



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการสังเคราะห์ที่รวดเร็วและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า CZTS ด้วยการฉายรังสีไมโครเวฟเพื่อนำไปใช้สำหรับเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดโค้งงอได้

(Fast and Green Synthesis of CZTS by Microwave Irradiation Applied for Flexible Solar Cell)

หัวหน้าโครงการวิจัย

ดร. นรวิชญ์ ไกรนรา

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล

(งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561

มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ 256109A1080049

สัญญาเลขที่ ๒๐๙/๒๕๖๑

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการสังเคราะห์ที่รวดเร็วและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า CZTS ด้วยการฉายรังสีไมโครเวฟเพื่อนำไปใช้สำหรับเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิด

โค้งงอได้

(Fast and Green Synthesis of CZTS by Microwave Irradiation Applied for Flexible Solar Cell)

หัวหน้าโครงการวิจัย

ดร. นรวิชญ์ ไกรนรา

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

กันยายน พ.ศ. 2562

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ เลขที่สัญญา 209/2561

Acknowledgement

This work was financially supported by the Research Grant of Burapha University through National Research Council of Thailand (Grant no. 209/2561)

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS) ในระบบปิดภายใต้การฉายรังสีไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 100, 200 และ 300 วัตต์ ในระยะเวลา 5 นาที โดยผลิตภัณฑ์มีการเปรียบเทียบการใช้สารตั้งต้น 2 ตัวดังต่อไปนี้ คือ thiourea และ Na_2S โดยมี Glutaraldehyde เป็นสารควบคุมขนาดอนุภาค พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นผงสีดำแกมเขียวร้อยละผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 66.94 – 105.76% และผลการทดลองพบว่าที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ มีร้อยละของผลิตภัณฑ์สูงสุดเท่ากับ 75.01 และ 105.76% ของอนุภาคที่ใช้ thiourea และ Na_2S เป็นสารตั้งต้นตามลำดับ อนุภาคที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะอนุภาคและองค์ประกอบธาตุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นโครงผลึกแบบแผ่นซ้อนทับกัน CZTS ที่มี อัตราส่วนโมลเท่ากับ 2:1:1:4 สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้ thiourea เป็นสารตั้งต้น

คำสำคัญ คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ไมโครเวฟ ไทโอยูเรีย โซเดียมซัลไฟด์

Abstracts

Closed system synthesis of CZTS particles under 100, 200 and 300 watt microwave irradiation was studied for 5 minutes. The products obtained by thiourea and Na_2S as reactants were compared. Glutaraldehyde were used as particle size controller. %Yield of Greenish black powder CZTS particles was obtained between 66.94% to 105.76%. It was found that the highest %yield of synthesis under 300 watt using thiourea and Na_2S are 75.01% and 105.76%, respectively. The characteristics of CZTS particles were obtained by scanning electron microscope (SEM). The results found that the CZTS particles show as stacking of sheet. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ semiconductors were synthesized by 300W microwave irradiation using thiourea as reactants.

คำสำคัญ คอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ไมโครเวฟ ไทโอยูเรีย โซเดียมซัลไฟด์

Key words : CZTS, Microwave, Thiourea, N

สารบัญ

บทที่ 1 บทนำ	หน้า
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตการศึกษา	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 โครงสร้างที่น่าจะเป็นของคอปเปอร์ ซิงค์ ทิน ซัลไฟด์ (CZTS)	4
2.2 เตาไมโครเวฟและรังสีจากเตาไมโครเวฟ	5
2.3 การสร้างคลื่นไมโครเวฟ	6
2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	7
2.5 หลักการทำงานของเครื่อง SEM	7
2.6 การตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์	8
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	9
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	
3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	12
3.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์แคดเมียมซัลไฟด์	
3.2.1 ตอนที่ 1 การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ที่มี thiourea เป็นสารตั้งต้น	13
3.2.2 ตอนที่ 2 การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ ซิงค์ ทิน ซัลไฟด์ที่มี Na ₂ S เป็นสารตั้งต้น โดยมี Glutaraldehyde เป็นสารกำหนดขนาดอนุภาค	14
3.3 การเตรียมตัวอย่างเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์	14
บทที่ 4 ผลการทดลอง	
4.1 การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการฉายรังสีไมโครเวฟต่อค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ (%yield)	15
4.2 การวิเคราะห์และตรวจสอบอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์	16

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	
5.1 สรุปผลการทดลอง	
5.1.1 การศึกษาผลของกำลังวัตต์ที่ใช้ในการฉายรังสีไมโครเวฟต่อค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ CZTS (%yield)	20
5.1.2 การวิเคราะห์และตรวจสอบอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	20
5.1.3 การวิเคราะห์ปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDX)	21
5.2 คำแนะนำ	21
บรรณานุกรม	22
ภาคผนวก	25

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
4.1	สีและค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ CZTS ที่กำลังไฟฟ้าต่าง ๆ	20
4.2	ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ในสภาวะต่างๆ	26

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	ลักษณะของธาตุแคสเทอไรท์	4
2.2	โครงสร้างผลึกของแคสเทอไรท์และสแตนนินท์	5
2.3	แถบเปิดแคสเทอไรท์ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า	5
2.4	กลไกการสร้างคลื่นไมโครเวฟ	6
2.5	ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM	8
2.6	หลักการเกิดรังสีเอกซ์	9
3.1	Flow-chart แสดงวิธีการสังเคราะห์อนุภาค $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, (CZTS) ที่มี thiourea เป็นสารตั้งต้น	18
3.2	Flow-chart แสดงวิธีการสังเคราะห์อนุภาค $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) ที่มี Na_2S เป็นสารตั้งต้น โดยมี Glutaraldehyde เป็นสารกำหนดขนาดอนุภาค	17
3.3	Flow-chart แสดงวิธีการเตรียมตัวอย่างเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	18
4.1	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์และกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการฉายรังสีไมโครเวฟ (วัตต์) โดยใช้สารตั้งต้น 2 ตัวคือ thiourea และ Na_2S	21
4.2	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ ปริมาณอนุภาคของคอปเปอร์ ซิงค์ ทินและซัลไฟด์ ที่มี thiourea เป็นสารตั้งต้น	22
4.3	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ ปริมาณอนุภาคของคอปเปอร์ ซิงค์ ทินและซัลไฟด์ ที่มี Na_2S เป็นสารตั้งต้นและ Glutaraldehyde เป็นสารกำหนดขนาดอนุภาค	22
4.4	ลักษณะอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (CZTS) ภายใต้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (A) ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์, (B) ที่กำลังไฟฟ้า 200 วัตต์, (C) ที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ และอนุภาคที่มี Na_2S เป็นสารตั้งต้น ถูกกระตุ้นด้วยการฉายรังสีไมโครเวฟ (D) ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์, (E) ที่กำลังไฟฟ้า 200 วัตต์, (F) ที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ ในระยะเวลา 5 นาที	24

