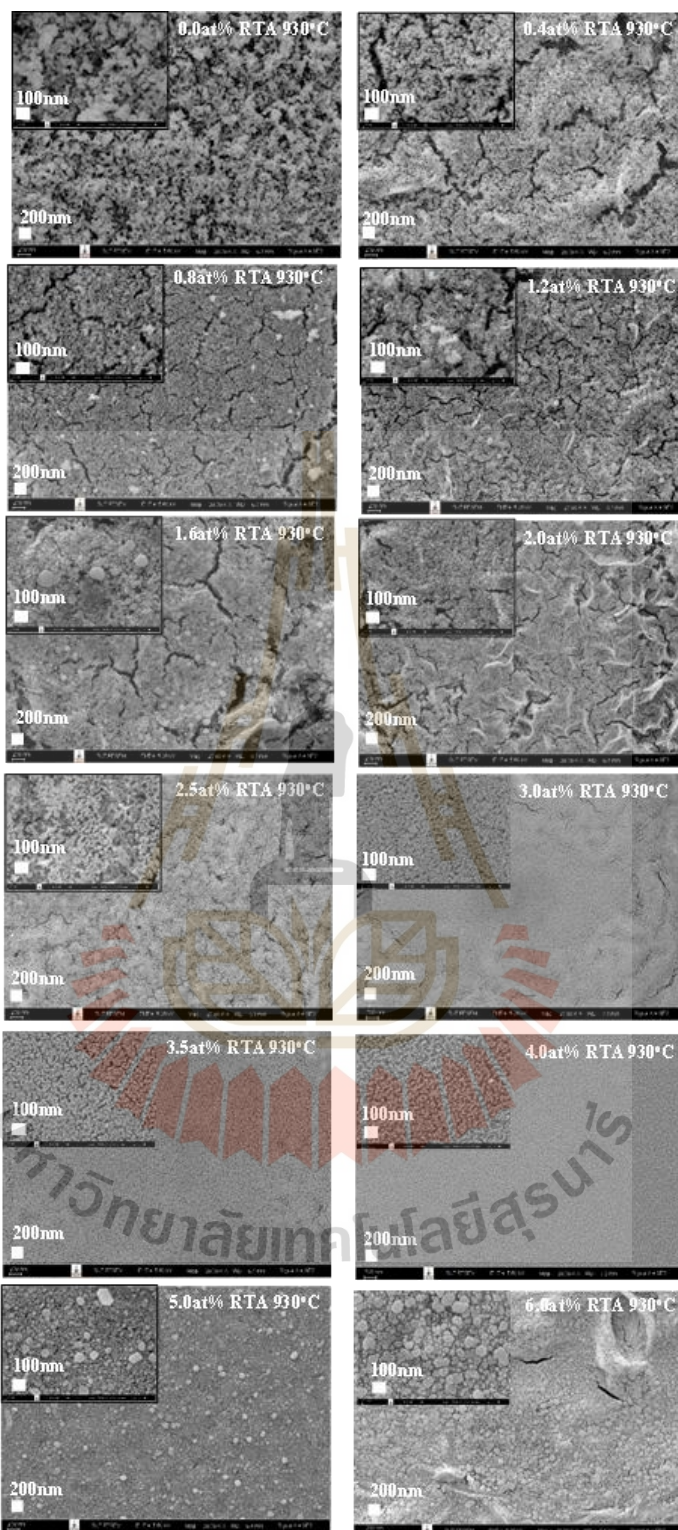
รูปที่ 4.12 (ก) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทาน และขนาดเกรนของผลึกของฟิล์มบาง ITO และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดผลึกของฟิล์มบาง nc-ZnO:Bi/ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

4.2 คุณสมบัติฟิล์มบางซึ่งค่อออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียมที่มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของอะลูมิเนียมแตกต่างกัน

4.2.1 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มบาง AZO บนแผ่นฐาน Quartz

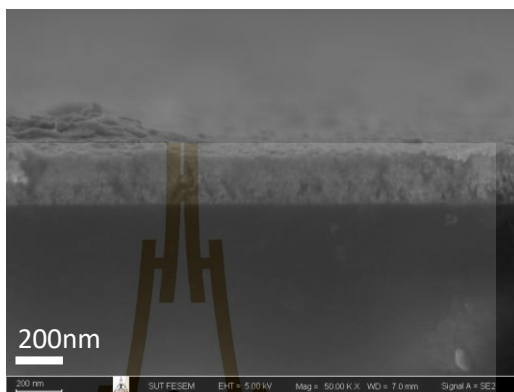
รูปที่ 4.13 แสดงภาพถ่าย FESEM ของฟิล์มบาง AZO/Quartz substrate ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า (ภาพใหญ่) ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นของอะตอมเปอร์เซ็นต์แตกต่างกัน โดยผ่านการแอลนีสแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที พบว่าที่ความเข้มข้นของสารเจืออะลูมิเนียมที่ 0.0at.% ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง AZO ที่ได้มีความพรุนอย่างเห็นได้ชัดอีกทั้งยังปรากฏรอยแตกกว้างจำนวนมาก และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอะลูมิเนียมให้มากขึ้นเป็น 0.4at%, 0.8at%, 1.2at%, 1.6at% และ 2.0at% ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง AZO ที่ได้ไม่ปรากฏพรุนให้เห็น แต่อย่างไรก็ตามพื้นผิวของฟิล์มบางกลับมีรอยแตกกว้างเกิดขึ้นและมีขนาดที่ใหญ่มากโดยเฉพาะที่ความเข้มข้นของสารเจืออะลูมิเนียมที่ 0.4at% และ 1.6at% ปรากฏรอยแตกกว้างขนาดใหญ่ที่สุดโดยมีความยาวประมาณ 600nm และความกว้างประมาณ 100nm กระจายทั่วทั้งพื้นผิวฟิล์มบาง ที่ความเข้มข้นของสารเจืออะลูมิเนียมที่ 2.5at%, 3.0at%, 3.5at%, 4.0at% และ 5.0at% ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง AZO ที่ได้เริ่มมีความสม่ำเสมอมากขึ้นและไม่ปรากฏรอยแตกกว้างให้เห็นโดยเฉาะอย่างยิ่งที่ 3.5at% และ 4.0at% ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง AZO ที่ได้มีความเรียบและสม่ำเสมอมากที่สุด ที่ความเข้มข้นของสารเจืออะลูมิเนียมที่ 6.0at% พื้นผิวของฟิล์มบาง AZO ที่ได้มีรอยแตกกว้างของฟิล์มบางเกิดขึ้นเล็กน้อย แต่อย่างไรก็ตามพื้นผิวของฟิล์มบางยังมีความเรียบและสม่ำเสมอเมื่อเปรียบเทียบกับที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ต่ำๆ

ที่กำลังขยาย 100,000 เท่าภาพเล็ก พบว่าที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอะลูมิเนียมที่ 0.0at% ถึง 6.0at% ปรากฏเม็ดผลึกทรงกลมขนาดเล็กประมาณ 5-30nm กระจายทั่วทั้งพื้นผิวของฟิล์มบาง AZO โดยที่ความเข้มข้นของสารเจือ Al ต่ำๆ ให้ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางที่มีรอยแตกกว้างอยู่ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ให้มากขึ้น ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง AZO ที่ได้แสดงความเป็นระเบียบของผลึกและมีความแน่นมากขึ้นโดยเฉพาะที่ 3.5at% และ 4.0at% ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอะลูมิเนียมสูงๆ ลักษณะของผลึกที่ได้ไม่มีความสม่ำเสมอโดยมีขนาดผลึกที่ใหญ่ประปรายกับขนาดผลึกที่เล็ก โดยขนาดผลึกที่ใหญ่มีขนาดประมาณ 30nm-35nm



รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย FESEM ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า และ 100,000 เท่า (ภาพเล็ก) ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียมแตกต่างกัน

รูปที่ 4.14 แสดงภาพถ่าย Cross-sectional ของฟิล์มบาง AZO/Quartz substrate ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า พบว่าฟิล์มบาง AZO ที่ได้มีความหนาอยู่ที่ประมาณ 200nm โดยความหนาของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นของอะตอมเปอร์เซ็นต์ที่ค่าอื่น ๆ นั้น ให้ค่าความหนาที่ไม่ได้แตกต่างกัน



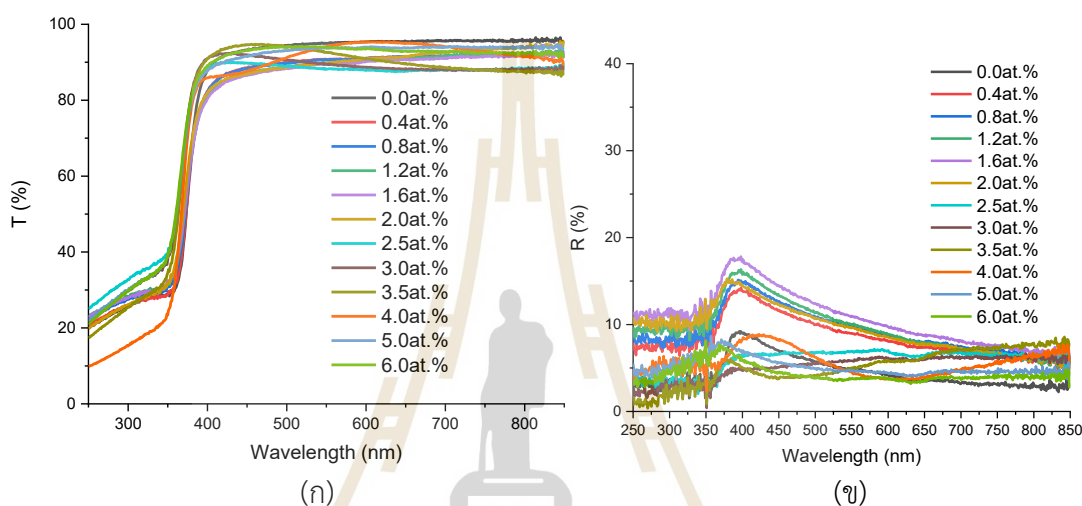
รูปที่ 4.14 ภาพถ่าย Cross-sectional ของฟิล์มบาง AZO/Quartz substrate

4.2.2 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง AZO บนแผ่นฐาน Quartz

รูปที่ 4.15 (ก) แสดงสเปกตรัมค่าการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นของอะตอมเปอร์เซ็นต์แตกต่างกัน โดยผ่านการแอลนีลแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที ที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ซึ่งเป็นช่วง visible light พบว่าฟิล์มบาง AZO ทุกเงื่อนไขให้ค่าการทะลุผ่านของแสงที่มากกว่า 85% โดยเฉพาะที่ความเข้มข้นของอะตอมเปอร์เซ็นต์ค่าสูงๆ ให้ค่าการทะลุผ่านของแสงสูงถึง 95% ที่ความยาวคลื่น 350nm ถึง 400nm ซึ่งเป็นช่วงขอบของการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง AZO พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของอะตอมเปอร์เซ็นต์มีผลต่อการเลื่อนของขอบการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง AZO เล็กน้อย โดยเคลื่อนไปทางค่าพลังงานสูงทำให้ฟิล์มบาง AZO นั้นมีช่วงของการทะลุผ่านของแสงที่กว้างขึ้น ที่ความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm เป็นช่วงของแสง UV โดยเป็นช่วงแสงที่ฟิล์มบาง AZO ดูดกลืนแสงเพื่อไปผลิตพาหะอิเล็กตรอนพบว่าที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอะลูมิเนียมที่ 4.0at% ให้ค่าการทะลุผ่านของแสงที่ต่ำมากกว่าเงื่อนไขอื่นๆ อย่างเห็นได้ชัดอาจเนื่องมาจากฟิล์มบาง AZO ได้มีการดูดกลืนแสงไปในปริมาณมากกว่าทุกๆ เงื่อนไข โดยค่าการทะลุผ่านของแสงนั้นมีค่าที่น้อยๆ ลดลงเมื่อค่าพลังงานแสงสูงขึ้น

รูปที่ 4.15 (ข) แสดงสเปกตรัมค่าการสะท้อนกลับของแสงของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นของอะตอมเปอร์เซ็นต์แตกต่างกัน พบว่าที่ความเข้มข้นของอะตอมเปอร์เซ็นต์ของ

อะลูมิเนียมที่ค่าต่ำจาก 0.0at% ถึง 2.0at% ให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงที่สูงอย่างชัดเจน ในขณะที่ความเข้มข้นของอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอะลูมิเนียมจาก 2.5at% ถึง 6.0at% ให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงค่อนข้างต่ำโดยมีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 3% ถึง 6% อาจเนื่องมาจากฟิล์มบาง AZO มีลักษณะพื้นผิวสม่ำเสมอและไม่มีรอยแตกร้าวเกิดขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ต่ำๆ ซึ่งมีรอยแตกร้าวเยอะอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้แสงที่ตกกระทบบริเวณรอยแตกเกิดการสะท้อนกลับไปมากกว่าการที่แสงทะลุผ่าน



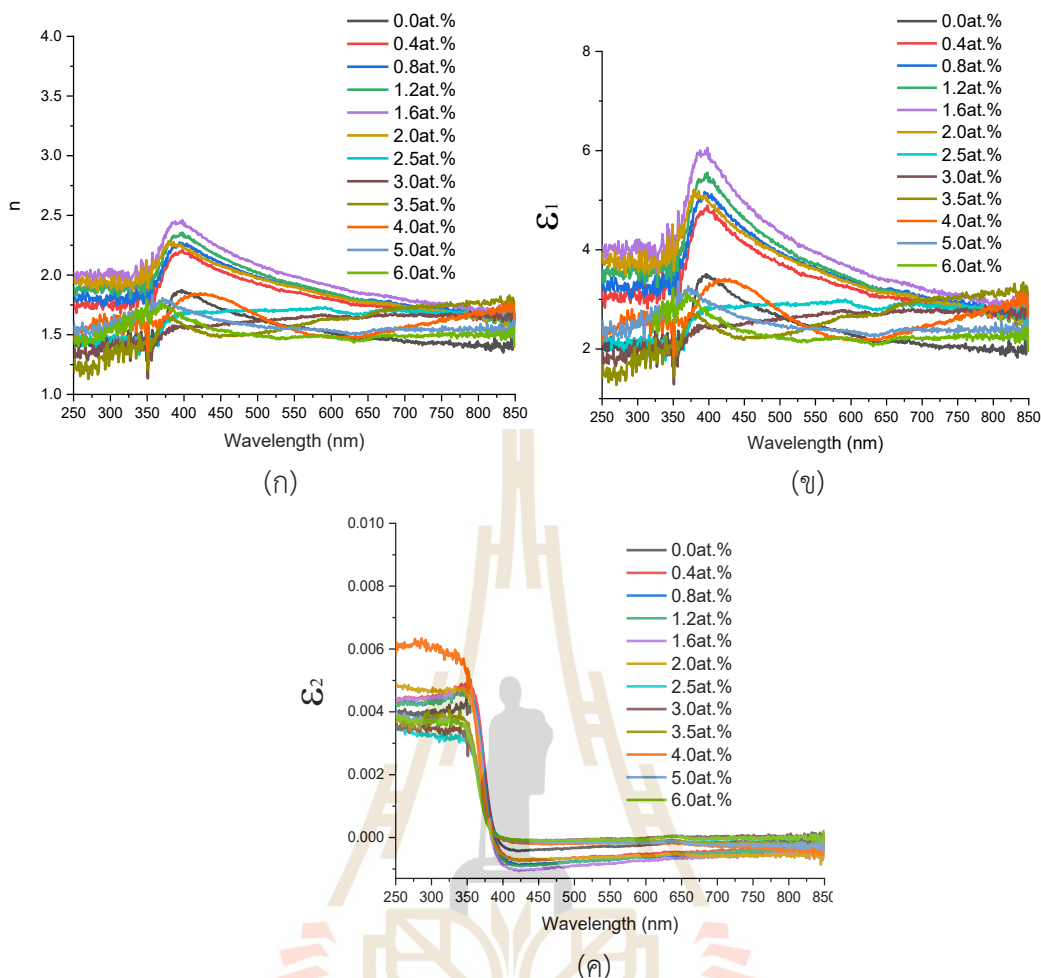
รูปที่ 4.15 (ก) สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) และ (ข) สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอะลูมิเนียมแตกต่างกัน

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอะลูมิเนียมแตกต่างกันจาก 0.0-6.0 at.% พบว่าที่ความเข้มข้นมากกว่า 3.0 at.% ขึ้นไปให้คุณสมบัติด้านการสะท้อนแสงในทุกช่วงคลื่นได้อย่างเหมาะสม โดยค่า %WR ในช่วงคลื่น UV, VIS, IR และค่าเฉลี่ยรวม (All-wave-range) มีความต่อเนื่องและไม่ลดลงต่ำมากจนสูญเสียประสิทธิภาพ ในขณะที่ความเข้มข้นต่ำกว่า 3.0at.% ให้ค่า %WR ที่สูง โดยเฉพาะที่ VIS ส่งผลให้แสงสามารถสะท้อนกลับได้มากขึ้น

ตารางที่ 4.3 ผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของ
อลูมิเนียมแตกต่างกัน

เงื่อนไข	%Weight Reflectance (%)			
	UV	VIS	IR	All wave range
0.0 at.%	0.572	4.379	2.097	3.674
0.4 at.%	1.337	7.859	4.307	6.779
0.8 at.%	1.446	8.496	4.615	7.316
1.2 at%	1.614	8.787	4.355	7.425
1.6 at%	1.864	9.606	4.985	8.189
2.0 at.%	1.725	8.317	4.423	7.125
2.5 at.%	0.525	5.610	4.403	5.296
3.0 at.%	0.476	4.776	4.248	4.674
3.5 at.%	0.560	4.316	5.170	4.647
4.0 at.%	0.774	4.588	4.093	4.480
5.0 at.%	0.990	4.136	3.153	3.853
6.0 at%	0.924	3.382	2.739	3.199

รูปที่ 4.16 (ก) แสดงค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสง (n) ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียมแตกต่างกัน โดยผ่านการแอลนีสแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที พบว่าฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ต่ำกว่า 2.0at% ให้ค่าดัชนีการหักเหของแสงที่สูงมากกว่าฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ค่าสูงๆ ที่ความยาวคลื่นประมาณ 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ต่ำกว่า 2.0at% นั้นให้ค่าดัชนีการหักเหของแสงที่มีค่าลดลงเล็กน้อยจาก 2.0 ไปถึง 1.7 เมื่อความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น ในขณะที่ฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ตั้งแต่ 2.5at% ถึง 6.0at% ให้ค่าดัชนีการหักเหของแสงที่ต่ำและค่อนข้างมีความคงที่ โดยมีค่าดัชนีการหักเหของแสงประมาณ 1.5 ซึ่งผลที่ได้ก็สอดคล้องกับการทะลุผ่านของแสงที่สูง และการสะท้อนกลับของแสงที่ต่ำที่ได้กล่าวไปแล้วก่อนหน้านี้



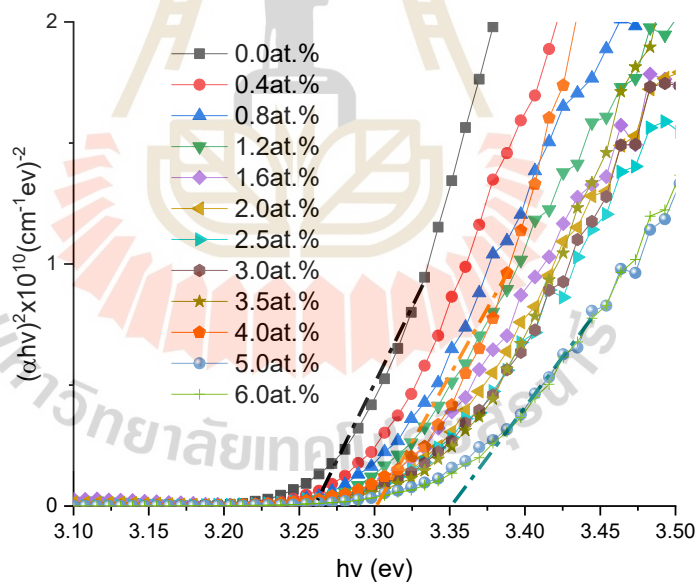
รูปที่ 4.16 (ก) ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสง (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริง และ (ค) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพ ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียมแตกต่างกัน

รูป (ข) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริง (Real dielectric constant: ϵ_1) พบว่าฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ต่ำกว่า 2.0at% ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่สูงอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์สูงกว่า 2.0at% ที่ช่วงความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ต่ำกว่า 2.0at% นั้นให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่มีแนวโน้มค่าลดลงจาก 6.0 ไปถึง 3.0 เมื่อความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น ในขณะที่ฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ตั้งแต่ 2.5at% ถึง 6.0at% ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่ต่ำและค่อนข้างมีความคงที่ โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงประมาณ 2.0 ถึง 3.0 ที่ความยาวคลื่น 380nm พบว่าฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ต่ำๆ แสดงพิก 1 พิกขึ้นไปที่

บริเวณใกล้ๆ กับ E_g ของฟิล์มบาง AZO ซึ่งหมายความว่าเกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงระหว่างพลังงานแสงกับอิเล็กตรอน สำหรับฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์สูงกว่า 2.0at% แสดงพีคที่ต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ต่ำๆ อีกทั้งที่ 4.0at% ตำแหน่งของพีคเกิดการเคลื่อนไปทางด้านพลังงานต่ำเล็กน้อย

รูป (ค) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพ (Imaginary dielectric constant: ϵ_2) พบว่าในช่วงความยาวคลื่น 400nm ถึง 800nm ฟิล์มบาง AZO ทุกเงื่อนไขให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพที่ต่ำมากในขณะที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm ฟิล์มบาง AZO ที่ 4.0at% ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพที่สูงกว่าเงื่อนไขอื่นๆ

จากรูปที่ 4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ E_g ของฟิล์มบาง AZO พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียม มีผลทำให้ค่า E_g ของฟิล์มบาง AZO มีค่าที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 3.25eV ถึง 3.35eV โดยฟิล์มบางที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์เท่ากับ 0.0at% ให้ค่า E_g เท่ากับ 3.25eV ฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของอะตอมเปอร์เซ็นต์เท่ากับ 4.0at% ให้ค่า E_g เท่ากับ 3.30eV และที่ความเข้มข้นอะตอมเท่ากับ 6.0at% ให้ค่า E_g เท่ากับ 3.35eV

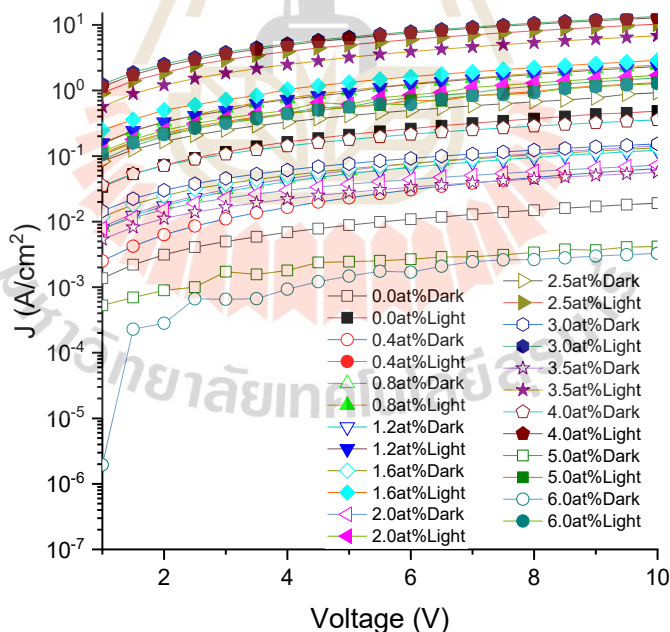


รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2 \times 10^{10} (cm^{-1}eV)^{-2}$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียมแตกต่างกัน

4.2.3 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง AZO บนแผ่นฐาน

Quartz

รูปที่ 4.18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสโฟโต (J) กับ แรงดันไฟฟ้า (V) จาก 0V ถึง 10V ในรูปแบบ Semi-log ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียมแตกต่างกัน พบว่าฟิล์มบาง AZO ที่เพิ่มค่าความหนาแน่นของอะตอมเปอร์เซ็นต์จาก 0.0at% ถึง 4.0at% ภายใต้การอบแบบ RTA ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตมีค่าที่เพิ่มมากขึ้น โดยที่ 4.0at% ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตมากที่สุด และเมื่อเพิ่มค่าความหนาแน่นของอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียมเป็น 5.0at% และ 6.0at% พบว่าค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตมีค่าที่ลดลง โดยฟิล์มบาง AZO ที่ความหนาแน่นของอะตอมเปอร์เซ็นต์ 2.5at%, 3.0at%, 3.5at% และ 4.0at% ให้ค่ากระแสโฟโตที่ไม่ได้แตกต่างกันมาก และเป็นกลุ่มที่ให้ค่ากระแสโฟโตสูงสุดอาจเนื่องมาจากลักษณะทางโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง AZO มีความสม่ำเสมอและไม่มีรอยแตกร้าวปรากฏให้เห็น ในขณะที่ฟิล์มบาง AZO ที่ค่าความหนาแน่นของอะตอมเปอร์เซ็นต์สูงสุดและต่ำสุดปรากฏรอยแตกร้าวเล็กน้อยซึ่งได้กล่าวไปแล้วก่อนหน้านี้ สำหรับค่ากระแสโฟโตที่มีดักก็มีแนวโน้มที่คล้ายกันแต่ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตต่ำกว่าค่ากระแสโฟโตมาก



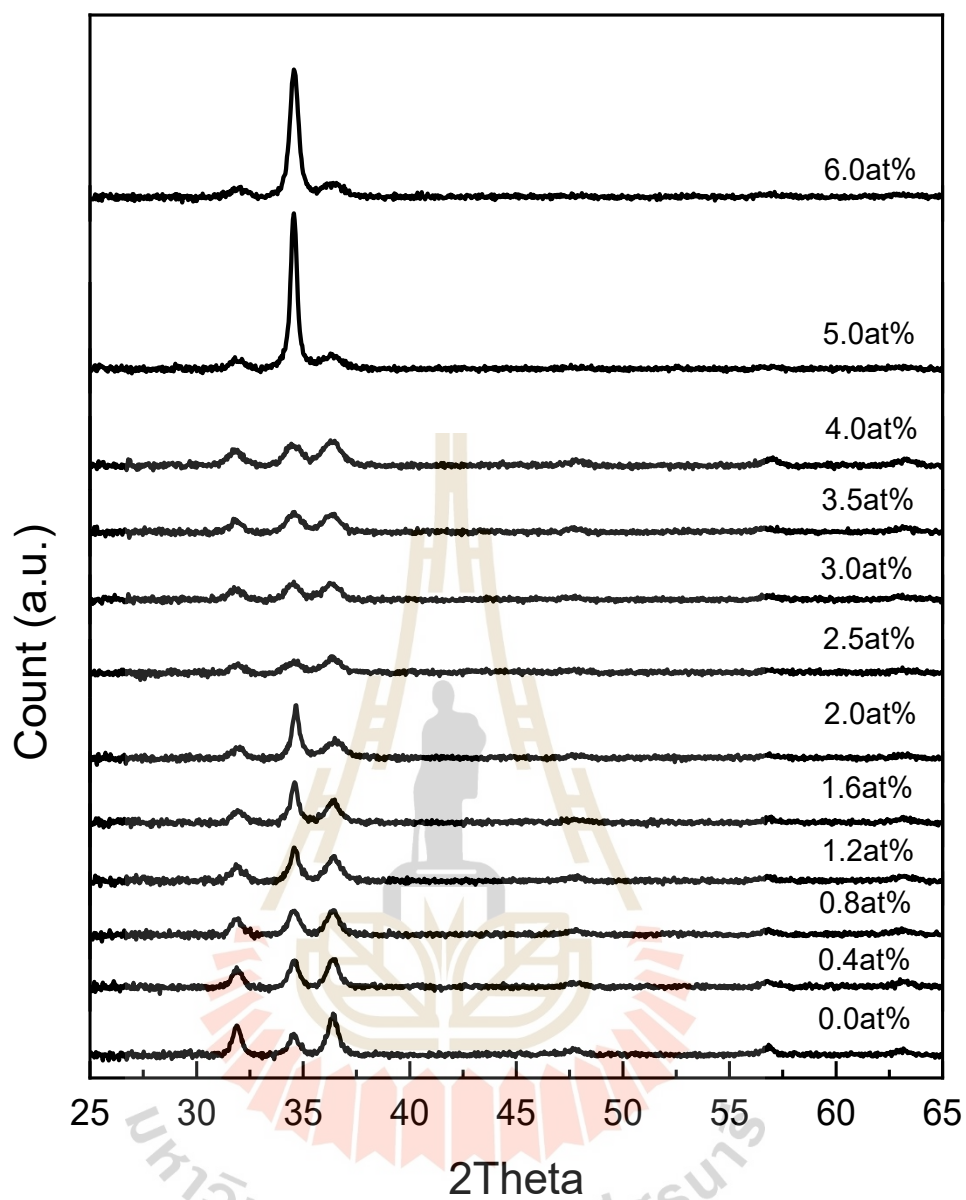
รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่าง J-V ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียมแตกต่างกันผ่านการอบแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที

4.2.4 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติของความเป็นผลึกของฟิล์มบาง AZO บนแผ่นฐาน Quartz

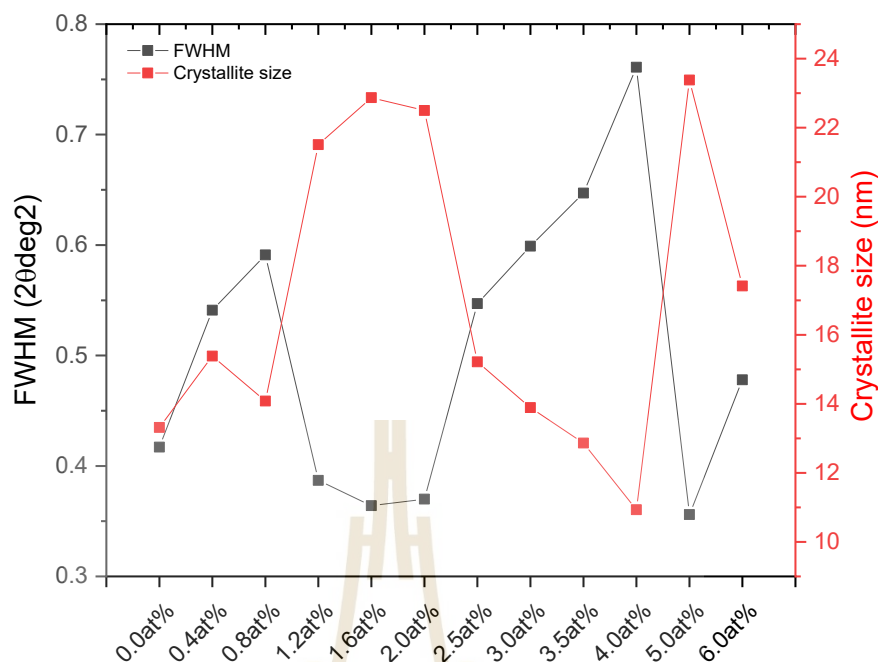
รูปที่ 4.19 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นของอะตอมเปอร์เซ็นต์แตกต่างกัน และผ่านการอบแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที พบว่ากราฟแสดงตำแหน่งพีคและระนาบของ AZO คือ $31.790^{\circ}(100)$, $34.421^{\circ}(002)$, $36.252^{\circ}(101)$, $47.510^{\circ}(102)$, $56.602^{\circ}(110)$ และ $62.862^{\circ}(103)$ ระนาบที่เด่นสุดคือระนาบ (101) โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตำแหน่ง AZO นั้นสอดคล้องกับรูปแบบจาก JCPDS#036-1451 และฟิล์มบาง AZO ที่ 0.0at% ถึง 2.0at% พบว่าการเพิ่มขึ้นของอะตอมเปอร์เซ็นต์อะลูมิเนียม นั้นมีผลต่อความสูงของยอดสัญญาณที่ระนาบ (101) อย่างเห็นได้ชัด และเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของอะตอมอะลูมิเนียม จาก 2.5at% ไปจนถึง 4.0at% พบว่าความสูงของยอดสัญญาณกลับมีค่าลดลงอย่างมาก โดยที่ระนาบเด่นของยอดสัญญาณเปลี่ยนเป็นระนาบ (101) ที่มุม 36.252° อย่างไรก็ตามที่ระนาบ (100) (002) และ (101) นั้นให้ความสูงของยอดสัญญาณที่ไม่ได้แตกต่างกันมากนัก และเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอะลูมิเนียมจาก 5.0at% ถึง 6.0at% พบว่าความสูงของยอดสัญญาณที่ระนาบ (101) มีขนาดที่สูงมากขึ้นและกลายเป็นระนาบเด่นอีกครั้งโดยเฉพาะที่ 5.0at% ให้ความสูงของยอดสัญญาณที่สูงมากกว่าทุกๆ เงื่อนไข และมีการจัดเรียงตัวของผลึกตามแนวแกนซี

รูปที่ 4.20 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดของผลึกของฟิล์มบาง AZO พบว่าที่ 0.0at% ถึง 2.0at% นั้นขนาดของผลึกของฟิล์มบาง AZO มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของอะตอมเปอร์เซ็นต์อะลูมิเนียม โดยที่ความเข้มข้น 0.0at% ให้ขนาดของผลึกประมาณ 13nm และที่ 1.2at%, 1.6at% และ 2.0at% ให้ขนาดของผลึกประมาณ 22 nm เมื่อเพิ่มความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอะลูมิเนียมเป็น 2.5at%, 3.0at%, 3.5at% และ 4.0at% ให้ขนาดของผลึกที่ลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอะลูมิเนียม โดยที่ 2.5at% ให้ขนาดของผลึกประมาณ 15 nm และที่ 4.0at% ให้ขนาดผลึกประมาณ 11 nm อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นอะตอมของอะลูมิเนียมเป็น 5.0at% และ 6.0at% พบว่าขนาดของผลึกนั้นมีแนวโน้มที่เพิ่มมากขึ้นโดยเฉพาะที่ 5.0at% ซึ่งให้ขนาดของผลึกประมาณ 23.5nm โดยเป็นขนาดผลึกที่ใหญ่ที่สุดกว่าทุกๆ เงื่อนไข

ค่า FWHM มีความสัมพันธ์โดยตรงกับขนาดของผลึกเมื่อค่า FWHM ของพีค XRD มีค่าที่ลดลง ทำให้ขนาดผลึกที่ได้มีค่าที่เพิ่มขึ้น (จากการคำนวณ) โดยการแคบลงของ FWHM มีผลโดยตรงต่อการเพิ่มขึ้นของขนาดของผลึกฟิล์มบาง AZO



รูปที่ 4.19 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียมแตกต่างกันผ่านการอบแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที



รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดของผลึกของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอลูมิเนียมแตกต่างกันผ่านการอบแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที

จากตารางที่ 4.4 แสดงการเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และค่าความเข้มของยอดสัญญาณ XRD ของฟิล์มบาง AZO ที่ระนาบ (002) ที่ความเข้มข้นของอะตอมอลูมิเนียมแตกต่างกัน พบว่าที่ 0.0at% ความเข้มของยอดสัญญาณมีค่าประมาณ 0.188 และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเปอร์เซ็นต์อะตอมอลูมิเนียมพบว่าค่าความเข้มของยอดสัญญาณมีค่าที่เพิ่มมากขึ้น โดยที่ 2.0at% ให้ค่าความเข้มของยอดสัญญาณเท่ากับ 0.536 อย่างไรก็ตามที่ 2.5at% ถึง 4.0at% ให้ค่าความเข้มของยอดสัญญาณที่ไม่ได้แตกต่างกันมากนัก ซึ่งมีค่าประมาณ 0.2 ถึง 0.3 และเมื่อทำการเพิ่มค่าความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอะลูมิเนียมเป็น 5.0at% และ 6.0at% พบว่าค่าความเข้มของยอดสัญญาณมีค่าที่เพิ่มมากขึ้นโดยเฉพาะที่ 5.0at% ให้ค่าความเข้มของยอดสัญญาณสูงที่สุดประมาณ 0.807 บ่งบอกว่าฟิล์มบางมีความเป็นผลึกที่ดีซึ่งสอดคล้องกับขนาดผลึกของฟิล์มบางที่ได้กล่าวไปแล้วก่อนหน้านี้

ตารางที่ 4.4 การเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และความเข้มของยอดสัญญาณ XRD ของฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นของอะตอมอลูมิเนียมแตกต่างกัน

Al dopant concentration (at. %)	Lattice parameters		Relative intensity of (002) peak	$\epsilon_{zz}(\%)$
	a (Å)	c (Å)		
0.0	3.000	5.195	0.188	-0.134
0.4	2.998	5.192	0.285	-0.210
0.8	3.000	5.196	0.296	-0.126
1.2	2.995	5.187	0.372	-0.288
1.6	2.996	5.188	0.439	-0.277
2.0	2.991	5.180	0.536	-0.428
2.5	3.001	5.197	0.242	-0.109
3.0	3.006	5.206	0.302	0.062
3.5	2.999	5.194	0.303	-0.157
4.0	3.009	5.211	0.262	0.163
5.0	2.998	5.192	0.807	-0.193
6.0	2.997	5.190	0.776	-0.232

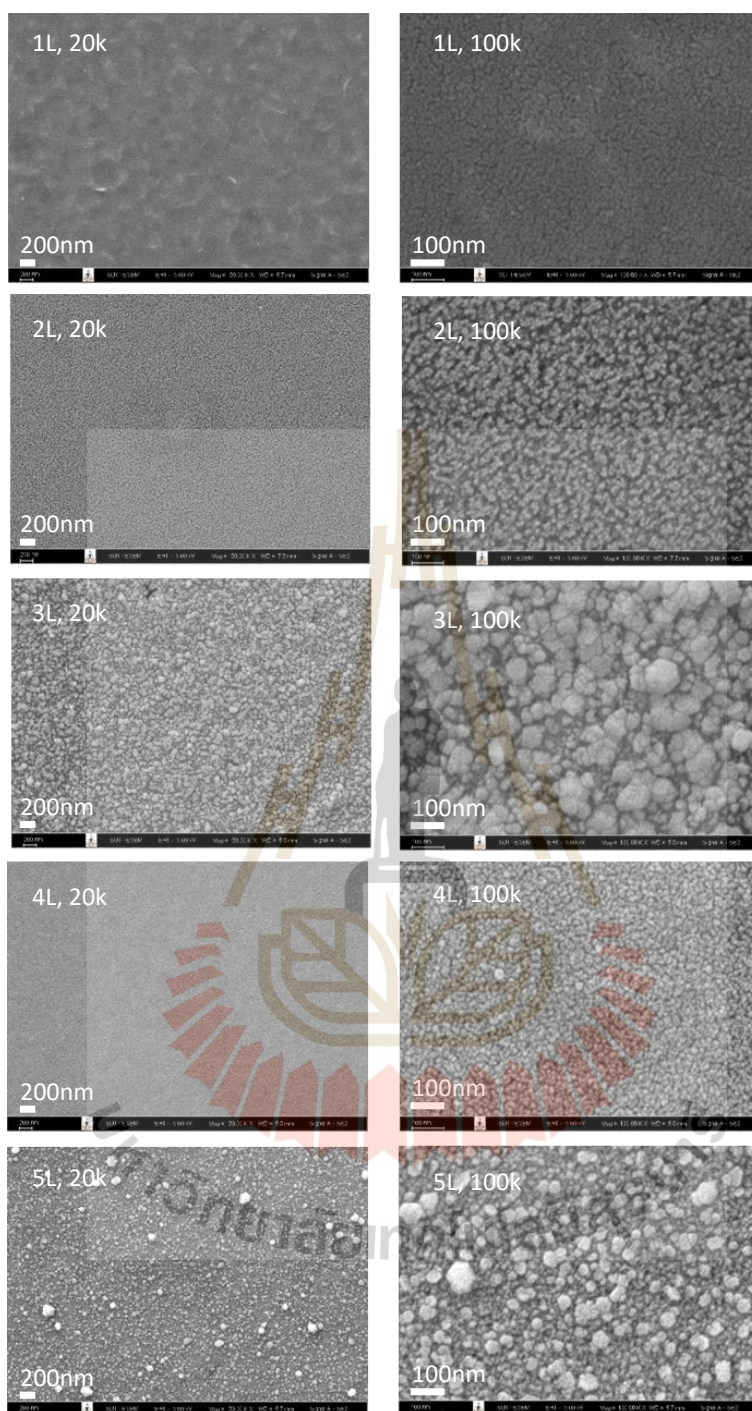
4.3 คุณสมบัติฟิล์มบางผลึกนาโนทรงกลมซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมที่ความหนาของฟิล์มบางแตกต่างกัน

4.3.1 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มบาง AZO บนแผ่นฐาน Quartz ที่ความหนาของฟิล์มบางแตกต่างกัน

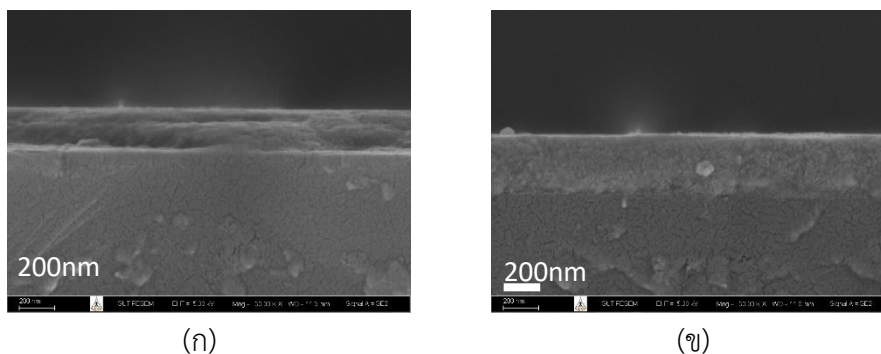
รูปที่ 4.21 แสดงภาพถ่าย FESEM ของฟิล์มบาง AZO ที่ 4.0at% และผ่านการอบแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า พบว่าลักษณะทางโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง AZO ที่ความหนา 1 ชั้น ถึง 5 ชั้นนั้นให้พื้นผิวที่มีความสม่ำเสมอ และไม่มีรอยแตกร้าวปรากฏให้เห็น ยกเว้นที่ความหนา 3 ชั้นของฟิล์มบางที่มีรอยแตกร้าวอยู่เล็กน้อย ที่กำลังขยาย 100,000 เท่าพบว่าฟิล์มบาง AZO ให้ลักษณะทางโครงสร้างของเมล็ดผลึกที่มีความแตกต่างกัน โดยที่ความหนา 1 ชั้น 2 ชั้น และ 4 ชั้น ให้เมล็ดผลึกทรงกลมขนาดที่เล็กประมาณ 5nm ถึง 10nm โดยที่ความหนา 4 ชั้นนั้นปรากฏรอยร้าวเล็กน้อย ที่ความหนา 3 ชั้น และ 5 ชั้นนั้นให้ขนาดของเมล็ดผลึกที่มีความใหญ่กว่าทุกๆเงื่อนไขโดยเฉพาะที่ความหนา 3 ชั้นให้ขนาดของเมล็ดผลึกประมาณ 30nm

ที่ความหนา 5 ชั้นของฟิล์มบาง AZO ถึงแม้ให้ขนาดของเมล็ดผลึกที่ใหญ่ประปรายกับขนาดผลึกที่เล็กและพื้นผิวไม่ปรากฏรอยแตกร้าว แต่บนพื้นผิวของฟิล์มบางนั้นปรากฏก่อนผลึกขนาดประมาณ 80nm ถึง 150nm ติดอยู่บนพื้นผิวของฟิล์มบางโดยมีการกระจายตัวอย่างไม่สม่ำเสมอและอาจทำให้ลักษณะทางโครงสร้างของพื้นผิวโดยรวมไม่สม่ำเสมอตามไปด้วย

รูปที่ 4.22 แสดงภาพถ่าย Cross-sectional ของฟิล์มบาง AZO/Quartz substrate ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า รูป (ก) ที่ความหนาของฟิล์มบาง AZO ที่จำนวน 4 ชั้น พบว่าฟิล์มบางให้ค่าความหนาอยู่ในช่วง 280nm ถึง 320nm และบนพื้นผิวของฟิล์มบางไม่ปรากฏก่อนเมล็ดผลึกส่วนเกินใดเลย ซึ่งก็สอดคล้องกับลักษณะทางโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวที่ได้กล่าวไปแล้วก่อนหน้านี้ รูป (ข) แสดงความหนาของฟิล์มบาง AZO ที่จำนวน 5 ชั้น พบว่าฟิล์มบางที่ได้ให้ค่าความหนาอยู่ในช่วง 340nm ถึง 370nm และบนพื้นผิวของฟิล์มบางนั้นปรากฏก่อนเมล็ดผลึกส่วนเกินที่มีความสูงประมาณ 70nm ถึง 80nm ติดอยู่บนพื้นผิวของฟิล์มบางซึ่งสอดคล้องกับลักษณะทางโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวที่ได้กล่าวไปแล้วก่อนหน้านี้ สำหรับความหนาของฟิล์มบางที่ 1 ชั้น และ 2 ชั้นให้ค่าความหนาอยู่ที่ประมาณ 100nm และ 200nm ตามลำดับซึ่งได้กล่าวไปแล้วก่อนหน้านี้ โดยอัตราการเพิ่มขึ้นของความหนาของฟิล์มบาง AZO นั้นเพิ่มขึ้นประมาณ 100nm ต่อจำนวน 1 ชั้น สำหรับที่จำนวนชั้นที่ต่ำกว่า 2 ชั้น และที่จำนวนชั้นของฟิล์มบางมากกว่า 2 ชั้นขึ้นไปให้อัตราการเพิ่มขึ้นประมาณ 50nm ต่อจำนวน 1 ชั้น



รูปที่ 4.21 ภาพถ่าย FESEM ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า และ 100,000 เท่า ของฟิล์มบาง AZO ที่ 4.0 at.% ที่จำนวนชั้นแตกต่างกัน

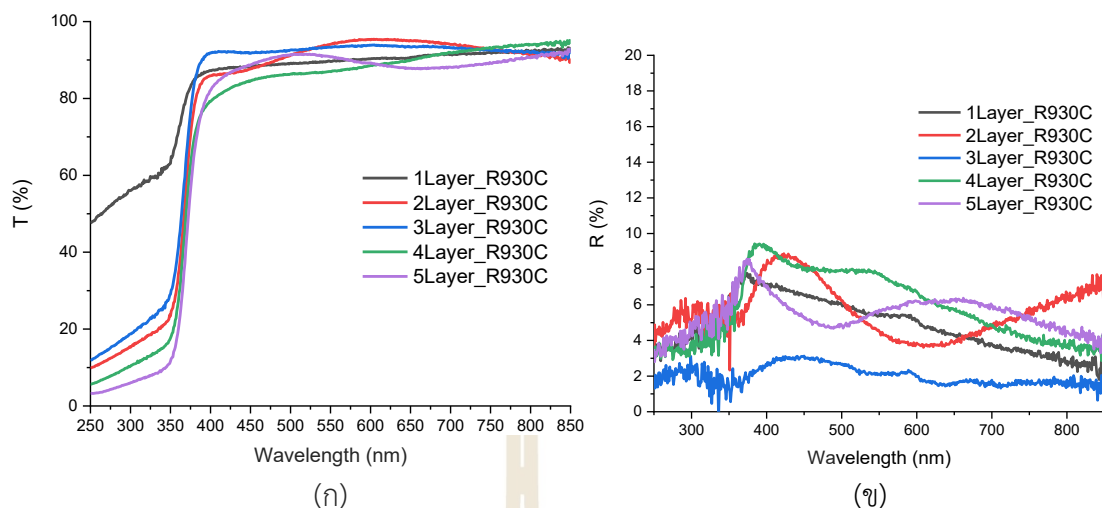


รูปที่ 4.22 ภาพถ่าย FESEM Cross-sectional ของฟิล์มบาง AZO ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า (ก) 4 ชั้น และ (ข) 5 ชั้น

4.3.2 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง AZO บนแผ่นฐาน Quartz ที่ความหนาของฟิล์มบางแตกต่างกัน

รูปที่ 4.23 (ก) แสดงสเปกตรัมค่าการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบาง AZO ที่ความหนาของฟิล์มบางแตกต่างกัน โดยผ่านการแอลนีสแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที ที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ซึ่งเป็นช่วง visible light พบว่าฟิล์มบาง AZO ทุกเงื่อนไขให้ค่าการทะลุผ่านของแสงที่มากกว่า 80% โดยเฉพาะที่ความหนาของฟิล์มบางที่ 2 ชั้นกับ 3 ชั้นให้ค่าการทะลุผ่านของแสงสูงถึง 95% ที่ความยาวคลื่น 350nm ถึง 400nm ซึ่งเป็นช่วงขอบของการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง AZO พบว่าการเพิ่มความหนาของชั้นฟิล์มบางมีผลต่อการเลื่อนของขอบการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง AZO เล็กน้อย โดยเคลื่อนไปทางค่าพลังงานต่ำทำให้ฟิล์มบาง AZO นั้นมีช่วงของการทะลุผ่านของแสงที่แคบลงเล็กน้อย ที่ความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm เป็นช่วงของแสง UV โดยเป็นช่วงแสงที่ฟิล์มบาง AZO ดูดกลืนแสงเพื่อไปผลิตพาหะอิเล็กตรอนพบว่าที่ความหนาของฟิล์มบาง 2 ชั้นขึ้นไปให้ค่าการทะลุผ่านของแสงที่ต่ำมากกว่าที่ความหนา 1 ชั้นอย่างเห็นได้ชัดอาจเนื่องมาจากความหนาที่มากขึ้นของฟิล์มบางมีผลต่อการดูดกลืนแสงในปริมาณมากกว่าความหนา 1 ชั้น โดยค่าการทะลุผ่านของแสงนั้นมีค่าที่น้อยๆ ลดลงที่พลังงานแสงสูงขึ้นโดยเฉพาะที่ความหนาของฟิล์มบาง 5 ชั้น

