

การศึกษาการเตรียมฟิล์มบางออร์แกนอเมทัลลิกเฮไลด์เพอโรฟสไกต์
โดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$
ด้วยกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่อง

FABRICATION OF ORGANOMETALLIC HALIDE PEROVSKITE
THIN FILM BY $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ AS ADDITIVE IN SEQUENTIAL SPIN-COATING
DEPOSITION PROCESS

กอบชัย อุ่นแก้ว
KOPCHAI UNKAEW

วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2562

KMITL-2019-NT-M-001-008

การศึกษาการเตรียมฟิล์มบางออร์แกนometallicเฮไลด์เพอโรฟสไกต์
โดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$
ด้วยกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่อง

FABRICATION OF ORGANOMETALLIC HALIDE PEROVSKITE
THIN FILM BY $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ AS ADDITIVE IN SEQUENTIAL SPIN-COATING
DEPOSITION PROCESS

กอบชัย อุ่นแก้ว
KOPCHAI UNKAEW

วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2562

KMITL-2019-NT-M-001-008

FABRICATION OF ORGANOMETALLIC HALIDE PEROVSKITE
THIN FILM BY $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ AS ADDITIVE IN SEQUENTIAL
SPIN-COATING DEPOSITION PROCESS

KOPCHAI UNKAEW

A THESIS SUBMITTED IN FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2019

KMITL-2019-NT-M-001-008

COPYRIGHT 2019

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

วิทยานิพนธ์เรื่อง	การศึกษาการเตรียมฟิล์มบางออร์แกนอเมทัลลิกเฮไลด์เพอรอฟสไกต์โดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ด้วยกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่อง
นักศึกษา	นายกอบชัย อุ้นแก้ว
ประจำตัว	58607004
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชา	นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
พ.ศ.	2562
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.ศุภมาส วิรุณจิตร์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผศ.ดร.นวพันธ์ ชัยนิกิจ

บทคัดย่อ

สารประกอบออร์แกนอเมทัลลิกเฮไลด์เพอรอฟสไกต์เป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุชั้นรับแสง (Active layers materials) ในเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีความสามารถดูดกลืนแสงในช่วงกว้าง มีค่าพลังงานต้องห้าม (Band gap energy) ที่เหมาะสม และยังมีค่าสภาพคล่องของประจุพาหะ (Charge carriers mobility) ที่โดดเด่น งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (spin coating technique) และได้นำเสนอเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงแบบใหม่ ที่เรียกว่า “เทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่อง โดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ” ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition process) ในการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) บริสุทธิ์ได้สำเร็จ และทำการศึกษาอิทธิพลและปัจจัยต่างๆ ประกอบด้วย ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อนที่มีผลต่อการเกิดเฟสของฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่อง โดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ เพื่อศึกษาสถานะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) โดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ด้วยกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่อง จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าสถานะที่เหมาะสมในการอบอ่อนสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เพื่อให้เกิดเฟส

บริสุทธิ์ที่สมบูรณ์ คือที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และใช้ระยะเวลาในการอบอ่อน 90 นาที นอกจากนี้ยังพบอีกว่าฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่อง โดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ นั้นมีเสถียรภาพทางความร้อนได้สูงกว่า 160 องศาเซลเซียส และยังมีเสถียรภาพทางความสามารถเก็บฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ไว้ในสภาวะบรรยากาศปกติได้นานถึง 7 สัปดาห์ จึงจะเกิดการสลายตัว

คำสำคัญ : เมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ชั้นรับแสงเพอโรฟสไกต์ ฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์ การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่อง

Thesis Title	Fabrication of organometallic halide perovskite thin films by CH ₃ NH ₃ Cl as additive in sequential spin-coating deposition process
Student	Kopchai Unkaew
Student ID	58607004
Degree	Master of Science
Program	Nanoscience and Nanotechnology
Year	2019
Thesis Advisor	Dr. Supamas Wirunchit
Co-Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Navaphun Kayunkid

ABSTRACT

Organometallic halide perovskite materials with the general formula ABX₃ have attracted tremendous attention as promising materials for high efficiency solar cells due to the properties of strong absorption, appropriate band gap and outstanding . In this research, we study a fabrication of methyl ammonium lead halide perovskite thin film (CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x) via spin coating technique. The effect of deposition step, precursor concentration, precursor ratio, annealing temperature and annealing time on phase formation of methyl ammonium lead halide perovskite thin films were investigated. The crystallinity, purity and identified structure were characterization by X-ray diffraction. The results indicated that the optimized temperature of transformation a precursor to halide perovskite at 100°C.

Keywords : methyl ammonium lead halide perovskite, perovskite active layer, perovskite thin films, Sequential deposition process.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจาก ศาสตราจารย์ ดร. จิติ หนูแก้ว ที่ได้ให้โอกาสในการศึกษาเป็นอาจารย์ที่ให้แนวทางและคำแนะนำในการวิจัยและแก้ปัญหาต่างๆ ตลอดจนมอบโอกาสทางการศึกษา และเมตตาถ่ายทอดประสบการณ์และความรู้ด้านจิตอาสา คุณธรรม การช่วยเหลือสังคม นึกถึงและรับผิดชอบต่อส่วนรวม นอกจากนี้ยังให้โอกาสประสบการณ์ในการนำเสนอผลงานระดับนานาชาติ อบรมสั่งสอนและให้ความช่วยเหลือมาโดยตลอด ขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณ ดร. ศุภมาส วิรุณจิตร์ ที่กรุณาเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ให้แนวทางและคำแนะนำในการวิจัยและแก้ปัญหาต่างๆ ตลอดจนตรวจทานแก้ไขจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นวพันธ์ ขยันกิจ ที่กรุณาเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม และยังคงให้ความรู้ และคำแนะนำ

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รัชภาคย์ จิตต์อารี ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ทูติยาภรณ์ ทิวาวงศ์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กรกช อ่อนล่อ ที่ร่วมเป็นกรรมการในการสอบและช่วยตรวจทานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอบคุณโครงการทุนศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ Thailand Center of Excellence in Physics. (ThEP) ที่สนับสนุนทุนการศึกษา

ขอขอบคุณ ดร. อติเรก แรงกสิกรณ์ ดร. สากล ระหงษ์ และสมาชิกห้องปฏิบัติการควอนตัม และสารกึ่งตัวนำทางแสง ที่ให้ความรู้ คำแนะนำและคำปรึกษาในการทำวิจัย

ขอบคุณนางสาวเทียนทอง ชนสุต และนายไกรศักดิ์ วัฒนรังษฤษฎ์ ที่เป็นพี่พี่ที่ดี ค่อยให้คำปรึกษายามที่มีปัญหา ให้กำลังใจยามที่รู้สึกเหนื่อยล้าและหมดกำลังใจ

ขอกราบขอบพระคุณคุณปู่-คุณย่า คุณพ่อ-คุณแม่ ที่ได้สนับสนุนในการศึกษา เป็นที่ปรึกษาในทุก ๆ เรื่อง นอกจากนี้ยังขอขอบพระคุณที่พวกท่านคอยให้กำลังใจและความห่วงใยตลอดมา

นายกอบชัย อุ้นแก้ว

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	IV
สารบัญ.....	V
สารบัญตาราง.....	X
สารบัญรูป.....	XI
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	4
1.3 สมมุติฐานของงานวิจัย.....	4
1.4 ขอบเขตโครงการวิจัย.....	5
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	7
2.1 เซลล์แสงอาทิตย์.....	7
2.1.1 ปฏิกิริยาการโฟโตโวลตาอิก.....	7
2.1.2 วิวัฒนาการเซลล์แสงอาทิตย์.....	8
2.2 โครงสร้างทางเคมีของเพอรอฟสไกต์.....	13
2.2.1 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบอุดมคติ.....	14
2.2.2 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบเชิงซ้อน.....	16
2.3 ความเสถียรของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์.....	16
2.3.1 ทอลาแรนซ์แพคเตอร์.....	16
2.3.2 ค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน.....	18
2.4 เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์.....	20
2.4.1 สมบัติของเพอรอฟสไกต์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์.....	23
2.4.2 สารประกอบเพอรอฟสไกต์ชนิดเฮไลด์ผสม.....	24

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.4.3 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์.....	26
2.5 กระบวนการเตรียมชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์.....	27
2.5.1 การเคลือบด้วยการระเหยสาร.....	27
2.5.2 การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงชั้นตอนเดียว.....	28
2.5.3 การเคลือบแบบต่อเนื่อง.....	30
2.5.4 การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงสองชั้นตอน.....	32
2.5.5 การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง.....	35
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	36
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	36
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	36
3.3 กระบวนการเตรียมวัสดุฐานรองรับ.....	37
3.4 กระบวนการเตรียมสารละลายตั้งต้นในการทดลอง.....	38
3.4.1 เตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์.....	38
3.4.2 เตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์.....	39
3.4.3 เตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์.....	41
3.5 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง.....	42
3.5.1 การเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงชั้นตอนเดียว.....	42
3.5.2 การเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	43
3.5.3 การเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	45
3.6 การตรวจวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ ความเป็นผลึก และลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	47
3.7 การตรวจวิเคราะห์ลักษณะทางสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	50
3.8 การตรวจวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี.....	52

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการดำเนินงานวิจัย.....	54
4.1 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลต์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลต์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงขั้นตอนเดี่ยว (Single Step Spin-coating Deposition).....	54
4.1.1 ผลการทดลองการตรวจสอบบัติความบริสุทธิ์ ความเป็นผลึก และลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD).....	54
4.1.2 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM).....	57
4.2 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลต์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลต์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition).....	57
4.2.1 ผลการทดลองการตรวจสอบบัติความบริสุทธิ์ ความเป็นผลึก และลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD).....	58
4.2.2 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM).....	61
4.3 การศึกษาอิทธิพลความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์.....	62
4.3.1 ผลการทดลองการตรวจสอบบัติความบริสุทธิ์ ความเป็นผลึก และลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD).....	63
4.3.2 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM),	75

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

4.4	ผลการตรวจสอบการเกิดเฟสของฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่อง (Sequential Spin-coating Deposition) ผ่านเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอินสิตู (Instru-XRD).....	80
4.4.1	ผลการศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาในการอบอุ่นต่อการเกิดเฟสของฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่อง (Sequential Spin-coating Deposition) ผ่านเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอินสิตู (In-situ XRD).....	84
4.5	ผลการศึกษาระยะเวลาการสลายตัวของฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่อง (Sequential Spin-coating Deposition) ผ่านเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	89
4.6	การตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition).....	90
4.6.1	ผลการตรวจสอบเฟสของฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD).....	91
4.7	ผลการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องผ่านสารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ as additive in sequential spin-coating deposition).....	94
4.7.1	ผลการทดลองการตรวจสอบบัติความบริสุทธิ์ ความเป็นผลึก และลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD).....	94
บทที่ 5	สรุปผลการดำเนินงานวิจัย.....	98

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
เอกสารอ้างอิง.....	99
ประวัติผู้เขียน.....	104

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 4.1 ค่าขนาดผลึกของสารประกอบเพอรอฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์ที่เงื่อนไข อุณหภูมิในการแอนนัลต่างกัน (เตรียมจากสารละลายตั้งต้นเข้มข้น 0.10 โมลาลิต์)	66
ตารางที่ 4.2 ค่าขนาดผลึกของสารประกอบเพอรอฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์ที่เงื่อนไข อุณหภูมิในการแอนนัลต่างกัน (เตรียมจากสารละลายตั้งต้นเข้มข้น 0.25 โมลาลิต์)	69
ตารางที่ 4.3 ค่าขนาดผลึกของสารประกอบเพอรอฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์ที่เงื่อนไข อุณหภูมิในการแอนนัลต่างกัน (เตรียมจากสารละลายตั้งต้นเข้มข้น 0.50 โมลาลิต์)	74
ตารางที่ 4.4 แสดงลักษณะเฉพาะสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	84

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 แสดงวิวัฒนาการค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ แต่ละชนิดในช่วงปี 1976 ถึง 2019.....	2
รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของสารประกอบเพอรอฟสไกต์	3
รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาการเกิดโฟโตโวลตาอิก	8
รูปที่ 2.2 วิวัฒนาการของเซลล์แสงอาทิตย์แต่ละยุค.....	9
รูปที่ 2.3 เซลล์แสงอาทิตย์ผลึกซิลิกอนและเซลล์แสงอาทิตย์พหุผลึกซิลิกอน	10
รูปที่ 2.4 เซลล์แสงอาทิตย์แคดเมียมเทลลูไรด์และคอปเปอร์อินเดียมแมกนีเซียมไดเซเลไนด์	10
รูปที่ 2.5 โครงสร้างและการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง	12
รูปที่ 2.6 เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์	13
รูปที่ 2.7 แสดงลักษณะโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในหนึ่งหน่วยเซลล์.....	14
รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบอุดมคติของสทรอนเทียมไททาเนต	15
รูปที่ 2.9 แสดงโครงสร้างสี่เหลี่ยมลูกบาศก์แบบขีดสุดของสทรอนเทียมไททาเนต	16
รูปที่ 2.10 แสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์.....	17
รูปที่ 2.11 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของค่าความสามารถในการดึง อิเล็กตรอนเฉลี่ยระหว่างไอออนบวกและทอลาแรนซ์แฟคเตอร์	19
รูปที่ 2.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าประสิทธิภาพกับระยะเวลาในการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ แต่ละชนิด.....	20
รูปที่ 2.13 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์.....	21
รูปที่ 2.14 โครงสร้างและภาพตัดขวางแต่ละชั้นของเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์	22
รูปที่ 2.15 (ก) สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (ข) ประสิทธิภาพควมอมตัมของวัสดุที่ใช้เป็นชั้นรับแสง สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์	23
รูปที่ 2.16 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มเพอรอฟสไกต์จากการเตรียมที่ความเข้มข้นสาร $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ต่างกัน.....	25

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.17 ขั้นตอนการเกิดฟิล์มเพอรอฟสไกต์ระบบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).....	26
รูปที่ 2.18 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์.....	27
รูปที่ 2.19 ขั้นตอนการเคลือบด้วยการระเหยสาร.....	28
รูปที่ 2.20 ขั้นตอนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงขั้นตอนเดียว.....	29
รูปที่ 2.21 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มเพอรอฟสไกต์จากการเตรียมที่ตัวทำละลายต่างกัน.....	30
รูปที่ 2.22 ขั้นตอนการเคลือบแบบต่อเนื่อง	31
รูปที่ 2.23 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ที่เวลาในกระบวนการก่อนการจุ่มในสารละลายเม ทิลแอมโมเนียมไอโอไดด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$; MAI) (Prewetting process) ต่างกัน	32
รูปที่ 2.24 ขั้นตอนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงสองขั้นตอน	33
รูปที่ 2.25 ภาพถ่าย SEM ของชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์จากการเตรียมด้วยการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง สองขั้นตอนที่ความเข้มข้นสาร MAI ต่างกัน (ขนาดสเกล 500 นาโนเมตร).....	34
รูปที่ 2.26 ขั้นตอนการอบอุ่นด้วยสารละลายในการเตรียมเพอรอฟสไกต์ด้วยการเคลือบแบบหมุน เหวี่ยงสองขั้นตอน.....	34
รูปที่ 2.27 แสดงขั้นตอนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง.....	35
รูปที่ 3.1 แผนผังขั้นตอนการเตรียมฐานรองรับ	38
รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงการเตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์.....	39
รูปที่ 3.3 แสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์	39
รูปที่ 3.4 แผนผังการเตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์.....	40
รูปที่ 3.5 แสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์	40
รูปที่ 3.6 แผนผังการเตรียมสารละลายสารละลายเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์	41
รูปที่ 3.7 แสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายสารละลายเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์.....	41
รูปที่ 3.8 แผนผังการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ด้วยเทคนิคการ เคลือบแบบหมุนเหวี่ยงขั้นตอนเดียว	42

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 3.9 แสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงขั้นตอนเดียว	42
รูปที่ 3.10 แผนผังการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	44
รูปที่ 3.11 แสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ด้วยด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	45
รูปที่ 3.12 แผนผังการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ด้วยด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	46
รูปที่ 3.13 แสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ด้วยด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	47
รูปที่ 3.14 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก.....	48
รูปที่ 3.15 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น Rigaku SmartLab	49
รูปที่ 3.16 แสดงตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	50
รูปที่ 3.17 หลักการทำงานกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	51
รูปที่ 3.18 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิจ รุ่น JSM 6335 F และตัวอย่างรูปพื้นผิวฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์.....	52
รูปที่ 3.19 ภาพส่วนประกอบของระบบ ยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี และตัวอย่างรูปแบบการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์	53
รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ โดยมีอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน	55

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.2 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM) ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ที่อุณหภูมิอบอ่อน 100 องศาเซลเซียส.....	57
รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ โดยมีอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน.....	59
รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ กับอุณหภูมิอบอ่อน.....	60
รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) กับอุณหภูมิอบอ่อน (annealing temperature).....	61
รูปที่ 4.6 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชันของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (ก) และ (ข) 140 องศาเซลเซียส (ค) และ (ง) 160 องศาเซลเซียส.	62
รูปที่ 4.7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.10 โมลาริตี	63
รูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.10 โมลาริตี กับอุณหภูมิอบอ่อน	65
รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.10 โมลาริตี กับอุณหภูมิอบอ่อน....	66
รูปที่ 4.10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาริตี โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน	67
รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาริตีกับอุณหภูมิอบอ่อน.....	69

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

- รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.50 โมลาร์ดีกับอุณหภูมิอบอ่อน 70
- รูปที่ 4.13 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.50 โมลาร์ดี โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิต่างกัน..... 71
- รูปที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาตรร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.50 โมลาร์ดี กับอุณหภูมิต่างกัน 73
- รูปที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.50 โมลาร์ดี กับอุณหภูมิต่างกัน..... 74
- รูปที่ 4.16 แสดงภาพถ่ายFE-SEM ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างกัน ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.1 โมลาร์ดี 76
- รูปที่ 4.17 แสดงภาพถ่ายFE-SEM ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างกัน ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ดี 77
- รูปที่ 4.18 แสดงภาพถ่ายFE-SEM ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างกัน ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ดี..... 78
- รูปที่ 4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) กับอุณหภูมิต่างกัน 79
- รูปที่ 4.20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น 79

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.21	แสดงเงื่อนไขในการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอินสิตู (In-situ XRD).....	81
รูปที่ 4.22	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอินสิตู (In-situ XRD) ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	82
รูปที่ 4.23	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ตี้อยู่โดยมีเงื่อนไขของเวลาในการอบอ่อนที่แตกต่างกัน.....	85
รูปที่ 4.24	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ตี้อยู่กับเวลาในการอบอ่อน.....	87
รูปที่ 4.25	แสดงโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกตรัมของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ อุณหภูมิอบอ่อน 100 องศาเซลเซียส โดยมีเงื่อนไขของเวลาที่แตกต่างกัน.....	88
รูปที่ 4.26	แสดงโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกตรัมของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์.....	88
รูปที่ 4.27	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ตี้อยู่โดยมีเงื่อนไขของเวลาในการทดสอบที่แตกต่างกัน.....	89
รูปที่ 4.28	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) ที่มีอุณหภูมิอบอ่อนแตกต่างกัน.....	91
รูปที่ 4.29	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมทินคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) กับอุณหภูมิอบอ่อน.....	93
รูปที่ 4.30	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกเมทิลแอมโมเนียมทินคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) กับอุณหภูมิอบอ่อน.....	93
รูปที่ 4.31	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ โดยมีอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน.....	95

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.32 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอร์อฟสไกต์ ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ กับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป..96

บทที่ 1

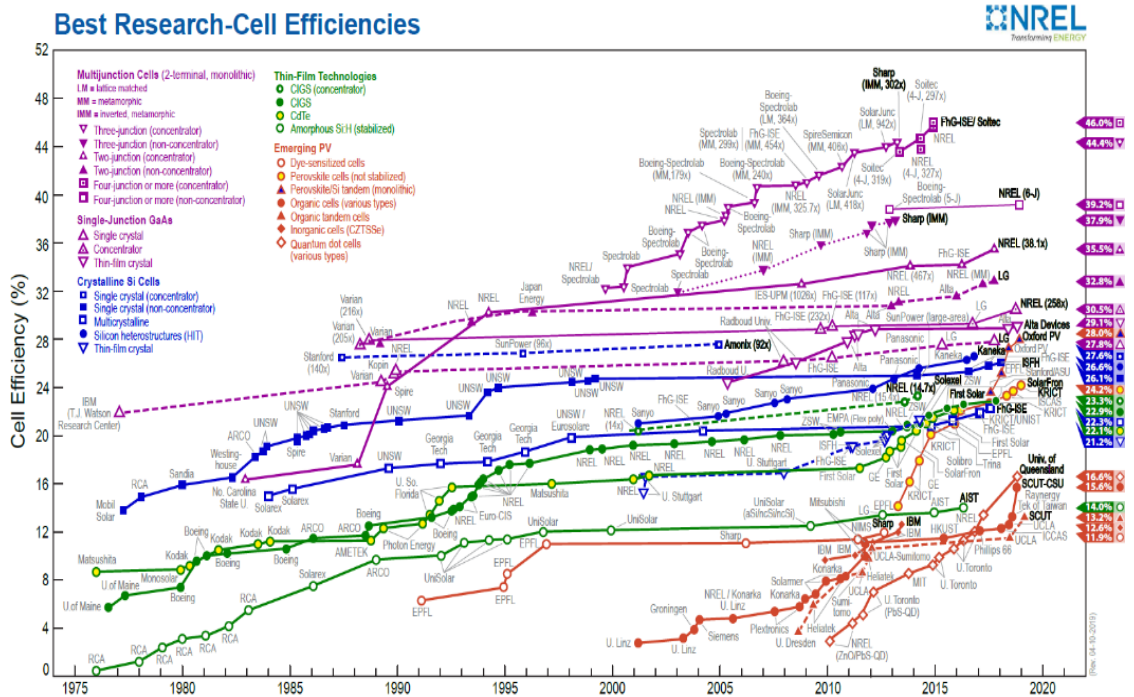
บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

การใช้พลังงานเชื้อเพลิงไม่ว่าจะเป็น ถ่านหิน ปิโตรเลียม ก๊าซธรรมชาติอย่างมหาศาลในปัจจุบัน ส่งผลให้แหล่งพลังงานจากทรัพยากรธรรมชาติเหล่านี้ลดลงตามลำดับ เป็นเหตุให้มีการหาแหล่งพลังงานทางเลือก (Alternative energy) ทดแทนเชื้อเพลิงที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน เพื่อป้องกันปัญหาการขาดแคลนพลังงานในอนาคต แหล่งพลังงานทางเลือกมีหลากหลาย เช่น พลังงานน้ำ, พลังงานลม, พลังงานนิวเคลียร์, พลังงานความร้อนใต้พิภพ, พลังงานชีวภาพ, พลังงานจากแสงอาทิตย์ เป็นต้น พลังงานจากแสงอาทิตย์เป็นหนึ่งในแหล่งพลังงานทางเลือกที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก มีกลุ่มนักวิจัยจากหลายหลายประเทศให้ความสนใจในการพัฒนาอุปกรณ์ที่ใช้แหล่งพลังงานจากแสงอาทิตย์ที่เรียกว่า “เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cells)” ซึ่งเป็นอุปกรณ์สำหรับเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้ากระแสตรง (Direct current; DC) โดยอาศัยหลักการของปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิก (Photovoltaic effect) ในยุคแรกอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ที่รู้จักอย่างกว้างขวางและใช้กันอย่างแพร่หลายส่วนใหญ่ทำมาจาก วัสดุกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอน (Si) เป็นหลัก มีทั้งแบบผลึกเดี่ยว (Single Crystal; c-Si) แบบผลึกรวม (Poly Crystal; pc-Si) แบบอสัณฐาน (Amorphous; a-Si) เป็นต้น นอกจากซิลิคอนแล้วยังมีวัสดุสารกึ่งตัวนำอื่นๆ ที่ใช้ผลิตอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ได้ ตัวอย่างเช่น แกลเลียมอาร์เซไนด์ (Gallium Arsenide; GaAs) แคดเมียมเทลลูไรด์ (Cadmium Telluride; CdTe) คอปเปอร์อินเดียมไดเซเลไนด์ (Copper Indium Diselenide; CIS) เป็นต้น จากข้อมูลข้างต้นที่กล่าวมาจัดอยู่ในกลุ่มของ วัสดุกึ่งตัวนำอนินทรีย์ (Inorganic semiconductors) เนื่องจากวัสดุกึ่งตัวนำอนินทรีย์เหล่านี้มีสภาพคล่องของพาหะ (Carrier mobility; μ_p) และสภาพความหนาแน่นของพาหะ (Carrier concentration; N_A) ค่อนข้างดี ส่งผลให้มีค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ (Power conversion efficiency; PCE) สูง ซึ่งให้ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงสุดคือ 27% [1,2] นอกจากนี้ยังมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน (Long-lifetime) อีกด้วย อย่างไรก็ตาม ในกระบวนการผลิตวัสดุกึ่งตัวนำอนินทรีย์เหล่านี้ยังคงต้องใช้ต้นทุนการผลิตสูงเพราะมีกระบวนการผลิตที่ซับซ้อน และมีจุดหลอมเหลวสูงจึงไม่สามารถเตรียมบนฐานรองรับที่หลากหลายและมีความยืดหยุ่นได้ อีกทั้งในการผลิตยังมีการใช้สารเคมีที่เป็นพิษ จึงส่งผลให้มียุคที่สองการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ในกลุ่มสารอินทรีย์ (Organic photovoltaic cells, OPV) เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye sensitized solar cell) เซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์ (polymer solar cell) ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มวัสดุตัวกึ่งตัวนำสารอินทรีย์ (Organic semiconductors) ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีกระบวนการผลิตที่ง่ายไม่ซับซ้อน สามารถผลิตผ่านกระบวนการทางสารละลายที่อุณหภูมิห้องได้ ส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตต่ำ นอกจากนี้ยังมีความยืดหยุ่น (Flexibility) สามารถเตรียมบนฐานรองรับ

ที่มีความยืดหยุ่นได้ [3] แต่เซลล์แสงอาทิตย์ในกลุ่มสารอินทรีย์ยังคงให้ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานที่ต่ำเมื่อเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ในกลุ่มของวัสดุกึ่งตัวนำอนินทรีย์ สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงมีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานได้สูงสุด 15 % [4] และในเซลล์แสงอาทิตย์พอลิเมอร์มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานได้สูงสุด 11.1 % [1] และในปัจจุบันวิวัฒนาการของเซลล์แสงอาทิตย์ได้ดำเนินมาถึงการพัฒนาวัสดุกึ่งตัวนำแบบใหม่ ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำสามารถเตรียมบนฐานรองรับที่หลากหลายและมีความยืดหยุ่นได้ รวมทั้งยังมีกระบวนการผลิตที่ไม่ซับซ้อน และสามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้ นั่นก็คือ วัสดุกึ่งตัวนำแบบผสมอินทรีย์-อนินทรีย์ (Organic-inorganic Hybrid semiconductors) ที่เกิดจากการรวมตัวกันของสารประกอบอินทรีย์และสารประกอบอนินทรีย์ เช่น วัสดุกึ่งตัวนำแบบผสมอินทรีย์-อนินทรีย์ที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) ซึ่งเป็นวัสดุที่น่าสนใจ ได้รับความนิยมน และมีบทบาทสำคัญเป็นอย่างมากในการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ในปัจจุบัน

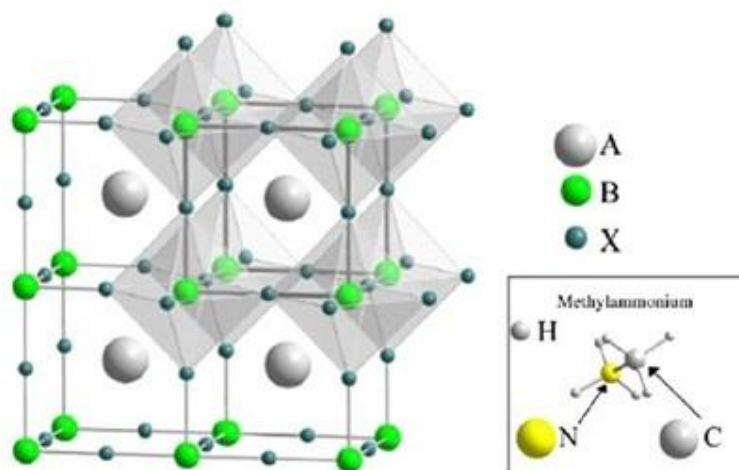
การที่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอโรฟสไกต์ (perovskite solar cells) ได้รับความสนใจอย่างมากในกลุ่มนักวิจัยและพัฒนา เนื่องจากเซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอโรฟสไกต์ยังคงค่อนข้างใหม่และในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมาได้มีการปรับปรุงทางวิศวกรรมของเซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอโรฟสไกต์ และขั้นตอนการผลิตได้นำไปสู่การเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญในค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (power conversion efficiency) ให้ค่ามากถึง 28% ในปี 2019 [2] ดังแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แสดงวิวัฒนาการค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์แต่ละชนิด ในช่วงปี 1976 ถึง 2019 [5]

จากรูปที่ 1.1 จะเห็นได้ว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์มีความน่าสนใจอย่างมากเมื่อเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดอื่น เนื่องจากภายในระยะเวลา 6 ปีของการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ตั้งแต่ปี 2013 สามารถค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและสามารถเทียบเท่าได้กับแคดเมียมเทลลูไรด์ (CdTe) ซึ่งมีการพัฒนามาอย่างยาวนานกว่า 43 ปี

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ คือเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีชั้นรับแสง (active layer) เป็นสารผสมระหว่างสารประกอบอินทรีย์และสารประกอบอนินทรีย์ที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ (Organic-inorganic hybrid perovskite) มีสูตรโมเลกุลเป็น ABX_3 โดยที่ A เป็นไอออนบวกขนาดใหญ่ของสารประกอบอินทรีย์ B เป็นไอออนบวกขนาดเล็กของโลหะ และ X คือ ไอออนลบของสารประกอบเฮไลด์หรือฮาตุหมู่ 7 ดังแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ [6]

สารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ (Halide perovskite compounds) มีสมบัติทางออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (Optoelectronic properties) ที่โดดเด่น เหมาะแก่การนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก (Photovoltaic Devices) [6] เนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่ดี (Strong absorption coefficient) มีช่องแถบพลังงานที่เหมาะสม (Appropriate band gap) มีความคล่องตัวของพาหะอิเล็กตรอนและโฮลที่สูง (High electron and hole mobility) [6] เป็นต้น สำหรับกระบวนการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์เพื่อใช้เป็นชั้นรับแสงในอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์มีอยู่ 2 กระบวนการหลัก ๆ นั่นก็คือ กระบวนการเคลือบด้วยสารละลาย (Solution-based Deposition Methods) [7] และกระบวนการเคลือบด้วยไอระเหย (Vapor-based Deposition Method) [7] ซึ่งทั้งสองกระบวนการนี้ต่างก็สามารถเตรียมฟิล์มบางบริสุทธิ์ของสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ได้เช่นกัน แต่กระบวนการเคลือบด้วยสารละลายเป็นที่นิยมมากกว่า เนื่องจากว่ากระบวนการนี้มีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำกว่ากระบวนการเคลือบด้วยไอระเหย อีกทั้งยังเป็น

กระบวนการที่ไม่ยุ่งยากและซับซ้อน [7] แต่ปัญหาที่ใหญ่ที่สุดในด้านการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ในปัจจุบันคือความเสถียรภาพในระยะยาว การเสื่อมสภาพของโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์เกี่ยวข้องกับปัจจัยภายนอก เช่น น้ำ แสง และออกซิเจน [8, 9] และเป็นผลมาจากความไม่แน่นอนภายใน เช่น การสลายตัวเมื่อความร้อนเนื่องจากคุณสมบัติของวัสดุ [8, 9] สำหรับภาพรวมของสาเหตุของการสลายตัวโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ มีปัจจัยภายนอกสำคัญหลักๆอยู่ 4 อย่าง คือ ความชื้น แสง อุณหภูมิ และสภาพแวดล้อมที่อุดมด้วยออกซิเจน

จากเหตุที่กล่าวมาในข้างต้น งานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาและพัฒนาการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ และมีเสถียรภาพ เพื่อให้เหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุชั้นรับแสงในอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูงต่อไปในอนาคต ผ่านกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin-coating deposition) ซึ่งเป็นหนึ่งในกระบวนการเคลือบด้วยสารละลาย โดยทำการศึกษาอิทธิพลและปัจจัยต่างๆ ประกอบด้วย ขั้นตอนและเทคนิคการเคลือบ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อัตราส่วนระหว่างสารละลายตั้งต้นอินทรีย์-อนินทรีย์ ชนิดของสารตั้งต้นอินทรีย์ อุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อนที่มีผลต่อการเกิดเฟสของฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 ศึกษากระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ที่ก่อตัวสม่ำเสมอ มีความเป็นผลึกและบริสุทธิ์สูง ผ่านเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงขั้นตอนเดียว (Single Step Spin-coating Deposition) และหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential deposition process) ในสภาวะบรรยากาศปกติ
- 1.2.2 ศึกษาหาปัจจัยต่าง ๆ เช่น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ชนิดของสารตั้งต้นอินทรีย์ อุณหภูมิในการอบอ่อน (Annealing temperature) และเวลาในการอบอ่อน (Annealing time) ที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ที่ก่อตัวสม่ำเสมอ มีความเป็นผลึกและบริสุทธิ์สูง
- 1.2.3 เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในกระบวนการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ต่อการเกิดเฟส โครงสร้างผลึก และลักษณะทางสัณฐานวิทยา

1.3 สมมุติฐานของงานวิจัย

วัสดุชั้นรับแสงเป็นองค์ประกอบสำคัญในการประดิษฐ์อุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูง การที่จะได้มาซึ่งวัสดุชั้นรับแสงที่มีคุณภาพนั้นจะต้องคำนึงถึงการก่อตัวของฟิล์ม ความเป็นผลึกและความบริสุทธิ์ของวัสดุชั้นรับแสง ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ให้มีคุณภาพนั้น ประกอบด้วย อัตราส่วนระหว่างสารละลายตั้งต้น

อินทรี-อนินทรี ความเข้มข้นของสารตั้งต้น และเงื่อนไขในกระบวนการอบอ่อน ดังนั้นถ้าสามารถหาเงื่อนไขและสภาวะในการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ที่เหมาะสมได้ ก็จะสามารถเตรียมวัสดุชั้นรับแสงเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ที่มีคุณภาพได้ ซึ่งวัสดุชั้นรับแสงที่มีคุณภาพเหล่านี้ย่อมสามารถแสดงและให้ค่าสมบัติทางแสงและไฟฟ้าที่โดดเด่น ส่งผลให้สามารถพัฒนาประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ให้มีค่าประสิทธิภาพสูงได้ในอนาคต

1.4 ขอบเขตโครงการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) และเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$) ผ่านเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงชั้นตอนเดียว และหลายชั้นตอนต่อเนื่องผ่านสารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ โดยมุ่งเน้นศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่าง ๆ ประกอบด้วยอัตราส่วนระหว่างสารละลายตั้งต้นอินทรี-อนินทรี ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อนที่เหมาะสม ก่อให้เกิดเฟสที่สมบูรณ์ของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) และเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$) เพื่อให้ได้มาซึ่งฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ที่มีคุณภาพสูง กล่าวคือ ฟิล์มมีการก่อตัวสม่ำเสมอ มีความเป็นผลึกและบริสุทธิ์สูงนั่นเอง โดยเริ่มจากเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) และเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$) ผ่านตัวแปรทั้ง 3 คือ สารละลายตั้งต้นอินทรี-อนินทรี อุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อน ที่แตกต่างกัน แล้วจึงหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) และเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$) ให้มีคุณภาพ จากนั้นตรวจสอบความบริสุทธิ์ ความเป็นผลึก และลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) และตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) แล้วจึงศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในกระบวนการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$) ต่อการเกิดเฟส โครงสร้างผลึก และลักษณะทางสัณฐานวิทยา

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 สามารถเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) และเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$) ที่มีความเป็นผลึกและบริสุทธิ์สูงได้ ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง

1.5.2 เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$)

และเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เพื่อให้มีความเป็น
ผลึกและบริสุทธิ์สูงได้

- 1.5.3 เข้าใจวิธีการเตรียมฟิล์มบางแบบต่าง ๆ ตลอดจนสามารถประยุกต์และเลือกใช้วิธีการ
เตรียมฟิล์มบางที่เหมาะสมได้
- 1.5.4 สามารถเลือกใช้เครื่องมือที่เหมาะสมกับการวิเคราะห์ผลการทดลอง ตลอดจนรู้หลักการ
และสามารถใช้งานเครื่องมือต่าง ๆ

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและหลักการเบื้องต้นประกอบด้วย ทฤษฎีเบื้องต้นเซลล์แสงอาทิตย์ วิวัฒนาการของเซลล์แสงอาทิตย์ ความรู้พื้นฐานสารประกอบโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ความเสถียรของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ และกระบวนการเตรียมฟิล์มเพอรอฟสไกต์

2.1 เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cells)

เซลล์แสงอาทิตย์เป็นอุปกรณ์ที่สร้างขึ้นเพื่อเป็นตัวกลางในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง สร้างขึ้นจากวัสดุประเภทสารกึ่งตัวนำ (semiconductor material) เช่น ซิลิกอน (Silicon; Si) คอปเปอร์อินเดียมซีลีไนด์ (Copper indium selenide; CIS) แคดเมียมเทลลูไรด์ (Cadmium telluride; CdTe) เป็นต้น หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์อาศัยปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิก (photovoltaic effect) เมื่อแสงอาทิตย์ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ จะเกิดการสร้างอิเล็กตรอนและโฮลในเนื้อสาร โดยพาหะทั้งสองชนิดจะถูกแยกออกจากกันด้วยสนามไฟฟ้าภายในบริเวณรอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำ และถูกส่งผ่านไปยังขั้วไฟฟ้าทำให้เกิดแรงดันไฟฟ้าขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสอง เมื่อต่อเซลล์แสงอาทิตย์เข้ากับอุปกรณ์ไฟฟ้า จะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรและไหลเข้าสู่อุปกรณ์ไฟฟ้า ทำให้อุปกรณ์ไฟฟ้าเหล่านั้นสามารถทำงานได้ [10]

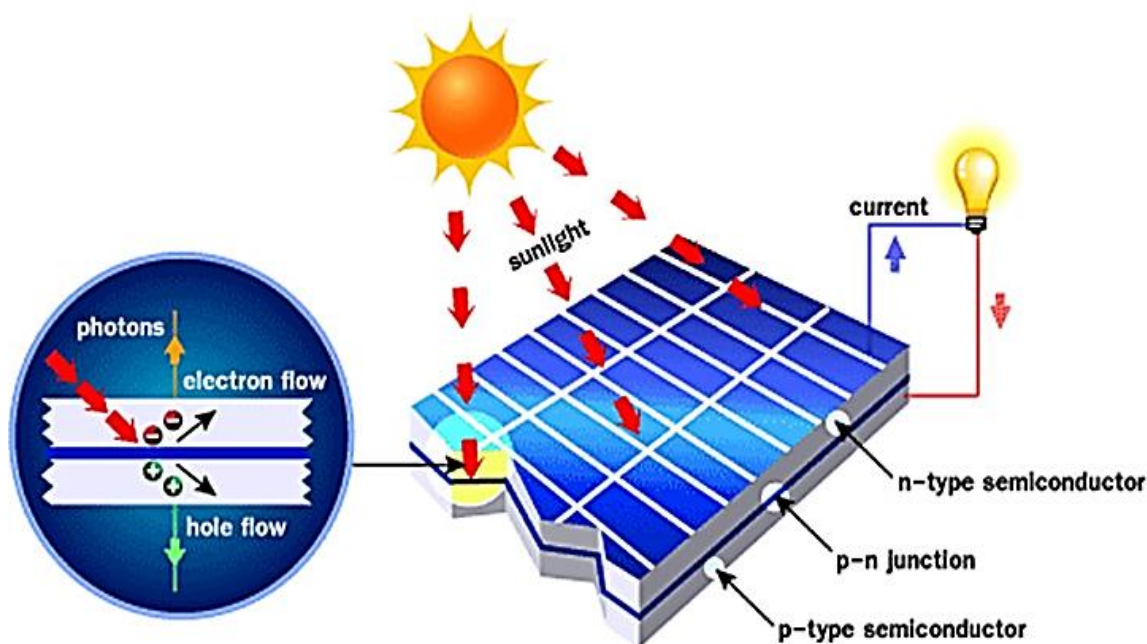
2.1.1 ปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิก (Photovoltaic effect)

ปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิก เป็นกระบวนการสร้างศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้าจากวัสดุหรืออุปกรณ์สารกึ่งตัวนำภายใต้การฉายแสงให้แก่วัสดุหรืออุปกรณ์เหล่านั้น ปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิกถูกค้นพบครั้งแรกในปีคริสตศักราช 1839 โดยองตวน เซซาร์เบคเกอร์เรล (Antoine César Becquerel) นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส จากการทดลองฉายแสงให้แก่ขั้วไฟฟ้าที่จุ่มในสารละลายนำไฟฟ้าพบว่ามีการเกิดกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น ต่อมาในปีคริสตศักราช 1873 ดับเบิลยู สมิท (W. Smith) ได้ค้นพบการนำไฟฟ้าจากการฉายแสงให้แก่เซเลเนียม (Selenium; Se) ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของเทคโนโลยีโฟโตโวลตาอิก อุปกรณ์ที่สามารถแสดงปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิกได้จะเรียกว่า อุปกรณ์โฟโตโวลตาอิก หรือเซลล์แสงอาทิตย์

อุปกรณ์สารกึ่งตัวนำเมื่อได้รับแสงที่มีพลังงานมากพอ สารกึ่งตัวนำจะดูดกลืนโฟตอน ส่งผลให้อิเล็กตรอนภายในแถบพลังงานวาเลนซ์ (Valance band) ของสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นให้มีพลังงานเพิ่มสูงขึ้น และหลุดออกจากแถบพลังงานวาเลนซ์ข้ามแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap) ขึ้นไปอยู่ในแถบพลังงานนำไฟฟ้า (Conduction band) ส่งผลให้บริเวณแถบพลังงานวาเลนซ์เกิดช่องว่างประจุ

บวก (Holes) ขึ้น อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ในแถบพลังงานนำไฟฟ้าแล้วจะเรียกว่า อิเล็กตรอนที่เกิดจากแสง (Photogenerated electrons) จากนั้นอิเล็กตรอนและช่องว่างประจุบวก จะถูกแยกจากกันเพื่อให้เกิดกระแสไฟฟ้าครบวงจร ดังแสดงในรูปที่ 2.1 เพื่อป้องกันการรวมตัวกัน ใหม่ (Recombination) ระหว่างอิเล็กตรอนและช่องว่างประจุบวก เซลล์แสงอาทิตย์จึงถูกออกแบบ ให้ให้อิเล็กตรอนและช่องว่างประจุบวกเคลื่อนที่ในทิศทางตรงกันข้ามด้วยกระบวนการลอยเลื่อน (Drift process) และกระบวนการแพร่ (Diffusion process)

เซลล์แสงอาทิตย์ถูกออกแบบให้ชั้นรับแสงถูกประกบด้วยขั้วไฟฟ้าบวกและลบ การเก็บสะสม ประจุอิสระที่เกิดจากแสงที่ขั้วไฟฟ้าที่ตรงข้ามกันทั้งสอง ซึ่งอาศัยแรงการเคลื่อนที่เชิงไฟฟ้าหรือ แรงดันไฟฟ้าเชิงแสง ถ้าอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ต่อครบวงจร กระแสไฟฟ้าสามารถไหลผ่านวงจร เซลล์แสงอาทิตย์จึงสามารถเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นกระแสไฟฟ้าได้ กระบวนการลอยเลื่อนเกิดจาก สนามไฟฟ้าภายใน ส่วนกระบวนการแพร่จะช่วยให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและช่องว่างประจุ บวก ถ้าแสงที่ฉายให้แก่อุปกรณ์มีพลังงานไม่มากพอ หรือน้อยกว่าแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่ง ตัวนำ โฟตอนจะไม่ถูกดูดกลืนและไม่เกิดปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิกขึ้น [11, 12]