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

เคสเตอร์ไรท์(kesterite) มีสูตรโครงสร้างทางเคมี $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, CZTS, CZTSe หรือ $\text{Cu}_2\text{FeSn}(\text{S},\text{Se})_4$ เป็นสารประกอบที่มีค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดซับสูงถึง 10^4 cm^{-1} และมีแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap) กว้าง 1 – 1.5 eV มีลักษณะเป็นแร่สีดำแกมเขียวหาได้ง่ายในธรรมชาติ และราคาถูก ส่วนใหญ่นำมาประยุกต์ใช้งานด้านของเทคโนโลยีแบบฟิล์มบาง จากโครงสร้างของผลึกพบว่า ธาตุซัลไฟด์ (S) พบมากในเคสเตอร์ไรท์ ส่วนซีลีไนด์ (Se) พบมากในโครงสร้างของ สแตนนินท์ เคสเตอร์ไรท์กำลังเป็นที่นิยมนำมาใช้ผลิตเป็นตัวดูดซับของเซลล์แสงอาทิตย์ต้นทุนต่ำ เนื่องจากสารประกอบเคสเตอร์ไรท์ธรรมดาทั่วไป เช่น สังกะสี เหล็กและดีบุกหาได้ง่ายและมีราคาถูกกว่าธาตุบางชนิดเช่น อินเดียม ซึ่งอินเดียมเป็นธาตุที่หายากและมีราคาค่อนข้างสูง

แม้ว่าประสิทธิภาพของเซลล์ที่ทำจากสารประกอบเคสเตอร์ไรท์(kesterite) จะยังต่ำกว่าเซลล์แสงอาทิตย์แบบดั้งเดิมที่ทำจากซิลิกอน แต่เทคโนโลยีฟิล์มบางมีต้นทุนต่ำและยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้กว้างขวางมากกว่ามีการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางโดยใช้ธาตุที่หาได้ง่าย เช่น ทองแดงสังกะสี ดีบุก และซีลีเนียม เซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตได้ให้ประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานถึง 9.6 เปอร์เซ็นต์ ถือว่ามีการพัฒนาได้มากกว่าที่เคยมี โดยความพยายามใช้วัสดุที่มีต้นทุนต่ำสิ่งสำคัญคือมีการจัดให้เซลล์แสงอาทิตย์แบบนี้เข้าไปอยู่ในกลุ่มที่มีประสิทธิภาพเดียวกันกับเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ที่ใช้สารอินเดียมหรือแคดเมียม ซึ่งตอนนั้นมีประสิทธิภาพระหว่าง 9-11 เปอร์เซ็นต์ และยังออกแบบเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อสามารถใช้กระบวนการผลิตที่มีต้นทุนต่ำในการผลิตฟิล์มบาง เช่น การพิมพ์การพ่นและการจุ่มโดยกระบวนการเหล่านี้ไม่ต้องใช้อุปกรณ์สุญญากาศอย่างที่ใช้กับการผลิตฟิล์มบางแบบดั้งเดิมทั่วไปที่มีต้นทุนสูงกว่ามาก

โดยมีวิธีการในการสังเคราะห์ที่หลากหลายวิธีด้วยกัน อาทิเช่น Hot injection, high temperature arrested precipitation, hydrothermal และ microwave ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ โดยการกระตุ้นให้เกิดตะกอนโดยการฉายรังสีไมโครเวฟที่ กำลังไฟฟ้า 100, 200 และ 300 วัตต์ ใช้เวลาในการฉายรังสี 5 นาที เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ที่สภาวะต่างๆ รวมทั้งศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ที่มีการเปรียบเทียบการใช้สารตั้งต้น 2 ตัวดังต่อไปนี้ คือ thiourea และ Na_2S (ที่มี Glutaraldehyde เป็นสารกำหนดขนาดอนุภาค) โดยการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยการฉายรังสีไมโครเวฟนี้ได้รับความนิยมมาก เนื่องจากเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ลดระยะเวลาในการสังเคราะห์ สะดวกต่อการให้ความร้อน และง่ายต่อการควบคุมตัวแปรต่างๆ ซึ่งในประเทศไทยได้มีการใช้เทคโนโลยีไมโครเวฟกันอย่างแพร่หลาย

ในการตรวจสอบอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์จะทำการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM) เพื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุในระดับจุลภาคและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง โดยลำแสงของอิเล็กตรอนจะส่องกราดไปบนผิวของวัตถุ ทำให้ภาพที่ได้มีลักษณะเป็น 3 มิติ นอกจากนี้ยังมีการเชื่อมต่อกับอุปกรณ์ Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDX) สำหรับการวิเคราะห์ธาตุต่างๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่าง ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาวิธีการเตรียมและการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในระบบปิด ด้วยการฉายรังสีไมโครเวฟโดยมีการเปรียบเทียบการใช้สารตั้งต้น 2 ตัวดังต่อไปนี้ คือ thiourea และ Na_2S โดยมี Glutaraldehyde เป็นสารกำหนดขนาดอนุภาค
2. เพื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์
3. เพื่อศึกษาผลกระทบของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ต่อค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์

1.3 ขอบเขตการศึกษา

1. สังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ในระบบปิด ด้วยการฉายรังสีไมโครเวฟโดยมีการเปรียบเทียบการใช้สารตั้งต้น 2 ตัวดังต่อไปนี้ คือ thiourea และ Na_2S โดยมี Glutaraldehyde เป็นสารกำหนดขนาดอนุภาค

2. วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคและองค์ประกอบธาตุเชิงปริมาณด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ที่ต่อกับเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy dispersive x-ray spectrometer; EDX)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เพื่อศึกษาผลของกำลังไฟฟ้าที่มีต่อค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสมของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

2. เพื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้เป็นสารกึ่งตัวนำของเซลล์แสงอาทิตย์หรืออุปกรณ์ไฟฟ้าชนิดต่างๆ

3. เพื่อให้เกิดการพัฒนาเทคนิคและการประยุกต์ใช้เครื่องไมโครเวฟในการสังเคราะห์สารได้

4. ได้เรียนรู้การใช้เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุในระดับจุลภาคได้แก่เครื่องมือวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy dispersive x-ray spectrometer; EDX) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

5. ศึกษาอัตราส่วนของโลหะต่อซัลเฟอร์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งมีประโยชน์ต่อการศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป

6. เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารกึ่งตัวนำให้มีอัตราส่วนโมลของ Cu:Zn:Sn:S เป็นไปตามคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ต้องการ

บทที่ 2

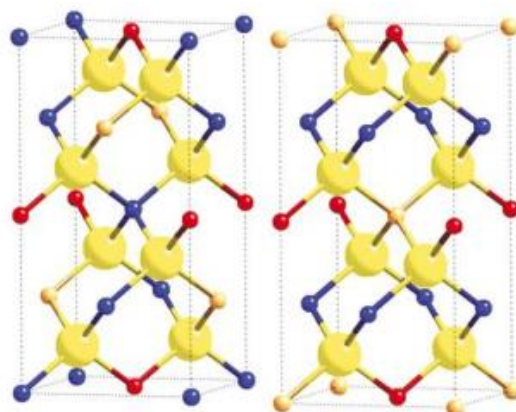
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างที่น่าจะเป็นของคอปเปอร์ ซิงค์ ทิน ซัลไฟด์ (CZTS)

เคสเตอร์ไรท์(kesterite) จัดอยู่ในกลุ่มสแตนไนท์ (stannite) มีสูตรโครงสร้างทางเคมี $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ หรือ CZTS, CZTSe หรือ $Cu_2FeSn(S,Se)_4$ เป็นสารประกอบที่เกิดขึ้นจากพื้นดินที่มีความอุดมสมบูรณ์ปลอดสารพิษเป็นสารประกอบที่มีค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดซับสูงถึง 10^4 cm^{-1} และมีแถบช่องว่างพลังงาน(Energy band gap) กว้าง 1–1.5 eV มีลักษณะเป็นแร่สีดำแกมเขียว ดังรูปที่ 2.1 หาได้ง่ายในธรรมชาติและราคาถูก รู้จักกันครั้งแรกในปีค.ศ. 1958 ในรัสเซียพบในเหมืองแร่หลายแห่งทั้งในรัสเซียอเมริกา ยุโรปจีนส่วนใหญ่นำมาประยุกต์ใช้งานด้านของเทคโนโลยีแบบฟิล์มบาง จากโครงสร้างของผลึกพบว่าเป็นระบบผลึกแบบ Tetragonal คือระบบผลึกแบบนี้มีด้านยาวเท่ากัน 2 ด้าน ส่วนด้านที่ 3 มีความยาวต่างออกไปและทั้ง 3 ด้านทำมุม 90 องศาซึ่งกันและกันและในโครงสร้างของผลึกยังพบว่าธาตุซัลไฟด์(S) พบมากในเคสเตอร์ไรท์ ส่วนซีลีไนด์(Se) พบมากในโครงสร้างของสแตนไนท์ ดังรูปที่ 2.2 เคสเตอร์ไรท์กำลังเป็นที่นิยมนำมาใช้ผลิตเป็นตัวดูดซับของเซลล์แสงอาทิตย์ ต้นทุนต่ำ เนื่องจากสารประกอบเคสเตอร์ไรท์ธรรมดาทั่วไป เช่น สังกะสี เหล็กและดีบุกหาได้ง่ายและมีราคาถูกกว่าธาตุบางชนิดเช่นอินเดียมซึ่งอินเดียมเป็นธาตุที่หายากและมีราคาค่อนข้างสูง



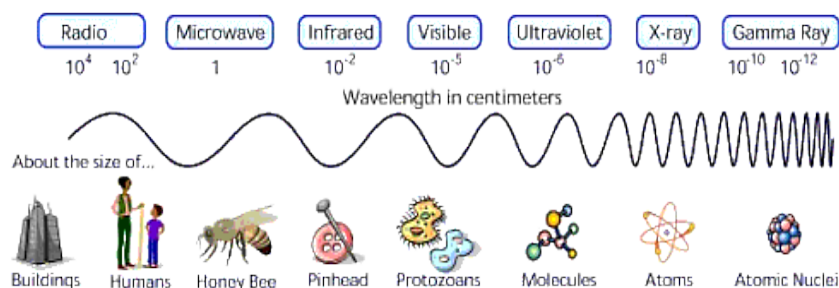
รูปที่ 2.1 ลักษณะของธาตุเคสเตอร์ไรท์ (วารสารข่าววิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจากบรัสเซลส์, 2555)



รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกของเคสโตไรท์ (ซ้าย)และสแตนไนท์ (ขวา)ลูกกลมใหญ่สีเหลืองคือซัลไฟด์(S) ลูกกลมสีเหลืองเล็กคือซีลีไนต์(Se) สีน้ำเงินคือทองแดง(Cu) สีเหลืองคือสังกะสี(Zn) สีแดงคือดีบุก(Sn) (วารสารข่าววิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจากบริษัทเซลล์, 2555)

2.2 เตาไมโครเวฟและรังสีจากเตาไมโครเวฟ

เตาไมโครเวฟใช้คลื่นรังสีไมโครเวฟในการทำอาหาร ซึ่งเป็นคลื่นแบบเดียวกันทั้งเตาที่ใช้ตามบ้าน ร้านค้า หรือโรงงานต่างๆ ปัจจุบันยังไม่มีคำแนะนำที่ชัดเจนในการใช้เตาไมโครเวฟจากผู้ผลิต การดูแลรักษาเพื่อให้ใช้งานได้ดี หรือป้องกันอันตรายจากรังสี เราจึงควรรู้คุณสมบัติบางอย่างและข้อควรระวังในการใช้เตาไมโครเวฟ

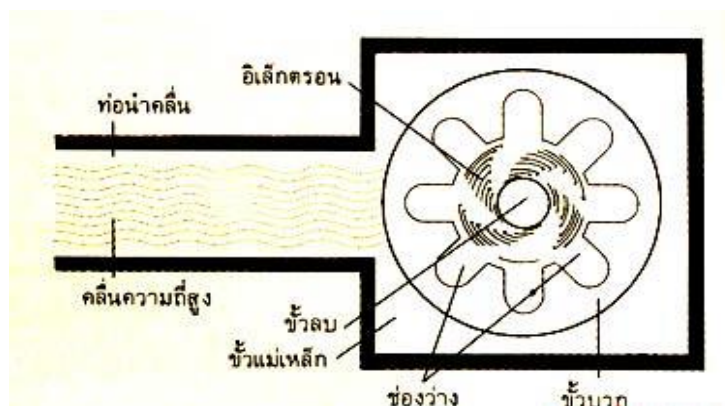


รูปที่ 2.3 แถบแปดตรึมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (บทความสมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย, 2558)

ไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เช่นเดียวกับแสงสว่าง โดยอยู่ในช่วงของคลื่นวิทยุความถี่สูง (High frequency radio wave) เมื่อรังสีมีความถี่สูงขึ้น ความยาวคลื่นจะลดลง คลื่นที่มีความถี่สูงมาก ความยาวคลื่นจึงสั้นมาก ดังนั้น คลื่นชนิดนี้จึงได้ชื่อว่าไมโครเวฟ ซึ่งแปลว่าคลื่นสั้นมาก รังสีอินฟราเรด (Infrared) แสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet) และรังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเช่นเดียวกัน แต่มีความยาวคลื่นสั้นกว่าไมโครเวฟ

คลื่นไมโครเวฟที่ผ่านเข้าไปในสารตัวอย่างหรือของเหลวตัวอย่างจะทำให้โมเลกุลของน้ำเกิดการสั่นตามความถี่ของคลื่นไมโครเวฟ ทำให้เกิดการสั่นหรือเสียดสีกันของโมเลกุล จึงเกิดความร้อนและทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว ความร้อนจะเพิ่มขึ้นเร็วหรือช้าจะขึ้นกับปริมาณความชื้น รูปร่าง ปริมาตร และมวลของสารที่ใส่เข้าไป ปกติพลังงานของคลื่นไมโครเวฟจะถูกดูดกลืนโดยน้ำในสารละลายแล้วเปลี่ยนไปเป็นพลังงานความร้อนหมด (กรรณิกา แทนคำ, 2558)

2.3 การสร้างคลื่นไมโครเวฟ



รูปที่ 2.4 กลไกการสร้างคลื่นไมโครเวฟ (มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคล, 2558)

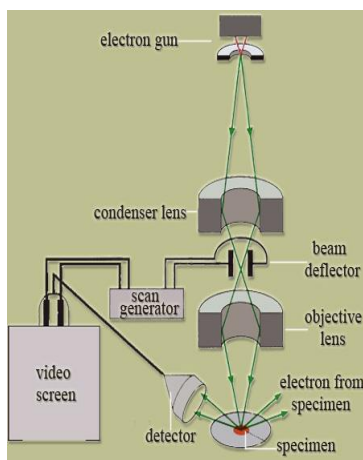
เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลเข้าสู่ขั้วลบของแมกนีตรอน ก็จะปล่อยอนุภาคไฟฟ้าหรืออิเล็กตรอนออกมา อิเล็กตรอนจะวิ่งเข้าหาทรงกระบอกกลางซึ่งภายในเซาะเป็นร่องยาวไว้ ทรงกระบอกนี้ล้อมอยู่รอบขั้วลบ และทำหน้าที่เป็นขั้วบวก ขณะเดียวกันสนามแม่เหล็กจากขั้วแม่เหล็ก ประกอบกับลักษณะช่องว่างเป็นร่องยาวจะส่งผลให้เกิดแรงผลักดันอิเล็กตรอนให้วิ่งเป็นวงกลมรอบขั้วลบ เกิดสภาพเหมือนกับมีกระแสไฟฟ้าไหลกลับไปกลับมาอย่างรวดเร็ว ซึ่งผลที่ได้ก็คือจะเกิดคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (เส้นที่มีลักษณะเป็นคลื่น) ที่มีอัตราการเปลี่ยนแปลงกลับไปกลับมาเท่ากันจากนั้นก้านส่งคลื่นก็จะส่งคลื่นเข้าสู่ท่อนำคลื่นต่อไป

2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ Electron เป็นแหล่งกำเนิดแสง เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะพื้นฐานของวัสดุในระดับจุลภาค ซึ่งเป็นรายละเอียดที่เล็กมาก และเนื่องจากข้อจำกัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่มีความยาวคลื่นแสงขนาดใหญ่กว่าลักษณะพื้นฐานบางชนิดที่ต้องการศึกษา และกำลังความสามารถในการแยกชัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงธรรมดาที่มีค่าต่ำ ใช้วัตถุเล็กสุดประมาณ 0.2 ไมโครเมตร และให้กำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 3000 เท่า ซึ่งไม่สามารถตรวจสอบรายละเอียดของวัตถุที่มีขนาดเล็กมากๆได้ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง มีความสามารถในการแยกชัดดี เนื่องจากมีความยาวคลื่นสั้น เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของวัสดุ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายมากกว่า 3000 เท่า จนถึงระดับมากกว่า 100,000 เท่า และสามารถแจจแจงรายละเอียดของภาพ ซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 นาโนเมตร อีกทั้งยังสามารถใช้งานร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์อื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) ที่เป็นข้อมูลทางเคมี จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน (สรินญา ชวพันธ์, 2012)

2.5 หลักการทำงานของเครื่อง SEM

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ

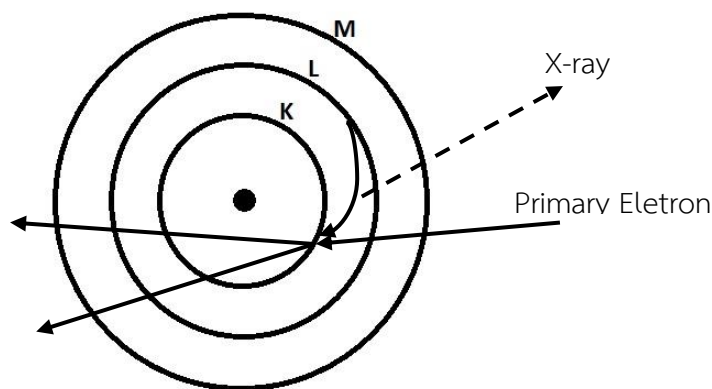


รูปที่ 2.5 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM (สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้มหาวิทยาลัยมหิดล, 2558)

ข้อดีของเครื่อง SEM เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) คือ ภาพโครงสร้างที่เห็นจากเครื่อง SEM จะเป็นภาพลักษณะ 3 มิติ ในขณะที่ภาพจากเครื่อง TEM จะให้ภาพลักษณะ 2 มิติ อีกทั้งวิธีการใช้งานเครื่อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่ายกว่าเครื่อง TEM มาก

2.6 การตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray Spectroscopy; EDX)