รูปที่ 4.23 (ข) แสดงสเปกตรัมค่าการสะท้อนกลับของแสงของฟิล์มบาง AZO ที่ความหนาของฟิล์มบางแตกต่างกัน พบว่าที่ความหนาของฟิล์มบาง 1 ชั้น 2 ชั้น 4 ชั้น และ 5 ชั้นให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงประมาณ 5% ถึง 8% ในขณะที่ความหนา 3 ชั้นของฟิล์มบาง ให้ค่าการสะท้อนแสงกลับค่อนข้างต่ำโดยมีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 2% อาจเนื่องมาจากลักษณะทางโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางนั้นมีเมล็ดผลึกที่ใหญ่และมีขอบเกรนที่น้อย แต่อย่างไรก็ตามลักษณะทางโครงสร้างของพื้นผิวยังมีรอยแตกร้าวอยู่ซึ่งได้อธิบายไปแล้วก่อนหน้านี้



รูปที่ 4.23 (ก) สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) และ (ข) สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบาง AZO ที่ 4.0 at.% ที่จำนวนชั้นแตกต่างกัน

ตารางที่ 4.5 แสดงผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง AZO ที่จำนวนชั้นแตกต่างกัน พบว่า ฟิล์ม AZO ที่ 3 Layer และ 2 Layer ให้ผลที่ดีที่สุด โดยที่ 3 Layer ให้ค่า All-wave range ต่ำสุดเพียง 1.648% และค่า %WR ในช่วง UV, VIS และ IR ต่ำที่สุดและต่อเนื่อง แสดงให้เห็นถึงคุณสมบัติการลดการสะท้อนแสงที่ดี ในขณะที่ 2 Layer มีค่า %WR ที่ต่ำเช่นกัน โดยเฉพาะในช่วง VIS (2.979%) และ IR (2.205%) ซึ่งเหมาะกับการนำมาใช้งานที่ต้องการลดการสะท้อนในช่วงคลื่นตามองเห็นและอินฟราเรด ในทางตรงกันข้าม 4 Layer และ 5 Layer มีค่า %WR สูงในหลายช่วง โดยเฉพาะ VIS และ IR แสดงถึงการสะท้อนแสงมากเกินไป ไม่เหมาะกับการนำมาสร้างเป็นชั้นรับแสงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพรอฟสไกต์

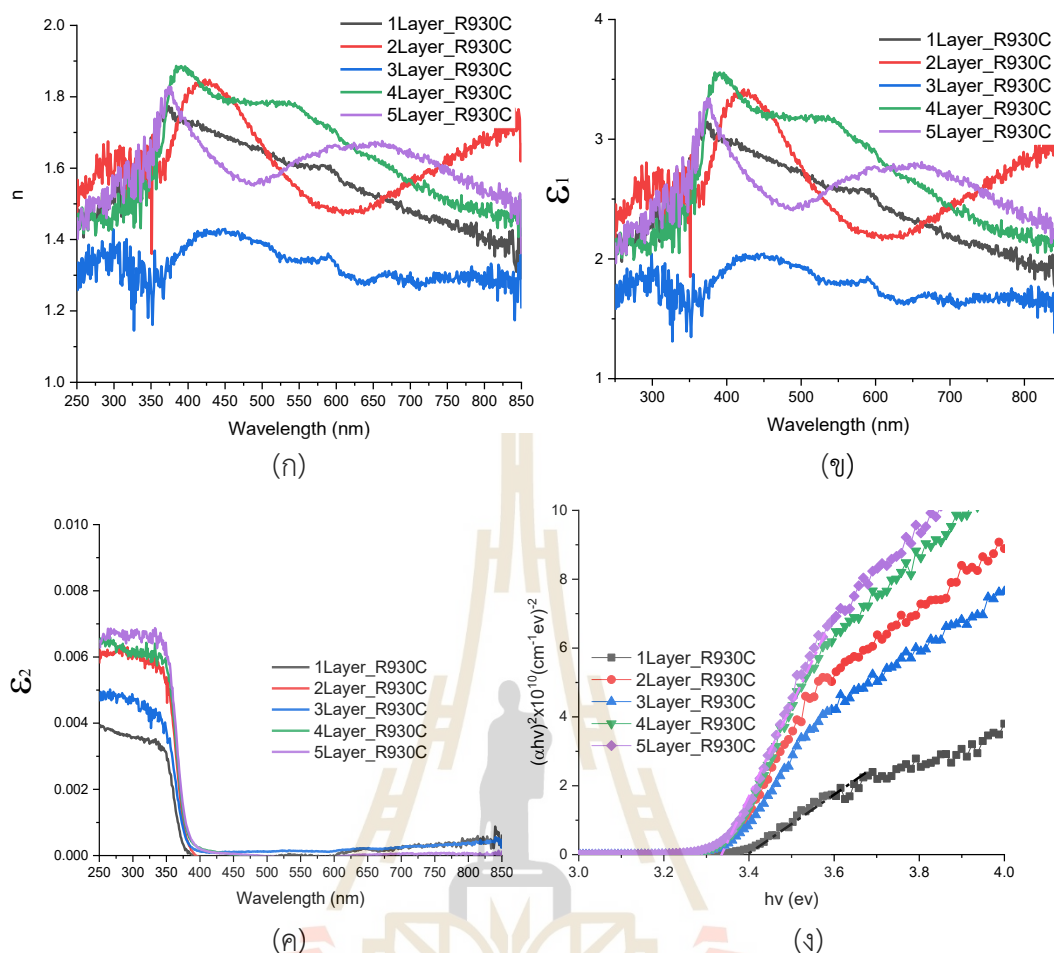
ตารางที่ 4.5 ผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง AZO ที่ 4.0 at.% ที่จำนวนชั้นแตกต่างกัน

เงื่อนไข	%Weight Reflectance (%)			
	UV	VIS	IR	All wave range
1 Layer	0.909	4.585	2.140	3.837
2 Layer	0.649	2.979	2.205	2.759
3 Layer	0.233	1.877	1.097	1.648
4 Layer	0.852	6.009	2.778	5.023
5 Layer	0.951	4.812	3.391	4.398

รูปที่ 4.24 (ก) แสดงค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสง (n) ของฟิล์มบาง AZO ที่ความหนาของฟิล์มบางแตกต่างกัน โดยผ่านการแอลนีลแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที พบว่าฟิล์มบาง AZO ที่ความหนาจำนวน 1 ชั้น 2 ชั้น 4 ชั้น และ 5 ชั้น ให้ค่าดัชนีการหักเหของแสงที่สูงมากกว่าฟิล์มบาง AZO ที่ความหนา 3 ชั้น ที่ความยาวคลื่นประมาณ 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบาง AZO ที่ความหนาจำนวน 1 ชั้น 2 ชั้น 4 ชั้น และ 5 ชั้น ให้ค่าดัชนีการหักเหของแสงที่มีค่าลดลงเล็กน้อยจาก 1.8 ไปถึง 1.5 เมื่อความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น ในขณะที่ฟิล์มบาง AZO ที่ความหนาจำนวน 3 ชั้นให้ค่าดัชนีการหักเหของแสงที่ต่ำและค่อนข้างมีความคงที่ โดยมีค่าดัชนีการหักเหของแสงประมาณ 1.3 ซึ่งผลที่ได้ก็สอดคล้องกับการทะลุผ่านของแสงที่สูง และการสะท้อนกลับของแสงที่ต่ำที่ได้กล่าวไปแล้วก่อนหน้านี้

รูป (ข) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริง (Real dielectric constant: ϵ_1) พบว่าฟิล์มบาง AZO ที่ความหนาจำนวน 1 ชั้น 2 ชั้น 4 ชั้น และ 5 ชั้น ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่สูงอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับฟิล์มบาง AZO ที่ความหนาจำนวน 3 ชั้น ที่ช่วงความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบาง AZO ที่ความหนาจำนวน 1 ชั้น 2 ชั้น 4 ชั้น และ 5 ชั้น นั้นให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่มีแนวโน้มค่าลดลงจาก 3.5 ไปถึง 2.0 เมื่อความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น ในขณะที่ฟิล์มบาง AZO ที่ความหนาจำนวน 3 ชั้น ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่ต่ำและค่อนข้างมีความคงที่ โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงประมาณ 1.8 ที่ความยาวคลื่น 380nm พบว่าฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ต่ำๆ แสดงพิก 1 พิกขึ้นไปที่บริเวณใกล้ๆ กับ E_g ของฟิล์มบาง AZO ซึ่งหมายความว่าเกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงระหว่างพลังงานแสงกับอิเล็กตรอน สำหรับฟิล์มบาง AZO ที่ความหนาจำนวน 3 ชั้น แสดงพิกที่ต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบาง AZO ที่ความหนาจำนวน 1 ชั้น 2 ชั้น 4 ชั้น และ 5 ชั้น อีกทั้งที่ความหนาของฟิล์มบางจำนวน 2 ชั้น และ 3 ชั้น ที่ตำแหน่งของพิกเกิดการเคลื่อนไปทางด้านพลังงานต่ำเล็กน้อย

รูป (ค) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพ (Imaginary dielectric constant: ϵ_2) พบว่าในช่วงความยาวคลื่น 400nm ถึง 800nm ฟิล์มบาง AZO ทุกเงื่อนไขให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพที่ต่ำมากในขณะที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm ฟิล์มบาง AZO ที่ 2 ชั้น 4 ชั้น และ 5 ชั้น ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพที่สูงกว่าเงื่อนไขอื่นๆ

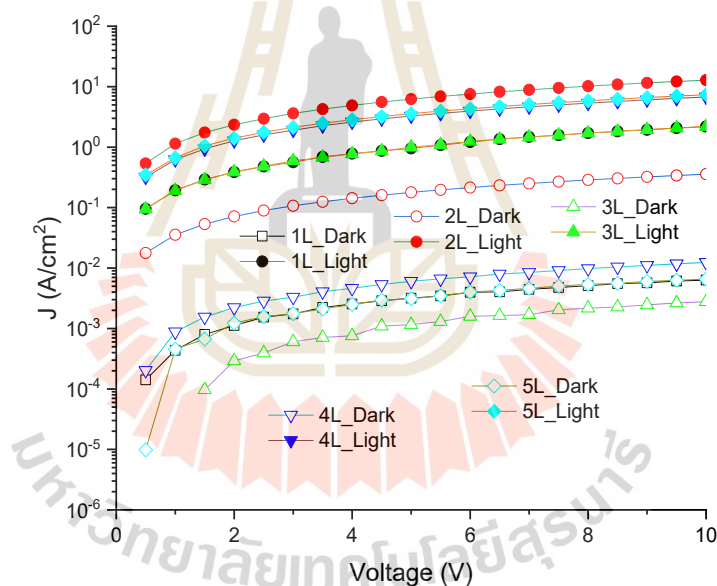


รูปที่ 4.24 (ก) ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสง (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริง และ (ค) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพ และ (ง) ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2 \times 10^{10} (\text{cm}^{-1}\text{eV})^{-2}$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง AZO ที่ 4.0 at.% ที่จำนวนชั้นแตกต่างกัน

การคำนวณค่าช่องว่างพลังงานสามารถคำนวณได้จาก Tauc plot โดยการประมาณค่าจากเส้นโค้งระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนทางแสง (α) และค่าพลังงานทางแสง ($h\nu$) ตามสมการที่ 3.2 และ 3.3 ฟิล์มบาง AZO มีคุณสมบัติทางสารกึ่งตัวนำของช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct energy bandgap) จากรูป (ง) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ E_g ของฟิล์มบาง AZO พบว่าฟิล์มบางที่ความหนา 1-5 ชั้น ให้ค่า E_g ประมาณ 3.35-3.40 eV ไม่แตกต่างกัน นั้นหมายความว่า การเพิ่มจำนวนชั้นของฟิล์มบางไม่ส่งผลต่อการเคลื่อนของค่าช่องว่างพลังงานอย่างมีนัยสำคัญ

4.3.3 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง AZO บนแผ่นฐาน Quartz ที่ความหนาของฟิล์มบางแตกต่างกัน

รูปที่ 4.25 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสโฟโต (J) กับ แรงดันไฟฟ้า (V) ในรูปแบบ Semi-log ของฟิล์มบาง AZO ที่ความหนาแตกต่างกัน พบว่าการเพิ่มความหนาของฟิล์มบาง AZO ส่งผลต่อการเพิ่มของค่ากระแสโฟโต โดยที่ฟิล์มบางจำนวน 2 ชั้น 4 ชั้น และ 5 ชั้น ที่ผ่านการแอลนีสแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที เป็นกลุ่มที่ให้ค่ากระแสโฟโตที่สูง โดยเฉพาะที่ความหนาจำนวน 2 ชั้นของฟิล์มบาง ในขณะที่ฟิล์มบาง AZO ที่ความหนา 1 ชั้นให้ค่ากระแสโฟโตที่ต่ำอาจเนื่องมาจากฟิล์มบางมีค่าช่องว่างพลังงานที่สูงกว่าทุกๆเงื่อนไข นอกจากนี้ฟิล์มบางที่ความหนาจำนวน 3 ชั้นก็ให้ค่ากระแสโฟโตที่ต่ำเช่นเดียวกันถึงแม้ลักษณะทางโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางให้ผลลัพธ์ที่ใหญ่กว่าทุกๆเงื่อนไขก็ตามแต่การแตกตัวของฟิล์มบางก็เป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้การนำไฟฟ้าของฟิล์มบางลดลงด้วย



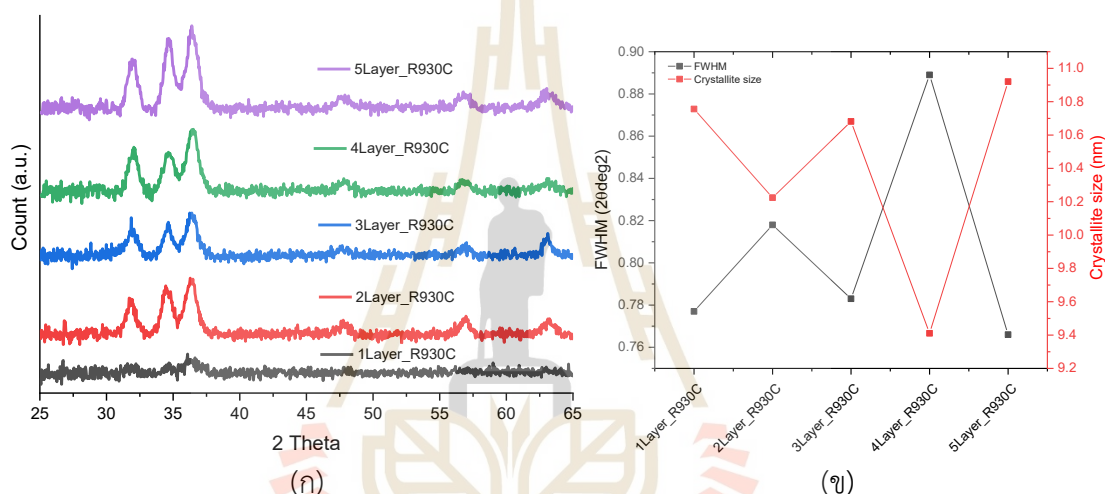
รูปที่ 4.25 ความสัมพันธ์ระหว่าง J-V ของฟิล์มบาง AZO ที่จำนวนชั้นแตกต่างกัน

4.3.4 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติของความเป็นผลึกของฟิล์มบาง AZO บนแผ่นฐาน Quartz ที่ความหนาของฟิล์มบางแตกต่างกัน

รูปที่ 4.26 (ก) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง AZO ที่ความหนาของฟิล์มบางจำนวน 1 ชั้น ถึง 5 ชั้น และการแอลนีสแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที พบว่ากราฟแสดงตำแหน่งพีคของ AZO โดยตำแหน่งพีคและระยะนาบของ AZO คือ $31.790^{\circ}(100)$, $34.421^{\circ}(002)$, $36.252^{\circ}(101)$, $47.510^{\circ}(102)$, $56.602^{\circ}(110)$ และ $62.862^{\circ}(103)$ โดยระยะนาบที่เด่น

สุดคือระนาบ (101) และรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตำแหน่ง AZO นั้นสอดคล้องกับรูปแบบจาก JCPDS#036-1451 และ AZO (Chien-Yie Tsay และคณะ, 2017) ความหนาของฟิล์มบางที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อความเข้มของสัญญาณ XRD โดยที่ความหนาของฟิล์มบาง 1 ชั้นให้ยอดสัญญาณที่ต่ำมากๆ และที่ความหนา 5 ชั้นให้ความเข้มของสัญญาณมากที่สุด

รูปที่ 4.26 (ข) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดของผลึกของฟิล์มบาง AZO ที่ความหนาแตกต่างกันพบว่าขนาดของผลึกของฟิล์มบางมีขนาดอยู่ในช่วง 9nm ถึง 10nm เนื่องจากค่า FWHM นั้นมีความแตกต่างกันเล็กน้อย ซึ่งหมายความว่า การเพิ่มความหนาของฟิล์มบางไม่ได้ส่งผลอย่างมากต่อการเปลี่ยนแปลงในความเป็นผลึกของฟิล์มบาง



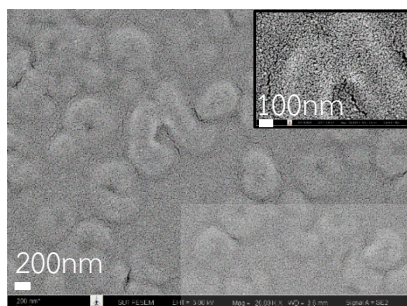
รูปที่ 4.26 (ก) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดของผลึกของฟิล์มบาง AZO ที่จำนวนชั้นแตกต่างกัน

4.4 คุณสมบัติฟิล์มบางผลึกนาโนทรงกลมซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมที่ 4.0at% เคลือบบนชั้นซิงค์ออกไซด์บิสเมต

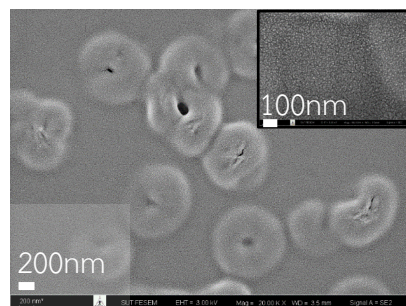
4.4.1 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มบาง AZO/nc-ZnO:Bi บนแผ่นฐาน ITO และ Quartz

รูปที่ 4.27 แสดงภาพถ่าย FESEM ของพื้นผิวฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO ที่ผ่านการ Dry ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 30 นาที (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า (ภาพใหญ่) พบว่าฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) มีรอยแตกร้าวปรากฏเล็กน้อย และพื้นผิวมีความขรุขระเล็กน้อย สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าไม่ปรากฏรอยแตกร้าวแต่ลักษณะพื้นผิวมีความขรุขระและมีหลุม

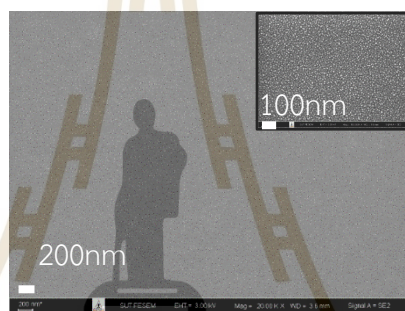
เล็กๆ ปรากฏอยู่ในขณะที่ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าลักษณะของพื้นผิวมีความเรียบและไม่ปรากฏรอยแตกร้าวให้เห็น และเมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็น 100,000 เท่า (ภาพเล็ก) พบเมล็ดผลึกทรงกลมขนาดประมาณ 5nm กระจายอยู่อย่างหนาแน่นทั่วทั้งฟิล์ม



(ก)



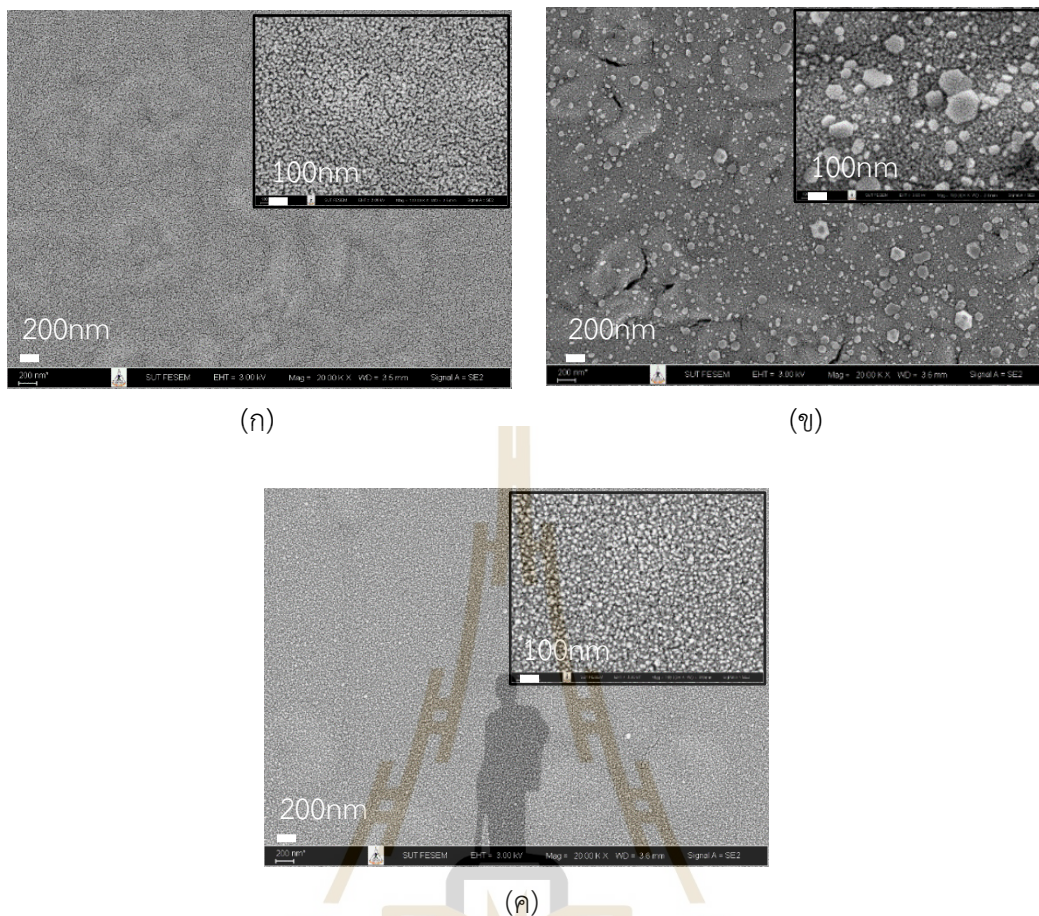
(ข)



(ค)

รูปที่ 4.27 ภาพถ่าย FESEM ของพื้นผิวฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO ที่ผ่านการ Dry ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 30 นาที (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO

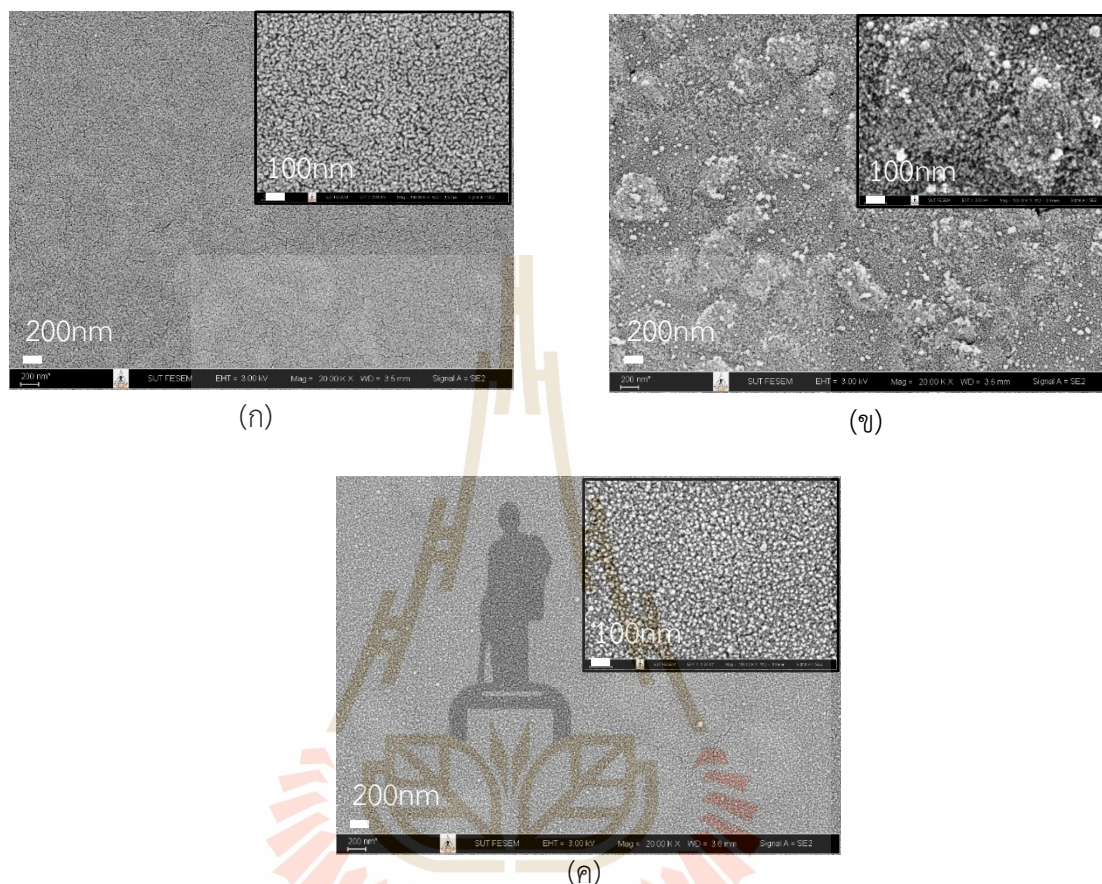
รูปที่ 4.28 แสดงภาพถ่าย FESEM ของพื้นผิวฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO ที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 890°C เป็นเวลา 20 วินาที (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า (ภาพใหญ่) พบว่าฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) ไม่ปรากฏรอยแตกร้าวให้เห็น และพื้นผิวมีความสม่ำเสมอ สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าภายในพื้นผิวปรากฏเมล็ดผลึกขนาด 20-50nm กระจายอยู่ทั่วพื้นผิวฟิล์ม และพื้นผิวฟิล์มนั้นปรากฏรอยแตกร้าวโดยมีลักษณะเป็นเส้นยาวประมาณ 250nm ในขณะที่ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าลักษณะของพื้นผิวมีความเรียบและไม่ปรากฏรอยแตกร้าวให้เห็น และเมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็น 100,000 เท่า (ภาพเล็ก) พบเมล็ดผลึกทรงกลมขนาดประมาณ 5-20nm กระจายอยู่อย่างหนาแน่นทั่วทั้งผิวฟิล์ม



รูปที่ 4.28 ภาพถ่าย FESEM ของพื้นผิวฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO ที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 890°C เป็นเวลา 20 วินาที (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO

รูปที่ 4.29 แสดงภาพถ่าย FESEM ของพื้นผิวฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO ที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 910°C เป็นเวลา 20 วินาที (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า (ภาพใหญ่) พบว่าฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) ไม่ปรากฏรอยแตกร้าวให้เห็น และพื้นผิวมีความสม่ำเสมอ สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าภายในพื้นผิวไม่ปรากฏรอยแตกร้าวเช่นกันแต่ลักษณะพื้นผิวนั้นมีความขรุขระมาก และไม่มีผิวเรียบสม่ำเสมอ อีกทั้งภายในพื้นผิวยังมีความพรุน ในขณะที่ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าลักษณะของพื้นผิวมีความเรียบและไม่ปรากฏรอยแตกร้าวให้เห็น และเมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็น 100,000 เท่า (ภาพเล็ก) พบเมล็ดผลึกทรงกลมขนาดประมาณ 5-20nm

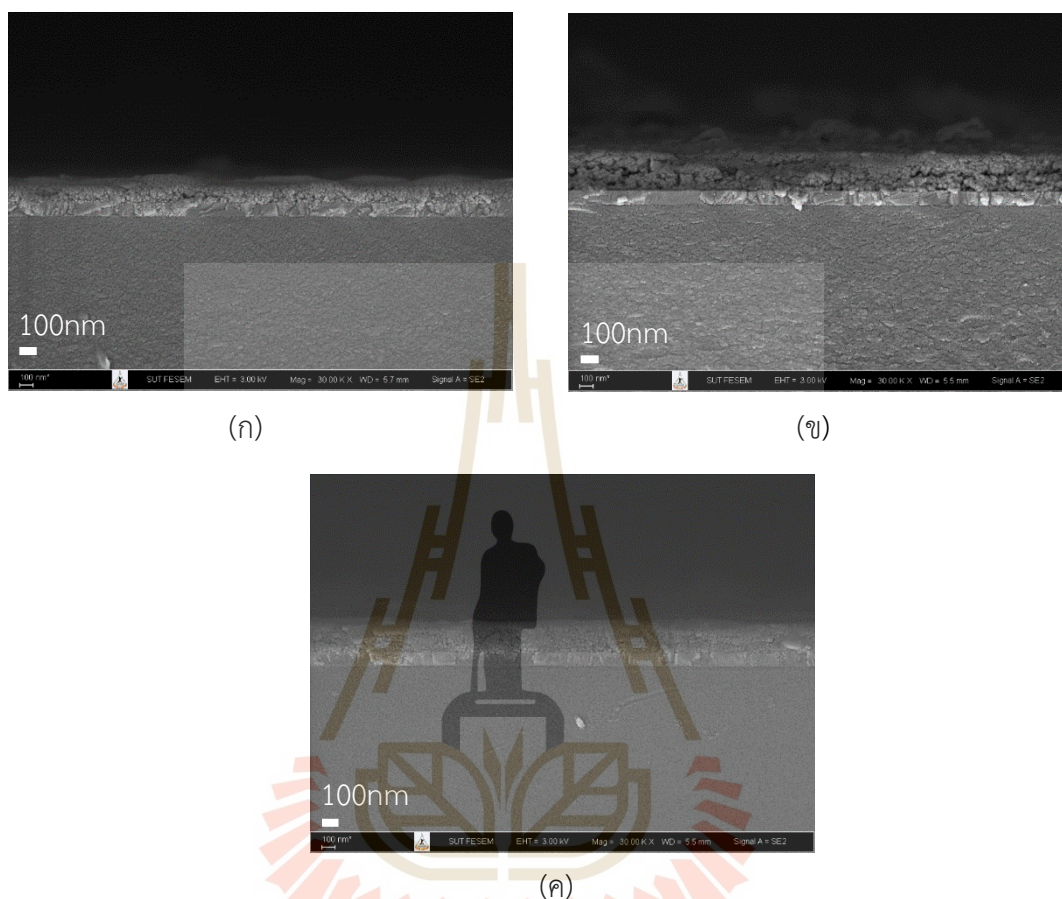
กระจายอยู่อย่างหนาแน่นทั่วทั้งฟิล์ม อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิการ RTA ที่ 910°C และ 930°C นั้นทำให้แผ่นฐานของ ITO เกิดการออกตัวขึ้นซึ่งไม่เหมาะในการนำมาสร้างเป็นชั้น ETL



รูปที่ 4.29 ภาพถ่าย FESEM ของพื้นผิวฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO ที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 910°C เป็นเวลา 20 วินาที (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO

รูปที่ 4.30 แสดงภาพถ่าย FESEM Cross-sectional ของฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO ที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 890°C เป็นเวลา 20 วินาที (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO พบว่าฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) ให้ความหนาของฟิล์มประมาณ 160 nm สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) ให้ความหนาของฟิล์มประมาณ 279 nm และฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ให้ความหนาของฟิล์มประมาณ 245 nm โดยฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) และ

AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าลักษณะของพื้นผิวมีความแน่นและสม่ำเสมอสอดคล้องกับลักษณะทางพื้นผิวที่ได้กล่าวไปก่อนหน้านี้

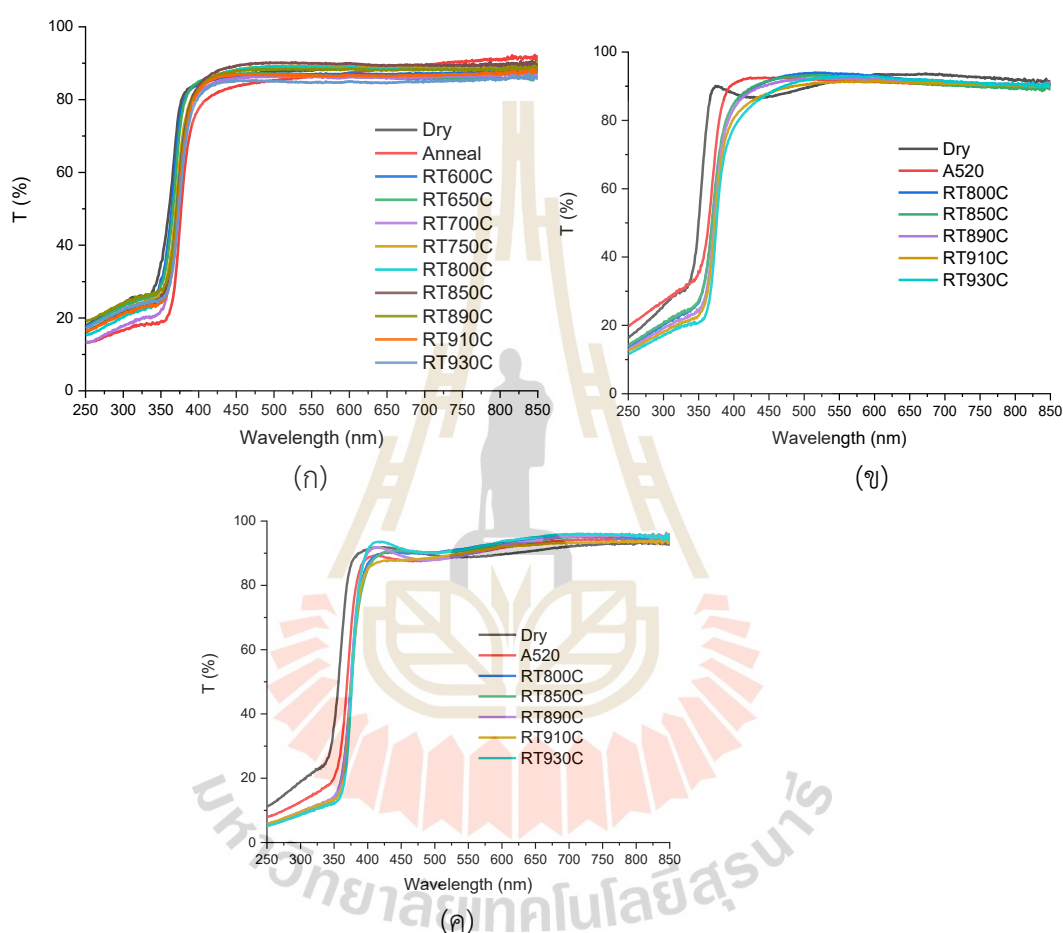


รูปที่ 4.30 ภาพถ่าย FESEM Cross-sectional ของฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO ที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 890°C เป็นเวลา 20วินาที (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO

4.4.2 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง AZO/nc-ZnO:Bi บนแผ่นฐาน ITO และ Quartz

รูปที่ 4.31 แสดงสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน พบว่าในช่วงความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO ทุกเงื่อนไขให้ค่าการทะลุผ่านของแสงที่มากกว่า 85% โดยฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) ที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 850°C และ 890°C ให้ค่าการทะลุผ่านของแสงสูงถึง 90% และคงที่ตลอดความยาว

คลื่น อย่างไรก็ตามการ RTA ที่อุณหภูมิ 700°C และอุณหภูมิ 930°C กับการแอลนีลที่อุณหภูมิ 520°C ให้ค่าการทะลุผ่านของแสงที่ต่ำกว่าเล็กน้อย สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) ที่ผ่านการ RTA ทุกอุณหภูมิให้ค่าการทะลุผ่านของแสงที่ใกล้เคียงกัน โดยมีแนวโน้มที่ลดลงเล็กน้อยเมื่อความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น สำหรับฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่ผ่านการ RTA ทุกอุณหภูมิให้ค่าการทะลุผ่านของแสงที่ใกล้เคียงกัน โดยมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.31 สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

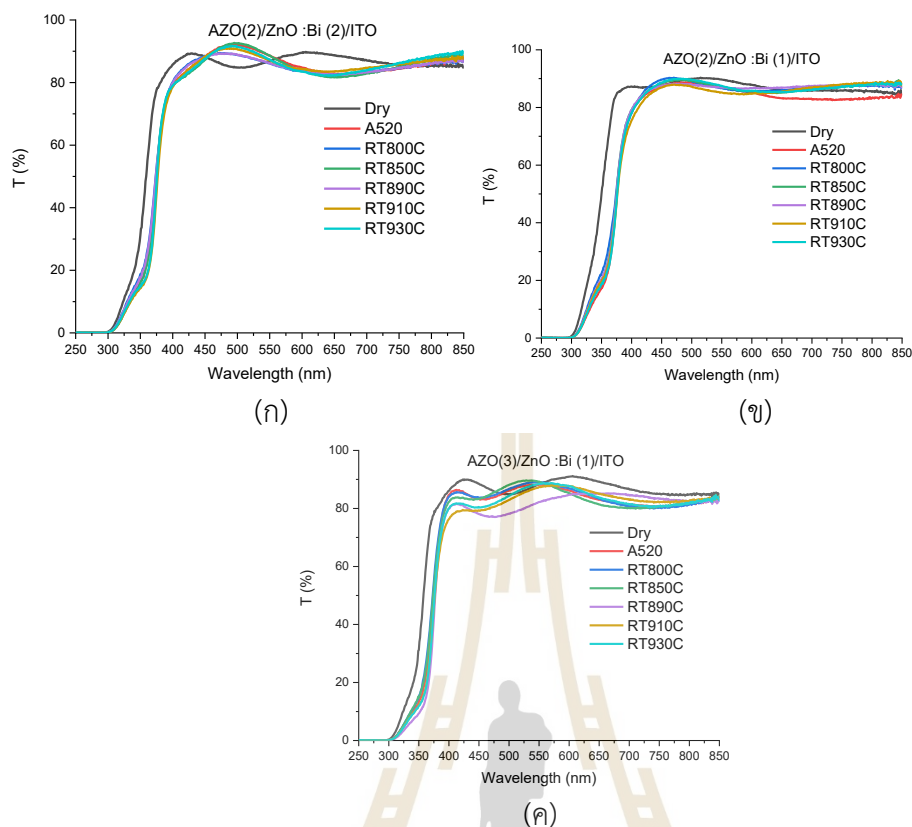
ที่ความยาวคลื่น 350nm ถึง 400nm ซึ่งเป็นช่วงขอบของการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการ RTA ของฟิล์มบางทุกเงื่อนไขนั้นมิผลต่อการเลื่อนของขอบการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO เล็กน้อย โดยเคลื่อนไปทางค่าพลังงานต่ำ

ที่ความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm ซึ่งเป็นช่วงของแสง UV โดยเป็นช่วงแสงที่ฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO ดูดกลืนแสงเพื่อไปผลิตพาหะอิเล็กตรอนพบว่าฟิล์มบางทุกเงื่อนไขมีค่าการทะลุผ่านของแสงที่ค่อยๆ ลดลงจาก 30% ถึง 20% เมื่อความยาวคลื่นลดลง

รูปที่ 4.32 แสดงสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน บนแผ่นฐาน ITO พบว่าในช่วงความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบาง ZnO:Bi/AZO ทุกเงื่อนไขให้ค่าการทะลุผ่านของแสงที่มากกว่า 85% โดยฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) ที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 800°C ถึง 930°C และ แอลนีลที่ 520°C ให้ค่าการทะลุผ่านของแสงสูงถึง 92% ในช่วงความยาวคลื่น 450nm ถึง 550nm และการ RTA ที่อุณหภูมิสูงนั้นมีผลต่อการเลื่อนของขอบการดูดกลืนของแสงให้ไปในช่วงความยาวคลื่นที่มีพลังงานต่ำ จากนั้นเมื่อเพิ่มความยาวคลื่นต่อไปในช่วง 600nm ถึง 700nm พบว่าค่าการทะลุผ่านของแสงค่อยๆ ลดลงมาอยู่ประมาณ 82% และเมื่อเพิ่มความยาวคลื่นต่อไปค่าการทะลุผ่านของแสงค่อยๆ เพิ่มขึ้นอีกครั้งจนถึง 90% ในช่วงความยาวคลื่น 750nm ถึง 850nm

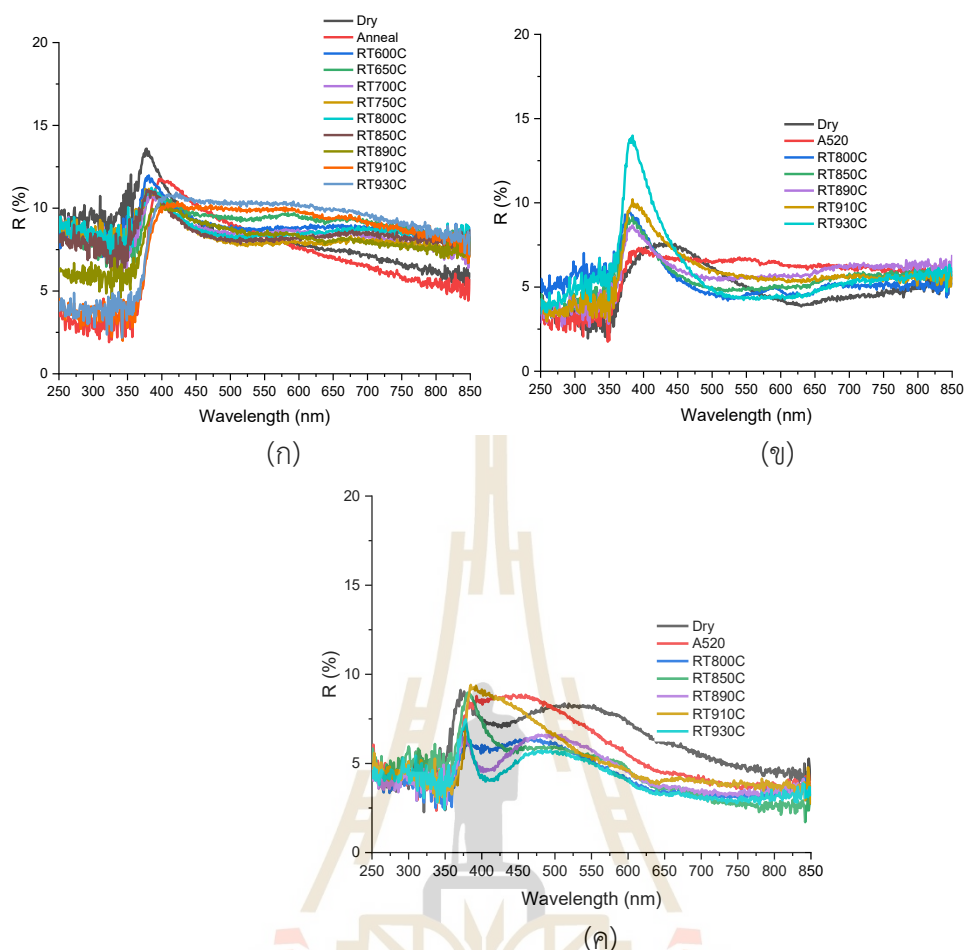
ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) ที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 800°C ถึง 930°C ให้ค่าการทะลุผ่านของแสงสูงถึง 90% ในช่วงความยาวคลื่น 450nm ถึง 850nm และการ RTA ที่อุณหภูมิสูงนั้นมีผลต่อการเลื่อนของขอบการดูดกลืนของแสงให้ไปในช่วงความยาวคลื่นที่มีพลังงานต่ำ ในขณะที่การ Dry นั้นก็ให้ค่าการทะลุผ่านของแสงที่ไม่ได้แตกต่างกันมาก

ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 800°C และ 930°C ให้ค่าการทะลุผ่านของแสงสูงที่มีแนวโน้มลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบางที่ผ่านการ Dry โดยฟิล์มบางที่ผ่านการ Dry นั้นให้ค่าการทะลุผ่านของแสงประมาณ 90% และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการ RTA มีผลทำให้ค่าการทะลุผ่านของแสงลดลงและมีค่าประมาณ 80% ถึง 85% และการ RTA ที่อุณหภูมิสูงนั้นมีผลต่อการเลื่อนของขอบการดูดกลืนของแสงให้ไปในช่วงความยาวคลื่นที่มีพลังงานต่ำเช่นกัน



รูปที่ 4.32 สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

รูปที่ 4.33 แสดงสเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 800°C, 850°C และ 890°C ให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงที่มีค่าต่ำประมาณ 7% เมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ ในขณะที่การ RTA ที่อุณหภูมิ 910°C และ 930°C นั้นให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงสูงที่สุดประมาณ 10% ที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการ RTA นั้นมีผลทำให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงมีค่าที่ลดลง



รูปที่ 4.33 สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 800°C ถึง 890°C ให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงที่มีค่าไม่แตกต่างกันมากโดยมีค่าอยู่ที่ประมาณ 4-5% ที่ความยาวคลื่นประมาณ 380nm พบว่าฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 930°C ให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงที่สูงมากกว่าที่อุณหภูมิอื่นๆ อย่างชัดเจน ที่ความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าค่าการสะท้อนกลับของแสงของฟิล์มบางทุกเงื่อนไขค่อนข้างมีค่าที่ใกล้เคียงกันโดยมีค่าอยู่ในช่วง 3-5%

ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 800°C ถึง 890°C ให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงที่มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการ RTA โดยมีค่าลดลงจาก 5% ไปเป็น 3% ในขณะที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm ฟิล์มบางทุกเงื่อนไขให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงที่ใกล้เคียงกัน โดยมีค่าประมาณ 5%

ตารางที่ 4.6 ผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L), AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน Quartz ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

เงื่อนไข		%Weight Reflectance (%)			
		UV	VIS	IR	All wave range
AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)	Dry	1.304	7.292	5.191	6.676
	Anneal	0.850	7.639	4.312	6.644
	RT800C	1.103	7.592	6.033	7.168
	RT850C	1.013	7.162	5.546	6.715
	RT890C	0.997	8.135	6.114	7.579
	RT910C	0.896	8.875	6.595	8.254
	RT930C	0.896	8.875	6.595	8.254
AZO(2L)/ZnO:Bi(1L)	Dry	0.560	4.516	3.308	4.177
	Anneal	0.632	5.444	4.114	5.079
	RT800C	0.995	4.268	3.513	4.051
	RT850C	0.857	4.525	3.961	4.377
	RT890C	0.759	4.960	4.311	4.797
	RT910C	0.806	5.135	3.832	4.754
	RT930C	1.105	4.655	3.847	4.399
AZO(3L)/ZnO:Bi(1L)	Dry	0.926	6.129	3.287	5.278
	Anneal	0.709	5.577	2.610	4.674
	RT800C	0.621	4.106	2.259	3.551
	RT850C	0.849	4.274	1.878	3.525
	RT890C	0.665	4.278	2.365	3.708
	RT910C	0.632	4.864	2.625	4.178
	RT930C	0.710	3.756	2.128	3.265

จากตารางที่ 4.6 แสดงผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน Quartz ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่าง กัน พบว่าในช่วง VIS, IR, และ All wave range ฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีลแบบ RTA ทุกเงื่อนไขจะ

ให้ค่า %WR ที่ต่ำกว่าฟิล์มบางที่ผ่านการ Anneal และการเพิ่มอุณหภูมิการ RTA มีผลทำให้ค่า %WR ในช่วง VIS, IR, และ All wave range มีค่าที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อย

ฟิล์ม AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) ที่อุณหภูมิ 890°C ให้ค่า All wave range เท่ากับ 4.155% โดยเฉพาะค่า VIS และ IR ที่ต่ำกว่าอุณหภูมิอื่นอย่างมีนัยสำคัญ (6.114% และ 4.169%) แสดงถึงความสามารถในการลดการสะท้อนแสงช่วงมองเห็นและอินฟราเรดได้ดี ในขณะที่ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิ 890°C ให้ค่า %WR ที่ต่ำในทุกช่วงคลื่นเช่นกัน โดยเฉพาะในช่วง UV (0.632%) และ IR (2.653%) ส่งผลให้ค่า All wave range เท่ากับ 4.176% ซึ่งใกล้เคียงกับฟิล์ม AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)