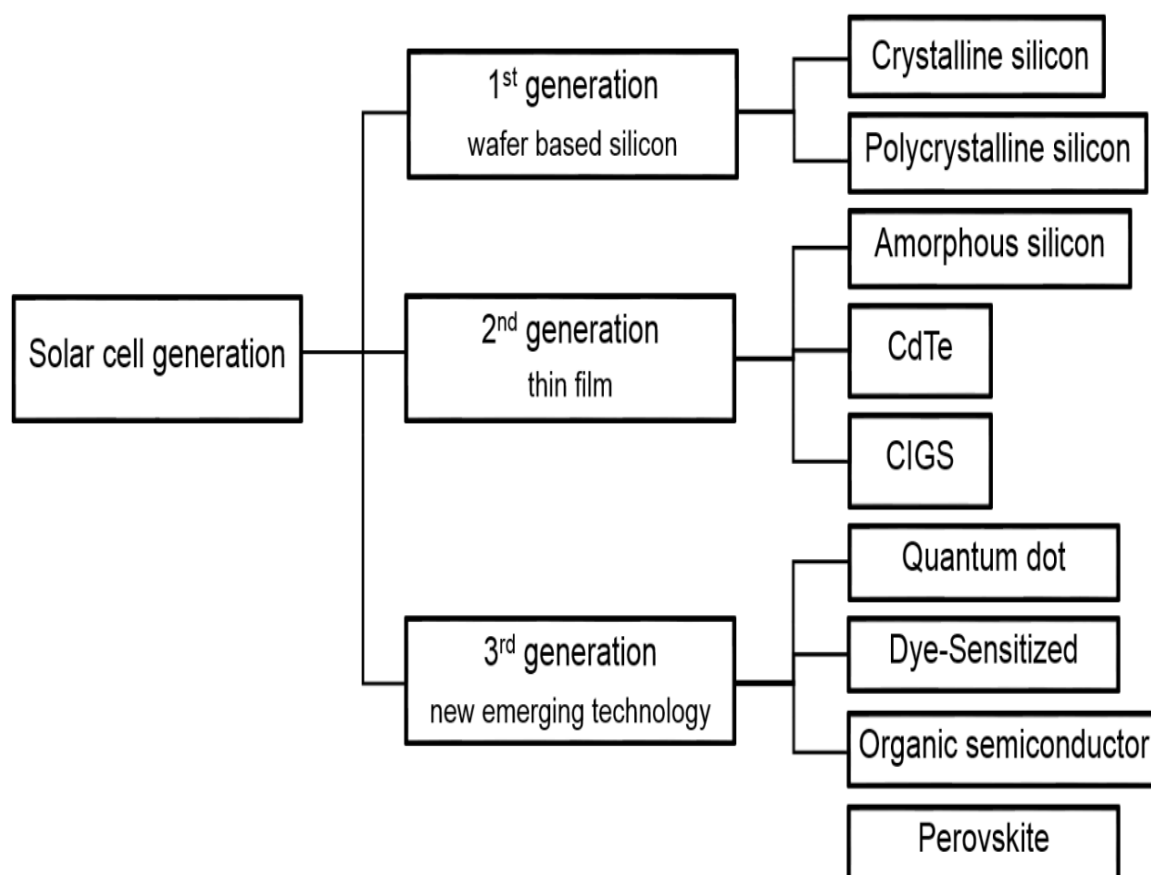


รูปที่ 2.1 ปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิก [7]

2.1.2 วิวัฒนาการเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell generations)

เซลล์แสงอาทิตย์เริ่มมีการพัฒนามามากกว่า 100 ปีแต่ประสิทธิภาพก็ยังคงไม่สูงนัก เซลล์แสงอาทิตย์ถูกประดิษฐ์ขึ้นครั้งแรกในปีคริสตศักราช 1883 โดย ชาร์ล ฟริตต์ (Charles Fritts) จากการเคลือบฟิล์มทองบนสารกึ่งตัวนำเซเลเนียม มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็น

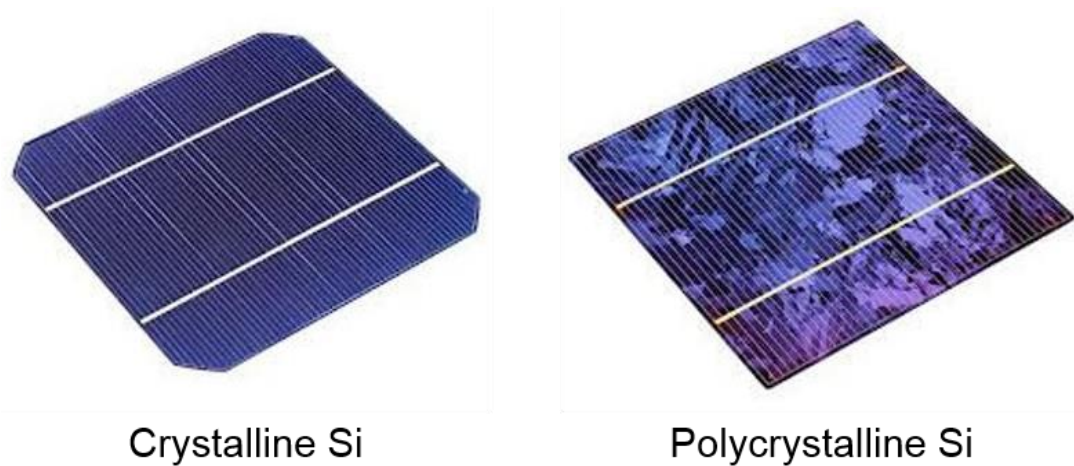
กระแสไฟฟ้า (Power conversion efficiency; PCE) ประมาณ 1% ต่อมาจึงได้มีการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์จากเซลล์ซิลิคอน แต่ประสิทธิภาพยังคงไม่สูงพอ ดังนั้นจึงได้มีการวิจัยหาวัสดุใหม่ที่เหมาะสมสำหรับการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์จึงเกิดวิวัฒนาการของเซลล์แสงอาทิตย์ โดยแบ่งวิวัฒนาการการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์เป็นแต่ละยุค ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ซึ่งแต่ละยุคมีการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์แต่ละชนิด [13, 14] ดังนี้



รูปที่ 2.2 วิวัฒนาการของเซลล์แสงอาทิตย์แต่ละยุค

2.1.2.1 เซลล์แสงอาทิตย์ยุคที่หนึ่ง (The first generation of solar cells)

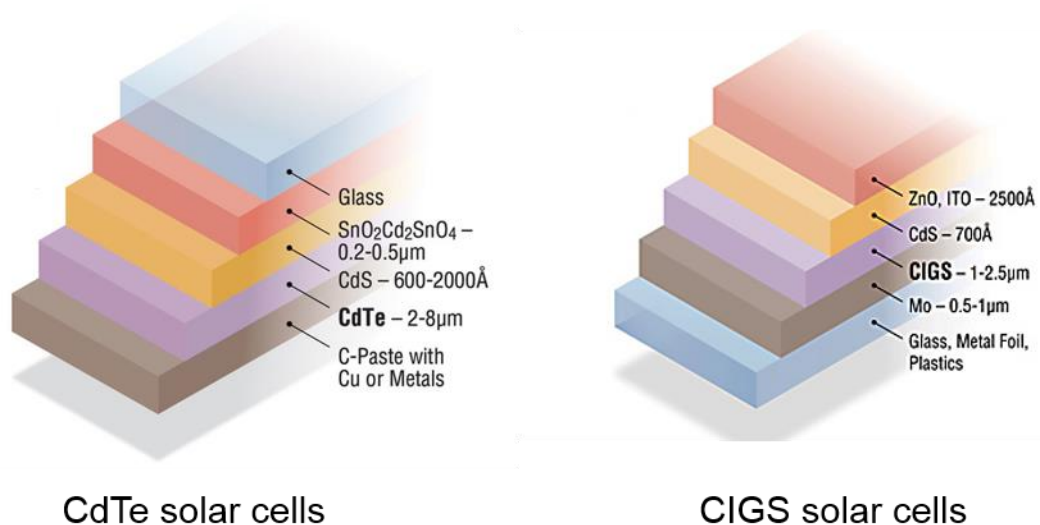
เซลล์แสงอาทิตย์ยุคนี้ถูกสร้างขึ้นจากผลึกซิลิกอน (Crystalline silicon) และพหุผลึกซิลิกอน (Polycrystalline silicon) ปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์ยุคนี้จัดเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ทั่วไปที่นิยมใช้ในชีวิตประจำวัน ซึ่งเซลล์แสงอาทิตย์ในยุคแรกทั้งเซลล์แสงอาทิตย์ผลึกซิลิกอนและเซลล์แสงอาทิตย์พหุผลึก แสดงดังรูปที่ 2.3 มีกระบวนการในผลิตหลายหลายขั้นตอน ยุ่งยากซับซ้อน ส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ในยุคนี้ค่อนข้างมีราคาสูง จึงเป็นสาเหตุในการพัฒนาเข้าสู่เซลล์อาทิตย์ในยุคที่สองเพื่อลดต้นทุนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ลง [15]



รูปที่ 2.3 เซลล์แสงอาทิตย์ผลึกซิลิกอนและเซลล์แสงอาทิตย์พหุผลึกซิลิกอน [16]

2.1.2.2 เซลล์แสงอาทิตย์ยุคที่สอง (The second generation of solar cells)

เซลล์แสงอาทิตย์ในยุคนี้ได้พัฒนากระบวนการและวัสดุเพื่อลดต้นทุนการผลิตของเซลล์แสงอาทิตย์ลง ได้แก่ ซิลิกอนอสัณฐาน (Amorphous silicon) แคดเมียมเทลลูไรด์ (Cadmium telluride CdTe) และ คอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไดเซเลไนด์ (Copper indium gallium diselenide CIGS) (รูปที่ 2.4) วัสดุเหล่านี้สามารถเตรียมในรูปแบบของฟิล์มบางได้ จึงทำให้สามารถเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ให้อยู่ในรูปแบบของฟิล์มบางได้ ซึ่งเป็นการลดปริมาณการใช้สารในการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ ยิ่งไปกว่านั้นยังสามารถเตรียมฟิล์มบางเหล่านี้ได้บนฐานรองรับที่มีราคาถูก เช่น กระจกพลาสติก และยังสามารถเตรียมบนสเกลพื้นที่ขนาดใหญ่ได้ด้วยกระบวนการโรลทูโรล (Roll-to-roll; R2R) ซึ่งเป็นกระบวนการเตรียมที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน



รูปที่ 2.4 เซลล์แสงอาทิตย์แคดเมียมเทลลูไรด์และคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไดเซเลไนด์ [17]

อย่างไรก็ตามเซลล์แสงอาทิตย์ในยุคที่สองนี้ยังมีประสิทธิภาพต่ำกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ที่ถูกสร้างขึ้นจากผลึกซิลิกอนในยุคแรก เนื่องจากคุณภาพของฟิล์มต่ำกว่าและโอกาสการรวมตัวใหม่ของประจุอิสระมีมากกว่า แต่ข้อดีของเซลล์แสงอาทิตย์ในยุคนี้คือ การลดต้นทุนของการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ การใช้ปริมาณสารที่ลดลง และการผลิตบนฐานรองรับที่มีราคาถูก

นอกจากนี้วัสดุที่ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ยุคที่สองยังมีสารบางตัวเป็นสารที่เป็นพิษ ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมเมื่อเกิดการสลายตัวของสารเหล่านี้ ซึ่งเป็นข้อเสียของเซลล์แสงอาทิตย์ในยุคที่สองนี้ จึงนำไปสู่การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ในยุคต่อไป

2.1.2.3 เซลล์แสงอาทิตย์ยุคที่สาม (The third generation of solar cells)

เซลล์แสงอาทิตย์ในยุคนี้เป็นการพัฒนาโดยนานาเทคโนโลยีมาปรับปรุงคุณภาพและคุณสมบัติของวัสดุ เช่น ควอนตัมดอท (Quantum dot) สีย้อมไวแสง (Dye-sensitized) สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (Organic semiconductors) และสารประกอบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite compound) เป็นต้น

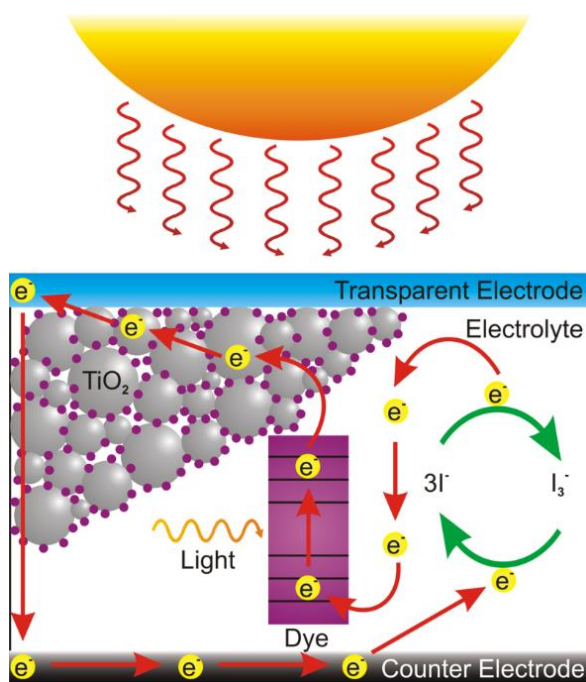
(1) เซลล์แสงอาทิตย์ควอนตัมดอท (Quantum dot solar cells)

ควอนตัมดอทหรือผลึกนาโน (Nanocrystal) ประกอบด้วยสารกึ่งตัวนำที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร เนื่องจากขนาดของควอนตัมดอทที่มีขนาดเล็ก พลังงานของอิเล็กตรอนจึงถูกจำกัด ดังนั้นจึงสามารถปรับเปลี่ยนระดับพลังงานด้วยการเปลี่ยนแปลงขนาดของควอนตัมดอท ซึ่งจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงแถบช่องว่างพลังงานด้วย ความแตกต่างของแถบช่องว่างพลังงานของควอนตัมดอทจะส่งผลให้ความสามารถในการดูดกลืนแสงมีได้หลายหลายช่วงความยาวคลื่น ตัวอย่างสารกึ่งตัวนำควอนตัมดอท เช่น Si GaAs GaSb PbS PbSe CdSe CdS ZnSe เป็นต้น ข้อดีของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้คือ สามารถเตรียมได้ด้วยกระบวนการทางสารละลาย เช่น การหมุนเคลือบ (spin coating) การพ่นเคลือบ (spray coating) การพิมพ์ (printing) เป็นต้น ซึ่งสามารถเตรียมบนฐานรองรับในสเกลขนาดใหญ่ได้ด้วยกระบวนการโรลทูโรล

(2) เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง (Dye-sensitized solar cells)

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ถูกเตรียมจากสีย้อมไวแสง สามารถเตรียมในรูปแบบฟิล์มภายใต้อุณหภูมิต่ำ และเตรียมบนฐานรองรับ เช่น กระดาษ พลาสติกได้ เนื่องจากกระบวนการเตรียมที่ไม่ยุ่งยาก ซับซ้อนและวัสดุที่ราคาไม่สูง ส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ต่ำ โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ประกอบด้วยกระจกนำไฟฟ้า เช่น ฟลูออไรด์ทินออกไซด์ (Fluorine tin oxide; FTO) เคลือบด้วยสารกึ่งตัวนำที่มีแถบช่องว่างพลังงานกว้าง เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีรูพรุน (Porous TiO₂) ต่อมาสีย้อมไวแสงจะถูกเคลือบบนชั้นไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide; TiO₂) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวดูดกลืนแสง และขั้วเคาน์เตอร์ (Counter electrode) ซึ่งเป็นกระจกนำไฟฟ้า เช่น FTO ที่ถูกเคลือบด้วยฟิล์มบางของแพลทินัมหรือตะกั่ว จากนั้นขั้วเคาน์เตอร์จะถูกประกบด้วยกระจกนำไฟฟ้าเคลือบด้วยสีย้อมไวแสง ซึ่งสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะอยู่ตรงกลางระหว่างขั้วทั้ง

สอง ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจากขั้วแคโทดเพื่อชดเชยอิเล็กตรอนให้กับโมเลกุลสีย้อมไวแสงโดยอาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox) รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง



รูปที่ 2.5 โครงสร้างและการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง [18]

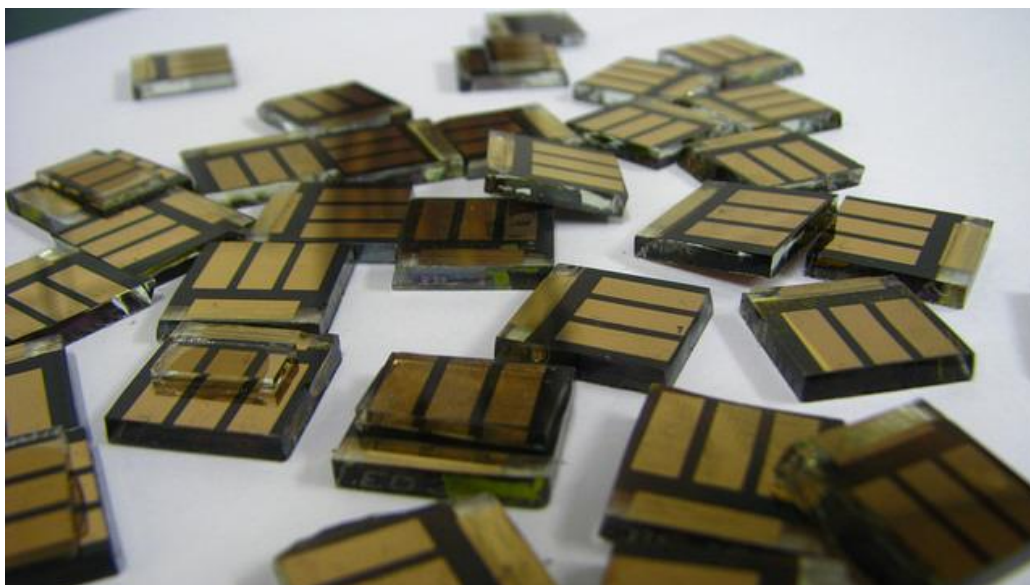
(3) เซลล์แสงอาทิตย์สารอินทรีย์ (Organic solar cells)

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ถูกเตรียมจากสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (Organic semiconductor) เช่น โมเลกุลขนาดเล็ก (Small molecule) คอนจูเกตพอลิเมอร์ (Conjugated polymer) เป็นต้น สามารถเตรียมได้ด้วยกระบวนการทางสารละลาย (Solution process) มีขั้นตอนการผลิตที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน ภายใต้อุณหภูมิต่ำ ส่งผลให้เตรียมบนฐานรองรับ เช่น กระดาษ พลาสติกได้ ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีต้นทุนการผลิตต่ำ อีกทั้งสามารถออกแบบโครงสร้าง ปรับปรุงคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ผ่านกระบวนการทางเคมีเพื่อให้มีสมบัติตามต้องการ นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมบนฐานรองรับที่มีสเกลขนาดใหญ่และพัฒนาไปสู่กระบวนการโรลทูโรลได้

(4) เซลล์แสงอาทิตย์เพอโรฟสไกต์ (Perovskite solar cells)

สารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่ถูกเตรียมสำหรับใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ (รูปที่ 2.6) จะเป็นกลุ่มสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ (Halide perovskite) คือ สารประกอบที่มีสูตรโครงสร้าง ABX_3 โดยที่ X เป็นไอออนลบ (Anion) ของฮาตุฮาโลเจน ฮาตุหมู่ 7 หรือที่เรียกว่า “หมู่เฮไลด์” เช่น คลอไรด์ (Chloride; Cl⁻) โบรไมด์ (Bromide; Br⁻) ไอโอดีน (Iodide; I⁻) A เป็นไอออนบวก (Cations) ขนาดใหญ่ของสารอินทรีย์ เช่น เมทิลแอมโมเนียมไอออน (Methylammoniumion; CH₃NH₃⁺) ฟอร์

มามิติเนียมไอออน (Formamidiniumion; $\text{NH}=\text{CHNH}_3^+$) และ B เป็นไอออนบวก (Cations) ขนาดเล็กของโลหะ เช่น ไอออนของตะกั่ว (Lead (II) ion; Pb^{2+}) ไอออนของดีบุก (Tin (II) ion; Sn^{2+}) สารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์มีสมบัติการดูดกลืนแสงที่ดี สามารถเตรียมได้ด้วยกระบวนการทางสารละลายภายใต้อุณหภูมิต่ำ อีกทั้งยังสามารถเตรียมได้บนฐานรอง เช่น กระดาษ พลาสติก วัสดุที่ใช้มีราคาไม่สูงมาก และค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ค่อนข้างสูง (> 30%) ดังนั้นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้จึงเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพต่อการใช้งานในอนาคต



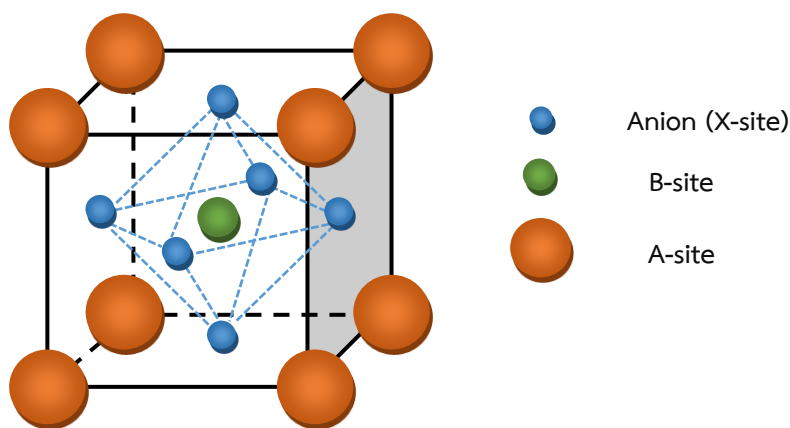
รูปที่ 2.6 เซลล์แสงอาทิตย์เพอโรฟสไกต์ [19]

2.2 โครงสร้างทางเคมีของเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure)

สารประกอบที่มีโครงสร้างพื้นฐานแบบเพอโรฟสไกต์ คือ สารประกอบในระบบไตรภาค (Ternary system) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น ABX_3 ซึ่งถูกค้นพบโดยแอลเอ เพอโรฟสกี (L.A. Perovski) นักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซีย แอลเอ เพอโรฟสกี (L.A. Perovski) ได้ทำการค้นพบแร่แคลเซียมไททาเนต (Calcium titanate; CaTiO_3) มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์ (Cubic structure) และได้ใช้ชื่อ “เพอโรฟสไกต์” ในการเรียกชื่อสารประกอบใดก็ตามที่มีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบเดียวกับแร่แคลเซียมไททาเนต เพื่อเป็นการยกย่องและให้เกียรติ แอลเอ เพอโรฟสกี (L.A. Perovski) ผู้ค้นพบ [20]

โครงสร้างของแร่แคลเซียมไททาเนต หรือสารประกอบเพอโรฟสไกต์นั้น ไม่ได้มีแลตทิซ (Lattice) ย่อยใด ๆ ที่มีการบรรจุแบบชิดสุด (Closest-packed structure) อย่างแท้จริง แต่ก็ยังสามารถที่จะพิจารณาโครงสร้างของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ได้ว่าเป็นอนุพันธ์ของโครงสร้างที่พัฒนามาจากโครงสร้างพื้นฐานแบบลูกบาศก์ที่มีจุดแลตทิซอยู่ตรงจุดศูนย์กลางของผิวหน้าทั้งหมด

(Face centered cubic; FCC) หรือที่เรียกว่า “FCC-derivative structure” โดยภายในโครงสร้างจะประกอบด้วย ไอออนบวก (Cation) ขนาดใหญ่ เช่น Na^+ K^+ Ba^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+} Pb^{2+} อาศัยอยู่ในตำแหน่งเอ (A-site) ยึดเกาะอยู่กับไอออนลบ (Anion) ในตำแหน่งเอกซ์ (X-site) ก่อรูปขึ้นมาเป็นแลตทิซแบบ FCC และมีไอออนบวกขนาดเล็กที่มีค่าประจุสูง เช่น Nb^{5+} Ta^{5+} W^{5+} Zr^{4+} Ti^{4+} เข้าไปอาศัยอยู่ภายในช่องว่างทรงแปดหน้า (Octahedral hole) ที่เกิดขึ้นมาจากการจัดเรียงตัวกันแบบ FCC ภายในโครงสร้างดังกล่าว ณ ตำแหน่งบี (B-site) โดยมีเพียงอะตอมของไอออนลบเท่านั้นที่เป็นอะตอมข้างเคียงล้อมรอบอยู่ใกล้ที่สุด [20-21] ดังแสดงในรูปที่ 2.7

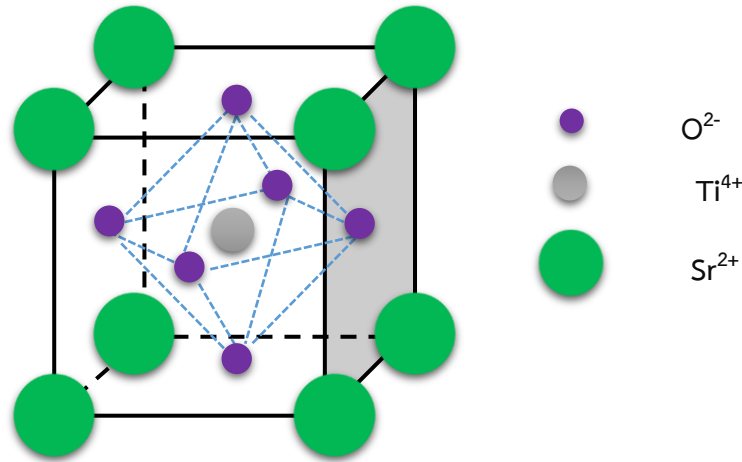


รูปที่ 2.7 แสดงลักษณะโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในหนึ่งหน่วยเซลล์ (Unit cell)

สารประกอบที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้น จะรวมไปถึงสารประกอบในกลุ่มไททาเนต (Titanates) หลายๆ ชนิด อย่างเช่น แบเรียมไททาเนต (Barium titanate; BaTiO_3) สตรอนเทียมไททาเนต (Strontium titanate; SrTiO_3) เลดไททาเนต (Lead titanate; PbTiO_3) และสารประกอบในกลุ่มเซอร์โคเนต (Zirconates) เช่น เลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate; PbZrO_3) แบเรียมเซอร์โคเนต (Barium zirconate; BaZrO_3) ที่นิยมนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก (Electroceramics) และสารประกอบในกลุ่มอื่น ๆ เช่น แลนทานัมแกลเลต (Lanthanum gallate; LaGaO_3) แลนทานัมอลูมินาต (Lanthanum aluminate; LaAlO_3) และ โพแทสเซียมไนโอเบต (Potassium niobate; KNbO_3) เป็นต้น นอกจากนี้โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่มีความสลับซับซ้อนมาก ๆ บางประเภท อย่างเช่น ในพวกสารกึ่งตัวนำ (Semiconductors) กลุ่มออร์แกนอเมทัลลิก เฮไลด์ เพอโรฟสไกต์ (Organometallic halide perovskite) อีกด้วย โครงสร้างเพอโรฟสไกต์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มดังนี้

2.2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติ (Ideal perovskite structure)

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติเป็นการจัดเรียงตัวอย่างง่ายของไอออนบวกและไอออนลบ ดังแสดงในรูป 2.7 และ 2.8

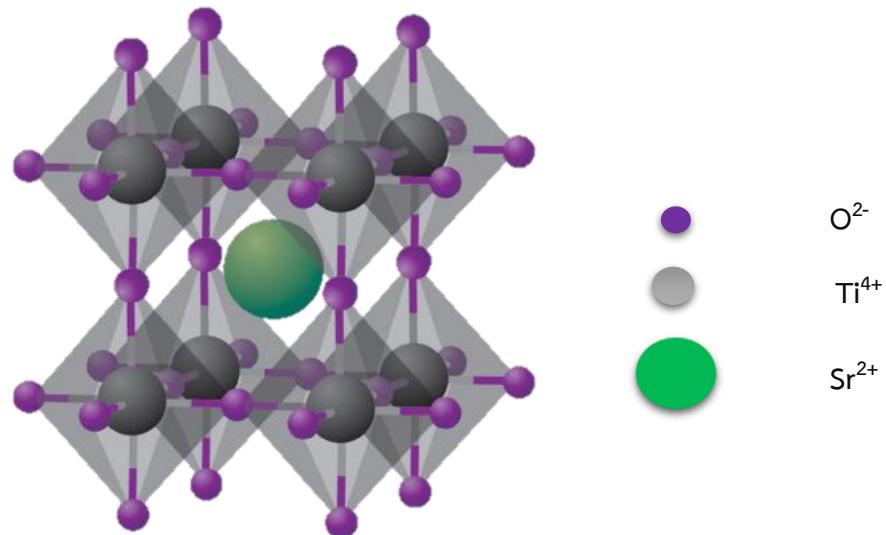


รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติของสทรอนเทียมไททาเนต (SrTiO_3)

รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติของสทรอนเทียมไททาเนต (SrTiO_3) โดยมีอะตอมของไทเทเนียมไอออน (Ti^{4+}) อยู่ที่จุดศูนย์กลางของลูกบาศก์ และมีอะตอมสทรอนเทียมไอออน (Sr^{2+}) อยู่ที่มุมทั้งแปดของลูกบาศก์ ส่วนไอออนออกซิเจน (O^{2-}) อยู่ที่ตรงจุดศูนย์กลางของผิวหน้าทั้งหกด้านของลูกบาศก์เป็นทรงแปดหน้า (Octahedral) ที่มีสิบสองขอบ โดยทำมุม 90 องศาอย่างสมบูรณ์ ของไททาเนต (TiO_6) และความยาวพันธะระหว่างไทเทเนียมไอออนและออกซิเจนไอออน เท่ากันทั้งหมดคือ 1.952 อังสตรอม แต่ละอะตอมของสทรอนเทียมไอออน ถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนหกตัว 2.761 อังสตรอม โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติสามารถกล่าวได้ว่าเป็นโครงสร้างสี่เหลี่ยมลูกบาศก์แบบชิดสุด (Cubic close-packed structure) [20] ดังแสดงในรูป 2.9 โดยมีสูตรโครงสร้างเป็น

$$A^{(XII)} B^{(VI)} X_3^{(VI)} \quad (2.1)$$

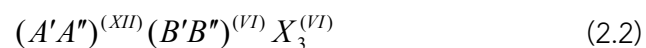
ไอออนลบและไอออนบวกในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์สามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนอื่นได้โดยที่ประจุยังคงเป็นกลาง โดยสามารถจัดกลุ่มไอออนบวกและไอออนลบได้เป็นกลุ่มหลัก ๆ 3 กลุ่มคือ กลุ่ม $A^{1+}B^{5+}O_3$ ตัวอย่างเช่น โพแทสเซียมไนโอเบต (Potassium niobate; KNbO_3) กลุ่ม $A^{2+}B^{4+}O_3$ ซึ่งประกอบด้วย เลดไททาเนต (Lead titanate; PbTiO_3) และ แบเรียมไททาเนต (Barium titanate; BaTiO_3) สุดท้ายคือ กลุ่ม $A^{3+}B^{3+}O_3$ ประกอบด้วย บิสมัทเฟอไรต์ (Bismuth Ferrate; BiFeO_3) และ บิสมัทสแกนเดต (Bismuth scandate; BiScO_3) [22]



รูปที่ 2.9 แสดงโครงสร้างสี่เหลี่ยมลูกบาศก์แบบขีดสุดของสทรอนเทียมไททานेट (SrTiO_3)

2.2.2 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อน (Complex perovskite structure)

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อนเกิดจากการแทนที่ด้วยไอออนมากกว่าหนึ่งตัว ในตำแหน่งเอ (A-site) บี (B-site) และเอกซ์ (X-site) ในสูตรโครงสร้าง ซึ่งสารประกอบเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อนส่วนใหญ่จะเป็นกลุ่มของวัสดุที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ (Relaxor ferroelectric) โดยมีสูตรโครงสร้างเป็น



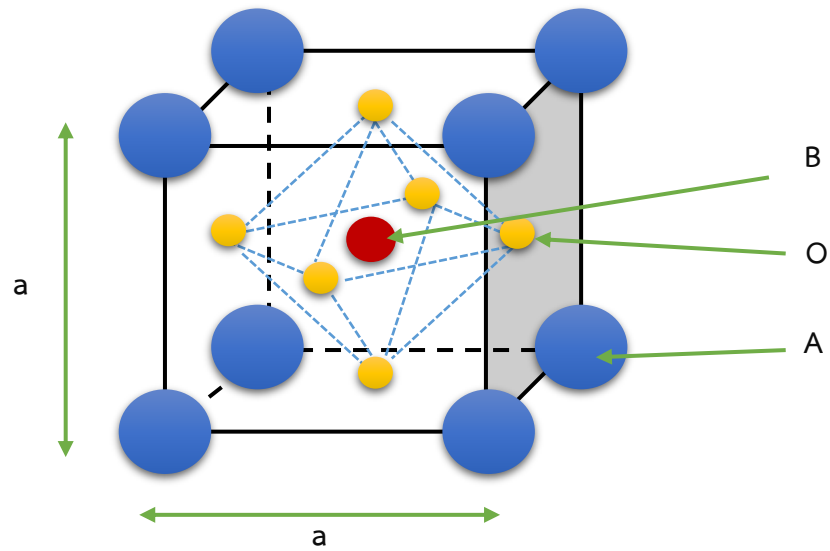
ที่ตำแหน่งเอ (A-site) คือ ไอออนบวกที่มีรัศมีไอออนขนาดใหญ่ เช่น Pb^{2+} Ba^{2+} Sr^{2+} Bi^{3+} หรือ La^{3+} ตำแหน่งเอกซ์ (X-site) เป็นไอออนลบของออกซิเจน และตำแหน่งบี (B-site) สามารถเป็นไอออนบวกได้หลากหลาย มีทั้งไอออนบวกที่มีค่าประจุต่ำ เช่น Mg^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+} Fe^{3+} Sc^{3+} และไอออนบวกที่มีค่าประจุสูง เช่น Ti^{4+} Nb^{5+} Ta^{5+} W^{6+} ซึ่งในที่นี้ขอยกตัวอย่างการจัดเรียงตัวในตำแหน่งบี (B-site) โดยตำแหน่งเอ (A-site) กำหนดเป็นไอออนเดียวที่มีประจุสองบวก (2+) การแทนที่นำไปสู่การจำแนกกลุ่มย่อยของเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อน 3 กลุ่มหลัก ได้แก่ $A^{2+} (B_{1/2}^{3+} B_{1/2}^{5+}) O_3$ $A^{2+} (B_{1/2}^{2+} B_{1/2}^{6+}) O_3$ และ $A^{2+} (B_{1/3}^{2+} B_{2/3}^{5+}) O_3$ [22]

2.3 ความเสถียรของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์

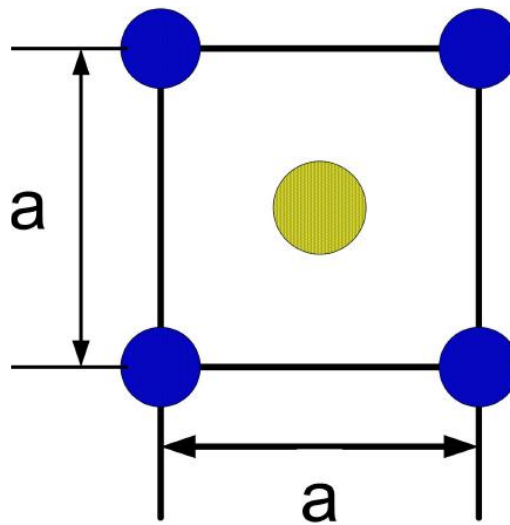
2.3.1 ทอลาแรนซ์แฟคเตอร์ (Tolerance factor)

ในปีคริสต์ศักราช 1924 ถึง 1926 โกลด์ชามิด (Goldschmidt) [20] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารประกอบโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ด้วยสัดส่วนที่ต่างกัน และได้พัฒนาทอลาแรนซ์

แฟคเตอร์เพื่อบรรยายถึงความเสถียรของโครงสร้างในเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติ โดยสามารถหาได้ดังนี้ [22]

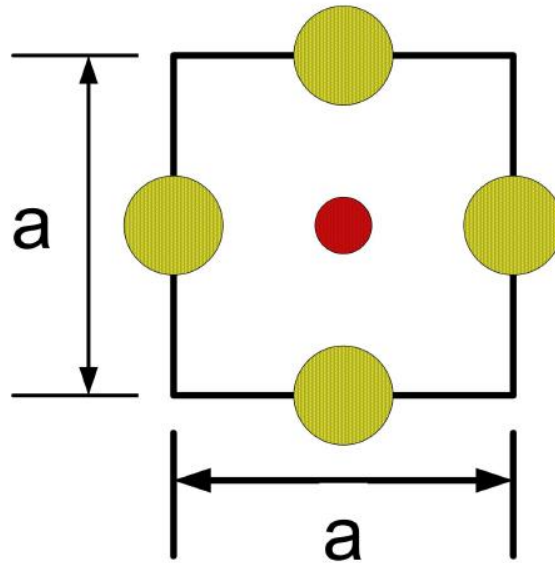


รูปที่ 2.10 แสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์



จากรูปภาคตัดขวาง

$$\begin{aligned}
 a^2 + a^2 &= (2r_A + 2r_O)^2 \\
 2a^2 &= (2r_A + 2r_O)^2 \\
 \sqrt{2}a &= (2r_A + 2r_O) \\
 a &= \frac{(2r_A + 2r_O)}{\sqrt{2}} \text{-----[1]}
 \end{aligned}$$



$$a = 2r_B + 2r_O \text{ -----}[2]$$

จากสมการที่ 1 และ 2 สามารถหาค่า tolerance factor ได้ ดังนี้

$$a = \frac{(2r_A + 2r_O)}{\sqrt{2}} = 2r_B + 2r_O$$

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + 2r_O)$$

$$\frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + 2r_O)} = 1 \quad \text{Perfect Perovskite}$$

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + 2r_O)}$$

ค่าทอลาแรนซ์แฟคเตอร์สามารถใช้เป็นตัววัดองศาของการบิดเบือนของโครงสร้างเปรียบเทียบกับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ สำหรับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เสถียร ค่าทอลาแรนซ์แฟคเตอร์ ควรจะอยู่ในช่วงระหว่าง $0.8 < t < 1.05$ โดยปกติสำหรับเทตระโกนอล (tetragonal) จะมีค่าทอลาแรนซ์แฟคเตอร์ มากกว่า 0.98 และน้อยกว่า 0.97 สำหรับรอมโบฮีดรอล (rhombohedral)

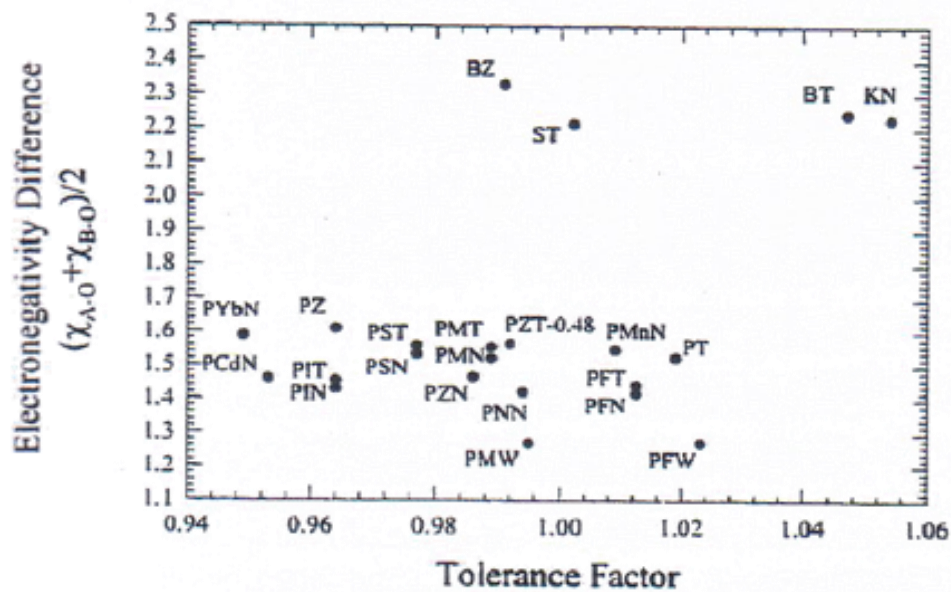
2.3.2 ค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (Electronegativity)

เนื่องจากสารประกอบเพอโรฟสไกต์ส่วนใหญ่จะประกอบด้วยไอออนของตะกั่ว (Lead; Pb^{2+}) และไอออนของแบเรียม (Barium; Ba^{2+}) จึงมีความโน้มเอียงที่พันธะระหว่างไอออนที่ตำแหน่งเอ กับ ไอออนที่ตำแหน่งเอกซ์ (A-O) จะเป็นพันธะโคเวเลนต์ที่แรง ปัจจัยที่ควรคำนึงถึงในการพิจารณาความ

เสถียรของโครงสร้างคือความแตกต่างของค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (Electronegativity; EN) ระหว่างไอออนบวกและไอออนลบ โดยค่าความแตกต่างของความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (ΔEN) หาได้จาก

$$\Delta EN = \frac{(X_{A-O} + X_{B-O})}{2} \quad (2.3)$$

เมื่อ X_{A-O} และ X_{B-O} คือ ค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนของไอออนบวกในตำแหน่งเอ (A-site) กับออกซิเจน และไอออนบวกในตำแหน่งบี (B-site) กับออกซิเจน ตามลำดับ



รูปที่ 2.11 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนเฉลี่ยระหว่างไอออนบวกและทอลาแรนซ์แฟคเตอร์ [22]

รูปที่ 2.11 แสดงแผนภาพความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนเฉลี่ยระหว่างไอออนบวกและทอลาแรนซ์แฟคเตอร์ จากแผนภาพทำให้ทราบว่าเพราะเหตุใดวัสดุ เช่น เลดแมกนีเซียมไนโอเบตจึงเกิดโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้ยากกว่าสทรอนเทียมไทเทเนต แม้ว่ามันจะมีค่าทอลาแรนซ์แฟคเตอร์ใกล้เคียงกัน แบเรียมไทเทเนตและโพแทสเซียมไนโอเบต มีทั้งค่าทอลาแรนซ์แฟคเตอร์และค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนที่สูง ดังนั้นสารประกอบเหล่านี้จึงสามารถเกิดเป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เสถียรได้

สำหรับสารประกอบเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อนที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก (Lead-based complex perovskite) จะมีค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนต่ำ และในสารประกอบเชิงซ้อนส่วนใหญ่ ค่าทอลาแรนซ์แฟคเตอร์จะต่ำด้วย ดังนั้นสารประกอบเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อนจึงมีความ

เสถียรน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับเพอรอฟสไกต์อื่น ๆ จากการทดลอง พบว่าความง่ายในการเตรียมเพอรอฟสไกต์ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบเรียงได้ดังนี้

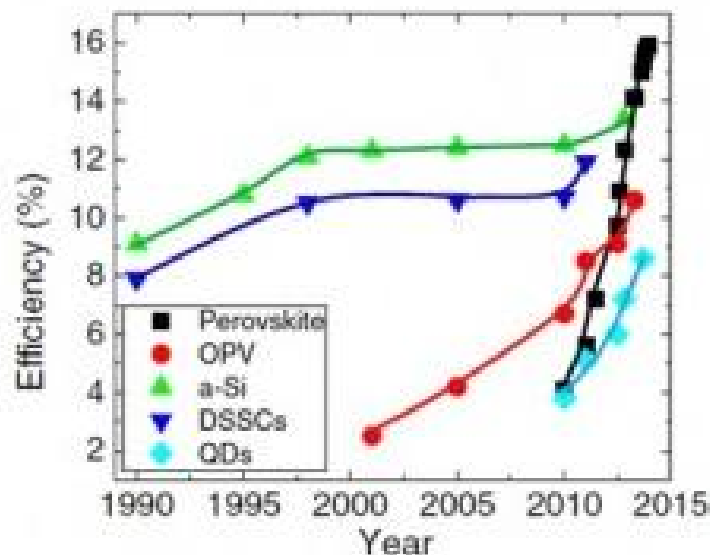
$$\text{PZN} < \text{PCN} < \text{PIN} < \text{PSN} < \text{PNN} < \text{PMN} < \text{PFN} < \text{PFW} < \text{PZ} < \text{PT}$$

2.4 เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ (Perovskite solar cells)

เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูง มีคุณสมบัติที่เหมาะสมกับการนำไปใช้งานเซลล์แสงอาทิตย์ ดังนี้

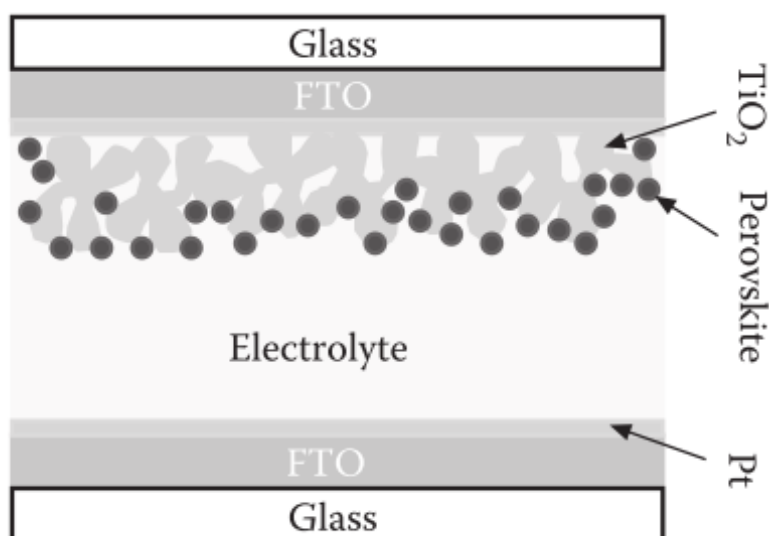
- การดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นกว้าง
- ค่าสภาพคล่องของพาหะสูง
- ระยะเวลาในการเคลื่อนที่ของประจุอิสระยาวนาน ระยะการเคลื่อนที่ของประจุอิสระมาก
- วัสดุที่นำมาใช้งานหาได้ง่าย ราคาไม่สูง
- สามารถเตรียมได้ในรูปแบบของฟิล์มบางบนฐานรองรับที่มีความยืดหยุ่น
- สามารถเตรียมด้วยกระบวนการทางสารละลายภายใต้อุณหภูมิต่ำ เช่น การหมุนเคลือบ (Spin-coating) การพิมพ์ (Printing)

จึงส่งผลให้เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์มีประสิทธิภาพสูงและต้นทุนการผลิตต่ำ ปัจจุบันมีการพัฒนาประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์จนมีประสิทธิภาพสูงกว่า 20% ภายในระยะเวลาอันสั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.12 และพบว่าจะมีแนวโน้มสูงขึ้นไปในอนาคต [23]