มีหลักการจากการกระเจิงของอิเล็กตรอนในชิ้นงานแล้วปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาซึ่งรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานั้นเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุที่ปล่อยออกมา ซึ่งในอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสที่มีประจุบวก และอิเล็กตรอนที่มีประจุลบอยู่รอบๆ ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างประจุภายในอะตอม แต่ประจุทั้งสองจะต้องสมดุลกันในแต่ละธาตุการเรียงตัวของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสของอะตอมนั้นเป็นที่เข้าใจกันมาเป็นเวลานานแล้วว่าจะเป็นลักษณะของวงอิเล็กตรอน (Electron shells) โดยอิเล็กตรอนชั้นในสุดจะมีพลังงานต่ำสุด แต่มีพลังงานพันธะที่แข็งแกร่งที่สุด และอิเล็กตรอนชั้นนอกนั้นจะมีพลังงานศักย์สูงแต่พลังงานพันธะต่ำ และระดับชั้นพลังงานชั้นต่างๆ ของอิเล็กตรอนจะเรียงจากวงในออกไปนอกได้ ดังนี้ K, L, M, N, O, P และ Q ตามลำดับ และเนื่องจากความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนรอบๆนิวเคลียส ทำให้อิเล็กตรอนดั้งเดิม (Primary electron) ที่มีพลังงานศักย์มากกว่าจึงมักจะไปแทนที่ในระดับพลังงานชั้น K มากกว่าชั้น L (มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2558)



รูป 2.6 หลักการเกิดรังสีเอกซ์ (มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2558)

การชนของอิเล็กตรอนตั้งต้นจะเข้าไปชนอิเล็กตรอนภายในวงให้หลุดออกไปจากอะตอมจึงเกิดสถานะที่ถูกกระตุ้นคือ ไม่เสถียร จึงมีความพยายามทำให้เกิดการเสถียร โดยการที่อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงนอกจะเข้าไปแทนที่ โดยกระโดดลงไปแทนที่ช่องว่างที่อิเล็กตรอนวงในหลุดออกไป แล้วทำให้เกิดการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ (X-ray photon) ซึ่งมีพลังงานเท่ากับความแตกต่างของอิเล็กตรอนจากระดับชั้นพลังงานที่เข้ามาแทนที่กันดังรูป 2.7 และตัวรับสัญญาณจะรับรังสีเอกซ์ที่ถูกปลดปล่อยออกมานับจำนวนและพลังงานที่ปล่อยออกมาแล้วนำเสนอในรูปของกราฟระหว่างระดับพลังงานและจำนวนที่ปลดปล่อยออกมาซึ่ง อิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของธาตุต่างๆ ก็จะมีพลังงานแตกต่างกันไป ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวดังนั้น เราสามารถวิเคราะห์ชิ้นงานได้ว่ามีองค์ประกอบของธาตุอะไรบ้าง และมีปริมาณเป็นสัดส่วนเท่าใด

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ingrid et al (2011) เซลล์แสงอาทิตย์ชัลโคไพไรต์ (Chalcopyrite) หรือ CuInSe_2 เป็นโลหะผสมที่ทำให้ประสิทธิภาพสูงขึ้น เนื่องจากธาตุอินเดียมเป็นธาตุที่หายากจึงเกิดปัญหาการขาดแคลน จึงมีการนำเสนอเคสเตอร์ไรท์ (kesterite) ที่มีสูตรโครงสร้างคือ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ มาใช้งานแทนซึ่งเคสเตอร์ไรท์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากตามทฤษฎีแล้วเคสเตอร์ไรท์(kesterites)และชัลโคไพไรต์(chalcopyrites) มีความเหมือนและแตกต่างกันโดยการตรวจสอบด้วยวิธีการหลากหลายวิธีเช่น การ X-ray diffraction , การสแกนกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน และ luminescence

Venkata et al (2015) ศึกษาอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS) ที่เป็นสารกึ่งตัวนำประเภทพีที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมเป็นสารที่นำมาประยุกต์ใช้งานในด้านของเซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบาง ในปัจจุบันมีประยุกต์วิธีการสังเคราะห์ที่รวดเร็วและเชื่อถือได้โดยการฉายด้วยรังสีไมโครเวฟไปยังสารละลายเพื่อให้ได้อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (CZTS) การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์(CZTS) ได้รับการยืนยันโดยการฉายรังสีและการตรวจวัดด้วยเครื่องรามาน สเปกโตรสโกปีคุณสมบัติของแสง เช่น แถบช่องว่างพลังงานที่ได้มากจากการพลอตของ T_{auc} สามารถตรวจสอบด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล แอพซอพซัน สเปกโตรโฟโตเมทรีได้ค่าเท่ากับ 1.27 eV ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับแสงอาทิตย์ จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM)และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(Scanning Electron Microscope : SEM) พบว่าได้โครงสร้าง 3 มิติระดับนาโนมีที่เป็นลักษณะเหมือนดอกไม้จากผลึก CZTS

Delbos (2012) นำเคสเตอร์ไรท์ หรือ $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$, CZTS ซึ่งเป็นสารที่สามารถเตรียมได้ง่ายและราคาถูกมาทดลองใช้เป็นสารกึ่งตัวนำในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง พบว่าเคสเตอร์ไรท์มี

ความเหมาะสมสำหรับการใช้งานในด้านเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางเป็นอย่างมาก จึงเป็นที่ได้รับความสนใจจากกลุ่มนักวิทยาศาสตร์เป็นอย่างมาก และได้มีการนำไปปรับปรุงและใช้งานในกระบวนการเซลล์แสงอาทิตย์แบบ Copper Indium Gallium Sulfide/Selenide, CIGS นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ ได้มีการแสดงความคิดเห็นรวมถึงคำอธิบายเกี่ยวกับโครงสร้างและคุณสมบัติของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTS) ด้วย

Wei et al (2013) สังเคราะห์ $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ ด้วยการฉายรังสีไมโครเวฟ ซึ่งเป็นสารที่ละลายน้ำได้และคุณภาพสูงควบคุมขนาดอนุภาคโดยกลูตาไธโอล(GSH) ซึ่งมีขนาดของอนุภาคประมาณ 3.3 นาโนเมตร และสีที่มองเห็นจะอยู่ในช่วง ยูวี วิชชิล-อินฟราเรด ความเป็นพิษต่ำ มีคุณสมบัติการเรืองแสงถูกนำมาใช้เป็นป้ายสัญญาณ fluoroimmunoassay biomarker ของ IL-6 และนำมาวินิจฉัยโรคมะเร็งและโรคอื่นๆได้

Cao et al (2013) การพัฒนาเพื่อสังเคราะห์ฟิล์มบาง $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) แบบชั้นตอนเดียวศึกษาผลกระทบของพีเอชและสารตั้งต้น ZnCl_2 ต่อการก่อตัวของ CZTS พบว่าที่พีเอช 3.5 – 4 และปริมาณซิงค์คลอไรด์ 1.75 มิลลิโมล จะได้ฟิล์มบางที่มีคุณภาพสูง มีโครงสร้างผลึกเคสเตอร์ไรท์ (kesterite) มีช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 1.48 อิเล็กตรอนโวล มีประสิทธิภาพ 0.3 เปอร์เซ็นต์