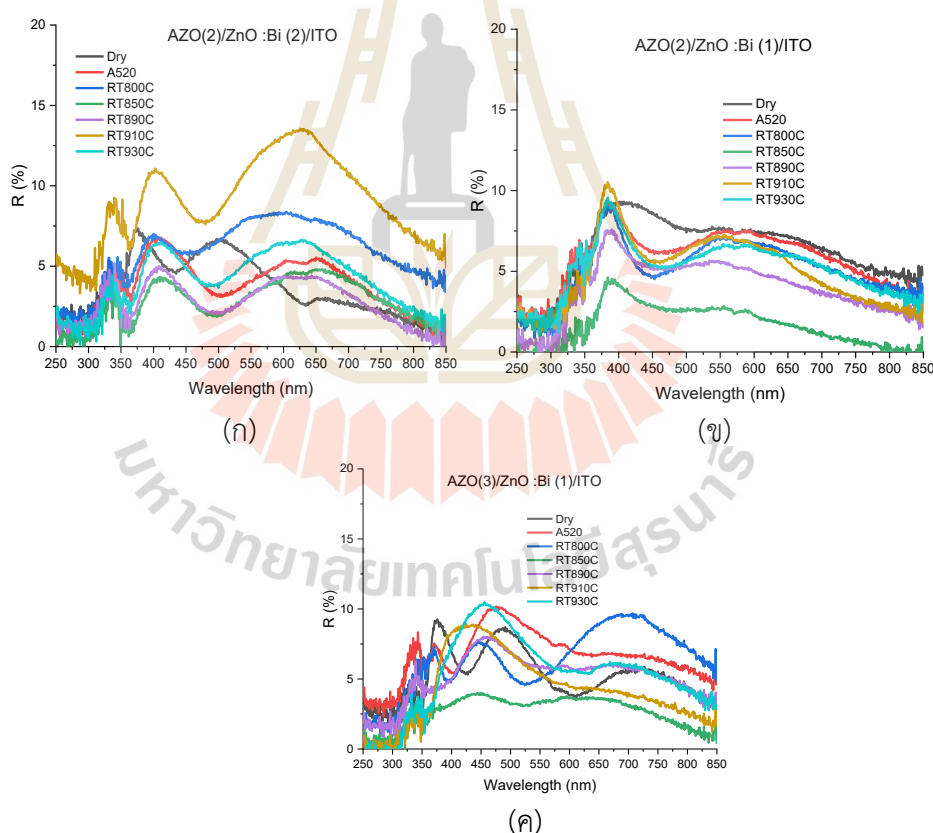
เมื่อเทียบกับอุณหภูมิที่ต่ำกว่าหรือสูงกว่านี้ พบว่าค่า %WR มีแนวโน้มสูงขึ้น โดยเฉพาะช่วง VIS และ IR ที่มีเกิน 5-6% ซึ่งไม่เหมาะในการนำสร้างเป็นชั้นรับแสง ดังนั้นฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) และ AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่ผ่าน RTA ที่ 890°C เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมกับการใช้งานด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์หรือพลังงานแสงอาทิตย์ที่ต้องการชั้นหน้าต่างรับแสงอย่างมีประสิทธิภาพ

รูปที่ 4.34 แสดงสเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 850°C ถึง 890°C และแอลนิลที่ 520°C ให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงที่มีค่าต่ำประมาณ 3% เมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ ในขณะการ RTA ที่อุณหภูมิ 910°C นั้นให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงสูงที่สุดประมาณ 10% ถึง 14% ที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าฟิล์มบางทุกเงื่อนไขมีค่าการสะท้อนกลับของแสงที่ลดลงประมาณ 1-2%

ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 850°C ให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงที่ต่ำสุดเมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ โดยมีค่าประมาณ 2.5% ในขณะที่อุณหภูมิอื่นๆ ให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงที่ใกล้เคียงกันและมีค่าประมาณ 7% ที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าฟิล์มบางทุกเงื่อนไขมีค่าการสะท้อนกลับของแสงที่ลดลงประมาณ 1-2% เช่นกัน

ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 850°C ให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงที่ต่ำสุดเมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ โดยมีค่าประมาณ 2.5% ในขณะที่อุณหภูมิอื่นๆ ให้ค่าการสะท้อนกลับของแสงที่ใกล้เคียงกันและมีค่าประมาณ 7% ที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าฟิล์มบางทุกเงื่อนไขมีค่าการสะท้อนกลับของแสงที่ลดลงประมาณ 1-2% เช่นกัน คล้ายกับฟิล์มบาง ZnO:Bi(1L)/AZO(2L)

ตารางที่ 4.7 แสดงผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L), AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน พบว่า การให้ความร้อนแบบ RTA ที่อุณหภูมิสูงกว่า 850°C โดยเฉพาะที่ 890°C ช่วยลดค่า %WR ลงอย่างมีนัยสำคัญในหลายช่วงคลื่น ซึ่งถือว่าเป็นผลดีในเชิงการควบคุมการสะท้อนแสงให้น้อยลง โดยเฉพาะในฟิล์ม AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) ที่ RTA 890°C มีค่า %WR ในช่วง All wave range เท่ากับ 2.393% ซึ่งต่ำกว่าฟิล์มเดียวกันที่ RT850C และ RT910C อย่างชัดเจน เช่นเดียวกับฟิล์ม AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่ RTA 890°C ให้ค่า %WR รวมเพียง 4.701% ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิ RT850C และใกล้เคียงกับ RT910C อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้น การ RTA ที่ 890°C เป็นอุณหภูมิการ RTA ที่มีความเหมาะสมที่ช่วยลดการสะท้อนแสงและยังรักษาคุณสมบัติโครงสร้างของฟิล์มได้ดี จึงเหมาะกับการใช้งานที่ต้องการลดการสะท้อนแสง เช่น งานในด้านโฟโตโวลตาอิกหรืออุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์

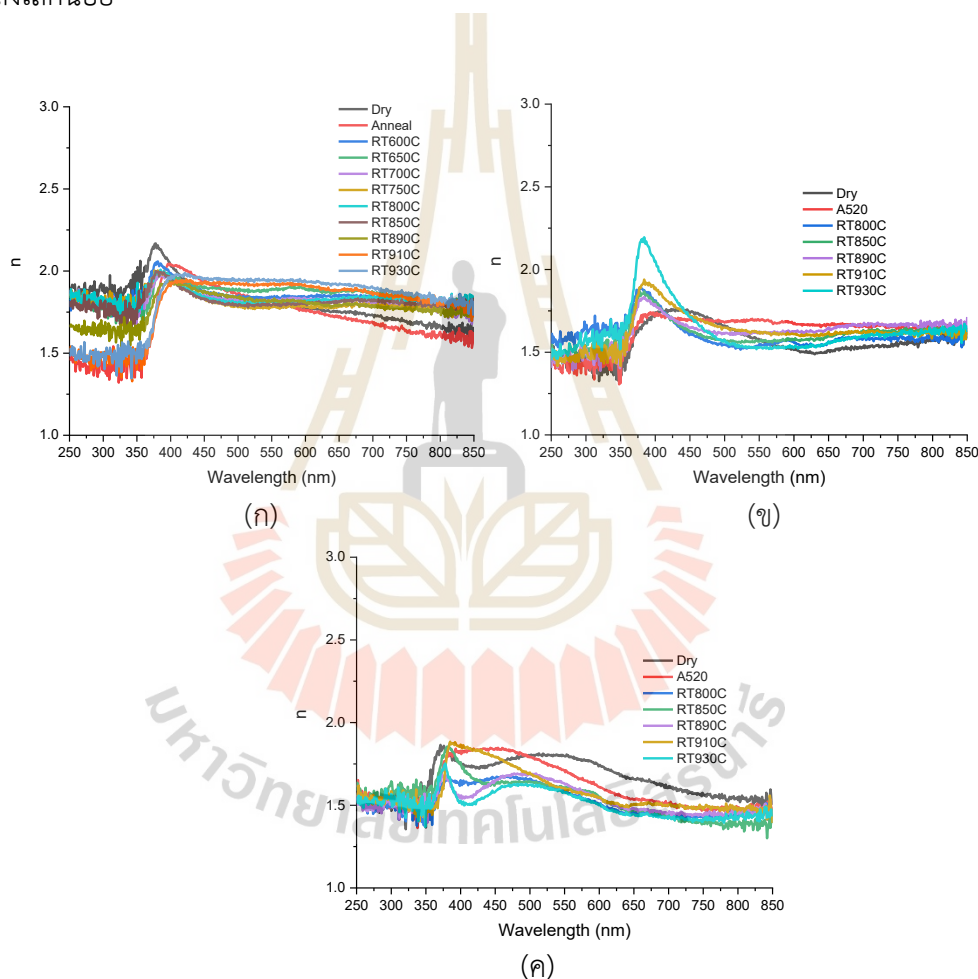


รูปที่ 4.34 สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

ตารางที่ 4.7 ผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L), AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

เงื่อนไข		%Weight Reflectance (%)			
		UV	VIS	IR	All wave range
AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)	Dry	0.739	3.872	1.253	3.056
	Anneal	0.558	3.946	1.706	3.261
	RT800C	0.642	6.088	3.689	5.392
	RT850C	0.273	2.985	1.749	2.625
	RT890C	0.383	2.953	1.120	2.393
	RT910C	1.063	9.096	5.534	8.062
	RT930C	0.433	4.529	2.066	3.788
AZO(2L)/ZnO:Bi(1L)	Dry	0.924	6.438	3.653	5.608
	Anneal	0.926	5.797	3.211	5.016
	RT800C	0.835	5.143	2.984	4.489
	RT850C	0.266	2.044	0.323	1.498
	RT890C	0.658	4.272	1.992	3.570
	RT910C	0.848	5.301	2.196	4.333
	RT930C	0.897	5.107	2.824	4.409
AZO(3L)/ZnO:Bi(1L)	Dry	0.820	4.935	3.308	4.451
	Anneal	0.945	6.560	4.129	5.864
	RT800C	0.805	5.692	5.468	5.700
	RT850C	0.334	2.923	1.377	2.460
	RT890C	0.605	5.264	3.287	4.701
	RT910C	0.420	4.959	2.046	4.069
	RT930C	0.438	6.061	3.278	5.244

รูปที่ 4.35 แสดงค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 800°C 850°C และ 890°C ให้ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงที่มีค่าต่ำประมาณ 1.7 ถึง 1.8 เมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่น ๆ ในขณะที่การ RTA ที่อุณหภูมิ 910°C และ 930°C นั้นให้ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงสูงที่สุดประมาณ 1.9 ที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการ RTA นั้นมีผลทำให้ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงมีค่าที่ลดลงเล็กน้อย



รูปที่ 4.35 ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 800°C ถึง 890°C ให้ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงที่มีค่าไม่แตกต่างกัน

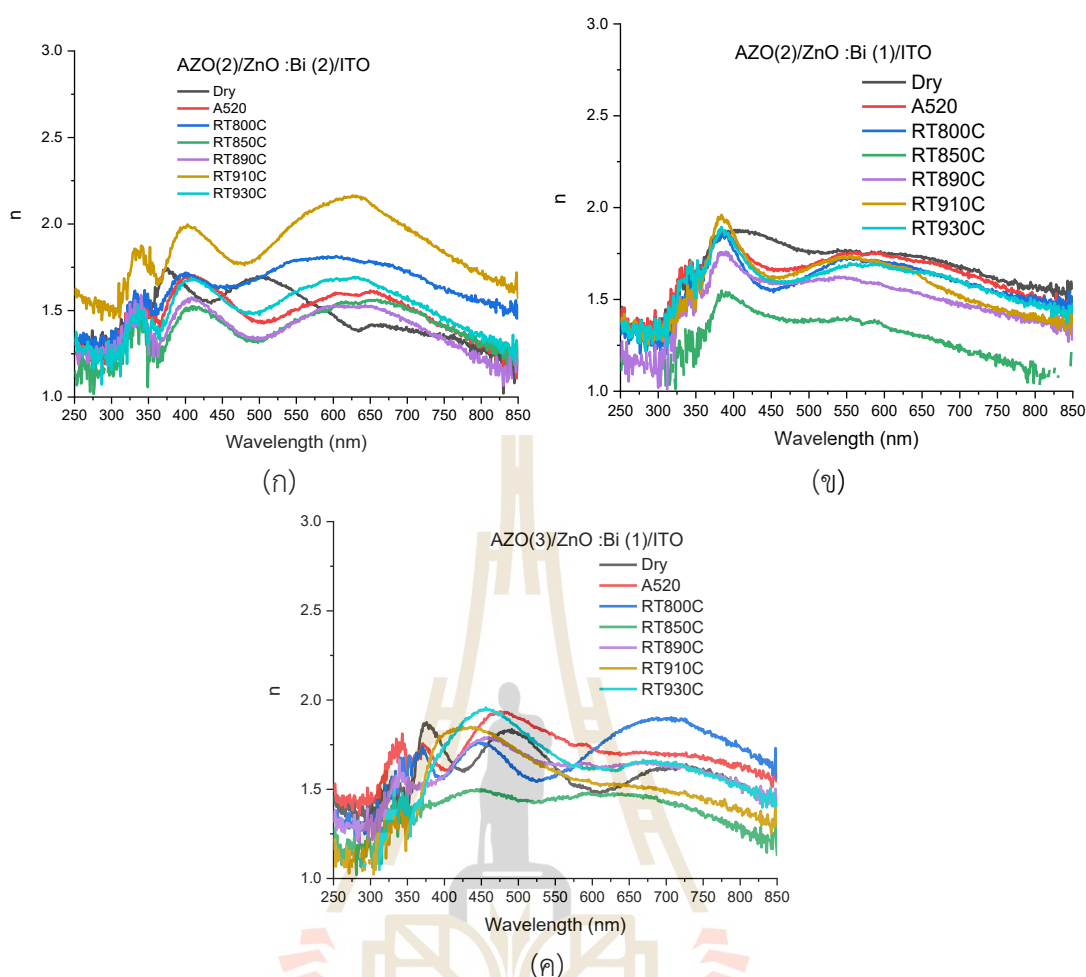
มากโดยมีค่าอยู่ที่ประมาณ 1.6 ในขณะที่ฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีลที่ 520°C ให้ค่าที่มากกว่าโดยมีค่าประมาณ 1.8 ที่ความยาวคลื่นประมาณ 380nm พบว่าฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 930°C ให้ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงที่สูงมากกว่าที่อุณหภูมิอื่นๆ อย่างชัดเจน ที่ความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงของฟิล์มบางทุกเงื่อนไขค่อนข้างมีค่าที่ใกล้เคียงกันโดยมีค่าอยู่ในช่วง 1.4-1.6

ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 800°C ถึง 890°C ให้ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงที่มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการ RTA โดยมีค่าลดลงจาก 1.6 ไปเป็น 1.4 ในขณะที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm ฟิล์มบางทุกเงื่อนไขให้ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงที่ใกล้เคียงกัน โดยมีค่าประมาณ 1.5

รูปที่ 4.36 แสดงค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 850°C และ 890°C ให้ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงที่มีค่าต่ำประมาณ 1.4 เมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ ในขณะทำการ RTA ที่อุณหภูมิ 910°C นั้นให้ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงสูงที่สุดประมาณ 1.8 ถึง 2.1 ที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าฟิล์มบางทุกเงื่อนไขมีค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงที่ลดลงประมาณ 0.2-0.3

ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 850°C ให้ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงที่ต่ำสุดเมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ โดยมีค่าประมาณ 1.3 ในขณะที่อุณหภูมิอื่นๆ ให้ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงที่ใกล้เคียงกันและมีค่าประมาณ 1.7 ที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าฟิล์มบางทุกเงื่อนไขมีค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงที่ลดลงประมาณ 0.2-0.4 เช่นกัน

ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 850°C ให้ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงที่ต่ำสุดเมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ โดยมีค่าประมาณ 1.4 ในขณะที่อุณหภูมิอื่นๆ ให้ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงที่ใกล้เคียงกันและมีค่าประมาณ 1.6 ที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าฟิล์มบางทุกเงื่อนไขมีค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงที่ลดลงประมาณ 0.2-0.3 เช่นกันคล้ายกับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L)



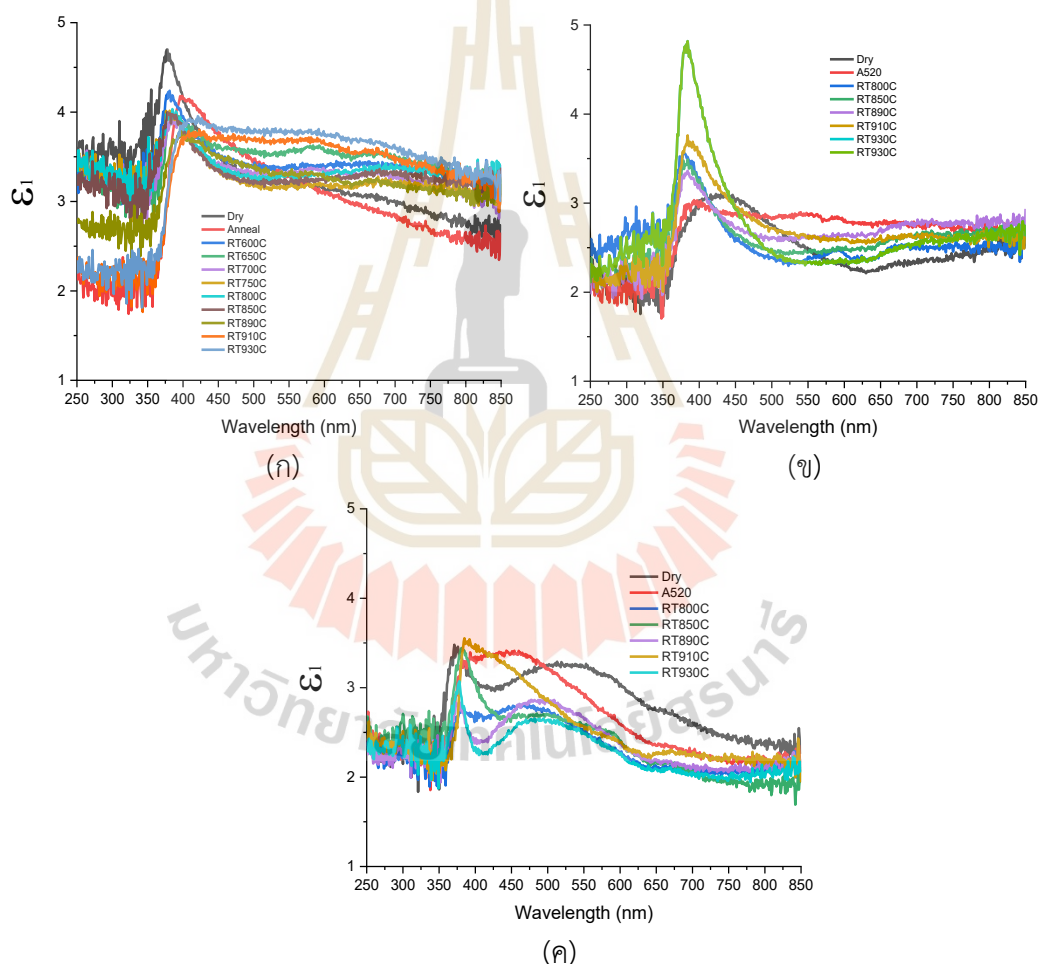
รูปที่ 4.36 ค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

รูป 4.37 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 800°C 850°C และ 890°C ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่มีค่าต่ำประมาณ 3.2 ถึง 3.7 เมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ ในขณะที่การ RTA ที่อุณหภูมิ 910°C และ 930°C นั้นให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงสูงที่สุดประมาณ 3.8 ที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการ RTA นั้นมีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงมีค่าที่ลดลง

ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 800°C ถึง 890°C ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่มีค่าไม่แตกต่างกันมากโดย

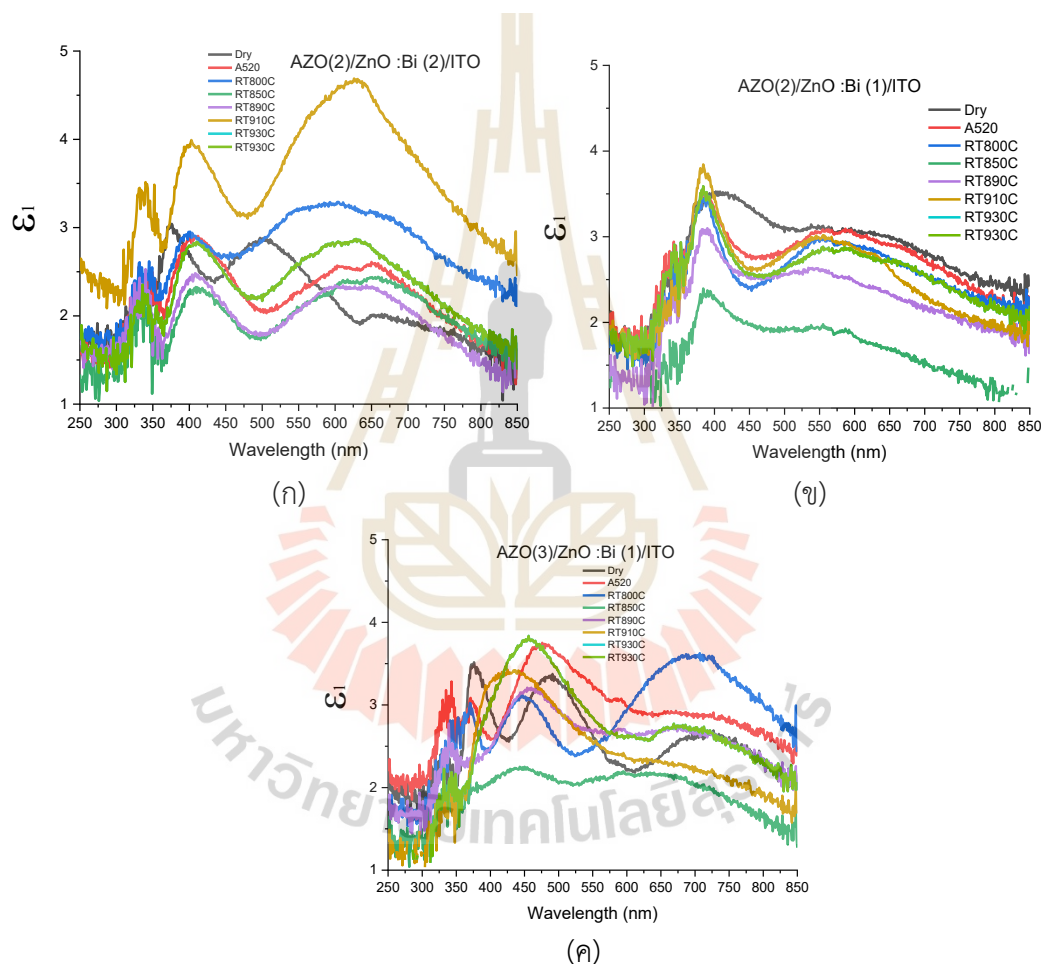
มีค่าอยู่ที่ประมาณ 2.5 ที่ความยาวคลื่นประมาณ 380nm พบว่าฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 930°C ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่สูงมากกว่าที่อุณหภูมิอื่นๆ อย่างชัดเจน ที่ความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงของฟิล์มบางทุกเงื่อนไขค่อนข้างมีค่าที่ใกล้เคียงกันโดยมีค่าอยู่ในช่วง 2.0-2.5

ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 800°C ถึง 930°C ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการ RTA โดยมีค่าลดลงจาก 2.5 ไปเป็น 2.0 ในขณะที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm ฟิล์มบางทุกเงื่อนไขให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่ใกล้เคียงกัน โดยมีค่าประมาณ 2.4



รูปที่ 4.37 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

รูป 4.38 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 850°C และ 890°C ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่มีค่าต่ำประมาณ 2.0 เมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ ในขณะที่การ RTA ที่อุณหภูมิ 910°C นั้นให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงสูงที่สุด ประมาณ 3.0 ถึง 4.5 ที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าฟิล์มบางมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่ลดลงโดยมีค่าอยู่ในช่วง 1.8-2.5



รูปที่ 4.38 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

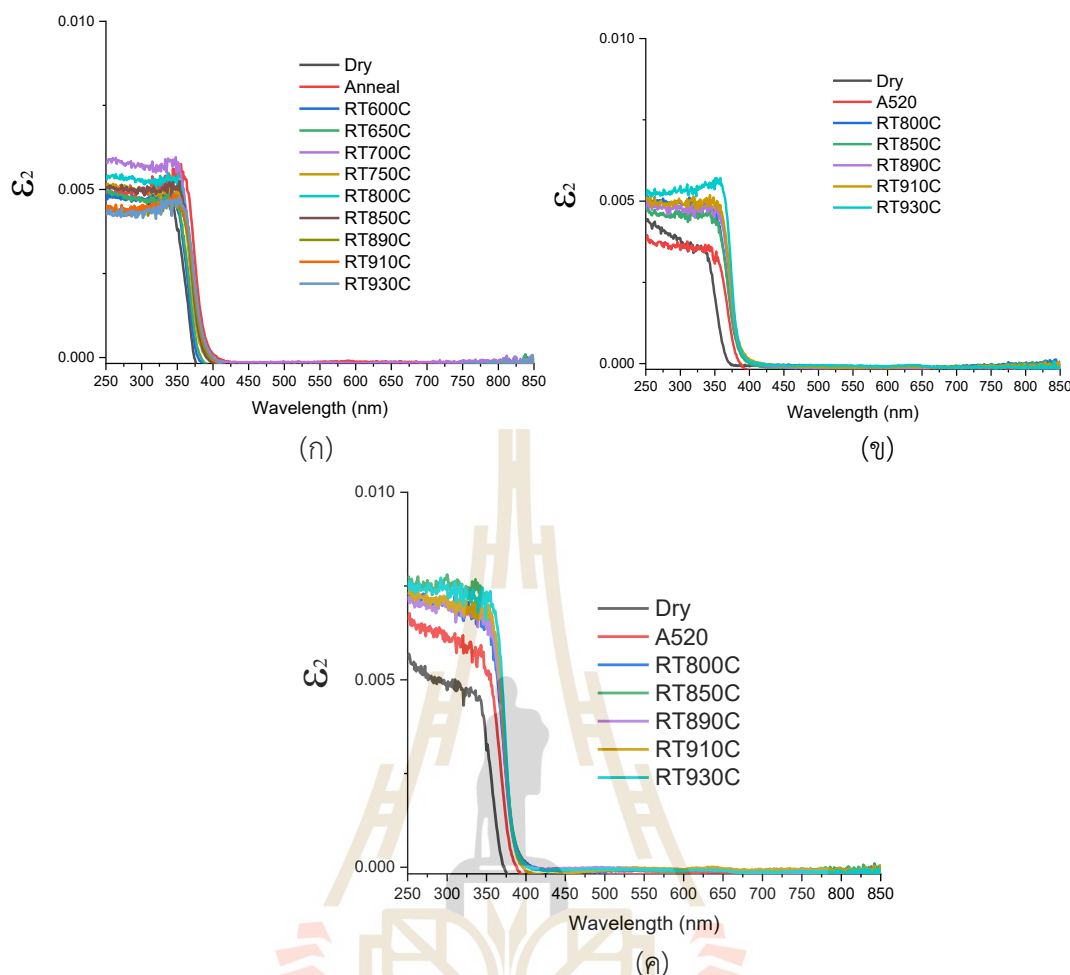
ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 850°C ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่ต่ำสุดเมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ โดยมีค่าประมาณ 1.6 ในขณะที่อุณหภูมิอื่นๆ ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่ใกล้เคียงกันและมีค่าประมาณ 2.7 ในช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าฟิล์มบางมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่ลดลงโดยมีค่าอยู่ในช่วง 1.4-2.0

ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 850°C ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่ต่ำสุดเมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ โดยมีค่าประมาณ 2.0 ในขณะที่อุณหภูมิอื่นๆ ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจริงที่ใกล้เคียงกันและมีค่าประมาณ 2.5 ในช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าฟิล์มบางทุกเงื่อนไขมีค่าสเปกตรัมดัชนีการหักเหของแสงที่ลดลงโดยมีค่าอยู่ในช่วง 1.2-2.0 เช่นกันคล้ายกับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L)

รูป 4.39 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางทุกเงื่อนไขให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพที่มีค่าต่ำมาก ในขณะที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการ RTA นั้นมีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพมีค่าที่ลดลง

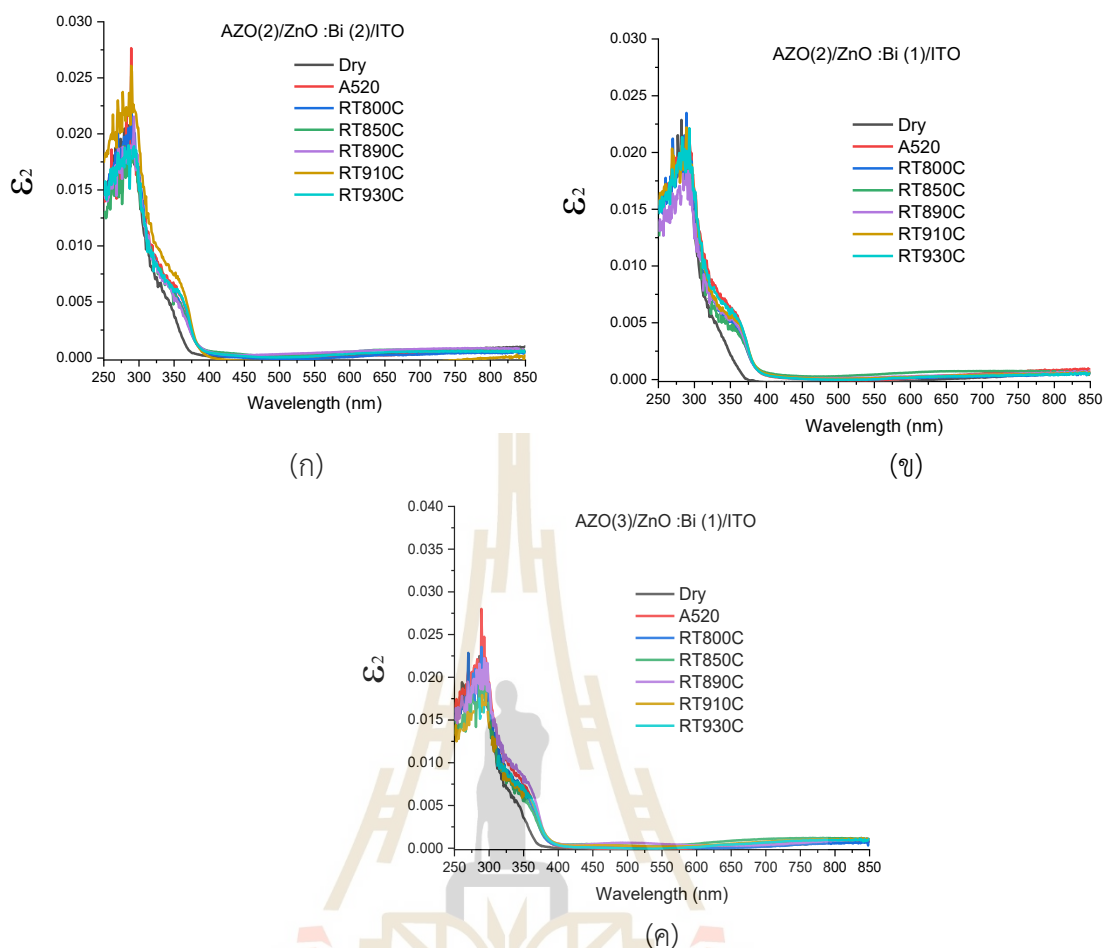
ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางทุกเงื่อนไขให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพที่มีค่าต่ำมาก ในขณะที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการ RTA นั้นมีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพมีค่าที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อย

ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางทุกเงื่อนไขให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพที่มีค่าต่ำมาก ในขณะที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 350nm พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการ RTA นั้นมีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพมีค่าที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อย



รูปที่ 4.39 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

รูป 4.40 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางทุกเงื่อนไขให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพที่มีค่าต่ำมาก ที่ช่วงความยาวคลื่น 280nm ถึง 300nm พบว่าที่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 280nm ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพที่สูงและมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น ในขณะที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 280nm พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการ RTA นั้นมีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพมีค่าที่ลดลง



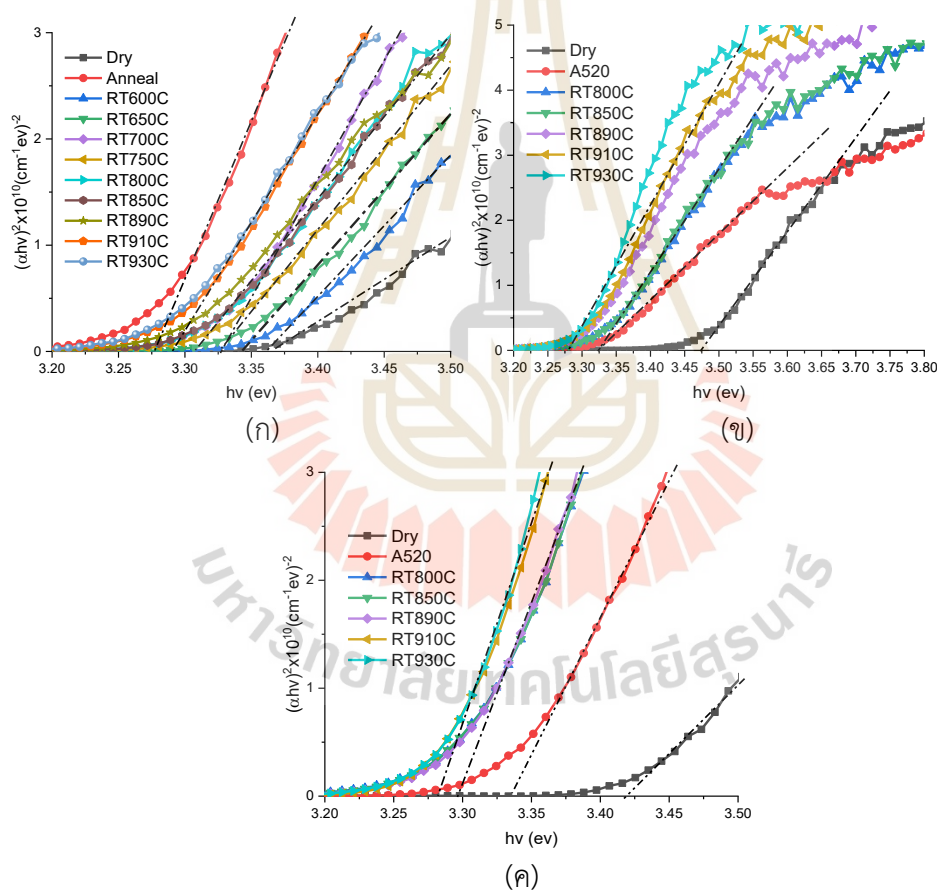
รูปที่ 4.40 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางทุกเงื่อนไขให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพที่มีค่าต่ำมาก ที่ช่วงความยาวคลื่น 280nm ถึง 300nm พบว่าที่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 280nm ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพที่สูงและมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น ในขณะที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 280nm พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการ RTA นั้นมีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพมีค่าที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อย

ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าที่ความยาวคลื่น 400nm ถึง 850nm ฟิล์มบางทุกเงื่อนไขให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพที่มีค่าต่ำมาก ที่ช่วงความยาวคลื่น 280nm ถึง 300nm พบว่าที่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 280nm ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพที่สูงและมี

แนวโน้มที่ลดลงเมื่อความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น ในขณะที่ช่วงความยาวคลื่น 250nm ถึง 280nm พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการ RTA นั้นมีผลทำให้ค่าคงที่ไดโพลีตริกส่วนจินตภาพมีค่าที่ลดลงเล็กน้อย

จากรูปที่ 4.41 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ E_g ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิ RTA มีผลต่อการลดลงของ E_g โดยฟิล์มบางที่ผ่านการ Dry ให้ค่า E_g ประมาณ 3.36eV ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 800-890°C ให้ค่า E_g ประมาณ 3.31eV ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 910-930°C ให้ค่า E_g ประมาณ 3.28eV ในขณะที่ฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนิตที่อุณหภูมิ 520°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ค่า E_g ประมาณ 3.27eV



รูปที่ 4.41 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2 \times 10^{10} (\text{cm}^{-1} \text{eV})^2$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

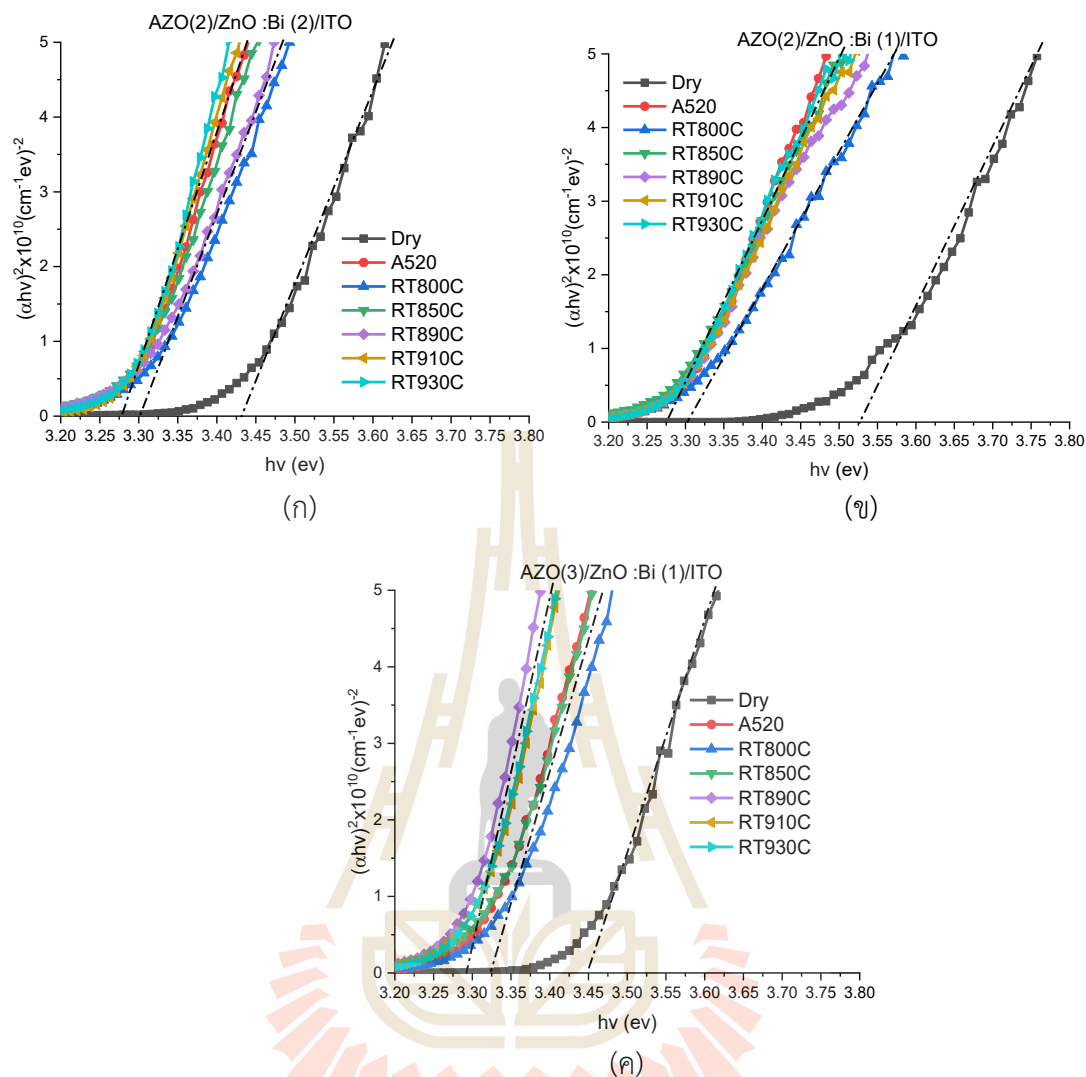
ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิ RTA มีผลต่อการลดลงของ E_g โดยฟิล์มบางที่ผ่านการ Dry ให้ค่า E_g ประมาณ 3.47eV ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 800-850°C ให้ค่า E_g ประมาณ 3.32eV ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 890-930°C ให้ค่า E_g ประมาณ 3.27eV ในขณะที่ฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีสที่อุณหภูมิ 520°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงค่า E_g ประมาณ 3.32eV

ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิ RTA มีผลต่อการลดลงของ E_g โดยฟิล์มบางที่ผ่านการ Dry ให้ค่า E_g ประมาณ 3.40eV ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 800-890°C ให้ค่า E_g ประมาณ 3.29eV ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 910-930°C ให้ค่า E_g ประมาณ 3.27eV ในขณะที่ฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีสที่อุณหภูมิ 520°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงค่า E_g ประมาณ 3.33eV

จากรูปที่ 4.42 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ E_g ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิ RTA มีผลต่อการลดลงของ E_g โดยฟิล์มบางที่ผ่านการ Dry ให้ค่า E_g ประมาณ 3.43eV ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 800-850°C ให้ค่า E_g ประมาณ 3.30eV ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 910-930°C และฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีสที่อุณหภูมิ 520°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงให้ค่า E_g ประมาณ 3.27eV

ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิ RTA มีผลต่อการลดลงของ E_g โดยฟิล์มบางที่ผ่านการ Dry ให้ค่า E_g ประมาณ 3.52eV ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 800°C ให้ค่า E_g ประมาณ 3.30eV ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 850-930°C และฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีสที่อุณหภูมิ 520°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงให้ค่า E_g ประมาณ 3.27eV

ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิ RTA มีผลต่อการลดลงของ E_g โดยฟิล์มบางที่ผ่านการ Dry ให้ค่า E_g ประมาณ 3.45eV ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 800-850°C ให้ค่า E_g ประมาณ 3.32eV ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 890-930°C ให้ค่า E_g ประมาณ 3.29eV ในขณะที่ฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีสที่อุณหภูมิ 520°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงค่า E_g ประมาณ 3.32eV



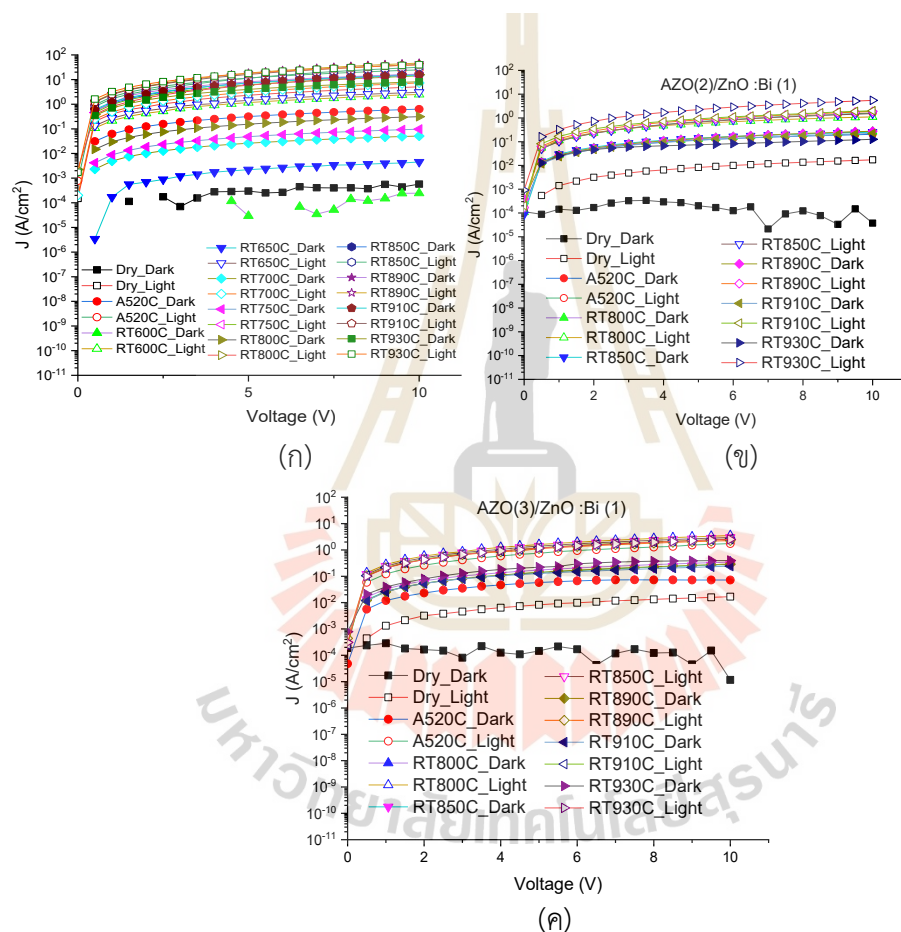
รูปที่ 4.42 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2 \times 10^{10} (\text{cm}^{-1} \text{eV})^{-2}$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

4.4.3 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง AZO/nc-ZnO:Bi บนแผ่นฐาน ITO และ Quartz

รูปที่ 4.43 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง J-V ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการแอลมีผลต่อการเพิ่มความหนาแน่นของค่ากระแสโฟโต โดยฟิล์มบางที่ผ่านการ Dry และฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800°C ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตที่ไม่ได้แตกต่างกันมากโดยมี

ค่าประมาณ 0.1 A/cm^2 ที่แรงดัน 0.5 V ในขณะที่ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800°C และฟิล์มบางที่ผ่านแอลนีสที่ 520°C ให้ค่ากระแสโฟโตที่มีค่าใกล้เคียงกันประมาณ 1.6 A/cm^2 ที่แรงดัน 0.5 V

ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ก็ให้แนวโน้มของค่าความหนาแน่นกระแสโฟโตที่คล้ายกันกับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) คือการเพิ่มอุณหภูมิการแอลนีสมีผลต่อการเพิ่มค่าความหนาแน่นของค่ากระแสโฟโตเพียงแต่ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตที่ต่ำกว่าฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) เล็กน้อยที่ระดับแรงดันเดียวกัน



รูปที่ 4.43 ความสัมพันธ์ระหว่าง J-V ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

ตารางที่ 4.8 แสดงการเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตของฟิล์มบาง AZO/ZnO: Bi กับฟิล์มบาง ZnO: Bi และฟิล์มบาง AZO ที่ผ่านการ RTA ที่ 890°C เป็นเวลา 20 วินาที กับฟิล์มบาง ZnO: Bi ที่ผ่านการแอลนีสที่ 520°C เป็นเวลา 2 ชม. ที่การป้อนแรงดันไฟฟ้า 0.5 V

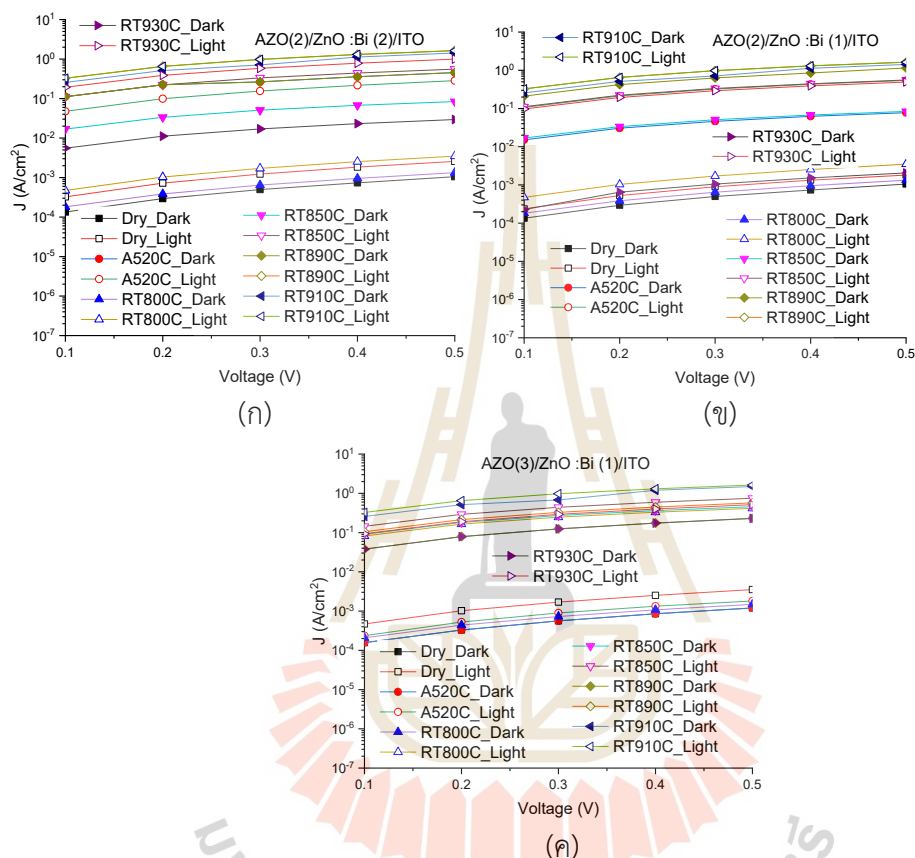
พบว่าฟิล์มบาง nc-ZnO: Bi ที่ผ่านการแอลนีสที่ 520°C เป็นเวลา 2 ชม. ให้ค่าความหนาแน่นกระแสโฟโตประมาณ 97 mA/cm^2 ฟิล์มบาง nc-ZnO: Bi ที่ผ่านการ RTA ที่ 890°C เป็นเวลา 20 วินาทีให้ค่าความหนาแน่นกระแสโฟโตประมาณ 632 mA/cm^2 ซึ่งให้ค่าความหนาแน่นกระแสโฟโตที่มากกว่าการแอลนีสถึง 6 เท่า ฟิล์มบาง AZO ที่ผ่านการ RTA ที่ 890°C เป็นเวลา 20 วินาทีให้ค่าความหนาแน่นกระแสโฟโตประมาณ 829 mA/cm^2 ซึ่งให้ค่าความหนาแน่นกระแสโฟโตที่มากกว่าฟิล์มบาง nc-ZnO: Bi เล็กน้อย และ ฟิล์มบาง AZO/ZnO: Bi ที่ผ่านการ RTA ที่ 890°C เป็นเวลา 20 วินาทีให้ค่าความหนาแน่นกระแสโฟโตประมาณ $1,612 \text{ mA/cm}^2$ ซึ่งให้ค่าความหนาแน่นกระแสโฟโตที่มากกว่าฟิล์มบาง AZO ถึง 2 เท่า