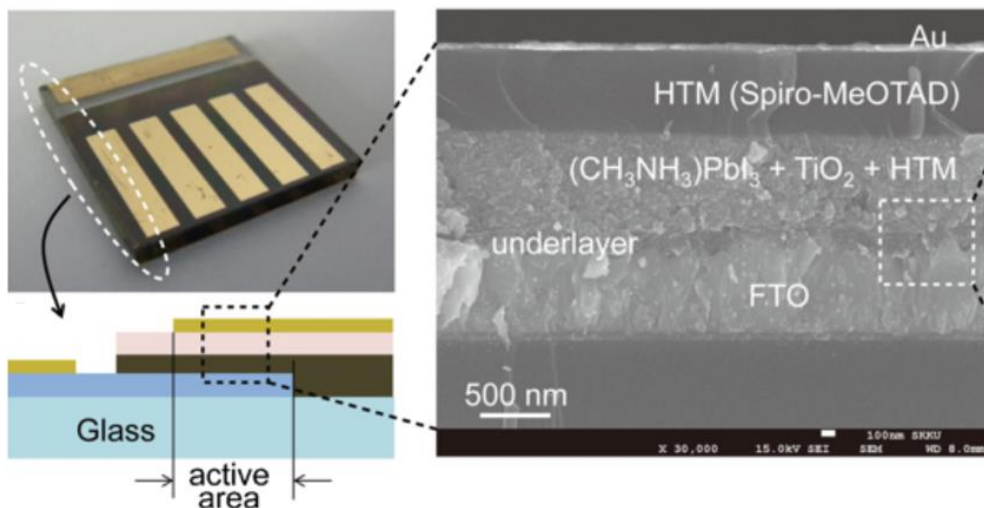
รูปที่ 2.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าประสิทธิภาพกับระยะเวลาในการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์แต่ละชนิด [23]

ในปีคริสต์ศักราช 2009 กลุ่มวิจัยของมียาซากะและคณะ (Miyasaka et al.) ได้ทำการสังเคราะห์สารกึ่งตัวนำออกาโนเมทัลลิกเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ (Organometallic halide perovskite) ในระบบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์ (Methylammonium lead iodide; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) และเมทิลแอมโมเนียมเลดโบรไมด์ (Methylammonium lead bromide; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) เพื่อใช้แทนสีย้อมไวแสงในเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง ดังแสดงในรูปที่ 2.13 ซึ่งมีประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ 3.81 เปอร์เซ็นต์ สำหรับเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์ และ 3.31 เปอร์เซ็นต์ สำหรับเมทิลแอมโมเนียมเลดโบรไมด์ จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ค่อนข้างต่ำ เนื่องจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ละลายวัสดุเพอโรฟสไกต์ [24]



รูปที่ 2.13 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์เพอโรฟสไกต์ [24]

ในปีคริสต์ศักราช 2012 กลุ่มวิจัยของแกรตเซลและคณะ (Gratzel et al.) ได้ทำการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์เพอโรฟสไกต์ในระบบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์ (Methylammonium lead iodide; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) รูปแบบสถานะของแข็ง (Solid state) เป็นครั้งแรก และการใช้สารสไปโรโอเมทาด (Spiro-OMeTAD) เป็นชั้นส่งผ่านโฮล (Hole transporting layer) โดยมีโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ดังนี้ $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Au}$ แสดงในรูปที่ 2.14 ซึ่งมีประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ 9.7 เปอร์เซ็นต์ จึงเป็นจุดเริ่มต้นของความสนใจเกี่ยวกับเซลล์แสงอาทิตย์เพอโรฟสไกต์ [25]



รูปที่ 2.14 โครงสร้างและภาพตัดขวางแต่ละชั้นของเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ [25]

ต่อมาในปีคริสต์ทศวรรษ 2013 กลุ่มวิจัยของแกรตเซลและคณะ (Gratzel et al.) ได้ทำการปรับปรุงกระบวนการในการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ด้วยกระบวนการเคลือบแบบต่อเนื่อง (Sequential deposition) ซึ่งกระบวนการนี้ทำโดยการเคลือบสารละลายเลด (II) ไอโอไดด์ (Lead (II) iodide; PbI_2) ในตัวทำละลายเอ็น,เอ็น-ไดเมทิลฟอร์มามิด (N,N-dimethyl formamide; DMF) บนชั้นไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide; TiO_2) จากนั้นทำการจุ่มลงในสารละลายเมทิลแอมโมเนียมไอโอไดด์ (Methylammoniumiodide; CH_3NH_3I) ในตัวทำละลายไอโซโพรพานอล (Isopropanol; IPA) เป็นเวลา 20 วินาทีแล้วล้างด้วยสารละลายไอโซโพรพานอล (Isopropanol; IPA) ซึ่งกระบวนการเคลือบแบบต่อเนื่อง (Sequential deposition) ทำให้การเปลี่ยนสารละลายเลด (II) ไอโอไดด์ (Lead (II) iodide; PbI_2) ไปเป็น เมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์ (Methylammonium lead iodide; $CH_3NH_3PbI_3$) มีโครงสร้างที่เหมาะสมและสามารถควบคุมโครงสร้างได้ ส่งผลให้ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สูงถึง 15 เปอร์เซ็นต์ [26]

สไนท์และคณะ (Snaithe et al.) ได้ทำการแทนที่ชั้นรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous) ของไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ด้วยชั้นรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous) ของอลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) พบว่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์เพิ่มสูงขึ้นจาก 7.9 เปอร์เซ็นต์ เป็น 10.9 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งวัสดุอลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) มีสมบัติเป็นฉนวน ดังนั้นประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้ เกิดจากการส่งผ่านอิเล็กตรอนของชั้นเพอรอฟสไกต์ที่มีสภาพคล่องของพาหะอิเล็กตรอนสูงมีค่ามากกว่าชั้นไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ต่อมาได้ทำการศึกษารายละเอียดของผลของการมีชั้นรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous) โดยการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์มีโครงสร้างดังนี้ FTO/compact TiO_2 /perovskite/spiro-OMeTAD/Au พบว่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์มีเพียงแค่ 2 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น จะเห็นได้ว่าการไม่มีชั้นรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous) ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์จะลดลง ถึงอย่างไรก็ตามชั้นเพอ

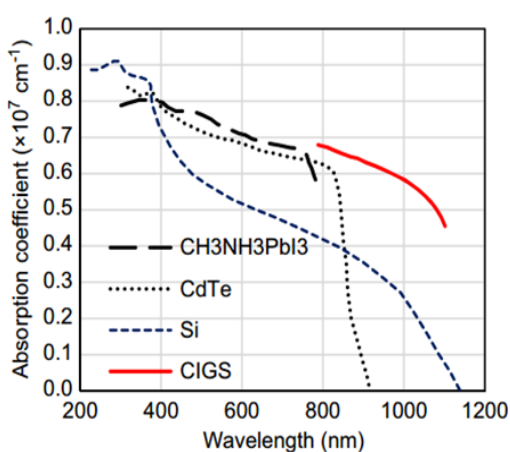
รอฟสไกต์ทำหน้าที่เป็นตัวส่งผ่านอิเล็กตรอนจึงมีความสำคัญมากกว่าชั้นรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous) [27]

และในปีคริสตศักราช 2013 สไนท์และคณะ (Snaith et al.) ทำการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการปรับปรุงคุณภาพของชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ อันประกอบไปด้วย ความหนาของฟิล์ม อุณหภูมิในการอบอ่อน (annealing temperature) และระยะเวลาในการอบอ่อน (Annealing time) พารามิเตอร์ที่เหมาะสมให้ค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ประมาณ 11.4 เปอร์เซ็นต์ [28]

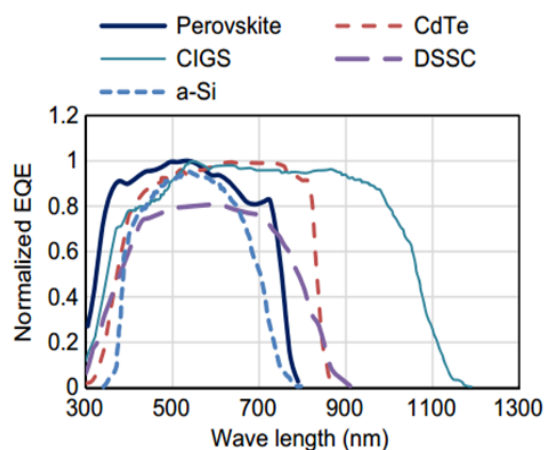
จากการศึกษาข้างต้นจะเห็นได้ว่าโครงสร้างชั้นเพอรอฟสไกต์มีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์เป็นอย่างมาก ดังนั้นกลุ่มวิจัยของสไนท์ (Snaith et al.) จึงทำการเตรียมชั้นเพอรอฟสไกต์ด้วยการระเหยสารด้วยความร้อน (Thermal evaporation) พบว่าฟิล์มที่ได้มีความสม่ำเสมอสูงส่งผลให้ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์มีมากกว่า 15 เปอร์เซ็นต์ [29]

2.4.1 สมบัติของเพอรอฟสไกต์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์

สารประกอบเพอรอฟสไกต์ทั่วไปที่ถูกใช้ในการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์มากที่สุดคือ เมทิลแอมโมเนียมเลดไตรเฮไลด์ (MAPbX_3 , $\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_3$, $\text{X}=\text{halide}$) เช่น $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ ซึ่งสารประกอบเพอรอฟสไกต์เหล่านี้มีสมบัติเด่น เช่น แถบช่องว่างพลังงาน (Band gap) มีค่าประมาณ 1.5 อิเล็กตรอนโวลต์ มีความเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ มีการเปลี่ยนเฟสระหว่างโครงสร้างลูกบาศก์ (Cubic) และ ไตรโกนอล (Trigonal) สมบัติการดูดกลืนแสงมีค่าสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.15 (ก) สามารถดูดกลืนได้ในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างในย่านที่ตามองเห็นถึงย่านอินฟราเรด ระยะการเคลื่อนที่ของประจุอิสระ (Diffusion length) สูง มีประสิทธิภาพทางควอนตัม (External quantum efficiency; EQE) ที่มีค่าสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.15 (ข)



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.15 (ก) สมบัติการดูดกลืนแสง (ข) ประสิทธิภาพควอนตัมของวัสดุที่ใช้เป็นชั้นรับแสง สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ [30]

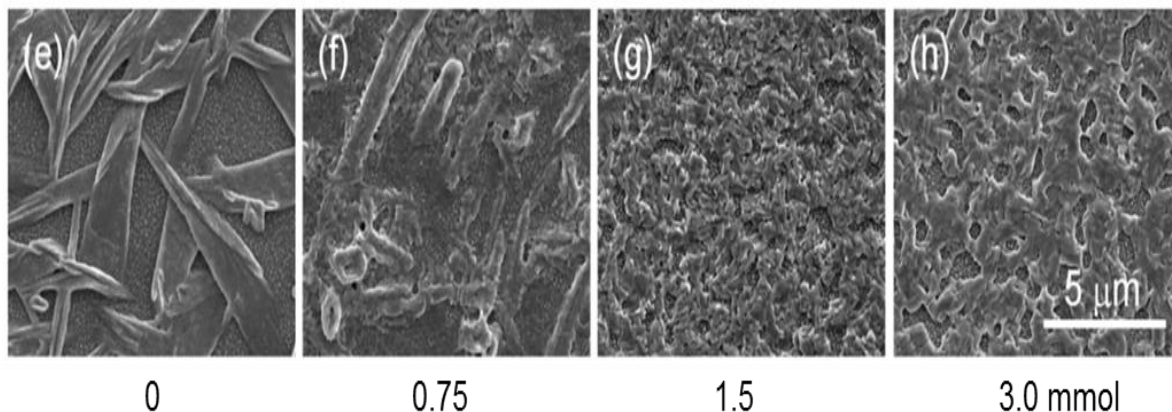
นอกจากนี้ขอบเกรน (Grain boundary) ของผลึกเพอรอฟสไกต์ยังเป็นตัวแปรที่ส่งผลให้เกิดการรวมตัวใหม่ของประจุอิสระ ซึ่งสามารถลดการเกิดการรวมตัวใหม่ด้วยการหมุนเคลือบแบบสองขั้นตอน (Two-step spin coating) และกระบวนการอบอ่อน (Annealing) เพื่อลดการเกิดขอบเกรน ทำให้ผลึกเพอรอฟสไกต์มีขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้น เพื่อให้ประจุอิสระสามารถเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้าได้ดี [30]

2.4.2 สารประกอบเพอรอฟสไกต์ชนิดเฮไลด์ผสม (Mixed halide perovskite)

สารประกอบเพอรอฟสไกต์ชนิดเฮไลด์ผสม เช่น สารประกอบเพอรอฟสไกต์ในระบบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ให้ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับเพอรอฟสไกต์ในระบบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) เนื่องจากการปรับปรุงการเกิดผลึกเพอรอฟสไกต์ด้วยคลอไรด์ไอออน (Cl^-) จากสารประกอบเลด (II) คลอไรด์ (Lead (II) chloride; PbCl_2) หรือเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (Methylammoniumchloride; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ส่งผลให้สารประกอบเพอรอฟสไกต์มีระยะเวลาการเคลื่อนที่ของประจุอิสระ (อิเล็กตรอน-โฮล) มากกว่า 1 ไมครอน ซึ่งมากกว่าเพอรอฟสไกต์ในระบบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) ถึง 10 เท่า

สารประกอบเพอรอฟสไกต์ในระบบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) นิยมเตรียมด้วยสารตั้งต้น เลด (II) คลอไรด์ ต่อเมทิลแอมโมเนียมไอโอไดด์ ($\text{PbCl}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) ในอัตราส่วน 1 ต่อ 3 เมื่อให้ความร้อนแก่ฟิล์มเพอรอฟสไกต์จะพบว่าสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง PbCl_2 และ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ จะหายไป เกิดเป็นเพอรอฟสไกต์ในระบบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) เท่านั้น ซึ่งคลอไรด์ไอออน (Cl^-) จะช่วยกำจัดเมทิลแอมโมเนียมไอออน (CH_3NH_3^+) ที่มากเกินไปในชั้นฟิล์มภายใต้สภาวะอุณหภูมิต่ำ

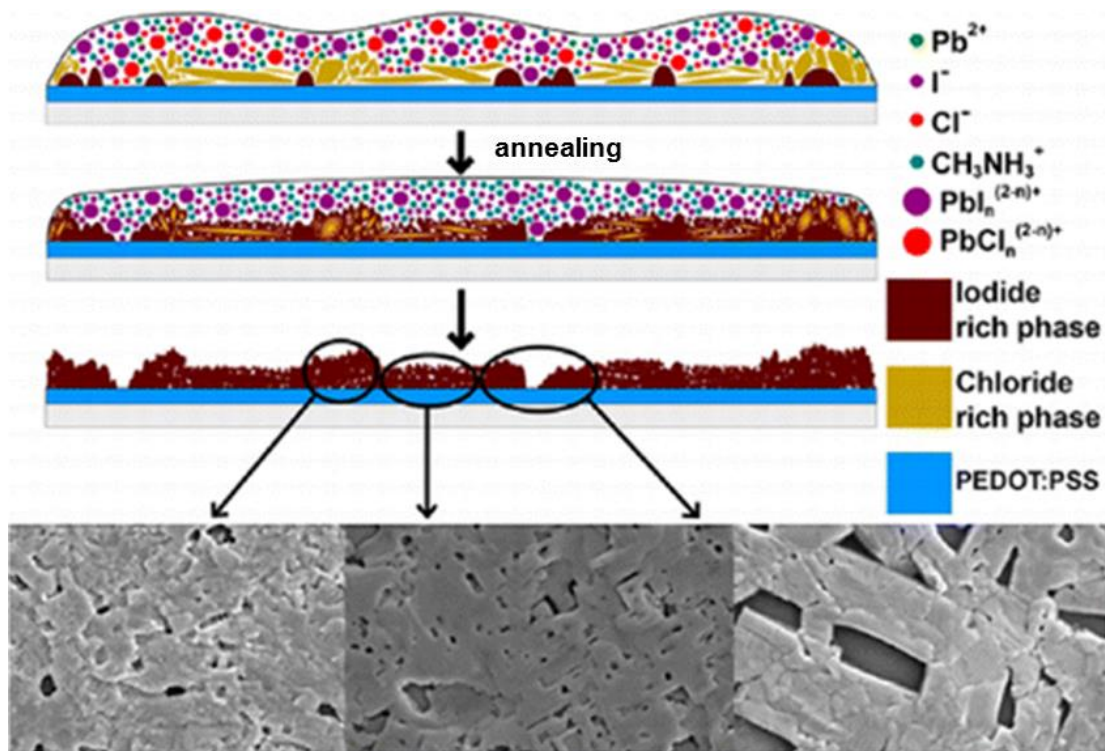
เจ้าและจู (Zhao and Zhu) สองนักวิจัยชาวจีนได้ทำการเตรียมสารประกอบเพอรอฟสไกต์ระบบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) จากสารละลายเลด (II) ไอโอไดด์ (PbI_2) และสารละลายเมทิลแอมโมเนียมไอโอไดด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) โดยมีการเติมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ลงไป พบว่าสารละลายเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) สามารถช่วยในการปรับปรุงความเป็นผลึกของเพอรอฟสไกต์ได้ เนื่องจากสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) เข้าไปช่วยลดการเกิดเกาะกลุ่มรวมกันเป็นคลัสเตอร์ในชั้นฟิล์ม ดังแสดงในรูปที่ 2.16 อีกทั้งยังช่วยในการปรับปรุงความสามารถในการดูดกลืนแสง ส่งผลให้ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์เพิ่มสูงขึ้นจาก 2 เปอร์เซ็นต์ ไปเป็น 12 เปอร์เซ็นต์ ในโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบแพลนาร์ (Planar) [31]



รูปที่ 2.16 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มเพอโรฟสไกต์จากการเตรียมที่ความเข้มข้นสาร $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ต่างกัน [31]

กลุ่มวิจัยของโทมัสเบินและคณะ (Thomas Bein et al.) ได้ศึกษาการปรับปรุงฟิล์มเฮไลต์เพอโรฟสไกต์ โดยการจุ่มฟิล์มเลด (II) ไอโอไดด์ (PbI_2) ลงในสารละลายผสมระหว่างเมทิลแอมโมเนียมไอโอไดด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) และ เมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) พบว่าคลอไรด์ไอออน (Cl^-) สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติของฟิล์มเฮไลต์เพอโรฟสไกต์ได้ดังนี้ (1) โครงสร้างเพอโรฟสไกต์เรียงชั้น (2) ปรับปรุงระยะเวลาการสลายตัว (Lifetime) ของประจุอิสระ (3) ปรับปรุงความสามารถในการดูดกลืนแสง และ (4) ลดความต้านทานภายในของเซลล์แสงอาทิตย์ [32]

ต่อมากลุ่มวิจัยของวิลเลียมและคณะ (Williams et al) ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของคลอไรด์ไอออน (Cl^-) ในสารประกอบเพอโรฟสไกต์ระบบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่มีไอออนที่ซับซ้อนเนื่องจากการเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) และเกิดการรวมตัวกันในสารละลายเพอโรฟสไกต์ ซึ่งส่งผลต่อการเกิดผลึกเพอโรฟสไกต์และการเปลี่ยนแปลงในการเกิดฟิล์มบาง พบว่าคลอไรด์ไอออน (Cl^-) จะทำหน้าที่เหมือนแม่แบบหรือฐานเพื่อให้สารตั้งต้นของเพอโรฟสไกต์ฟอร์มตัวเป็นผลึก จากนั้นชั้นของคลอไรด์จะระเหยหรือเสื่อมสภาพไปจนหมดเมื่อผ่านการอบอ่อน เกิดเป็นชั้นฟิล์มเพอโรฟสไกต์ระบบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) ดังแสดงในรูปที่ 2.17 [33]



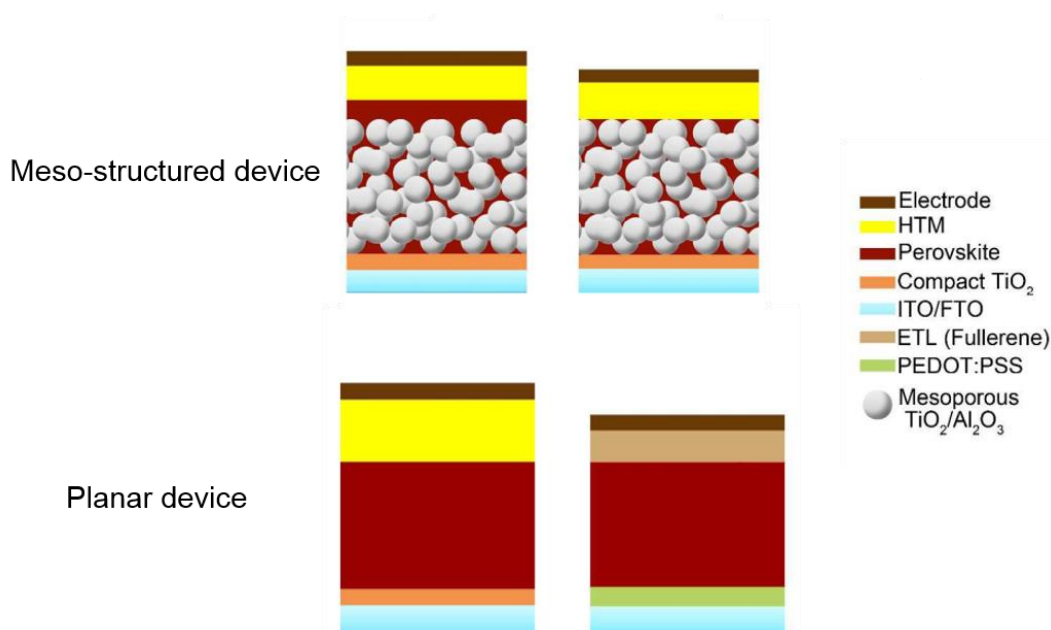
รูปที่ 2.17 ขั้นตอนการเกิดฟิล์มเพอรอฟสไกต์ระบบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) [33]

2.4.3 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์

โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์สามารถแบ่งได้เป็น 2 โครงสร้าง คือ

โครงสร้างแบบเมโส (Meso-structured) โครงสร้างนี้จะมีชั้นของไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) หรืออลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) หนาประมาณหนึ่งร้อยนาโนเมตร ซึ่งเป็นชั้นที่มีรูพรุน ดังนั้นการเกิดผลึกของเพอรอฟสไกต์ขึ้นกับการเกิดโครงสร้างแบบเมโส (Meso) บริเวณพื้นผิว การเติมช่องว่างรูพรุนและความสม่ำเสมอของชั้นเพอรอฟสไกต์ขึ้นกับการเกิดชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์และความหนาฟิล์มของชั้นเมโสที่เหมาะสม [34]

โครงสร้างแบบพลาแน (Planar structure) โครงสร้างนี้จะเป็นชั้นฟิล์มซ้อนกันเป็นชั้นๆ โดยที่ชั้นเพอรอฟสไกต์จะถูกเคลือบบนชั้นของโลหะออกไซด์หรือชั้น PEDOT:PSS จากนั้นทำการเคลือบด้วยชั้นสารอินทรีย์ส่งผ่านโฮลหรืออนุพันธ์ของฟูลเลอรีน โครงสร้างนี้สามารถเตรียมได้ภายใต้อุณหภูมิที่ไม่สูงมากนัก ดังแสดงในรูปที่ 2.18 [34]



รูปที่ 2.18 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ [34]

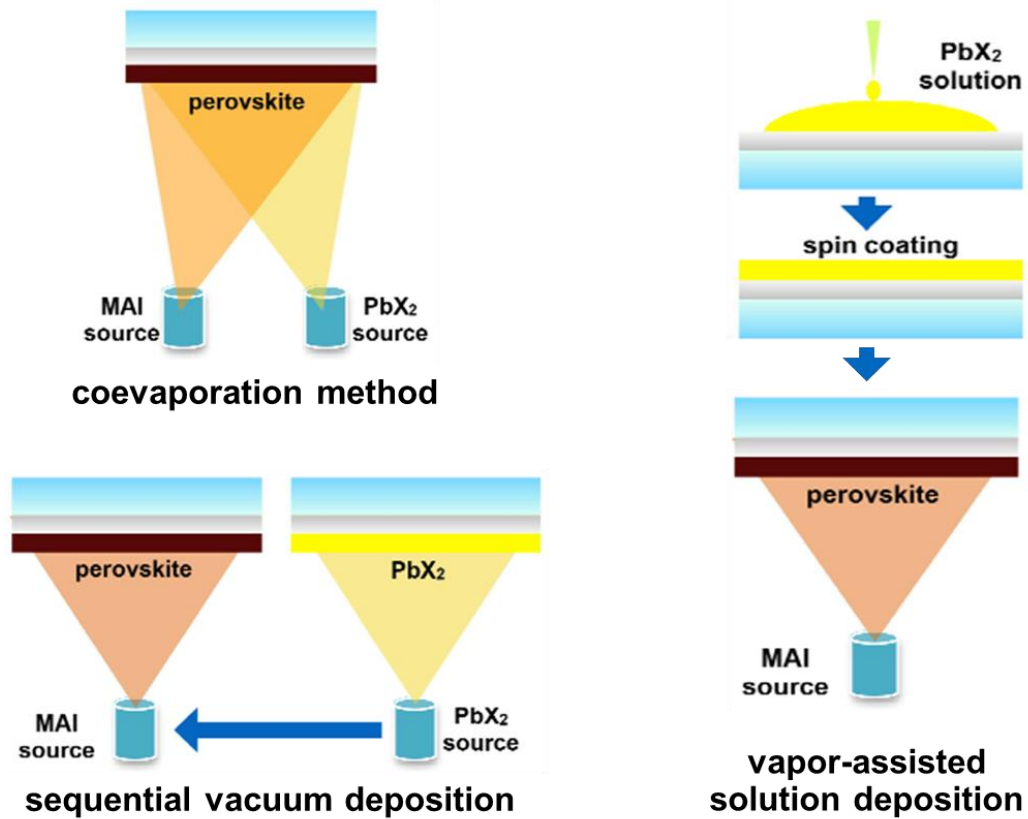
2.5 กระบวนการเตรียมชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ (Deposition process)

หนึ่งในปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์คือ การควบคุมโครงสร้างของชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ เนื่องจากเป็นผลึกของเพอรอฟสไกต์ส่งผลต่อสมบัติต่างๆ เช่น การดูดกลืนแสง การส่งผ่านประจุ เป็นต้น ดังนั้นกระบวนการในการเตรียมชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์จึงมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการควบคุมโครงสร้าง ความเป็นผลึกของชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ สำหรับกระบวนการเตรียมชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์มีหลายกระบวนการ ดังนี้

2.5.1 การเคลือบด้วยการระเหยสาร (Vapor deposition method)

การเคลือบด้วยการระเหยสารถูกนำเสนอโดยกลุ่มวิจัยของเฮจ สไนท์และคณะ (H.J. Snaith et al.) ซึ่งทำการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ในระบบ $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ด้วยการระเหยสารคู่ควบ (Coevaporation method) ระหว่างสารตั้งต้น PbCl_2 และ MAI ภายใต้สภาวะสุญญากาศดังแสดงในรูปที่ 2.19 [18] อย่างไรก็ตามวิธีนี้มีข้อจำกัดในการควบคุมอัตราส่วนสารตั้งต้นจึงมีการพัฒนาไปสู่การระเหยสารแยกกันระหว่างชั้นของ PbCl_2 และสาร MAI (sequential vacuum deposition) รวมทั้งมีการให้ความร้อนกับฐานรองรับระหว่างระเหยสารดังแสดงในรูปที่ 2.19 พบว่าชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์มีความสม่ำเสมอ เกิดผลึกที่สมบูรณ์ [32] เนื่องจากระบบระเหยสารต้องเตรียมภายใต้สภาวะสุญญากาศสูงซึ่งมีขั้นตอนที่ยุ่ยากซับซ้อน เครื่องมือมีราคาสูงส่งผลให้ต้นทุนการผลิตสูง จึงมีการพัฒนาการเคลือบแบบระเหยสารร่วมกับกระบวนการทางสารละลาย (Vapor-assisted solution deposition) โดยกลุ่มวิจัยของวาย หยิงและคณะ (Y. Yang et al.) ซึ่งมีขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 2.19 โดยการหมุนเคลือบชั้นฟิล์ม PbI_2 จากนั้นทำการระเหยสาร MAI พบว่าฟิล์มเพอรอฟสไกต์ที่ได้เป็น

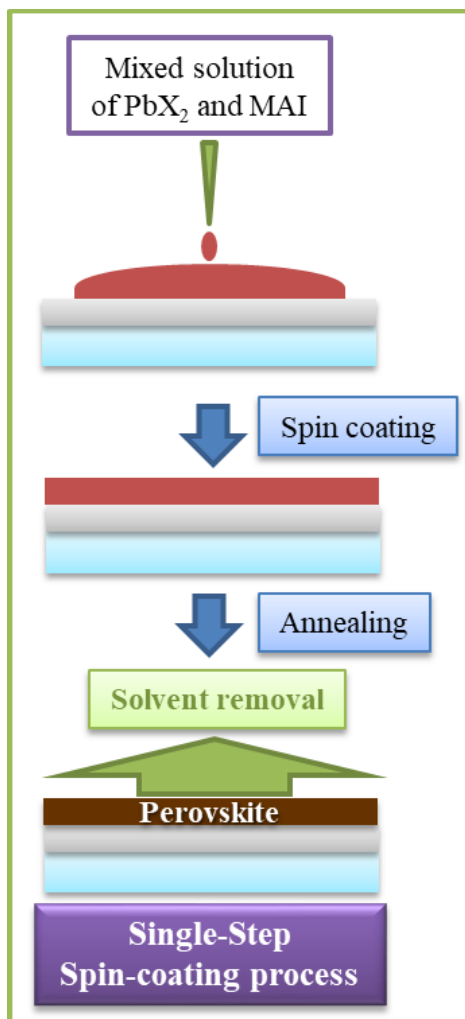
ผลึกหลายขนาดในระดับไมครอนที่มีพื้นผิวเรียบ [33] จะเห็นได้ว่าการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ด้วยการเคลือบด้วยการระเหยสาร ฟิล์์มที่ได้มีความเรียบ สม่ำเสมอแต่ขั้นตอนนี้เหมาะสำหรับการเตรียมในโครงสร้างแบบพลาหน้า (Planar) เท่านั้น



รูปที่ 2.19 ขั้นตอนการเคลือบด้วยการระเหยสาร [24]

2.5.2 การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงขั้นตอนเดียว (Single-step spin coating process)

กระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงขั้นตอนเดียว เป็นการหมุนเคลือบสารละลายตั้งต้นเพอรอฟสไกต์ที่ประกอบด้วยเลดเฮไลด์ (Lead halide; PbX_2) และสารอินทรีย์แอมโมเนียมเฮไลด์ ($R-NH_3X$) จากนั้นผลึกเพอรอฟสไกต์จะเกิดการฟอร์มตัวระหว่างการระเหยของตัวทำละลาย ดังแสดงในรูปที่ 2.20 ดังนั้นกระบวนการให้ความร้อนหลังจากการเคลือบฟิล์มเป็นสิ่งสำคัญต่อความเป็นของผลึกเพอรอฟสไกต์และการกำจัดตัวทำละลาย สำหรับขั้นตอนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงขั้นตอนเดียว มีพารามิเตอร์ที่สำคัญต่อโครงสร้างเพอรอฟสไกต์และประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ เช่น อุณหภูมิการให้ความร้อน ความเข้มข้นสารตั้งต้น องค์ประกอบสารตั้งต้น ตัวทำละลาย เป็นต้น

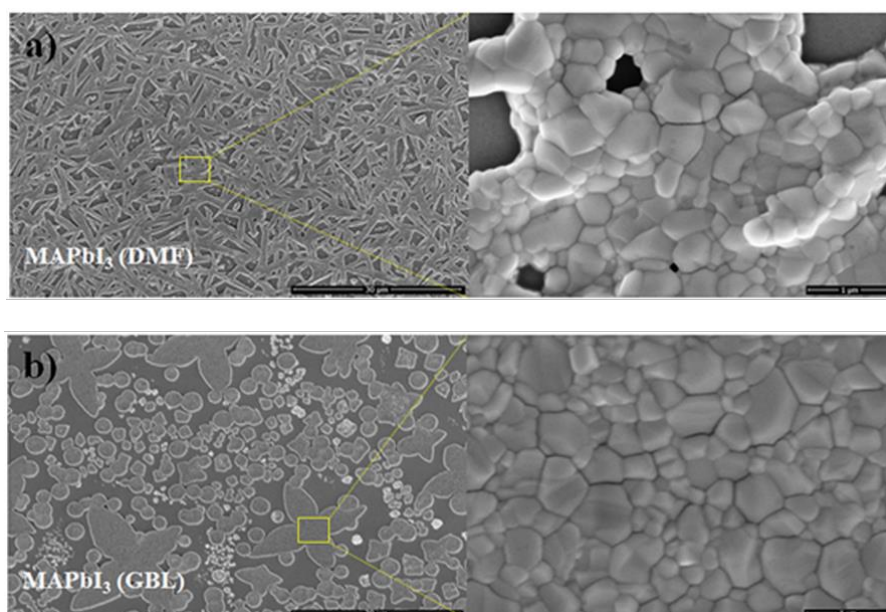


รูปที่ 2.20 ขั้นตอนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงขั้นตอนเดียว

ตัวทำละลายที่นิยมใช้ในการเตรียมสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ (สามารถละลายเลดเฮไลด์และแอมโมเนียมเฮไลด์ได้ดี) เหมาะสำหรับในการใช้เตรียมเซลล์แสงอาทิตย์คือ เอ็น,เอ็น-ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (N,N-dimethylformamide; DMF) และแกมมาบิวทีโรแลคโตน (γ -butyrolactone; GBL) ซึ่งตัวทำละลาย GBL จะให้โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบกลุ่มก้อนโดเมน (Domain Cluster) ส่วนตัวทำละลาย DMF มักจะให้โครงสร้างเพอโรฟสไกต์คล้ายแท่งที่เชื่อมต่อกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.21 [25]

การอบอ่อน (annealing) เป็นการให้ความร้อนเพื่อให้เกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ อุดหนุนเป็นสิ่งสำคัญในการเกิดโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เหมาะสม สารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; MAPbI_3) และ สารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$; $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ต้องการอุณหภูมิอย่างน้อย 80 องศาเซลเซียส ในการก่อเฟสเพอโรฟสไกต์ ซึ่งการก่อเฟสเพอโรฟสไกต์ในระบบ MAPbI_3 ใช้อุณหภูมิ 100

องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที แต่ถ้าเป็นการก่อเฟสเพอรอฟสไกต์ในระบบ $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่อุณหภูมิเดียวกัน (100 องศาเซลเซียส) จะต้องใช้เวลาอย่างน้อย 45 นาที ในการก่อเฟสเพอรอฟสไกต์ บางงานวิจัยได้ทำการเพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อน (มากกว่า 100 องศาเซลเซียส) เพื่อลดเวลาในการอบอ่อน เมื่อเทียบกับการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่ำ จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมเป็นตัวแปรสำคัญต่อการเฟสเพอรอฟสไกต์ที่สมบูรณ์

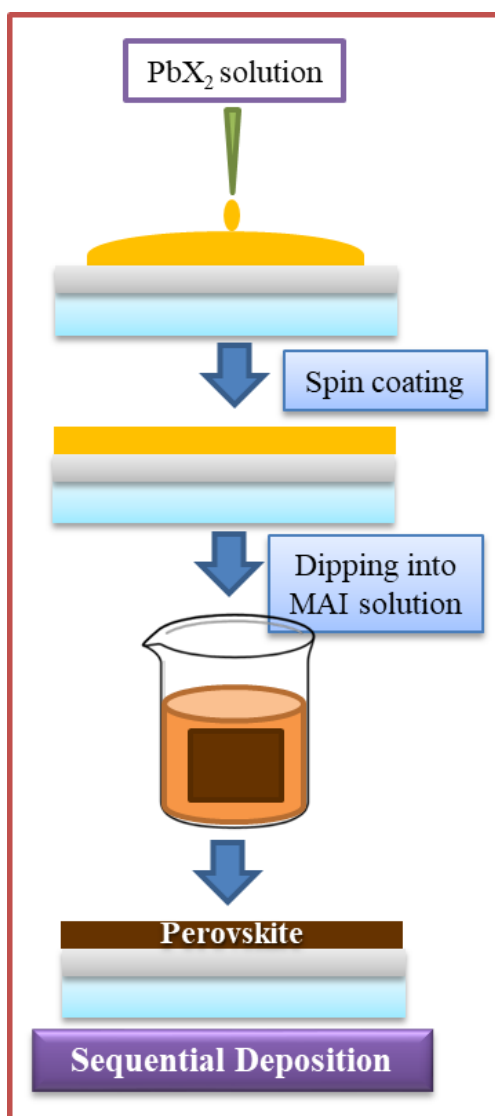


รูปที่ 2.21 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มเพอรอฟสไกต์จากการเตรียมที่ตัวทำละลายต่างกัน [25]

2.5.3 การเคลือบแบบต่อเนื่อง (Sequential deposition process)

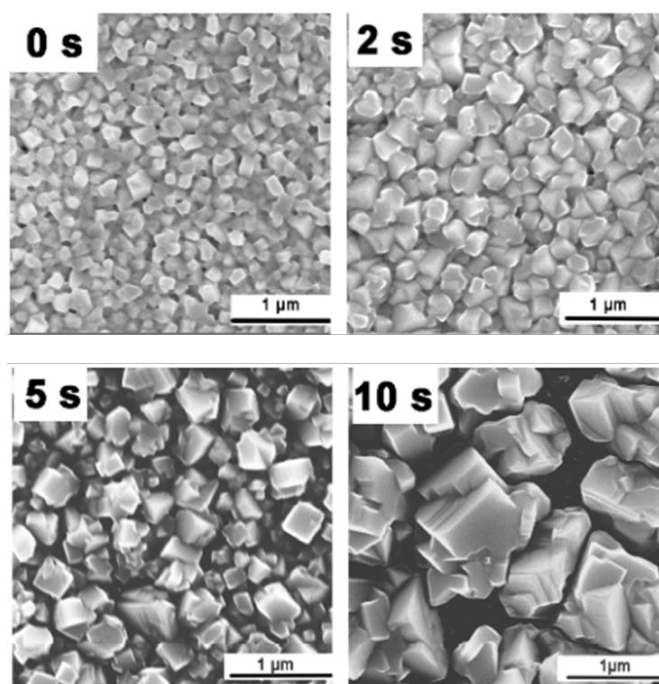
การเคลือบแบบต่อเนื่องถูกคิดค้นโดยกลุ่มวิจัยของแกรเซลและคณะ (Grätzel et al.) มีขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 2.22 ขั้นตอนแรกจะทำการหมุนเคลือบสารละลายเลดเฮไลด์บนฐานรองรับ หลังจากนั้นนำฟิล์มเลดเฮไลด์จุ่มลงในสารละลายแอมโมเนียมเฮไลด์เป็นระยะเวลาสั้น เพื่อให้เกิดเฟสของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ หลังจากการจุ่ม สารแอมโมเนียมเฮไลด์ที่มากเกินไปจะถูกชะล้างด้วยสารละลายไอโซโพรพานอล (IPA) โดยปกตินิยมใช้ความเข้มข้นสารละลายเลดเฮไลด์ที่ 1 โมลลิตราลิทีในตัวทำละลายเอ็น,เอ็น-ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (DMF) เพื่อสร้างชั้นฟิล์มตั้งต้น ส่วนความเข้มข้นสารละลายแอมโมเนียมเฮไลด์นิยมใช้ 8 หรือ 10 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ในตัวทำละลายไอโซโพรพานอล (IPA) สำหรับใช้ในขั้นตอนการจุ่มฟิล์มเลดเฮไลด์ ข้อดีสำหรับขั้นตอนการเคลือบรูปแบบนี้คือ ง่ายต่อการปรับปรุงโครงสร้าง ฟิล์มที่ได้มีความสม่ำเสมอ เมื่อเทียบกับการหมุนเคลือบขั้นตอนเดียว อย่างไรก็ตามการเคลือบรูปแบบนี้มีข้อด้อยคือ การเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ เนื่องจากการเกิดผลึกโครงสร้างเพอรอฟสไกต์จะเกิดขึ้นที่ความหนาชั้นฟิล์มต่ำกว่า 300 นาโนเมตร หากเพิ่มความหนาฟิล์ม

ชั้นเพอรอฟสไกต์จะทำให้เกิดผลึกเพอรอฟสไกต์ที่ไม่สมบูรณ์ สารแอมโมเนียมเฮไลด์ไม่สามารถแทรกเข้าไปในชั้นฟิล์มเพื่อทำปฏิกิริยากับสารเลดเฮไลด์ทั่วทั้งชั้นเนื้อฟิล์ม [15,26]



รูปที่ 2.22 ขั้นตอนการเคลือบแบบต่อเนื่อง

กระบวนการก่อนการจุ่มในสารละลายเมทิลแอมโมเนียมไอโอดีน (CH_3NH_3I ; MAI) (Prewetting process) เป็นหนึ่งในแนวทางในการปรับปรุงโครงสร้างของเพอรอฟสไกต์โดยการจุ่มฟิล์มเลด (II) ไอโอดีน (PbI_2) ในตัวทำละลาย เช่น IPA ก่อน เพื่อให้ชั้นฟิล์มมีตัวทำละลายคงเหลืออยู่ในชั้นฟิล์ม ทำให้สามารถลดพลังงานในการรวมตัวระหว่างเกรนได้ ในขั้นตอนการจุ่มลงในสารละลาย MAI ส่งผลให้เพอรอฟสไกต์จึงมีเกรนที่ขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งขนาดของเกรนที่ใหญ่ขึ้นมีอิทธิพลต่อการกระเจิงของแสงในของฟิล์ม รูปที่ 2.23 แสดงภาพถ่าย SEM ที่เวลาในกระบวนการก่อนการจุ่มในสารละลายเมทิลแอมโมเนียมไอโอดีน (CH_3NH_3I ; MAI) (Prewetting process) ต่างกัน [27]



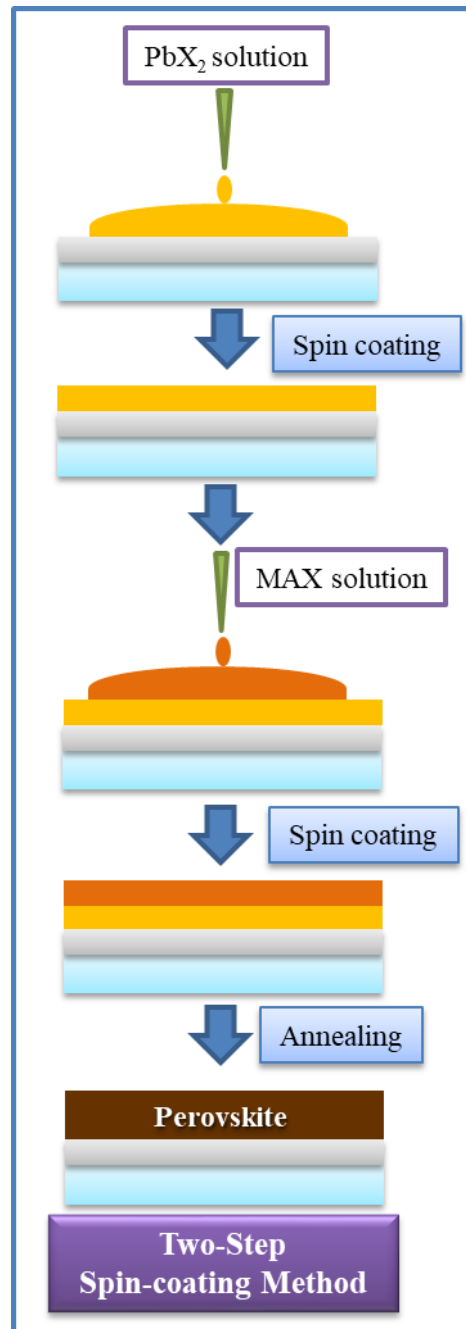
รูปที่ 2.23 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มเพอโรฟสไกต์ที่เวลาในกระบวนการก่อนการจุ่มในสารละลายเมทิลแอมโมเนียมไอโอดีน (CH_3NH_3 ; MAI) (Prewetting process) ต่างกัน [27]

2.5.4 การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงสองขั้นตอน (Two-step spin coating process)