Hao et al (2010) $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, (CZTSe) เป็นหนึ่งในวัสดุที่นำมาใช้งานในชั้นดูดกลืนของเซลล์แสงอาทิตย์ มีองค์ประกอบหลักคือ ซิงค์และดีบุก ซึ่งมีความพิษน้อยมาก และมีค่าแถบช่องว่างพลังงานอยู่ที่ประมาณ 1.5 eV และมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงที่สูงประมาณ 10^4 cm^{-1} ดังนั้นอนุภาคผลึกของ CZTSe ในตัวทำละลายคือ oleylamine (OLA) สามารถสังเคราะห์ขึ้นมาจากวิธีการ hot-injection การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยา อัตราส่วนโมล รูปร่างของอนุภาคและสเปกตรัมการดูดกลืน ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), transmission electron microscopy (TEM) และ UV-vis absorption spectra จากผลการศึกษาพบว่า monodispersed ของ nanocrystals เป็น polycrystalline ที่มีเฟสเดียวอยู่ในช่วง 15-20 nm. การวัดแสงที่แสดงให้เห็นอยู่ในช่องว่างตรงวงมีค่าเท่ากับ 1.52 eV ซึ่งเหมาะสมที่สุดสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ต้นทุนต่ำ

Chao et al (2011) การสังเคราะห์ด้วยวิธี high เป็นการสังเคราะห์ด้วยวิธีที่ง่าย ราคาถูก ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 220 องศาเซลเซียส โดยใช้ Oleylamine และ Oleic acid เป็นตัวกระตุ้นและควบคุมอนุภาคอนุภาคตามลำดับ และได้โครงสร้างเป็นผลึกขนาดเล็กระดับนาโน ซึ่งได้ปริมาณผลิตภัณฑ์และคุณภาพที่สูง

Shri et al (2013) การศึกษาสังเคราะห์ผลึกนาโนของ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) โดยกระบวนการ hydrothermal โดยใช้ thiourea และ sulfur(S) เป็นสารตั้งต้น จากนั้นนำผลึกนาโนของ CZTS ไป

วิเคราะห์ในเชิงคุณภาพโดยใช้รังสีเอกซ์เพื่อดูขนาดและพื้นที่ของอนุภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM) แสดงจุดรวมอยู่ที่ช่วง 337.5 – 1 cm. โดยเป็นการยืนยันความบริสุทธิ์ของอนุภาค CZTS ที่สังเคราะห์ได้ การสังเคราะห์เคสเตอร์ไรท์(kesterite) โดยกระบวนการ hydrothermal ทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 – 5 นาโนเมตร อีกทั้งการสังเคราะห์โดยกระบวนการ hydrothermal เป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและยังให้ค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ได้สูงที่สุดถึง 90% จากนั้นมีการตรวจวัดด้วยเทคนิค ยูวี-วิสิเบิล แอปซอพซัน สเปกโตรโฟโตเมทรี ทำให้เห็นช่วง band gap ของการสังเคราะห์อนุภาค CZTS เป็น 1.7 eV ซึ่งมีค่าที่เหมาะสมสำหรับแผงวงจรเซลล์แสงอาทิตย์

Brendan et al (2012) อนุภาคนาโน $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) ถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกในปี 2012 ด้วยเทคนิคขั้นตอนเดียวโดยใช้การฉายรังสีไมโครเวฟ ใช้อุณหภูมิ 1190 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที โดยใช้เกลือคลอไรด์ในเอทานอล ไกลคอล เพื่อป้องกันการเกิดอนุภาคที่มีคอเปอร์มากกว่าซิงค์ หรือ คอปเปอร์มาก ซิงค์น้อย ขนาดของอนุภาคมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ที่ประมาณ 7.6 ± 2.1 nm และมีการจับกลุ่มกลายเป็นก้อนอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้อนุภาคที่สังเคราะห์ได้นี้เท่ากับ 0.25%

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope :SEM); รุ่น LEO 1450 VP ต่อเชื่อมกับเครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)
2. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น ML 204
3. เตาไมโครเวฟ(Microwave); ยี่ห้อSAMSUNG รุ่นME711K
4. เตาเผาอุณหภูมิสูง (Muffle furnace); รุ่น CWF11/13/301
5. เครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum pump)
6. เครื่องกวนสาร (Stirrer Hot plate); รุ่น C – MAG HS10
7. หลอดเซนติฟิวลัสติกฝาเกลียว (Nalgene centrifuge ware)
8. กระดาษกรอง Nylon Membrane Filters 0.45 μm
9. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (magnetic bar)

3.1.2 สารเคมี

1. คอปเปอร์ (II) คลอไรด์ ไดไฮเดรต (Copper (II) Chloride Dihydrate); สูตรทางเคมี $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ น้ำหนักโมเลกุล 170.48 กรัมต่อโมล เกรด analytical reagent grade บริษัท QREC CHEMICAL CO.,LTD
2. ซิงค์ (II) คลอไรด์ (Zinc (II) Chloride); สูตรทางเคมี ZnCl_2 น้ำหนักโมเลกุล 136.28 กรัมต่อโมล เกรด analytical reagent grade บริษัท LOBA CHEMIE PVT.LTD ประเทศอินเดีย
3. ทิน (II) คลอไรด์ (Tin (II) Chloride); สูตรทางเคมี $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ น้ำหนักโมเลกุล 225.63 กรัมต่อโมล เกรด analytical reagent grade บริษัท AJAX FINECHEM PVT.LTD
4. ไทโอยูเรีย (Thiourea); สูตรทางเคมี $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ น้ำหนักโมเลกุล 76.12 กรัมต่อโมล เกรด analytical reagent grade บริษัท LOBA CHEMIE PVT.LTD ประเทศอินเดีย
5. โซเดียมซัลไฟด์ (Sodium Sulphide); สูตรทางเคมี Na_2S น้ำหนักโมเลกุล 78.04 กรัมต่อโมล เกรด analytical reagent grade บริษัท LOBA CHEMIE PVT.LTD ประเทศอินเดีย
6. กลูตาาราลดีไฮด์ (Glutaraldehyde); สูตรทางเคมี $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ น้ำหนักโมเลกุล 100.12 กรัมต่อโมล เกรด analytical reagent grade บริษัท LOBA CHEMIE PVT.LTD ประเทศอินเดีย

7. แอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ (Ammonium Hydroxide); สูตรทางเคมี NH_4OH น้ำหนักโมเลกุล 35.05 กรัมต่อโมล เกรด laboratory reagent