ตารางที่ 4.8 การเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตของฟิล์มบาง AZO/ZnO: Bi กับฟิล์มบาง ZnO: Bi และฟิล์มบาง AZO

Material	J (mA/cm^2)	Preparation method	Reference
nc-ZnO:Bi	97.02(at 0.5V)	Sol-gel, Annealing	Peerawoot R. et.al (Rattanawichai et al. 2018)
nc-ZnO:Bi	632.95(at 0.5V)	Sol-gel, RTA	Peerawoot R. et.al (Fangsuwannarak et al. 2022)
nc-AZO	829.19(at 0.5V)	Sol-gel, RTA	This work
nc-AZO/nc-ZnO: Bi	1,612.56(at 0.5V)	Sol-gel, RTA	This work

รูปที่ 4.44 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง J-V ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการแอลนีสมีผลต่อการเพิ่มค่าความหนาแน่นของค่ากระแสโฟโต โดยฟิล์มบางที่ผ่านการ Dry และฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 800°C ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตที่ใกล้เคียงกันโดยมีค่าประมาณ 3.1 mA/cm^2 ที่แรงดัน 0.1V ในขณะที่ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 850°C และ

ฟิล์มบางที่ผ่านแอลนีลที่ 520°C ให้ค่ากระแสโฟโตที่มีค่าใกล้เคียงกันประมาณ 30 mA/cm^2 ที่แรงดัน 0.1V และสำหรับฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิสูงกว่า 850°C ให้ค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตประมาณ $100\text{-}300 \text{ mA/cm}^2$ สำหรับฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ก็ให้แนวโน้มของค่าความหนาแน่นกระแสโฟโตที่คล้ายกัน

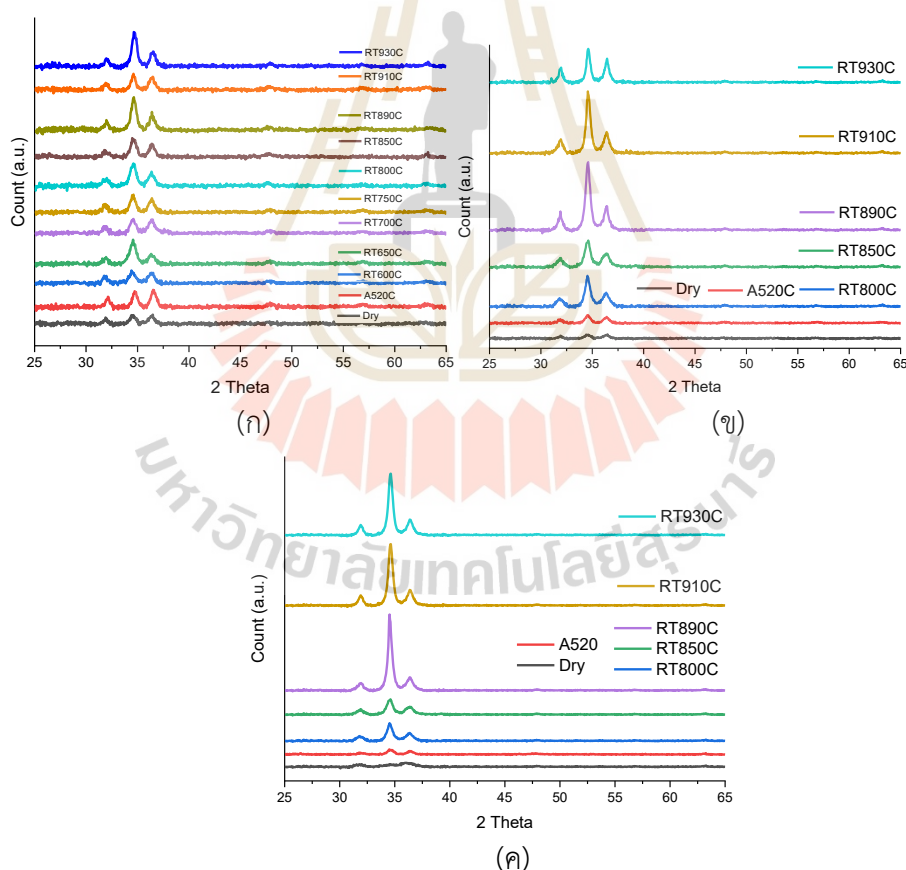


รูปที่ 4.44 ความสัมพันธ์ระหว่าง J-V ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

4.4.4 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติของความเป็นผลึกของฟิล์มบาง AZO/nc-ZnO:Bi บนแผ่นฐาน ITO และ Quartz

รูปที่ 4.45 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน พบว่ากราฟแสดงตำแหน่งพีคและระนาบของ ZnO คือ $31.790^{\circ}(100)$, $34.421^{\circ}(002)$, $36.252^{\circ}(101)$, $47.510^{\circ}(102)$, $56.602^{\circ}(110)$ และ $62.862^{\circ}(103)$ ระนาบที่เด่นสุด

คือระนาบ (002) โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตำแหน่ง ZnO นั้นสอดคล้องกับรูปแบบจาก JCPDS#036-1451 ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) ที่ผ่านการ Dry ที่ 200°C เป็นเวลา 30 นาที แสดงตำแหน่งพีคของระนาบ (100), (002) และระนาบ (101) ที่ความสูงของยอดสัญญาณที่ไม่ได้แตกต่างกันมาก สำหรับฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีลที่ 520°C เป็นเวลา 2 ชม. แสดงพีคของระนาบ (002) และ (101) ที่มีความสูงของยอดสัญญาณที่ใกล้เคียงกัน ในขณะที่ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิจาก 600°C ถึง 930°C เป็นเวลา 20 วินาที แสดงตำแหน่งพีคของระนาบ (002) ซึ่งเป็นระนาบเด่น ให้ความสูงของยอดสัญญาณที่สูงกว่าทุกๆ ระนาบอย่างชัดเจน และมีการจัดเรียงตัวของผลึกตามแนวแกนซีโดยการเพิ่มอุณหภูมิการ RTA นั้นมีผลต่อการเพิ่มความสูงของยอดสัญญาณที่ระนาบ (002) โดยเฉพาะที่อุณหภูมิการ RTA ที่ 890°C และการ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที นอกจากนี้การ RTA ที่อุณหภูมิสูงนั้นให้ความสูงของยอดสัญญาณที่ระนาบ (002) ที่สูงกว่าการแอลนีลที่ 520°C และการ Dry ฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 200°C



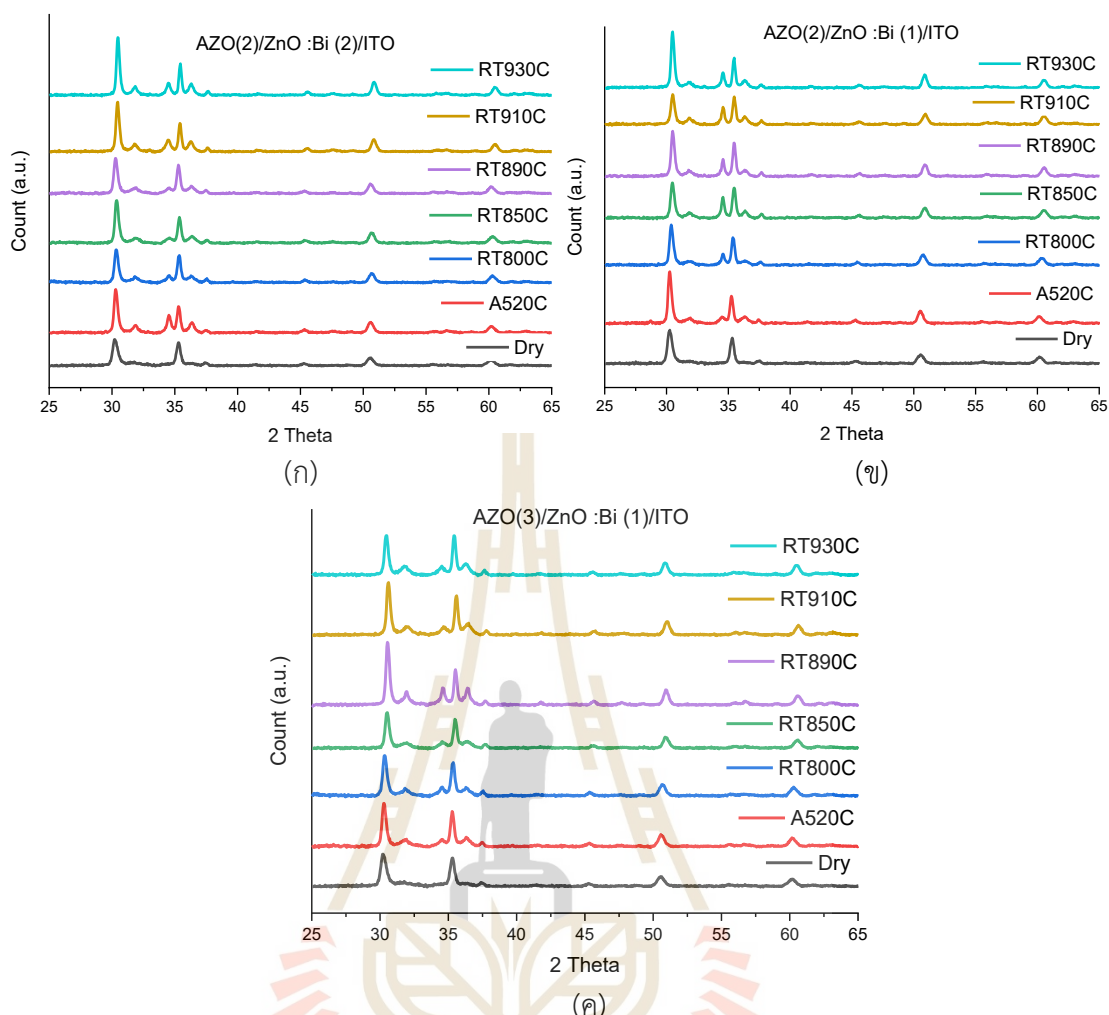
รูปที่ 4.45 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ให้แนวโน้มที่คล้ายกันโดยฟิล์มบางที่ผ่านการ Dry ที่ 200°C เป็นเวลา 30 นาที และฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีส 520°C เป็นเวลา 2 ชม. แสดงตำแหน่งพีคของระนาบ (100), (002) และระนาบ (101) ที่ความสูงของยอดสัญญาณไม่ได้แตกต่างกันมาก ในขณะที่ฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิจาก 800°C ถึง 930°C เป็นเวลา 20 วินาที แสดงตำแหน่งพีคของระนาบ (002) ซึ่งเป็นระนาบเด่น โดยฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ 890°C , 910°C และ 930°C ให้ความเข้มของยอดสัญญาณสูงที่สุดตามลำดับ

รูปที่ 4.46 แสดงกราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA ต่างกัน พบว่ากราฟแสดงตำแหน่งพีคของ ITO และของ ZnO โดยตำแหน่งพีคและระนาบของฟิล์มบาง ITO คือ $30.52^{\circ}(222)$, $35.37^{\circ}(400)$, $37.67^{\circ}(411)$, $45.60^{\circ}(431)$, $50.94^{\circ}(440)$ และ $60.57^{\circ}(622)$ โดยระนาบที่โดดเด่นคือ (222) และตำแหน่งพีคและระนาบของ ZnO คือ $31.790^{\circ}(100)$, $34.421^{\circ}(002)$, $36.252^{\circ}(101)$, $47.510^{\circ}(102)$, $56.602^{\circ}(110)$ และ $62.862^{\circ}(103)$ โดยระนาบที่เด่นสูงคือระนาบ (002) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตำแหน่ง ZnO นั้นสอดคล้องกับรูปแบบจาก JCPDS#036-1451

รูปที่ 4.47 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดผลึกของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA ต่างกัน ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) พบว่าขนาดผลึกของฟิล์มบางมีขนาดที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการแอลนีส ฟิล์มบางที่ผ่านการ Dry ที่ 200°C ให้ขนาดของผลึกอยู่ที่ประมาณ 10 nm และเมื่อฟิล์มบางได้ผ่านการแอลนีสแบบ RTA ที่ $890-930^{\circ}\text{C}$ ให้ขนาดผลึกอยู่ที่ 16 nm ในขณะที่ฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีส 520°C ให้ขนาดผลึกอยู่ที่ 14 nm สำหรับค่า FWHM มีความสัมพันธ์โดยตรงกับขนาดของผลึกเมื่อค่า FWHM ของพีค XRD มีค่าที่ลดลง ทำให้ขนาดผลึกที่ได้มีค่าที่เพิ่มขึ้น

ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าขนาดผลึกของฟิล์มบางมีขนาดที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการแอลนีสเช่นกัน ฟิล์มบางที่ผ่านการ Dry ที่ 200°C ให้ขนาดของผลึกอยู่ที่ประมาณ 14.5 nm และเมื่อฟิล์มบางได้ผ่านการแอลนีสแบบ RTA ที่ $890-930^{\circ}\text{C}$ ให้ขนาดผลึกอยู่ที่ 16-22 nm โดยฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่ $890-910^{\circ}\text{C}$ ให้ขนาดของผลึกที่ใหญ่ที่สุด ในขณะที่ฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนีส 520°C ให้ขนาดผลึกอยู่ที่ 15 nm สำหรับค่า FWHM มีความสัมพันธ์โดยตรงกับขนาดของผลึกเมื่อค่า FWHM ของพีค XRD มีค่าที่ลดลง ทำให้ขนาดผลึกที่ได้มีค่าที่เพิ่มขึ้น

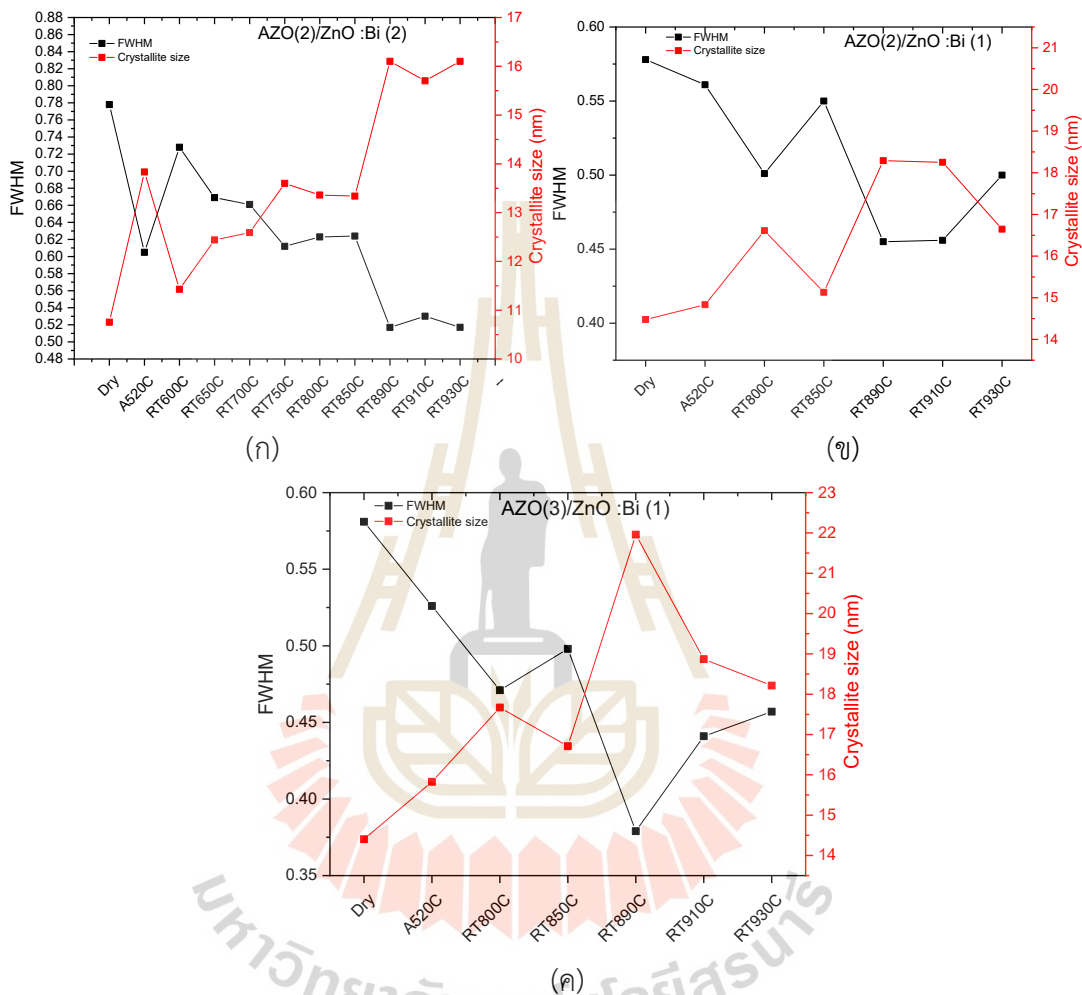


รูปที่ 4.46 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

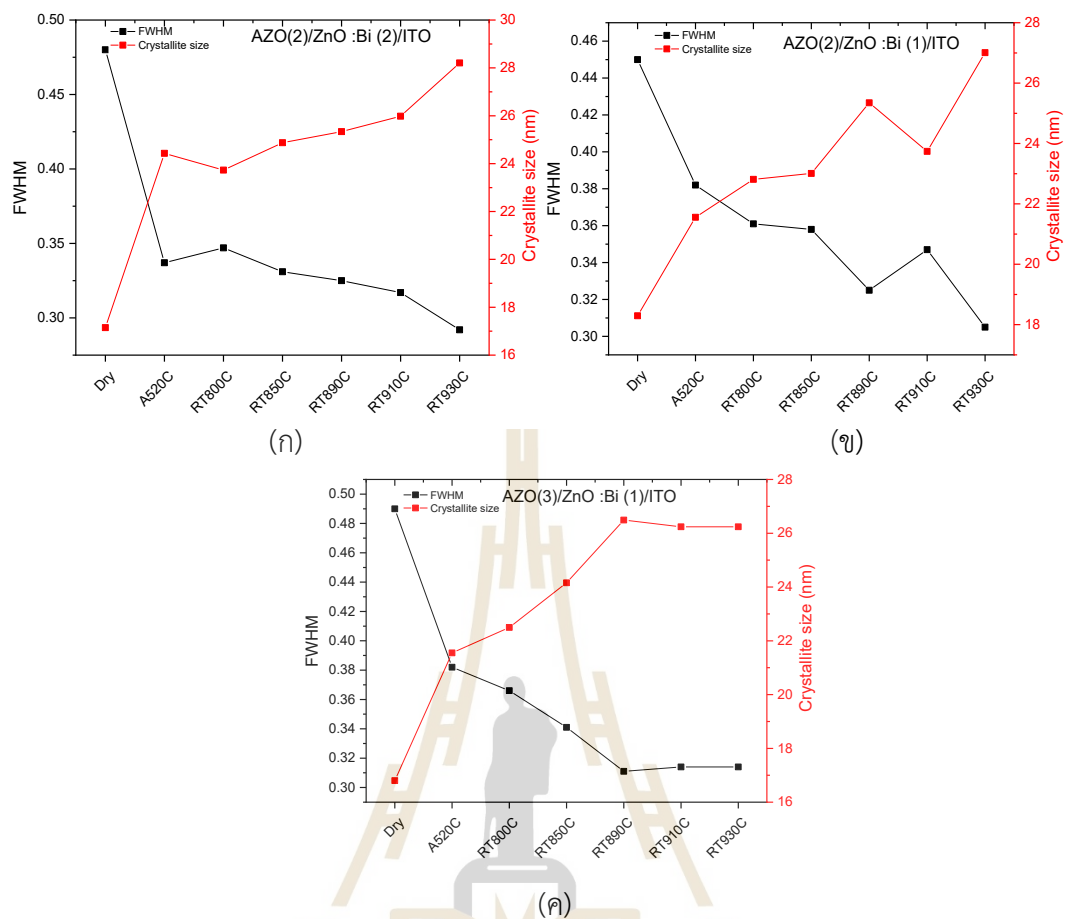
รูปที่ 4.48 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดผลึกของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน พบว่าฟิล์มบางทั้ง 3 โครงสร้างให้แนวโน้มของผลึก ITO ที่ระนาบ (222) ที่คล้ายกัน โดยเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการแอลนีลก็ส่งผลต่อการเพิ่มขนาดของผลึก ซึ่งขนาดผลึกนั้นมีค่าอยู่ในช่วง 16-27nm ในขณะที่ค่า FWHM มีความสัมพันธ์โดยตรงกับขนาดของผลึกเมื่อค่า FWHM ของพีค XRD มีค่าที่ลดลง ทำให้ขนาดผลึกที่ได้มีค่าที่เพิ่มขึ้น

จากการศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L), AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) พบว่าฟิล์มบางในโครงสร้าง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) และ

AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ให้คุณสมบัติทางแสง ทางไฟฟ้า และทางโครงสร้างจุลภาพ ที่มีความเหมาะสม ในการนำมาสร้างเป็นชั้น ETL ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพรอฟสไกต์ต่อไป เนื่องจากมีลักษณะพื้นผิวที่มีความสม่ำเสมอ ให้ค่าการทะลุผ่านของแสงที่สูง และนำไฟฟ้าภายใต้แสงได้ดี



รูปที่ 4.47 ความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดผลึกของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่าง กัน

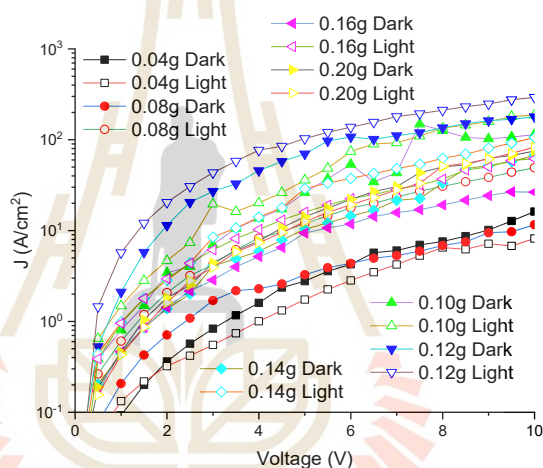


รูปที่ 4.48 ความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดผลึกของฟิล์มบาง (ก) AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) (ข) AZO(2L)/ZnO:Bi(1L) และ (ค) AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) บนแผ่นฐาน ITO ที่อุณหภูมิการ RTA แตกต่างกัน

4.5 คุณสมบัติฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดด์บนแผ่นฐานควอตซ์ที่ความเข้มข้นของผลึกไอโอดีนแตกต่างกัน

4.5.1 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง CuI

รูปที่ 4.49 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสโฟโต (J) กับ แรงดันไฟฟ้า (V) ในรูปแบบ Semi-log ของฟิล์มบาง CuI ที่ความเข้มข้นของผลึกไอโอดีนแตกต่างกัน ภายใต้สภาวะมืด และสภาวะสว่าง พบว่าที่ความเข้มข้นของผลึกไอโอดีนน้อยๆที่ 0.04g และผลึกไอโอดีนมากๆที่ 0.20g ให้ค่ากระแสโฟโตที่ต่ำกว่าในสภาวะมืด แต่อย่างไรก็ตามฟิล์มบาง CuI สำหรับการสร้างเป็น HTL นั้นไม่ได้ต้องการเป็นชั้นดูดกลืนแสงเพื่อผลิตเป็นคู่พาหะอิเล็กตรอน-โฮล โดยค่าความเข้มข้นของผลึกไอโอดีนที่เหมาะสมคือ 0.12g เนื่องจากให้ค่ากระแสโฟโตที่สูงกว่าเงื่อนไขอื่นๆ



รูปที่ 4.49 ความสัมพันธ์ระหว่าง J-V ของฟิล์มบาง CuI ที่ความเข้มข้นของผลึกไอโอดีนแตกต่างกัน

ตารางที่ 4.9 แสดงการเปรียบเทียบค่าความนำทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง CuI กับฟิล์มบาง CuI ในงานวิจัยอื่นๆ ที่ผลิตขึ้นด้วยวิธีต่างๆ ในงานวิจัยนี้ฟิล์มบาง CuI ได้ผลิตขึ้นโดยวิธี Solid-Gas transformation เนื่องจากเป็นวิธีการผลิตที่ต้นทุนต่ำ และสามารถสังเคราะห์ฟิล์มบาง CuI ให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี โดยมีค่าเท่ากับ 57 Scm^{-1}

ตารางที่ 4.9 การเปรียบเทียบค่าความนำทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง CuI กับฟิล์มบาง CuI ในงานวิจัยอื่นๆ

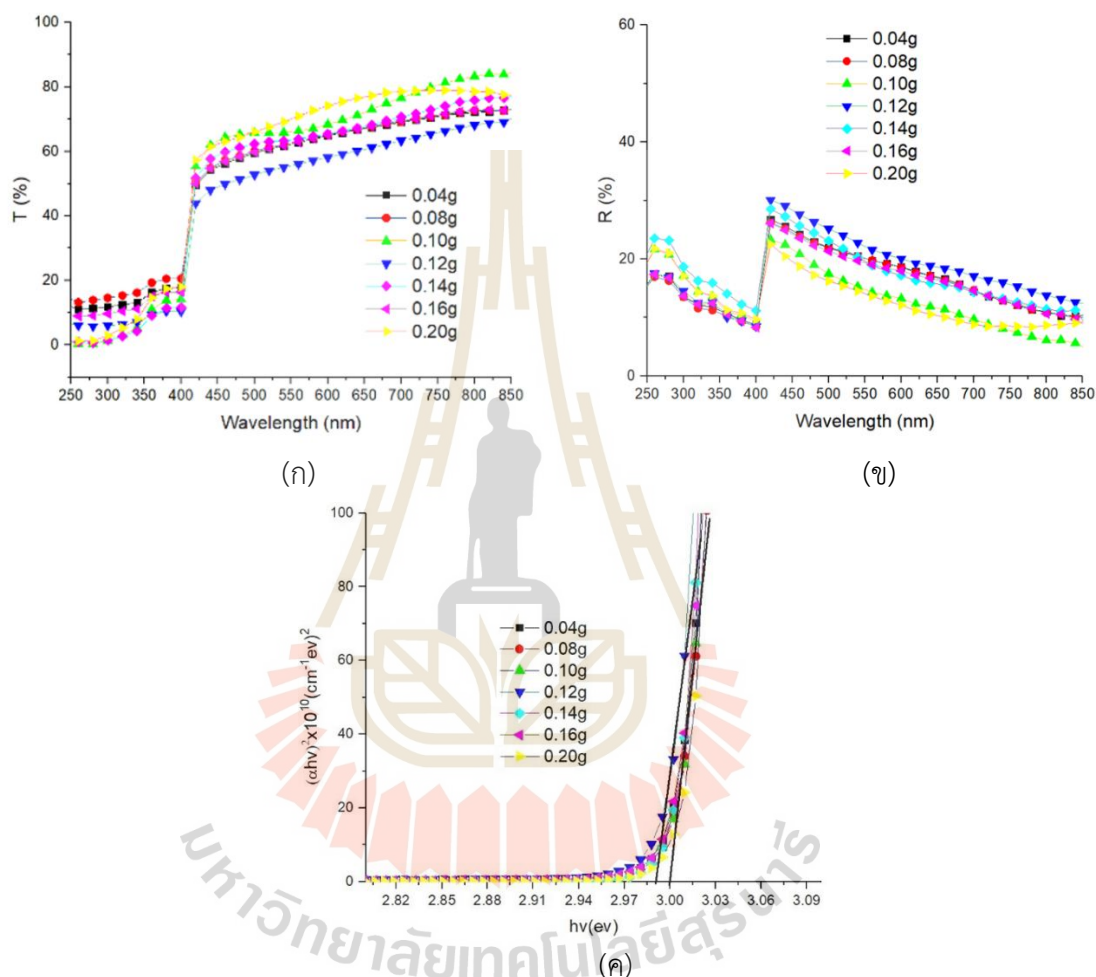
Material	Conductivity (Scm^{-1})	Preparation method	Reference
CuInO ₂ :Ca	0.0028	Pulsed laser deposition	(Kakehi และคณะ, 2003)
CuI	14	Solid iodination process	(Chinnakutti และคณะ, 2018)
CuI	50	Simply dipping copper films into iodine solution	(Wang และคณะ, 2019)
CuI	14	Thermal evaporation system	(Kaushik และคณะ, 2017)
CuI	5	Mister atomizer method	(Amalina และคณะ, 2013)
CuI	2.5	In-Situ Spraying	(Rahmi และคณะ, 2016)
nc-CuI	57	Solid-Gas Transformation	This work

4.5.2 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง CuI

รูปที่ 4.50 (ก) แสดงสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) และ (ข) สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสงในช่วงความยาวคลื่น 250-850nm ของฟิล์มบาง CuI โดยการใช้ผลึกไอโอดีนที่ความเข้มข้นที่แตกต่างกัน พบว่าฟิล์มบาง CuI ให้ค่าสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสงมากกว่า 60% ในช่วงความยาวคลื่น 400-850nm ในขณะที่ช่วงความยาวคลื่นของแสง UV (250-380nm) มีค่าที่ลดลงอย่างมาก ถึงแม้ว่าที่ผลึกไอโอดีน 0.12g ให้ค่าความนำไฟฟ้าที่ดี แต่ค่าสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสงมีค่าที่ต่ำ ในขณะที่ 0.1g และ 0.20g ให้ค่าสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสงที่สูง และให้ค่าสเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสงที่ต่ำกว่า 0.12g ฟิล์มบาง CuI สามารถปรับค่าสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง และค่าสเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสงให้มีค่าที่เหมาะสมได้โดยการปรับค่าความเข้มข้นของผลึกไอโอดีนที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มบาง

รูป (ค) ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2 \times 10^{10} (\text{cm}^{-1} \text{eV})^{-2}$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง CuI ที่ความเข้มข้นของผลึกไอโอดีนแตกต่างกัน พบว่าฟิล์มบางทุกชั้นให้ค่า E_g ที่ไม่ได้แตกต่างกันมากโดยที่

0.12g ให้ค่า E_g ที่ต่ำที่สุดประมาณ 2.98eV และที่ความเข้มข้นอื่นๆ ให้ค่า E_g เท่ากับ 3.0eV การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของผลึกไอโอดีนไม่ได้มีผลอย่างมากต่อการเปลี่ยนแปลงค่า E_g ของฟิล์มบาง CuI โดยขอบการดูดกลืนแสงนั้นมีความชันมาก บ่งบอกว่าลักษณะพื้นผิวและโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางมีความสม่ำเสมอ (Yan et al. 2011)



รูปที่ 4.50 (ก) สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) (ข) สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) และ (ค) ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2 \times 10^{10} (cm^{-1}eV)^{-2}$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง CuI

ตารางที่ 4.10 แสดงผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง CuI พบว่า ฟิล์มบาง CuI ที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณสารตั้งต้น 0.12g ให้ค่า %Weight Reflectance (%WR) สูงที่สุดในทุกช่วงคลื่น โดยเฉพาะในช่วง VIS (18.226%) และ IR (10.181%) ส่งผลให้มีค่าเฉลี่ยรวมสูงถึง 15.933% ซึ่งแสดงถึงความสามารถในการสะท้อนแสงของฟิล์มได้ดี อย่างไรก็ตาม จุดประสงค์หลักของการใช้

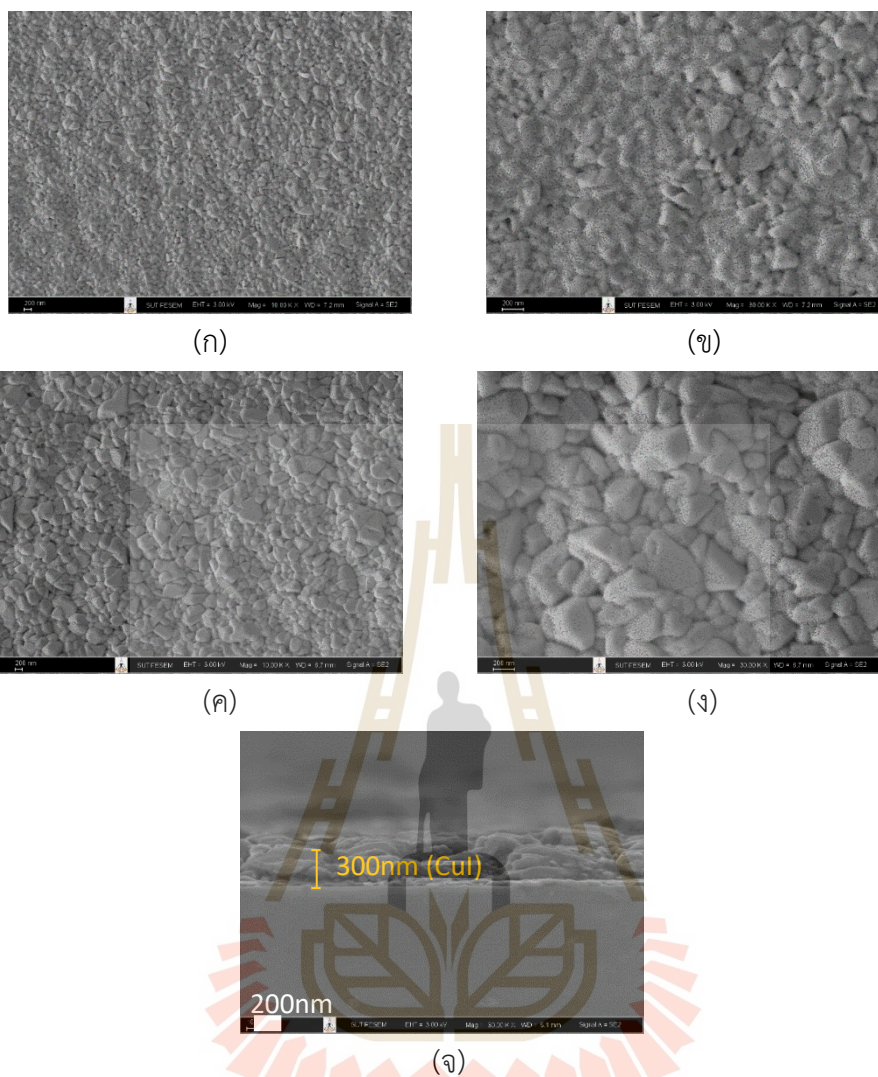
ฟิล์มบาง CuI ในงานนี้ไม่ใช่เพื่อทำหน้าที่เป็นชั้นรับแสง (absorber layer) แต่ถูกนำมาใช้ในบทบาทของชั้นนำพาโฮล (HTL: Hole Transport Layer) แทน เนื่องจาก CuI มีคุณสมบัติเด่นในการนำพาประจุบวกและมีค่ากระแสโฟโตที่สูง จึงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์โดยรวมได้มากกว่า แม้ค่าการสะท้อนแสงจะสูง แต่ก็ไม่กระทบต่อหน้าที่หลักของ HTL ที่เน้นการนำพาโฮลมากกว่าการดูดกลืนแสง

ตารางที่ 4.10 ผลการคำนวณค่า %WR ของฟิล์มบาง CuI

เงื่อนไข	%Weight Reflectance (%)			
	UV	VIS	IR	All wave range
0.04g	1.537	16.344	8.177	13.970
0.08g	1.491	16.229	8.204	13.900
0.10g	1.757	12.625	4.966	10.332
0.12g	1.547	18.226	10.181	15.933
0.14g	2.036	16.432	8.487	14.115
0.16g	1.519	15.862	8.239	13.656
0.20g	1.764	11.686	5.964	10.004

4.5.3 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มบาง CuI

ฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธี solid-gas transformation ให้ลักษณะทางโค้งสร้างจุลภาคของพื้นผิวที่มีความสม่ำเสมอ และไม่ปรากฏรอยแตกร้าวบนพื้นผิวของฟิล์มบางเมื่อส่องด้วยกล้อง FESEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.51 (ก) 0.12g และ (ข) 0.14g เมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็น 30,000 เท่า พบว่าที่ความเข้มข้นของผลึกไอโอดีนเท่ากับ 0.12g ปรากฏผลึกของฟิล์มบาง CuI ขนาดประมาณ 70nm ถึง 100nm กระจายอยู่อย่างหนาแน่นทั่วทั้งพื้นผิวฟิล์มบางแสดงดังรูป (ค) ที่ความเข้มข้นไอโอดีนเท่ากับ 0.14g ปรากฏผลึกของฟิล์มบาง CuI ขนาดประมาณ 100nm ถึง 200nm แสดงดังรูป (ง) โดยขนาดของผลึกฟิล์มบางนั้นมีขนาดที่ใหญ่กว่าที่ความเข้มข้นของไอโอดีน 0.12g อย่างเห็นได้ชัด รูป (จ) แสดงภาพถ่าย Cross-sectional ของฟิล์มบาง CuI ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า พบว่าฟิล์มบาง CuI ที่ได้นั้นให้ค่าความหนาประมาณ 300nm โดยจุดต่ำสุดอยู่ที่ 150nm และจุดสูงสุดอยู่ที่ 350nm โดยฟิล์มบางนั้นค่อนข้างมีความขรุขระเล็กน้อยสอดคล้องกับภาพถ่ายที่ได้จากการวัดทางพื้นผิวของฟิล์มบาง



รูปที่ 4.51 ภาพถ่าย FESEM ของฟิล์มบาง CuI ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า (ก) 0.12g (ข) 0.14g และที่กำลังขยาย 30,000 เท่า (ค) 0.12g (ง) 0.14g และ (จ) ภาพถ่าย Cross-sectional ของฟิล์มบาง CuI

พื้นผิวของฟิล์มบาง CuI ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีความสม่ำเสมอ และมีลักษณะพื้นผิวที่คล้ายกับฟิล์มบาง CuI ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี atomization technique (Amalina and Rusop 2013), solid iodination process (Chinnakutti et al. 2019), และ dipping copper films into iodine solution method (Wang et al. 2019)

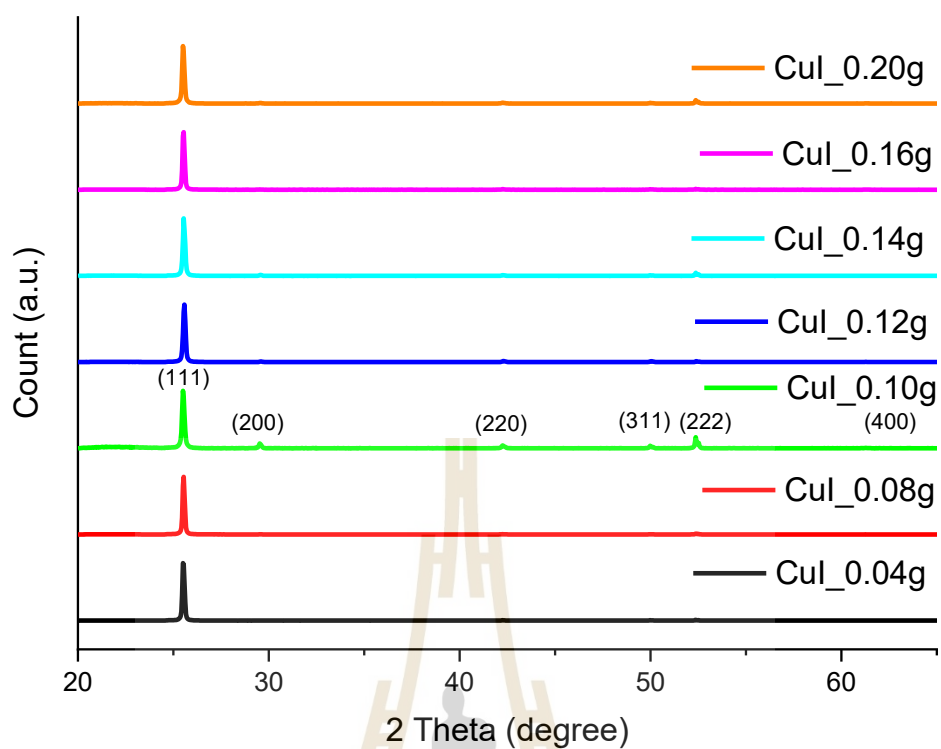
4.5.4 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติของความเป็นผลึกของฟิล์มบาง CuI

คุณภาพความเป็นผลึกของฟิล์มบาง CuI สามารถตรวจได้โดยเทคนิค XRD เพื่อศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ รูปที่ 4.52 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง CuI ที่ความเข้มข้นของอะตอมเปอร์เซ็นต์แตกต่างกัน จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าฟิล์มบาง CuI มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Cubic, γ -CuI films ระนาบเด่นคือ (111) และตำแหน่งการเลี้ยวเบนนั้นสอดคล้องกับ (JCPDS card no: 83-1115) (Keen and Hull 1995) (Morais Faustino et al. 2018) โดยตำแหน่งพีคและระนาบของฟิล์มบาง CuI คือ $25.511^\circ(111)$, $29.541^\circ(200)$, $42.269^\circ(220)$, $50.022^\circ(311)$, $52.411^\circ(222)$ และ $61.315^\circ(400)$ โดยระนาบ (111) นั้นเป็นระนาบที่โดดเด่นที่สุด

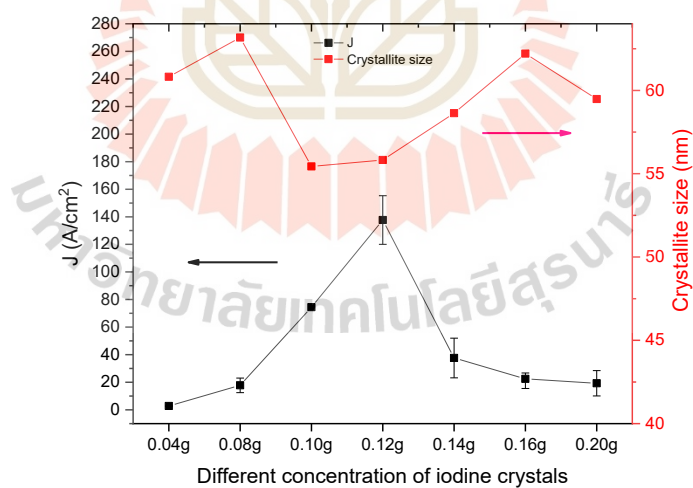
ค่า Relative intensity ของฟิล์มบาง CuI สามารถหาได้จากสัดส่วนของระนาบ (111) กับระนาบอื่นๆ โดยที่ความเข้มข้นของผลึกไอโอดีนเท่ากับ 0.04g, 0.08g, 0.10g, 0.12g 0.14g, 0.16g และ 0.20g ให้ค่า Relative intensity เท่ากับ 0.968, 0.977, 0.976, 0.941, 0.911, 0.965 และ 0.911 ตามลำดับ ค่า Relative intensity มากกว่า 90% พบที่ระนาบ $25.511^\circ(111)$ อาจเนื่องมาจากการเจือสารไอโอดีนนั้นมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นพลังงานที่พื้นผิวของฟิล์มบาง (Amalina and Rusop 2013), (Achour et al. 2007)

รูปที่ 4.53 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโต และขนาดของผลึกของฟิล์มบาง CuI พบว่าที่ 0.04g ถึง 0.12g ของความเข้มข้นผลึกไอโอดีนนั้น ฟิล์มบาง CuI ให้ค่าขนาดผลึกที่มีแนวโน้มที่ลดลงจาก 65nm เป็น 55nm ในขณะที่ค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตกลับมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นจาก $10\text{A}/\text{cm}^2$ เป็น $140\text{A}/\text{cm}^2$ เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของผลึกไอโอดีนต่อไป มีผลทำให้ขนาดของผลึก CuI มีขนาดที่เพิ่มขึ้นอีกครั้ง การเพิ่มขึ้นและลดลงของขนาดผลึก CuI นั้นสัมพันธ์กับความกว้างของระนาบ (111) และสอดคล้องกับค่า FWHM (Amalina and Rusop 2013) อย่างไรก็ตามถึงแม้ฟิล์มบาง CuI มีขนาดผลึกที่เพิ่มขึ้น แต่ค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตนั้นกลับมีค่าที่ลดลง

จากการศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มบาง CuI พบว่าฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของผลึกไอโอดีนเท่ากับ 0.12g ให้คุณสมบัติทางแสง ทางไฟฟ้า และทางโครงสร้างจุลภาพ ที่มีความเหมาะสมในการนำมาสร้างเป็นชั้น HTL ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพรอฟสไกต์ต่อไป เนื่องจากมีลักษณะพื้นผิวที่มีความสม่ำเสมอ และนำไฟฟ้าภายใต้แสงได้ดี



รูปที่ 4.52 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง CuI



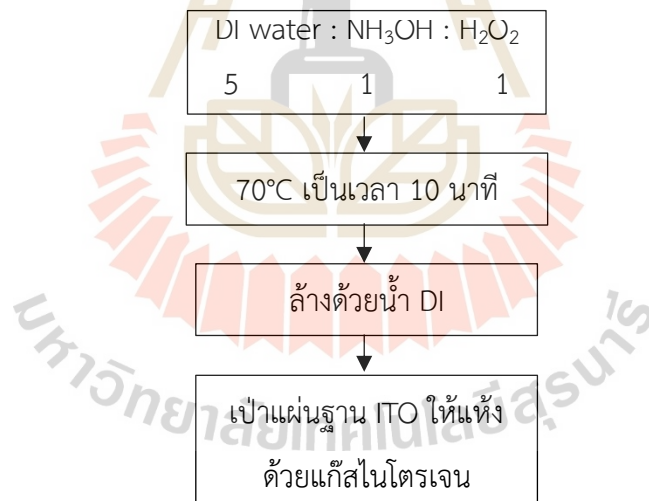
รูปที่ 4.53 ความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดของผลึกของฟิล์มบาง CuI

บทที่ 5

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่ใช้ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เป็นชั้นรวบรวมอิเล็กตรอน

5.1 การเตรียมแผ่นฐาน Indium tin oxide

รูปที่ 5.1 แสดงขั้นตอนการล้างแผ่นฐาน Indium tin oxide (ITO) ด้วยกระบวนการ RCA1 เพื่อกำจัดฝุ่นและคราบไขมันที่ติดอยู่บนแผ่นฐานให้หมดไป โดยขั้นตอนการล้างแผ่นฐานนั้นเริ่มจากเตรียมสารแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide: NH_4OH) สาร ไฮโดเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide: H_2O_2) และน้ำ DI (Deionized water) ที่อัตราส่วน 1:1:5 จากนั้นผสมสารทั้งหมดเข้าด้วยกันใน Breaker และให้ความร้อนด้วย Hotplate ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำแผ่นฐาน ITO ไปล้างด้วยน้ำ DI และเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจนให้แห้ง