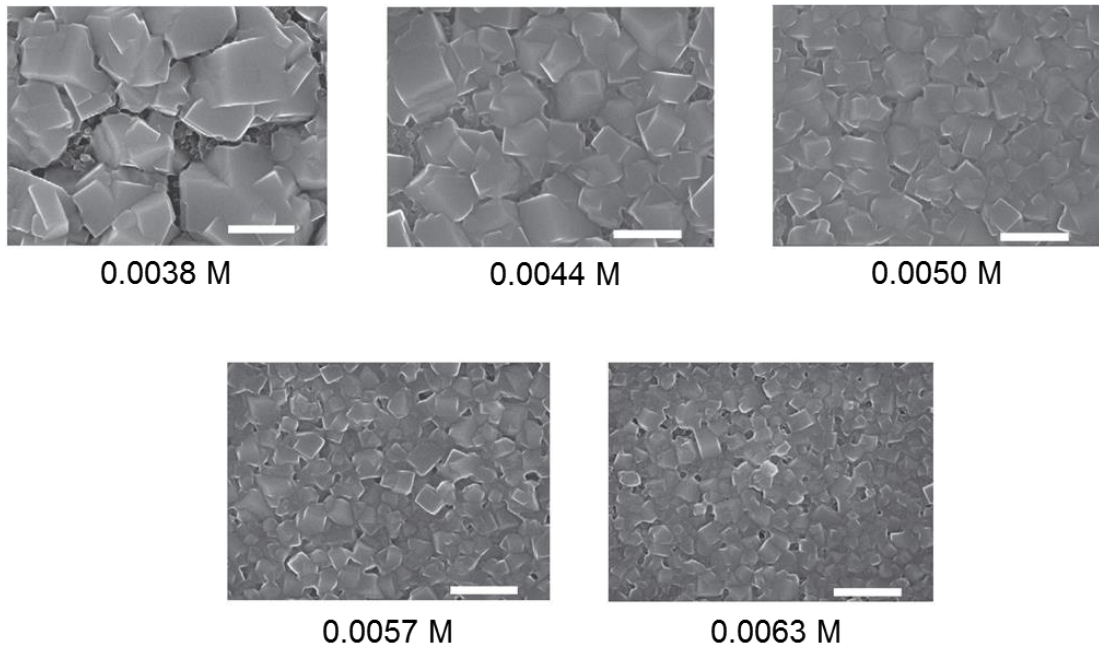
การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงสองขั้นตอน หรือการเคลือบแบบการแพร่ระหว่างชั้น (Interdiffusion method) ถูกนำเสนอโดยกลุ่มวิจัยของเจ ฮวงและคณะ (J. Huang et al.) เพื่อปรับปรุงข้อดีจากการเคลือบแบบต่อเนื่อง ด้วยการหมุนเคลือบชั้นแอมโมเนียมเฮไลด์ แทนการจุ่มฟิล์มลงในสารละลายแอมโมเนียมเฮไลด์ แล้วทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง เพื่อให้เกิดผลึกเพอโรฟสไกต์ที่สมบูรณ์ ซึ่งมีขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 2.24 โครงสร้างของชั้นฟิล์มจากการเตรียมด้วยเทคนิคนี้คล้ายกับการเตรียมด้วยการเตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบต่อเนื่องแต่ปริมาณของสารละลาย MAI ที่ถูกเคลือบบนชั้น PbI_2 มีความแม่นยำมากกว่า ฟิล์มที่ได้จึงมีความสม่ำเสมอมากกว่า อีกทั้งยังสามารถลดปริมาณการสิ้นเปลืองสารได้มากกว่า [28]

กระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงสองขั้นตอน สามารถอธิบายด้วยการแทนที่ของสาร MAI ในตัวทำละลาย DMF เมื่อทำการหมุนเคลือบสาร MAI บนชั้นฟิล์ม PbI_2 โมเลกุล PbI_2 จะทำปฏิกิริยากับ I^- กลายเป็น PbI_3^- และจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เมื่อ PbI_3^- จับกับ MA^+ จากนั้นตัวทำละลาย DMF จะระเหยจนหมดผ่านการให้ความร้อน [29]

นอกจากนี้กลุ่มวิจัยของแกรเซลและคณะ (Grätzel et al) ยังพบว่าความเข้มข้นของสารละลาย MAI ขึ้นกับขนาดของเกรนเพอรอฟสไกต์และประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ ที่ความเข้มข้นต่ำ 0.038 โมลล์ลาลีตี้ สารประกอบเพอรอฟสไกต์มีขนาดเกรนใหญ่ประมาณ 720 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย MAI พบว่าเกรนมีขนาดเล็กลง ดังแสดงในรูปที่ 2.25 ยิ่งไปกว่านั้นยังพบว่าการเตรียมสารประกอบเพอรอฟสไกต์จากสารละลาย MAI ที่มีความเข้มข้นต่ำ นอกจากจะส่งผลให้เกรนของสารประกอบเพอรอฟสไกต์มีขนาดใหญ่แล้ว ยังส่งผลให้มีค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สูงสุดอีกด้วย [30]

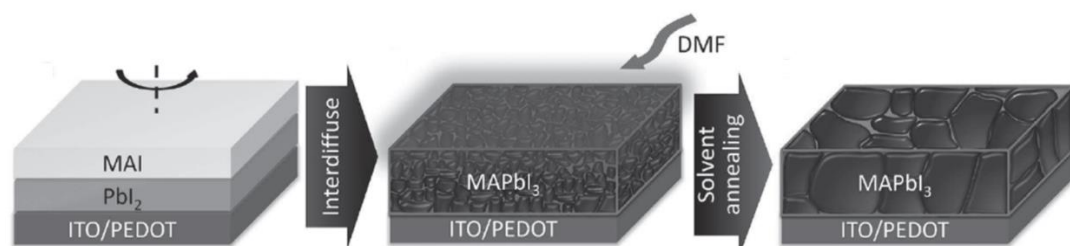


รูปที่ 2.24 ขั้นตอนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงสองขั้นตอน



รูปที่ 2.25 ภาพถ่าย SEM ของชั้นฟิล์มเพอโรฟสไกต์จากการเตรียมด้วยการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงสองชั้นตอนที่ความเข้มข้นสาร MAI ต่างกัน (ขนาดสเกล 500 นาโนเมตร) [30]

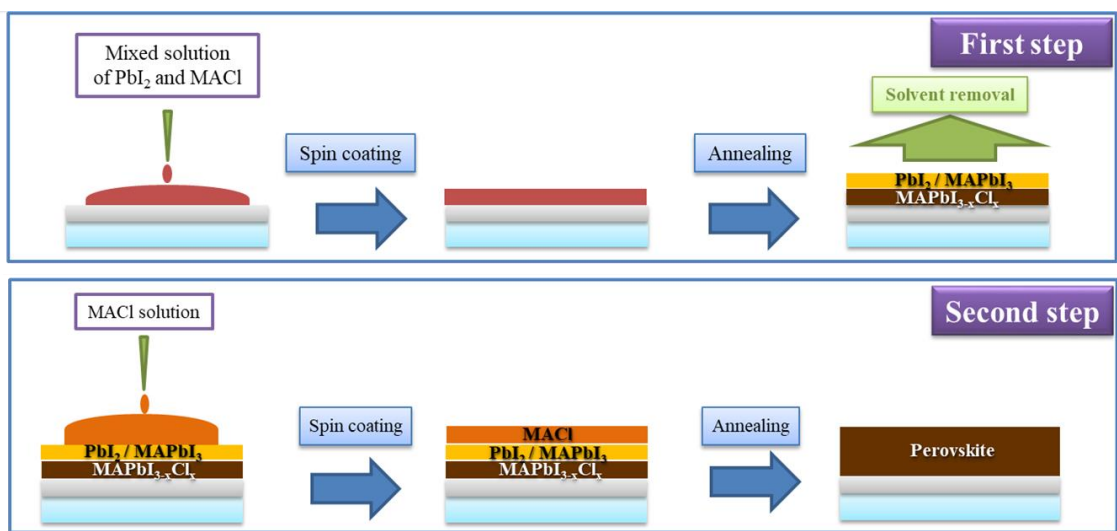
กระบวนการอบอ่อนด้วยสารละลาย (solvent annealing) ช่วยเร่งปฏิกิริยาในการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ในการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงสองชั้นตอน ช่วยเพิ่มการแพร่ระหว่างขอบเกรนและลดพลังงานระหว่างเกรน ส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่และมีความเป็นผลึกสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.26 อีกทั้งการเคลื่อนที่ของประจุอิสระเคลื่อนที่ได้มากขึ้นก่อนการรวมตัวกันใหม่ ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์จึงเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดเกรนใหญ่ขึ้น [31]



รูปที่ 2.26 ขั้นตอนการอบอ่อนด้วยสารละลายในการเตรียมเพอโรฟสไกต์ด้วยการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงสองชั้นตอน [31]

2.5.5 การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง (Additive sequential spin-coating deposition process)

การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องผ่านสารเติม เป็นกระบวนการที่งานวิจัยนี้ได้นำเสนอขึ้นมาผ่านการผสมผสานเทคนิคต่างๆ ในกระบวนการเคลือบด้วยสารละลาย โดยในขั้นตอนแรกจะมีวิธีการเช่นเดียวกันกับกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงชั้นตอนเดียว ที่ทำการเคลือบหมุนเหวี่ยงสารละลายตั้งต้นเพอรอฟสไกต์ที่ประกอบด้วยเลดเฮไลด์ (Lead halide; PbX_2) และสารอินทรีย์แอมโมเนียมเฮไลด์ ($R-NH_3X$) จากนั้นผลึกเพอรอฟสไกต์จะเกิดการฟอร์มตัวระหว่างกระบวนการระเหยของตัวทำละลาย จากนั้นจะทำการเคลือบหมุนเหวี่ยงอย่างต่อเนื่องด้วยสารละลายสารอินทรีย์แอมโมเนียมเฮไลด์ ($R-NH_3X$) ซึ่งจะคล้ายกับในขั้นตอนที่สองของกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงสองชั้นตอน ที่อาศัยการเคลือบแบบการแพร่ระหว่างชั้น (Interdiffusion method) เพื่อปรับปรุงข้อด้อยจากการเคลือบในขั้นตอนแรก ด้วยการหมุนเคลือบชั้นแอมโมเนียมเฮไลด์เพิ่มลงไป แล้วทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง เพื่อให้เกิดผลึกเพอรอฟสไกต์ที่สมบูรณ์ ซึ่งมีขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 2.27



รูปที่ 2.27 แสดงขั้นตอนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง

บทที่ 3

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงวัสดุ อุปกรณ์ และขั้นตอนการเตรียมและตรวจสอบชิ้นงานที่ใช้ในงานวิจัย ซึ่งประกอบด้วย สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือในการทดลอง ขั้นตอนการเตรียมฐานรองรับ ขั้นตอนการเตรียมสารละลาย ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มด้วยเทคนิคเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (spin coating) จากนั้นจึงกล่าวถึงขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา และ สมบัติทางแสงของฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์ที่เตรียมได้ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1. ทิน (II) คลอไรด์ (Tin (II) chloride, SnCl_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 จากบริษัท Merck KGaA ประเทศเยอรมัน
- 3.1.2. เมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (Methylammoniumchloride, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 จากบริษัท Merck KGaA ประเทศเยอรมัน
- 3.1.3. เมทิลแอมโมเนียมไอโอดาอิด (Methylammoniumiodide, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 จากบริษัท Merck KGaA ประเทศเยอรมัน
- 3.1.4. เลด (II) ไอโอดาอิด (Lead (II) iodide, PbI_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 จากบริษัท Merck KGaA ประเทศเยอรมัน
- 3.1.5. เอ็น,เอ็น – ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (N,N-Dimethylformamide, DMF)
- 3.1.6. ไอโซโพรพิล แอลกอฮอล์ (Isopropyl alcohol, IPA)
- 3.1.7. อัลคอกซ์ (Alconox)
- 3.1.8. น้ำปลอดประจุ (Deionized water, DI water)
- 3.1.9. น้ำยากำจัดคราบไขมัน

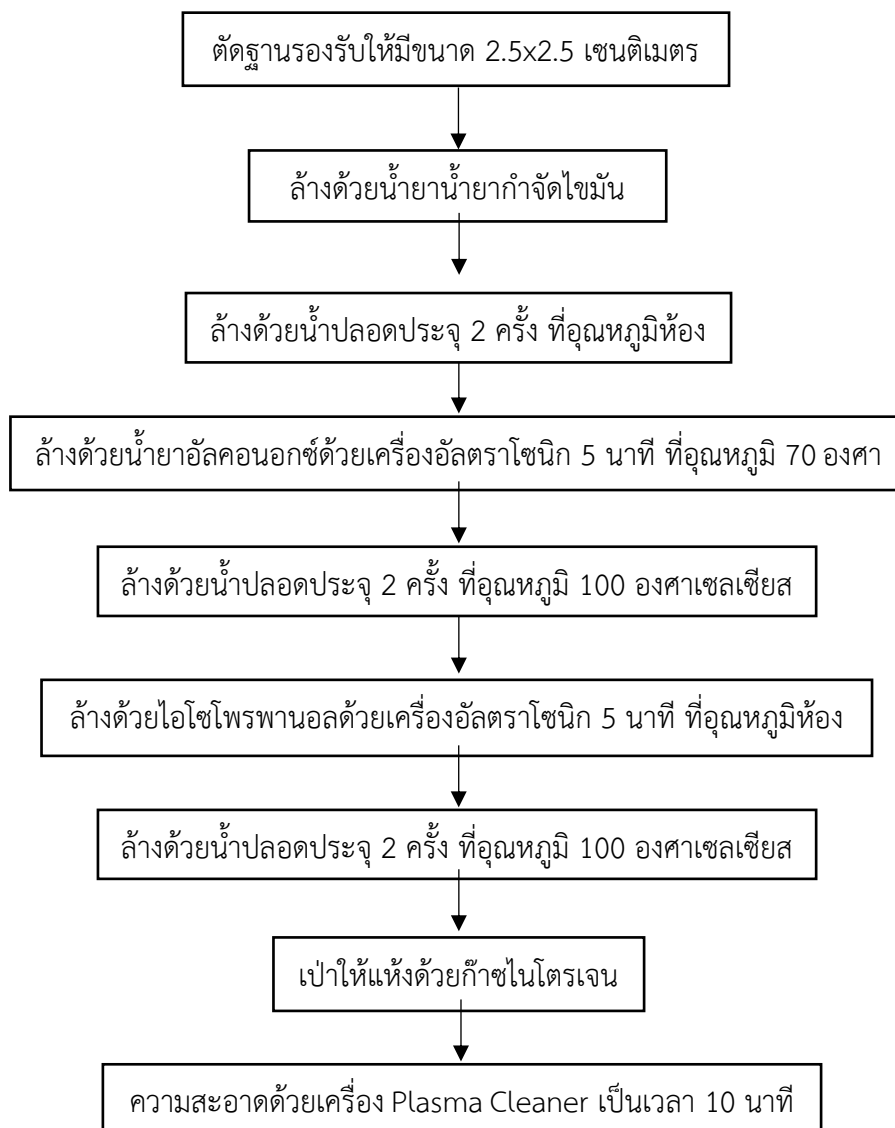
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 4 ตำแหน่ง
- 3.2.2. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic cleaner)
- 3.2.3. เครื่อง Plasma Cleaner
- 3.2.4. เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate)
- 3.2.5. เครื่องเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง
- 3.2.6. บีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 3.2.7. บีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร
- 3.2.8. บีกเกอร์ขนาด 10 มิลลิลิตร
- 3.2.9. ไมโครปิเปต ปริมาตร 1 มิลลิลิตร
- 3.2.10. ไมโครปิเปต ปริมาตร 200 ไมโครลิตร

- 3.2.11. โถแก้วสำหรับล้างกระจกสไลด์
- 3.2.12. แท่งแม่เหล็กสำหรับปั่นกวน
- 3.2.13. กระจกสไลด์ ขนาด 25.4x 76.2 มิลลิเมตร
- 3.2.14. กระจกนำไฟฟ้า (Indium Tin Oxide, ITO) ขนาด 25.4x 76.2 มิลลิเมตร
- 3.2.15. กระจกนำไฟฟ้า (Fluorine Tin Oxide, FTO) ขนาด 25.4x 76.2 มิลลิเมตร
- 3.2.16. อุปกรณ์ตัดกระจก
- 3.2.17. ซ้อนตักสาร
- 3.2.18. กระดาษขังสาร
- 3.2.19. เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น Rigaku SmartLab
- 3.2.20. เครื่องยูวีวิสเบิลสเปกโตรมิเตอร์ (UV-Visible Spectrometer)
- 3.2.21. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิส (Field Emission scanning electron microscope; FE-SEM) รุ่น JSM 6335 F

3.3 กระบวนการเตรียมวัสดุฐานรองรับ

ทำการเตรียมฐานรองรับเริ่มจากตัดกระจกสไลด์ และกระจกนำไฟฟ้าให้มีขนาด 2.5 x 2.5 เซนติเมตร แล้วนำไปล้างด้วยน้ำยากำจัดไขมัน จากนั้นล้างด้วยน้ำปลอดประจุ 2 ครั้ง ขั้นตอนต่อมาบรรจุกระจกที่ต้องการลงในโถแก้วสำหรับการทำความสะอาดพื้นผิวของฐานรองรับด้วยเครื่องอัลตราโซนิค แล้วทำความสะอาดตามลำดับต่อไปนี้ เริ่มจากใส่น้ำยาอัลคอกซ์ลงในโถแก้วแล้วนำใส่เครื่องล้างอัลตราโซนิค ใช้เวลา 5 นาที ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จากนั้นเทอัลคอกซ์ออกแล้วล้างด้วยน้ำปลอดประจุที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส 2 ครั้ง ลำดับถัดไปเทไฮโซโพรพานอลลงในโถแก้วล้างด้วยเครื่องล้างอัลตราโซนิค ใช้เวลา 5 นาที ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเทอัลคอกซ์ออกแล้วล้างด้วยน้ำปลอดประจุที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส 2 ครั้ง แล้วนำไปเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน ขั้นตอนสุดท้ายนำฐานรองรับที่ผ่านกระบวนการทำความสะอาดพื้นผิวของฐานรองรับด้วยเครื่องอัลตราโซนิคไปทำความสะอาดด้วยเครื่อง Plasma Cleaner เป็นเวลา 10 นาที เพื่อทำความสะอาดพื้นผิวและปรับพื้นผิวให้มีความเหมาะสมต่อการปลูกฟิล์ม ดังแสดงในรูปที่ 3.1

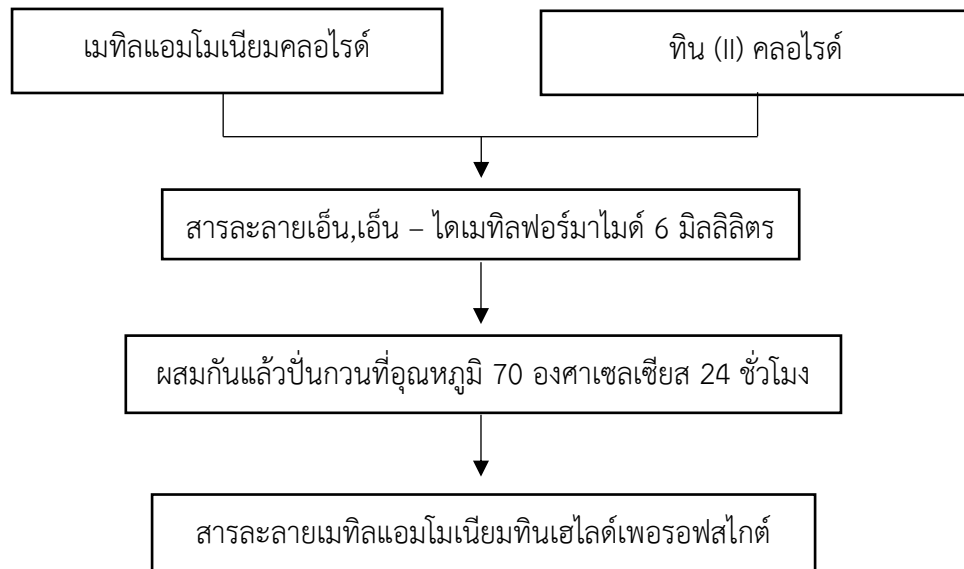


รูปที่ 3.1 แผนผังขั้นตอนการเตรียมฐานรองรับ

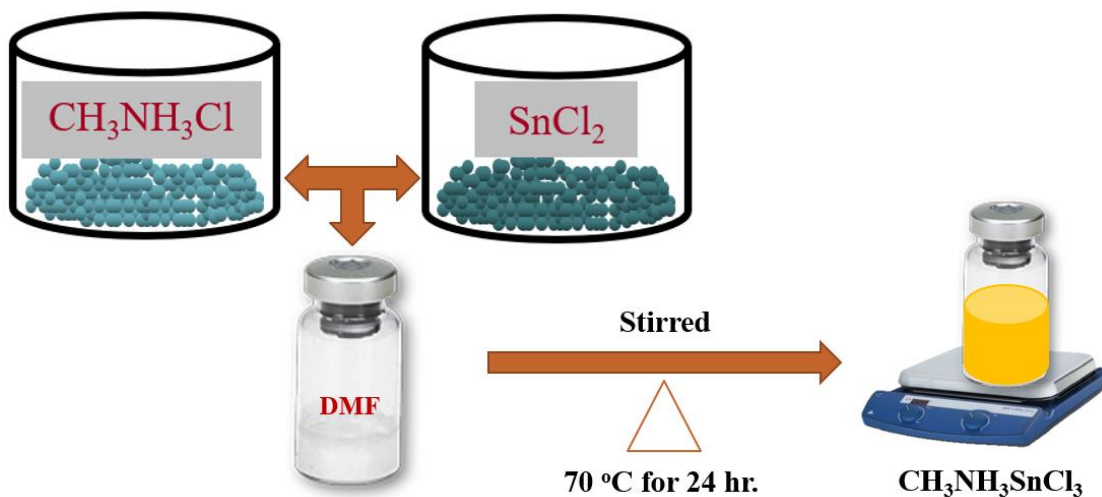
3.4 กระบวนการเตรียมสารละลายตั้งต้นในการทดลอง

3.4.1 เตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอร์ออฟสไกด์

การเตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอร์ออฟสไกด์ ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ดี เริ่มต้นจากซังสารเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์น้ำหนัก 0.1010 กรัม และซังสารทิน (II) คลอไรด์ น้ำหนัก 0.2844 กรัม จากนั้นนำสารทั้งสองมาผสมกันโดยใช้สารละลายเอ็น,เอ็น – ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ 6 มิลลิลิตร เป็นตัวทำละลายโดยทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) เพื่อให้ได้ สารละลายเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอร์ออฟสไกด์ ความเข้มข้น 1.5 โมลาร์ดี ซึ่งแผนผังวิธีการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.2 และ 3.3



รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงการเตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์

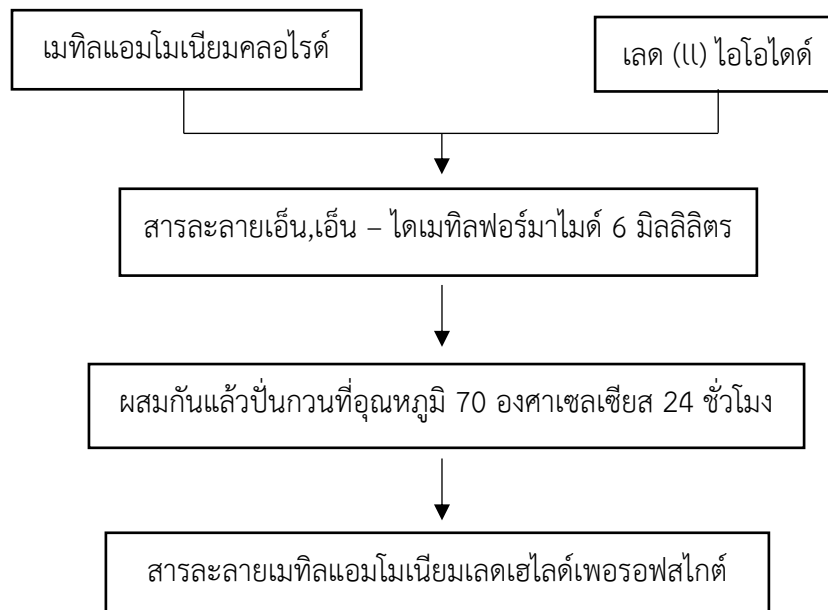


รูปที่ 3.3 แสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์

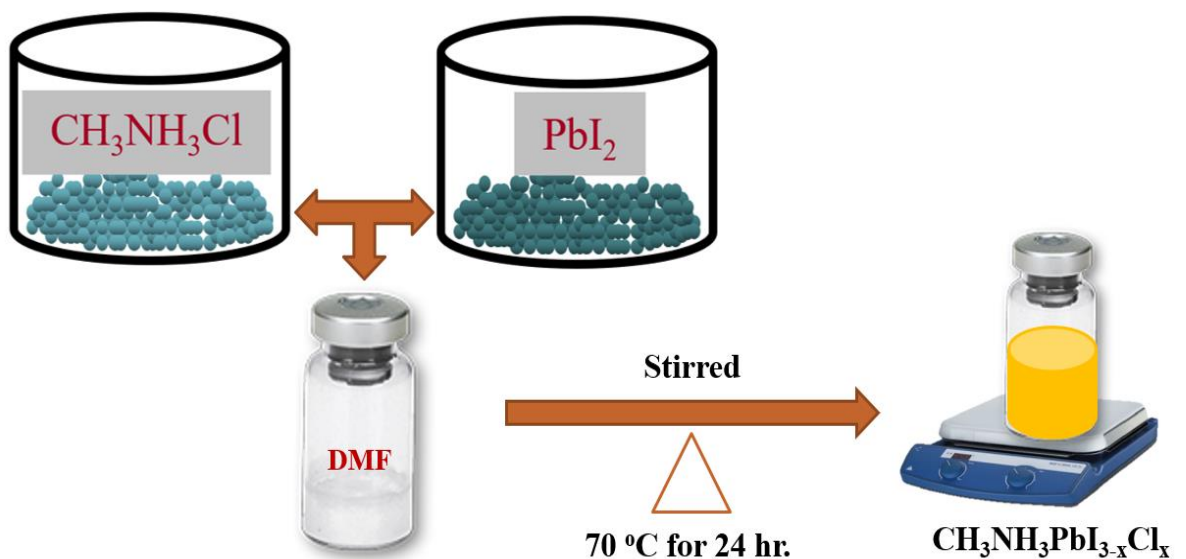
3.4.2 เตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์

การเตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ความเข้มข้น 0.10 0.25 และ 0.50 โมลาริตี เริ่มต้นจากชั่งเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์น้ำหนัก 0.0202 0.0506 และ 0.1010 กรัม และชั่งเลด (II) ไอโอไดด์ น้ำหนัก 0.138 0.345 และ 0.6915 กรัม จากนั้นนำสารทั้งสองมาผสมกันในสารละลายเอ็น,เอ็น - ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ 6 มิลลิลิตร โดยทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) เพื่อให้ได้สารละลายเมทิล

แอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ความเข้มข้น 0.10 0.25 และ 0.50 โมลาร์ตี้อยู่ตามลำดับ ดังแสดงแผนผังวิธีการทดลองในรูปที่ 3.4 และ 3.5



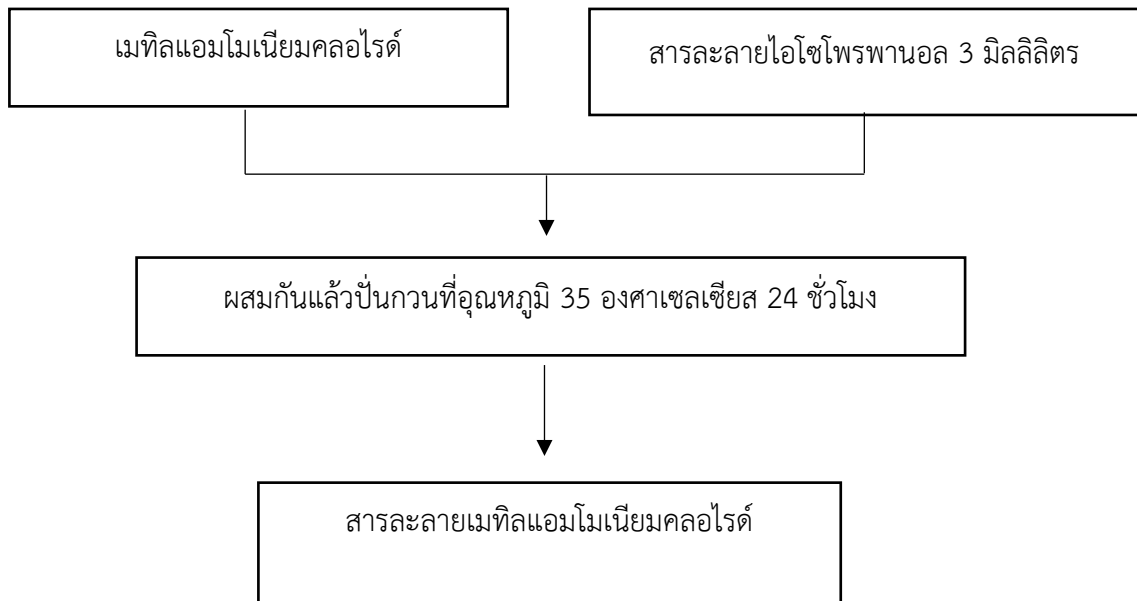
รูปที่ 3.4 แผนผังการเตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์



รูปที่ 3.5 แสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์

3.4.3 เตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์

การเตรียมสารละลายเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.10 0.25 และ 0.50 โมลาริตี เริ่มต้นจากชั่งเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ 0.0202 0.0506 และ 0.1010 กรัม ละลายในสารละลายไอโซโพรพานอล 3 มิลลิลิตร โดยทำการปั่นกวนโดยใช้เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้ได้สารละลายเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.10 0.25 และ 0.50 โมลาริตี ตามลำดับ ซึ่งแผนผังวิธีการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.6 และ 3.7



รูปที่ 3.6 แผนผังการเตรียมสารละลายสารละลายเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์

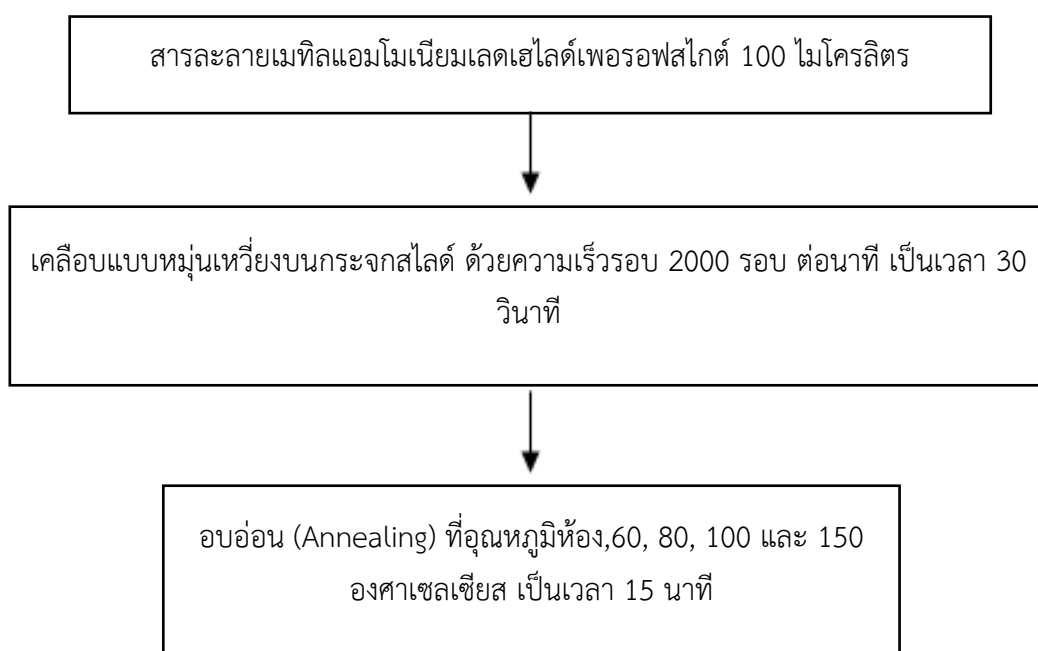


รูปที่ 3.7 แสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายสารละลายเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์

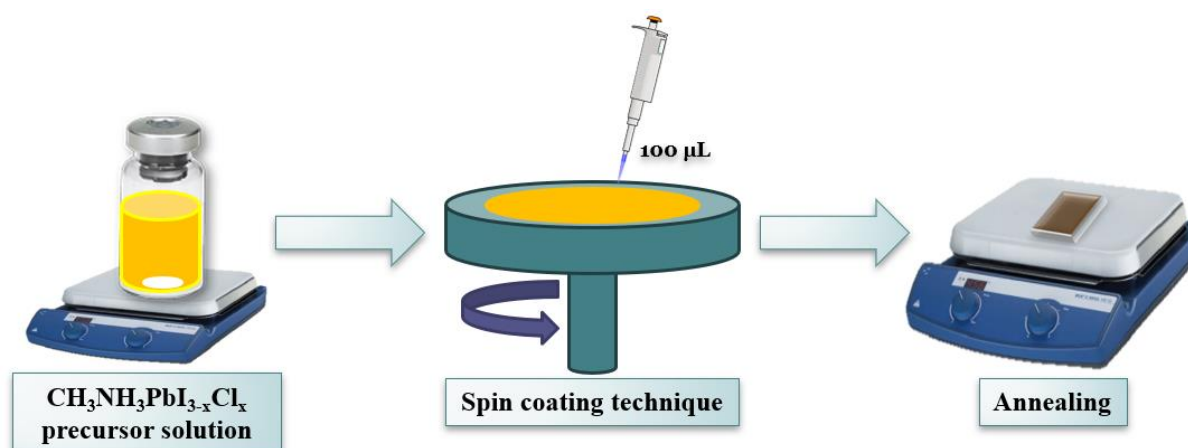
3.5 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง

3.5.1 การเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงขั้นตอนเดียว (Single Step Spin-coating Deposition)

การเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงขั้นตอนเดียว เริ่มจากการนำสารละลายเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ที่ ได้จากการเตรียมในหัวข้อ 3.4.2 โดยใช้สารละลาย 100 ไมโครลิตร หยดลงบนฐานรองรับซึ่งเป็นกระจกสไลด์ที่ผ่านการล้างทำความสะอาดในหัวข้อ 3.3 จากนั้นทำการเคลือบสารละลายลงบนวัสดุฐานรองรับด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยงผ่านเครื่องหมุนเคลือบยี่ห้อ Polos รุ่น spin 150 โดยกำหนดความเร็วรอบที่ 2000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 วินาที เมื่อทำการเคลือบสารละลายด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยงเป็นที่เรียบร้อยแล้ว จึงนำไปทำการอบอ่อน (Annealing) ด้วยเตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) ที่มีเงื่อนไขของอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน (กำหนดให้อุณหภูมิอบอ่อนเท่ากับ อุณหภูมิห้อง 60 80 100 และ 150 องศาเซลเซียส ตามลำดับ) ใช้เวลาในการการอบอ่อน 30 นาที ซึ่งจะได้เป็นฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ โดยสามารถอธิบายเป็นแผนผังได้ดังรูปที่ 3.8 และ 3.9 หลังจากนั้นนำไปตรวจสอบหาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกของเพอรอฟ สไกต์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD ต่อไป



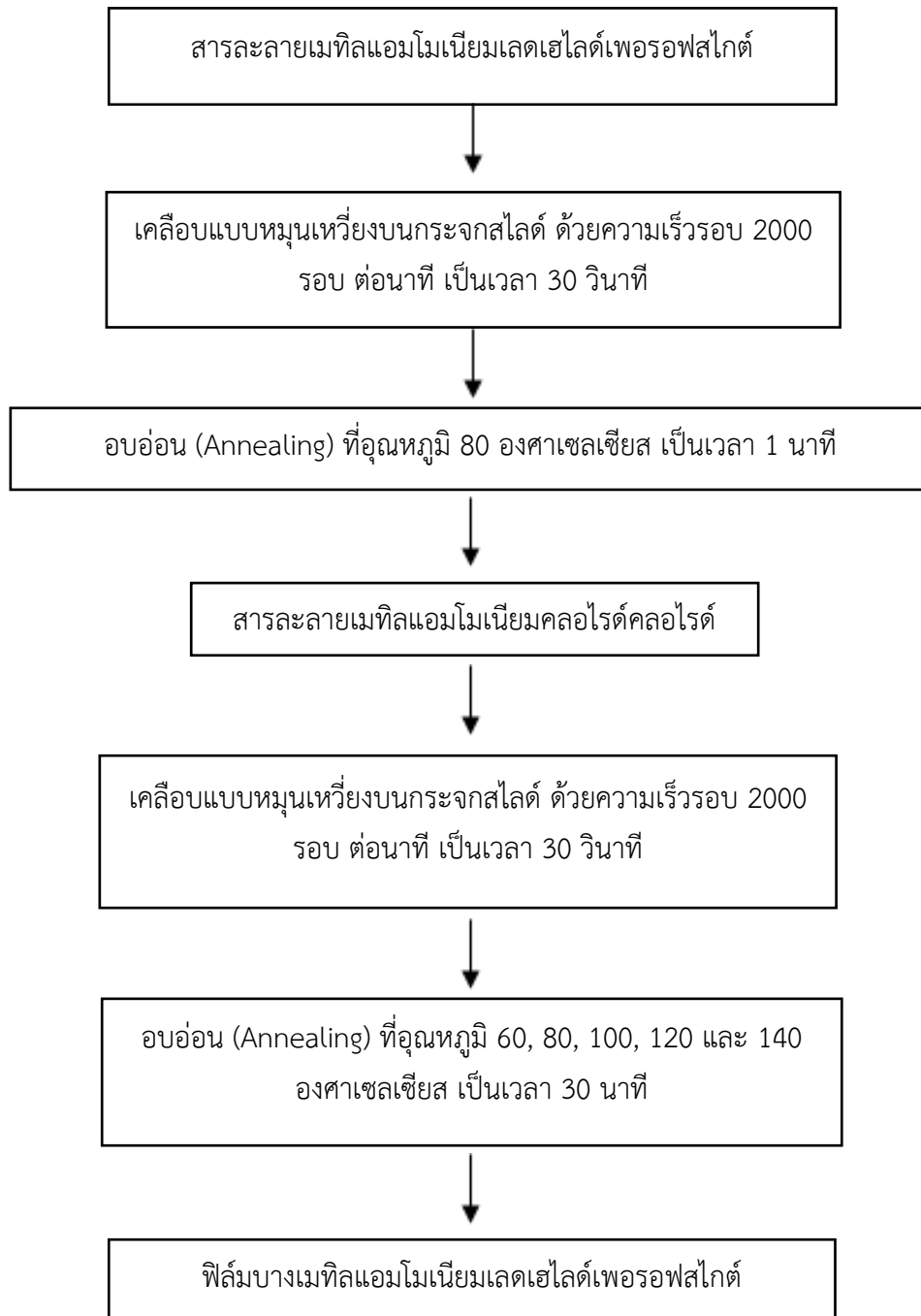
รูปที่ 3.8 แผนผังการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงขั้นตอนเดียว



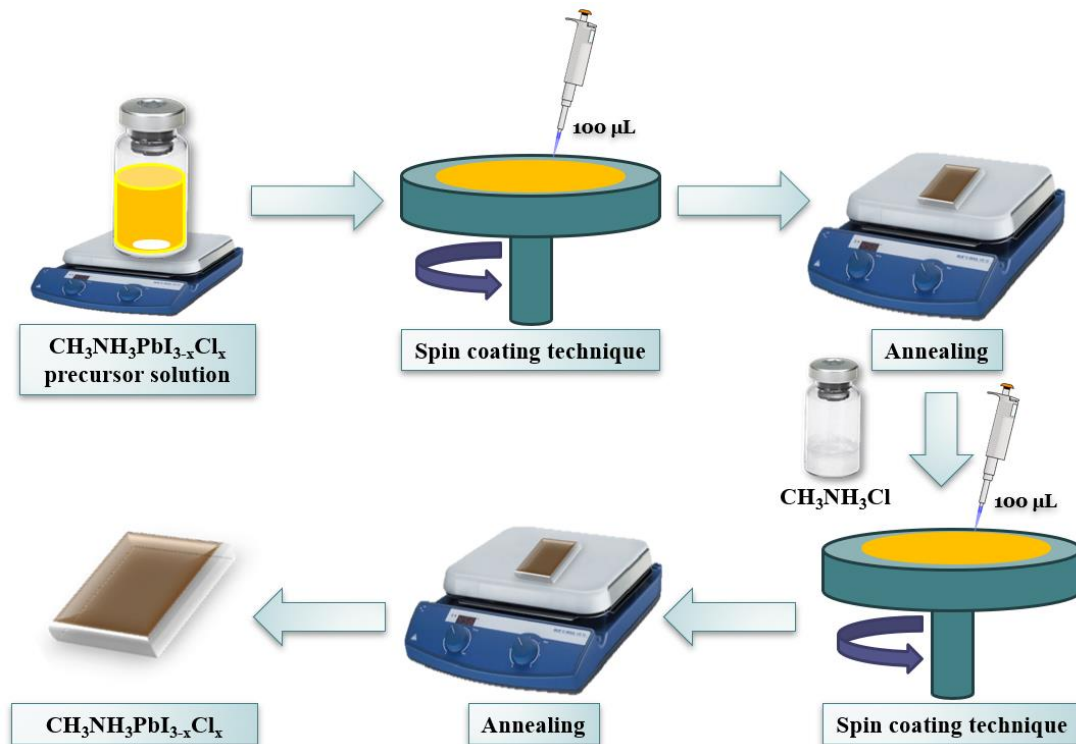
รูปที่ 3.9 แสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงขั้นตอนเดียว

3.5.2 การเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition)

การเตรียมการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ เริ่มจากการนำสารละลายเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ความเข้มข้น 0.1 0.25 และ 0.5 โมลาริตี ที่ได้จากการเตรียมในหัวข้อ 3.4.2 โดยใช้สารละลาย 100 ไมโครลิตร หยดลงบนฐานรองรับซึ่งเป็นกระจกสไลด์ที่ผ่านการล้างทำความสะอาดในหัวข้อ 3.3 จากนั้นทำการเคลือบสารละลายลงบนวัสดุฐานรองรับด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยงผ่านเครื่องหมุนเคลือบยี่ห้อ Polos รุ่น spin 150 โดยกำหนดความเร็วรอบที่ 2000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 วินาที จากนั้นทำการการอบอ่อน (Annealing) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที ขั้นตอนต่อมาคือการใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ที่ได้จากการเตรียมในหัวข้อ 3.4.3 ปริมาตร 100 ไมโครลิตร หยดลงบนฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ที่ผ่านกระบวนการอบอ่อนในขั้นตอนแรก โดยทำการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงด้วยเครื่องหมุนเคลือบที่ความเร็วรอบ 2000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 วินาที หลังจากเสร็จขั้นตอนการเคลือบแล้วจึงทำการอบอ่อน (Annealing) ซึ่งกำหนดเงื่อนไขของอุณหภูมิที่แตกต่างกัน (กำหนดให้อุณหภูมิอบอ่อนเท่ากับ อุณหภูมิห้อง 60 80 100 และ 150 องศาเซลเซียส ตามลำดับ) ใช้เวลาในการการอบอ่อน 30 นาที ซึ่งจะได้เป็นฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ โดยสามารถอธิบายเป็นแผนผังได้ดังรูปที่ 3.10 และ 3.11 หลังจากนั้นนำไปตรวจสอบหาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกของเพอโรฟสไกต์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD ต่อไป



รูปที่ 3.10 แผนผังการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ด้วยด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$

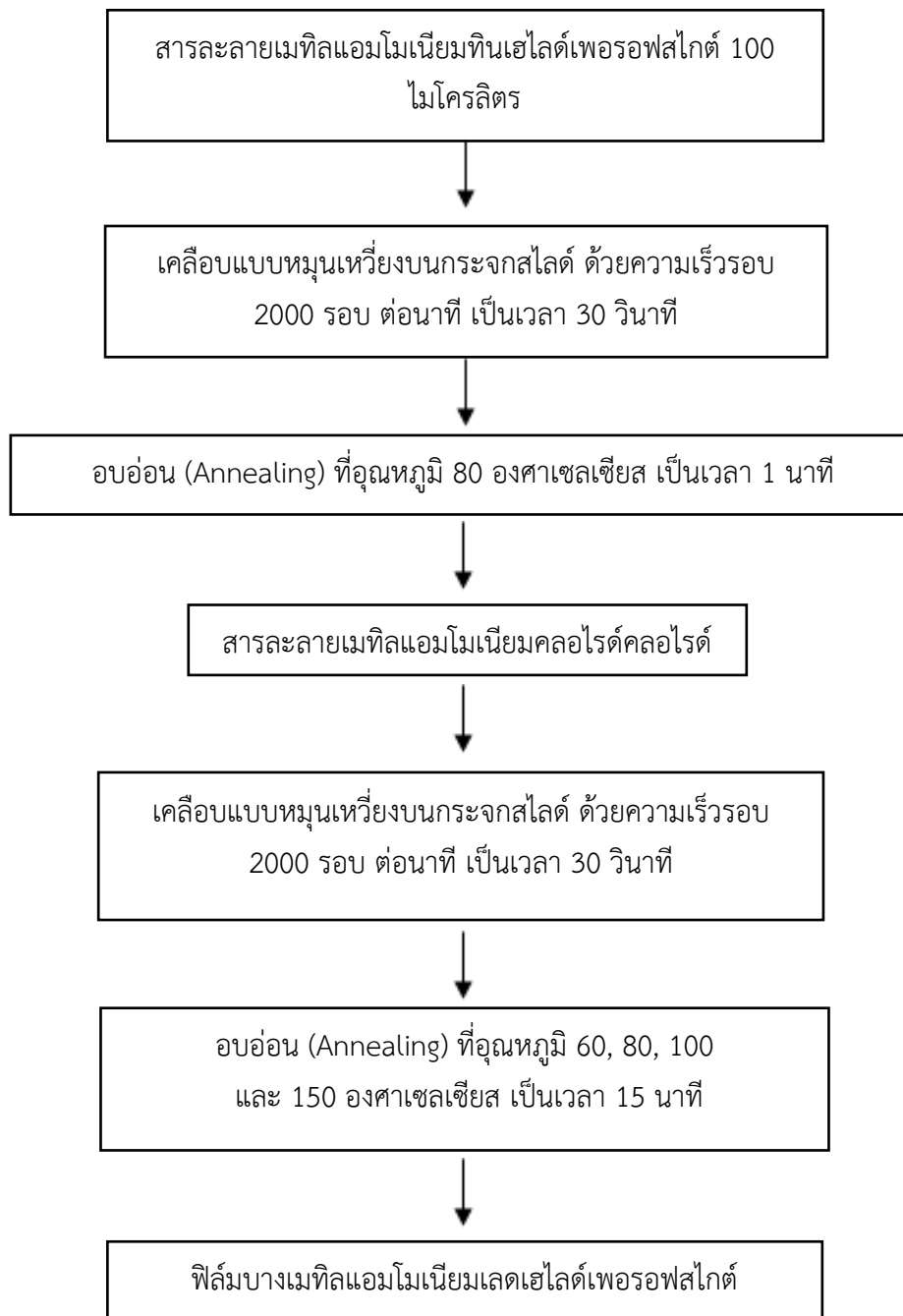


รูปที่ 3.11 แสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ด้วยด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$