8. เอทานอล (99% Ethanol); สูตรทางเคมี $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ น้ำหนักโมเลกุล 46.07 กรัมต่อโมล บริษัท SIGMA-ALDRICH. ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2 วิธีการทดลอง

3.2.1 ตอนที่ 1 การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (Copper Zinc Tin Sulfide) ที่มี thiourea เป็นสารตั้งต้น

1. ชั่ง $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.298 กรัม, ZnCl_2 0.151 กรัม, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.209 กรัม และ thiourea 0.34 กรัม ลงใน Beaker จากนั้นละลายด้วยน้ำกลั่น 30 มิลลิลิตร และ NH_4OH 10 มิลลิลิตร
2. นำไปตั้งบนเครื่องกวนสาร พร้อมกับใส่ magnetic bar จากนั้นกวนเป็นเวลา 30 นาที
3. ใช้ Syringe ดูดสารละลายผสมมาแบ่งใส่ใน Nalgene centrifuge ware ขนาด 5 มิลลิลิตร
4. นำไปให้ความร้อนโดยการฉายรังสีไมโครเวฟที่กำลังวัตต์ 100, 200 และ 300 วัตต์ ใช้เวลา 5 นาที จากนั้นทิ้งสารละลายไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
5. ทำการกลั่นและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น 1 ครั้ง และ Ethanol 2 ครั้ง
6. นำตะกอนที่ได้มาระเหยตัวทำละลายออกด้วยการอบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ตะกอนของอนุภาค $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, (CZTS) ที่เป็นผงละเอียด สีดำแกมเขียวเป็นผลิตภัณฑ์

3.2.2 ตอนที่ 2 การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ ซิงค์ ทิน ซัลไฟด์ (Copper Zinc Tin Sulfide) ที่มี Na_2S เป็นสารตั้งต้น โดยมี Glutaraldehyde เป็นสารกำหนดขนาดอนุภาค

1. ชั่ง $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.298 กรัม, ZnCl_2 0.151 กรัม, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.209 กรัม และ Na_2S 0.3512 กรัม ลงใน Beaker จากนั้นใส่ Glutaraldehyde 1.7 มิลลิลิตร
2. นำมาละลายด้วยน้ำกลั่น 30 มิลลิลิตร และ NH_4OH 10 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปตั้งบนเครื่องกวนสาร พร้อมกับใส่ magnetic bar จากนั้นกวนเป็นเวลา 30 นาที
3. ใช้ Syringe ดูดสารละลายผสมมาแบ่งใส่ใน Nalgene centrifuge ware ขนาด 5 มิลลิลิตร
4. นำไปให้ความร้อนโดยการฉายรังสีไมโครเวฟที่กำลังวัตต์ 100, 200 และ 300 วัตต์ ใช้เวลา 5 นาที จากนั้นทิ้งสารละลายไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง

6. ทำการกลั่นและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น 1 ครั้ง และ Ethanol 2 ครั้ง

7. นำตะกอนที่ได้มาละลายในตัวทำละลายออกด้วยการอบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ตะกอนของอนุภาค $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, (CZTS) ที่เป็นผงละเอียด สีดำแกมเขียวเป็นผลิตภัณฑ์

3.3 การเตรียมตัวอย่างเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์

3.3.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM)

1. นำฟุ้งกันตะกอนของ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, (CZTS) ไปติดบน Stub ที่มีแผ่นคาร์บอนเทปอยู่ และใช้ลูกยางเป่าแรงๆ เพื่อไล่ผงตะกอนที่ไม่ติดบนแผ่นคาร์บอนเทปกาออก

2. เคลือบทองด้วยเครื่อง Iron sputter coater เพื่อให้ภาพถ่ายที่ได้มีความคมชัดและเหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDX)

3. วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

บทที่ 4

ผลการทดลอง

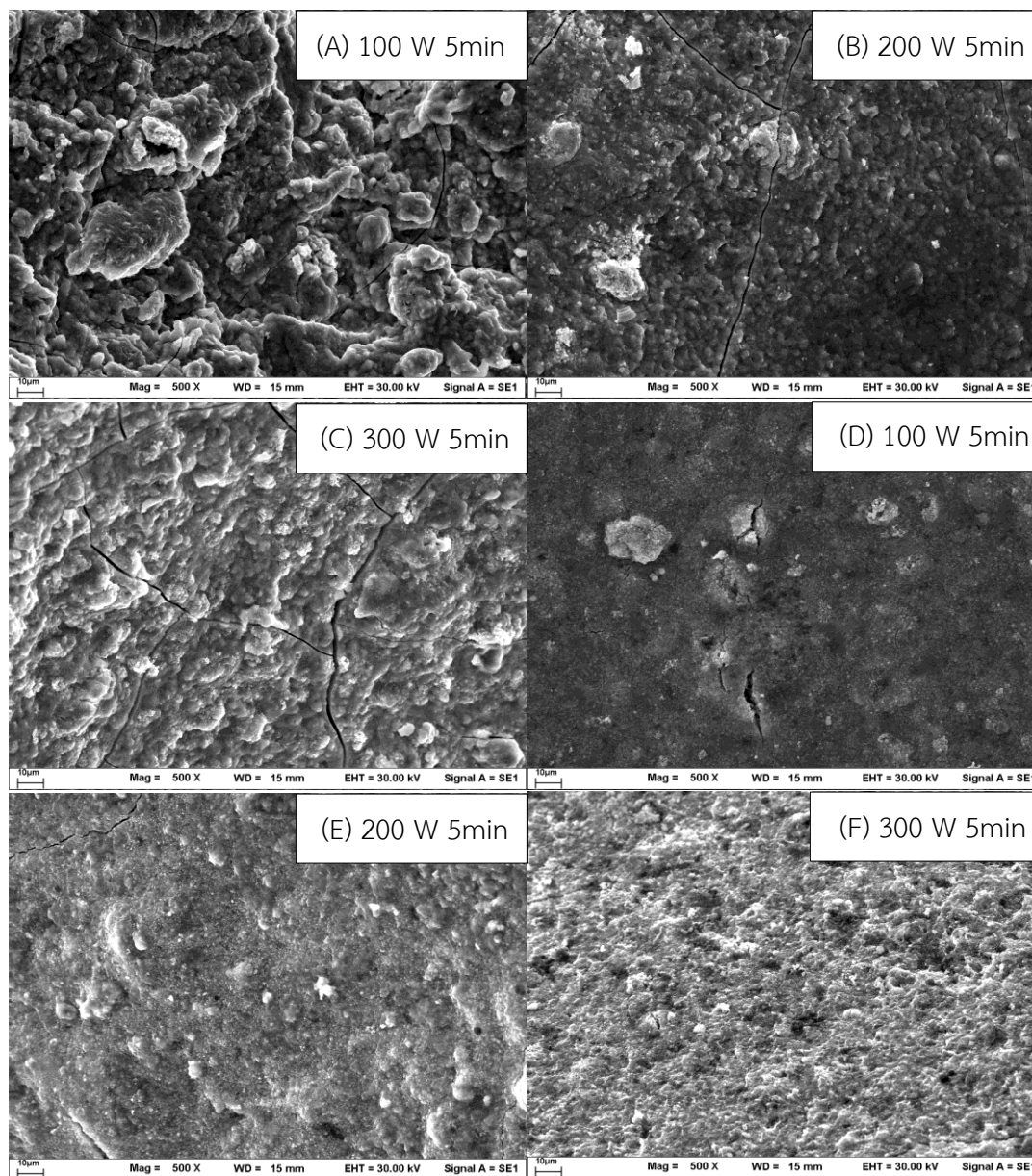
งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS) ในระบบปิดโดยการฉายรังสีไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 100, 200 และ 300 วัตต์ ในระยะเวลา 5 นาที โดยการศึกษาจะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ได้แก่ ตอนที่ 1 ศึกษาผลของกำลังวัตต์ที่ใช้ในการฉายรังสีไมโครเวฟต่อค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ CZTS (%yield) ตอนที่ 2 ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ (CZTS) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM) และวิเคราะห์ปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDX)