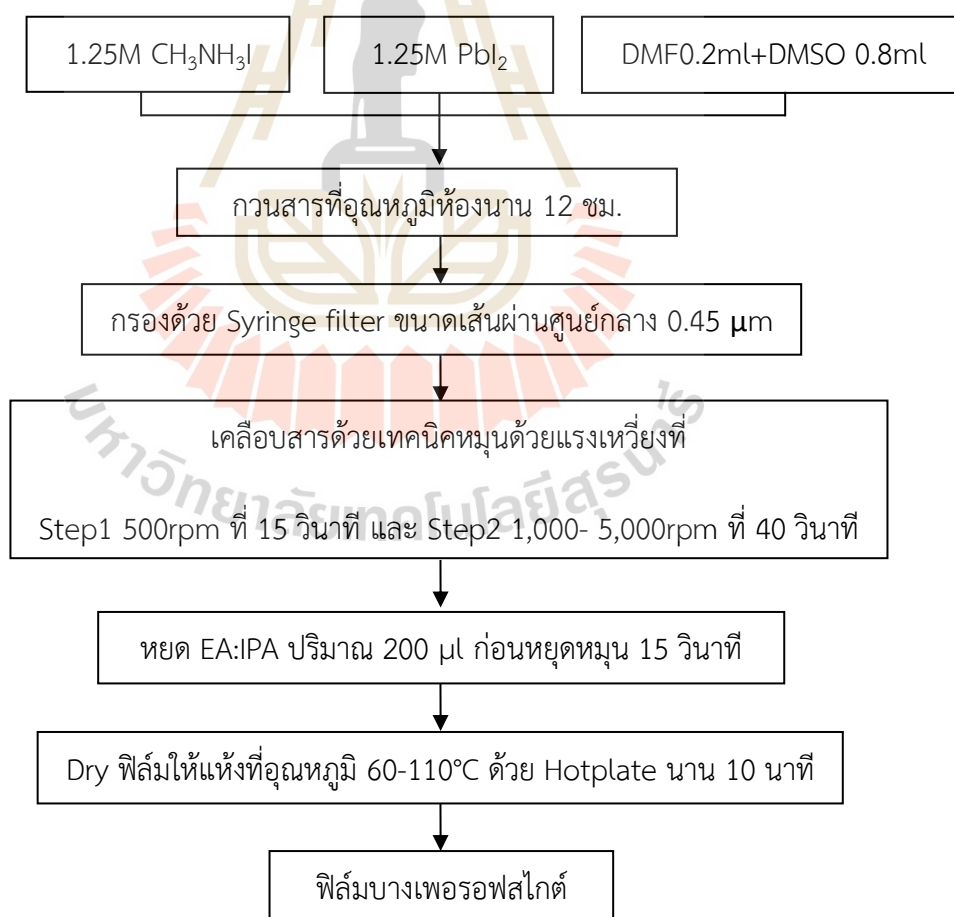
รูปที่ 5.1 ขั้นตอนการล้างแผ่นฐาน ITO

5.2 การสังเคราะห์ฟิล์มบาง Perovskite

การสังเคราะห์ฟิล์มบาง Perovskite (PS) มีหลายวิธี เช่น การสังเคราะห์ฟิล์มบาง PS ด้วยเทคนิค 1 ขั้นตอน (1-step solution deposition) การสังเคราะห์ฟิล์มบาง PS ด้วยเทคนิค 2 ขั้นตอน (1-step solution deposition) และการสังเคราะห์ฟิล์มบาง PS ด้วยไอระเหยความร้อน ซึ่ง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มบาง PS ด้วยเทคนิค 1 ขั้นตอนซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายไม่ซับซ้อน ต้นทุนต่ำ และให้ลักษณะพื้นผิวที่ดี

รูปที่ 5.2 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ฟิล์มบาง PS โดยเริ่มจากการผสมสารละลาย DMF 0.8ml กับ DMSO 0.2ml จากนั้นใส่สาร $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ และ PbI_2 ที่ความเข้มข้น 1.25M:1.25M และกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายมากรองด้วย Syringe filter ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $0.45\ \mu\text{m}$ จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาเคลือบบนฟิล์มบาง AZO/nc-ZnO:Bi ที่ความเร็วรอบ 500rpm เป็นเวลา 15 วินาที และ 2,000rpm เป็นเวลา 40 วินาที เพื่อให้ฟิล์มบาง PS กระจายตัวได้ดีทั่วทั้งพื้นผิวฟิล์มบาง โดยก่อนการหยุดหมุน 15 วินาทีให้ทำการหยดสารปรับปรุงพื้นผิวฟิล์มบางของอัตราส่วน EA :IPA เท่ากับ 1 : 2 (พีรฤติ รัตนวิชัย และคณะ 2019) เพื่อให้ลักษณะทางจุลโครงสร้างของฟิล์มบาง PS มีความสม่ำเสมอขึ้นและไม่มียอยแตกกร้าว จากนั้นนำฟิล์มบาง PS ที่ได้ไปวางบน Hotplate ที่ความร้อน 90°C เป็นเวลา 10 นาทีโดยควบคุมความชื้นขณะ Dry ฟิล์มให้ไม่เกิน 40% RH



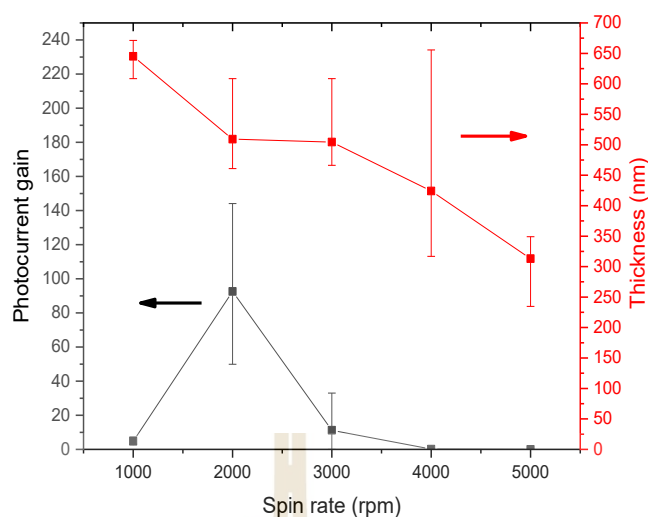
รูปที่ 5.2 ขั้นตอนการผลิตฟิล์มบาง PS

ตารางที่ 5.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง PS

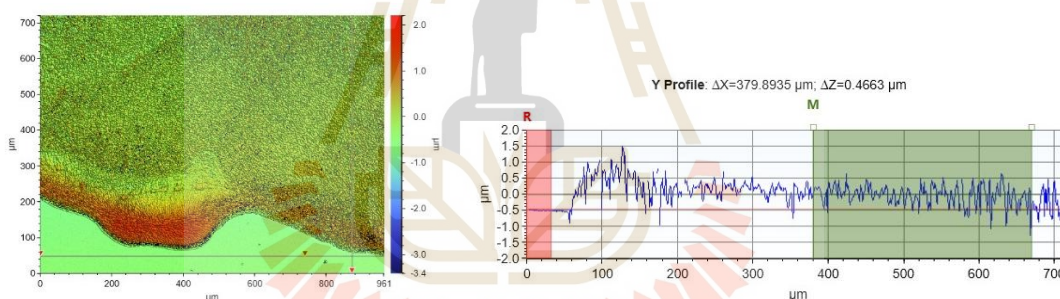
สารเคมี	สูตรเคมี	มวลโมเลกุล (g/mol)	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
Methylammonium iodide	$\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HI}$	158.97	98%	Sigma-Aldrich
Lead (II) Iodide	I_2Pb	461.00	99%	ACROS Organics
Dimethyl sulfoxide	CH_3SOCH_3	78.13	99.9%	Carlo Erba
N,N-Dimethylformamide	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{OCH}_3)_2$	119.06	99.9%	Carlo Erba
iso-Propyl Alcohol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	60.00	99.9%	Carlo Erba
Ethyl acetate	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	88.10	99.8%	Carlo Erba

5.3 ผลการวัดความหนาของฟิล์มบาง Perovskite ที่มีผลต่อค่า Photocurrent gain

รูปที่ 5.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วรอบการเคลือบด้วยเทคนิคแรงหมุนเหวี่ยงกับค่า Photocurrent gain และ ค่าความหนาของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) บนแผ่นฐาน ITO ที่ผ่านการ Dry ฟิล์มให้แห้งที่อุณหภูมิ 80°C ด้วย Hotplate นาน 10 นาทีพบว่าการเพิ่มความเร็วยรอบการ Spin จาก 1,000rpm, 2,000rpm, 3,000rpm, 4,000rpm และ 5,000rpm ได้ความหนาของฟิล์มบางเท่ากับ 645nm, 509nm, 504nm, 424nm และ 312nm ตามลำดับ ในขณะที่ค่า Photocurrent gain พบว่าที่ค่าความหนา 645nm ให้ค่า Photocurrent gain เท่ากับ 4.74 ที่ค่าความหนา 509nm ให้ค่า Photocurrent gain เท่ากับ 92.60 ที่ค่าความหนา 504nm ให้ค่า Photocurrent gain เท่ากับ 11.23 ที่ค่าความหนา 424nm ให้ค่า Photocurrent gain เท่ากับ 0.12 และ ที่ค่าความหนา 312nm ให้ค่า Photocurrent gain เท่ากับ 0.00054 ดังนั้นที่ความเร็วรอบการ Spin เท่ากับ 2,000rpm ให้ค่า Photocurrent gain สูงที่สุด เมื่อเทียบกับความหนาอื่น ๆ รูปที่ 5.4 แสดงตัวอย่างการวัดค่าความหนาของฟิล์มบางด้วยเครื่อง Bruker Optical Profilometer



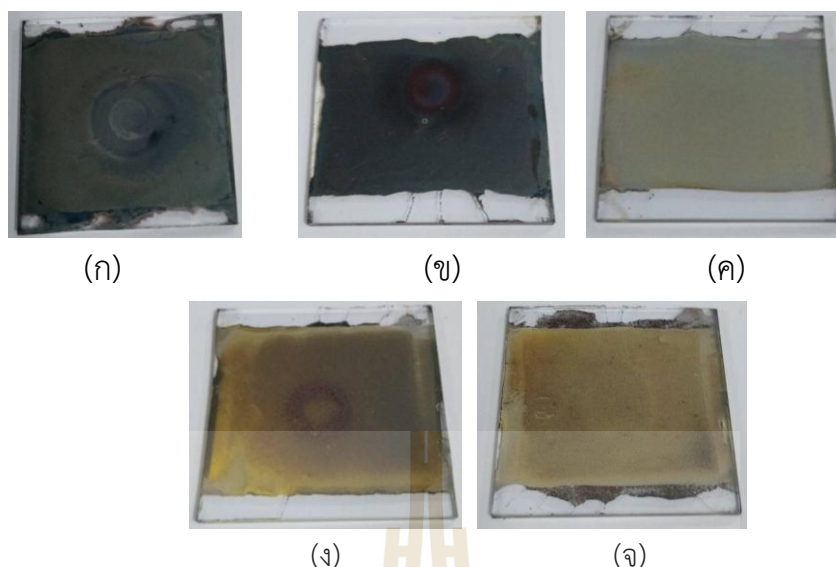
รูปที่ 5.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วรอบการเคลือบด้วยเทคนิคแรงหมุนเหวี่ยงกับค่า Photocurrent gain และ ค่าความหนา



รูปที่ 5.4 ความหนาของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่วัดด้วยเครื่อง Bruker Optical Profilometer

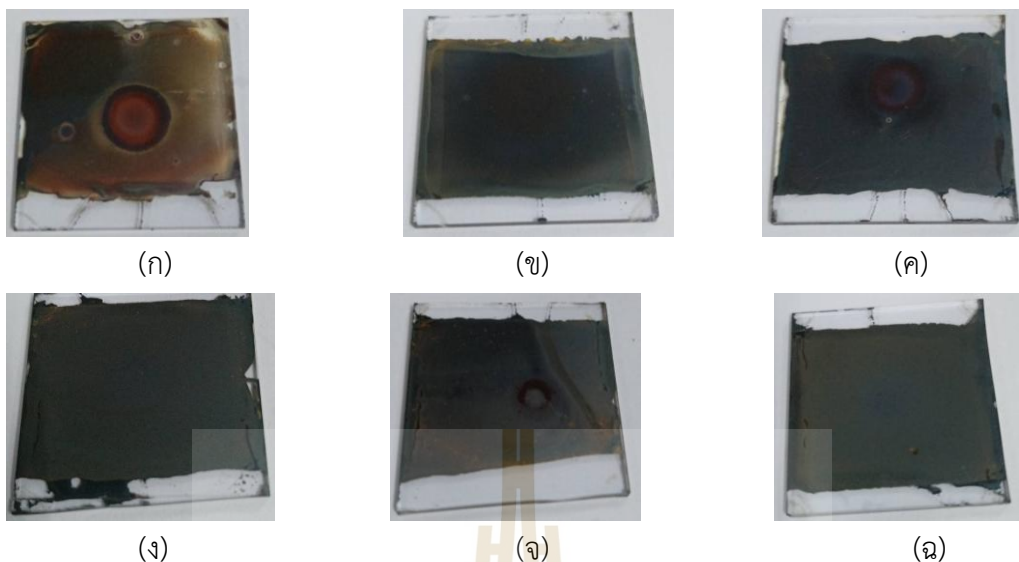
5.4 ผลการวัดคุณสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบาง Perovskite

รูปที่ 5.5 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง PS บนชั้นฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่ความเร็วการ Spin ต่างๆ และผ่านการให้ความร้อนด้วย Hotplate ที่ 80°C เป็นเวลา 10 นาที พบว่าที่ความเร็วรอบการ Spin 2,000rpm ให้คุณสมบัติทางโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุด โดยฟิล์มบางมีสีดำ และลักษณะพื้นผิวมีความเรียบสม่ำเสมอแสดงดังรูป (ข) ในขณะที่ความเร็วการ Spin 1,000rpm ให้พื้นผิวของฟิล์มบางนั้นไม่สม่ำเสมอ และที่ความเร็วรอบการ Spin มากกว่า 2,000rpm ขึ้นไปฟิล์มบางมีสีน้ำตาลอ่อน และพื้นผิวของฟิล์มบางนั้นไม่สม่ำเสมอเช่นกัน แสดงดังรูป (ค) (ง) และ (จ)

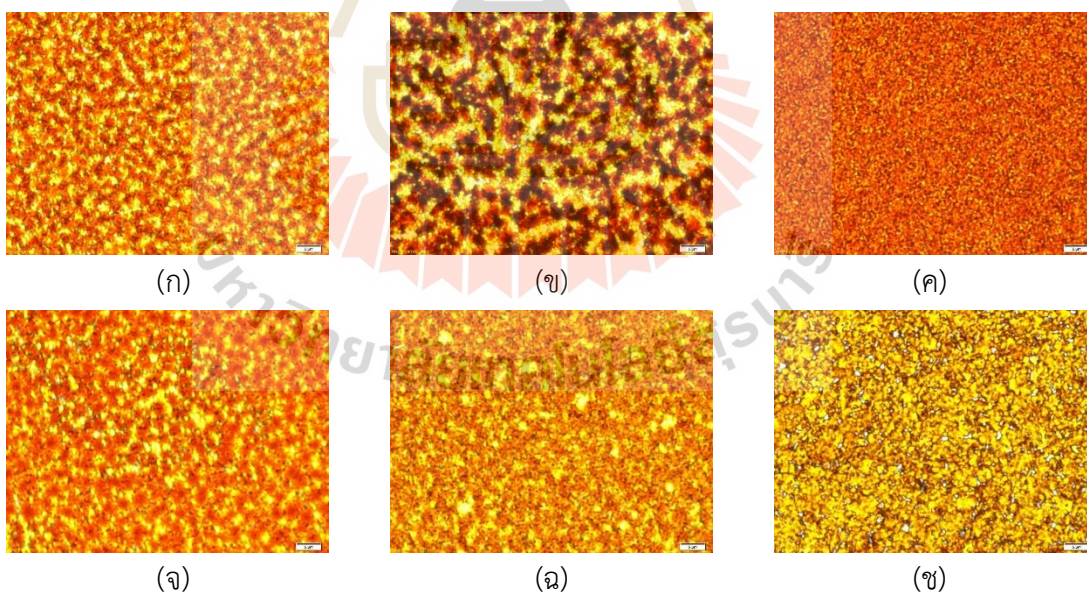


รูปที่ 5.5 ภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มบาง PS บนชั้นฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่ความเร็วรอบ (ก) 1,000rpm (ข) 2,000rpm (ค) 3,000rpm (ง) 4,000rpm และ (จ) 5,000rpm

รูปที่ 5.6 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง PS บนชั้นฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่ความเร็วรอบการ Spin 2,000rpm และผ่านการให้ความร้อนด้วย Hotplate ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน พบว่าการให้ความร้อนด้วย Hotplate ที่อุณหภูมิ 80°C และ 90°C เป็นเวลา 10 นาทีให้คุณสมบัติทางโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดโดยฟิล์มบางมีสีดำ และลักษณะพื้นผิวมีความเรียบสม่ำเสมอแสดงดังรูป (ค) และ (ง) ในขณะที่การให้ความร้อนด้วย Hotplate ที่อุณหภูมิ 60°C 70°C 100°C และ 110°C ฟิล์มบางมีสีเหลืองปรากฏให้เห็นซึ่งแสดงถึงการสลายตัวของชั้น PS แสดงดังรูป (ก) (ข) (จ) และ (ฉ) รูปที่ 5.7 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า ผ่านการให้ความร้อนด้วย Hotplate ที่อุณหภูมิ 60°C ถึง 110°C พบว่าพื้นผิวของฟิล์มบางทุกเงื่อนไขที่ได้ไม่มีรอยแตกปรากฏให้เห็น โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 80°C และ 90°C ให้ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางที่มีความสม่ำเสมอและมีการจัดเรียงตัวของผลึกที่เป็นระเบียบกว่าทุกๆ เงื่อนไข แสดงดังรูป (ค) และ (ง) ในขณะที่การให้ความร้อนด้วย Hotplate ที่อุณหภูมิ 60°C 70°C 100°C และ 110°C ฟิล์มบางมีการจัดเรียงตัวของผลึกที่ไม่เป็นระเบียบและมีรูพรุนปรากฏให้เห็นแสดงดังรูป (ก) (ข) (จ) และ (ฉ) (ภาพสีส้มเกิดจากการสะท้อนแสงของฟิล์มบางจากกล้อง Optical microscope)



รูปที่ 5.6 ภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มบาง PS บนชั้นฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่ความเร็วรอบ 2,000rpm (ก) 60°C (ข) 70°C (ค) 80°C (ง) 90°C (จ) 100°C และ(ฉ) 110°C



รูปที่ 5.7 ภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มบาง PS บนชั้นฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า (ก) 60°C (ข) 70°C (ค) 80°C (ง) 90°C (จ) 100°C และ(ฉ) 110°C ที่ถ่ายด้วยเครื่อง Optical microscope

รูปที่ 5.8 (ก) แสดงภาพถ่ายฟิล์มบาง PS บนชั้นฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่กำลังขยาย 100 เท่า (ก) ไม่ใส่สารปรับปรุงพื้นผิว และ(ข) ใส่สารปรับปรุงพื้นผิว EA: IPA ที่อัตราส่วน 1: 2 พบว่าลักษณะสีของฟิล์มบางที่ไม่ได้ใส่สารปรับปรุงพื้นผิวนั้นมีการจับกลุ่มกันเป็นก้อน และไม่ทั่วพื้นผิวฟิล์มเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบาง PS ที่ใส่สารปรับปรุงพื้นผิว

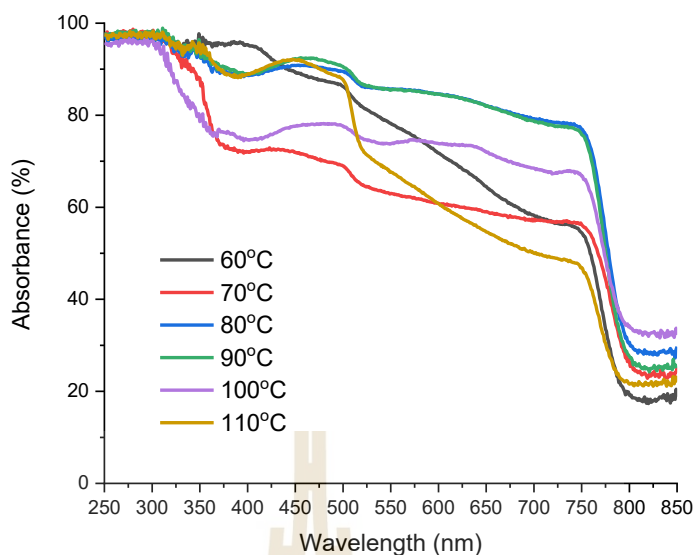


รูปที่ 5.8 ภาพถ่ายฟิล์มบาง PS บนชั้นฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่กำลังขยาย 100 เท่า (ก) ไม่ใส่สารปรับปรุงพื้นผิว และ(ข) ใส่สารปรับปรุงพื้นผิว EA: IPA ที่อัตราส่วน 1:2

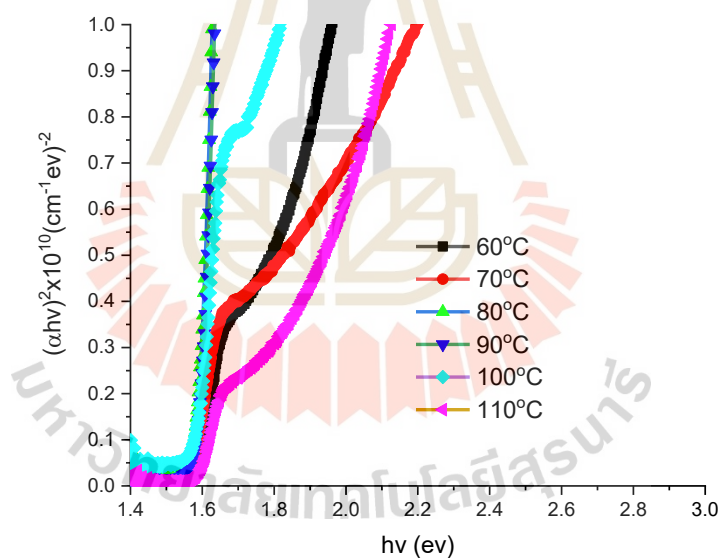
5.5 ผลของคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางไฟฟ้า และทางแสงของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass

รูปที่ 5.9 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนทางแสงของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass พบว่า ฟิล์มบาง PS ที่อุณหภูมิ 80°C กับ 90°C นั้นให้ค่าการดูดกลืนที่สูงกว่าทุกเงื่อนไข ในขณะที่ฟิล์มบาง PS ที่อุณหภูมิต่ำ 60°C และที่สูง 110°C ให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ต่ำ ดังนั้นฟิล์มบาง PS ที่อุณหภูมิ 80°C และ 90°C จึงมีความเหมาะสมในการนำมาสร้างเป็นชั้นดูดกลืนแสงเพื่อผลิตพาหะอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากมีคุณสมบัติการดูดกลืนแสงที่สูงกว่าทุกๆ เงื่อนไขอย่างเห็นได้ชัด

รูปที่ 5.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันการดูดกลืนทางแสงของ $(\alpha h\nu)^2 \times 10^{10} (cm^{-1}eV)^{-2}$ กับพลังงานโฟตอน $h\nu$ ของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass พบว่าฟิล์มบาง ที่อุณหภูมิ 60°C ถึง 110°C ให้ค่า E_g ที่มีค่าใกล้เคียงกันโดยมีค่าประมาณ 1.6 eV



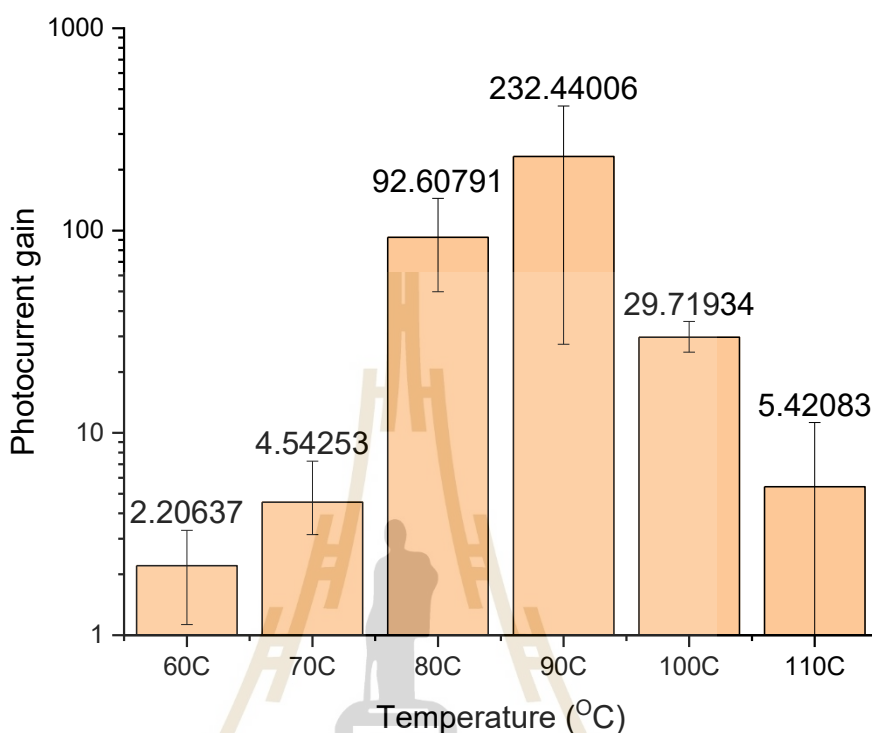
รูปที่ 5.9 สเปกตรัมการดูดกลืนทางแสงของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass



รูปที่ 5.10 ความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันการดูดกลืนทางแสง $(\alpha h\nu)^2 \times 10^{10} (\text{cm}^{-1} \text{eV})^{-2}$ กับพลังงานโฟตอน $h\nu$ ของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass

รูปที่ 5.11 แสดงความสัมพันธ์ค่า Photocurrent gain ของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ภายใต้การให้ความร้อนด้วย Hotplate ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน พบว่าฟิล์มบาง PS ที่การให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90°C ให้ค่า Photocurrent gain เฉลี่ยประมาณ 232 เท่า ซึ่งมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ ในขณะที่ฟิล์มบาง PS ที่อุณหภูมิ 60°C, 70°C และ 110°C

ให้ค่า Photocurrent gain ที่ต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบาง PS ที่อุณหภูมิ 80°C และ 90°C ดังนั้นฟิล์มบาง PS ที่อุณหภูมิ 90°C จึงมีความเหมาะสมในการนำมาสร้างเป็นชั้นดูดกลืนแสงสำหรับ PSC

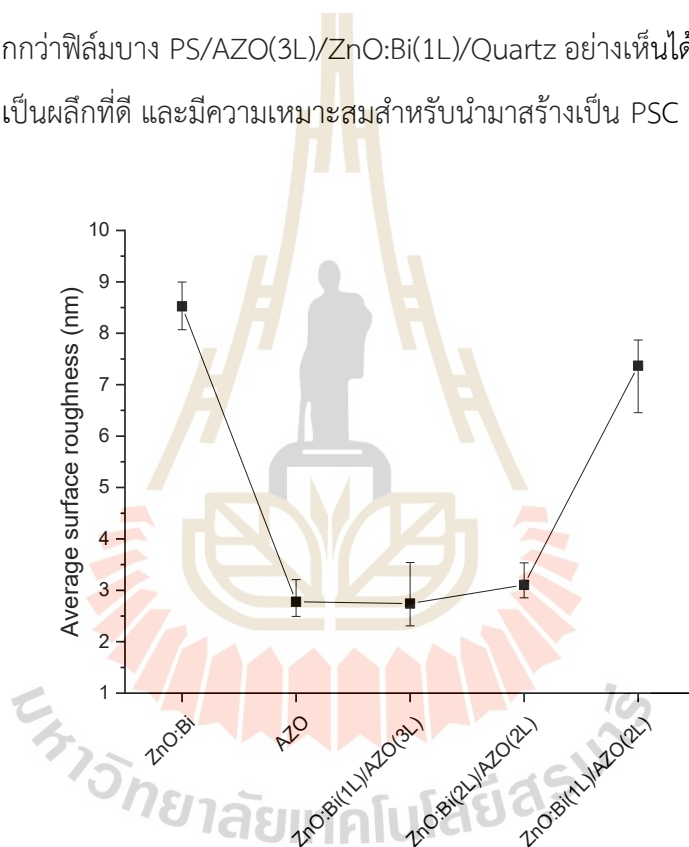


รูปที่ 5.11 ความสัมพันธ์ของค่า Photocurrent gain ของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ภายใต้การให้ความร้อนด้วย Hotplate ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

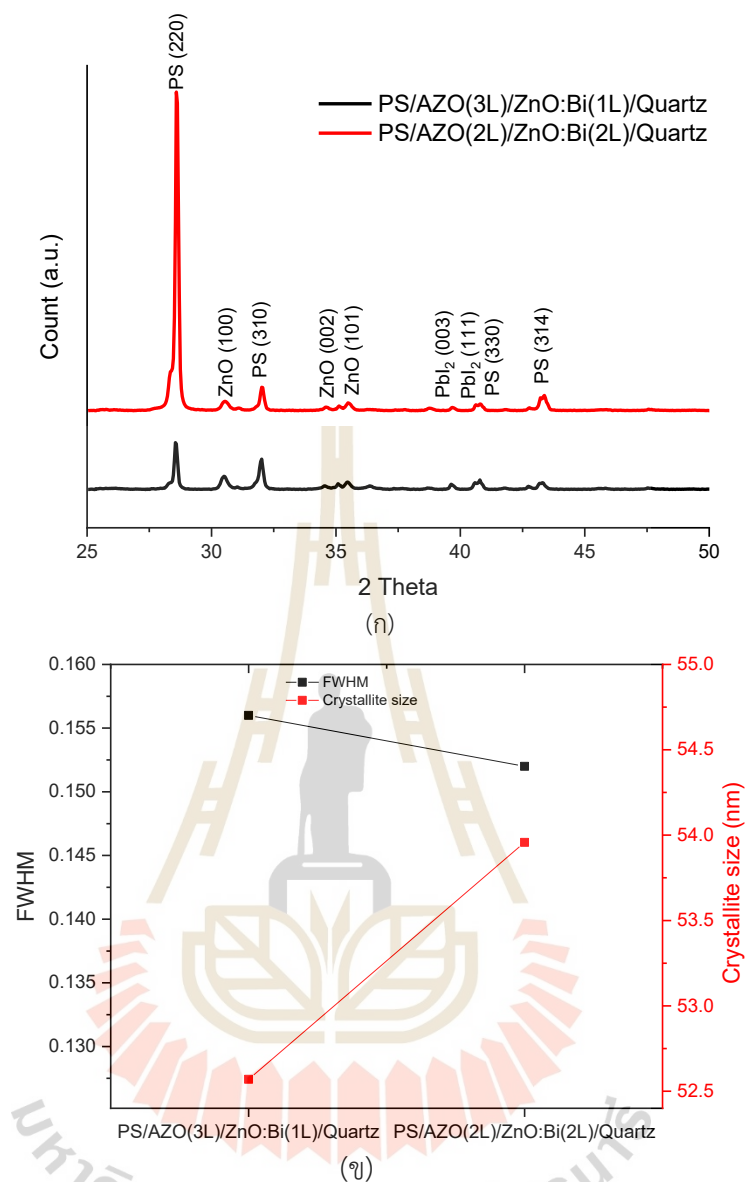
รูปที่ 5.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Average surface roughness ในแต่ละเงื่อนไขของฟิล์มบาง ZnO/ITO/Glass พบว่าฟิล์มบาง ZnO: Bi ให้ค่า Average surface roughness ประมาณ 8.5nm ฟิล์มบาง AZO ให้ค่า Average surface roughness ประมาณ 2.6nm ฟิล์มบาง AZO(3L)/ZnO: Bi(1L) ให้ค่า Average surface roughness ประมาณ 2.7nm ฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO: Bi(2L) ให้ค่า Average surface roughness ประมาณ 3.2nm และฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO: Bi(1L) ให้ค่า Average surface roughness ประมาณ 7.5nm

รูปที่ 5.13 (ก) แสดงสเปกตรัม XRD ของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/Quartz และ PS/AZO(3L)/ZnO:Bi(1L)/Quartz เมื่อเคลือบด้วยสารช่วยปรับปรุงพื้นผิว EA:IPA 1:2 เนื่องจากฟิล์มบาง AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) และ AZO(3L)/ZnO:Bi(1L) ให้ค่าความขรุขระของพื้นผิวที่ต่ำกว่าฟิล์มบางโครงสร้างอื่นๆ พบว่าสเปกตรัม XRD แสดงตำแหน่งของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ PbI_2 และ

ZnO โดยตำแหน่งของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ พบที่ 28.41° , 31.85° , 41.25° และ 43.19° ตรงกับระนาบ (220), (310), (224) และ (314) ตามลำดับ เมื่อนำมาคำนวณหาขนาดผลึกของฟิล์ม PS พบว่ามีขนาดประมาณ 50-55nm แสดงดังรูป (ข) โดยใช้ระนาบ (220) ซึ่งเป็นระนาบที่โดดเด่นที่สุด และสำหรับ ZnO พบที่ตำแหน่ง 31.73° , 34.37° , และ 36.21° ตรงกับระนาบ (100), (002), และ (101) สอดคล้องกับตำแหน่ง (JCPDS No. 36-1451) และ PbI_2 พบที่ตำแหน่ง 38.69° และ 41.80° ตรงกับระนาบ (003) และ (111) สอดคล้องกับตำแหน่ง (JCPDS No. 07-0235) โดยฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/Quartz แสดงระนาบ (220) ซึ่งเป็นระนาบเด่นที่มีความเข้มของยอดสัญญาณที่สูงมากกว่าฟิล์มบาง PS/AZO(3L)/ZnO:Bi(1L)/Quartz อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางมีความเป็นผลึกที่ดี และมีความเหมาะสมสำหรับนำมาสร้างเป็น PSC



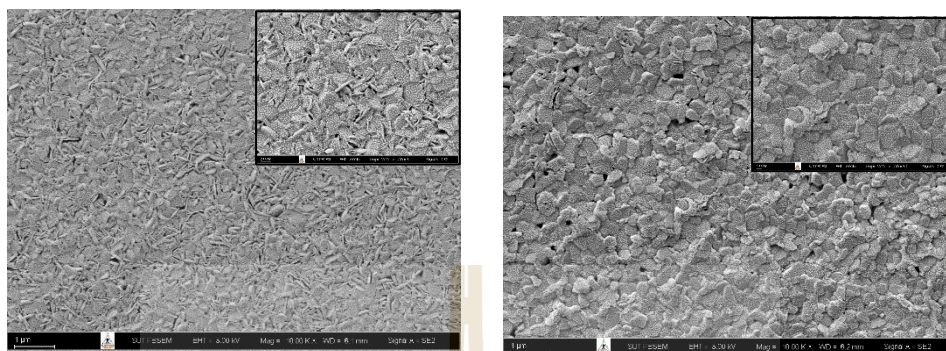
รูปที่ 5.12 ความสัมพันธ์ค่า Average surface roughness ของฟิล์มบาง ZnO/ITO/Glass ของชั้นงานต่างๆ



รูปที่ 5.13 (ก) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/Quartz และ PS/AZO(3L)/ZnO:Bi(1L)/Quartz และ(ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ ขนาดผลึกของฟิล์มบาง

รูปที่ 5.14 แสดงภาพถ่าย FESEM ของ (ก) PS/AZO(3L)/ZnO:Bi(1L)/ITO/Glass และ (ข) PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า (ภาพใหญ่) และที่กำลังขยาย 30,000 เท่า (ภาพเล็ก) พบว่าฟิล์มบางทั้งสองโครงสร้างมีลักษณะพื้นผิวที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนโดยที่ฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ให้ลักษณะพื้นผิวที่คล้ายกับก้อนผลึกที่บดกันและกระจายตัวอยู่อย่างหนาแน่น ในขณะที่ฟิล์มบาง PS/AZO(3L)/ZnO:Bi(1L)/ITO/Glass ให้ลักษณะ

พื้นผิวที่ค่อนข้างมีความแนบของผลึกอย่างเห็นได้ชัด และฟิล์มบาง PS ของทั้งสองโครงสร้างนั้นไม่ปรากฏรอยแตกร้าวให้เห็น

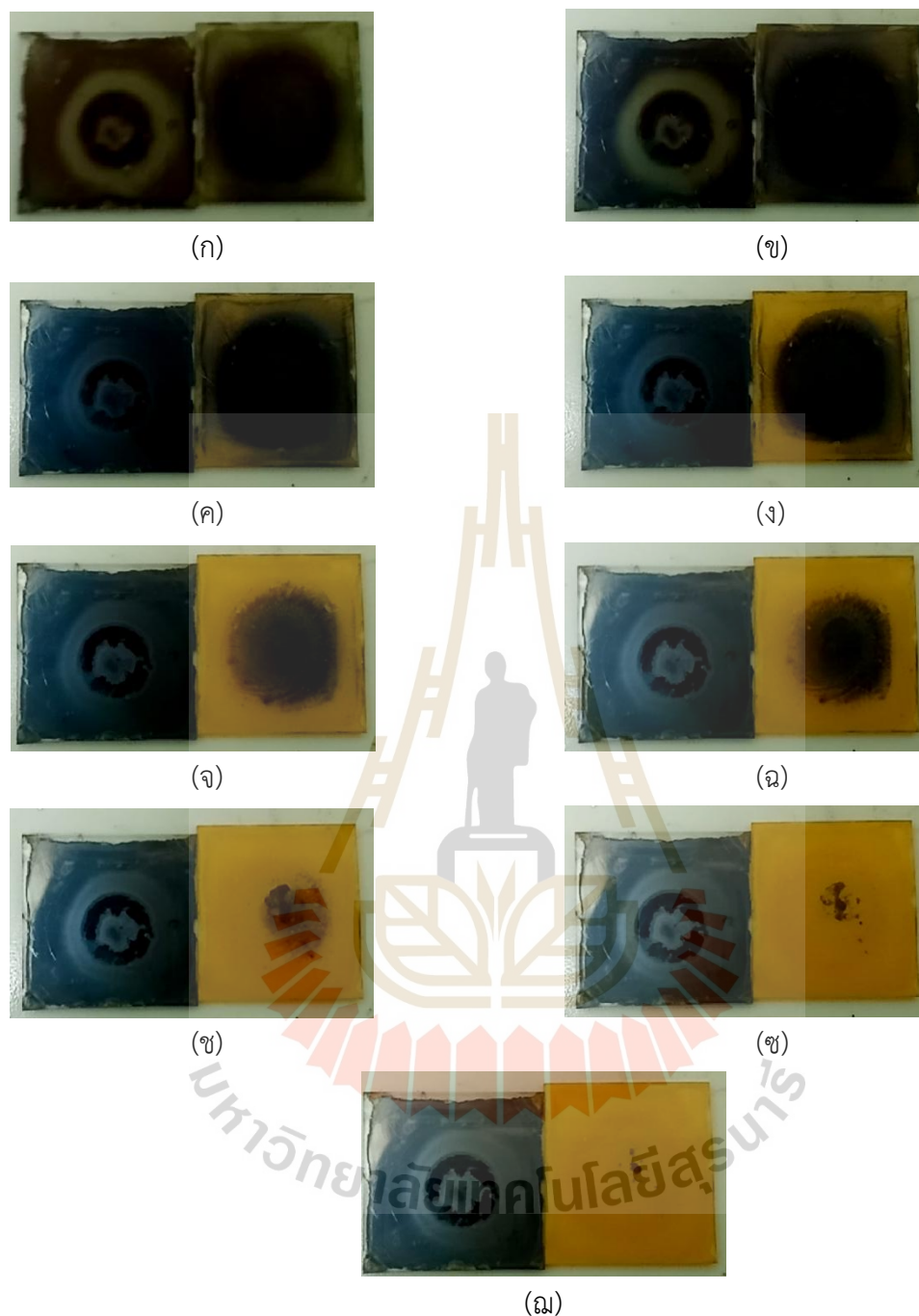


(ก)

(ข)

รูปที่ 5.14 ภาพถ่าย FESEM ของ (ก) PS/AZO(3L)/ZnO:Bi(1L)/ITO/Glass และ (ข) PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า (ภาพใหญ่) และที่กำลังขยาย 30,000 เท่า (ภาพเล็ก)

รูปที่ 5.15 แสดงภาพถ่ายฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass (ซ้าย) และฟิล์มบาง PS/ZnO:Bi/ITO/Glass (ขวา) ภายใต้การให้ความร้อนด้วย Hotplate ที่อุณหภูมิ 90°C ที่ความชื้นน้อยกว่า 40%RH เป็นเวลา 10 นาที พบว่าเมื่อเวลาผ่านไปฟิล์มบางที่มีชั้น ETL เป็น AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) ไม่มีการเปลี่ยนของสีของชั้น PS โดยยังคงมีสีดำตลอดการให้ความร้อน ในขณะที่ฟิล์มบางที่มีชั้น ETL เป็นเพียง ZnO:Bi(2L) กลับมีสีของฟิล์มที่เปลี่ยนแปลงไปจากสีดำ และค่อยๆ กลายเป็นสีเหลืองทั่วทั้งผิวฟิล์ม ดังนั้นฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass ซึ่งมีชั้น ETL เป็น AZO(2L)/ZnO:Bi(2L) สามารถช่วยลดการสลายตัวของชั้น PS ได้ และมีความเหมาะสมในการนำมาสร้างเป็น PSC

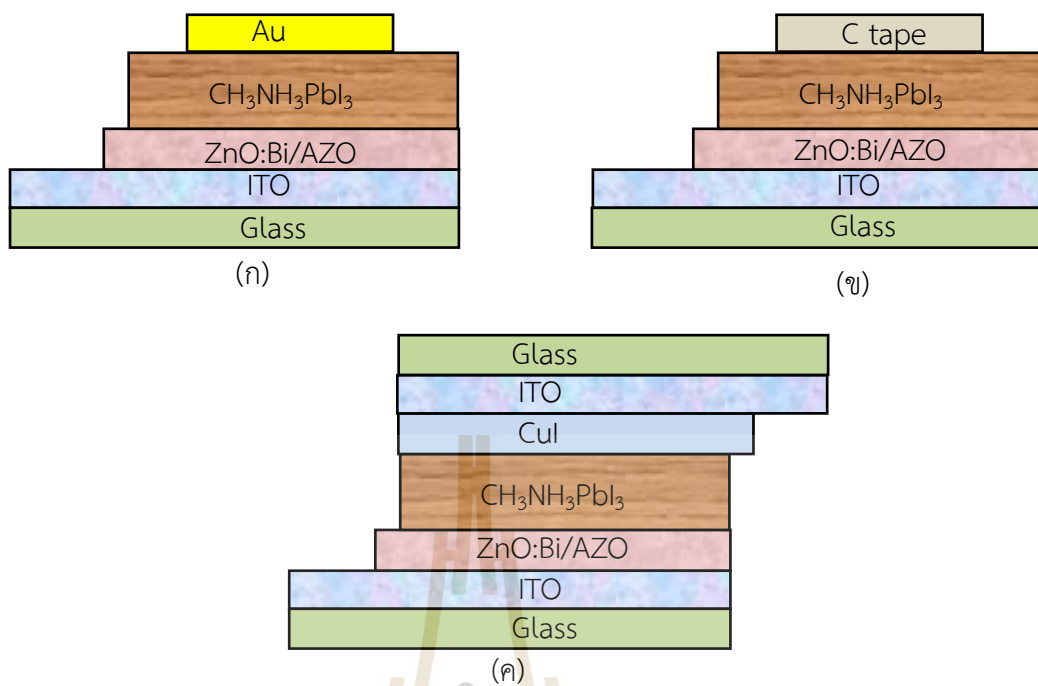


รูปที่ 5.15 ภาพถ่ายฟิล์มบาง PS/AZO(2L)/ZnO:Bi(2L)/ITO/Glass (ซ้าย) และฟิล์มบาง PS/ZnO:Bi/ITO/Glass (ขวา) ภายใต้การให้ความร้อนด้วย Hotplate ที่อุณหภูมิ 90°C ที่ความชื้นน้อยกว่า 40%RH เป็นเวลา 10 นาที (ก) 1 วินาที (ข) 5 วินาที (ค) 10 นาที (ง) 15 นาที (จ) 20 นาที (ฉ) 30 นาที (ช) 40 นาที (ซ) 50 นาที และ (ณ) 60 นาที

5.6 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่ประกอบด้วยฟิล์มบาง AZO/ZnO:Bi เป็น ETL

งานวิจัยนี้ได้สร้าง PSC ต้นแบบ ที่ประกอบด้วยชั้น ETL ต้นแบบของฟิล์มบาง AZO/ZnO:Bi/ITO และผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิสูง 890°C เป็นเวลา 20 วินาที PSC โดยทั่วไปประกอบด้วย 1. ชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent conducting oxide: TCO)/Glass ในการศึกษานี้ใช้ฟิล์มบาง ITO เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode) มีหน้าที่รวบรวมพาหะ ซึ่งสมบัตินั้นต้องมีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำและมีค่า T% ที่สูง 2. ETL ในการศึกษานี้ใช้ฟิล์มบาง AZO/ZnO:Bi มีหน้าที่ดึงดูดพาหะอิเล็กตรอนจากชั้น PS มีสมบัติเป็น N-Type มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีและมีค่า T% ที่สูง 3. ชั้น PS หรือชั้นดูดกลืนแสง (Light absorber) ในการศึกษานี้ใช้ฟิล์มบาง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เป็นชั้นสำหรับผลิตพาหะอิเล็กตรอน และโฮล เมื่อมีแสงตกกระทบเซลล์ที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 800 nm หรือมีพลังงานมากกว่า 1.55 eV ผลิตพาหะอิเล็กตรอนและโฮลขึ้น 4. HTL ในการศึกษานี้ใช้ฟิล์มบาง CuI มีหน้าที่ดึงดูดพาหะโฮลจากชั้น PS มีสมบัติเป็น P-Type มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี 5. ชั้นขั้วไฟฟ้าแอโนด (Anode) ในการศึกษานี้ใช้ Au Carbon tape และ ITO/Glass มีหน้าที่รวบรวมพาหะ โดยเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้แสดงดังรูปที่ 5.17 อย่างไรก็ตามการนำขั้วไฟฟ้า Cu tape มาใช้นั้นทำให้ชั้น PS เกิดการสลายตัว

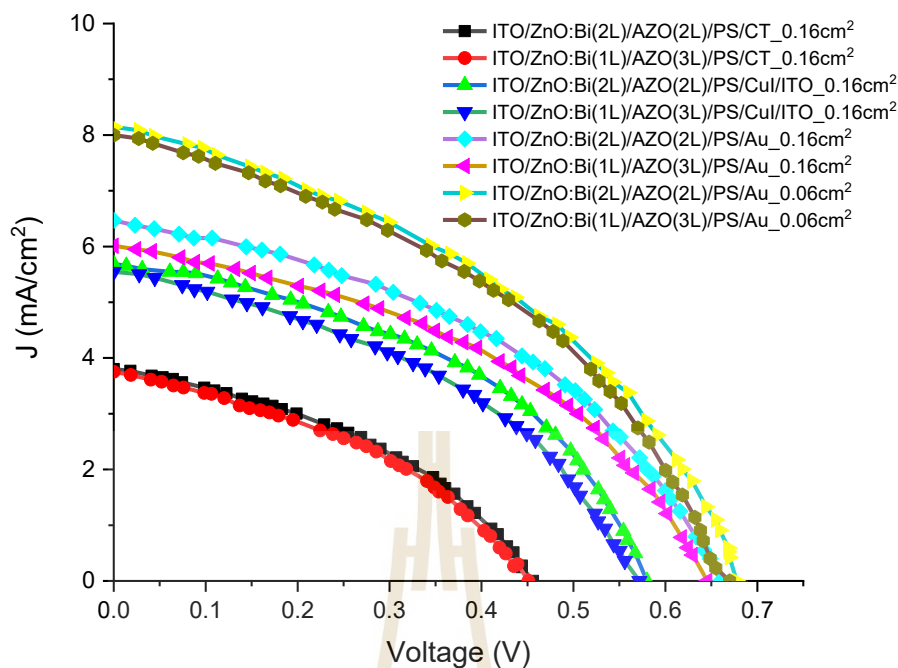
รูปที่ 5.18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้า (V) กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด PSC ที่มีโครงสร้างแตกต่างกัน โดยมีการเปลี่ยนแปลงชั้น ETL ระหว่าง ZnO:Bi(2L)/AZO(2L) และ ZnO:Bi(1L)/AZO(3L) รวมถึงการใช้ขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ได้แก่ ITO, Au และ Carbon tape (CT) จากผลการทดลองพบว่า โครงสร้างที่ใช้ ZnO:Bi(2L)/AZO(2L) ร่วมกับขั้วไฟฟ้า Au บน PSC ที่มีพื้นที่ 0.16 cm^2 ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจรสูงสุด (J_{sc}) และแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด (V_{oc}) สูงที่สุด แสดงถึงประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานไฟฟ้าที่ดีที่สุด ในขณะที่ขั้วไฟฟ้า ITO และ Carbon tape ส่งผลให้ค่ากระแสไฟฟ้าลดลงอย่างเห็นได้ชัด การเปลี่ยนความหนาของ ZnO:Bi จาก 1L เป็น 2L ช่วยลดการเกิดการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอน-โฮล (recombination) และช่วยการขนส่งอิเล็กตรอนอย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้ PSC มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้น นอกจากนี้ เมื่อขนาดของเซลล์ลดลงจาก 0.16 cm^2 เป็น 0.06 cm^2 พบว่าค่ากระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งอาจเป็นผลจากการลดการสูญเสียที่ขอบเซลล์และความสม่ำเสมอของฟิล์มที่ดีขึ้นในพื้นที่ขนาดเล็ก ดังนั้นโครงสร้าง ZnO:Bi(2L)/AZO(2L) ร่วมกับขั้วไฟฟ้า Au เป็นโครงสร้างที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในงานวิจัยนี้



รูปที่ 5.16 โครงสร้างของ PSC (ก) Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Au (ข) Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Carbon tape และ (ค) Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /CuI/ITO/Glass



รูปที่ 5.17 โครงสร้างของPSC (ก) Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Au (ข) Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Carbon tape-Cu tape และ (ค) Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /CuI/ITO/Glass



รูปที่ 5.18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้า (V) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) ของ PSC