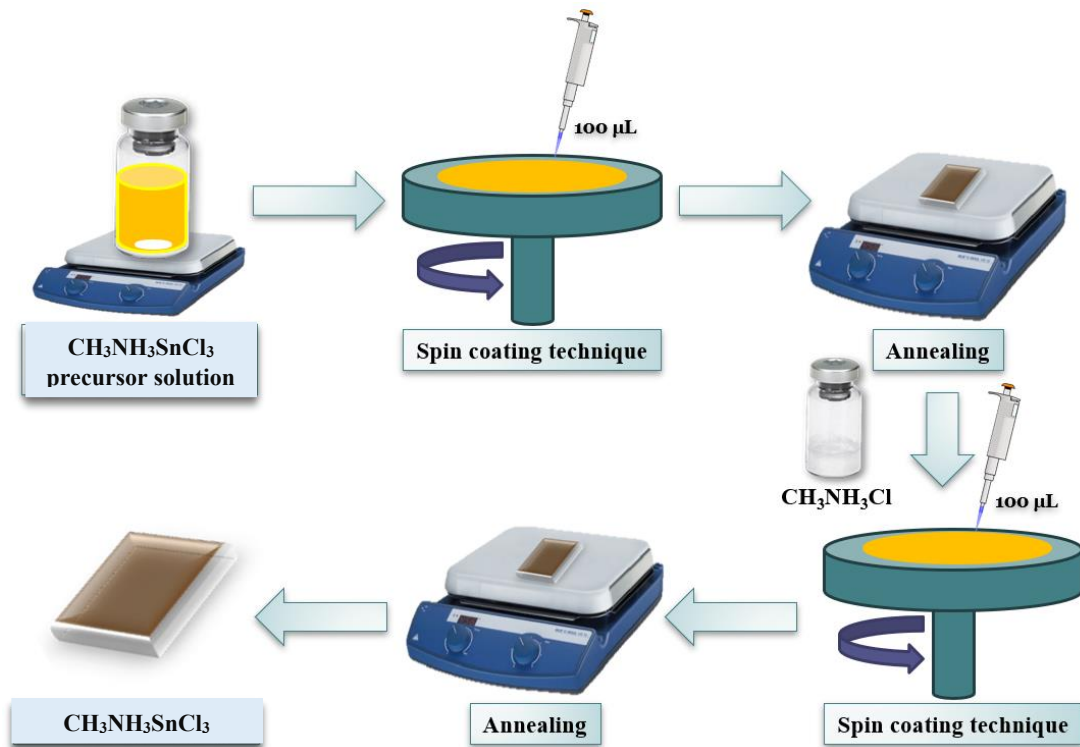
3.5.3 การเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition)

ทำการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงขั้นตอนเดียว เริ่มจากการนำสารละลายเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ที่ ได้จากการเตรียมในข้อ 3.4.1 โดยใช้สารละลาย 100 ไมโครลิตร หยดลงบนวัสดุฐานรองรับซึ่งเป็นกระจกสไลด์ที่ผ่านการล้างทำความสะอาดในข้อ 3.3 จากนั้นทำการเคลือบสารละลายลงบนวัสดุฐานรองรับด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยงผ่านเครื่องหมุนเคลือบยี่ห้อ Polos รุ่น spin 150 โดยกำหนดความเร็วรอบที่ 2000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 วินาที เมื่อทำการเคลือบสารละลายด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยงเป็นที่เรียบร้อยแล้ว จึงนำไปทำการอบอ่อน (Annealing) ด้วยเตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) ที่มีเงื่อนไขของอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน (กำหนดให้อุณหภูมิอบอ่อนเท่ากับ อุณหภูมิห้อง 60 80 100 และ 150 องศาเซลเซียส ตามลำดับ) ใช้เวลาในการอบอ่อน 30 นาที ซึ่งจะได้เป็นฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ โดยสามารถ

อธิบายเป็นแผนผังได้ดังรูปที่ 3.12 และ 3.13 หลังจากนั้นนำไปตรวจสอบหาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกของเพอ รอฟสไกต์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD ต่อไป



รูปที่ 3.12 แผนผังการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$



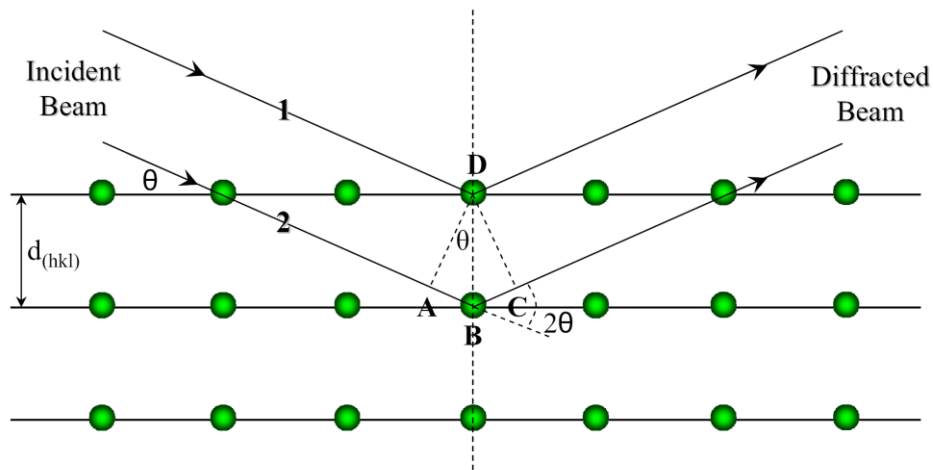
รูปที่ 3.13 แสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$

3.6 การตรวจวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ ความเป็นผลึก และลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ในการตรวจวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ ความเป็นผลึก และลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์ เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานชนิดการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง (Non-destructive analysis) เพื่อวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุ เช่น ชนิดของธาตุหรือสารประกอบ ระบบผลึก ขนาดของผลึก และค่าแลตทิซพารามิเตอร์ เป็นต้น อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ ดังแสดงในรูปที่ 3.14 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกซึ่งสามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้จากสมการของแบร็กก์ (Bragg's Law) ดังสมการที่ 3.1

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

- เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก ($h k l$)
 n คือ ลำดับการเลี้ยวเบน มีค่าตั้งแต่ 1,2,3,...
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์
 θ คือ มุมระหว่างรังสีเอ็กซ์ตกกระทบกับระนาบของผลึก



รูปที่ 3.14 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก

เมื่อทำการตรวจวัดสสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ จะพบการเกิดพีก (peak) ในรูปแบบการเลี้ยวเบน เมื่อมีองค์ประกอบพื้นฐานครบทั้ง 3 องค์ประกอบ คือ

- (1) ความเป็นผลึกหรือการจัดเรียงตัวของอะตอมเป็นโครงสร้างผลึก
- (2) การเกิดพีกในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เกิดจากการแทรกสอดแบบเสริมสร้างของรังสีเอ็กซ์ที่สะท้อนมาจากระนาบผลึก ($h k l$) ในโครงสร้างผลึกของวัสดุ
- (3) พีก หรือมุมที่เกิดการแทรกสอดแบบเสริมสร้างของรังสีเอ็กซ์ที่สะท้อนมาจากระนาบผลึก ($h k l$) ซึ่งจะเป็นไปตามกฎของแบร็กก์ หากทราบค่า d -spacing ของระนาบผลึก ($h k l$) สามารถทำนายตำแหน่งมุมของพีกที่จะปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ในทางกลับกันหากเราทราบค่าตำแหน่งมุมของพีกที่ได้จากการตรวจวัดเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สามารถคำนวณหาค่า d -spacing ของระนาบผลึก ($h k l$) ในโครงสร้างผลึกของสสารได้เช่นกัน [44]

นอกจากนี้การวิเคราะห์เชิงคุณภาพแล้ว เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สามารถใช้วิเคราะห์เชิงปริมาณ นั่นคือการใช้ในการวัดขนาดอนุภาคของวัสดุที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรโดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ดังสมการที่ 3.2 สมการนี้มีประโยชน์สำหรับการคำนวณขนาดอนุภาคเนื่องจากให้ค่าการวัดที่ใกล้เคียงกับขนาดอนุภาคจริง แต่มีข้อสังเกตคือ สมการนี้จะใช้เมื่อ

อนุภาคมีขนาดไม่เกิน 100-200 นาโนเมตร และไม่รวมถึงองค์ประกอบอื่นที่ส่งผลต่อขนาดความกว้างของกราฟ เช่น เครื่องมือ ความเครียดของตัวอย่าง เป็นต้น [45]

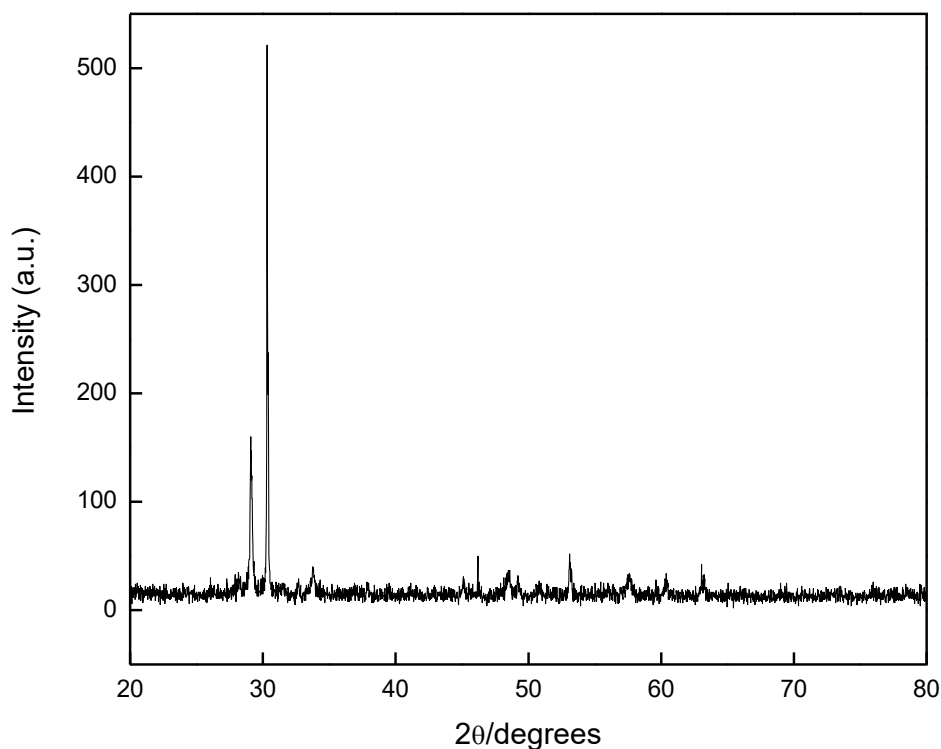
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

เมื่อ	D	คือ	ขนาดอนุภาค
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
	β	คือ	ความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุดของกราฟระฆัง หรือ full width half maximum (FWHM)
	θ	คือ	มุมของแบร็กก์ (Bragg's angle)

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมเลดแฮไลด์ด้วยเครื่องเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) บริษัท Rigaku รุ่น SmartLab ดังแสดงในรูปที่ 3.15 ซึ่งมีแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์เป็นเป้าทองแดง (CuK_{α}) มีความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ 1.54 อังสตรอม ทำการตรวจวัดในโหมดการวัด General (medium resolution PB) ที่มุมการเลี้ยวเบน 10-60 องศา โดยมีอัตราเร็วในการวัด 10 องศาต่อนาทีและเก็บข้อมูลทุก 0.02 องศา เมื่อได้ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จะได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity) และมุมการเลี้ยวเบน (2θ) ดังแสดงในรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.15 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น Rigaku SmartLab



รูปที่ 3.16 แสดงตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

จากนั้นนำรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ (%perovskite) [46] ดังสมการที่ 3.3

$$\%perovskite = \frac{I_{perov}}{I_{perov} + I_{pyro}} \times 100 \quad (3.3)$$

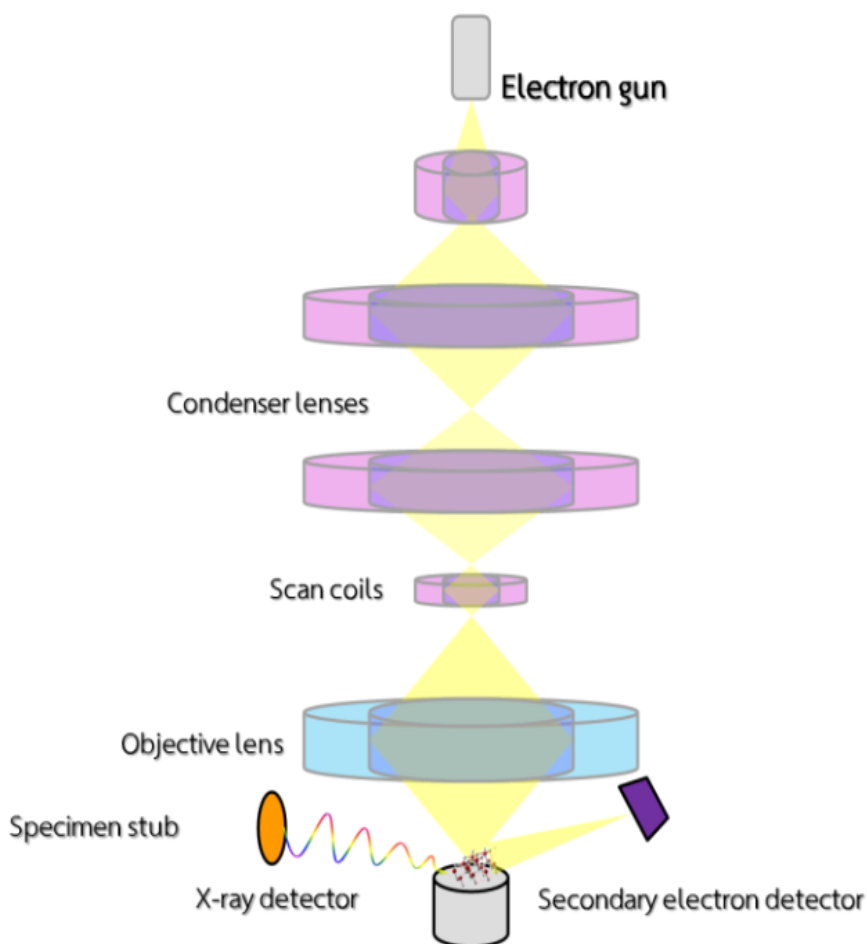
เมื่อ I_{perov} คือ ค่าความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอกซ์ของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่ต้องการ

I_{pyro} คือ ค่าความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอกซ์ของเฟสที่แปลกปลอม

3.7 การตรวจวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิชชัน (Field Emission scanning electron microscope; FE-SEM) สำหรับการตรวจวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

ของฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission scanning electron microscope; FE-SEM) ใช้ในการพิจารณาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของตัวอย่าง โดยการบังคับลำอิเล็กตรอนให้ส่องไปบนพื้นผิวพื้นผิวตัวอย่างแล้วแสดงภาพที่ได้บนจอภาพ ซึ่งภาพที่ได้จะมีลักษณะเป็นภาพขาว-ดำ มีกำลังขยาย 10-300,000 เท่าขึ้นอยู่กับชนิดตัวอย่าง หลักการทำงานคือ อันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับตัวอย่างทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ และทำการตรวจวัดสัญญาณโดยตัวตรวจวัดสัญญาณ แล้วนำสัญญาณที่ได้ไปขยายและสร้างเป็นภาพแสดงบนหน้าจอตั้งแสดงในรูปที่ 3.17 ซึ่งการตรวจวัดเริ่มจากนำฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์ที่เตรียมได้ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ แล้วนำไปวางบนแท่นทองเหลือง (stub) ด้วยกาวสองหน้าแบบบาง แล้วทำการเคลือบพื้นผิวของฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์โดยใช้การเคลือบแบบ sputtering ซึ่งใช้ทองคำเป็นตัวเคลือบผิวของฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์ เป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นทำการตรวจวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน (รูปที่ 3.18)



รูปที่ 3.17 หลักการทำงานกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [47]

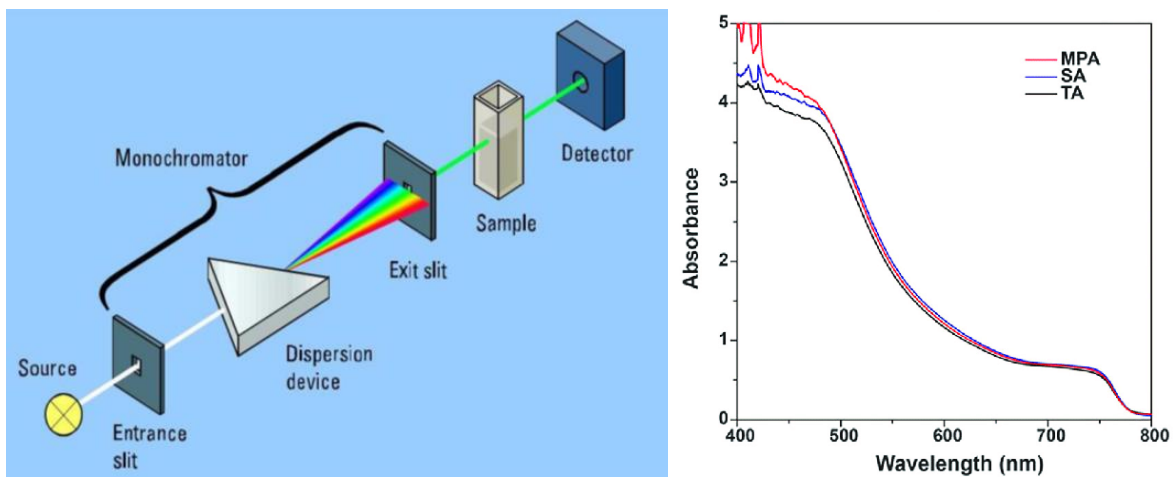


รูปที่ 3.18 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิส รุ่น JSM 6335 F และตัวอย่างรูปพื้นผิวฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์

3.8 การตรวจวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี (UV-Visible spectroscopy)

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ (UV-Visible Spectrometer) สำหรับการตรวจวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์ ซึ่งเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรมิเตอร์ คือเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์สมบัติเฉพาะทางด้านแสงของสาร โดยสามารถวัดและวิเคราะห์สารตัวอย่างที่สามารถดูดกลืนรังสีได้หลากหลายชนิดทั้งที่มีสีและไม่มีสี เช่น สารประกอบอนินทรีย์ (Inorganic compound) สารอินทรีย์ (Organic compound) และ สารประกอบเชิงซ้อน (Complex compound) เป็นต้น โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี ในการวิเคราะห์

เทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี (UV-Visible spectroscopy) มีจุดเด่นที่ความถูกต้องแม่นยำ และรวดเร็ว หลักการทำงานของระบบนี้ คือ ส่องแสงจากแหล่งกำเนิดแสง (Light source) ผ่านตัวแยกแสงจากแหล่งกำเนิด (Monochromator) จากนั้นแสงที่ผ่านการแยกแล้วจะส่องผ่านไปที่สารตัวอย่าง เพื่อเข้าไปยังตัวตรวจรับแสง (Detector) ที่เป็นโฟโตมัลติพลีเออร์ (Photomultiplier tube) ซึ่งสามารถตรวจวัดได้อย่างรวดเร็ว และตรวจวัดสารที่มีปริมาณต่ำได้ดีในช่วงความยาวคลื่น 190-900 นาโนเมตรสุดท้ายเมื่อตัวตรวจรับแสงแล้ว จะส่งข้อมูลที่ได้ออกไปวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อหาค่าของสมบัติทางด้านแสงของสารตัวอย่าง แสดงดังรูปที่ 3.19 ซึ่งการตรวจวัดเริ่มจากนำฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์ที่เตรียมได้มาแปะใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ หลังจากนั้นทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี โดยกำหนดโหมดในการวัดเป็นโหมดดูดกลืนแสงต่อความยาวคลื่นในช่วง 350 นาโนเมตร ถึง 900 นาโนเมตร



รูปที่ 3.19 ภาพส่วนประกอบของระบบ ยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี และตัวอย่างรูปแบบการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางเพอร์อฟสไกต์ [48]

บทที่ 4

ผลการดำเนินงานวิจัย

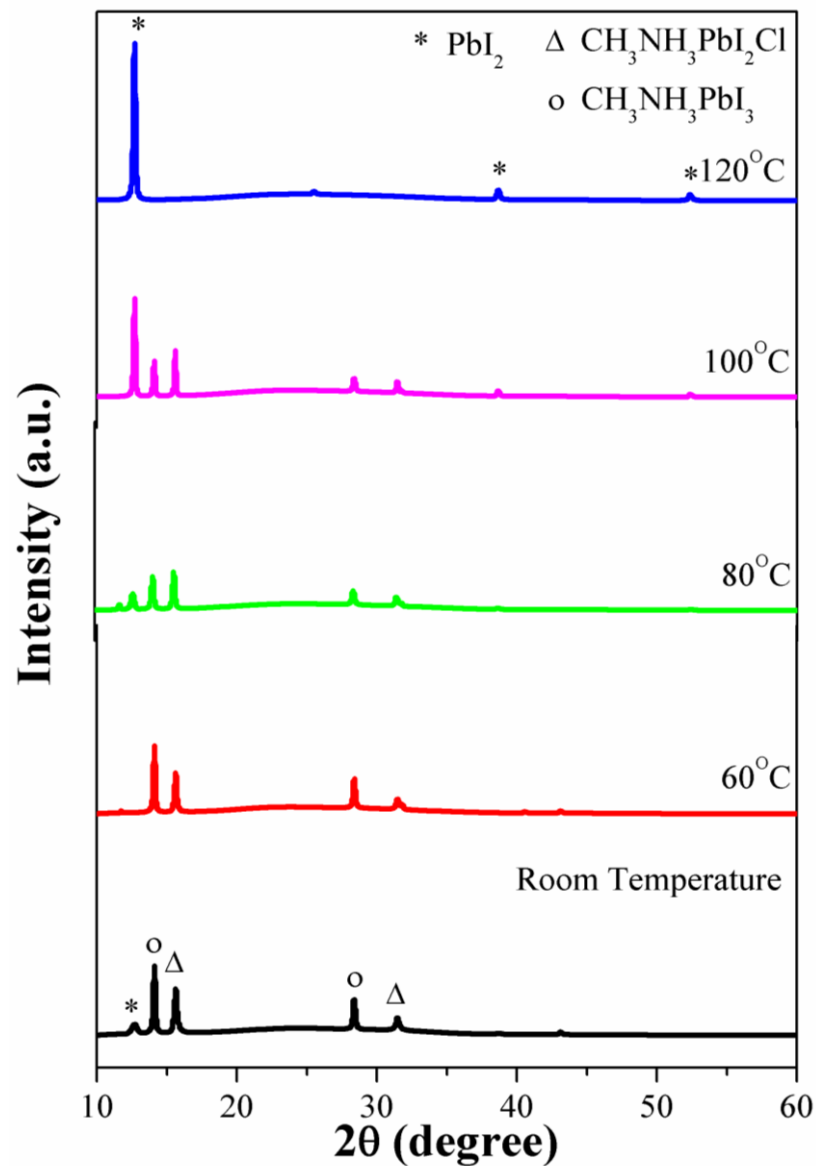
ในบทนี้เป็นการนำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) และเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงชั้นตอนเดียว (Single Step Spin-coating Deposition) และแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นตอนต่อเนื่อง โดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition) ผ่านตัวแปรทั้ง 3 คือ ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น อุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อน ที่แตกต่างกัน จากนั้นตรวจสอบความบริสุทธิ์ ความเป็นผลึก และลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิชชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM) และตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ (UV-Visible Spectrometer) ตามลำดับ พร้อมอภิปรายผลการทดลองที่ได้ ดังต่อไปนี้

4.1 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงชั้นตอนเดียว (Single Step Spin-coating Deposition)

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์ผ่านสารละลายตั้งต้นเข้มข้น 0.25 โมลาลิตี ด้วยเทคนิคหมุนเคลือบแบบชั้นตอนเดียว เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการอบอ่อน (โดยในการทดลองนี้ใช้อุณหภูมิในการอบอ่อนที่ 60 80 100 และ 120 องศาเซลเซียส) ต่อการเตรียมฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์ แล้วทำการตรวจวัดสมบัติเฉพาะของฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์ ดังนี้

4.1.1 ผลการทดลองการตรวจสอบบัติความบริสุทธิ์ ความเป็นผลึก และลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

ในการทดลองนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในโหมดการวัดแบบ θ - 2θ เพื่อตรวจวัดฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงชั้นตอนเดียวบนฐานรองรับเป็นกระจก เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิอบอ่อน (Annealing Temperature) ที่มีต่อการเกิดเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$



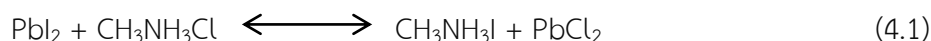
รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ โดยมีอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน

รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ผ่านกระบวนการอบอ่อน (annealing process) เป็นเวลา 15 นาที โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน (60 80 100 และ 120 องศาเซลเซียส) พบว่าฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการอบอ่อน (อุณหภูมิห้อง) เกิดเฟสผสมของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ 2 ชนิด คือ เฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) และ เฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดด์คลอไรด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) นอกจากนี้ยังพบเฟสแปลกปลอมของสารตั้งต้นเลด (II) ไอโอดด์ (PbI_2) อีกเล็กน้อย และเมื่อทำการอบอ่อนฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 60 80 100 และ 120 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าที่อุณหภูมิ 60

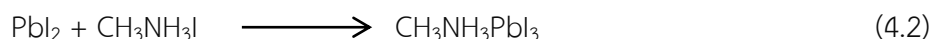
องศาเซลเซียส เฟสของสารตั้งต้นเลด (II) ไอโอไดด์ (PbI_2) ลดลง แต่ยังคงมีเฟสผสมของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์เพอโรฟสไกต์ ($CH_3NH_3PbI_3$) และเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($CH_3NH_3Pb_{1-x}Cl_x$) ปรากฏอยู่ เมื่อให้อุณหภูมิในการอบอ่อนมากกว่า 60 องศาเซลเซียส กลับพบว่าเฟสของสารตั้งต้นเลด (II) ไอโอไดด์ (PbI_2) เพิ่มสูงขึ้นอีกครั้ง อีกทั้งเฟสผสมของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์เพอโรฟสไกต์ ($CH_3NH_3PbI_3$) กับเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($CH_3NH_3Pb_{1-x}Cl_x$) ก็ลดลงตามลำดับ และไม่ปรากฏเฟสผสมของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ทั้ง 2 ชนิดที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ปรากฏเพียงแต่เฟสของสารตั้งต้นเลด (II) ไอโอไดด์ (PbI_2) เท่านั้น เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในรูปที่ 4.1 สามารถสรุปได้ว่าฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของ $CH_3NH_3Pb_{1-x}Cl_x$ ไม่สามารถเตรียมได้ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงชั้นตอนเดียว

สำหรับการเกิดเฟสผสมของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ 2 ชนิด ระหว่างเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์เพอโรฟสไกต์ ($CH_3NH_3PbI_3$) และ เฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($CH_3NH_3Pb_{1-x}Cl_x$) นั้น มีสาเหตุมาจากการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนของแอนไอออน (anion exchange reaction) ในสารละลายตั้งต้นเพอโรฟสไกต์ (Perovskite precursor solution) (ดังแสดงในสมการที่ 4.1) ระหว่างไอโอไดด์ไอออนในสารละลายเลด (II) ไอโอไดด์ (PbI_2) ซึ่งเป็นแอนไอออนแบบอ่อน (soft anion) และคลอไรด์ไอออนในสารละลายเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (CH_3NH_3Cl) ซึ่งเป็นแอนไอออนแบบแข็ง (hard anion) ส่งผลให้ไอโอไดด์ไอออนมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีว่าคลอไรด์ไอออน ดังนั้นเมื่อเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนของแอนไอออนระหว่างไอโอไดด์ไอออน (I^-) กับคลอไรด์ไอออน (Cl^-) จึงส่งผลให้เกิดสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมไอโอไดด์ (CH_3NH_3I) ขึ้นในสารละลายตั้งต้นเพอโรฟสไกต์ สารประกอบเมทิลแอมโมเนียมไอโอไดด์ที่เกิดขึ้นในสารละลายตั้งต้นเพอโรฟสไกต์นั้นมีความสามารถในการละลายในสารเอ็น,เอ็น-ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) ได้ดีเช่นเดียวกับสารประกอบเลด (II) ไอโอไดด์ (PbI_2) จึงทำให้ง่ายต่อเกิดเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์ ($CH_3NH_3PbI_3$) ตามสมการปฏิกิริยาเคมีที่ 4.2 ด้วยเหตุผลที่กล่าวมาในข้างต้นจึงเป็นเหตุให้เฟสผสมของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์เพอโรฟสไกต์ ($CH_3NH_3PbI_3$) และเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($CH_3NH_3Pb_{1-x}Cl_x$) [37] ดังแสดงในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในรูปที่ 4.1

สมการการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนของแอนไอออน (anion exchange reaction) ในสารละลายตั้งต้นเพอโรฟสไกต์ (perovskite precursor solution)

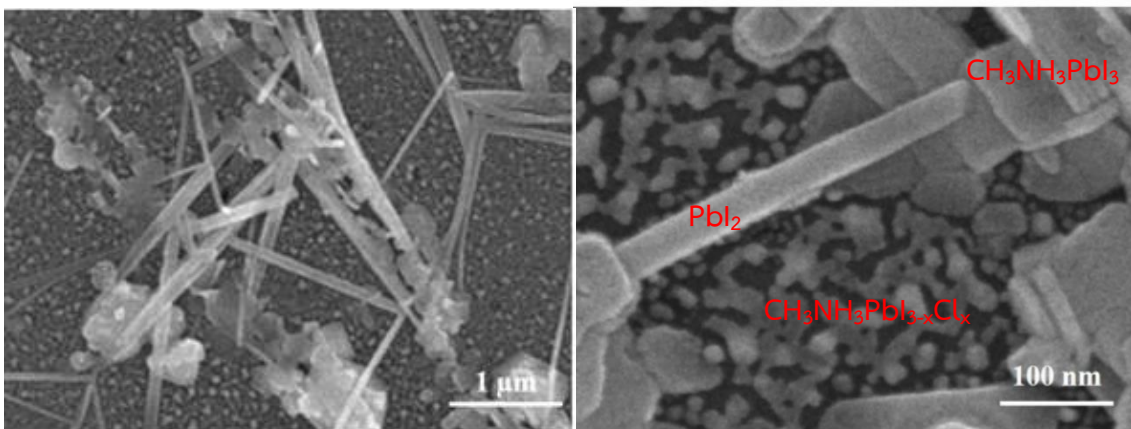


สมการเกิดเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์ ($CH_3NH_3PbI_3$)



4.1.2 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM)

ในการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงชั้นตอนเดียวบนฐานรองรับเป็นกระจก เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิอบอ่อนต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง ดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM) ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ที่อุณหภูมิอบอ่อน 100 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.2 แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ที่ทำเตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงชั้นตอนเดียว ที่ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางที่เกิดขึ้นไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous) เป็นลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารผสมที่มีมากกว่า 2 ชนิด มีทั้งรูปสัณฐานแบบก้อน แบบแผ่น และแบบแท่ง และเมื่อทำการตรวจสอบวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบผ่านเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer หรือ EDS พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาแบบแท่งแหลมคล้ายเข็ม คือสารประกอบเลดไอโอดด์ ลักษณะเป็นก้อนสี่เหลี่ยม คือ สารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดด์ และลักษณะสัณฐานที่แผ่เป็นพื้น นั่นคือ สารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดด์คลอไรด์เพอรอฟสไกต์ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แสดงในรูปที่ 4.1

4.2 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition)

สำหรับในขั้นตอนนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์ผ่านสารละลายตั้งต้นเข้มข้น 0.25 โมลาลิต์ ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่อง โดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการอบอ่อน (โดยในการทดลองนี้ใช้ อุณหภูมิในการอบอ่อนที่ 60 80 100 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส) ต่อการเตรียมฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์ แล้วทำการตรวจวัดสมบัติเฉพาะของฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์ ดังนี้

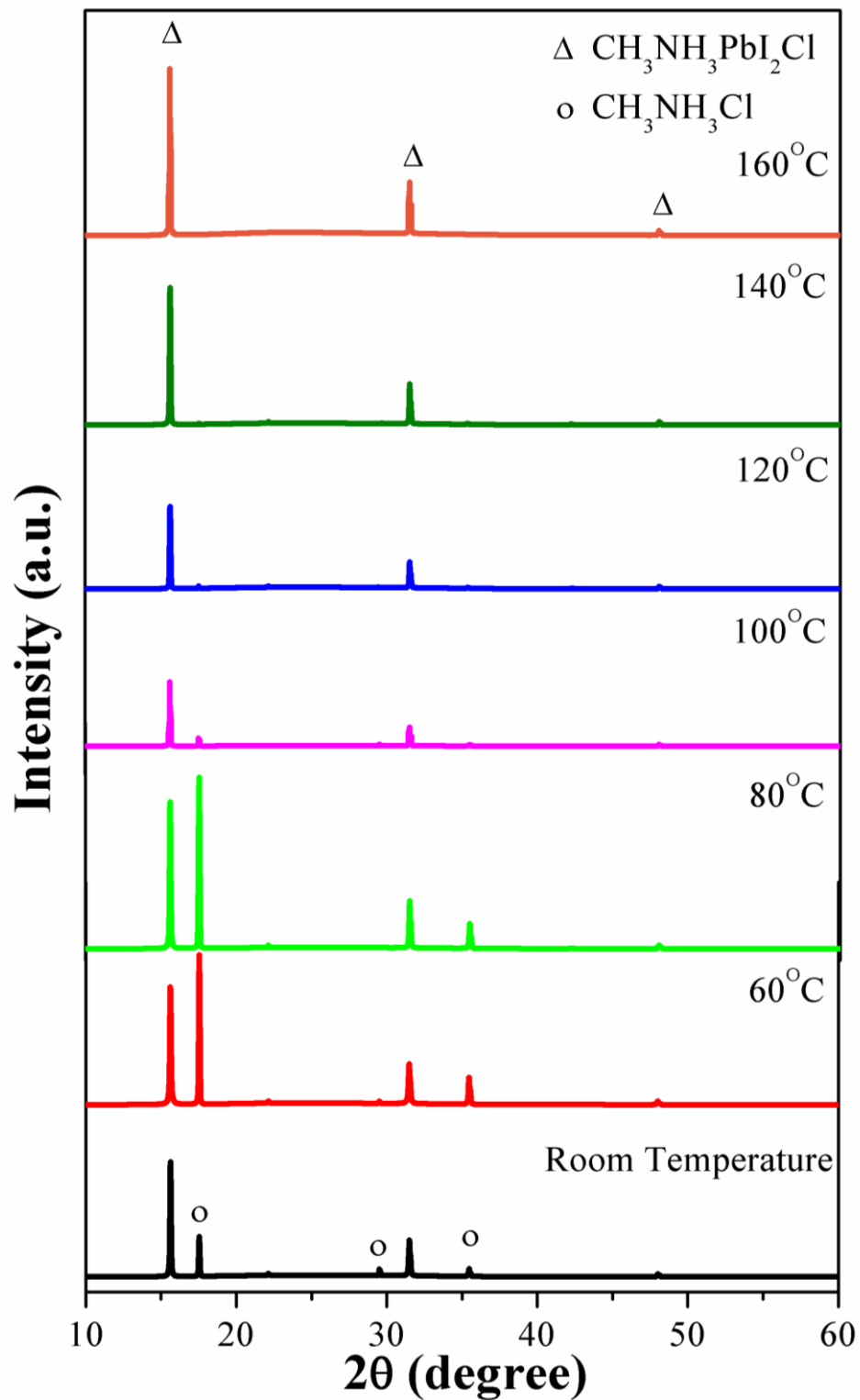
4.2.1 ผลการทดลองการตรวจสมบัติความบริสุทธิ์ ความเป็นผลึก และลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

ในการทดลองนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในโหมดการวัดแบบ θ - 2θ ที่มุมการเลี้ยวเบน 10 - 60 องศา เพื่อตรวจวัดฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition) บนฐานรองรับเป็นกระจก เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิตอบอ่อน (Annealing Temperature) ที่มีผลต่อการเกิดเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

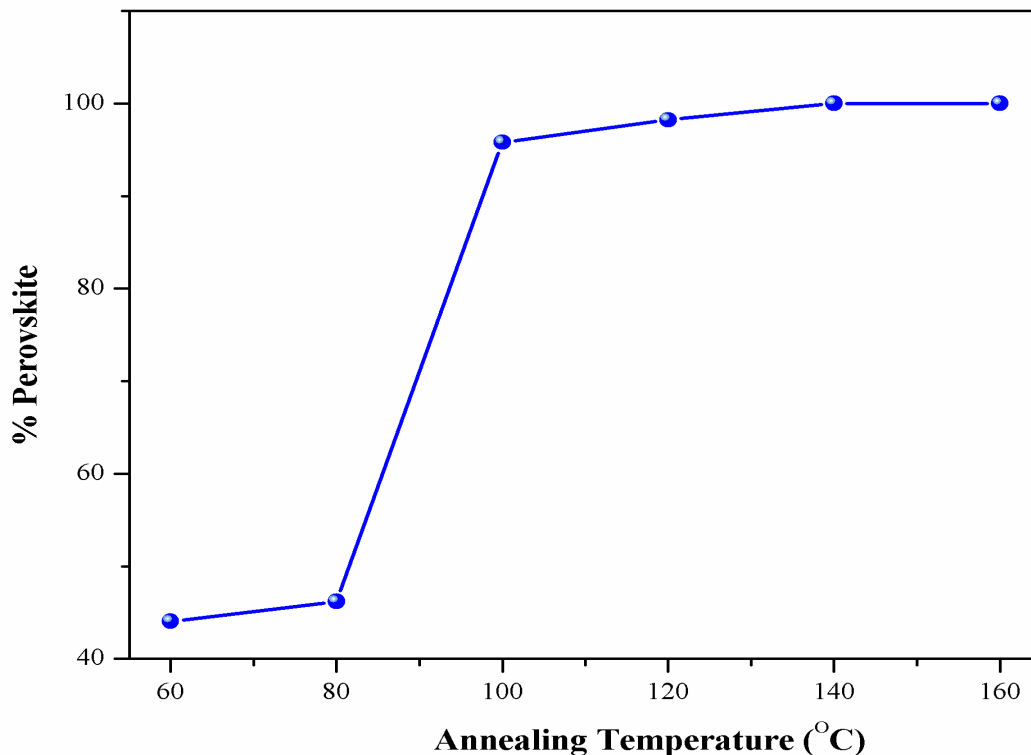
รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ผ่านกระบวนการอบอ่อน (annealing process) เป็นเวลา 15 นาที โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิตอบอ่อนที่แตกต่างกัน (60 80 100 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส) พบว่าฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการอบอ่อน (อุณหภูมิห้อง) เริ่มมีเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เกิดขึ้น นอกจากนี้ยังพบเฟสของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) เล็กน้อย และเมื่อทำการอบอ่อนฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 60 80 100 120 140 และ 160 องศาเซลเซียสตามลำดับ พบว่าที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) และเฟสของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) มีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น เมื่อให้อุณหภูมิตอบอ่อนสูงขึ้นเป็น 80 100 และ 120 องศาเซลเซียส เฟสของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ลดลงตามลำดับ และที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสขึ้นไป ไม่ปรากฏเฟสของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) มีเพียงเฟสบริสุทธิ์ของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เท่านั้นที่ปรากฏ

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ พบว่าอุณหภูมิในการอบอ่อนมีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์เพอรอฟสไกต์ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ คือ อุณหภูมิตอบอ่อนที่เพิ่มสูงขึ้นจะส่งผลให้ปริมาณเฟสของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมทินคลอไรด์เพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.4 ซึ่งเป็นการแสดงร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ (% perovskite) ตามสมการ 3.3 โดยใช้ค่าของ $I_{(perov)}$ คือ เมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่พิกัดความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า 2θ ประมาณ 15.6 องศา และ ค่าของ

$I_{(pyro)}$ เมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ที่พีคความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า 2θ ประมาณ 17.5 องศา



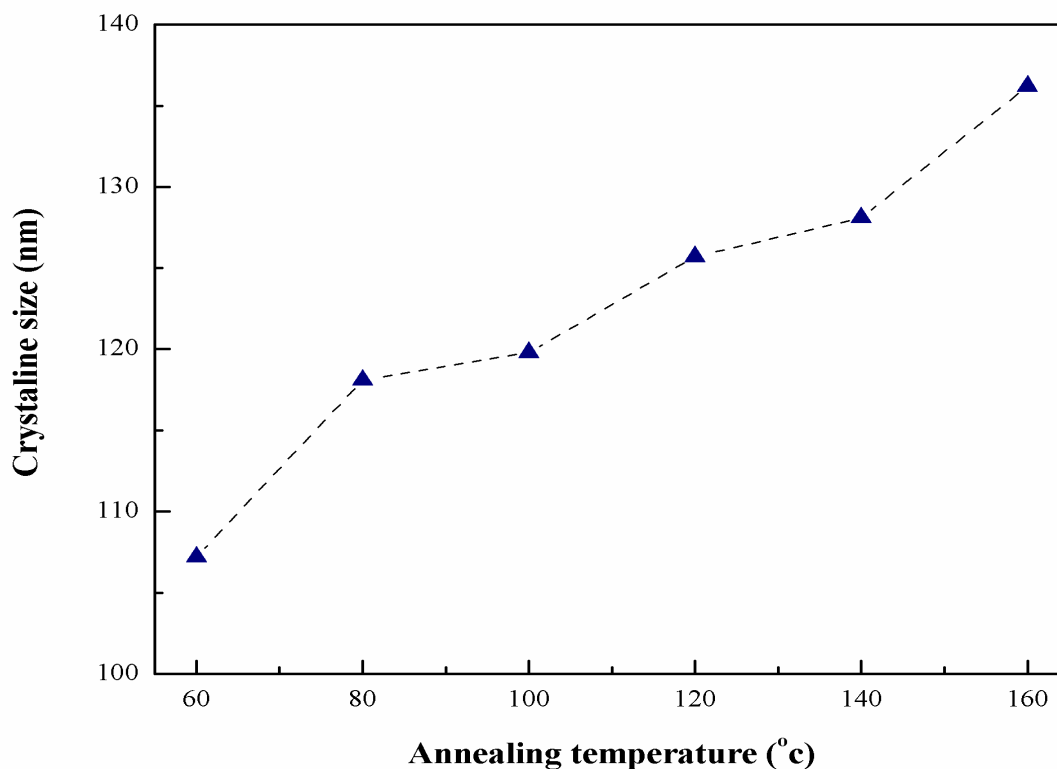
รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ โดยมีอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียม เลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ กับอุณหภูมิอบอ่อน

จากรูปที่ 4.4 แสดงค่าความสัมพันธ์ของร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ (% perovskite) กับอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน (annealing Temperature) จากกราฟพบว่าการที่เพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อนส่งผลให้ร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์เพิ่มขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 140 และ 160 องศาเซลเซียส บ่งชี้ว่าร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ มีค่า 100 เปอร์เซ็นต์

นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาขนาดของผลึก (Crystallite size) ของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ได้โดยผ่านสมการของเชอร์เรอร์ (สมการที่ 3.2) และจากผลการคำนวณสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) กับอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อนได้ดังรูปที่ 4.5

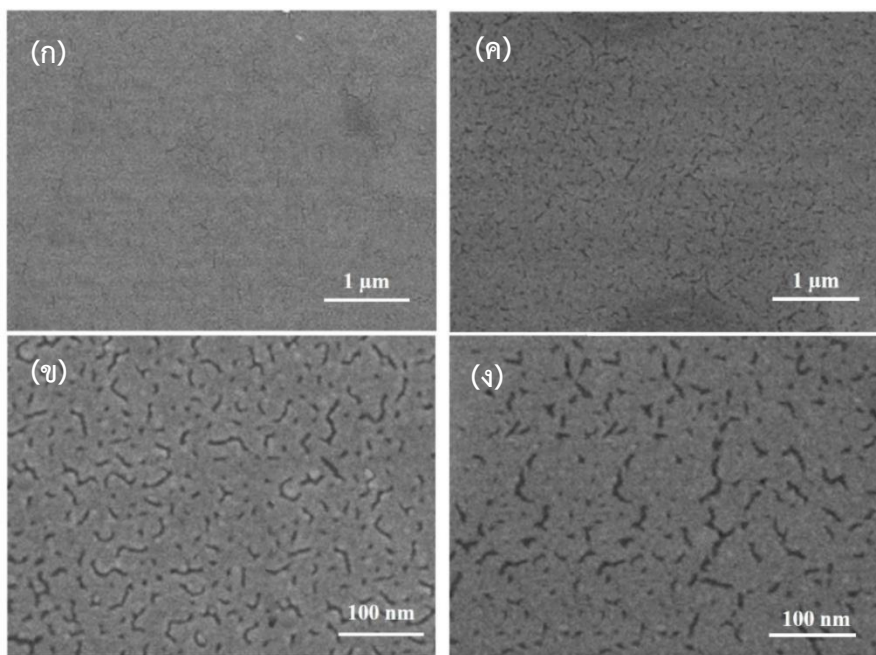


รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) กับอุณหภูมิอบอ่อน (annealing temperature)

จากรูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) กับอุณหภูมิอบอ่อน (Annealing Temperature) ที่เงื่อนไขต่าง ๆ (60 80 100 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 15 นาที พบว่าขนาดผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) จะเพิ่มสูงขึ้น เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อน โดยขนาดผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดด์คลอไรด์เพิ่มขึ้นจาก 107.2 นาโนเมตร เป็น 136.2 นาโนเมตร ตามลำดับ

4.2.2 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM)

ในการตรวจลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่อง โดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition) บนฐานรองรับเป็นกระจก ผ่านกระบวนการอบอ่อน (annealing process) เป็นเวลา 15 นาที โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน (140 และ 160 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิอบอ่อนต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง ดังแสดงในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อีมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM) ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอน ต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (ก) และ (ข) 40 องศาเซลเซียส (ค) และ (ง) 160 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.6 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อีมิสชัน ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ที่ทำเตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition) ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 140 (รูปที่ 4.6 (ก) และ (ข)) และ 160 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.6 (ค) และ (ง)) พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางที่เกิดขึ้นเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอของเฟสเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลโลไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ยิ่งไปกว่านั้นพิจารณาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลโลไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) พบว่าขนาดเกรนของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลโลไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) มีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน

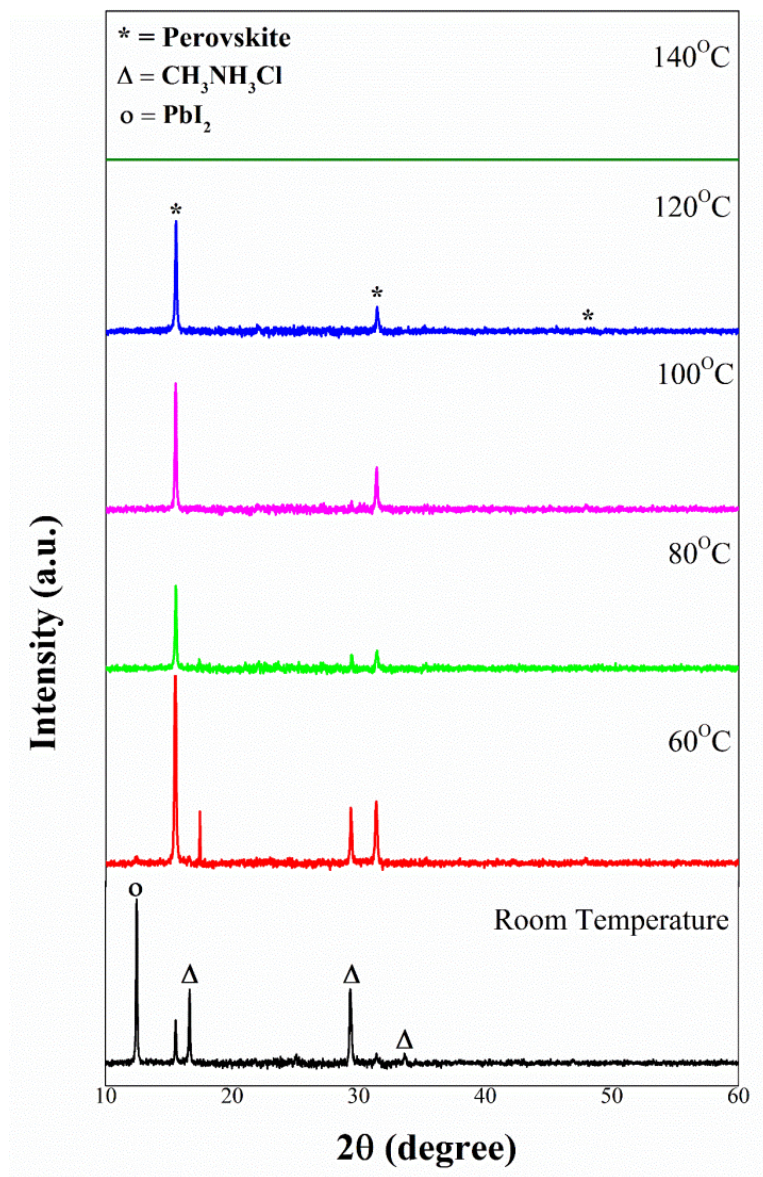
4.3 การศึกษาอิทธิพลความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาอิทธิพลความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ผ่านกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition) กำหนดให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่ากับ 0.10 0.25 และ 0.50 โมลาร์ดี ตามลำดับ และทำการอบ

อ่อนที่อุณหภูมิ 60 80 100 120 และ 140 องศาเซลเซียส แล้วจึงทำการตรวจวัดสมบัติเฉพาะของฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์ ดังต่อไปนี้

4.3.1 ผลการทดลองการตรวจสมบัติความบริสุทธิ์ ความเป็นผลึก และลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

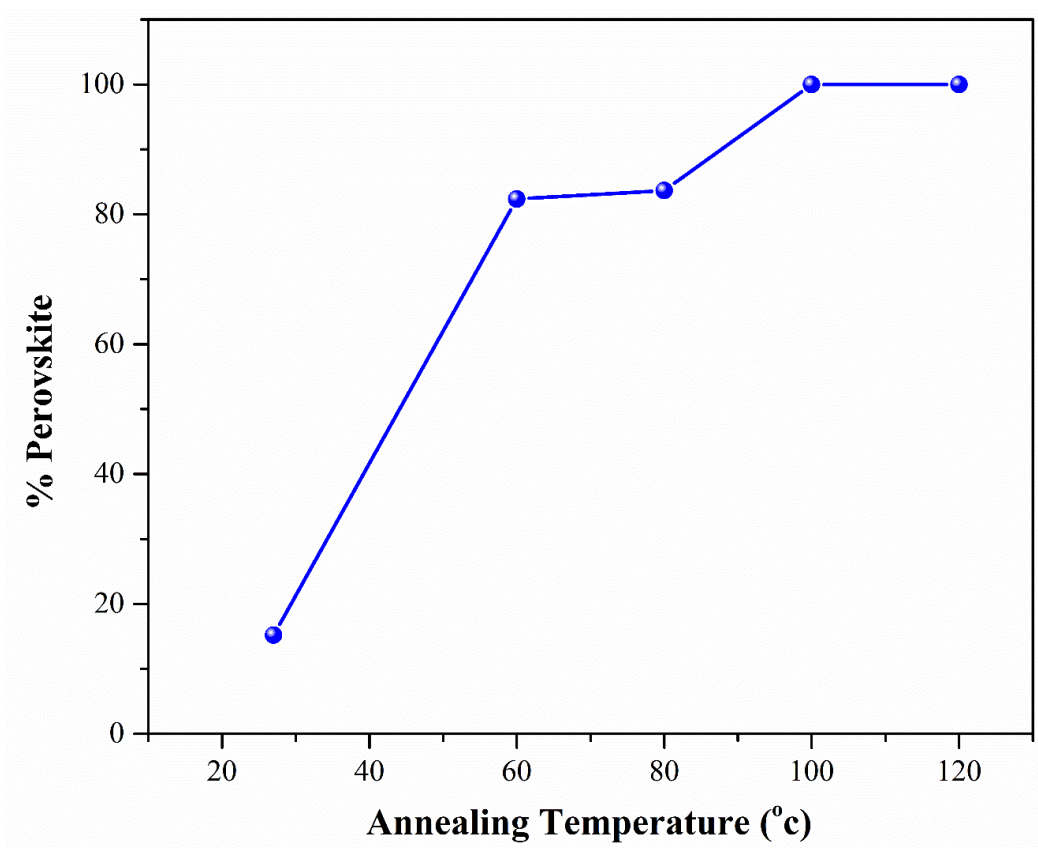
ในการทดลองนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในโหมดการวัดแบบ θ - 2θ เพื่อตรวจวัดลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องผ่านสารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ โดยมีกระจกเป็นวัสดุรองรับ เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น และอิทธิพลของอุณหภูมิอบอ่อน (Annealing Temperature) ที่มีผลต่อการเกิดเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$



รูปที่ 4.7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.10 โมลาร์ดี

รูปที่ 4.7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.10 โมลาร์ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ผ่านกระบวนการอบอ่อน (annealing process) เป็นเวลา 15 นาที โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน (60 80 100 120 และ 140 องศาเซลเซียส) พบว่าฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการอบอ่อน (อุณหภูมิห้อง) เริ่มมีเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เกิดขึ้น นอกจากนี้ยังพบเฟสของเลด (II) ไอโอดอิด และเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ผสมอยู่ และเมื่อทำการอบอ่อนฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 60 80 100 120 และ 140 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เฟสของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) มีปริมาณลดลง ไม่ปรากฏเฟสของเลด (II) ไอโอดอิด (PbI_2) นอกจากนี้เฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) มีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น เมื่อให้อุณหภูมิอบอ่อนสูงขึ้นเป็น 80 องศาเซลเซียส เฟสของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ลดลงตามลำดับ และที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสขึ้นไป ไม่ปรากฏเฟสของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) มีเพียงเฟสบริสุทธิ์ของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เท่านั้นที่ปรากฏ ยิ่งไปกว่านั้น เมื่อให้อุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มเป็น 140 องศาเซลเซียส พบว่ามีการสลายตัวของเฟสบริสุทธิ์ของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ไม่ปรากฏเฟสใดๆ

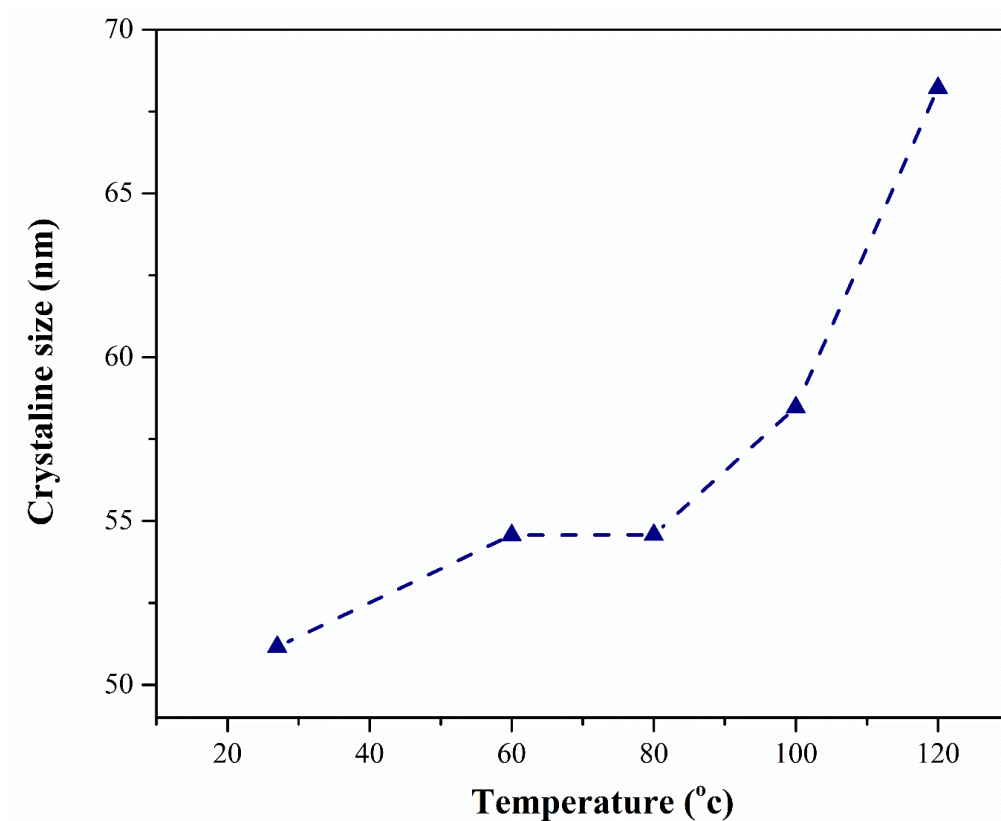
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.10 โมลาร์ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition) พบว่าอุณหภูมิในการอบอ่อนมีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) คือ อุณหภูมิอบอ่อนที่เพิ่มสูงขึ้นจะส่งผลให้ปริมาณเฟสของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.8 โดยคำนวณหาร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ (%perovskite) ได้ตั้งสมการ 3.3 โดยให้ค่าของ $I_{(perov)}$ คือ ความเข้มของพีคที่พีคความเข้มสูงสุดของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) อยู่ที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 15.6 องศา และค่า $I_{(pyro)}$ คือ ความเข้มของพีคที่พีคความเข้มสูงสุดของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) อยู่ที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 17.5 องศา และ ความเข้มของพีคที่พีคความเข้มสูงสุดของเลด (II) ไอโอดอิด (PbI_2) อยู่ที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 12.5 องศา ตามลำดับ



รูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.10 โมลาร์ตี กับอุณหภูมิอบอ่อน

จากรูปที่ 4.8 แสดงค่าความสัมพันธ์ของร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ (% perovskite) กับอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน (annealing Temperature) ของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.10 โมลาร์ตี จากกราฟพบว่า การที่เพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อนส่งผลให้ร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์เพิ่มขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 100 และ 120 องศาเซลเซียส บ่งชี้ว่าร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ มีค่า 100 เปอร์เซ็นต์

นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาขนาดของผลึก (Crystallite size) ของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.10 โมลาร์ตี ได้โดยผ่าน สมการของเซอร์เรอร์ (สมการที่ 3.2) และจากผลการคำนวณสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) กับอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อนได้ดังรูปที่ 4.9 และตารางที่ 4.1 แสดงค่าขนาดผลึกของสารประกอบเพอโรฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์ที่เงื่อนไขอุณหภูมิในการอบอ่อนต่างกัน



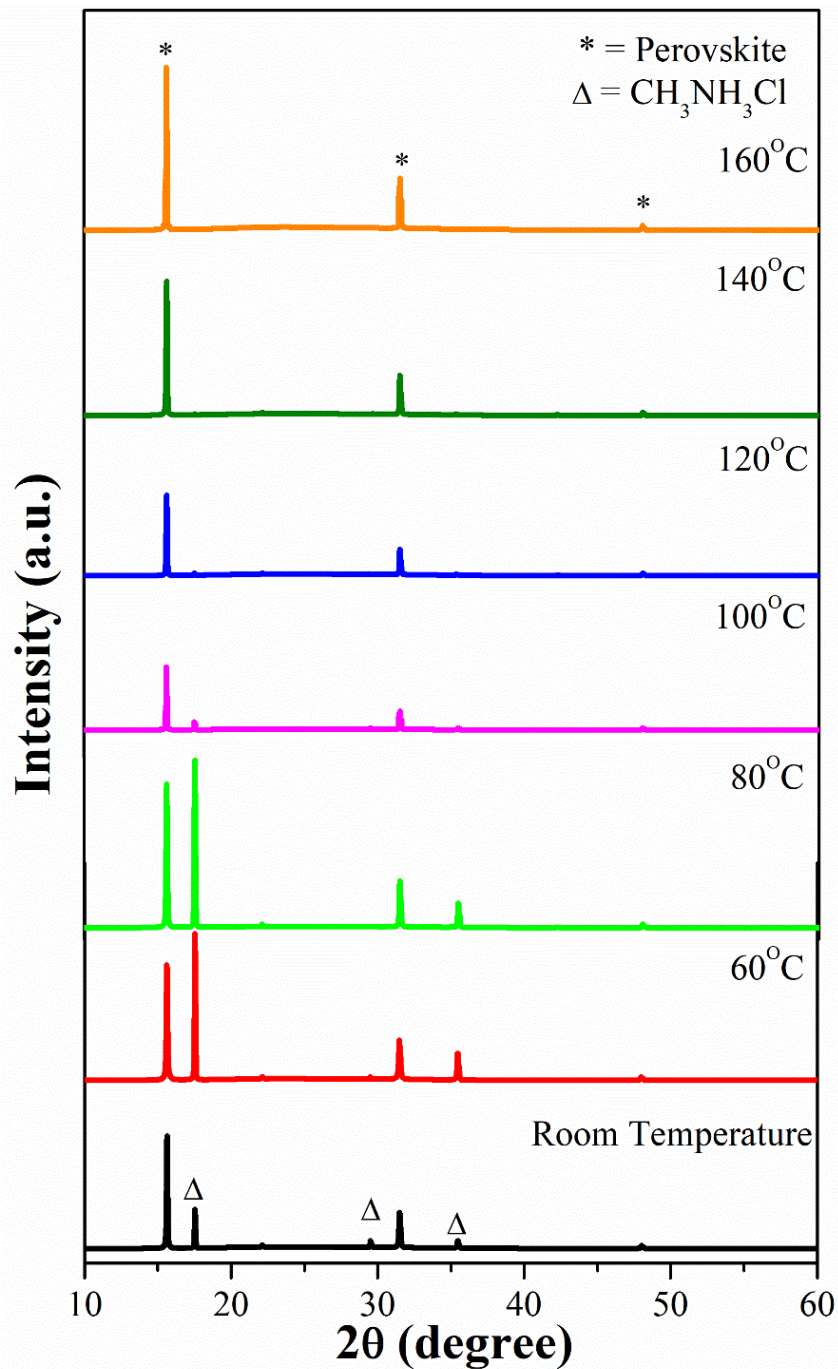
รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.10 โมลาริตี กับอุณหภูมิอบอ่อน (annealing temperature)

จากรูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้นเข้มข้น 0.10 โมลาริตี กับอุณหภูมิอบอ่อน (Annealing Temperature) ที่เงื่อนไขต่าง ๆ (60 80 100 120 และ 140 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 15 นาที พบว่าขนาดผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) จะเพิ่มสูงขึ้น เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อน โดยขนาดผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดด์คลอไรด์เพิ่มขึ้นจาก 51.2 นาโนเมตร เป็น 68.2 นาโนเมตร ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 ค่าขนาดผลึกของสารประกอบเพอรอฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมเลดแฮไลด์ที่เงื่อนไขอุณหภูมิในการแอนนัลต่างกัน (เตรียมจากสารละลายตั้งต้นเข้มข้น 0.10 โมลาริตี)

อุณหภูมิในการอบอ่อน (องศาเซลเซียส)	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)
25 (อุณหภูมิห้อง)	51.2
60	54.5
80	54.6
100	58.5
120	68.2

หลังจากนั้นจึงทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการอบอ่อนต่อการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ จากสารละลายตั้งต้นเข้มข้น 0.25 โมลาร์ที่ ที่เงื่อนไขต่าง ๆ (60 80 100 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 15 นาที ผ่านการตรวจวัดลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

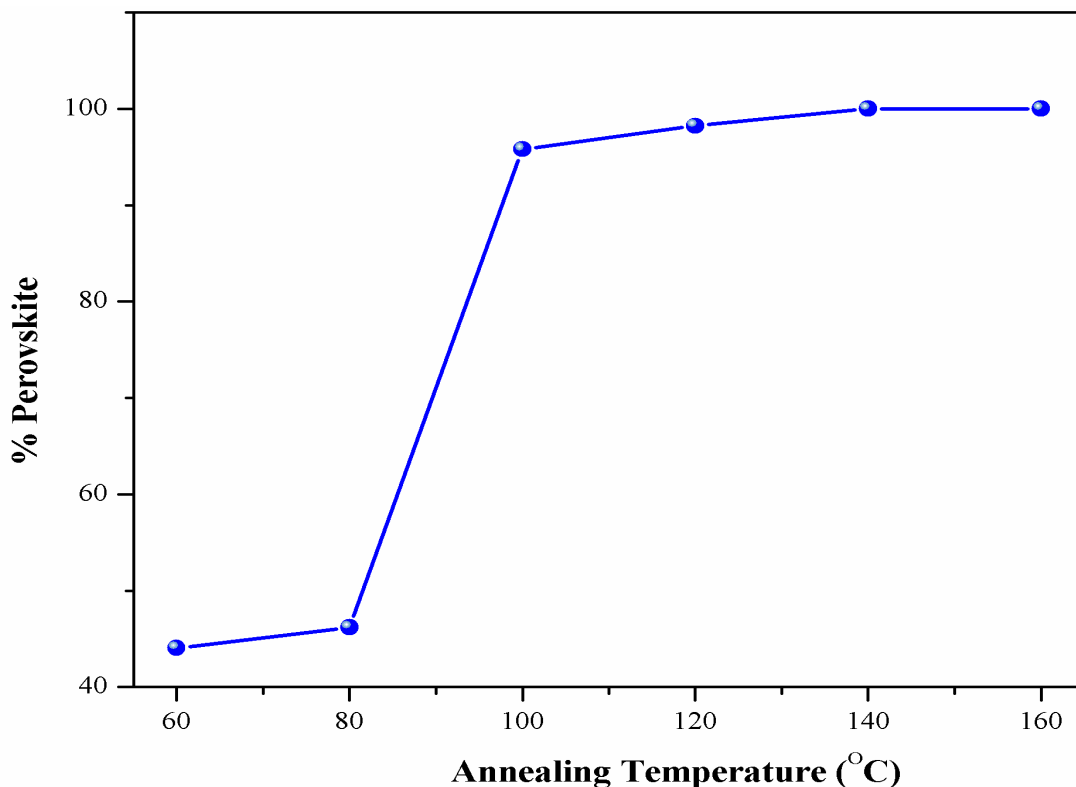


รูปที่ 4.10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ที่ โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิต่างกัน

รูปที่ 4.10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ที่ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition) ผ่านกระบวนการอบอ่อน เป็นเวลา 15 นาที โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน (60 80 100 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส) พบว่าฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการอบอ่อน (อุณหภูมิห้อง) เริ่มมีเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เกิดขึ้น นอกจากนี้ยังพบเฟสของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) เล็กน้อย และเมื่อทำการอบอ่อนฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 60 80 100 120 140 และ 160 องศาเซลเซียสตามลำดับ พบว่าที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) และเฟสของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) มีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น เมื่อให้อุณหภูมิอบอ่อนสูงขึ้นเป็น 80 100 และ 120 องศาเซลเซียส เฟสของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ลดลงตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 140 และ 160 องศาเซลเซียสขึ้นไป ไม่ปรากฏเฟสของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) มีเพียงเฟสบริสุทธิ์ของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เท่านั้นที่ปรากฏ

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ที่ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition) พบว่าอุณหภูมิในการอบอ่อนมีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) คือ อุณหภูมิอบอ่อนที่เพิ่มสูงขึ้นจะส่งผลให้ปริมาณเฟสของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.11 โดยคำนวณหาร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ (%perovskite) ได้จากสมการ (3.3) โดยใช้ค่าของ $I_{(perov)}$ คือ ความเข้มของพีคที่พีคความเข้มสูงสุดของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) อยู่ที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 15.6 องศา และ ค่า $I_{(pyro)}$ คือ ความเข้มของพีคที่พีคความเข้มสูงสุดของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) อยู่ที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 17.5 องศา ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.11 แสดงค่าความสัมพันธ์ของร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ (% perovskite) กับอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน ของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ที่ จากรูปพบว่า การที่เพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อนส่งผลให้ร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์เพิ่มขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 140 และ 160 องศาเซลเซียส บ่งชี้ว่าร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ มีค่า 100 เปอร์เซ็นต์

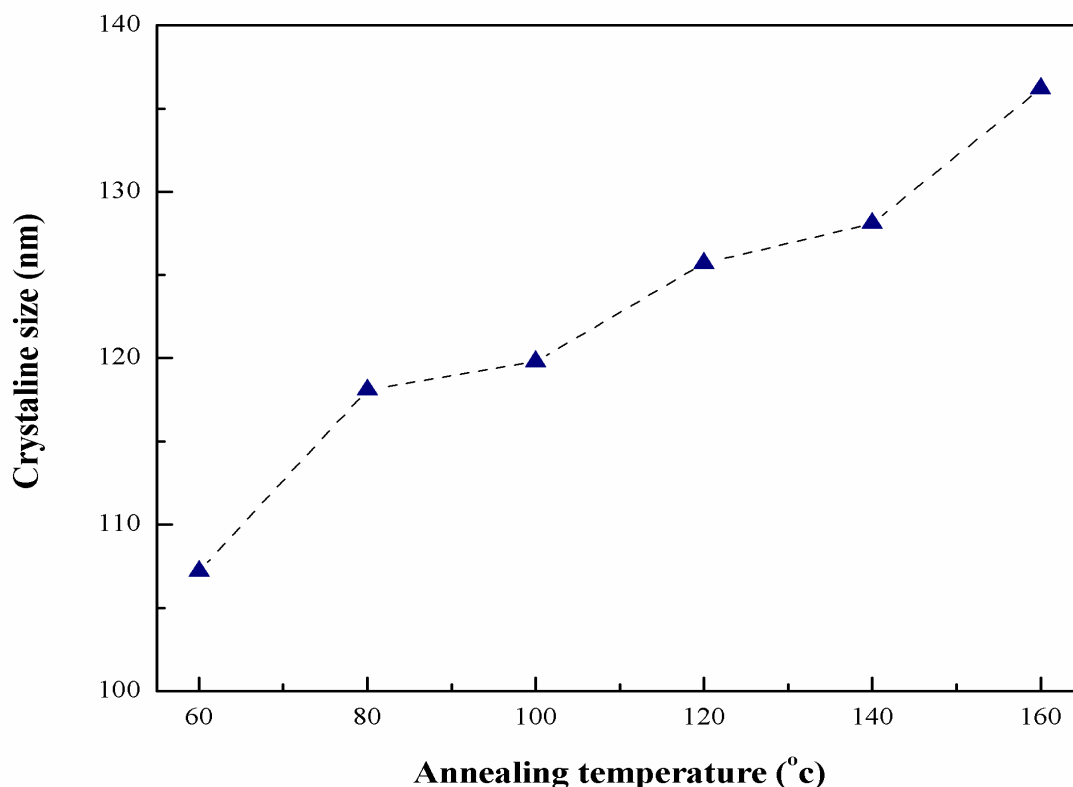


รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ดีกับอุณหภูมิอบอ่อน

นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาขนาดของผลึก (Crystallite size) ของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ดี ได้โดยผ่านสมการของเชอร์เรอร์ (สมการที่ 3.2) และจากผลการคำนวณสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) กับอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อนได้ดังรูปที่ 4.12 และตารางที่ 4.2 แสดงค่าขนาดผลึกของสารประกอบเพอโรฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์ที่เงื่อนไขอุณหภูมิในการแอนนัลต่างกัน

ตารางที่ 4.2 ค่าขนาดผลึกของสารประกอบเพอโรฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์ที่เงื่อนไขอุณหภูมิในการแอนนัลต่างกัน (เตรียมจากสารละลายตั้งต้นเข้มข้น 0.25 โมลาร์ดี)

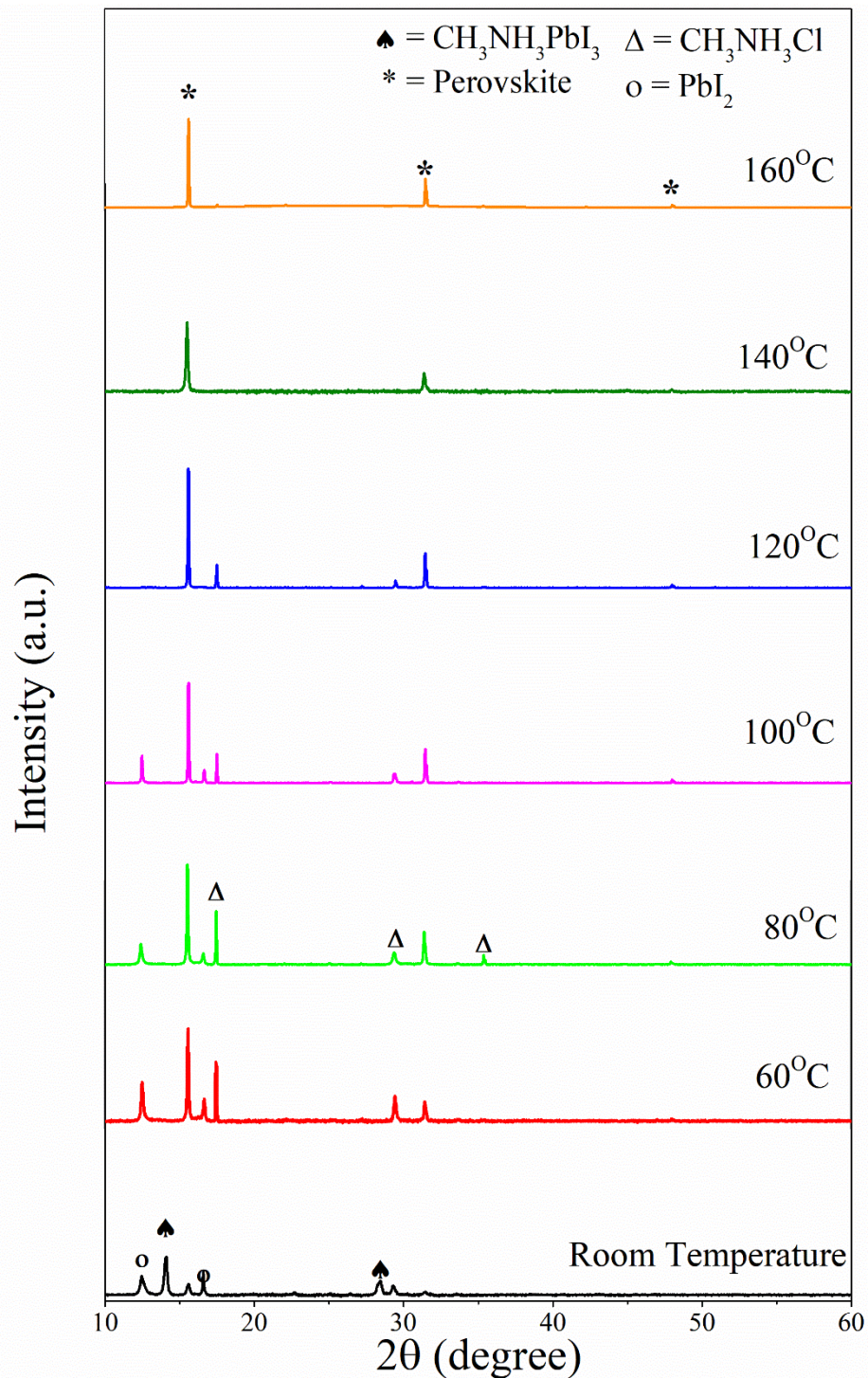
อุณหภูมิในการอบอ่อน (องศาเซลเซียส)	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)
60	107.2
80	118.7
100	119.9
120	125.1
140	126.5
160	136.2



รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.50 โมลาร์ดีกับอุณหภูมิอบอ่อน (annealing temperature)

จากรูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ดี กับอุณหภูมิอบอ่อน (Annealing Temperature) ที่เงื่อนไขต่าง ๆ (60 80 100 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 15 นาที พบว่าขนาดผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) จะเพิ่มสูงขึ้น เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อน โดยขนาดผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคลอไรด์เพิ่มขึ้นจาก 107.2 นาโนเมตร เป็น 136.2 นาโนเมตร ตามลำดับ

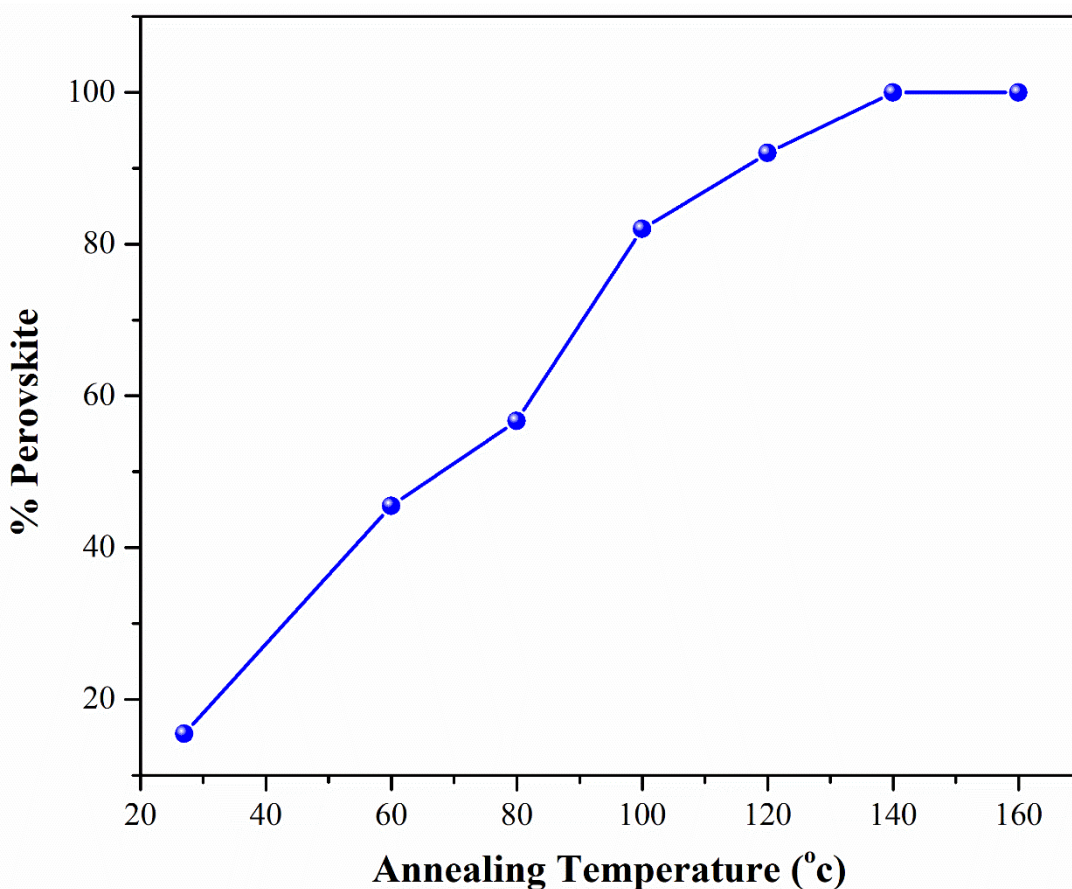
จากนั้นจึงทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการอบอ่อนต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ จากสารละลายตั้งต้นเข้มข้น 0.50 โมลาร์ดี ที่เงื่อนไขต่าง ๆ (60 80 100 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 15 นาที ผ่านการตรวจวัดลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.50 โมลาร์ดี พบปัญหาในการเตรียมสารละลายตั้งต้นเนื่องจากสารละลายตั้งต้นมีความเข้มข้นเข้าใกล้ขีดจำกัดในการละลาย (limit of solubility) ของสารละลายเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.50 โมลาร์ตี โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน

รูปที่ 4.13 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.50 โมลาร์ที่ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition) ผ่านกระบวนการอบอ่อน (annealing process) เป็นเวลา 15 นาที โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน (60 80 100 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส) พบว่าฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการอบอ่อน (อุณหภูมิห้อง) เกิดเฟสผสมของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ 2 ชนิด คือ เฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) และ เฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) นอกจากนี้ยังพบเฟสของเลด (II) ไอโอไดด์ และเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ผสมอยู่ เนื่องจากสารละลายเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์เข้มข้น 0.50 โมลาร์ดี เป็นความเข้มข้นที่เข้าใกล้ขีดจำกัดในการละลายของสารดังกล่าว ส่งผลให้มีสารบางส่วนตกผลึกกลับมาจึงทำให้ปริมาณของสารละลายเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ไม่เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยา เป็นเหตุให้เกิดเฟสแปลกปลอมขึ้น และเมื่อทำการอบอ่อนฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 60 80 100 120 140 และ 160 องศาเซลเซียสตามลำดับ พบว่าที่อุณหภูมิ 60 และ 180 องศาเซลเซียส ไม่ปรากฏเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) แต่ยังคงปรากฏเฟสของสารตั้งต้น เฟสของเลด (II) ไอโอไดด์ (PbI_2) และเฟสของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) และเมื่อให้อุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มสูงขึ้นเป็น 100 และ 120 องศาเซลเซียส พบว่า เฟสของเลด (II) ไอโอไดด์ (PbI_2) หายไป ปรากฏเพียงเฟสของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) และเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เท่านั้น อีกทั้งปริมาณของเฟสของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอบอ่อน และไม่ปรากฏเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อนเป็น 140 และ 160 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ปรากฏเพียงเฟสบริสุทธิ์ของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เท่านั้น

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.50 โมลาร์ที่ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงสองชั้นตอน พบว่าอุณหภูมิในการอบอ่อนมีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) คือ อุณหภูมิอบอ่อนที่เพิ่มสูงขึ้นจะส่งผลให้ปริมาณเฟสของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.13 โดยคำนวณหาร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ (% perovskite) ได้จากสมการ (3.3) โดยใช้ค่าของ $I_{(perov)}$ คือ ความเข้มของพีคที่พีคความเข้มสูงสุดของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) อยู่ที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 15.6 องศา และ ค่า $I_{(pyro)}$ คือ ความเข้มของพีคที่พีคความเข้มสูงสุดของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) อยู่ที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 17.5 องศา ความเข้มของพีคที่พีคความเข้มสูงสุดของเลด (II) ไอโอไดด์ (PbI_2) อยู่ที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 12.5 องศา และความเข้มของพีคที่พีคความเข้มสูงสุดของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) อยู่ที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 14.3 องศา ตามลำดับ



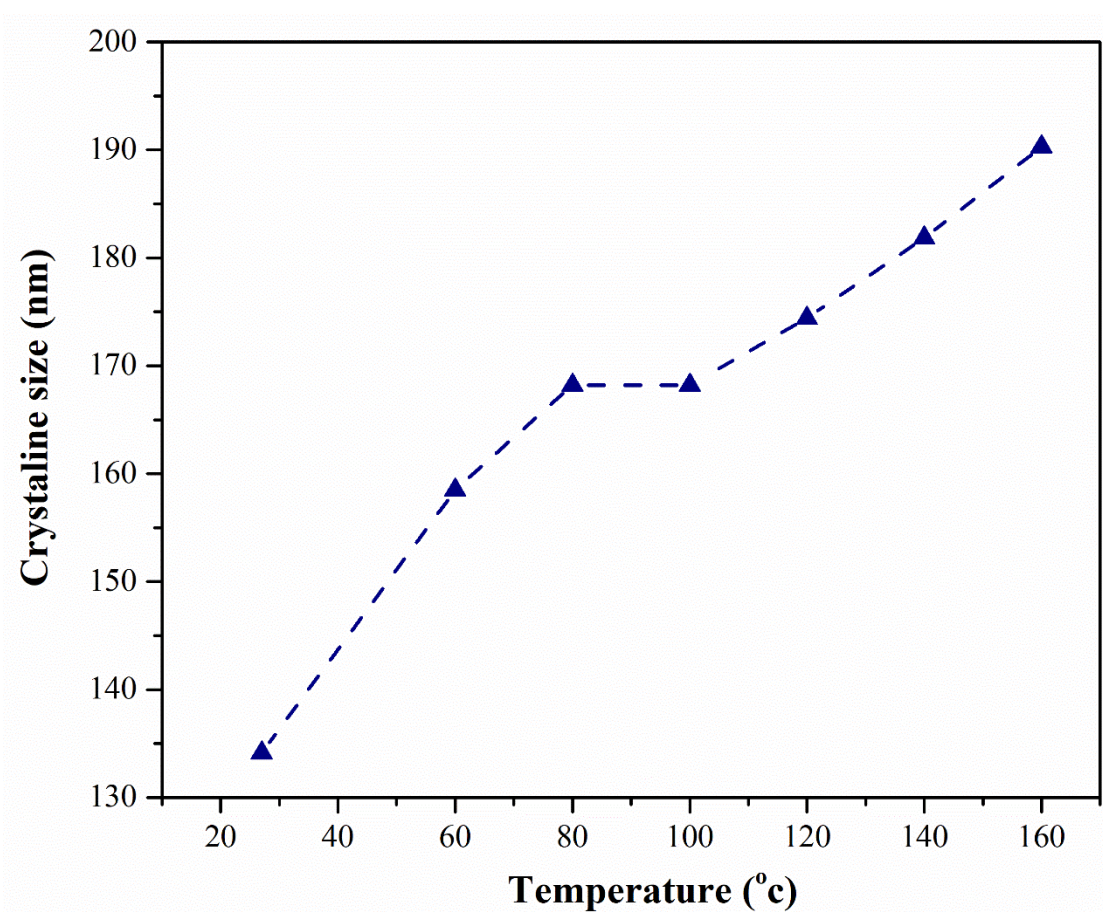
รูปที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียม เลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.50 โมลาร์ตี กับอุณหภูมิอบอ่อน

จากรูปที่ 4.14 แสดงค่าความสัมพันธ์ของร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ (% perovskite) กับอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน (annealing Temperature) ของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.50 โมลาร์ตี จากกราฟพบว่า การที่เพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อน ส่งผลให้ร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์เพิ่มขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส บ่งชี้ว่าร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์มีค่า 100 เปอร์เซ็นต์

นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาขนาดของผลึก (Crystallite size) ของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ตี ได้โดยผ่านสมการของเซอร์เรอร์ (สมการที่ 3.2) และจากผลการคำนวณสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) กับอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อนได้ดังรูปที่ 4.15 และตารางที่ 4.3 แสดงค่าขนาดผลึกของสารประกอบเพอโรฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์ที่เงื่อนไขอุณหภูมิในการแอนนัลต่างกัน

ตารางที่ 4.3 ค่าขนาดผลึกของสารประกอบเพอรอฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมเลดแฮไลด์ที่เงื่อนไขอุณหภูมิในการแอนนีกัลต่างกัน (เตรียมจากสารละลายตั้งต้นเข้มข้น 0.50 โมลาลิตี)

อุณหภูมิในการอบอ่อน (องศาเซลเซียส)	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)
25 (อุณหภูมิห้อง)	134.1
60	158.5
80	168.1
100	168.2
120	174.4
140	181.9
160	190.2



รูปที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{Cl}_x$) ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.50 โมลาลิตี กับอุณหภูมิอบอ่อน

จากรูปที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.50 โมลาริตี กับอุณหภูมิอบอ่อน (Annealing Temperature) ที่เงื่อนไขต่าง ๆ (60 80 100 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 15 นาที พบว่าขนาดผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) จะเพิ่มสูงขึ้น เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อน โดยขนาดผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์เพิ่มขึ้นจาก 134.1 นาโนเมตร เป็น 190.2 นาโนเมตร ตามลำดับ

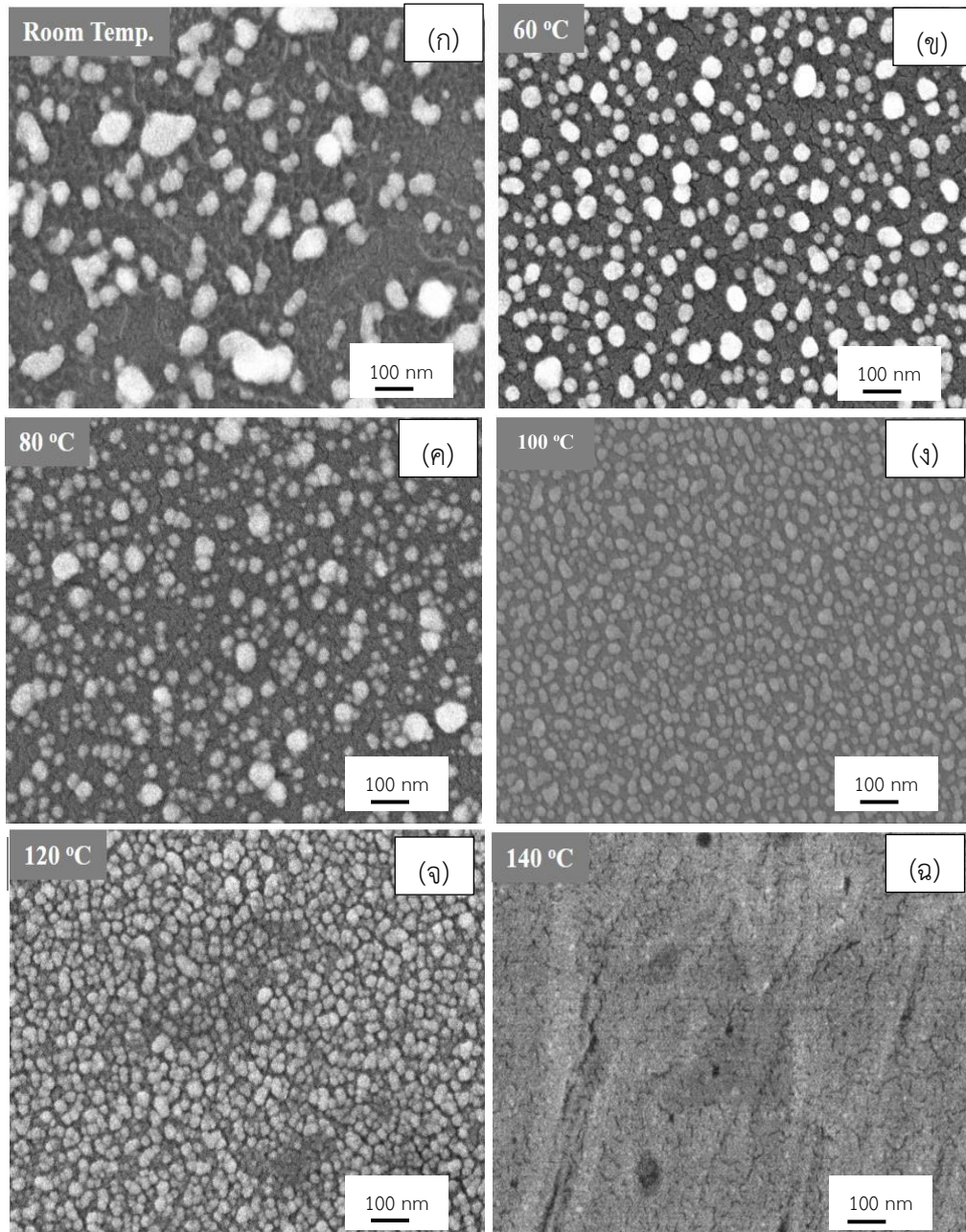
4.3.2 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM)

ในการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่อง โดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition) บนฐานรองรับเป็นกระจก ผ่านกระบวนการอบอ่อน (annealing process) เป็นเวลา 15 นาที โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น และอิทธิพลของอุณหภูมิอบอ่อน (Annealing Temperature) ที่มีผลต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ โดยกำหนดให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่ากับ 0.10 0.25 และ 0.50 โมลาริตี ดังแสดงในรูปที่ 4.18 4.19 และ 4.20 ตามลำดับ

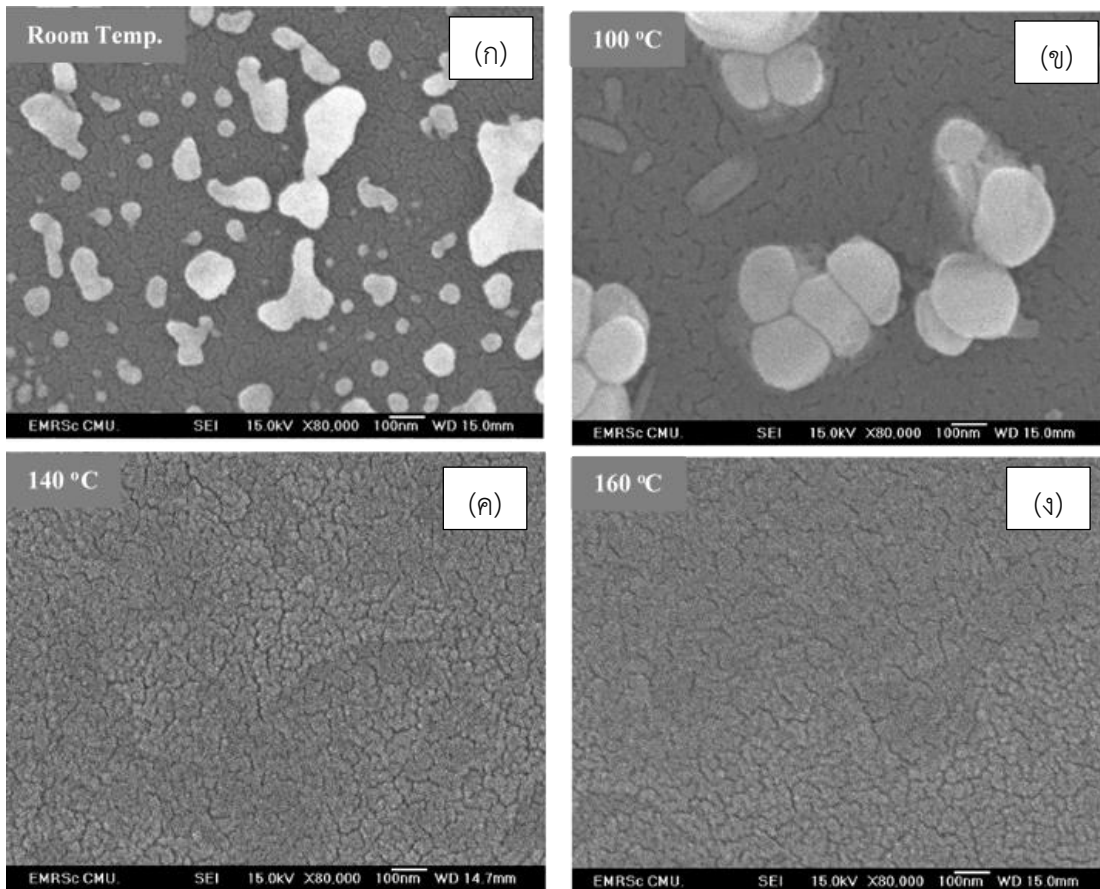
รูปที่ 4.16 แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ที่เตรียมจากสารตั้งต้นเข้มข้น 0.1 โมลาริตี ผ่านกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องผ่านสารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition) ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิห้อง 60 80 100 120 และ 140 องศาเซลเซียส จากรูปที่ 4.16 (ก) พบว่าที่อุณหภูมิห้อง ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางที่เกิดขึ้นมีลักษณะแตกต่างกัน 3 แบบ แบบแรกมีลักษณะเป็นก้อนขนาดเล็กและขนาดใหญ่กระจายทั่วทั้งพื้นผิวของฟิล์ม แบบที่สองมีรูปร่างลักษณะแบบเส้น และสุดท้ายลักษณะที่พบคือ รูปร่างเป็นแผ่นกระจายทั่วทั้งพื้นผิวของฟิล์ม ซึ่งสอดคล้องกับผลของรูปแบบการเลี้ยงเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ดังรูปที่ 4.7 และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางที่เกิดขึ้นเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอของเฟสเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ยิ่งไปกว่านั้นพิจารณาอิทธิพลของอุณหภูมิอบอ่อนต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) พบว่าขนาดเกรนของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) มีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน

รูปที่ 4.17 แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ที่เตรียมจากสารตั้งต้นเข้มข้น 0.25 โมลาริตี ผ่านกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิห้อง 60 80 100 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส จากรูปที่ 4.17 (ก) และ (ข) (ที่อุณหภูมิห้อง และ 100 องศาเซลเซียส ตามลำดับ) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางที่เกิดขึ้นมีลักษณะมีเฟสผสมไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อนเป็น 140 และ 160 องศา

เซลเซียส (รูปที่ 4.17 (ค) และ (ง) ตามลำดับ) พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางที่เกิดขึ้นเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอของเฟสเมทิลแอมโมเนียมเลดไฮโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) สอดคล้องกับข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

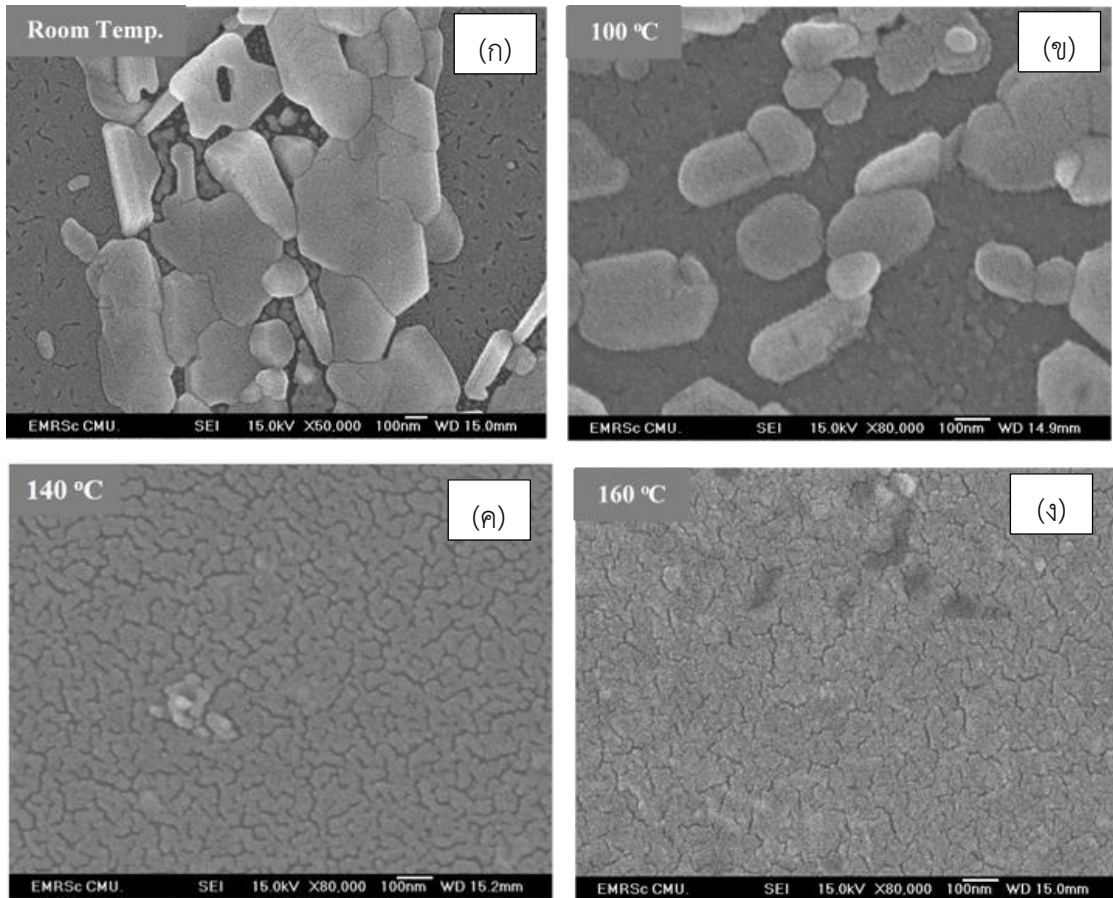


รูปที่ 4.16 แสดงภาพถ่าย FE-SEM ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดไฮโอไดด์เพอโรฟสไกต์ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิแตกต่างกันที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.1 โมลาร์ดี



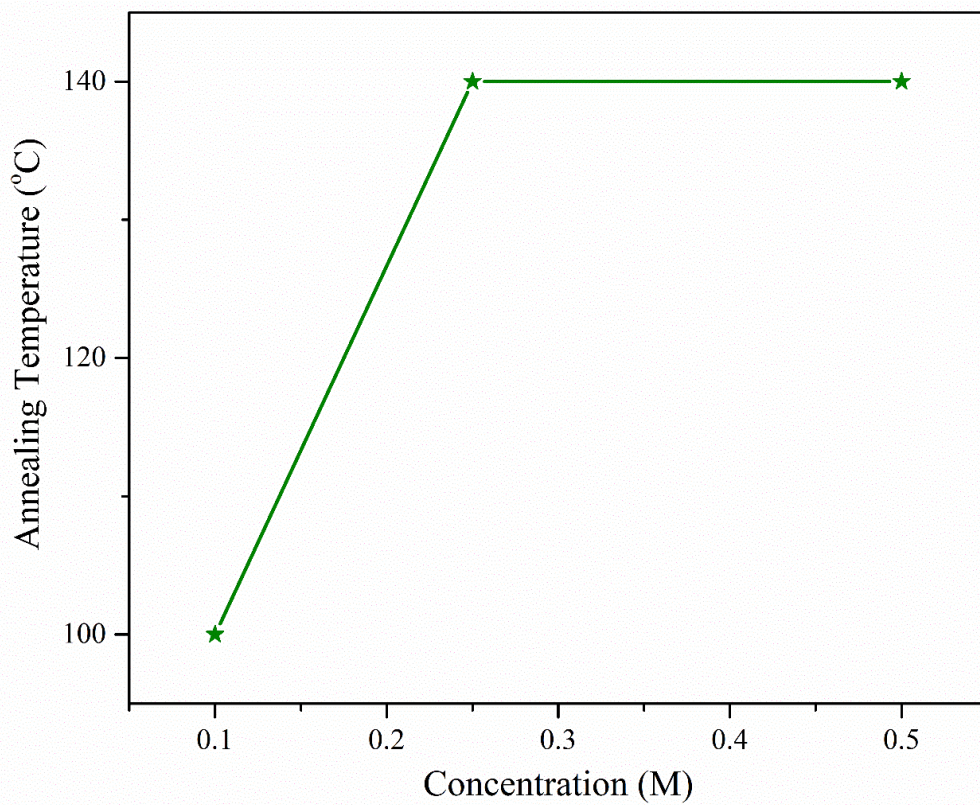
รูปที่ 4.17 แสดงภาพถ่ายFE-SEM ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาริตี

เช่นเดียวกับฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ที่เตรียมจากละลายตั้งต้นเข้มข้น 0.50 โมลาริตี ผ่านกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ที่ทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิห้อง 60 80 100 120 140 และ 160 องศาเซลเซียสพบว่า เมื่อตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน ที่อุณหภูมิห้อง และ 100 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.18 (ก) และ (ข) ตามลำดับ) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางที่เกิดขึ้นมีลักษณะมีเฟสผสมไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อนเป็น 140 และ 160 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.18 (ค) และ (ง) ตามลำดับ) พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางที่เกิดขึ้นเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอของเฟสเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) สอดคล้องกับข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.18

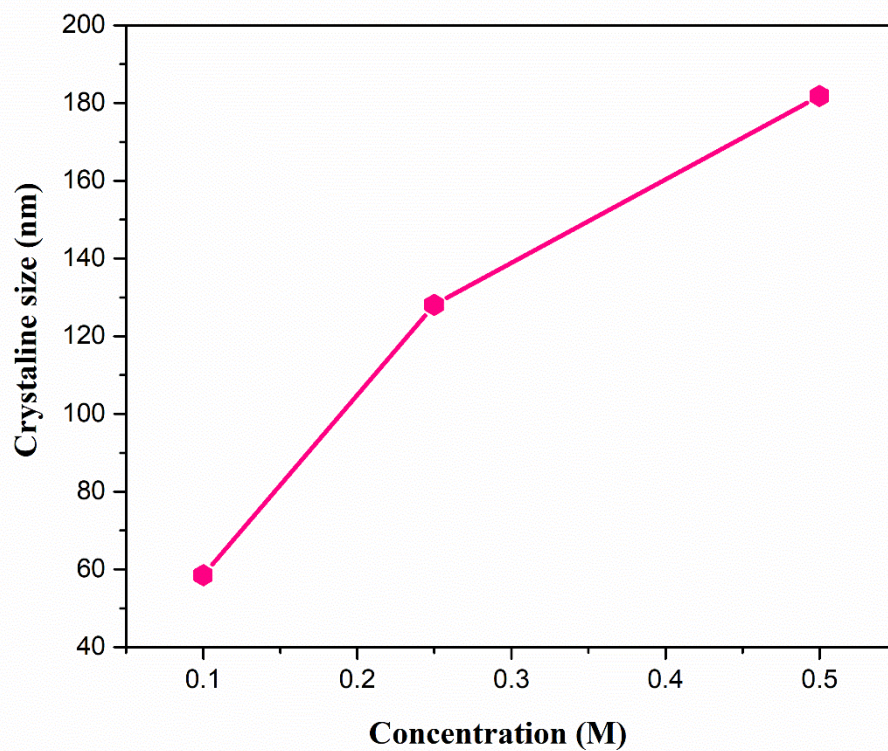


รูปที่ 4.18 แสดงภาพถ่ายFE-SEM ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้นกัน ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.50 โมลาริตี

ในการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น (0.10 0.25 และ 0.50 โมลาริตี) ต่อการเกิดเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ นั้น พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ สูงขึ้น ส่งผลให้ต้องใช้อุณหภูมิอบอ่อน เพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ เพื่อให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่สมบูรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.19 และเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ เพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้ขนาดผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.20



รูปที่ 4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) กับอุณหภูมิอบอ่อน (annealing temperature)



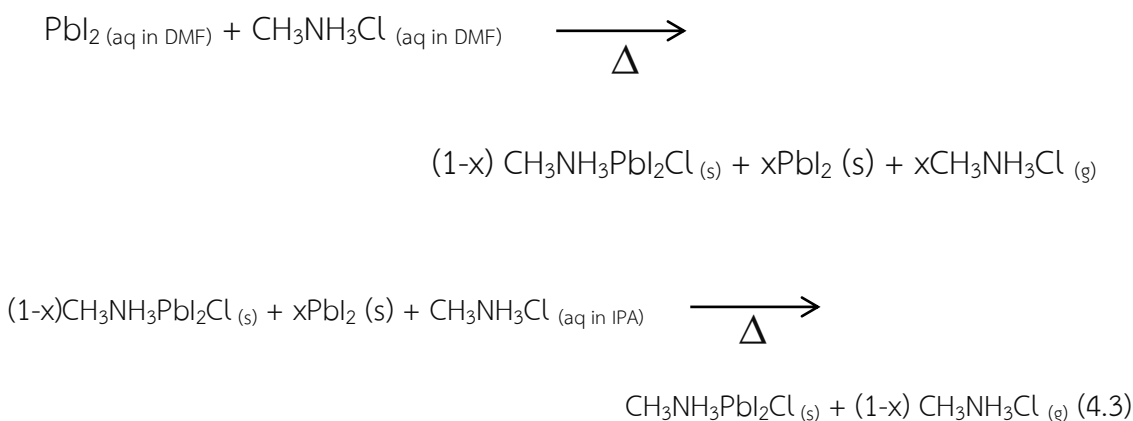
รูปที่ 4.20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น

จากรูปที่ 4.20 พบว่าขนาดผลึกของเมทิลแอมโมเนียมเลดไฮโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เพิ่มขึ้น จาก 58.5 เป็น 128.1 และ 181.8 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดไฮโอไดด์คลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) จาก 0.10 เป็น 0.25 และ 0.50 ตามลำดับ

จากผลการศึกษาเรื่องอิทธิพลความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ผ่านกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ กำหนดให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่ากับ 0.10 0.25 และ 0.50 โมลาริตี้ พบว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาริตี้ มีความเหมาะสมในการเตรียมฟิล์มบางเมทิล แอมโมเนียมเลดไฮโอไดด์เพอรอฟสไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ มากที่สุด ดังนั้นในการศึกษาในลำดับถัดไปของงานวิจัยนี้จะทำการเลือกใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.25 โมลาริตี้ ต่อไป

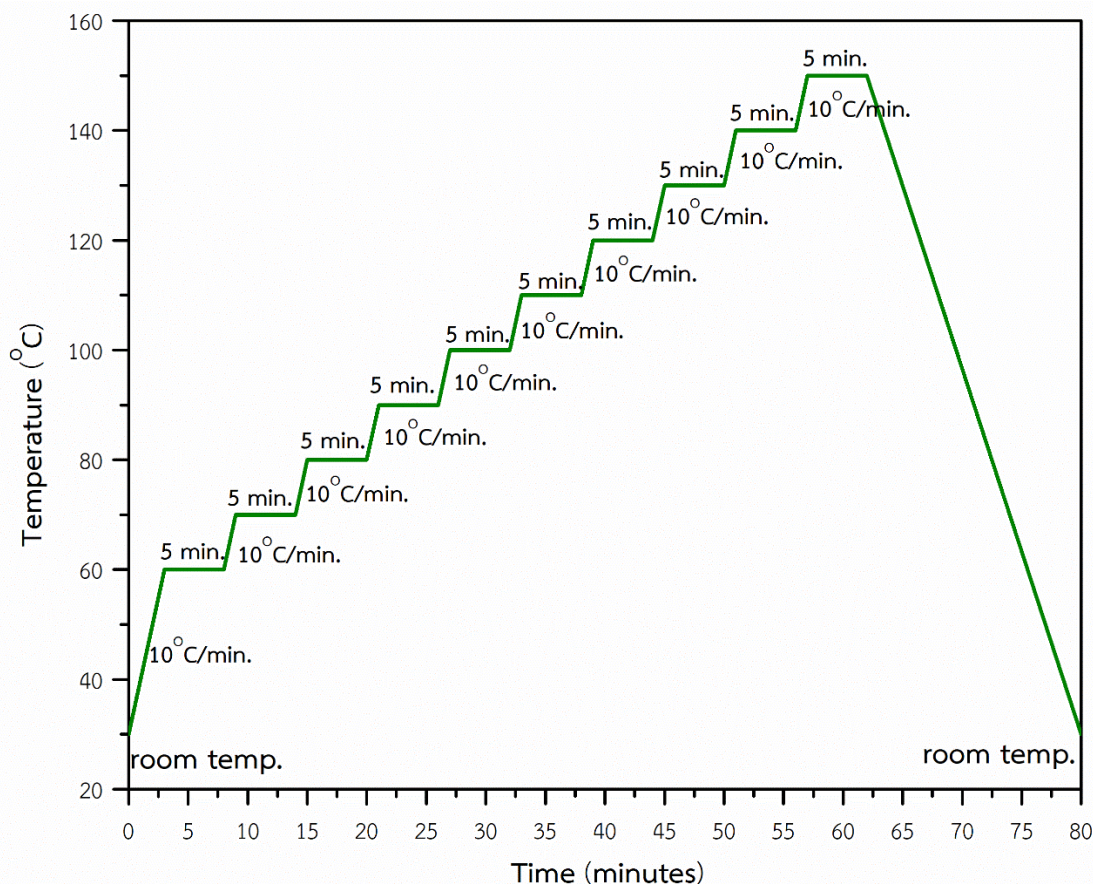
4.4 ผลการตรวจสอบการเกิดเฟสของฟิล์มบางของสารประกอบไฮโอไดด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดไฮโอไดด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายขั้นตอนต่อเนื่อง (Sequential Spin-coating Deposition) ผ่านเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอินสิตู (In-situ XRD)

ฟิล์มบางสารประกอบไฮโอไดด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดไฮโอไดด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เตรียมจากสารละลายตั้งต้นเลดไฮโอไดด์ (PbI_2) และเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) เข้มข้น 0.25 โมลาริตี้ ในตัวทำละลายเอ็น,เอ็น – ไดมethylฟอร์มมาไมด์ ที่ผสมกันในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โมล จากนั้นทำความสะอาดหน้าฟิล์มด้วยสารละลายเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) เข้มข้น 0.25 โมลาริตี้ ในตัวทำละลายไอโซโพรพานอล ดังแสดงในสมการที่ 4.3



ในการทดลองนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในโหมดการวัดแบบ θ - 2θ เพื่อตรวจวัดฟิล์มบางเมทิล แอมโมเนียมเลดไฮโอไดด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition) บนฐานรองรับอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) เพื่อศึกษาการก่อเกิดเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไฮโอไดด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ

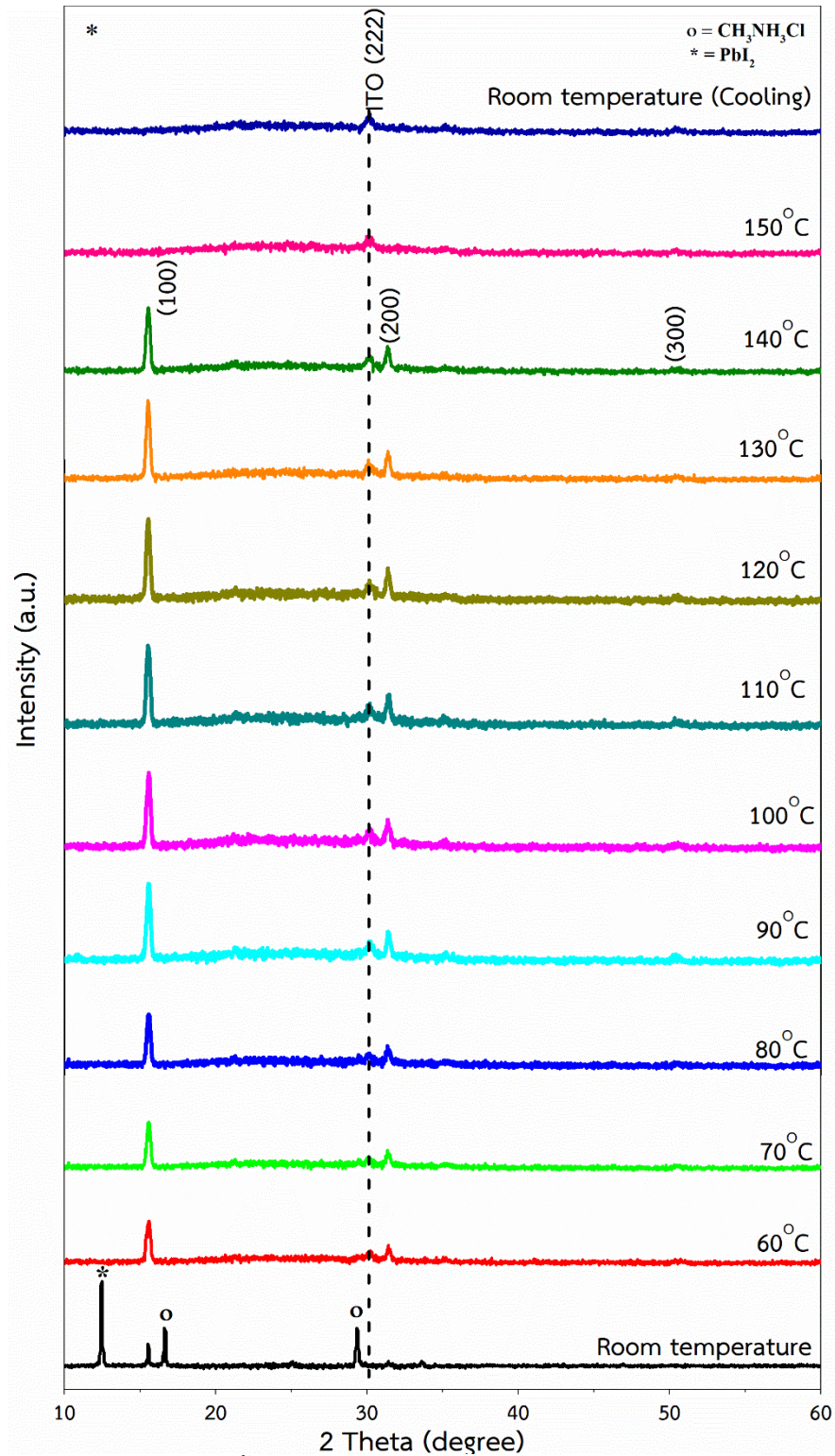
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอินสitus (In-situ XRD) โดยมีเงื่อนไขในการวัดทุก 10 องศาเซลเซียส กำหนดค่าการขึ้น-ลงอุณหภูมิที่ 10 ต่อนาที และให้อุณหภูมินั้นดำรงอยู่นาน 5 นาที ก่อนทำการวัด ดังแสดงในรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.21 แสดงเงื่อนไขในการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอินสitus (In-situ XRD)

รูปที่ 4.22 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอินสitusของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ พบว่าที่อุณหภูมิห้องมีเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคลอไรด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เกิดขึ้น ผสมอยู่กับเฟสของสารตั้งต้นเลด (II) ไอโอดอิด (PbI_2) และเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ที่หลงเหลืออยู่ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปเป็น 60 70 80 90 100 110 120 130 และ 150 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าไม่ปรากฏเฟสของสารตั้งต้นเลด (II) ไอโอดอิด (PbI_2) และเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ปรากฏแต่เพียงเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ยิ่งไปกว่านั้นความเข้มของเฟสบริสุทธิ์ของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ไม่ลดลง สามารถรักษาเสถียรภาพไว้ได้จนถึงอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 150 พบว่าเฟสบริสุทธิ์ของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ได้สลายไป ไม่ปรากฏเฟสใดๆ ซึ่งจากผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอินสitus พบว่าเฟสบริสุทธิ์ของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ มีเสถียรภาพทางความร้อนน้อยกว่าการตรวจสอบแบบปกติ (ใน

หัวข้อที่ 4.2 รูปที่ 4.3) อาจจะเป็นไปได้ว่าในการการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอินสิตูนั้นจะมีความร้อนสะสมมากกว่าการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบปกติ จึงทำให้เกิดการสลายตัวของผลึกเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่อุณหภูมิมากกว่า 150 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.22 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอินสิตู (In-situ XRD) ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

จากนั้นคำนวณหาขนาดของผลึก (Crystallite size) ของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ได้ผ่านสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer) หาความสัมพันธ์ระหว่างของอนุภาคนิวเคลียสที่เปลี่ยนแปลงไป กับขนาดผลึกเมทิลแอมโมเนียมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าอนุภาคนิวเคลียสไม่ส่งผลต่อขนาดของผลึกอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งขนาดผลึกเมทิลแอมโมเนียมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ มีขนาดอยู่ในช่วง 130.59 – 132.26 นาโนเมตร

นอกจากนี้เมื่อทำการตรวจสอบการเลื่อน (shift) ของพีค ในระนาบ(100) (200) และ (300) ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ พบว่าพีคหลักของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่ระนาบ (100) (200) และ (300) มีลักษณะเป็นพีคเดี่ยว (Singlet peak) ที่ไม่มีการเลื่อน (shift) ของพีค เนื่องจากว่าสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก (ด้าน a b และ c เท่ากัน ระยะห่างระหว่างระนาบมีค่าเท่ากัน ทำให้เมื่อตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะปรากฏเพียงพีคเดี่ยว) (Suryanaryana and Norton, 1998) และมีค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่ไม่เปลี่ยนแปลง ซึ่งค่าแลตติสพารามิเตอร์นี้สามารถคำนวณได้จากจากความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตติสพารามิเตอร์กับค่ามุม 2θ ในสมการที่ 4.4

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.4)$$

จากสมการที่ 4.4 สามารถหาค่าแลตติสพารามิเตอร์ของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟ สไกต์ ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ดังแสดงในตารางที่ 4.4

ความสามารถในการจัดเรียงอะตอมเพื่อประกอบเป็นโครงผลึกเพอโรฟสไกต์บอกได้ด้วยค่า tolerance factor (t) (Moulson and Herbert, 1990a) ซึ่งหาได้จากสมการที่ 4.5 โดยที่ r_A , r_B และ r_X คือ รัศมีไอออนของไอออน A B และ X ตามลำดับ และรัศมีไอออนเฉลี่ยของตำแหน่ง X (X-site) ของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 4.6 ผลการคำนวณค่า tolerance factor และค่ารัศมีไอออนเฉลี่ยของตำแหน่ง X แสดงในตารางที่ 4.1

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (4.5)$$

$$r_{X\text{-site}} = \frac{(3-x)[r_{I^-}] + x[r_{Cl^-}]}{3} \quad (4.6)$$

ค่า tolerance factor จะอยู่ระหว่าง 0.8 ถึง 1.05

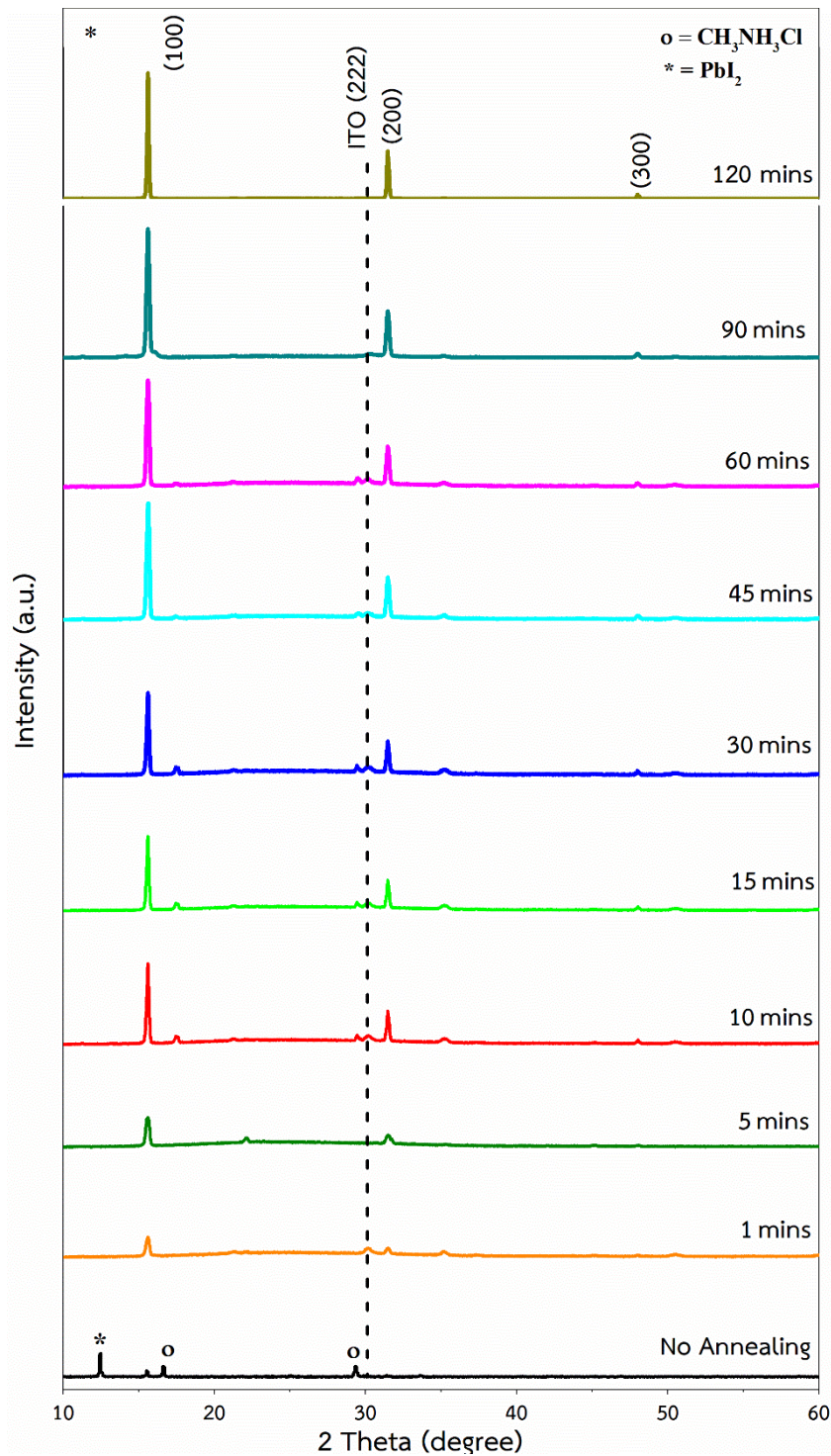
ตารางที่ 4.4 แสดงลักษณะเฉพาะสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$

อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	ร้อยละโดย น้ำหนักของสาร เพอรอฟสไกต์	รัศมีไอออน เฉลี่ยที่ตำแหน่ง x (Å)	Tolerance factor	แลตติสพารา มิเตอร์ (Å)	ขนาดผลึก (nm)	ปริมาตร ของหน่วย เซลล์ (Å ³)
ห้อง	37.6	1.0167	0.917	5.712 ± 0.0042	131.96	186.37
60	100	1.0167	0.917	5.712 ± 0.0034	130.59	186.37
70	100	1.0167	0.917	5.712 ± 0.0032	131.59	186.37
80	100	1.0167	0.917	5.712 ± 0.0025	131.45	186.37
90	100	1.0167	0.917	5.712 ± 0.0027	131.13	186.37
100	100	1.0167	0.917	5.712 ± 0.0021	130.99	186.37
110	100	1.0167	0.917	5.712 ± 0.0023	131.57	186.37
120	100	1.0167	0.917	5.712 ± 0.0022	131.13	186.37
130	100	1.0167	0.917	5.712 ± 0.0020	132.26	186.37
140	100	1.0167	0.917	5.712 ± 0.0021	132.15	186.37
150	0	-	-	-	-	-

4.4.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาในการอบอ่อนต่อการเกิดเฟสของฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่อง (Sequential Spin-coating Deposition) ผ่านเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอินสิตรู (In-situ XRD)

ในการทดลองนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในโหมดการวัดแบบ θ -2 θ เพื่อตรวจวัดฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$ ที่ปลูกด้วยการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition) บนฐานรองรับอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) เพื่อศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาในการอบอ่อน (Annealing Time) ที่มีผลต่อการเกิดเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอินสิ

ตรู (In-situ XRD) โดยกำหนดให้สารละลายตั้งต้นเข้มข้น 0.25 โมลาร์ดี และใช้อุณหภูมิในการอบอ่อนที่ 100 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.23

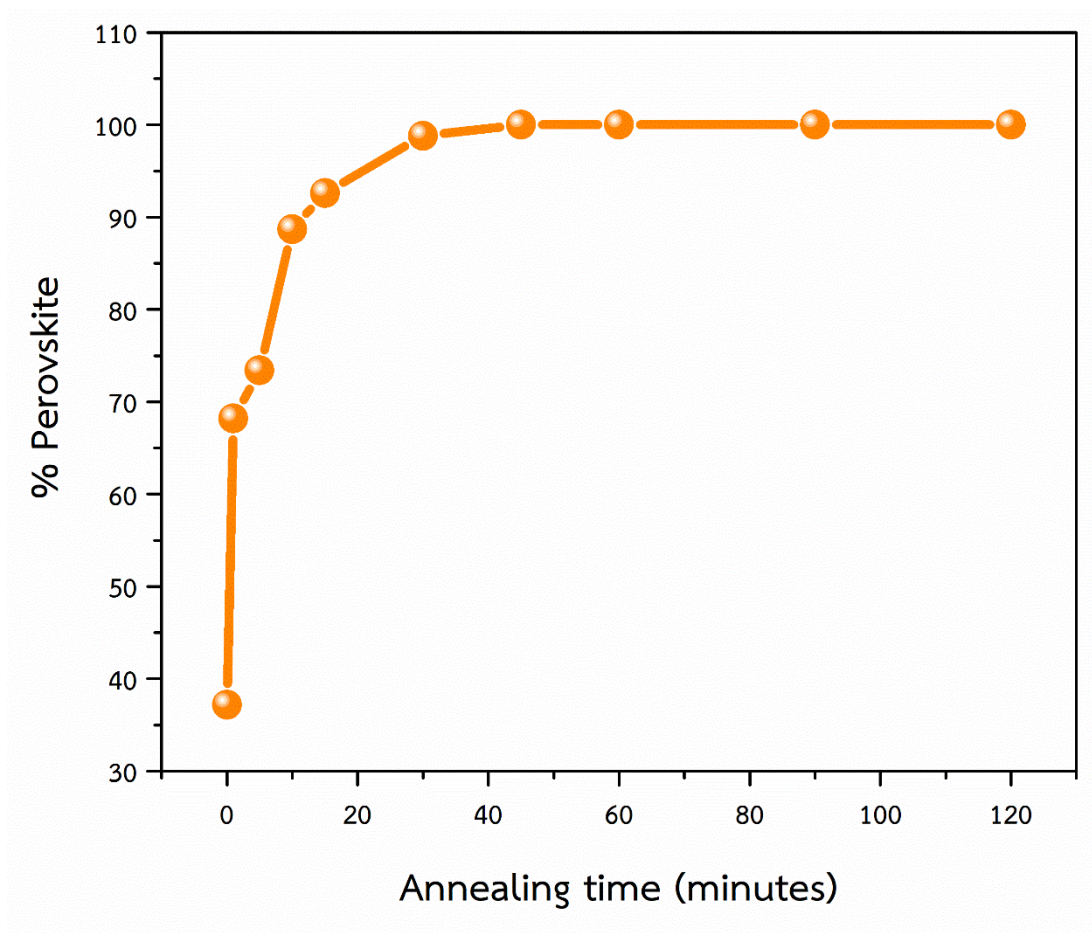


รูปที่ 4.23 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ดี โดยมีเงื่อนไขของเวลาในการอบอ่อนที่แตกต่างกัน

รูปที่ 4.23 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส โดยมีเงื่อนไขของเวลาในการอบอ่อนที่แตกต่างกัน (1 5 10 15 30 45 60 90 และ 120 นาที) พบว่าฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการอบอ่อน (อุณหภูมิห้อง) เริ่มมีเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เกิดขึ้น ผสมอยู่กับเฟสของสารตั้งต้นเลด (II) ไอโอดอิด (PbI_2) และเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ที่เหลืออยู่ และเมื่อทำการอบอ่อนฟิล์มบางเป็นเวลา 1 5 10 15 30 45 60 90 และ 120 นาที ตามลำดับ พบว่าไม่มีการปรากฏของเฟสเลด (II) ไอโอดอิด (PbI_2) แต่ยังคงมีเฟสของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ผสมอยู่กับเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เพียงเล็กน้อย และเมื่อให้เวลาในการอบอ่อนมากขึ้น เฟสของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ลดลงตามลำดับ และไม่ปรากฏอีกที่เวลา 90 นาที ปรากฏแต่เพียงเฟสบริสุทธิ์ของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เท่านั้น

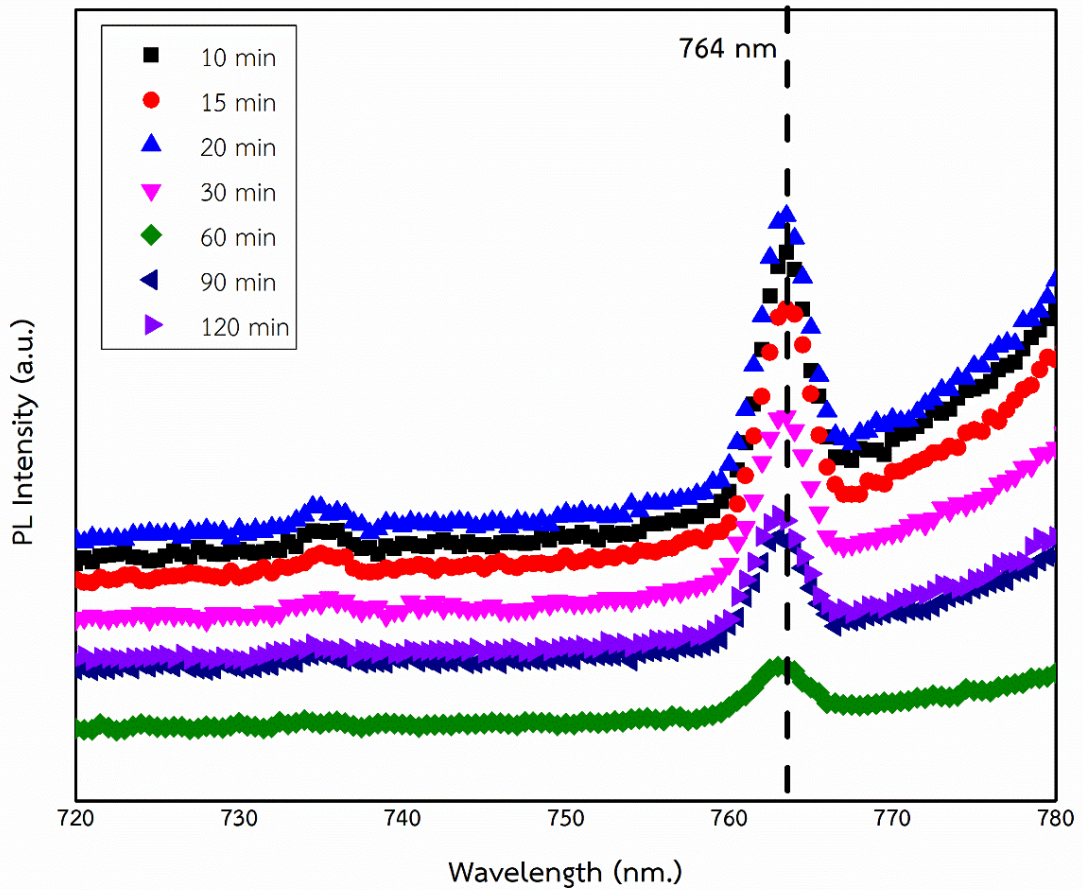
เมื่อพิจารณา รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ พบว่าเวลาในการอบอ่อน มีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) คือ เวลาในการอบอ่อนที่เพิ่มสูงขึ้นจะส่งผลให้ปริมาณเฟสของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) เพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.24 โดยคำนวณหาร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ (%perovskite) ได้จากสมการที่ 3.3 โดยใช้ค่าของ $I_{(\text{perov})}$ คือ ความเข้มของพีคที่พีคความเข้มสูงสุดของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอดอิดคัลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) อยู่ที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 15.6 องศา ความเข้มของพีคที่พีคความเข้มสูงสุดของเลด (II) ไอโอดอิด (PbI_2) อยู่ที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 12.5 องศา และ ค่า $I_{(\text{pyro})}$ คือ ความเข้มของพีคที่พีคความเข้มสูงสุดของเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) อยู่ที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 17.5 องศา ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.24 แสดงค่าความสัมพันธ์ของร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ (% perovskite) กับเวลาที่ใช้ในการอบอ่อน ของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ที่ จากกราฟพบว่า การที่เพิ่มเวลาในการอบอ่อนส่งผลให้ร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์เพิ่มขึ้น โดยที่เวลา 90 และ 120 นาที บ่งชี้ว่าร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ มีค่า 100 เปอร์เซ็นต์

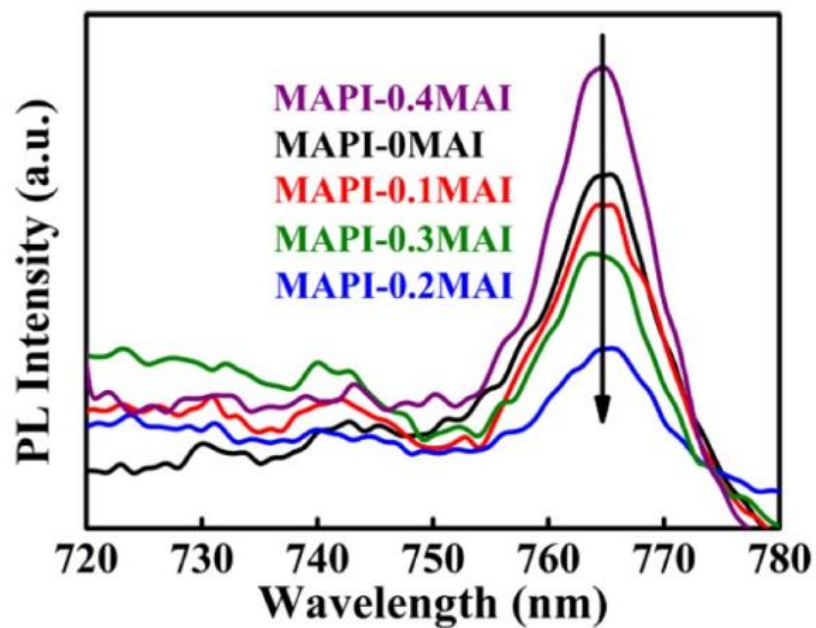


รูปที่ 4.24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์เทียบกับเวลาในการอบอ่อน