ตารางที่ 5.2 แสดงค่า V_{oc} , I_{sc} , FF, และ PCE ของ PSC ที่เงื่อนไข โครงสร้างแตกต่างกันจากการเปรียบเทียบโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด PSC ภายใต้การเปลี่ยนแปลงชั้น ETL ระหว่าง ZnO:Bi/AZO ที่มีความหนาแตกต่างกันและใช้วัสดุขั้วไฟฟ้าหลายชนิด พบว่าโครงสร้างที่มีชั้น ZnO:Bi(2L)/AZO(2L) ร่วมกับขั้วไฟฟ้า Au ให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงที่สุด โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้กับเซลล์ขนาดเล็ก 0.06 cm^2 ซึ่งให้ค่า $V_{oc} = 0.677 \text{ V}$, $I_{sc} = 8.147 \text{ mA}$, $FF = 0.40$ และ PCE สูงถึง 2.22% สูงกว่าโครงสร้างอื่นทั้งหมดในงานวิจัยนี้

ประสิทธิภาพที่สูงขึ้นของโครงสร้าง ZnO:Bi(2L)/AZO(2L)/Au มีความเกี่ยวข้องกับหลายปัจจัย ได้แก่

1. การเพิ่มความหนาของ ZnO:Bi จาก 1L เป็น 2L ช่วยลดการเกิดการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอน-โฮล และเพิ่มประสิทธิภาพในการนำส่งอิเล็กตรอน
2. ชั้น AZO(2L) มีความเหมาะสมในการนำส่งพาหะอิเล็กตรอน พื้นผิวเรียบมีความสม่ำเสมอ และมีความโปร่งแสงที่ดีสามารถช่วยเพิ่มการดูดกลืนแสงของชั้นดูดกลืนได้
3. การเลือกใช้ขั้วไฟฟ้า Au ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงและค่าความต้านทานต่ำ มีผลต่อการเพิ่มค่า Fill Factor (FF) ของ PSC

ตารางที่ 5.2 ค่า V_{oc} , I_{sc} , FF, และ PCE ของ PSC ที่เงื่อนไข โครงสร้างแตกต่างกัน

Structure	Cell (cm ²)	V_{oc} (V)	I_{sc} (A)	P_{mp} (mW)	FF	PEC (%)
Glass/ITO/ZnO:Bi(1L)/AZO(3)/PS /CT	0.16	0.41	3.72	0.660	0.39	0.66
Glass/ITO/ZnO:Bi(2L)/AZO(2L)/PS /CT		0.45	3.80	0.692	0.40	0.69
Glass/ITO/ZnO:Bi(1L)/AZO(3L)/PS /CuI/ITO		0.51	5.56	1.298	0.41	1.31
Glass/ITO/ZnO:Bi(2L)/AZO(2L)/PS /CuI/ITO		0.50	5.68	1.353	0.41	1.35
Glass/ITO/ZnO:Bi(1L)/AZO(3L)/PS /Au		0.65	6.02	1.667	0.43	1.66
Glass/ITO/ZnO:Bi(2L)/AZO(2L)/PS /Au		0.60	6.49	1.836	0.43	1.82
Glass/ITO/ZnO:Bi(1L)/AZO(3L)/PS /Au	0.06	0.62	8.0	2.157	0.42	2.17
Glass/ITO/ZnO:Bi(2L)/AZO(2L)/PS /Au		0.67	8.17	2.206	0.40	2.22

นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อขนาดของเซลล์ลดลงจาก 0.16 cm² เป็น 0.06 cm² ค่า PCE เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดในทุกโครงสร้างที่ใช้ Au แสดงให้เห็นว่าขนาดของเซลล์มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของ PCE โดยเกิดจากความสม่ำเสมอของพื้นผิวฟิล์ม PS ที่ดีกว่าในเซลล์ขนาดเล็ก

ดังนั้นโครงสร้าง ZnO:Bi(2L)/AZO(2L) ร่วมกับขั้วไฟฟ้า Au เป็นองค์ประกอบที่เหมาะสมที่สุดในการเพิ่มประสิทธิภาพของ PSC ในงานวิจัยนี้ ทั้งในด้านแรงดันไฟฟ้า กระแสไฟฟ้า FF และ PCE

รูปที่ 5.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง V_{oc} กับ PSC พบว่าค่า V_{oc} ของ PSC มีค่าอยู่ในช่วง 0.450V-0.650V โดยเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/PS/Au ให้ V_{oc} ที่สูงกว่าเงื่อนไขอื่นๆ ที่ประมาณ 0.650V เซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/PS/CuI/ITO ให้ V_{oc} ประมาณ 0.571V และเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/PS/Carbon tape ให้ V_{oc} ที่ต่ำกว่าเงื่อนไขอื่นๆ ที่ประมาณ 0.450V

รูปที่ 5.20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง I_{sc} กับ PSC พบว่าค่า I_{sc} ของ PSC มีค่าอยู่ในช่วง $3.7\text{mA}/\text{cm}^2$ – $8.1\text{mA}/\text{cm}^2$ โดยเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/PS/Au ให้ I_{sc} ที่สูงกว่าเงื่อนไขอื่นๆ ที่ประมาณ $6.5\text{mA}/\text{cm}^2$ เซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/PS/CuI/ITO ให้ I_{sc} ประมาณ $5.5\text{mA}/\text{cm}^2$ และเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/PS/Carbon tape ให้ I_{sc} ที่ต่ำกว่าเงื่อนไขอื่นๆ ที่ประมาณ $3.7\text{mA}/\text{cm}^2$

รูปที่ 5.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง FF กับ PSC พบว่าค่า FF ของ PSC มีค่าอยู่ในช่วง $0.39 - 0.43$ โดยเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/PS/Au ให้ FF ที่สูงกว่าเงื่อนไขอื่นๆ ที่ประมาณ 0.43 เซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/PS/CuI/ITO ให้ FF ประมาณ 0.41 และเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/PS/Carbon tape ให้ FF ที่ต่ำกว่าเงื่อนไขอื่นๆ ที่ประมาณ 0.40

รูปที่ 5.22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง PCE กับ PSC พบว่าค่า PCE ของ PSC มีค่าอยู่ในช่วง $0.6\% - 2.2\%$ โดยเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/PS/Au ให้ PCE ที่สูงกว่าเงื่อนไขอื่นๆ ที่ประมาณ $1.8\%-2.2\%$ เซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/PS/CuI/ITO ให้ PCE ประมาณ 1.31% และเซลล์แสงอาทิตย์โครงสร้าง Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/PS/Carbon tape ให้ PCE ที่ต่ำกว่าเงื่อนไขอื่นๆ ที่ประมาณ 0.66%

จากผลการทดลองที่แสดงในรูปที่ 5.19–5.22 พบว่าโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ ที่มีการเปลี่ยนแปลงชั้นวัสดุต่างๆ ส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพของเซลล์ โดยเฉพาะค่าพารามิเตอร์หลัก ได้แก่ V_{oc} , I_{sc} , FF และ PCE ซึ่งแต่ละโครงสร้างมีค่าที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน

รูปที่ 5.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า V_{oc} กับโครงสร้าง PSC พบว่า V_{oc} มีค่าอยู่ในช่วง 0.450 – 0.650 V โดยเซลล์ที่ใช้โครงสร้าง Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/PS/Au ให้ค่า V_{oc} สูงสุดประมาณ 0.650 V ในขณะที่โครงสร้างที่ใช้ Carbon tape เป็นขั้วไฟฟ้า ให้ค่า V_{oc} ต่ำที่สุดที่ประมาณ 0.450 V ส่วนโครงสร้างที่ใช้ ITO ให้ V_{oc} อยู่ที่ประมาณ 0.571 V

รูปที่ 5.20 แสดงความสัมพันธ์ของค่า I_{sc} โดยพบว่าอยู่ในช่วง 3.7 – $8.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ ซึ่งโครงสร้างที่ใช้ Au เป็นขั้วไฟฟ้าให้ค่า I_{sc} สูงที่สุดที่ประมาณ 6.5 – $8.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ ในขณะที่โครงสร้างที่ใช้ Carbon tape ยังคงให้ค่าต่ำสุดประมาณ $3.7\text{ mA}/\text{cm}^2$ แสดงให้เห็นถึงคุณสมบัติของวัสดุขั้วไฟฟ้าที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการขนส่งประจุของ PSC

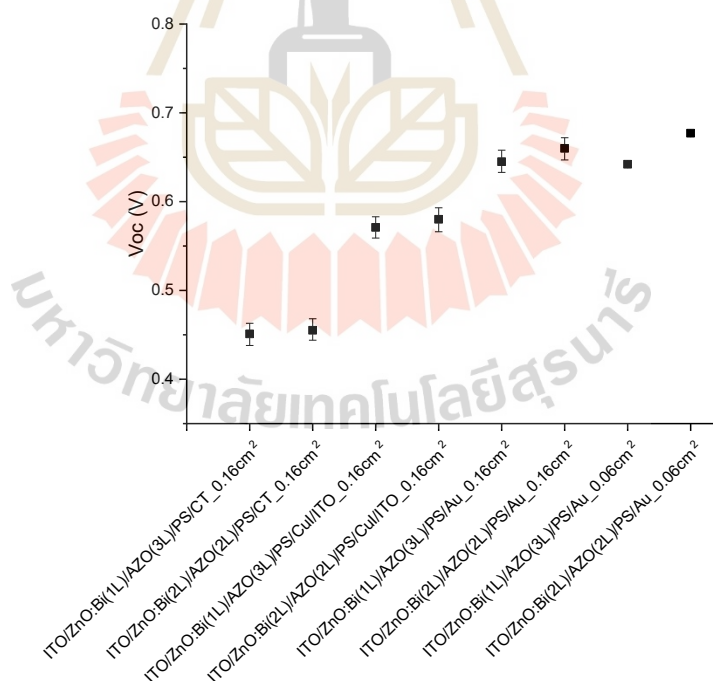
ในรูปที่ 5.21 พบว่า Fill Factor (FF) ของเซลล์อยู่ในช่วง 0.39 – 0.43 โดยโครงสร้างที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดมักให้ค่า FF สูงกว่า 0.42 ซึ่งส่วนใหญ่เป็นโครงสร้างที่ใช้ขั้วไฟฟ้า Au และผ่านการแอลไลน์ชั้น ZnO:Bi/AZO ด้วยเทคนิค RTA ที่ 890°C เป็นเวลา 20 วินาที

รูปที่ 5.22 แสดงให้เห็นถึงค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานเซลล์ ที่อยู่ในช่วง 0.66 – 2.22% โดยเซลล์ที่มีโครงสร้าง Glass/ITO/ZnO:Bi/AZO/PS/Au ให้ PCE สูงสุดถึง 2.22% ซึ่งสูงกว่า

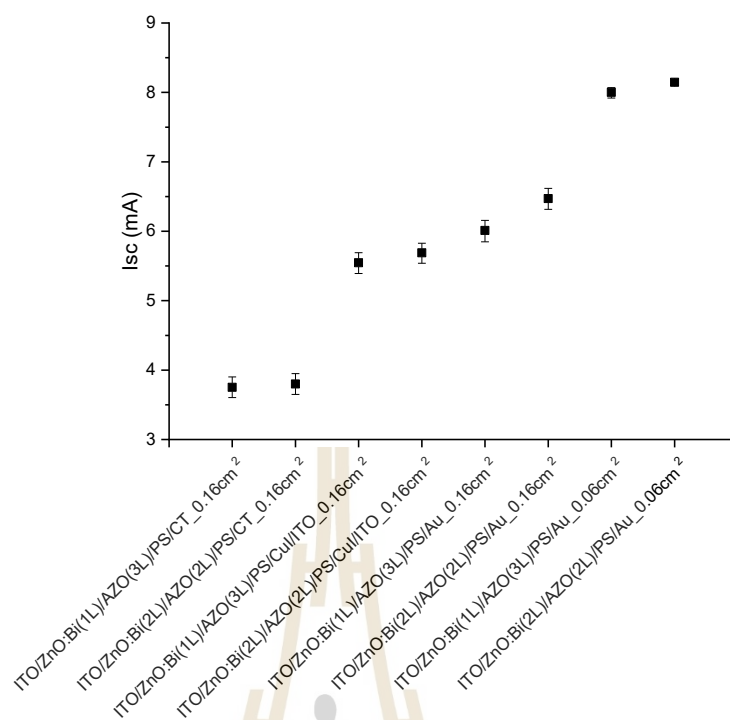
โครงสร้างอื่น ๆ อย่างชัดเจน ส่วนโครงสร้างที่ใช้ Carbon tape ยังคงให้ PCE ต่ำที่สุดที่ประมาณ 0.66%

ดังนั้นโครงสร้าง PSC ต้นแบบที่ใช้ ETL เป็นชั้น ZnO:Bi/AZO ที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิ 890°C ซึ่งเป็นเทคนิคใหม่ในการปรับปรุงคุณภาพของชั้น ETL พบว่าให้ผลลัพธ์ที่ดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ทั้งในส่วน of V_{oc} , I_{sc} และ PCE เช่น โครงสร้าง Glass/ITO/ZnO:Bi(2L)/AZO(2L)/PS/Au ให้ค่า PCE สูงถึง 2.22% และค่า I_{sc} สูงถึง 8.1 mA แสดงให้เห็นถึงการจัดเรียงโครงสร้างผลึกที่ดีขึ้น และลดการเกิด defect ภายในวัสดุ ZnO:Bi และ AZO ซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการแยกและขนส่งประจุภายในเซลล์ได้ดี

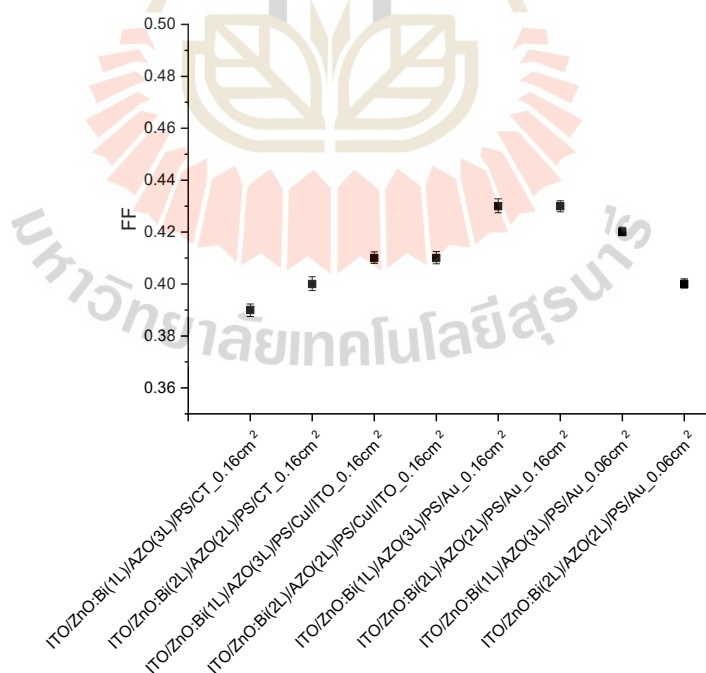
อย่างไรก็ตาม แม้ว่าผล V_{oc} , I_{sc} และ PCE ที่ได้จากการทดลองแสดงให้เห็นถึงศักยภาพของชั้น ZnO:Bi/AZO อย่างชัดเจน แต่ยังคงพบว่า ค่า PCE โดยรวมยังไม่สูงเท่าที่ควร เมื่อพิจารณาจากคุณสมบัติของวัสดุ โดยมีสาเหตุหลักมาจาก ปัญหาการควบคุมความชื้นในกระบวนการผลิต ซึ่งมีผลต่อคุณภาพของชั้นเพอรอฟสไกต์โดยตรง ความชื้นในขณะการ Dry ฟิล์มบาง PS บน Hotplate สามารถส่งผลต่อการสลายตัวของผลึก PS และเกิด defect ได้ง่าย ส่งผลให้ PCE ลดลงจากศักยภาพที่แท้จริงของโครงสร้าง



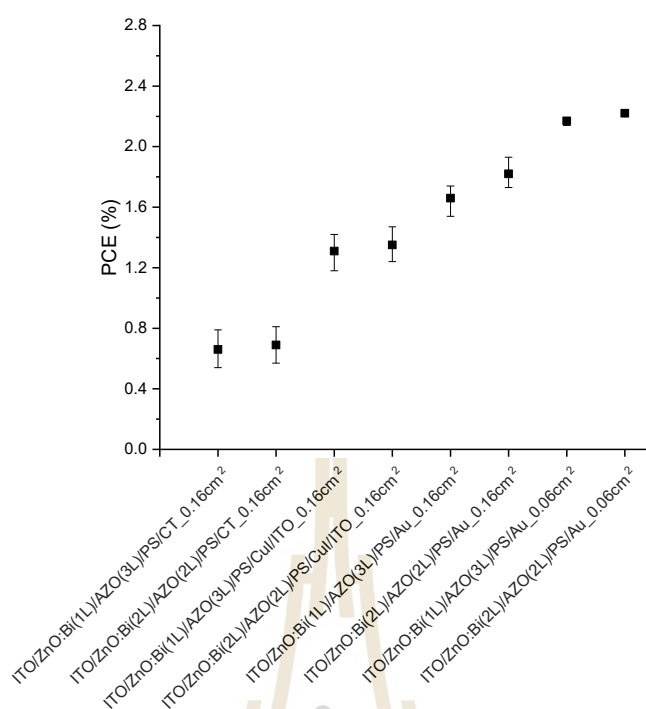
รูปที่ 5.19 ความสัมพันธ์ระหว่าง V_{oc} กับ PSC



รูปที่ 5.20 ความสัมพันธ์ระหว่าง Isc กับ PSC



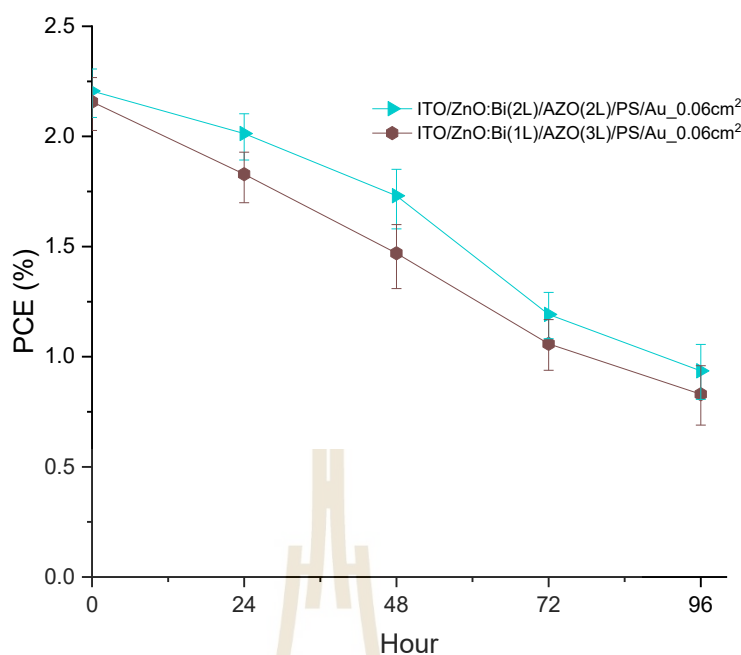
รูปที่ 5.21 ความสัมพันธ์ระหว่าง FF กับ PSC



รูปที่ 5.22 ความสัมพันธ์ระหว่าง PCE กับ PSC

จากรูปที่ 5.23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า PCE กับช่วงเวลาที่เปลี่ยนแปลงไปของ PSC ที่มีขนาดเซลล์เท่ากับ 0.06 cm² โดยทำการเก็บผลจำนวน 96 ชั่วโมง พบว่าค่า PCE ของเซลล์แสงอาทิตย์มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องในทุกช่วงเวลา ซึ่งสามารถวิเคราะห์อัตราการลดลงของประสิทธิภาพต่อชั่วโมงได้ ดังนี้

สำหรับโครงสร้าง ZnO:Bi(2L)/AZO(2L)/PS/Au พบว่า PCE ลดลงจากประมาณ 2.15% เหลือ 1.10% หลัง 96 ชั่วโมง คิดเป็นการลดลงเฉลี่ยประมาณ 0.51% ต่อชั่วโมง ขณะที่โครงสร้าง ZnO:Bi(1L)/AZO(3L)/PS/Au เริ่มต้นที่ประมาณ 2.00% และลดลงเหลือ 1.00% ในช่วงเวลาเดียวกัน คิดเป็นอัตราการลดลงเฉลี่ยประมาณ 0.52% ต่อชั่วโมง อย่างไรก็ตามแม้มีการปรับปรุงโครงสร้างชั้น ZnO:Bi/AZO ด้วยกระบวนการ Rapid Thermal Annealing (RTA) ที่อุณหภูมิ 890°C ซึ่งเป็นแนวทางใหม่ในงานวิจัยนี้ แต่ยังคงพบว่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ยังคงลดลงอย่างต่อเนื่อง โดยสาเหตุหลักมาจากการควบคุมความชื้นในกระบวนการผลิตที่ยังต่ำไม่เพียงพอ ส่งผลให้ชั้น PS เกิดการเสื่อมสภาพเมื่อเวลาผ่านไป



รูปที่ 5.23 ความสัมพันธ์ระหว่าง PCE กับช่วงเวลาเปลี่ยนแปลงไปของ PSC ที่ขนาดเซลล์เท่ากับ 0.06cm^2

5.7 การวิเคราะห์ต้นทุนการผลิต PSC

ตารางที่ 5.3 และ 5.4 แสดงการประมาณราคาเครื่องจักรสำหรับผลิต PSC กับเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิกอนโครงสร้างพื้นฐานเพื่อเป็นทางเลือกให้กับอุตสาหกรรมเซลล์แสงอาทิตย์ พบว่าเครื่องจักรสำหรับเคลือบฟิล์มบางซิลิกอนด้วยวิธีพลาสมา (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition : PECVD) นั้นมีราคาที่สูงมากที่สุด เมื่อเทียบกับรายการอื่นๆ เนื่องจากต้องใช้ระบบสุญญากาศในการผลิต จึงทำให้ต้นทุนในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอนมีราคาที่สูงกว่า PSC ถึง 200 เท่า ในขณะที่ PSC ไม่จำเป็นต้องใช้ระบบสุญญากาศจึงทำให้สามารถใช้เครื่องจักรในราคาที่ถูกลงมาก

จากการประเมินต้นทุนรวมของเครื่องจักรสำหรับการผลิต PSC อยู่ที่ประมาณ 8 แสนบาท ในขณะที่ระบบการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิกอนมีต้นทุนสูงกว่าถึง 231 ล้านบาท สะท้อนให้เห็นถึงศักยภาพด้านความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจของ PSC ได้อย่างชัดเจน นอกจากนี้ เครื่องจักรสำหรับการผลิต PSC ยังมีขนาดกะทัดรัด เคลื่อนย้ายสะดวก และสามารถปรับเปลี่ยนกระบวนการได้ง่าย จึงเหมาะสมกับการวิจัยและพัฒนาในระดับห้องปฏิบัติการ รวมถึงสามารถขยายสู่ระดับอุตสาหกรรมได้ในอนาคต

ตารางที่ 5.3 ประมาณราคาเครื่องจักรที่ใช้ในการผลิต PSC

รายการ	การใช้งาน	ราคา(บาท)
1.เครื่อง Spin Coater รุ่น WS-400B-8NPP /LITE	เคลือบสาร ZnO:Bi, AZO และสารเพอรอฟสไกต์	400,000
2.เตาอบความร้อนต่ำ เตา Memmert	Dry फिल्मบาง nc-ZnO :Bi/AZO	50,000
3.Hotplate	Dry फिल्मบาง PS	40,000
4.เครื่อง Fast firing	ทำให้ฟิล์มบาง nc-ZnO :Bi/AZO เกิดผลึกขึ้น	200,000
5.เครื่อง NeoCoater รุ่นMP-19020NCTR	สร้างขั้วไฟฟ้า Au ให้กับ PSC	160,000
รวม		810,000

ตารางที่ 5.4 ประมาณราคาเครื่องจักรสำหรับผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอนโครงสร้างพื้นฐาน

รายการ	การใช้งาน	ราคา(บาท)
1.PVD, PECVD	ใช้สร้างรอยต่อ p-n Si และชั้น SiN_x	200,000,000
2.Compressed dry air (CDA)	ใช้อัดอากาศเพื่อปิดวาล์ว	200,000
3.Gas cabinet	ใช้เก็บถังก๊าซ SiH_4 , PH_3 , B_2H_6 และ H_2	6,500,000
4.Gas monitoring	ตรวจสอบก๊าซรั่ว	1,200,000
5.Gas scrubber	กำจัดก๊าซออกจาก PECVD	5,000,000
6.Gas piping	ระบบท่อต่อระหว่างเครื่อง PECVD และ PVD ถึงเก็บก๊าซกับเครื่องกำจัดก๊าซอันตราย	3,000,000
7.Chiller	ใช้หล่อเย็นเครื่อง PECVD และ PVD	5,000,000
8.Bled blaster	ใช้ทำความสะอาดอุปกรณ์ภายในเครื่อง PECVD และ PVD	150,000
9.Crane & Hoist	ใช้ยกชิ้นส่วนเครื่องจักร เพื่อติดตั้งและบำรุงรักษา	500,000
10.Screen printing	ใช้ทำขั้วไฟฟ้าด้านหน้าและด้านหลัง	10,000,000
รวม		231,550,000

บทที่ 6

สรุปงานวิจัย และข้อเสนอแนะ

6.1 สรุปผลการทำวิจัย

สามารถผลิตฟิล์มบาง ZnO ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมที่มีความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์จาก 0at% ถึง 6.0at% และฟิล์มบาง ZnO ที่เจือด้วยบิสมัทที่ 0.2 at.% และ CTAB 0.3 wt% ด้วยเทคนิค Sol-gel ภายใต้การ RTA ที่อุณหภูมิสูง โดยฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้นอะตอมเปอร์เซ็นต์ของอะลูมิเนียมมากกว่า 2.5at.% ขึ้นไปให้ลักษณะทางโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวที่เรียบ มีความสม่ำเสมอ และไม่มีรอยแตกร้าว ในขณะที่ฟิล์มบาง ZnO: Bi นั้นมีลักษณะทางโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวที่มีกลีบอย่างหนาแน่นซึ่งช่วยในการดักจับแสงได้ดี อีกทั้งลักษณะพื้นผิวนั้นมีความสม่ำเสมอและไม่มีรอยแตกร้าวเช่นกัน นอกจากนี้ฟิล์มบาง AZO/nc-ZnO:Bi ซึ่งเป็นฟิล์มบางที่สร้างขึ้นมาเพื่อรวมคุณสมบัติของทั้งฟิล์มบาง AZO และฟิล์มบาง nc-ZnO: Bi เข้าด้วยกัน พบว่าลักษณะทางโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวนั้นมีความสม่ำเสมอ และเรียบไม่มีรอยแตกร้าวอีกทั้งให้ค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโตที่สูงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบาง AZO และฟิล์มบาง ZnO :Bi

เมื่อส่องด้วยกล้อง FESEM พบว่าภายในพื้นผิวมีผลึกทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5-30nm อยู่อย่างหนาแน่นทั่วทั้งผิวของฟิล์มบาง โดยฟิล์มบางที่ผลิตได้มีความโปร่งแสงสูง โดยเฉพาะฟิล์มบาง nc-ZnO: Bi ให้ค่า T% มากกว่าร้อยละ 85 ในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้ และมีค่า Photocurrent gain ประมาณ 10^4 เท่า ในขณะที่ฟิล์มบาง AZO นั้นให้ค่ากระแสโฟโตที่สูงมากกว่าฟิล์มบาง nc-ZnO: Bi เล็กน้อย แต่ให้ค่า Photocurrent gain ที่ต่ำประมาณ 10^2 เท่า อย่างไรก็ตาม ฟิล์มบาง AZO /nc-ZnO: Bi นั้นให้ค่าความหนาแน่นของกระแสโฟโต และค่า Photocurrent gain ที่สูงเช่นกัน รวมถึงค่าการทะลุผ่านของแสงด้วย สำหรับงานวิจัยนี้ฟิล์มบาง AZO ที่ความเข้มข้น 4.0at% เคลือบอยู่บนชั้น nc-ZnO: Bi และผ่านการการอบแบบ RTA ที่อุณหภูมิมากกว่า 800°C โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 890°C เป็นเวลา 20 วินาที ให้ผลทางไฟฟ้า และทางแสงที่ดีกว่าเงื่อนไขอื่นๆ อีกทั้งการ RTA ให้ค่าความต้านทานของแผ่นฐาน ITO ที่ต่ำกว่าการแอลนีลแบบทั่วไปมาก ทำให้เหมาะสมต่อการนำมาสร้างเป็น ETL ใน PSC

PSC ที่ประกอบไปด้วยฟิล์มบาง AZO/nc-ZnO: Bi ผ่านการอบแบบ RTA ที่อุณหภูมิ 890°C นาน 20 วินาที สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็น ETL สำหรับ PSC ต้นแบบในโครงสร้าง Glass/ITO/nc-ZnO:Bi/AZO/PS/Au ให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานประมาณ 2.2% V_{oc} ประมาณ 0.677V, I_{sc}

ประมาณ 8.14 mA/cm^2 และ FF ประมาณ 0.40 โดยที่เซลล์แสงอาทิตย์ที่ประกอบด้วยชั้น ETL โครงสร้างเป็น $\text{ZnO:Bi(2L)/AZO(2L)}$ ให้ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานที่สูงกว่า ZnO:Bi(1L)/AZO(3) อยู่เล็กน้อย

6.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการวิจัย พบว่าการสร้างชั้น HTL ด้วย CuI โดยการเคลือบชั้น Cu ลงไปบนชั้น PS โดยตรงนั้นทำให้ชั้นของ PS เกิดการละลายตัวขึ้นจึงทำให้ผู้วิจัยสร้างชั้น CuI บนแผ่นฐานของ ITO ก่อนแล้วจึงนำมาประกบกันทำให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานที่ได้นั้นไม่สูงตามที่คาดไว้ ดังนั้นจึงควรใช้เป็นแบบสารละลาย CuI มาเคลือบลงบนชั้น PS โดยตรงเลยจึงทำให้การส่งผ่านพาหะระหว่างรอยต่อ ดีมากขึ้นและส่งผลให้ PSC มีประสิทธิภาพที่สูงมากขึ้นเช่นกัน

การศึกษาปัจจัยอื่นๆ ของฟิล์มบาง PS ที่อาจมีผลต่อสมบัติทางพื้นผิว ทางแสง เพื่อให้ได้ค่า Photocurrent gain ที่สูง และการสร้าง HTL ลงบนชั้น PSC สามารถเพิ่มค่า V_{oc} และ I_{sc} ส่งผลให้ค่า η ของ PSC เพิ่มขึ้นได้



รายการอ้างอิง

- Alias, N., Ali Umar, A., Sadikin, S.N., Ridwan, J., Hamzah, A.A., Ali Umar, M.I., Ehsan, A.A., Nurdin, M., and Zhan, Y. (2023). **Air-processable perovskite solar cells by hexamine molecule phase stabilization**. ACS Omega 8(21): 18874–18881.
- Asuo, I.M., Gedamu, D., Doumon, N.Y., Ka, I., Pignolet, A., Cloutier, S.G., and Nechache, R. (2020). **Ambient condition-processing strategy for improved air-stability and efficiency in mixed-cation perovskite solar cells**. Materials Advances 1(6): 1866–1876.
- Abuelwafa, A.A., Abd El-sadek, M.S., Elnobi, S., and Soga, T. (2021). **Effect of transparent conducting substrates on the structure and optical properties of tin (II) oxide (SnO) thin films: Comparative study**. Ceram. Int. 47: 13510–13518.
- Achour, Z.B., Ktari, T., Ouertani, B., Touayar, O., Bessais, B., and Ben Brahim, J. (2007). **Effect of doping level and spray time on zinc oxide thin films produced by spray pyrolysis for transparent electrodes applications**. Sens. Actuators A Phys. 134: 447–451.
- Amalina, M.N., and Rusop, M. (2013). **Investigation on the I₂:CuI thin films and its stability over time**. Microelectron. Eng. 108: 106–111.
- Bagha, G., Samavati, K., Naffakh-Moosavy, H., and Matin, L.F. (2024). **Controlling surface morphology of Ag-doped ZnO as a buffer layer by dispersion engineering in planar perovskite solar cells**. Scientific Reports 14(1): 4617.
- Bouhjar, F., Marí Soucase, B., and Bessaïs, B. (2018). **Hydrothermal fabrication and characterization of ZnO/Fe₂O₃ heterojunction devices for hydrogen production**. J. Anal. Pharm. Res. 7.
- Chen, T., Chen, W.L., Foley, B.J., Leed, J., Jacob, C.R., Peter, J.Y., Browne, C.M., Harrigere, L.W., Zhanga, D., Parkf, C., Yoonf, M., Changb, Y.M., Choic, J.J., and Leea, S.H. (2017). **Origin of long lifetime of band-edge charge carriers in organic-inorganic lead iodide perovskites**. PNAS. 114(29): 7519–7524.

- Chen, Z., Dong, Q., Liu, Y., Bao, C., Fang, Y., Lin, Y., Tang, S., Wang, Q., Xiao, X., Bai, Y., Deng, Y., and Huang, J. (2017). **Thin single crystal perovskite solar cells to harvest below-bandgap light absorption**. NATURE COMMUNICATIONS.
- Cheng, W.X., Ding, A.L., Zheng, X.S., Qiu, P.S., and He, X.Y. (2009). **Optical and electrical properties of ZnO nanocrystalline textured films prepared by DC reactive magnetron sputtering**. J. Phys.: Conf. Ser. 152.
- Chinnakutti, K.K., Panneerselvam, V., Govindarajan, D., Soman, A.K., Parasuraman, K., and Salammal, S.T. (2019). **Optoelectronic and electrochemical behaviour of γ -CuI thin films prepared by solid iodination process**. Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 29: 533–540.
- Choe, S.-H., Kim, Y.-S., Choi, J.-Y., Park, Y.-J., Cha, B.-C., Kong, Y.-M., and Kim, D. (2019). **Effects of rapid thermal annealing on the structural, optical, and electrical properties of ZnO/Ag/SnO₂ tri-layer films**. Korean J. Met. Mater. 57: 506–509.
- Chakraborty, M., Roy, D., Biswas, A., Thangavel, R., and Udayabhanu, G. (2016). **Structural, optical and photo-electrochemical properties of hydrothermally grown ZnO nanorods arrays covered with α -Fe₂O₃ nanoparticles**. RSC Adv. 6(79): 75063–75072.
- Correa Baena, J.P., Steier, L., Tress, W., Saliba, M., Neutzner, S., Matsui, T., Giordano, F., Jacobsson, T.J., Srimath Kandada, A.R., Zakeeruddin, S.M., Petrozza, A., Abate, A., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M., and Hagfeldt, A. (2015). **Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering**. Energy & Environmental Science 8(10): 2928–2934.
- Dkhissi, Y., Braunger, S., Chen, D., Weerasinghe, H., Spiccia, L., Bing, C., and Caruso, R. (2016). **Stability comparison of perovskite solar cells based on zinc oxide and titania on polymer substrates**. ChemSusChem 9.
- Dong, Q., Fang, Y., Shao, Y., Mulligan, P., Qiu, J., Cao, L., and Huang, J. (2015). **Electron-hole diffusion lengths > 175 nm in solution-grown CH₃NH₃PbI₃ single crystals**. SCIENCE sciencemag.org. 347(6225): 967-970.
- Deng, Y., Peng, E., Shao, Y., Xiao, Z., Dong, Q., and Huang, J. (2015). **Scalable fabrication of efficient Organolead trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers**. Energy Environ. Sci. 8(5): 1544-1550.

- Ebadi, F., Aryanpou, M., Mohammadpour, R., and Taghavinia, N. (2019). **Coupled Ionic-Electronic Equivalent Circuit to Describe Asymmetric Rise and Decay of Photovoltage Profile in Perovskite Solar Cells.** *nature*.
- Eperon. G.E., Stranks, S.D., Menelaou, C., Johnston, M.B., Herz, L.M., and Snaith, H.J. (2014). **Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells.** *Energy Environ. Sci.* 7(3): 982-988.
- Etgar, L., Gao, P., Xue, Z., Peng, Q., Chandiran, A.K., Liu, B., Nazeeruddin, M.K., and Grätze, M. (2012). **Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ Heterojunction Solar Cells.** *J. Am. Chem. Soc.* 134: 17396-17399.
- Fan, P., Gu, D., Liang, G.X., Luo, J.T., Chen, J.L., Zheng, Z.H., and Zhang, D.P. (2016). **High-performance perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition.** *Scientific Reports*.
- Fangsuwannarak, T., Rattanawichai, P., Laohawiroj, S., Limsiri, W., Naidoo, N.J., Phatthanakun, R., and Fangsuwannarak, K. (2022). **Conductivity improvement of spherical nano-crystalline $\text{ZnO}:\text{Bi}$ /indium tin oxide layer for low cost of semiconductor devices.** *Integr. Ferroelectr.* 222: 14–27.
- Gadallah, A.S., and El-Nahass, M.M. (2013). **Structural, optical constants and photoluminescence of ZnO thin films grown by sol-gel spin coating.** *Adv. Condens. Matter Phys.* 2013: 234546.
- Gutowski, V., Li, S., and Yang, W. (2007). **Multi-functional nano-materials for advanced automotive applications.** (2007).
- Gebremichaela, B., Alemu, G., and Mola, G.T., (2017). **Conductivity of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin film perovskite stored in ambient atmosphere.** *Physica B.* 514(1): 85–88.
- Hadouchi, W., Rousset, J., Tondelier, D., Geffroy, B., and Bonnassieux, Y. (2016). **Zinc oxide as a hole blocking layer for perovskite solar cells deposited in atmospheric conditions.** *RSC Adv.* 6(72): 67715–67723.
- Han, G.S., Chung, H.S., Kim, B.J., Kim, D.H., Lee, J.W., Swain, B.S., Mahmood, K., Yoo, J.S., Park, N.G., Lee, J.H., and Jung, H.S. (2015). **Retarding charge recombination in perovskite solar cells using ultrathin MgO -coated TiO_2 nanoparticulate films.** *J. Mater. Chem. A.* 3(17): 9160-9164.

- Huang, F., Dkhissi, Y., Huang, W., Xiao, M., Benesperi, I., Rubanov, S., Zhu, Y., Lin, X., Jiang, L., Zhou, Y.A., Weale, G., Etheridge, J., McNeill, C.R., Caruso, R.A., Bach, U., Spiccia, L., and Cheng, Y.B. (2014). **Gas-assisted preparation of lead iodide perovskite films consisting of a monolayer of single crystalline grains for high efficiency planar solar cells.** *Nano Energy*. 10(9): 10-18.
- Hao, F., Stoumpos, C.C., Liu, Z., Chang, P.H., and Kanatzidis, M.G. (2014). **Controllable Perovskite Crystallization at a Gas - Solid Interface for Hole Conductor-Free Solar Cells with Steady Power Conversion Efficiency over 10%.** *J. Am. Chem. Soc.* 136: 16411-16419.
- Hao, H.L., Wu, L.K., Chung, W.J., Zhang, Y., and Shen, W.Z. (2015). **Process optimization of RTA on the characteristics of ITO-coated GaN-based LEDs.** *Microelectron Reliab.* 55(11): 2263–2268.
- Han, H., Adams, D., Mayer, J.W., and Alford, T. (2005). **Characterization of the physical and electrical properties of Indium tin oxide on polyethylene naphthalate.** *Journal of Applied Physics*. 98(8): 083705-083705-8.
- Hwang, Y.J., Boukai, A., and Yang, P. (2009). **High Density n-Si/n-TiO₂ Core/Shell Nanowire Arrays with Enhanced Photoactivity.** *Nano Lett.* 9(1): 410-415.
- Heo, J.H., Han, H.J., Kim, D., Ahn, T.K., and Im, S.H. (2015). **Hysteresis-less inverted CH₃NH₃PbI₃ Planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency.** *Energy Environ. Sci.* 8(5): 1602-1608.
- Huang, S.-H., Guan, C.-K., Lee, P.-H., Huang, H.-C., Li, C.-F., Huang, Y.-C., and Su, W.-F. (2020). **Toward all slot-die fabricated high efficiency large area perovskite solar cell using rapid near infrared heating in ambient air.** *Adv. Energy Mater.* 10(37): 2001567.
- Hadia, N., Ryabtsev, S., Domashevskaya, E., and Seredin, P. (2021). **Investigation of structural and optical properties of powder tin oxide (SnO_x) annealed in air.**
- Hong, T., Liu, Z., Yan, W., Zhang, X., Liu, J., Wang, J., and Han, J. (2015). **A novel quaternary solid solution photo-absorber material for photoelectrochemical hydrogen generation.** *Chem. Commun.* 51.

- Hsu, Y.-K., Chen, Y.-C., and Lin, Y.-G. (2015). **Novel ZnO/Fe₂O₃ core-shell nanowires for photoelectrochemical water splitting**. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7: 14157–14162.
- Hu, S.Y., Lee, Y.C., Lee, J.W., Huang, J.C., Shen, J.L., and Water, W. (2008). **The structural and optical properties of ZnO/Si thin films by RTA treatments**. *Appl. Surf. Sci.* 254: 1578–1582.
- Hwang, Y.J., Boukai, A., and Yang, P. (2009). **High density n-Si/n-TiO₂ core/shell nanowire arrays with enhanced photoactivity**. *Nano Lett.* 9: 410–415.
- Im, J.-H., Lee, C.-R., Lee, J.-W., Park, S.-W., and Park, N.-G. (2011). **6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell**. *Nanoscale* 3(10): 4088–4093.
- Jung, J.W., Chueh, C.-C., and Jen, A.K.Y. (2015). **A low-temperature, solution-processable, Cu-doped nickel oxide hole-transporting layer via the combustion method for high-performance thin-film perovskite solar cells**. *Advanced Materials* 27(47): 7874–7880.
- Jun, C., Kim, Y.-W., Cho, Y.-J., Bobade, S., Choi, D.-K., and Lee, S. (2009). **The effects of rapid thermal annealing on the performance of ZnO thin-film transistors**. *J. Korean Phys. Soc.* 55: 1925.
- Kaewphoka, J., Fangsuwannarak, T., and Rattanachan, S.T. (2014). **Synthesis of surfactant-assisted nanostructured Bi-doped zinc oxide for photo-sensing application**. *Book Synthesis of surfactant-assisted nanostructured Bi-doped Zinc oxide for photo-sensing application*, pp. 1–4.
- Khan, F., Ahmad, V., Alshahrani, T., Balobaid, A.S., and Alanazi, A.M. (2023). **Influence of Al doping in zinc oxide electron transport layer for the degradation triple-cation-based organometal halide perovskite solar cells**. *Heliyon* 9(5): e16069.
- Khan, H.R., Akram, B., Aamir, M., Malik, M.A., Tahir, A.A., Choudhary, M.A., and Akhtar, J. (2020). **Electronic tuning of zinc oxide by direct fabrication of chromium (Cr) incorporated photoanodes for visible-light driven water splitting applications**. *Sci. Rep.* 10: 9707.

- Khan, R., Uthirakumar, P., Kim, T.H., and Lee, I.-H. (2019). **Enhanced photocurrent performance of partially decorated Au nanoparticles on ZnO nanorods based UV photodetector.** *Mater. Res. Bull.* 115: 176–181.
- Keen, D.A., and Hull, S. (1995). **The high-temperature structural behaviour of copper(I) iodide.** *J. Phys.: Condens. Matter* 7: 5793–5804.
- Krongarrom, P., Rattanachan, S.T., and Fangsuwannarak, T. (2012). **ZnO doped with bismuth in case of in-phase behavior for solar cell application.** *Eng. J.* 16(3): 59–70.
- Lee, J.-W., Seol, D.-J., Cho, A.-N., and Park, N.-G. (2014). **High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$.** *Advanced Materials* 26(29): 4991–4998.
- Le, K.Q. (2021). **ITO-based electro-optical modulator integrated in silicon-on-insulator waveguide using surface plasmon interference.** *Physica B* 602: 412313.
- Li, J., Yao, J.X., Liao, X.Y., Yu, R.L., Xia, H.R., Sun, W.T., and Peng, L.M. (2017). **A contact study in hole conductor free perovskite solar cells with low temperature processed carbon electrodes.** *RSC Adv.* 7(34): 20732–20737.
- Liu, M., Johnston, M.B., and Snaith, H.J. (2013). **Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition.** *Nature* 501(7467): 395–398.
- Liu, P., Gao, P., Liu, X., Wang, H., He, J., Yang, X., Zeng, Y., Yan, B., Fang, J., and Ye, J. (2018). **High-performance organic-silicon heterojunction solar cells by using Al-doped ZnO as cathode interlayer.** *Solar RRL* 2(3): 1700223.
- Mohammed, Z., Sami, S., and Salih, J. (2023). **First-Principles Calculation of Structural, Electronic, and Optical Properties of Cubic Perovskite CsPbF_3 .** *East European Journal of Physics*: 263–270.
- Mohammed, K.I., Jasim, F.M., and Azawe, M.I. (2014). **Influence of thickness and crystalline structure on thermal and optical properties of ZnO thin films.** *Curr. Appl. Phys.* 14: 1318–1324.
- Narjis, A., El Aakib, H., Boukendil, M., El Hasnaoui, M., Nkhaili, L., Aberkouks, A., and Outzourhit, A. (2020). **Controlling the structural properties of pure and**

- aluminum doped zinc oxide nanoparticles by annealing. *J. King Saud Univ. Sci.* 32(1): 1074–1080.
- Noor, N.A., Iqbal, M.W., Zelai, T., Mahmood, A., Shaikh, H.M., Ramay, S.M., and Al-Masry, W. (2021). **Analysis of direct band gap $A_2\text{ScInI}_6$ ($A=\text{Rb, Cs}$) double perovskite halides using DFT approach for renewable energy devices.** *J. Mater. Res. Technol.* 13: 2491–2500.
- Ono, L., Ruiz Raga, S., Remeika, M., Winchester, A., Gabe, A., and Qi, Y. (2015). **Pinhole-free hole transport layer significantly improves stability of MAPbI_3 -based perovskite solar cells under operation conditions.** *J. Mater. Chem. A* 3.
- Qiu, F., Chu, J., Zirui, L., Xiang, J., Yang, J., and Wang, C. (2020). **Insight into the origins of figures of merit and design strategies for organic/inorganic lead-halide perovskite solar cells.** *Sol. RRL* 4: 2000452.
- Rattanawichai, P., Fangsuwannarak, T., Phatthanakun, R., and Rattanachan, S. (2018). **High photocurrent gain of spherical nano-crystalline ZnO:Bi film for advanced solar cells application.** *Chiang Mai J. Sci.* 45: 1995–2004.
- Rembianov, Kevin, L., Sulistianto, J., and Poespawati, N.R. (2019). **Activated carbon as the counter electrode on perovskite solar cells.** Book *Activated Carbon as the Counter Electrode on Perovskite Solar Cells*, pp. 1–4.
- Samanta, P. (2017). **Review on wet chemical growth and anti-bacterial activity of zinc oxide nanostructures.** *Journal of Tissue Science & Engineering* 08.
- Shao, Y., Wang, Q., Dong, Q., Yuan, Y., and Huang, J. (2015). **Vacuum-free laminated top electrode with conductive tapes for scalable manufacturing of efficient perovskite solar cells.** *Nano Energy* 16: 47–53.
- Shao, Y., Xiao, Z., Bi, C., Yuan, Y., and Huang, J. (2014). **Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar heterojunction solar cells.** *Nature Communications* 5(1): 5784.
- Song, Z., Watthage, S., Phillips, A., and Heben, M. (2016). **Pathways toward high-performance perovskite solar cells: Review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications.** *J. Photonics Energy* 6: 022001.

- Stranks, S.D., Eperon, G.E., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, M.J.P., Leijtens, T., Herz, L.M., Petrozza, A., and Snaith, H.J. (2013). **Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber.** *Science* 342(6156): 341–344.
- Shrestha, S., Li, X., Tsai, H., Hou, C.-H., Huang, H.-H., Ghosh, D., Shyue, J.-J., Wang, L., Tretiak, S., Ma, X., and Nie, W. (2022). **Long carrier diffusion length in two-dimensional lead halide perovskite single crystals.** *Chem.* 8(4): 1107–1120.
- Song, Z., McElvany, C.L., Phillips, A.B., Celik, I., Krantz, P.W., Wathage, S.C., Liyanage, G.K., Apul, D., and Heben, M.J. (2017). **A technoeconomic analysis of perovskite solar module manufacturing with low-cost materials and techniques.** *Energy Environ. Sci.* 10(6): 1297–1305.
- Teixeira, C.O., Andrade, L., and Mendes, A. (2019). **Novel carbon-based material for perovskite solar cells back-contact.** *International Journal of Energy Research* 43(13): 7541–7546.
- Uddin, A., Mahmud, M.A., Elumalai, N.K., Wang, D., Upama, M.B., Wright, M., Chan, K.H., Haque, F., and Xu, C. (2017). **Perovskite solar cells for roll-to-roll fabrication.** *Renew. Energy Environ. Sustain.* 2.
- Unger, E.L., Bowring, A.R., Tassone, C.J., Pool, V.L., Gold-Parker, A., Cheacharoen, R., Stone, K.H., Hoke, E.T., Toney, M.F., and McGehee, M.D. (2014). **Chloride in lead chloride-derived organo-metal halides for perovskite-absorber solar cells.** *Chemistry of Materials* 26(24): 7158–7165.
- Vijayaraghavan, S.N., Wall, J., Xiang, W., Khawaja, K., Li, L., Zhu, K., Berry, J.J., and Yan, F. (2023). **Carbon electrode with sputtered Au coating for efficient and stable perovskite solar cells.** *ACS Applied Materials & Interfaces* 15(12): 15290–15297.
- Williams, S.T., Zuo, F., Chueh, C.-C., Liao, C.-Y., Liang, P.-W., and Jen, A.K.Y. (2014). **Role of chloride in the morphological evolution of organo-lead halide perovskite thin films.** *ACS Nano* 8(10): 10640–10654.
- Wu, S.H., Lin, M.Y., Chang, S.H., Tu, W.C., Chu, C.W., and Chang, Y.C. (2017). **Interfacial modification of sol-gel ZnO/AZO bilayer as highly efficient electron transport layer for perovskite solar cells.** *Book pp.* 1051–1054.

- Yang, L., Barrows, A.T., Lidzey, D.G., and Wang, T. (2016). **Recent progress and challenges of organometal halide perovskite solar cells**. Reports on Progress in Physics 79(2): 026501.
- Yantara, N., Yanan, F., Shi, C., Dewi, H.A., Boix, P.P., Mhaisalkar, S.G., and Mathews, N. (2015). **Unravelling the Effects of Cl Addition in Single Step $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells**. Chem. Mater. 27(7): 2309–2314.
- Yixin, O., Yajuan, L., Pengchen, Z., Qiang, L., Yuan, G., Jianyu, T., Li, S., Qionghua, Z., Chongyi, L., Qian, C., Zhengtao, D., Hairen, T., Weiqiao, D., and Jinlan, W. (2019). **Photo-oxidative degradation of methylammonium lead iodide perovskite: mechanism and protection**. J. Mater. Chem. A. 7: 2275–2282.
- Yang, W.S., Noh, J.H., Jeon, N.J., Kim, Y.C., Ryu, S., Seo, J., and Seok, S.I. (2015). **High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange**. Science 348(6240): 1234–1237.
- Zhao, X., Shen, H., Zhou, C., Lin, S., Li, X., Zhao, X., Deng, X., Li, J., and Lin, H. (2016). **Preparation of aluminum doped zinc oxide films with low resistivity and outstanding transparency by a sol-gel method for potential applications in perovskite solar cell**. Thin Solid Films 605: 208–214.
- Zhao, Y., Nardes, A.M., and Zhu, K. (2014). **Solid-state mesostructured perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ solar cells: charge transport, recombination, and diffusion length**. J. Phys. Chem. Lett. 5(3): 490–494.
- Zheng, L., Chung, Y. H., Ma, Y., Zhang, L.L., Xiao, L., Chen, Z., Wang, S., Qu, B., and Gong, Q. (2014). **A Hydrophobic hole transporting oligothiophene for planar perovskite solar cells with improved stability**. Chem. Commun. 50(76): 11196–11199.
- Zuo, L., Gu, Z., Ye, T., Fu, W., Wu, G., Li, H., and Chen, H. (2015). **Enhanced Photovoltaic Performance of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells through Interfacial Engineering Using Self-Assembling Monolayer**. J. Am. Chem. Soc. 137(7): 2674–2679.
- Zhang, J., Juárez, E.J., Mora, S.I., Viana, B., and Pauporté, T. (2015). **Fast and low temperature growth of electron transport layers for efficient perovskite solar cells**. J. Mater. Chem. A. 3(9): 4909–4915.

Zhou, H., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T.B., Duan, H.S., Hong, Z., You, J., Liu, Y., and Yang, Y. (2014). **Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells**. *Science*. 345(6196): 542-546.





สารเคมีที่ใช้สำหรับงานวิจัยนี้

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโซล-เจลซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัทแสดงในตารางที่ ก.1 และสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโซล-เจลซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมแสดงในตารางที่ ก.2 ซึ่งประกอบด้วยชื่อสารเคมี สูตรเคมี มวลโมเลกุล ค่าความบริสุทธิ์ และบริษัทผู้ผลิต

ตารางที่ ก.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโซล-เจลซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัท

สารเคมี	สูตรเคมี	มวลโมเลกุล (g/mol)	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
ซิงค์อะซีเตต (Zinc acetate)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219.49	99.5%	Carlo Erba
เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol)	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	62.07	99.5%	Carlo Erba
โมโนเอทานอลามีน (Ethanolamine)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	61.08	99%	Carlo Erba
บิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรต (Bismuth (III) nitrate Pentahydrate)	$\text{BiN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	485.07	98%	Fluka
เฮกซะเดซิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม โบรไมด์ (Hexadecyl trimethyl ammonium bromide)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	364.45	96%	Sigma- Aldrich

ตารางที่ ก.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโซล-เจลซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียม

สารเคมี	สูตรเคมี	มวลโมเลกุล (g/mol)	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
ซิงค์อะซิเตต (Zinc acetate)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219.49	99.5%	Carlo Erba
อลูมิเนียมคลอไรด์ไฮ เดรต (Aluminum chloride hydrated)	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	241.43	95	Ajax Finechem Pty Ltd
โมโนเอทานอลามีน (Ethanolamine)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	61.08	99%	Carlo Erba
เอทานอล แอ็บโซลูท (Ethanol absolute)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	99.8%	Carlo Erba
โพรพาน-2-อล (Propan-2-ol)	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	60.00	99.9%	Carlo Erba

หน้าที่ของสารเคมีที่ใช้สำหรับงานวิจัยนี้

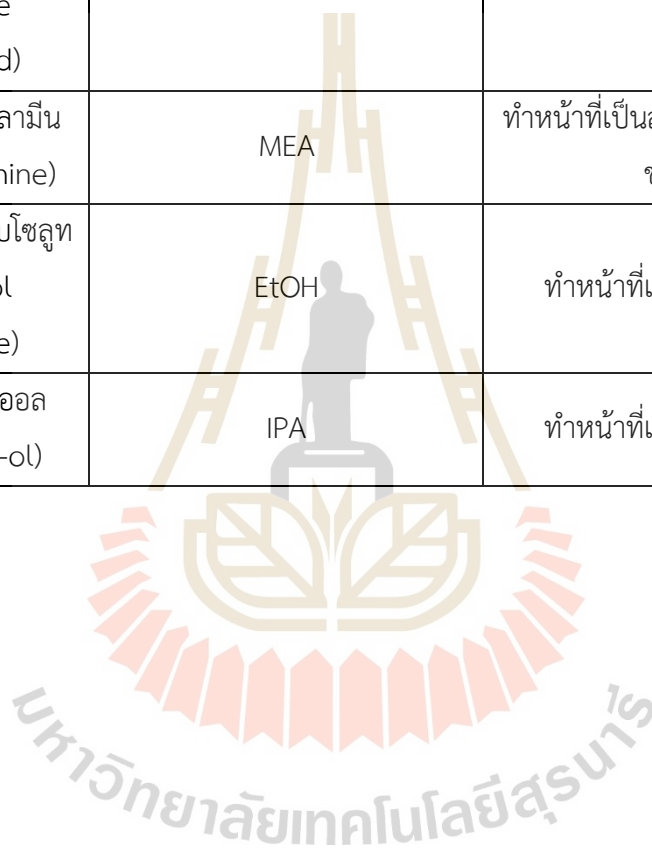
หน้าที่ของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโซล-เจลซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัทแสดงในตารางที่ ก.3 และ หน้าที่ของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโซล-เจลซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมแสดงในตารางที่ ก.4

ตารางที่ ก.3 หน้าที่ของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโซล-เจลซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัท

สารเคมี	ชื่อย่อ	หน้าที่
ซิงค์อะซีเตต (Zinc acetate)	ZnAc	ทำหน้าที่เป็นสารละลายตั้งต้น ของ ZnO
เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol)	EG	ทำหน้าที่เป็นสารตัวทำละลาย
โมโนเอทานอลามีน (Ethanolamine)	MEA	ทำหน้าที่เป็นสารช่วยเพิ่มความ เสถียรของโซลเจล
บิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรต (Bismuth (III) nitrate Pentahydrate)	Bismuth trinitrate pentahydrate	ทำหน้าที่เป็นสารเจือของ อะตอมบิสมัท
เฮกซะเดซิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม โบรไมด์ (Hexadecyl trimethyl ammonium bromide)	CTAB	ทำหน้าที่เป็นสารช่วยลดแรงตึง ผิวของฟิล์มบางเพื่อให้ฟิล์มบาง กระจายตัวได้ดีและไม่มีรอย แตกร้าว

ตารางที่ ก.4 หน้าที่ของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโซล-เจลซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียม

สารเคมี	ชื่อย่อ	สูตรเคมี
ซิงค์อะซีเตต (Zinc acetate)	ZnAc	ทำหน้าที่เป็นสารละลายตั้งต้นของ ZnO
อลูมิเนียมคลอไรด์ไฮ เดรต (Aluminum chloride hydrated)	ACH	ทำหน้าที่เป็นสารเจือของอะตอม อลูมิเนียม
โมโนเอทานอลามีน (Ethanolamine)	MEA	ทำหน้าที่เป็นสารช่วยเพิ่มความเสถียร ของโซลเจล
เอทานอล แอ็บโซลูท (Ethanol absolute)	EtOH	ทำหน้าที่เป็นสารตัวทำละลาย
โพรพาน-2-อล (Propan-2-ol)	IPA	ทำหน้าที่เป็นสารตัวทำละลาย

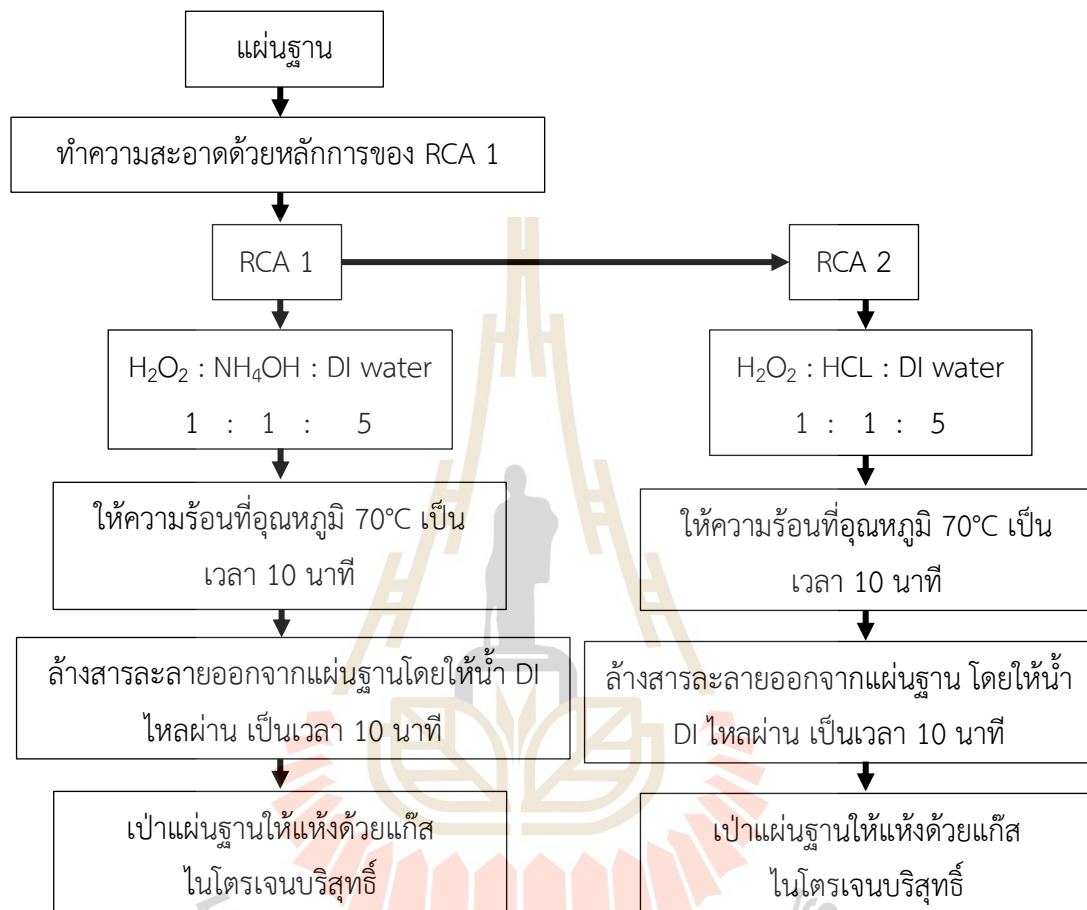


ภาคผนวก ข

การล้างแผ่นฐานด้วยวิธี RCA 1-2



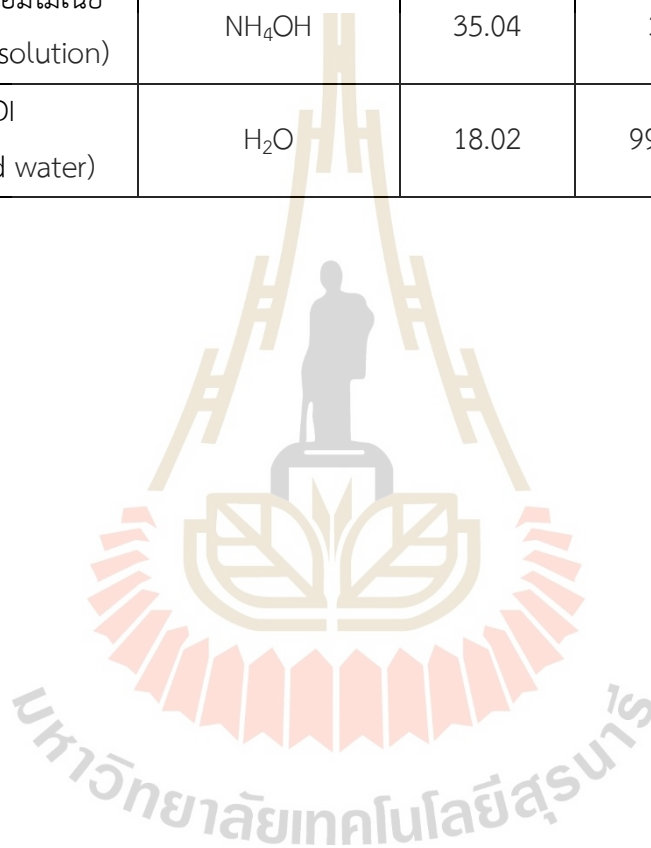
การล้างแผ่นฐานด้วยวิธี RCA 1-2 ในงานวิจัยนี้



รูป ข.1 การล้างแผ่นฐานด้วยวิธี RCA 1-2

ตารางที่ ข.1 สารเคมีในการล้างแผ่นฐาน RCA1-2

สารเคมี	สูตรเคมี	มวลโมเลกุล (g/mol)	ความ บริสุทธิ์	ผู้ผลิต
กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid)	HCl	36.461	36.5	Carlo Erba
ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide)	H ₂ O ₂	34.015	29.0	Carlo Erba
สารละลายแอมโมเนีย (Ammonia solution)	NH ₄ OH	35.04	30	Carlo Erba
น้ำ DI (Deionized water)	H ₂ O	18.02	99.99	F5105



ภาคผนวก ค

การคำนวณการเตรียมโซล-เจล AZO



การคำนวณการเตรียมโซล-เจล AZO ในงานวิจัยนี้

ค1. การคำนวณการเตรียมสารละลาย ZnAc ใน IPA เพื่อให้ได้สารละลาย ZnO

เตรียมสารตั้งต้น ZnAc = 0.2 M หรือ 0.2 mol/L

สาร ZnAc มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 219.49 g/mol

ดังนั้นสารละลาย ZnAc จำนวน 1mol = จะมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 219.49 g

คำนวณปริมาณของสารละลาย ZnAc จำนวน 0.2 mol จะได้

$$\text{ZnAc} = \frac{0.2 \text{ mol} \times 219.46 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 43.892 \text{ g}$$

ต้องการเตรียมสารตั้งต้น ZnAc ที่ 0.2 M ในสารละลายปริมาตร 25 ml

ถ้าสารละลาย ZnAc ที่ความเข้มข้น 0.2 mol/L ใช้ปริมาณสาร ZnAc เท่ากับ 43.892 g

ดังนั้นที่สารละลายปริมาตร 25 ml จะต้องใช้ปริมาณสาร ZnAc เท่ากับ

$$\text{ZnAc} = \frac{25 \text{ ml} \times 43.892 \text{ g}}{1,000 \text{ ml}} = 1.0973 \text{ g}$$

แต่สาร ZnAc มีความบริสุทธิ์เท่ากับ 99.5% ดังนั้นจะต้องใช้สาร ZnAc เท่ากับ

$$\text{ZnAc} = \frac{100\% \times 1.0973 \text{ g}}{99.5 \%} = 1.1028 \text{ g}$$

ดังนั้นจะต้องใช้สาร ZnAc ปริมาณ 1.1028 g ในสารละลาย IPA ที่ปริมาตร 25 ml

ค2. การคำนวณการเตรียมสารละลาย ACH ใน EtOH เพื่อให้ได้สารเจือ Aluminum (Al)

เตรียมสารตั้งต้น ACH = 0.125 M หรือ 0.125 mol/L

สาร ACH มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 241.43 g/mol

ดังนั้นสารละลาย ACH จำนวน 1mol = จะมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 241.43 g

คำนวณปริมาณของสารละลาย ACH จำนวน 0.125 mol จะได้

$$\text{ACH} = \frac{0.125 \text{ mol} \times 241.43 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 30.178 \text{ g}$$

ต้องการเตรียมสารตั้งต้น ACH ที่ 0.125 M ในสารละลายปริมาตร 10 ml

ถ้าสารละลาย ACH ที่ความเข้มข้น 0.125 mol/L ใช้ปริมาณสาร ACH เท่ากับ 30.178 g

ดังนั้นที่สารละลายปริมาตร 10 ml จะต้องใช้ปริมาณสาร ACH เท่ากับ

$$\text{ACH} = \frac{10 \text{ ml} \times 30.178 \text{ g}}{1,000 \text{ ml}} = 0.3017 \text{ g}$$

แต่สาร ACH มีความบริสุทธิ์เท่ากับ 95% ดังนั้นจะต้องใช้สาร ACH เท่ากับ

$$\text{ACH} = \frac{100\% \times 0.3017 \text{ g}}{95\%} = 0.3175 \text{ g}$$

ดังนั้นจะต้องใช้สาร ACH ปริมาณ 0.3175 g ในสารละลาย EtOH ที่ปริมาตร 10 ml

ค3. คำนวณการเตรียมสารละลายของสารเจือ Aluminum (Al)

คำนวณสารเจือ Al ที่ความเข้มข้น 4.0 at. %

$$\text{at. \%} = \frac{[\text{Al}]}{[\text{Al}] + [\text{Zn}]} \times 100\% \quad (\text{ค.1})$$

เมื่อ [Al] คือ ความเข้มข้นของสาร ACH (M)

[Zn] คือ ความเข้มข้นของ ZnAc (M)

$$4.0 = \frac{[\text{Al}]}{[\text{Al}] + [\text{Zn}]} \times 100\%$$

$$0.04[\text{Al}] + 0.04[\text{Zn}] = [\text{Al}]$$

$$[\text{Al}] = \frac{-0.04[\text{Zn}]}{0.04-1.0}$$

$$[\text{Al}] = \frac{-0.04 \times 0.2 \text{ M}}{0.04-1.0}$$

$$[\text{Al}] = 0.00833 \text{ M}$$

คำนวณปริมาตรของสารเจือ Al ในสารละลายที่ปริมาตร 25 ml

$$\text{จากสมการ } C_1V_1 = C_2V_2$$

(ค.2)

โดยที่ C_1 คือ ความเข้มข้นสารละลายก่อนเจือจาง (mol/L)
 C_2 คือ ความเข้มข้นสารละลายหลังเจือจาง (mol/L)
 V_1 คือ ปริมาตรสารละลายก่อนเจือจาง (L)
 V_2 คือ ปริมาตรสารละลายหลังเจือจาง (L)

จะได้

$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{0.00833 \text{ M} \times 25 \text{ ml}}{0.125 \text{ M}}$$

$$V_1 = 1.666 \text{ ml}$$

ดังนั้นต้องเติมสารละลาย ACH ปริมาณ 1.666 ml ที่ความเข้มข้น 4.0at. %

ค4. คำนวณการเตรียมสารละลายของ MEA

จาก MEA : Zn^{2+} มีอัตราส่วนเท่ากับ 0.75จะได้

$$\text{MEA} : \text{Zn}^{2+}$$

$$0.75 : 1$$

และที่ความเข้มข้นของ ZnAc ละลายใน IPA เท่ากับ 0.2 M ดังนั้นจะต้องเตรียม MEA ที่ความเข้มข้นเท่ากับ

$$\text{MEA} = \frac{0.2 \text{ M} \times 0.75 \text{ M}}{1 \text{ M}}$$

$$\text{MEA} = 0.15 \text{ M}$$

ดังนั้นความเข้มข้นของ MEA ที่ต้องเตรียมคือ 0.15 M ในสารละลายปริมาตร 25 ml

เตรียมสารละลาย MEA = 0.15 M หรือ 0.15 mol/L

สารละลาย MEA มีความหนาแน่นเท่ากับ 1.02 g/ml และมีความบริสุทธิ์เท่ากับ 99%

ดังนั้นที่สารละลาย MEA เท่ากับ 1 ml จะมีเนื้อสารเท่ากับ

$$\text{MEA} = \frac{99\% \times 1.02 \text{ g}}{100\%} = 1.0098 \text{ g}$$

และที่สารละลาย MEA เท่ากับ 1,000 ml จะมีเนื้อสารเท่ากับ

$$\text{MEA} = \frac{1,000 \text{ ml} \times 1.0098 \text{ g}}{1 \text{ ml}} = 1,009.8 \text{ g}$$

ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลาย MEA ที่ 1L มีค่าเท่ากับ

$$\text{MEA} = \frac{1,009.8 \text{ g} \times 1 \text{ mol}}{61.08 \text{ g}} = 16.532 \text{ mol หรือ } 16.532 \text{ M}$$

คำนวณปริมาตรของสาร MEA ในสารละลายที่ปริมาตร 25 ml

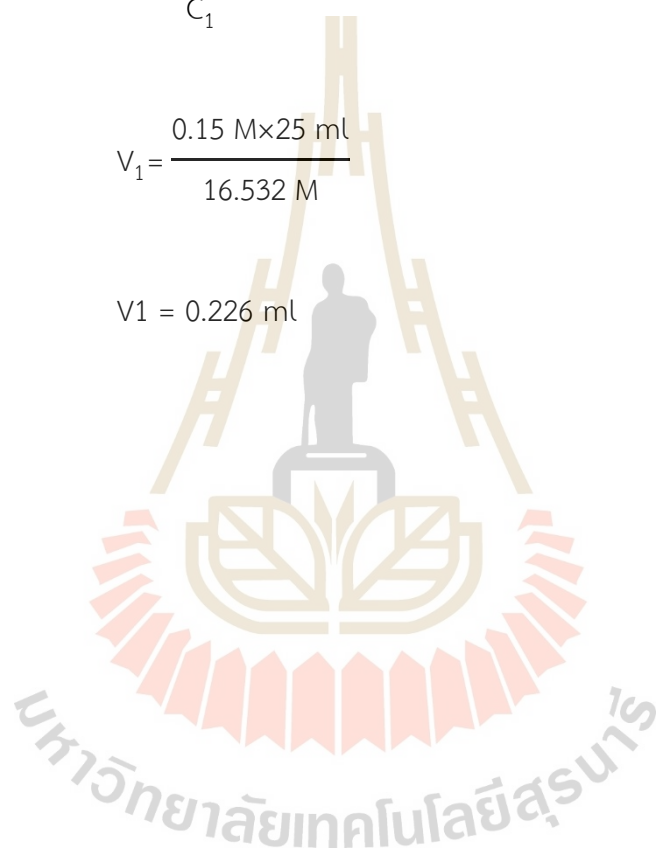
$$\text{จากสมการ } C_1V_1=C_2V_2$$

จะได้

$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{0.15 \text{ M} \times 25 \text{ ml}}{16.532 \text{ M}}$$

$$V_1 = 0.226 \text{ ml}$$



ภาคผนวก ง

การคำนวณการเตรียมโซล-เจล ZnO: Bi



การคำนวณการเตรียมโซล-เจล ZnO: Bi ในงานวิจัยนี้

ง1. การคำนวณการเตรียมสารละลาย ZnAc ใน MEA: EG

เตรียมสารตั้งต้น ZnAc = 0.7 M หรือ 0.7 mol/L

สาร ZnAc มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 219.49 g/mol

คำนวณปริมาณของสารละลาย ZnAc จำนวน 0.7 mol จะได้

$$\text{ZnAc} = \frac{0.7 \text{ mol} \times 219.46 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 153.622 \text{ g}$$

ต้องการเตรียมสารตั้งต้น ZnAc ที่ 0.7 M ในสารละลายปริมาตร 25 ml

ถ้าสารละลาย ZnAc ที่ความเข้มข้น 0.7 mol/L ใช้ปริมาณสาร ZnAc เท่ากับ 153.622 g

ดังนั้นที่สารละลายปริมาตร 25 ml จะต้องใช้ปริมาณสาร ZnAc เท่ากับ

$$\text{ZnAc} = \frac{25 \text{ ml} \times 153.622 \text{ g}}{1,000 \text{ ml}} = 3.840 \text{ g}$$

แต่สาร ZnAc มีความบริสุทธิ์เท่ากับ 99.5% ดังนั้นจะต้องใช้สาร ZnAc เท่ากับ

$$\text{ZnAc} = \frac{100\% \times 3.840 \text{ g}}{99.5\%} = 3.859 \text{ g}$$

ดังนั้นจะต้องใช้สาร ZnAc ปริมาณ 3.859 g ในสารละลาย MEA: EG ที่ปริมาตร 25 ml

ง2. การคำนวณการเตรียมสารละลาย Bismuth (III) nitrate Pentahydrate ใน EG เพื่อให้ได้สารเจือ Bi

เตรียมสารตั้งต้น Bismuth (III) nitrate Pentahydrate = 0.125 M หรือ 0.125 mol/L

สาร Bismuth (III) nitrate Pentahydrate มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 485.07 g/mol

ดังนั้นสารละลาย Bismuth (III) nitrate Pentahydrate จำนวน 1mol = จะมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 485.07 g

คำนวณปริมาณของสารละลาย Bismuth (III) nitrate Pentahydrate จำนวน 0.125 mol จะได้

$$\text{Bismuth (III) nitrate Pentahydrate} = \frac{0.125 \text{ mol} \times 485.07 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 60.633 \text{ g}$$

ต้องการเตรียมสารตั้งต้น Bismuth (III) nitrate Pentahydrate ที่ 0.125 M ในสารละลาย ปริมาตร 10 ml

ถ้าสารละลาย Bismuth (III) nitrate Pentahydrate ที่ความเข้มข้น 0.125 mol/L ใช้ปริมาณ สาร Bismuth (III) nitrate Pentahydrate เท่ากับ 60.633 g

ดังนั้นที่สารละลายปริมาตร 10 ml จะต้องใช้ปริมาณสาร Bismuth (III) nitrate Pentahydrate เท่ากับ

$$\text{Bismuth (III) nitrate Pentahydrate} = \frac{10 \text{ ml} \times 60.633 \text{ g}}{1,000 \text{ ml}} = 0.6063 \text{ g}$$

แต่สาร Bismuth (III) nitrate Pentahydrate มีความบริสุทธิ์เท่ากับ 98% ดังนั้นจะต้องใช้สาร Bismuth (III) nitrate Pentahydrate เท่ากับ

$$\text{Bismuth (III) nitrate Pentahydrate} = \frac{100\% \times 0.6063 \text{ g}}{98\%} = 0.6186 \text{ g}$$

ดังนั้นจะต้องใช้สาร Bismuth (III) nitrate Pentahydrate ปริมาณ 0.6186 g ในสารละลาย EG ที่ปริมาตร 10 ml

ง3. คำนวณการเตรียมสารละลายของสารเจือ Bi

คำนวณสารเจือ Bi ที่ความเข้มข้น 0.2 at. %

$$\text{at. \%} = \frac{[\text{Bi}]}{[\text{Bi}] + [\text{Zn}]} \times 100\% \quad (\text{ง.1})$$

เมื่อ $[Bi]$ คือ ความเข้มข้นของสาร Bismuth (III) nitrate Pentahydrate (M)

$[Zn]$ คือ ความเข้มข้นของ ZnAc (M)

$$0.2 = \frac{[Bi]}{[Bi] + [Zn]} \times 100\%$$

$$0.002[Bi] + 0.002[Zn] = [Bi]$$

$$[Bi] = \frac{-0.002[Zn]}{0.002 - 1.0}$$

$$[Bi] = \frac{-0.002 \times 0.7 \text{ M}}{0.002 - 1.0}$$

$$[Bi] = 0.001402 \text{ M}$$

คำนวณปริมาตรของสารเจือ Bi ในสารละลายที่ปริมาตร 25 ml

$$\text{จากสมการ } C_1V_1 = C_2V_2$$

โดยที่ C_1 คือ ความเข้มข้นสารละลายก่อนเจือจาง (mol/L)

C_2 คือความเข้มข้นสารละลายหลังเจือจาง (mol/L)

V_1 คือปริมาตรสารละลายก่อนเจือจาง (L)

V_2 คือ ปริมาตรสารละลายหลังเจือจาง (L)

จะได้

$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{0.001402 \text{ M} \times 25 \text{ ml}}{0.125 \text{ M}}$$

$$V_1 = 0.280 \text{ ml}$$

ดังนั้น จะต้องหยดสารละลาย Bismuth (III) nitrate Pentahydrate ความเข้มข้น 0.125 M ปริมาณ 0.280 ml ลงไปในสารละลาย

ง4. คำนวณการเตรียมสารละลายของ MEA ใน EG

ความเข้มข้นของ MEA ที่ต้องเตรียมคือ 0.7 M ในสารละลายปริมาตร 25 ml

เตรียมสารละลาย MEA = 0.7 M หรือ 0.7 mol/L

สารละลาย MEA มีความหนาแน่นเท่ากับ 1.02 g/ml และมีความบริสุทธิ์เท่ากับ 99%

ดังนั้นที่สารละลาย MEA เท่ากับ 1 ml จะมีเนื้อสารเท่ากับ

$$\text{MEA} = \frac{99\% \times 1.02 \text{ g}}{100\%} = 1.0098 \text{ g}$$

และที่สารละลาย MEA เท่ากับ 1,000 ml จะมีเนื้อสารเท่ากับ

$$\text{MEA} = \frac{1,000 \text{ ml} \times 1.0098 \text{ g}}{1 \text{ ml}} = 1,009.8 \text{ g}$$

ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลาย MEA ที่ 1L มีค่าเท่ากับ

$$\text{MEA} = \frac{1,009.8 \text{ g} \times 1 \text{ mol}}{61.08 \text{ g}} = 16.532 \text{ mol}$$

คำนวณปริมาตรของสาร MEA ในสารละลายที่ปริมาตร 25 ml

$$\text{จากสมการ } C_1 V_1 = C_2 V_2$$

จะได้

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{0.7 \text{ M} \times 25 \text{ ml}}{16.532 \text{ M}}$$

$$V_1 = 1.058 \text{ ml}$$

ดังนั้น จะต้องหยดสารละลาย MEA ความเข้มข้น 16.532 M ปริมาณ 1.058 ml ลงไปในสารละลาย

ง5. คำนวณการเตรียมสารละลาย CTAB ใน EG เพื่อให้ได้สารลดแรงตึงผิว

ที่ปริมาณความเข้มข้นของ CTAB เท่ากับ 0.3 wt. %

สารละลาย CTAB ที่ 100 ml มีน้ำหนัก 0.3g

เมื่อคำนวณหาความเข้มข้นจะได้ว่า

$$= \frac{0.3 \text{ g}}{364.45 \text{ g/mol}}$$

$$= 0.000823 \text{ mol}$$

คิดที่สารละลาย 1,000 ml จะได้

$$= \frac{1,000 \text{ mL} \times 0.000823 \text{ mol}}{100 \text{ mL}}$$

$$= 0.00823 \text{ M}$$

ดังนั้นจะได้ว่าปริมาณความเข้มข้นของ CTAB ที่ 0.3 wt.% เท่ากับ 8.23mM

เตรียมสารละลาย CTAB ที่ความเข้มข้น 0.1 M ในขวดปริมาตร 10 ml

เตรียมสารตั้งต้น CTAB = 0.1 M หรือ 0.1 mol/L

สาร CTAB มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 364.45 g/mol

ดังนั้นสารละลาย CTAB จำนวน 1mol = จะมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 364.45 g

คำนวณปริมาณของสารละลาย CTAB จำนวน 0.1 mol จะได้

$$\text{CTAB} = \frac{0.1 \text{ mol} \times 364.45 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 36.445 \text{ g}$$

ต้องการเตรียมสารตั้งต้น CTAB ที่ 0.1 M ในสารละลายปริมาตร 10 ml

ถ้าสารละลาย CTAB ที่ความเข้มข้น 0.1 mol/L ใช้ปริมาณสาร CTAB เท่ากับ 36.445 g

ดังนั้นที่สารละลายปริมาตร 10 ml จะต้องใช้ปริมาณสาร CTAB เท่ากับ

$$\text{CTAB} = \frac{10 \text{ ml} \times 36.445 \text{ g}}{1,000 \text{ ml}} = 0.3644 \text{ g}$$

แต่สาร CTAB มีความบริสุทธิ์เท่ากับ 96% ดังนั้นจะต้องใช้สาร CTAB เท่ากับ

$$\text{CTAB} = \frac{100\% \times 0.3644 \text{ g}}{96\%} = 0.3795 \text{ g}$$

ดังนั้นจะต้องใช้สาร CTAB ปริมาณ 0.3795 g ในสารละลาย EG ที่ปริมาตร 10 ml

คำนวณปริมาตรของสาร CTAB ในสารละลายที่ปริมาตร 25 ml

$$\text{จากสมการ } C_1V_1 = C_2V_2$$

จะได้

$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{8.23 \text{ mM} \times 25 \text{ ml}}{0.1 \text{ M}}$$

$$V_1 = 2.05 \text{ ml}$$

ดังนั้น จะต้องหยดสารละลาย CTAB ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาณ 2.05 ml ลงไปในสารละลาย



The logo of Sakon Nakhon Rajabhat University is a large, faint watermark in the background. It features a stylized golden structure resembling a traditional Thai roof or a tiered umbrella, with a central figure of a person standing on a pedestal. Below this, there is a circular emblem with a red and white border, and the university's name in Thai script is written in a semi-circle at the bottom.

ภาคผนวก จ

บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างศึกษา

Peerawoot Rattanawichai, Thipwan Fangsuwannarak, Karoon Fangsuwannarak, Supanut Laohawiroj, Warakorn Limsiri, Nikhil Jaden Naidoo and Rungrueang Phatthanakun. (2022). **Effect of rapid thermal treatment on the electrical conductivity improvement of nc-ZnO:Bi thin film and ITO substrate.** Ferroelectrics. 586(1). pp. 160-177.

Peerawoot Rattanawichai, Thipwan Fangsuwannarak and Supanut Laohawiroj. (2021). **Monitoring System of Smart Cassava Farm with Solar Energy by Using Internet of Things.** 2021 International Conference on Power, Energy and Innovations (ICPEI), IEEE DOI: 10.1109/ICPEI52436.2021.969065.

พีรวุฒิ รัตนวิชัย, ทิพย์วรรณ พังสุวรรณรักษ์, ภาคิน อินทร์เจริญ, ศุภณัฐ เลหาวิโรจน์, ดวงกมล ประเสริฐดี, สุคมัย รัตนธรรม และ อีเดกิ คำชาย. (2566). **ผลของทุนลอยน้ำสีเทากับทุนลอยน้ำดำที่มีผลต่อการผลิตกำลังไฟฟ้าของแผงเซลล์แสงอาทิตย์แบบสองหน้า.** การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมไฟฟ้า ครั้งที่ 46. 15-17 พฤศจิกายน 2566, มหาวิทยาลัยเอเชียอาคเนย์, ณ ตีวนา พลาซ่า กระบี่ อ่าวนาง จังหวัดกระบี่, หน้า 405-408.

พีรวุฒิ รัตนวิชัย, ทิพย์วรรณ พังสุวรรณรักษ์, ศุภณัฐ เลหาวิโรจน์, วรากร ลัมศิริ, Nikhil Jaden Naidoo และ รุ่งเรือง พัฒนากุล. (2563). **การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติทางแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่.** การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมไฟฟ้า ครั้งที่ 43. 28 – 30 ตุลาคม 2563, มหาวิทยาลัยนเรศวร, พิษณุโลก, หน้า 524-527.

Peerawoot Rattanawichai, Thipwan Fangsuwannarak, Supanut Laohawiroj, Warakorn Limsiri, Nikhil Jaden Naidoo and Rungrueang Phatthanakun. (2021). **Effect of Rapid Thermal Treatment on the Electrical Resistivity Improvement of nc-ZnO:Bi Thin Film and ITO substrate.** International Conference of Materials Thailand: The Asian Meeting on Ferroelectricity-The Asian Meeting on Electroceramics (AMF-AMEC 2021) online conference, July 7th – 9th, 2021 Faculty of Science University, Bangkok, Thailand.

Peerawoot Rattanawichai, Thipwan Fangsuwannarak, Supanut Laohawiroj, Warakorn Limsiri, Nikhil Jaden Naidoo and Rungrueang Phatthanakun. (2021).

Nanostructure and Optical Properties of Copper Iodide Thin Films for Low-Cost Emerging Solar Cell. The 21st International Union of Materials Research Societies - International Conference in Asia (IUMRS-ICA2020) to be held during February 23rd – 26th, 2021 at Convention Center, the Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand.

Peerawoot Rattanawichai, Thipwan Fangsuwannarak, Supanut Laohawiroj, Warakorn Limsiri, Nikhil Jaden Naidoo and Rungrueang Phatthanakun. (2020). **Electrical Property Improvement of Spherical Nano-Crystalline ZnO:Bi Film on Indium Tin Oxide Substrate for Low Cost of Semiconductor Devices.** The 5th International Conference on Smart Materials and Nanotechnology (SmartMat@2020) 1-4 December 2020, The NongNooch Pattaya Garden & Resort, Pattaya, Thailand.

ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์, ศุภณัฐ เลหาวิโรจน์, พีรวุฒิ รัตนวิชัย, วรากร ลิมศิริ, การุญ พิงสุวรรณรักษ์ และ รุ่งเรือง พัฒนากุล. (2566). **ซิลิคอนดอทในเมตริกซ์ซิงค์ออกไซด์เจืออลูมิเนียมสำหรับประยุกต์เป็นชั้นดูดกลืนแสงบนเซลล์แสงอาทิตย์.** การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมไฟฟ้า ครั้งที่ 46. 15-17 พฤศจิกายน 2566, มหาวิทยาลัยเอเชียอาคเนย์, ณ ดีวานา พลาซ่า กระบี่ อ่าวนาง จังหวัดกระบี่, หน้า 397-400.

Thipwan Fangsuwannarak, Peerawoot Rattanawichai, Karoon Fangsuwannarak, Supanut Laohawiroj, Warakorn Limsiri, Nikhil Jaden Naidoo and Rungrueang Phatthanakun. (2022). **Conductivity Improvement of Spherical Nano-Crystalline ZnO:Bi/Indium Tin Oxide Layer for Low Cost of Semiconductor Devices.** Integrated Ferroelectrics. 222(1). pp. 14-27.

Nikhil Jaden Naidoo, Thipwan Fangsuwannarak, Supanut Laohawiroj, Peerawoot Rattanawichai and Warakorn Limsiri. (2022). **Effect of varied number of multilayers, for cadmium sulphide with bismuth-doped zinc oxide buffer layer, on optical properties.** Ferroelectrics. 586(1) pp. 147-159.

Nikhil Jaden Naidoo, Thipwan Fangsuwannarak, Supanut Laohawiroj, Peerawoot Rattanawichai, Warakorn Limsiri and Rungrueang Phatthanakun. (2022). **Cadmium Sulphide Thin Film with ZnO:Bi Buffer Layer for Heterojunction Solar Cell Window Layer Applications.** Integrated Ferroelectrics. 225(1) pp. 124-138.

Supanut Laohawiroj, Thipwan Fangsuwannarak, Peerawoot Rattanawichai, Warakorn Limsiri, Nikhil Jaden Naidoo and Rungrueang Phatthanakun. (2022). **SILICON COMPOSITE FILMS AS AN ANTI-REFLECTION COATING LAYER FOR THIRD GENERATION PHOTOVOLTAIC**. Suranaree Journal of Science and Technology. 29(3) pp. 010136(1-8).

Warakorn Limsiri, Thipwan Fangsuwannarak, Kamonchanok Mekmork, Supanut Laohawiroj, Nikhil Jaden Naidoo and Peerawoot Rattanawichai. (2022). **EFFECTS OF DOUBLE LAYER ANTI-REFLECTION COATING ON OPTICAL PROPERTIES AND ELECTRICAL FACTORS OF BLACK SOLAR CELLS**. Suranaree Journal of Science and Technology. 29(3) pp. 010138(1-7).

ดวงกมล ประเสริฐดี, ทิพย์วรรณ พังสุวรรณรักษ์, พีรวุฒิ รัตนวิชัย และ การุญ พังสุวรรณรักษ์. (2565). **แพลตฟอร์มการจัดการพลังงานสถานีอัดประจุไฟฟ้ารถ EV ด้วยระบบพลังงานไฟฟ้าเซลล์แสงอาทิตย์ร่วมกับระบบกักเก็บพลังงาน**. การประชุมวิชาการเครือข่ายวิศวกรรมเครื่องกลแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 36. 19-22 กรกฎาคม 2565, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์ร่วมกับสมาคมวิศวกรเครื่องกลไทย, จังหวัดประจวบคีรีขันธ์, หน้า 808-815.

Thipwan Fangsuwannarak, Supanut Laohawiroj, Peerawoot Rattanawichai, Kamonchanok Mekmork, Warakorn Limsiri and Rungrueang Phatthanakun. (2021). **Silicon dots films deposited by spin-coating as a generated carrier addition layer of third generation photovoltaics**. Progress in Natural Science. 32(2) pp. 192-200.

Kamonchanok Mekmork, Thipwan Fangsuwannarak, Supanut Laohawiroj, Peerawoot Rattanawichai and Warakorn Limsiri. (2020). **Patterned Borosilicate Glass by a Simplified Flash Foam Stamping Technique as a Back Passivation Layer for Photovoltaic Structure**. Chiang Mai Journal of Science. 47(4) pp. 614-623.

Effect of rapid thermal treatment on the electrical conductivity improvement of nc-ZnO:Bi thin film and ITO substrate

Peerawoot Rattanawichai^{a,b}, Thipwan Fangsuwannarak^{a,b}, Karoon Fangsuwannarak^{b,c}, Supanut Laohawiroj^{a,b}, Warakorn Limsiri^a, Nikhil Jaden Naidoo^a, and Rungrueng Phatthanakun^d

^aSchool of Electrical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand; ^bResearch Network NANOTEC-SUT on Advanced Nanomaterials and Characterization, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand; ^cSchool of Mechanical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand; ^dBL6a: Deep X-ray Lithography, Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Nakhon Ratchasima, Thailand

ABSTRACT

Spherical nano crystalline zinc oxide doped with bismuth (nc-ZnO:Bi) spin-coated on indium tin oxide (ITO) substrates exhibited the improvement of conductivity under the rapid thermal annealing (RTA) treatment. The ZnO:Bi nanostructure was formed at 550 °C annealing temperature, which severely affect the ITO electrical quality and closely relevant with the device performance. The efficiency of relevant electronic devices has been limited by the low electrical conductivity of the transparent electrodes. RTA treatment in the ambient atmosphere condition was applied to ZnO:Bi film coated on ITO substrate to perform the good spherical nc-ZnO:Bi properties and to persist in the ITO low resistivity, concomitantly which results in significant improvement of electrical and optical properties of nc-ZnO:Bi/ITO substrate. RTA process was subjected at varying temperature conditions from 700 °C to 930 °C for 20 s. It is noticeable that the RTA can obtain ZnO:Bi nanostructure, good optical property, and high ITO conductivity existence, simultaneously. The nano-spherical ZnO:Bi around 10–20 nm diameter size at the film surface morphology provides the reflectance of 6%, and the transmittance of above 90% at 930 °C RTA for 20 s. The photocurrent of nc-ZnO:Bi/ITO films provides between 10^{-2} to 1 A/cm^2 at 0.5 V. The RTA process can improve electrical property of ITO films with uniform distribution of oxygen vacancy. Surface morphology and crystalline grain quality of the thin film were investigated after RTA treatment. In addition, optical absorbance and energy gap (Eg) of nc-ZnO:Bi/ITO substrate evaluated by Tauc plot is a crucial attribute to apply in a promising photonic device. Thus, the high electrical and optical qualities of such nc-ZnO:Bi/ITO films can be used to produce an electron transport layer for organic solar cells and transparent contact electrodes for low-cost semiconductor devices.

ARTICLE HISTORY

Received 23 July 2021
Accepted 14 October 2021

KEYWORDS

ZnO:Bi nanostructure; ITO substrate; RTA; organic solar cell; ZnO sol gel

1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) is a biocompatible material with the n-type wide band gap (3.37 eV) compound semiconductor behavior, which results high absorption in the ultraviolet wavelength and good transparency in the visible wavelength. Doped ZnO is used widely in the various applications of optoelectronics, room temperature ferroelectricity and ferromagnetism such as using transparent ZnO electrodes for dye-sensitized solar cells [1], gas sensors [2], perovskite solar cells [3–5], and using ZnO in mechanical actuators, piezoelectric sensors and alternative for nonvolatile memories [6–8]. The advantages of ZnO include a high exciton binding energy of 60 meV, and ease of synthesis on the semiconductor substrate variety. ZnO based wurtzite crystal materials are not complicated compared with perovskite materials. ZnO devices and integration become easier, although the remaining polarization is low relative to their perovskite counterparts. There is not only a stability of ZnO in the hydrogen plasma and the environment, but also the electrical resistivity adjusted depending on the annealing temperature and doping concentration processes [9–11].

In addition, ZnO has a crucial advantage in the variety of deposition techniques such as the DC/RF magnetron sputtering [12], the evaporation [13], the electrospinning [14], the spray pyrolysis [15], and the sol-gel techniques [16–18]. However, sol-gel technology is the inexpensive process to simply prepare ZnO films in the atmosphere. ZnO film requires an annealing process in order to form good properties including a large crystal size and good conductivity. While, the high-temperature treatment severely affects the conductivity of a transparent conductive oxide (TCO) substrate such as indium tin oxide (ITO) and fluorine-doped tin oxide (FTO). This causes poor performance devices. ITO provides a good electrical conductivity, and low surface roughness compared with FTO. ITO film has been used in optoelectronics devices such as flat-panel displays, hydrogen sensors, ethanol sensors, and electrodes of perovskite solar cells [19].

Doping in semiconductor material is a very useful means of improving charge separation [20]. The dopants are used for ZnO material such as Al [21], Cu [22], Bi [17] and Mg [23] can enhance the optical and electrical properties of ZnO. The effects of various Bi concentrations on the physical structure optical and electrical properties were investigated in our previous research. An optimal Bi-doped content (0.2at%) for the passivation layer of silicon solar cell was discussed [9].

In a simple binary ZnO compound, inducing ferroelectricity and achieving a king-size d_{33} compared with perovskites will help reduce toxicity. This is reflected in the environment and also in the development of soft piezoelectric nanogenerators and small ferroelectric molecules. Meanwhile, the high dielectric constant material promotes the effective charge transfer in solar cell structures. Applying high dielectric constant material as cathodic buffer layers can form a spontaneous polarization to create an internal electric field. While, solar cells operation requires the reduction of the electron recombination possibility, which can contribute to power conversion efficiency enhancement [24].

When the metal sample processed through double-heat treatment cycles benefits from finer ferrite and bainite grains. However, the double-heat treatment affects the diminishment of the electrical conductivity of ITO film, which is undesired for optoelectronics devices. In particular, doped ZnO nanostructure on ITO substrate is

annealed at the high temperature for forming nanocrystalline ZnO. This process inevitably causes the deterioration of ITO conductivity. The electrical response of materials is related to the external electric field indicated by electric susceptibility value from P-E hysteresis curve [25]. The rapid thermal annealing (RTA) treatment can result in the lower resistivity of ITO substrate and the good electrical property of the deposited film with the low-cost process. [26].

The aims of this study were to employ the RTA treatment to provide the stable conductivity of ITO substrate and to simultaneously form ZnO:Bi nanostructure. Although many researches have been reported on the effect of composition, thickness, deposition technique and annealing condition on the characteristics of ZnO/ITO substrate [26–29], the effect of RTA-treatment at high-temperature 700–900 °C on the nano-structural and electrical improvement has not been investigated widely.

2. Experimental

Zinc oxide doped with bismuth thin films was prepared by the sol-gel technique. The synthesis of ZnO doped Bi the spherical nanocrystalline ZnO:Bi film has been detailed in previous papers [17].

The ITO substrates with a size of 1-in.² were cleaned by RCA 1 method (Ratio Corporation -of America: RCA). Then ZnO:Bi sol-gel was coated by a spin coating method coater at 2 speed-steps of 500 rpm for 15 s and 3000 rpm for 40 s, respectively. The ZnO:Bi layer/ITO sample was dried at 250 °C for 30 min. ZnO:Bi film thickness has been adjusted by increasing the number of film layers in order to obtain the good ZnO:Bi film quality instead of adjusting the coating speed. [16]. 4-layer of ZnO:Bi on ITO substrate was provided 250 nm thickness. The ZnO:Bi/ITO sample characterizations were investigated under various heat treatment conditions, including our previous 520 °C annealing for 2 h. (1 °C/1 min for heating rate and cooling rate) and the RTA process. The comparison of samples under the RTA process at 700, 750, 800, 850, 890, 910, and 930 °C for 20 s has been studied in the terms of the crystalline grain structure of nc-ZnO:Bi and ITO properties.