จากนั้นจึงทำการศึกษาสมบัติทางแสงผ่านเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์ สเปกโตรเมทรี (Photoluminescence Spectrometry; PL) ดังแสดงในรูปที่ 4.23 เมื่อพิจารณาพิจารณาโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกตรัมของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (รูปที่ 4.25) พบว่าฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ มีการเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 764 นาโนเมตร เช่นเดียวกับการเรืองแสงของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ อ้างอิง ดังแสดงในรูปที่ 4.26

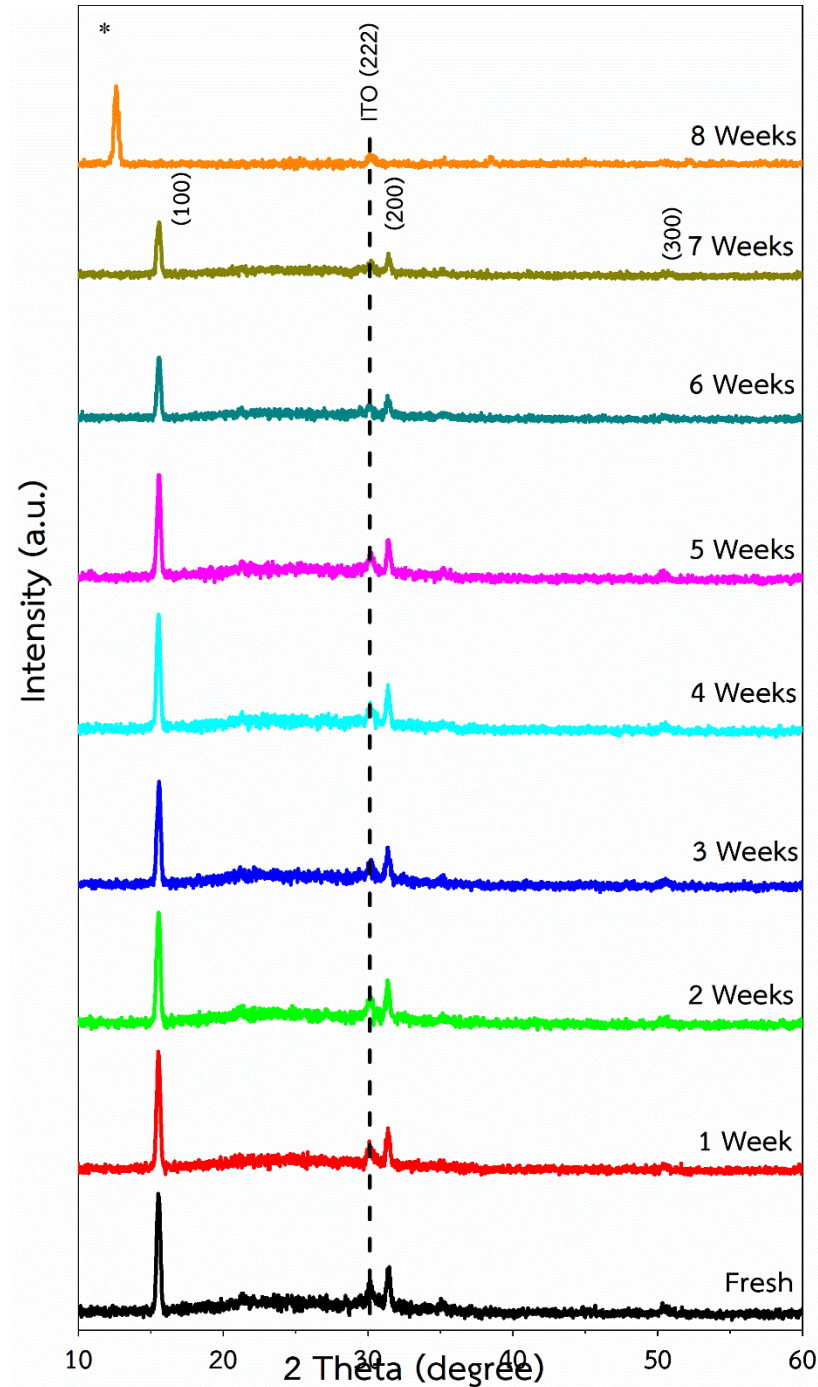


รูปที่ 4.25 แสดงโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกตรัมของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ อุณหภูมิอบอ่อน 100 องศาเซลเซียส โดยมีเงื่อนไขของเวลาที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.26 แสดงโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกตรัมของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ [Yian Xie et al., Appl. Mater. Interfaces (2015)]

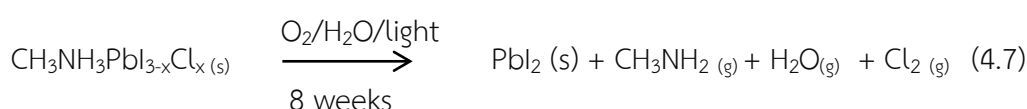
4.5 ผลการศึกษาระยะเวลาการสลายตัวของของฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่อง (Sequential Spin-coating Deposition) ผ่านเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



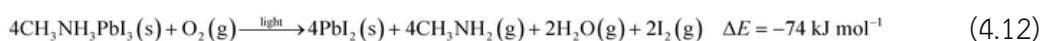
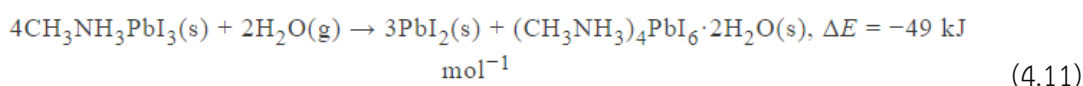
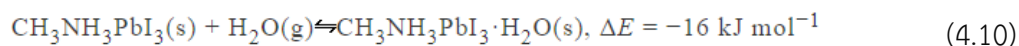
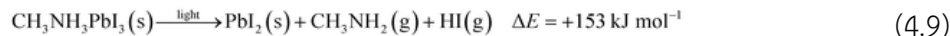
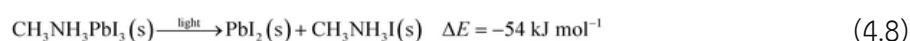
รูปที่ 4.27 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น 0.25 โมลาร์ตี โดยมึเงื่อนไขของเวลาในการทดสอบที่แตกต่างกัน

ในการทดลองนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในโหมดการวัดแบบ θ - 2θ เพื่อตรวจวัดฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่ปลูกด้วยการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงต่อเนื่องผ่านสารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition) บนฐานรองรับอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) เพื่อศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาที่มีผลต่อการสลายตัวของเฟสเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ โดยกำหนดให้สารละลายตั้งต้นเข้มข้น 0.25 โมลาร์ดี และใช้อุณหภูมิในการอบอ่อนที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.27

จากรูปที่ 4.27 พบว่าฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่ปลูกด้วยการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงต่อเนื่องผ่านสารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ มีเสถียรภาพอยู่ในสภาวะบรรยากาศปกติได้นานถึง 7 สัปดาห์ จากนั้นจึงสลายตัวไปดังสมการที่ 4.7



ซึ่งกลไกในการสลายตัวของเฟสเพอรอฟสไกต์นั้นเกิดขึ้นได้หลายปัจจัย เมื่อเก็บไว้ในสภาวะบรรยากาศปกติ เช่น ปัจจัยจากแสง ความชื้น และออกซิเจน ดังแสดงในรูปสมการที่ 4.8 – 4.12 [40]



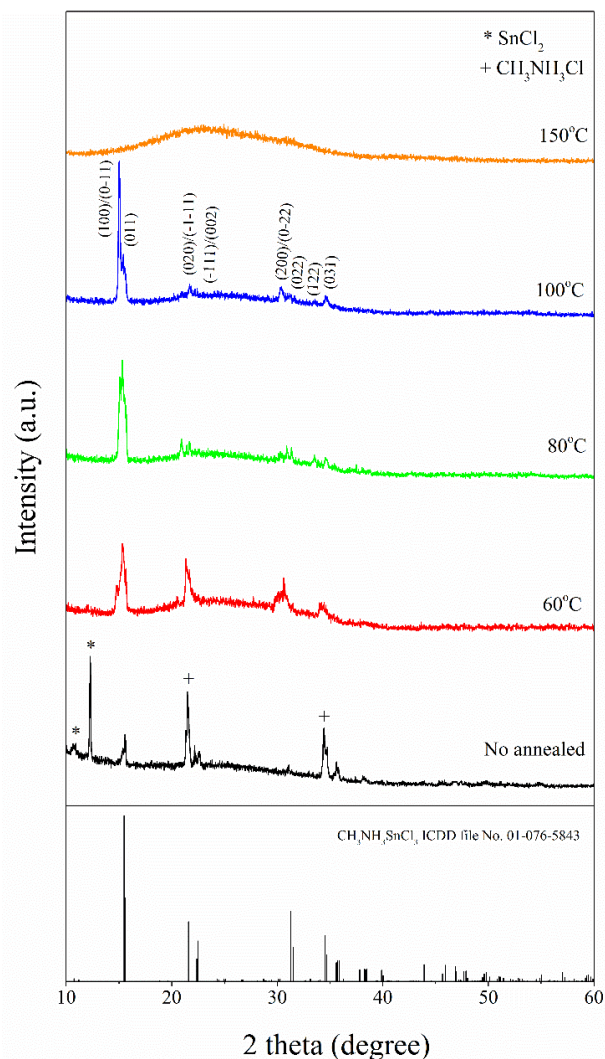
ซึ่งจากสมการที่ 4.8 – 4.12 พบว่าความชื้น และออกซิเจนมีอิทธิพลสูงกว่าแสง เมื่อเทียบจากค่าเอนทาลปี (ΔE) เนื่องจากมีค่าเอนทาลปีที่สูงกว่า ค่าเอนทาลปีที่สูงบ่งบอกถึงการใช้พลังงานที่สูงในการทำให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

4.6 การตรวจสอบบัติของฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition)

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์ด้วยเทคนิคการหมุนเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential spin-coating deposition) บนฐานรองรับกระจก เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการอบอ่อน (โดยในการทดลองนี้ใช้อุณหภูมิในการอบอ่อนที่ 60 80 100 และ 150 องศาเซลเซียส) ต่อการเตรียมฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์

4.6.1 ผลการตรวจสอบเฟสของฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมเฮไลด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

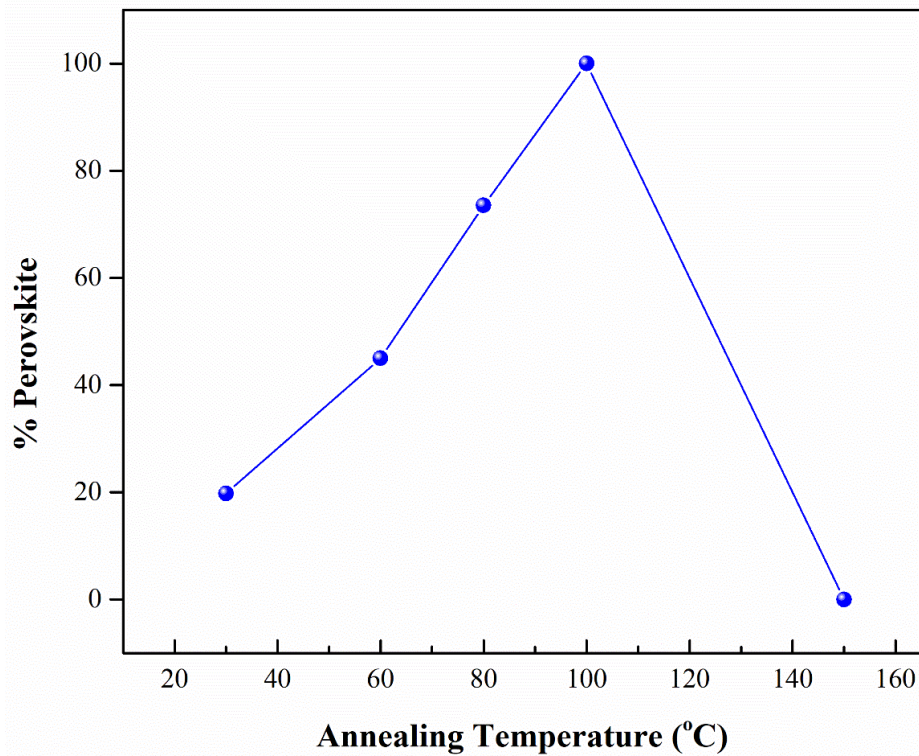
ในการทดลองนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ ในระบบการวัดฟิล์มบางโหมด $\theta-2\theta$ ที่มุมการเลี้ยวเบน 10 - 60 องศา ในการตรวจสอบเฟสของฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์เมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์ที่ปลูกบนฐานรองรับเป็นกระจก ด้วยเทคนิคการหมุนเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิตอบอ่อน (Annealing Temperature) ที่มีผลต่อการเกิดเฟสเฟสของเมทิล แอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ดังได้แสดงในรูปที่ 4.28



รูปที่ 4.28 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) ที่มีอุณหภูมิตอบอ่อนแตกต่างกัน

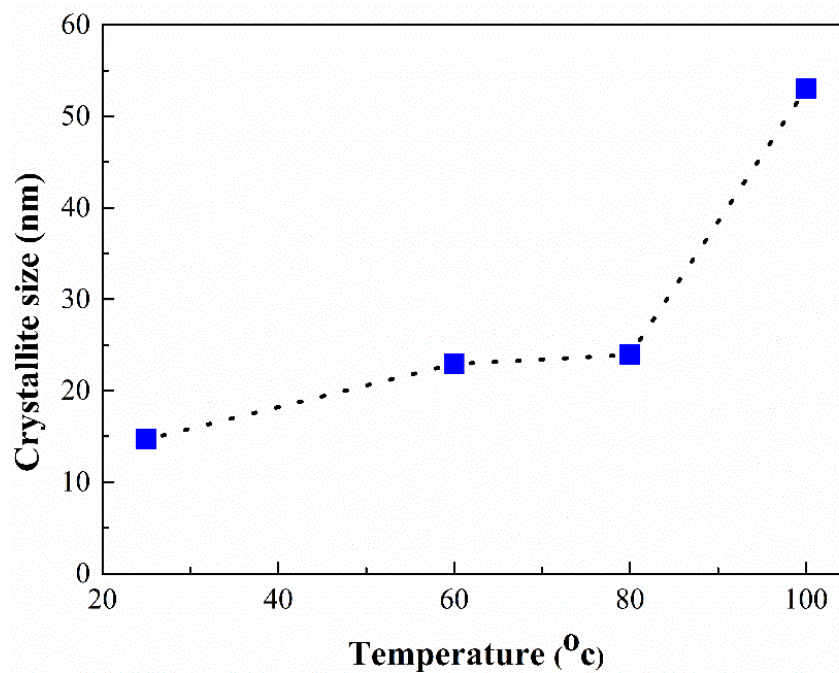
รูปที่ 4.28 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) ที่ผ่านกระบวนการอบอ่อน (annealing process) เป็นเวลา 15 นาที โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน (60 80 100 และ 150 องศาเซลเซียส) พบว่าฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการอบอ่อน (อุณหภูมิห้อง) เริ่มมีเฟสเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย และยังพบเฟสผสมของสารตั้งต้นทิน (II) คลอไรด์ (SnCl_2) และเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) เป็นส่วนมาก และเมื่อทำการอบอ่อนฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 60 80 100 และ 150 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส มีการเกิดเฟสเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) เพิ่มสูงขึ้น และเฟสผสมของสารตั้งต้นทิน (II) คลอไรด์ (SnCl_2) และเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ลดลงแต่ยังคงอยู่ ซึ่งพบเช่นเดียวกันที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เฟสของเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ไม่ปรากฏเฟสผสมของสารตั้งต้นทิน (II) คลอไรด์ (SnCl_2) และเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) ที่เกิดขึ้นนั้นสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาตรฐานสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมทินคลอไรด์ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ ในแฟ้มข้อมูลของ JCD file No. 01-076-5843 มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก และเฟสของเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) จะสลายตัวที่อุณหภูมิอบอ่อน 150 องศาเซลเซียสขึ้นไป

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) พบว่าอุณหภูมิในการอบอ่อนมีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมทินคลอไรด์ คือ อุณหภูมิอบอ่อนที่เพิ่มสูงขึ้นจะส่งผลให้ปริมาณเฟสของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมทินคลอไรด์เพิ่มสูงขึ้น ตามลำดับ และเฟสของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมทินคลอไรด์จะสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.29 ซึ่งเป็นการแสดงร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ (%perovskite) ตามสมการ 3.3 โดยใช้ค่าของ $I_{(\text{perov})}$ คือ เมทิลแอมโมเนียมทินเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) ที่พีคความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า 2θ ประมาณ 15.5 องศา และ ค่าของ $I_{(\text{pyro})}$ คือ ทิน (II) คลอไรด์ (SnCl_2) ที่พีคความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า 2θ ประมาณ 12.2 องศา กับเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) ที่พีคความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า 2θ ประมาณ 21.4 องศา



รูปที่ 4.29 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมทินคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) กับอุณหภูมิอบอ่อน (annealing temperature)

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในรูปที่ 4.28 สามารถคำนวณหาขนาดของผลึก (Crystallite size) ของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมทินคลอไรด์ได้ผ่านสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer) ดังแสดงในสมการที่ 3.2

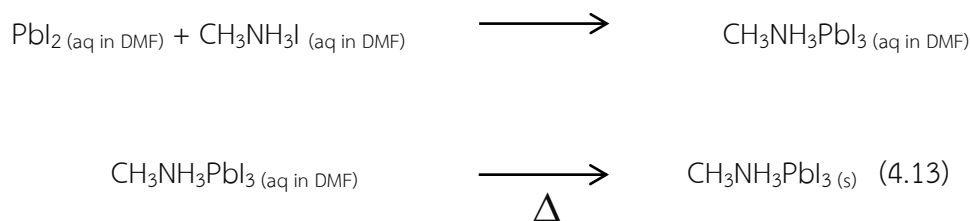


รูปที่ 4.30 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกเมทิลแอมโมเนียมทินคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) กับอุณหภูมิอบอ่อน (annealing temperature)

จากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer) สามารถหาความสัมพันธ์ของอุณหภูมิอบอ่อน (Annealing Temperature) ที่มีผลต่อขนาดผลึกเมทิลแอมโมเนียมทินคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) ดังแสดงในรูปที่ 4.30 พบว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิอบอ่อนส่งผลให้ขนาดผลึกเมทิลแอมโมเนียมทินคลอไรด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$) ใหญ่ขึ้นตามลำดับจาก 14.67 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็น 22.38 24.74 และ 53.01 นาโนเมตร เมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 60 80 และ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที ตามลำดับ

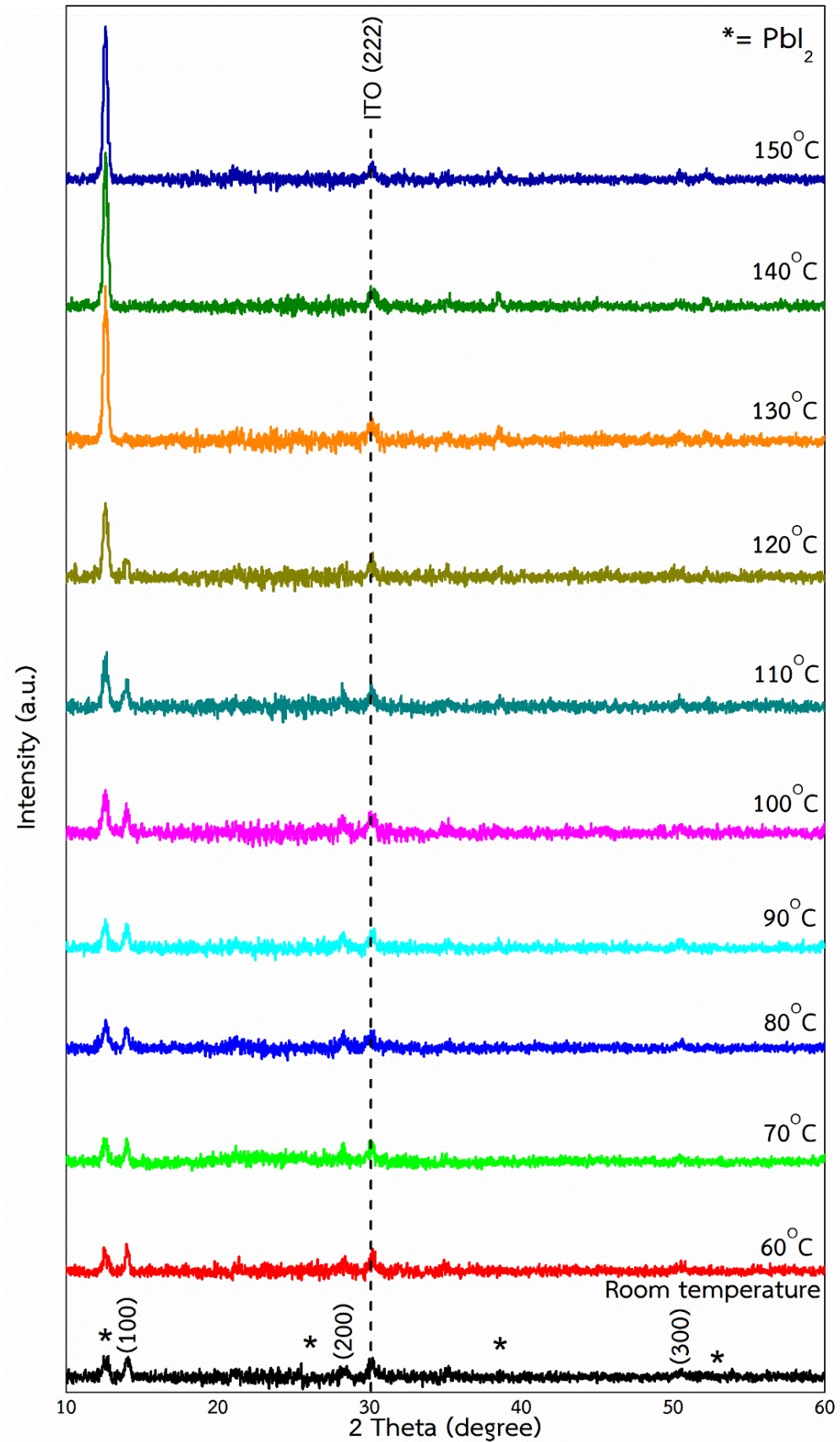
4.7 ผลการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ as additive in sequential spin-coating deposition)

ฟิล์มบางสารประกอบเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) เตรียมจากสารละลายตั้งต้นเลดไอโอไดด์ (PbI_2) และเมทิลแอมโมเนียมไอโอไดด์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) เข้มข้น 0.25 โมลาลิตี ในตัวทำละลายเอ็น,เอ็น – ไตเมทิลฟอร์มาไมด์ จากนั้นนำสารละลายตั้งต้นทั้งสองมาทำการผสมกันในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โมล ดังแสดงในสมการที่ 4.13



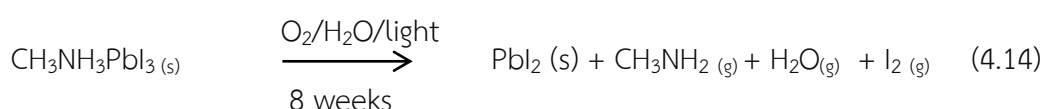
4.7.1 ผลการทดลองการตรวจสอบบัติความบริสุทธิ์ ความเป็นผลึก และลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

ในการทดลองนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในโหมดการวัดแบบ θ - 2θ เพื่อตรวจวัดฟิล์มบางเมทิล แอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ as additive in sequential spin-coating deposition) บนฐานรองรับอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) เพื่อศึกษากลไกการก่อเกิดเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอโรฟสไกต์ ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอินสิตู (In-situ XRD) โดยมีเงื่อนไขในการวัดทุก 10 องศาเซลเซียส กำหนดค่าการขึ้น-ลงอุณหภูมิที่ 10 ต่อนาที และให้อุณหภูมินั้นดำรงอยู่นาน 5 นาที ก่อนทำการวัด ดังแสดงในรูปที่ 4.31

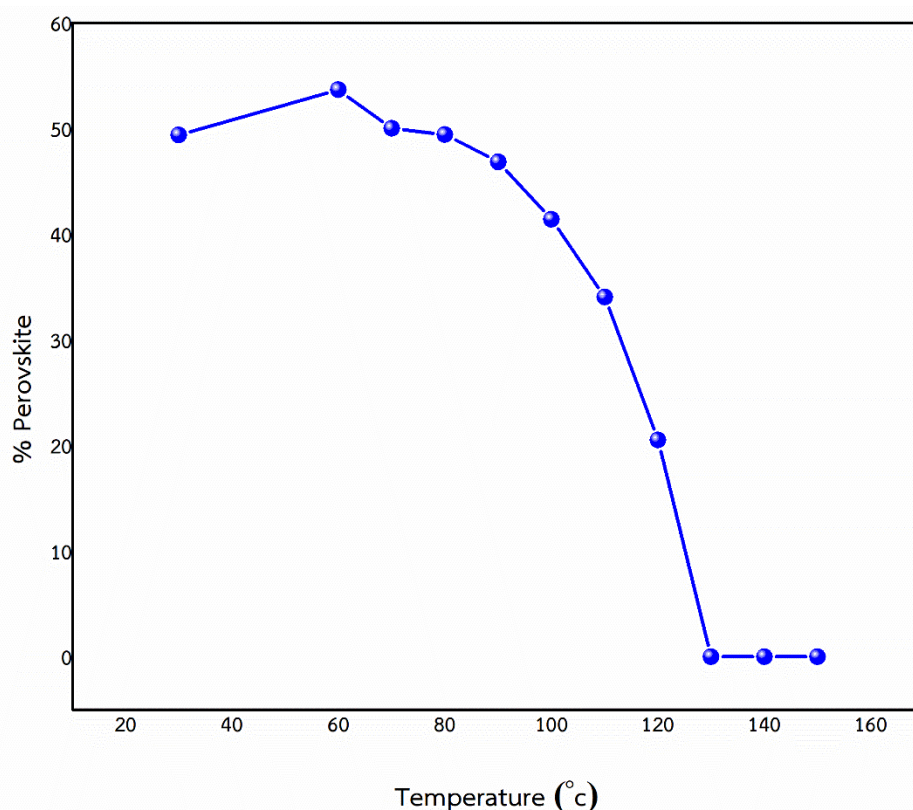


รูปที่ 4.31 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ โดยมีอุณหภูมิอบอ่อนที่แตกต่างกัน

รูปที่ 4.13 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ที่ปลูกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่อง โดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ as additive in sequential spin-coating deposition) พบที่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส มีเฟสผสมของสารตั้งต้นเลด (II) ไอโอไดด์ (PbI_2) และเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 100 110 และ 120 องศาเซลเซียส เฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) มีปริมาณลดลงตามลำดับ และที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสขึ้นไป ไม่ปรากฏเฟสของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) อีก ปรากฏเพียงเฟสของเลด (II) ไอโอไดด์ (PbI_2) ที่มีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากการสลายตัวของเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์เพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) ดังสมการที่ 4.14



จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอินสิตูของฟิล์มบางเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (รูปที่ 4.31) สามารถคำนวณหาร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ (%perovskite) ได้ดังรูปที่ 4.32



รูปที่ 4.32 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์ เพอรอฟสไกต์ ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ กับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.32 พบว่าจากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ มีการเพิ่มขึ้นและลดลงเพียงเล็กน้อย จากนั้นจึงเริ่มสลายตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส และสลายตัวอย่างสมบูรณ์ไม่ปรากฏเฟสของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป

จากผลการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ as additive in sequential spin-coating deposition) ณ สภาวะบรรยากาศปกติ พบว่าไม่สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบเมทิลแอมโมเนียมเลดเฮไลด์เพอรอฟสไกต์ ในระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ได้ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องโดยใช้สารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ในสภาวะบรรยากาศปกติ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาเรื่องการเตรียมฟิล์มบางออร์แกนอเมทัลิกเฮไลด์เพอโรฟไกต์ ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MI}_{1-x}\text{Cl}_x$ โดยที่ M คือ Pb และ Sn พบว่าสามารถสรุปได้ดังนี้

1. สามารถเสนอกระบวนการเตรียมฟิล์มบางที่บริสุทธิ์แบบใหม่ที่เรียกว่า “กระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องผ่านสารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ” ได้สำเร็จ

2. สามารถเตรียมฟิล์มบางออร์แกนอเมทัลิกเฮไลด์เพอโรฟไกต์ ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MI}_{1-x}\text{Cl}_x$ โดยที่ M คือ Pb และ Sn บริสุทธิ์ ได้ด้วยกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องผ่านสารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ในสภาวะบรรยากาศปกติ

3. ฟิล์มบางออร์แกนอเมทัลิกเฮไลด์เพอโรฟไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MI}_{1-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมด้วยกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงหลายชั้นต่อเนื่องผ่านสารเติมแต่ง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ จะมีเสถียรภาพทางความร้อนมากกว่าฟิล์มบางออร์แกนอเมทัลิกเฮไลด์เพอโรฟไกต์ ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MI}_{1-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียม ด้วยกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงชั้นตอนเดียว ซึ่งมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่า 160 องศาเซลเซียส

4. เมื่อทำการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นพบว่า สารละลายตั้งต้นที่ความเข้มข้น 0.25 โมลาลิตี เป็นความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มบางออร์แกนอเมทัลิกเฮไลด์เพอโรฟไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MI}_{1-x}\text{Cl}_x$

5. เมื่อทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ และเวลาการอบอ่อนจะพบว่า ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การเตรียมฟิล์มบางออร์แกนอเมทัลิกเฮไลด์เพอโรฟไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MI}_{1-x}\text{Cl}_x$ บริสุทธิ์ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าเมื่อให้เวลาในการอบอ่อนเพิ่มมากขึ้น จะส่งผลให้มีความเป็นผลึกเพิ่มสูงขึ้น ขนาดเกรนใหญ่ขึ้นตามลำดับ

6. ฟิล์มบางออร์แกนอเมทัลิกเฮไลด์เพอโรฟไกต์ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MI}_{1-x}\text{Cl}_x$ สามารถมีเสถียรภาพอยู่ในสภาวะบรรยากาศปกติได้นานถึง 7 สัปดาห์

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ทำการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางออร์แกนอเมทัลิกเฮไลด์เพอโรฟไกต์ ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MI}_{1-x}\text{Cl}_x$ โดยที่ M คือ Pb และ Sn ในสัดส่วนองค์ประกอบที่ $x = 0.0-1.0$ เพื่อเป็นการให้ได้องค์ความรู้ให้ได้ครบทั้งระบบของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MI}_{1-x}\text{Cl}_x$

2. ควรนำฟิล์มบางออร์แกนอเมทัลิกเฮไลด์เพอโรฟไกต์ ในระบบ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MI}_{1-x}\text{Cl}_x$ ซึ่งเป็นชั้นรับแสงของอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ มาทำการประกอบเป็นชุดอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์เพื่อศึกษาค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์

เอกสารอ้างอิง

- [1] J. Montgomery, Renewable Energy World. (2013). Solar Cell Efficiency Round-Up: Thin Film Closing the Gap with Silicon. Retrieved June 5 2018, from <https://www.renewableenergyworld.com/articles/2013/01/solar-cell-efficiency-round-up-thin-film-is-closing-the-gap-with-silicon.html>
- [2] Clevios™ for Organic Solar Cells. Retrieved June 8 2018, from https://www.heraeus.com/media/media/hec/documents_hec/brochures_en/OPV_Solar_Cells.pdf
- [3] J. Ayre, Cleantecnica. (2013). Dye-Sensitized Solar Cells Achieve Record Efficiency Of 15%. Retrieved June 8 2018, from <https://cleantecnica.com/2013/07/15/dye-sensitized-solar-cells-achieve-record-efficiency-of-15/>
- [4] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Lev, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A. W.Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (Version 53), Prog Photovolt Res Appl. 27 (2019) 3–12. doi:10.1002/pip.3102.
- [5] Best Research-Cell Efficiency Chart. Retrieved May 1 2019, from <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-190416.pdf>
- [6] F. Jiandong, J. Baohua, G. Min, Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells, Photon. Res. 2 (2014) 111-120. doi:10.1364/PRJ.2.000111.
- [7] E. Seale, (2003). Photovoltaic (effect). Retrieved June 20 2018, from <http://encyclobeamia.solarbotics.net/articles/photovoltaic.html>.
- [8] C. Yuanhang, Y. Qing-Dan, X. Jingyang, X. Qifan, L. Ho-Wa, G. Zhiqiang, Y. Hin-Lap, T. Sai Wing, On the Decomposition of Organometal Halide Perovskite Films on Zinc Oxide Nanoparticles, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 19986–19993. doi:10.1021/acsami.5b04695
- [9] K.O. Brinkmann, J. Zhao^{1,2}, N. Pourdavoud, T. Becker, T. Hu, S. Olthof, K. Meerholz, L. Hoffmann, T. Gahlmann, R. Heiderhoff, M.F. Oszajca, N.A. Luechinger, D. Rogalla, Y. Chen, B. Cheng, T. Riedl, Suppressed decomposition of organometal

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- halide perovskites by impermeable electron-extraction layers in inverted solar cells, *Nature Communications*. 8 (2017) 1-9. doi:10.1038/ncomms13938.
- [10] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, ไฟฟ้าจากแสงอาทิตย์, (n.d.).
- [11] กระทรวงพลังงานกรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, คู่มือการพัฒนาและการลงทุนผลิตพลังงานทดแทน ชุดที่ 2, n.d.
- [12] T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya, Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects, *Sol. Energy*. 85 (2011) 1580–1608. doi:10.1016/j.solener.2010.12.002.
- [13] S. Sharma, K.K. Jain, A. Sharma, Solar Cells: In Research and Applications—A Review, *Mater. Sci. Appl.* 6 (2015) 1145–1155. doi:10.4236/msa.2015.612113.
- [14] M.T. Kibria, A. Ahammed, S.M. Sony, F. Hossain, A Review : Comparative studies on different generation solar cells technology, *Proc. 5th Int. Conf. Environ. Asp. Bangladesh (ICEAB 2014)*. (2014) 51–53.
- [15] Difference between monocrystalline polycrystalline and Amorphous thin film solar cell?, (2017). <http://www.glasscity.in/difference-between-monocrystalline-polycrystalline-and-amorphous-thin-film-solar-cell/>.
- [16] POLY VS MONO CRYSTALLINE, (n.d.). <http://www.tindosolar.com.au/learn-more/poly-vs-mono-crystalline/>.
- [17] What are Thin Film Solar Panels?, (n.d.). <https://understandsolar.com/thin-film-solar-panels>.
- [18] Dye-sensitized solar cell, (n.d.). https://en.wikipedia.org/wiki/Dye-sensitized_solar_cell.
- [19] C. Cornell, Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cell Could Quadruple Power Efficiency, (n.d.). <https://www.huffingtonpost.com/entry/organic-inorganic-hybrid-perovskite-solar-cell>.
- [20] A. S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology, *Mat Res Innovat.* 4 (2000) 3-26. doi:10.1007/s100190000062.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [21] T. Bongkarn, Phase transformation in lead barium zirconate ceramics. Chiang mai University, Chiang mai. (2005)
- [22] N. Vittayakorn Synthesis and Characterization of Mixed Normal and Relaxor Ferroelectric Materials. In: Materials science: Chiang mai university. (2005)
- [23] N.R.E. Laboratory, Best research-cell efficiencie, (n.d.). <https://www.nrel.gov/pv>.
- [24] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6050–6051. doi:10.1021/ja809598r.
- [25] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Sci. Rep.* 2 (2012) 591. doi:10.1038/srep00591.
- [26] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature.* 499 (2013) 316–319. doi:10.1038/nature12340.
- [27] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith, Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science.* 338 (2012) 643–647. doi:10.1126/science.1228604 [doi].
- [28] G.E. Eperon, V.M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, H.J. Snaith, Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 151–157. doi:10.1002/adfm.201302090.
- [29] M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature.* 501 (2013) 395–398. doi:10.1038/nature12509.
- [30] M. Habibi, F. Zabihi, M.R. Ahmadian-yazdi, M. Eslamian, Progress in emerging

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- solution-processed thin film solar cells – Part II : Perovskite solar cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 62 (2016) 1012–1031. doi:10.1016/j.rser.2016.05.042.
- [31] Y. Zhao, K. Zhu, CH₃NH₃Cl-Assisted One-Step Solution Growth of CH₃NH₃PbI₃: Structure, Charge-Carrier Dynamics, and Photovoltaic Properties of Perovskite Solar Cells, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014). doi:10.1021/jp502696w.
- [32] P. Docampo, F.C. Hanusch, S.D. Stranks, M. Döblinger, J.M. Feckl, M. Ehrensperger, N.K. Minar, M.B. Johnston, H.J. Snaith, T. Bein, Solution Deposition-Conversion for Planar Heterojunction Mixed Halide Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1400355. doi:10.1002/aenm.201400355.
- [33] S.T. Williams, F. Zuo, C. Chueh, C. Liao, P. Liang, A.K. Jen, Role of Chloride in the Morphological Evolution of Organo-Lead Halide Perovskite Thin Films, *ACS Nano.* 8 (2014) 10640–10654. doi:10.1021/nn5041922.
- [34] L. Zheng, D. Zhang, Y. Ma, Z. Lu, Z. Chen, S. Wang, L. Xiao, Q. Gong, Morphology Control of the Perovskite Film for Efficient Solar Cells, *Dalt. Trans.* (2012).
- [35] S. Paek, N. Cho, H. Choi, H. Jeong, J.S. Lim, J. Hwang, Improved External Quantum Efficiency from Solution-Processed (CH₃NH₃)PbI₃ Perovskite/PC71BM Planar Heterojunction for High Efficiency Hybrid Solar Cells, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 25899–25905. doi:10.1021/jp508162p.
- [36] D. Liu, M.K. Gangishetty, T.L. Kelly, Effect of CH₃NH₃PbI₃ thickness on device efficiency in planar heterojunction perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 19873–19881. doi:10.1039/C4TA02637C.
- [37] L. Zheng, Y. Ma, S. Chu, S. Wang, B. Qu, L. Xiao, Z. Chen, Q. Gong, Z. Wu, X. Hou, Improved Light Absorption and Charge Transport for Perovskite Solar Cells with Rough Interfaces by Sequential Deposition, *Nanoscale.* 6 (2014) 8171–8176. doi:10.1039/x0xx00000x.
- [38] Z. Xiao, C. Bi, Y. Shao, Q. Dong, Q. Wang, Y. Yuan, C. Wang, Y. Gao, J. Huang, Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- solution-processed precursor stacking layers, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2619–2623. doi:10.1039/C4EE01138D.
- [39] J. Im, H. Kim, N. Park, Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells : One-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃ Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells : One-step versus two-step deposition, *APL Mater.* 2. 81510 (2015). doi:10.1063/1.4891275.
- [40] J.H. Im, I.H. Jang, N. Pellet, M. Grätzel, N.G. Park, Growth of CH₃ NH₃ PbI₃ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 927–932. doi:10.1038/nnano.2014.181.
- [41] Z. Xiao, Q. Dong, C. Bi, Y. Shao, Y. Yuan, J. Huang, Solvent Annealing of Perovskite-Induced Crystal Growth for Photovoltaic-Device Efficiency Enhancement, *Adv. Mater.* 26 (2014) 6503–6509. doi:10.1002/adma.201401685.
- [42] C.W. Chen, H.W. Kang, S.Y. Hsiao, P.F. Yang, K.M. Chiang, H.W. Lin, Efficient and uniform planar-type perovskite solar cells by simple sequential vacuum deposition, *Adv. Mater.* (2014) 1–6. doi:10.1002/adma.201402461.
- [43] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.S. Duan, H.H. Wang, Y. Liu, G. Li, Y. Yang, Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 622–625. doi:10.1021/ja411509g.
- [44] เห็นประเสริฐแท้ ศุภฤกษ์, ทำไมต้องมีเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction), 2555.
- [45] รักไทยเจริญชีพ ศันสนีย์, การวัดขนาดอนุภาคนาโนเมตรด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction, *วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริหาร.* 194 (2557) 34–35.
- [46] วิรุญจิตร ศุภมาส, การเตรียมและศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก (1-x)PbZrO₃-xPbZ(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃, *สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง,* 2552.
- [47] ปัดมิ่ง ภัทรลักษณ์, การศึกษาสมบัติของวัสดุเชิงประกอบระหว่างพอลิไทโอพีนกับซิงค์ออกไซด์ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแสงอัลตราไวโอเล็ต, *สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง,* 2556.

ประวัติผู้เขียน

1. ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) นายกอบชัย อุ้นแก้ว
(ภาษาอังกฤษ) KOPCHAI UNKAEW
2. เพศ ชาย
3. วัน เดือน ปีเกิด 25 กรกฎาคม 2536
4. ประวัติการศึกษา
สำเร็จการศึกษามัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนพนมสารคาม“พนมอดุลวิทยา” ปีการศึกษา 2553
สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ นาโน ปีการศึกษา 2557
5. ประวัติการได้รับรางวัลหรือการประกาศเกียรติคุณ
 1. Best poster presentation Award, the First Materials Research Society of Thailand International Conference, Thailand (2017)
6. ผลงานวิจัย
 - 6.1 ผลงานที่นำเสนอในการประชุมระดับนานาชาติ
Poster Presentations
 1. **K. Unkaew**, S. Wirunchit, A. Rangkasikorn, N. Kayunkid, J. Nukeaw “Study of the Specific Proportion of Organic – Inorganic Hybrid Perovskite Metal Obtained by Solution Deposition Processes”, Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016), Pattaya, Thailand 27-29 July, 2016
 2. **K. Unkaew**, S. Wirunchit, A. Rangkasikorn, N. Kayunkid, J. Nukeaw “Influence of the annealing temperature on the organometallic halide perovskite phase formation in open air”, Pure and Applied Chemistry International Conference 2017 (PACCON 2017)
 3. K. Unkaew, S. Wirunchit, A. Rangkasikorn, N. Kayunkid, J. Nukeaw “Influence of the annealing temperature on the organometallic halide perovskite phase formation via CH₃NH₃Cl as additive in sequential deposition process” The First Materials Research Society of Thailand International Conference (MRS 2017) The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand (October 31st - November 3rd, 2017)
 - 6.2 ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ
 - 1 **K. Unkaew**, S. Wirunchit, A. Rangkasikorn, N. Kayunkid, J. Nukeaw “Study of the Specific Proportion of Organic – Inorganic Hybrid Perovskite Metal Obtained by Solution Deposition Processes” STEMa Proceeding (2016) ;pp 86-89

- 2 **Kopchai Unkaew**, Adirek Rangkasikorn, Sakon Rahong, Navaphun Kayunkid, Supamas Wirunchit, Jiti Nukeaw “Influence of the annealing temperature on the organometallic halide perovskite phase formation via $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential deposition process” *Materials Today: Proceedings, In Press*.

ประวัติผู้เขียน

1. ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) นายกอบชัย อุ่นแก้ว
(ภาษาอังกฤษ) KOPCHAI UNKAEW
2. เพศ ชาย
3. วัน เดือน ปีเกิด 25 กรกฎาคม 2536
4. ประวัติการศึกษา
สำเร็จการศึกษามัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนพนมสารคาม“พนมอดุลวิทยา” ปีการศึกษา 2553
สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ นาโน ปีการศึกษา 2557
5. ประวัติการได้รับรางวัลหรือการประกาศเกียรติคุณ
 1. Best poster presentation Award, the First Materials Research Society of Thailand International Conference, Thailand (2017)
6. ผลงานวิจัย
 - 6.1 ผลงานที่นำเสนอในการประชุมระดับนานาชาติ
Poster Presentations
 1. K. Unkaew, S. Wirunchit, A. Rangkasikorn, N. Kayunkid, J. Nukeaw “Study of the Specific Proportion of Organic – Inorganic Hybrid Perovskite Metal Obtained by Solution Deposition Processes”, Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016), Pattaya, Thailand 27-29 July, 2016
 2. K. Unkaew, S. Wirunchit, A. Rangkasikorn, N. Kayunkid, J. Nukeaw “Influence of the annealing temperature on the organometallic halide perovskite phase formation in open air”, Pure and Applied Chemistry International Conference 2017 (PACCON 2017)
 3. K. Unkaew, S. Wirunchit, A. Rangkasikorn, N. Kayunkid, J. Nukeaw “Influence of the annealing temperature on the organometallic halide perovskite phase formation via CH₃NH₃Cl as additive in sequential deposition process” The First Materials Research Society of Thailand International Conference (MRS 2017) The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand (October 31st - November 3rd, 2017)
 - 6.2 ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ
 - 1 K. Unkaew, S. Wirunchit, A. Rangkasikorn, N. Kayunkid, J. Nukeaw “Study of the Specific Proportion of Organic – Inorganic Hybrid Perovskite Metal Obtained by Solution Deposition Processes” STEMa Proceeding (2016) ;pp 86-89

- 2 **Kopchai Unkaew**, Adirek Rangkasikorn, Sakon Rahong, Navaphun Kayunkid, Supamas Wirunchit, Jiti Nukeaw "Influence of the annealing temperature on the organometallic halide perovskite phase formation via $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ as additive in sequential deposition process" *Materials Today: Proceedings*, In Press.