In this study, the surface morphology of samples was imaged by using a field mission scanning electron microscope (FESEM), Carl Zeiss machine Auriga, with the magnification 100,000 times. The electrical characteristic (I-V curve) under dark and illumination (1.77 mW/cm²) conditions was measured by using a Keithley (Series 2400 Electrometer) with 2-probe. The optical transmittance and reflectance were measured by UV-VIS spectrophotometer (Cary300) with an integrating sphere mode in the wavelength range of 250–850 nm. The ZnO:Bi film thickness was measured by an optical profiler (Bruker) and the crystal quality and grain size of ZnO:Bi nanocrystal particle were verified by an X-ray diffractometer technique (D8 ADVANCE XRD) using Scherrer's equation.

3. Results and discussion

3.1. Surface morphology

Figure 1 shows the surface morphology of nc-ZnO:Bi film on ITO substrate as observed by FESEM measurement at 100k magnification. The surface morphology shows a uniform roughness uniform and does not appear to crack on the surface, while ZnO:Bi

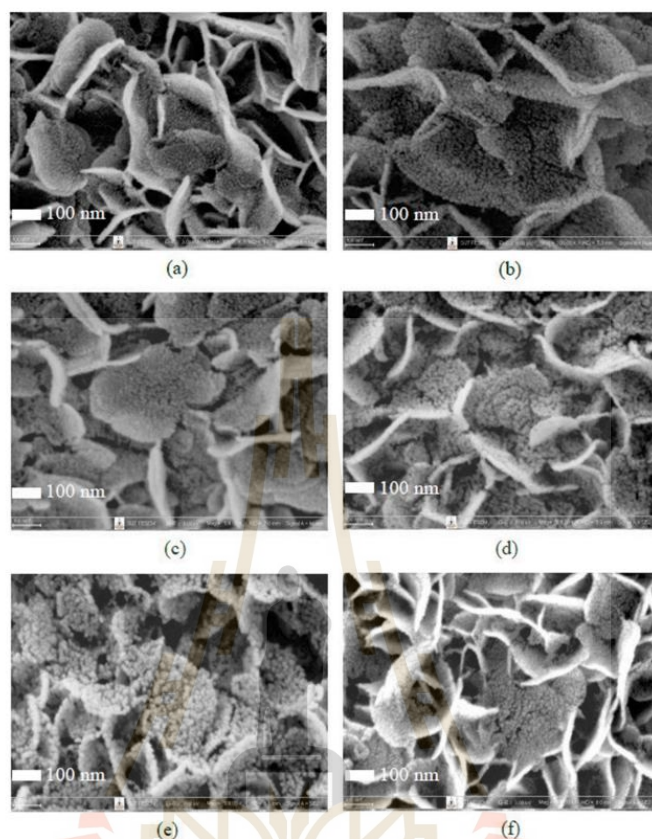


Figure 1. FESEM images with 100k magnifications of spherical nc-ZnO:Bi/ITO substrate (a) at 250 °C dry temperature for 30 min (b) at 520 °C annealing temperature for 2 h (c) at RTA process at 700 °C for 20 s (d) at RTA process 910 °C for 20 s. (e) at RTA process 930 °C for 20 s and (f) at RTA process 930 °C for 10 s.

film produced from no additive surfactant shows the pore surface with more cracks [9]. The nc-ZnO:Bi films with multilayers appear as distinctive petal-like surface morphology. It is found that at 520 °C annealing temperature the small nano spherical size of the annealed sample is a bit bigger than that of the dried sample as shown in Fig. 1(a,b). When the samples were heated with increasing RTA-treatment from 700 °C to 930 °C for 20 s, a greater nano spherical size is found. This can be explained by considering the thermal annealing induced coalescence of small grains by grain boundary diffusion, which caused major grain growth [30]. Thus, at 10 s RTA, a large grain boundary is found due to no appearance of induced coalescence.

The average nano spherical diameter size of the samples increases from 7 nm to 17 nm with increasing RTA- temperature from 700 °C to 930 °C shown in Fig. 1(c-e).

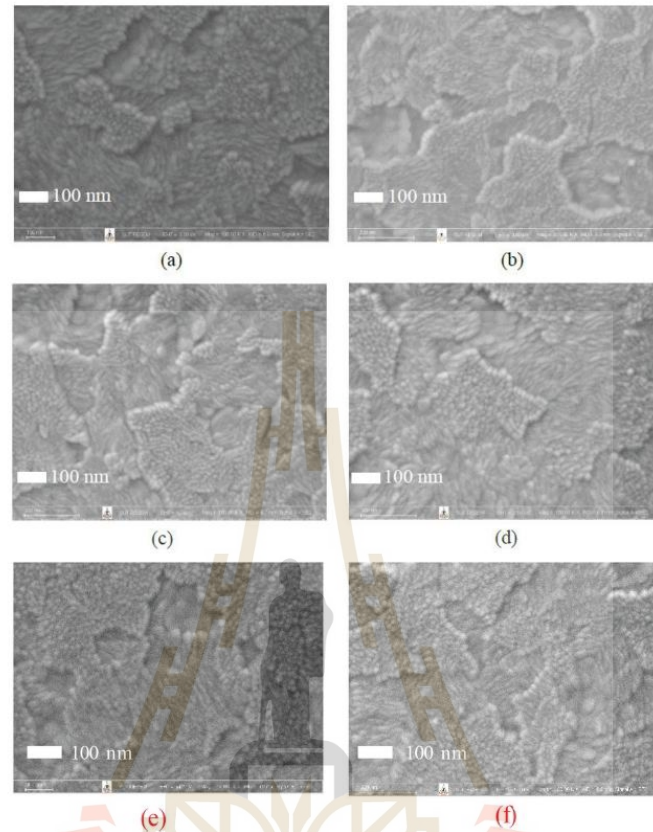


Figure 2. FESEM images with 100k magnifications of ITO substrate (a) as prepared (b) at 520 °C annealing temperature for 2 h (c) at RTA process at 700 °C for 20 s (d) at RTA process 910 °C for 20 s (e) at RTA process 930 °C for 10 s and (f) at RTA process 930 °C for 20 s.

As shown in Fig. 1 (f) at 930 °C for 10 s RTA-treatment it shows a decrease in the small nano spherical particle size, that is similar with that of the dried sample. The RTA treatment in the short time can restrict the coalescence of ZnO:Bi nanoparticles. All nc-ZnO:Bi/ITO samples have no appearance the bend after the RTA-treatment.

Figure 2 illustrates the FESEM images of ITO substrate without the nc-ZnO:Bi under RTA-treatment from 700 °C to 930 °C for 20 s. It is found that all samples show the surface morphology with no different feature, but the particle diameter size differs from 5 to 30 nm occurring on the surface. The ITO substrates annealed at 520 °C for 2 h, and heated RTA-treatment at 930 °C had a little bit of substrate bend, meanwhile, other conditions did not provide substrate bend.

The petal-like surface morphology of nc-ZnO:Bi film in this work has similar to ZnO surface morphology produced by rf magnetron sputtering on a glass substrate with

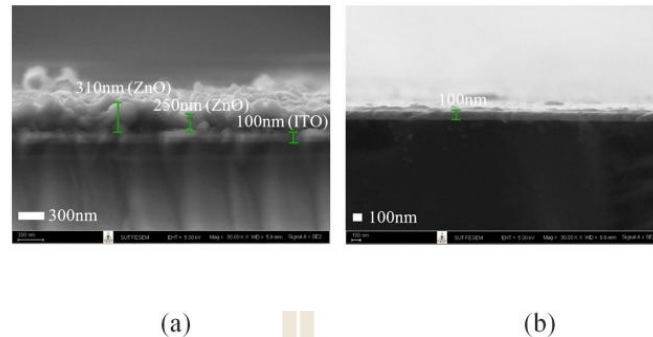


Figure 3. The cross-sectional thickness of nc-ZnO:Bi film on ITO substrate with (a) RTA process at 930 °C for 20s and (b) ITO substrate.

RTA-treatment at 300 °C [31]. At low-temperature heat-treatment of nc-ZnO:Bi film provided a more petal-like surface with small ZnO particles. Meanwhile, nc-ZnO:Bi film was annealed at high-temperature heat treatment to provide bigger ZnO particles. ZnO particle can improve light-trapping potential, which will be leading to enhance solar cell quantum efficiency. In addition, nc-ZnO:Bi film/ITO sample do not appear substrate bend. Figure 3 illustrates the cross-sectional thickness of nc-ZnO:Bi/ITO sample and ITO sample after RTA-treatment. The nc-ZnO:Bi films at 930 °C for 20s RTA-treatment provide thickness between 250 nm and 310 nm. The thickness average depends on surface roughness as the petal-like surface of the film as shown in Fig. 3(a). Figure 3(b) shows the cross-section thickness of ITO substrate without the nc-ZnO:Bi film. It seems to be that the 100 nm ITO thickness is independent on RTA treatment.

The comparison of the average thickness of nc-ZnO:Bi/ITO samples shows in Fig. 4. The average film thickness of 380 nm are independent on the RTA-treatment.

3.2. Optical properties

Figure 5(a) shows the transmittance and (b) reflectance spectra of nc-ZnO:Bi/ITO samples in the wavelength range of 250–850 nm with various temperature heat treatment conditions. In Fig. 5(a), it is found that all RTA-treatment films exhibit transmittance over 90% in the wavelength range of 400–850 nm. In the UV range (250–380 nm), nc-ZnO:Bi/ITO films at RTA treatment show a redshift in the transmittance spectrum. Meanwhile, the nc-ZnO:Bi/ITO film at 520 °C for 2 h provides a decline in the transmittance spectrum.

The nc-ZnO:Bi/ITO films under RTA-treatment provide the minimized light reflectance of about 5%. Meanwhile, 520 °C sample provides a high reflectance of about 10%. The reason for the change in optical property is perhaps due to the enlarged grain size of the spherical nanoparticles with less grain boundary. Because grain boundary can simultaneously absorb visible light and decrease carrier mobility, enlarged grain size results in higher visible transmittance [32,33].

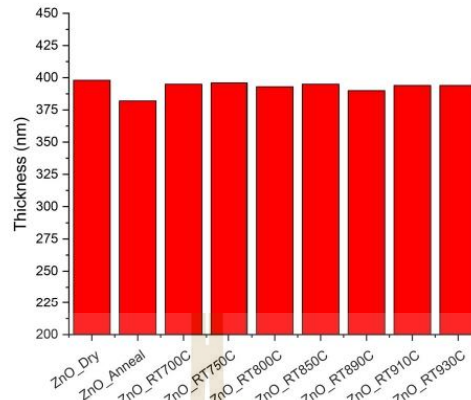


Figure 4. The thickness of nc-ZnO:Bi/ITO films by a Bruker Optical Profilometer.

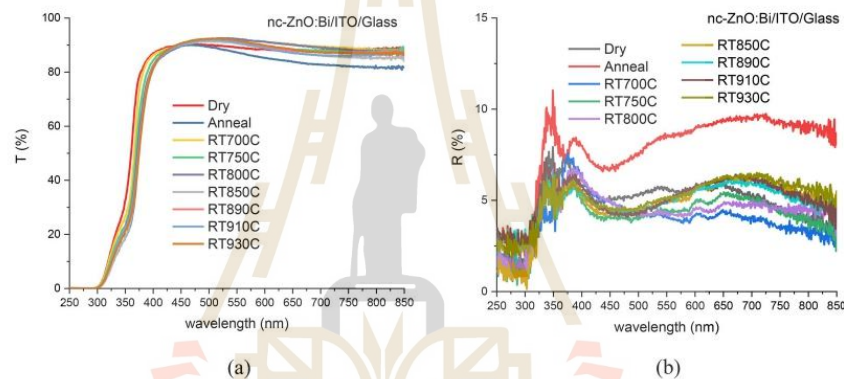


Figure 5. (a) Transmittance spectra (T%) and (b) reflectance spectra (R%) of nc-ZnO:Bi/ITO substrates at various heat-treatment processes.

Figure 6(a) shows the transmittance spectra of ITO substrate. It was heated with various RTA-treatment. In UV wavelength, the transmittance of all samples shows a red-shift at high-temperature heat treatment. In visible wavelength ITO substrate was annealed at high temperature shows continuous decline transmittance. In UV wavelength, all samples provide the reflectance of about 10–20% except RTA at 890 °C conditions. The ITO substrate was RTA at 890 °C provide so low reflectance may be because of more absorbing light in this wavelength. In wavelength from 500 to 850 nm ITO substrates were annealed at high-temperature heat-treatment provide increasing reflectance about 10% to 15% shown in Fig. 6(b). However, the nc-ZnO:Bi film was coated on ITO substrate can improve the transmittance and reflectance spectra of only ITO substrate. The better optical property of nc-ZnO:Bi/ITO substrate may be caused by light trapping of the petal-like surface.

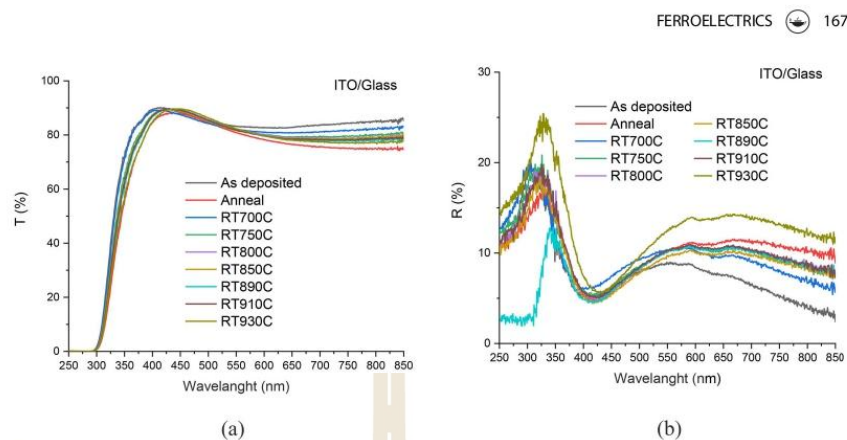


Figure 6. (a) Transmittance spectra (T%) and (b) reflectance spectra (R%) of ITO substrates at various heat-treatment processes.

Figure 7 illustrates the reflective index spectrum (n) of nc-ZnO:Bi/ITO substrate with various temperature heat-treatment. In the visible range, samples were annealed by RTA-treatment at various temperatures provide a reflective index of about 1.4–1.6. Meanwhile, the sample was annealed at 520 °C provide the reflective index of about 1.8. The reflective index of nc-ZnO:Bi/ITO substrate depends on the temperature heat-treatment process. The annealing at 520 °C sample to show higher refractive index than the sample under RTA process is possibly caused from SnO phase separation from ITO. This result shows in XRD pattern and the SnO usually have high reflexive than ITO [34–36]. The high refractive index gradient with temperature was found for films of a nonuniform distribution and gathered in clusters and a high predicted value for thermal diffusivity [37].

Real dielectric constant ϵ_1 as a function of wavelength is shown in Fig. 7(b). For annealed samples, there are two peaks in ϵ_1 near the energy bandgap, which means a strong interaction between photons and electrons at this wave length [38]. The ϵ_1 value in the vicinity of the bandgap wavelength for the annealed sample is 3.8. At 850 nm wavelength all RTA sample provides the dielectric constant of 2.5. while for annealed sample it is of 3.5. Although, 520 °C annealing sample provides a high dielectric constant than other sample, there is poor surface feature and electrical properties. However, at 930 °C RTA sample provides high dielectric constant in 500–850 nm wavelength and good surface feature and electric property. Imaginary dielectric constant ϵ_2 of the prepared samples as a function of the wavelength is depicted in Fig. 7(c). All sample provides the same value.

The energy bandgap (E_g) of nc-ZnO:Bi/ITO films can be estimated by an extrapolation of the linear curve portion as a function of absorption coefficient (α) depending on photon energy ($h\nu$) as shown in the Eq. (1) [39]. The nc-ZnO:Bi and ITO are a direct energy bandgap semiconductor [17,40] When incident photon light is greater than its energy band gap it can generate efficiently more electron-hole pairs as free carriers without much momentum loss.

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (1)$$

where C is a constant for a direct transition of photon energy.

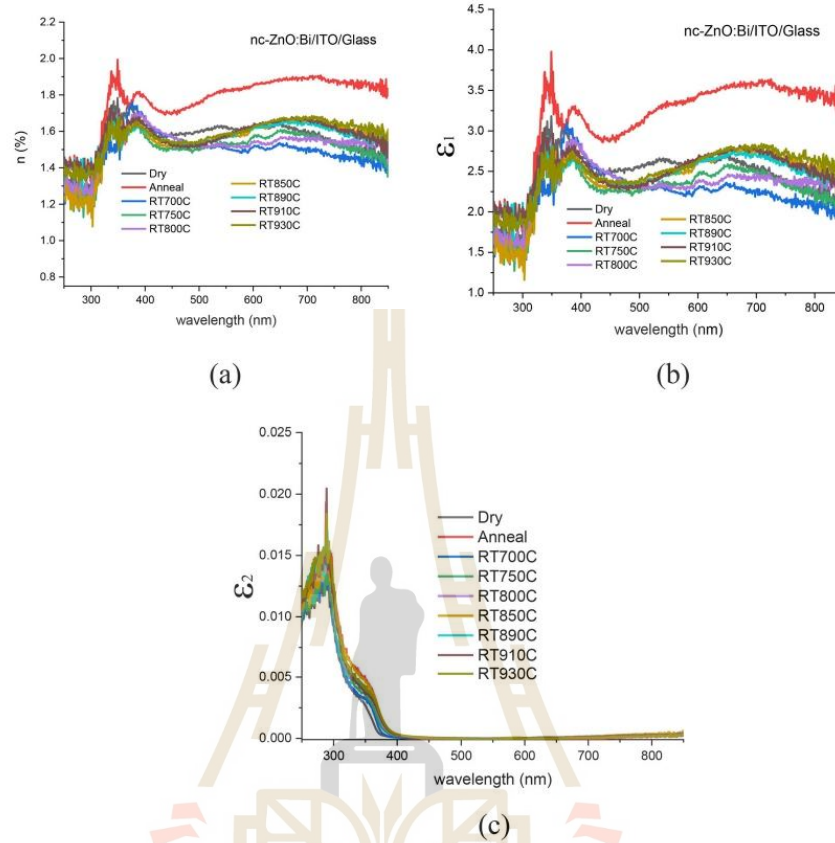


Figure 7. (a) the reflective index spectrum (b) Real part of dielectric constant and (c) Imaginary part of dielectric constant of thin films of nc-ZnO:Bi/ITO substrate with various temperature heat treatment.

The optical absorption coefficient of thin films can be calculated by [41].

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\sqrt{\frac{(1-R)^4 + 4T^2R^2 - (1-R)^2}{2TR^2}} \right) \quad (2)$$

where t is the thickness of the film, T and R are the transmittance and reflectance of the film, respectively

Figure 8 illustrates the plot of the relationship between $h\nu$ for nc-ZnO:Bi/ITO film with varying heat-treatment conditions. The nc-ZnO:Bi/ITO film was dry at 250 °C for 30 min provide E_g about 3.40 eV. Meanwhile, it was annealed by RTA-treatment at 700 °C provide E_g about 3.35 eV. The nc-ZnO:Bi/ITO films heated by RTA-treatment from 700–930 °C obtains a decrease in E_g of nc-ZnO:Bi/ITO from 3.35 to 3.25 eV.

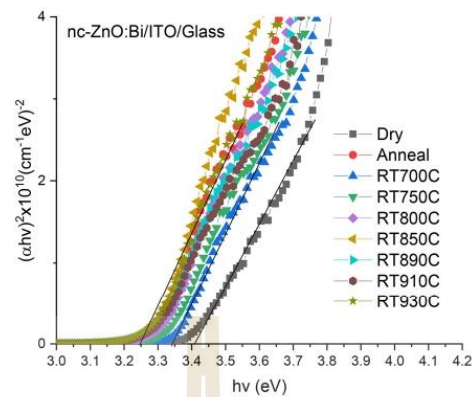


Figure 8. The plot of $(\alpha h\nu)^2 \times 10^{10} (\text{cm}^{-1} \text{eV})^{-2}$ in the function of $h\nu$ for dried, annealed, and RTA-treated samples.

The decreased E_g closely relating to an increase in annealing treatment and larger crystal grain size of nc-ZnO:Bi film was observed in the previous reports [42–45]. The extension of E_g with decreasing temperature treatment is most likely due to the quantum size effect from smaller crystallite size as referred from the density functional theory [46]. The energy bandgap shift probably occurs due to the different electron densities of the film [32,47].

3.3. Electrical properties

Figure 9 illustrates the J-V curve in a semi-log scale of the photocurrent of nc-ZnO:Bi/ITO samples with various heat treatment conditions. Photocurrent of films was measured by 2-probe technique under light and dark conditions. It is found that nc-ZnO:Bi/ITO film was heated by 930 °C RTA-treatment at to provide a photocurrent about 1.02 A/cm². Meanwhile, the annealed sample provides a photocurrent of about 0.03 A/cm² of the annealed films provides low photocurrent. The photocurrent gain is the ratio between photocurrent and the dark current. The film heated by 930 °C RTA provides the photocurrent gain about 130 times. Meanwhile, the 520 °C annealed film provides the photocurrent gain about 38 times. The photocurrent gain increases with increasing temperature treatment as shown in Fig. 10.

Table 1 shows the comparison of photocurrent density with various oxide films from other researches. This table is detailed the comparison of photocurrent density (J), material, and preparation between other metal oxide films with nc-ZnO:Bi/ITO film of this work. The current density J of metal oxide films was excited by applying DC voltage under the illumination test. The nc-ZnO:Bi/ITO sample provides the current density J about 10³ mA/cm². Thus, the formation of dense spherical nc-ZnO:Bi/ITO can enhance the optoelectrical performance for perovskite solar cells and optoelectronic sensor devices.

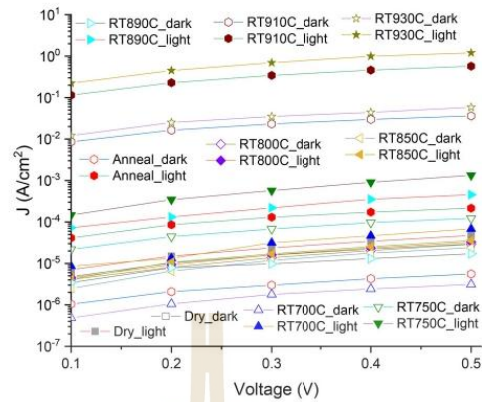


Figure 9. The plot of J-V curves in various heat treatment of nc-ZnO:Bi/ITO films on glass substrates.

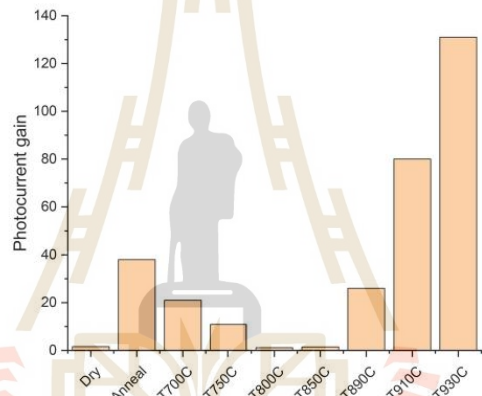


Figure 10. Photocurrent gain of heat-treated thin films considered at 0.5V applied voltage.

Table 1. Comparison of photocurrent of various oxide films.

Material	J (mA/cm ²)	Preparation method	Reference
TiO ₂	0.9 (at +0.8 V)	Atomic layer deposition	Sasinska et al. [45]
TiO ₂	0.55 (at +0.8 V)	Plasma assisted chemical vapor deposition	Randeniya et al. [46]
ZnO/ACSS-20	4.45 (at +0.3 V)	Hydrothermal	Tiantian Hong et al. [48]
15% Cr-ZnO	3.28 (at +0.5 V)	Chemical vapor deposition	Humaira Rashid Khan et al. [49]
n-Si/n-TiO ₂	0.3 (at +0.5 V)	Atomic layer deposition	Hwang et al. [50]
ZnO/ α -Fe ₂ O ₃	0.0016 (at +0.6)	Hydrothermal and spin coating	Yu-Kuei Hsu et al. [51]
Au-ZnO NRs	0.0058 (at +3.0 V)	Solution	Khan et al. [52]
AZO/TiO ₂ nanocone array	0.9 (at +0.8 V)	Atomic layer deposition	Mi et al. [53]
ZnO nanorod	0.2 (at +0.8 V)	hydrothermal	Chakraborty et al. [54]
α -Fe ₂ O ₃ /ZnO	2.4 (at +0.1 V)	Hydrothermal	Feriel et al. [55]
nc-ZnO:Bi/ITO	10 ³ (at +0.5 V)	Sol-gel	This work

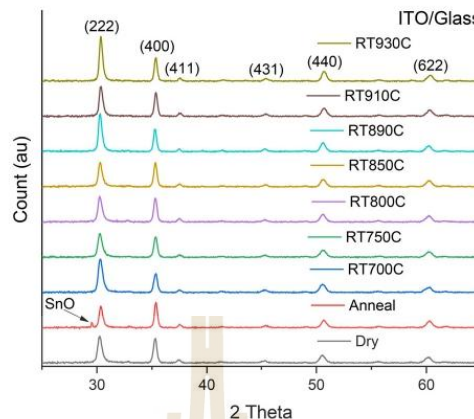


Figure 11. XRD patterns of ITO films on glass substrates at various heat-treatment processes.

3.4. Nanocrystallinity characterization

The quality of spherical nc-ZnO:Bi/ITO samples was evidenced by the XRD patterns in Fig. 13. The crystal grain size was calculated by using Scherrer's relation as shown in Eq. (3) [56]

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3)$$

where d is the average crystal size

λ is the wavelength of X-rays (1.54059 Å)

B is the width at half of the peak height (FWHM)

θ_B is the angle of Bragg

Figure 11 shows the XRD patterns of ITO films on glass substrates at various heat-treatment processes. This result showed that the structure of ITO films presents a Cubic structure with an Ia-3(206) space group and all of the diffraction peaks match with ITO JCPDS data (PDF No-89-4598) as shown in Fig. 11. The ITO samples with various heat-treatment conditions obtained ITO peaks that identified to the plane 30.52° (222), 35.37° (400), 37.67° (411), 45.60° (431), 50.94° (440), and 60.57° (622) of diffractions and particular the dominant is the peak (222). The 520°C annealed sample shows the weak XRD peaks with the separate phase of SnO at 222 planes. It is due to the oxygen absorption effect during heat-treatment [57]. Meanwhile, other treatment conditions are not found the SnO peak. The RTA ITO sample can increase the grain size with the intensity signal. When the RTA- temperature increases from 700°C to 930°C , the FWHM of XRD peaks decreases that leads to an increase of calculated grain size.

Figure 12 illustrate the relationship between resistivity and crystal gain size with various temperature heat-treatment of ITO substrate. At low temperature, ITO substrate dried at 250°C provides low resistivity with smaller crystal size, meanwhile at RTA-treatment from 700°C to 930°C the sample provides a bit increase in the crystal size

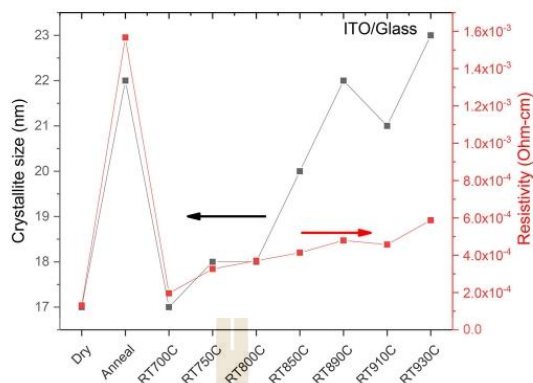


Figure 12. The relationship between resistivity and crystal grain size with various temperature heat-treatment of ITO substrate.

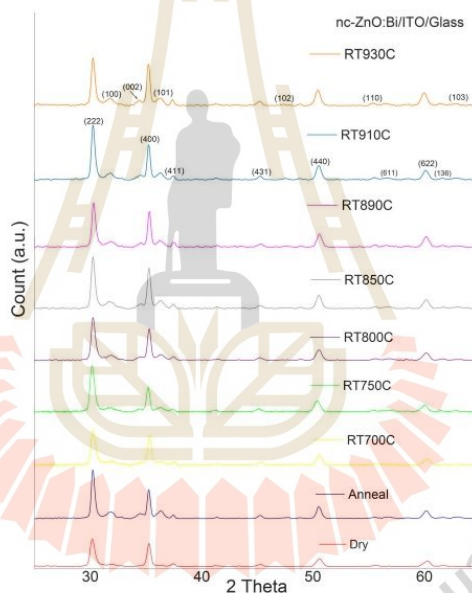


Figure 13. XRD patterns of s spherical nc-ZnO:Bi/ITO films on glass substrates.

and resistivity. The ITO substrate annealed at 520 °C provides the higher resistivity (about $1.6 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$) than the RTA sample at 930 °C (about $6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$). This is possibly due to the phase separation of SnO at 222 planes.

Figure 13 illustrates the XRD patterns of nc-ZnO:Bi/ITO samples were heated by the annealing process and RTA-process to show the remarkable ITO peaks and ZnO peaks. The ZnO peaks are identified to the plane $31.790^\circ(100)$, $34.421^\circ(002)$, $36.252^\circ(101)$,

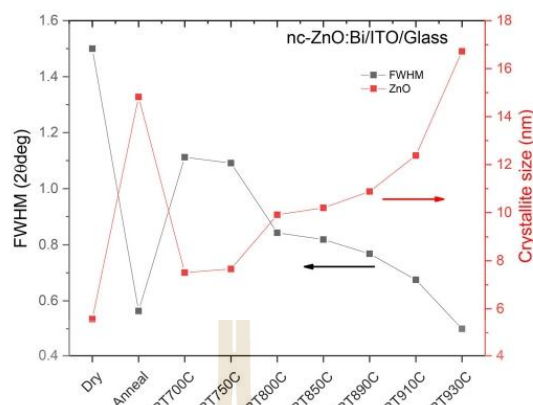


Figure 14. The relationship between FWHM and crystal size with varies temperature heat-treatment of nc-ZnO:Bi.

47.510°(102), 56.602°(110), and 62.862°(103) of diffractions and particular the dominant is the peak (101). These diffraction peaks match with the ZnO pattern standard (JCPDS#036-1451).

Figure 14 illustrates the relationship between FWHM and crystal size with various temperature heat-treatment of nc-ZnO:Bi. The nc-ZnO:Bi crystal size increases by increasing a temperature heat treatment. The dried nc-ZnO:Bi provides a crystal size of about 5 nm, whereas the RTA nc-ZnO:Bi at 930 °C provides a crystal size of about 17 nm. Meanwhile, the annealed sample at 520 °C provides a crystal size of about 15 nm. The FWHM had a direct relationship with crystal size when the FWHM of XRD peaks decreased, leading to an increase in calculating grain size. These results have an agreement with a high-temperature effect on increasing crystal grain size as observed in the previous reports [58–60].

4. Conclusion

In this work, we have successfully prepared of nc-ZnO:Bi/ITO samples by using sol-gel ZnO:Bi method. The RTA-treatment process at a high temperature can improve good nano-spherical ZnO:Bi films than using the annealing process. The samples through the RTA-treatment process disappear the phase separation of SnO. Meanwhile, the annealed sample at 520 °C shows a dominant peak of SnO separation. The nc-ZnO:Bi/ITO samples provide better optical reflectance and optical transmittance property than only using ITO substrate. The petal-like surface of nc-ZnO:Bi can improve light trapping to help more transmittance, and it enhance photocurrent and conductivity as well. The crystal size of nc-ZnO:Bi depends on high-temperature heat treatment with soaking time. The RTA nc-ZnO:Bi samples provide the larger crystal size than annealed sample. For this study research RTA sample at 930 °C for 20 s condition is the most appropriate for the preparation of nc-ZnO:Bi films. Thus, the high electrical and optical qualities of

such nc-ZnO:Bi/ITO films can be used to produce an electron transport layer for organic solar cells and transparent contact electrodes for low-cost semiconductor devices.

Funding

This work has been supported by Suranaree University of Technology (SUT) Research and Development Fund, Thailand.

References

- [1] R. Ansir *et al.*, Performance of pyrocatechol violet and carminic acid sensitized ZnO/CdS nanostructured photoactive materials for dye sensitized solar cell, *Solid-State Electron.* **172**, 107886 (2020). DOI: 10.1016/j.sse.2020.107886.
- [2] Y. Hou and A. H. Jayatissa, Influence of laser doping on nanocrystalline ZnO thin films gas sensors, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* **27** (4), 435 (2017). DOI: 10.1016/j.pnsc.2017.07.002.
- [3] Y. Wang, M. Zhong, and L. Chai, Effective control of the length of ZnO-TiO₂ nanorod arrays as electron transport layer of perovskite solar cells with enhanced performance, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **91**, 66 (2019). DOI: 10.1016/j.mssp.2018.10.034.
- [4] K. Yao *et al.*, Fullerene-anchored core-shell ZnO Nanoparticles for efficient and stable dual-sensitized perovskite solar cells, *Joule* **3** (2), 417 (2019). DOI: 10.1016/j.joule.2018.10.018.
- [5] Q. An *et al.*, High performance planar perovskite solar cells by ZnO electron transport layer engineering, *Nano Energy* **39**, 400 (2017). DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.07.013.
- [6] M. S. Saneei Mousavi *et al.*, Modification of green synthesized ZnO nanorods for actuation application, *J. Alloys Compd.* **650**, 936 (2015). DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.08.060.
- [7] P.-C. Lee *et al.*, Development of porous ZnO thin films for enhancing piezoelectric nanogenerators and force sensors, *Nano Energy* **82**, 105702 (2021). DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105702.
- [8] J. W. Lee *et al.*, Ferroelectric behavior and reproducible Bi-stable resistance switching property in K-doped ZnO thin films as candidate for application in non-volatile memories, *Solid State Commun.* **209-210**, 11 (2015). DOI: 10.1016/j.ssc.2015.02.019.
- [9] P. Krongarrom, S. T. Rattanachan, and T. Fangsuwannarak, ZnO doped with bismuth in case of in-phase behavior for solar cell application, *EJ.* **16** (3), 59 (2012). DOI: 10.4186/ej.2012.16.3.59.
- [10] A. Echresh, M. Zargar Shoushtari, and M. Farbod, Effect of growth angle and post-growth annealing on the structural and optical properties of ZnO nanorods grown hydrothermally on p-Si substrate, *Mater. Lett.* **110**, 164 (2013). DOI: 10.1016/j.matlet.2013.08.020.
- [11] F. Liu *et al.*, Effect of starting properties and annealing on photocatalytic activity of ZnO nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* **283**, 914 (2013). DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.07.043.
- [12] G. Kiriakidis *et al.*, Structural characterization of ZnO thin films deposited by dc magnetron sputtering, *Thin Solid Films* **515** (24), 8577 (2007). DOI: 10.1016/j.tsf.2007.03.111.
- [13] D. Chhikara, K. M. K. Srivatsa, and S. K. Muthusamy, On the synthesis and characterization of ZnO/MgO nanocomposite by thermal evaporation technique, *Solid State Sci.* **37**, 108 (2014). DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.09.002.
- [14] K. Thangavel *et al.*, Structural, morphological and antibacterial properties of ZnO nanofibers fabricated by electrospinning technique, *Mater. Today: Proc.* **33**, 2160 (2020). DOI: 10.1016/j.matpr.2020.03.241.
- [15] M. Karyaoui *et al.*, Characterization of Ag-doped ZnO thin films by spray pyrolysis and its using in enhanced photoelectrochemical performances, *Inorg. Chem. Commun.* **119**, 108114 (2020). DOI: 10.1016/j.inoche.2020.108114.
- [16] M. I. Khan *et al.*, Investigations of the structural, morphological and electrical properties of multilayer ZnO/TiO₂ thin films, deposited by sol-gel technique, *Results Phys.* **6**, 156 (2016). DOI: 10.1016/j.rinp.2016.01.015.

- [17] P. Rattanawichai *et al.*, High photocurrent gain of spherical nano-crystalline znobi film for advanced solar cells application, *Chiang Mai J. Sci.* **45** (5), 1995 (2018).
- [18] M. I. Khan *et al.*, Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique, *Results Phys.* **7**, 651 (2017). DOI: 10.1016/j.rinp.2016.12.029.
- [19] S. Song *et al.*, Rapid thermal annealing of ITO films, *Appl. Surf. Sci.* **257** (16), 7061 (2011). DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.03.009.
- [20] V. L. Chandraboss *et al.*, Effect of bismuth doping on the ZnO nanocomposite material and study of its photocatalytic activity under UV-light, *Mater. Res. Bull.* **48** (10), 3707 (2013). DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.05.121.
- [21] S. Park, R. Kang, and S. Cho, Effect of an Al-doped ZnO electron transport layer on the efficiency of inverted bulk heterojunction solar cells, *Curr. Appl. Phys.* **20** (1), 172 (2020). DOI: 10.1016/j.cap.2019.10.024.
- [22] Z. Ge *et al.*, Preparation of Cu-doped ZnO nanoparticles via layered double hydroxide and application for dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. Solids* **150**, 109833 (2021). DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109833.
- [23] M. Xing *et al.*, Mg-doped ZnO layer to enhance electron transporting for PbS quantum dot solar cells, *Curr. Appl. Phys.* **21**, 14 (2021). DOI: 10.1016/j.cap.2020.09.014.
- [24] J.-L. Lan *et al.*, The effects of Ta₂O₅-ZnO films as cathodic buffer layers in inverted polymer solar cells, *J. Mater. Chem. A* **2** (24), 9361 (2014)., DOI: 10.1039/C4TA01350F.
- [25] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed. (2004).
- [26] H. L. Hao *et al.*, Process optimization of RTA on the characteristics of ITO-coated GaN-based LEDs, *Microelectron. Reliab.* **55** (11), 2263 (2015). DOI: 10.1016/j.microrel.2015.07.043.
- [27] D.-W. Kang *et al.*, Effects of ITO precursor thickness on transparent conductive Al doped ZnO film for solar cell applications, *Sol. Energy Mater Sol. Cells* **95** (1), 138 (2011). DOI: 10.1016/j.solmat.2010.04.068.
- [28] S.-G. Ihn *et al.*, ITO-free inverted polymer solar cells using a GZO cathode modified by ZnO, *Sol. Energy Mater Sol. Cells* **95** (7), 1610 (2011). DOI: 10.1016/j.solmat.2011.01.011.
- [29] J. Kim *et al.*, Enhanced conductance properties of UV laser/RTA annealed Al-doped ZnO thin films, *Ceram. Int.* **43** (4), 3900 (2017). DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.12.063.
- [30] J. Sengupta *et al.*, Influence of annealing temperature on the structural, topographical and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films, *Mater. Lett.* **65** (17-18), 2572 (2011). DOI: 10.1016/j.matlet.2011.06.021.
- [31] C. Jun *et al.*, The effects of rapid thermal annealing on the performance of ZnO thin-film transistors, *J. Korean Phys. Soc.* **55** (5), 1925 (2009). DOI: 10.3938/jkps.55.1925.
- [32] S.-H. Choe *et al.*, Effects of rapid thermal annealing on the structural, optical, and electrical properties of ZnO/Ag/SnO₂ tri-layer films, *Korean J. Met. Mater.* **57** (8), 506 (2019). DOI: 10.3365/KJMM.2019.57.8.506.
- [33] S. Peng *et al.*, Influences of the RF power ratio on the optical and electrical properties of GZO thin films by DC coupled RF magnetron sputtering at room temperature, *Phys. B Condens. Matter.* **503**, 111 (2016). DOI: 10.1016/j.physb.2016.09.027.
- [34] K. Q. Le, ITO-based electro-optical modulator integrated in silicon-on-insulator waveguide using surface plasmon interference, *Phys. B Condens. Matter.* **602**, 412313 (2021). DOI: 10.1016/j.physb.2020.412313.
- [35] A. Nikiforov *et al.*, Formation of SnO and SnO₂ phases during the annealing of SnO(x) films obtained by molecular beam epitaxy, *Appl. Surf. Sci.* **512**, 145735 (2020). DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145735.
- [36] A. A. Abuelwafa *et al.*, Effect of transparent conducting substrates on the structure and optical properties of tin (II) oxide (SnO) thin films: Comparative study, *Ceram. Int.* **47** (10), 13510 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.01.209.
- [37] K. I. Mohammed, F. M. Jasim, and M. I. Azawe, Influence of thickness and crystalline structure on thermal and optical properties of ZnO thin films, *Curr. Appl. Phys.* **14** (9), 1318 (2014). DOI: 10.1016/j.cap.2014.07.007.

- [38] A.-S. Gadallah and M. M. El-Nahass, Structural, optical constants and photoluminescence of ZnO thin films grown by sol-gel spin coating, *Adv. Condens. Matter Phys.* **234546** (2013). DOI: 10.1155/2013/234546.
- [39] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Publications, New York, 1972).
- [40] S. Myat *et al.*, Determination of semiconductor type and optical properties of SnO₂:F(FTO) and SnO₂:In(ITO), *IJSRP* **9** (2), p8671 (2019). DOI: 10.29322/IJSRP.9.02.2019.p8671.
- [41] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 2nd ed. (A Wiley-Interscience Publications, New York, 1998).
- [42] J. Wu *et al.*, Effects of rapid thermal annealing on the structural, electrical, and optical properties of Zr-doped ZnO thin films grown by atomic layer deposition, *Materials (Basel)* **9** (8), 695 (2016). DOI: 10.3390/ma9080695.
- [43] W. X. Cheng *et al.*, Optical and electrical properties of ZnO nanocrystalline textured films prepared by DC reactive magnetron sputtering, *J. Phys. Conf. Ser.* **152** (1), 012036 (2009). DOI: 10.1088/1742-6596/152/1/012036.
- [44] S. Ullah, F. De Matteis, and I. Davoli, Rapid thermal annealing for solution synthesis of transparent conducting aluminum zinc oxide thin films, *J. Elec. Mater.* **46** (11), 6609 (2017). DOI: 10.1007/s11664-017-5704-5.
- [45] Z.-B. Gu *et al.*, Structure, optical, and magnetic properties of sputtered manganese and nitrogen-codoped ZnO films, *Appl. Phys. Lett.* **88** (8), 082111 (2006). DOI: 10.1063/1.2178466.
- [46] A. L. Schoenhalz *et al.*, Surface and quantum confinement effects in ZnO nanocrystals, *J. Phys. Chem. C* **114** (43), 18293 (2010). DOI: 10.1021/jp103768v.
- [47] Y. Wang *et al.*, Electron concentration dependence of optical band gap shift in Ga-doped ZnO thin films by magnetron sputtering, *Thin Solid Films* **565**, 62 (2014). DOI: 10.1016/j.tsf.2014.06.046.
- [48] T. Hong *et al.*, A novel quaternary solid solution photo-absorber material for photoelectrochemical hydrogen generation, *Chem Commun (Camb) Commun.* **51** (71), 13678 (2015). DOI: 10.1039/C5CC04250J.
- [49] H. R. Khan *et al.*, Electronic tuning of zinc oxide by direct fabrication of chromium (Cr) incorporated photoanodes for visible-light driven water splitting applications, *Sci. Rep.* **10** (1), 9707 (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-66589-3.
- [50] A. Sasinska *et al.*, Enhanced photocatalytic performance in atomic layer deposition grown TiO₂ thin films via hydrogen plasma treatment, *J. Vac. Sci. Technol. A* **33** (1), 01A152 (2015). DOI: 10.1116/1.4904503.
- [51] Y.-K. Hsu, Y.-C. Chen, and Y.-G. Lin, Novel ZnO/Fe₂O₃ Core-Shell Nanowires for Photoelectrochemical Water Splitting, *ACS Appl. Mater Interfaces* **7** (25), 14157 (2015). DOI: 10.1021/acsami.5b03921.
- [52] R. Khan *et al.*, Enhanced photocurrent performance of partially decorated Au nanoparticles on ZnO nanorods based UV photodetector, *Mater. Res. Bull.* **115**, 176 (2019). DOI: 10.1016/j.materresbull.2019.03.017.
- [53] L. K. Randeniya *et al.*, Photoelectrochemical and structural properties of TiO₂ and N-doped TiO₂ Thin Films Synthesized Using Pulsed Direct Current Plasma-Activated Chemical Vapor Deposition, *J. Phys. Chem. C* **111** (49), 18334 (2007). DOI: 10.1021/jp075938u.
- [54] Y. J. Hwang, A. Boukai, and P. Yang, High density n-Si/n-TiO₂ core/shell nanowire arrays with enhanced photoactivity, *Nano Lett.* **9** (1), 410 (2009). DOI: 10.1021/nl8032763.
- [55] F. Bouhjar, B. Mari, and B. Bessaïs, Hydrothermal fabrication and characterization of ZnO/Fe₂O₃ heterojunction devices for hydrogen production, *Japlr.* **7** (3), 315 (2018). DOI: 10.15406/japlr.2018.07.00246.
- [56] S.-B. Zhu *et al.*, Effects of rapid thermal annealing on Hf-doped ZnO films grown by atomic layer deposition, *J. Alloys Compd.* **577**, 340 (2013). DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.05.181.
- [57] N. Hadia *et al.*, Investigation of Structural and optical properties of powder tin oxide (SnOx) annealed in air, *J. Condens. Matter Interphases* **11**, 10 (2009).

- [58] M. Nicolescu *et al.*, Surface topography and optical properties of nitrogen doped ZnO thin films formed by radio frequency magnetron sputtering on fused silica substrates, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **12** (6), 1343 (2010).
- [59] S. Y. Hu *et al.*, The structural and optical properties of ZnO/Si thin films by RTA treatments, *Appl. Surf. Sci.* **254** (6), 1578 (2008). DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.07.134.
- [60] Z.-P. Yang *et al.*, Slanted n-ZnO nanorod arrays/p-GaN light-emitting diodes with strong ultraviolet emissions, *Opt. Mater. Express* **5** (2), 399 (2015). DOI: 10.1364/OME.5.000399.



ประวัติผู้เขียน

นายพีรภูมิ รัตนวิชัย เกิดเมื่อวันที่ 2 ธันวาคม พ.ศ. 2536 ที่บ้านเสว ตำบลโนนประดู่ อำเภอสีดา จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนสีดาวิทยาสีดา จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี และปริญญาโท สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี เมื่อปี พ.ศ. 2562 ขณะกำลังศึกษาได้ทำงานเป็นผู้ช่วยนักวิจัยในหน่วยวิจัย Beamline 6a: DXL ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน(องค์การมหาชน) จังหวัดนครราชสีมา และผู้ช่วยนักวิจัยในโครงการ Research Network NANOTEC - SUT on Advanced Nanomaterials and Characterization (RNN-SUT) ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ 2563

ในปี พ.ศ. 2563 ได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาเอก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในระหว่างการศึกษได้รับทุนวิจัยจากแหล่งทุนภายนอก (OROG) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ได้รับทุนอุดหนุนการทำกิจกรรมส่งเสริมและสนับสนุนการวิจัยและนวัตกรรมจากสำนักงานการวิจัยแห่งชาติ ทุนอุดหนุนโครงการวิจัยเพื่อทำวิทยานิพนธ์ระดับบัณฑิตศึกษา และทุนนำเสนองานระดับบัณฑิตศึกษา จากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อีกทั้งขณะศึกษาได้รับทุนผู้ช่วยสอนในห้องปฏิบัติการของสาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า นอกจากนี้ได้เข้าร่วมงานอบรมหลักสูตรสัมฤทธิ์บัตร เช่น การอบรมเรื่องอินเทอร์เน็ตของสรรพสิ่ง การอบรมเรื่องโปรแกรมประยุกต์บนอุปกรณ์เคลื่อนที่ และการอบรมเรื่องการผลิตพีซีอัจฉริยะ

รางวัลที่ได้รับจากการประชุมทางวิชาการมี 2 บทความ ได้แก่ E-Poster Award เรื่อง Nanostructure and Optical Properties of Copper Iodide Thin Films for Low-Cost Emerging Solar Cell ประจำสาขาบทความ Emerging Solar PV ในงานการประชุมวิชาการ 21st International Union of Materials Research Societies- International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2020) การประชุมผ่านทางออนไลน์ และ บทความดีเด่น เรื่อง ผลของฟูลเลอร์น้ำสีเทากับฟูลเลอร์น้ำสีดำที่มีผลต่อการผลิตกำลังไฟฟ้าของแผงเซลล์แสงอาทิตย์แบบสองหน้า ประจำสาขาพลังงานหมุนเวียน (RE) ในการประชุมวิชาการทางวิศวกรรมไฟฟ้า ครั้งที่ 46 นอกจากนี้ยังได้รับรางวัลรองชนะเลิศอันดับที่ 1 จากการแข่งขันในโครงการ SOLAR FLOATING SYSTEM FOR SMART CITY MINI-HACKATHON จัดโดยหน่วยงานอุทยานวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ร่วมกับการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย ณ อุทยานวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น