4.1 การศึกษาผลของกำลังวัตต์ที่ใช้ในการฉายรังสีไมโครเวฟต่อค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ CZTS (%yield)

การศึกษาผลของกำลังวัตต์ที่ใช้ในการฉายรังสีไมโครเวฟต่อค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ CZTS (%yield) ในระบบปิดโดยการฉายรังสีไมโครเวฟ โดยใช้ CuCl ZnCl และ SnCl เป็นสารตั้งต้นและมีการเปรียบเทียบการใช้สารตั้งต้น 2 ตัว ดังต่อไปนี้ คือ thiourea และ Na_2S โดยมี Glutaraldehyde เป็นสารควบคุมขนาดอนุภาค จากนั้นทำการฉายรังสีไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 100, 200 และ 300 วัตต์ ในระยะเวลา 5 นาที สังเกตว่าเมื่อกำลังไฟฟ้าน้อยๆ ตะกอนจะมีลักษณะเป็นสีดำแกมเขียวอ่อน เมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าให้มากขึ้นสีจะเข้มขึ้นเป็นสีดำแกมเขียวเข้ม ซึ่งได้ค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ ดังตารางที่ 4.1

4.2 การวิเคราะห์และตรวจสอบอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์

4.2.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM)



รูปที่ 4.4 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM) ของอนุภาคที่มี Thiourea เป็นสารตั้งต้น ถูกกระตุ้นด้วยการฉายรังสีไมโครเวฟ (A) ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ (B) ที่กำลังไฟฟ้า 200 วัตต์ (C) ที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ และอนุภาคที่มี Na_2S เป็นสารตั้งต้น ถูกกระตุ้นด้วยการฉายรังสีไมโครเวฟ (D) ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ (E) ที่กำลังไฟฟ้า 200 วัตต์ (F) ที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ ในระยะเวลา 5 นาที

จากการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM) ของอนุภาคที่มี thiourea เป็นสารตั้งต้น ถูกกระตุ้นด้วยการฉายรังสีไมโครเวฟ ในระยะเวลา 5 นาที รูปที่ 4.3 (A) ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นโครงสร้างแบบแผ่น มีขนาดใหญ่ ผิวมีลักษณะเป็นเกร็ดที่ซ้อนทับกัน ขนาดของเกร็ดมีหลากหลายขนาดซ้อนทับกันอยู่และ มีรอยแตกเล็กน้อย รูปที่ 4.3 (B) ที่กำลังไฟฟ้า 200 วัตต์ พบว่าเมื่อกำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอนุภาคที่สังเคราะห์ ได้มีขนาดเล็กลง ผิวเรียบขึ้น ส่งผลให้การผสมกันของผิวผลิตภัณฑ์ขึ้นและรอยแตกชัดขึ้น ซึ่งจะเห็นความแตกต่างได้อย่างชัดเจน แต่เมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าเป็น 300 วัตต์ ดังรูปที่ 4.3 (C) เกร็ดมีขนาดเล็กลง ผิวของอนุภาคผสมกันได้ดีมากยิ่งขึ้นลักษณะรอยแตกชัดขึ้น ส่วนอนุภาคที่มี Na_2S เป็นสารตั้งต้น ถูกกระตุ้นด้วยการฉายรังสีไมโครเวฟ ในระยะเวลา 5 นาที พบว่ามีลักษณะแตกต่างจากอนุภาคที่มี thiourea เป็นสารตั้งต้นอย่างชัดเจน โดยพบว่าที่รูปที่ 4.3 (D) ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ ผิวของอนุภาคเรียบ มีรอยแตก รูปที่ 4.3 (E) ที่กำลังไฟฟ้า 200 วัตต์ พบว่ารอยแตกเริ่มน้อยลง ความขรุขระเพิ่มขึ้น เป็นปุ่มความขรุขระที่ค่อนข้างละเอียด มีความเป็นรูพรุนขนาดเล็กและเมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าเป็น 300 วัตต์ ดังรูปที่ 4.3 (F) พบว่าเกร็ดมีขนาดใหญ่ขึ้น ความขรุขระมากขึ้น และเป็นรูพรุนขนาดใหญ่

4.2.2 การวิเคราะห์ปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDX)

สารตั้งต้น	เวลาในการฉายรังสีไมโครเวฟ (นาทีก)	กำลังไฟฟ้า (วัตต์)	ร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ (At%)				อัตราส่วน (mol)			
			Cu	Zn	Sn	S	Cu (2)	Zn (1)	Sn (1)	S (4)
Thiourea	5	100	36.15	13.16	17.34	33.34	2	0.73	0.96	1.84
		200	37.75	11.76	22.53	27.97	2	0.62	1.20	1.48
		300	21.91	11.32	14.88	51.89	2	1.03	1.36	4.74
Na ₂ S	5	100	18.57	21.08	17.22	33.13	2	2.27	1.85	3.56
		200	24.85	18.22	13.85	43.08	2	1.47	1.11	3.47
		300	23.13	18.20	17.46	41.21	2	1.57	1.51	3.56

ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ในสภาวะต่างๆ

จากตารางที่ 4.2 เป็นการวิเคราะห์หาองค์ประกอบและปริมาณของธาตุบนอนุภาคด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX) พบว่าอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ มีการเพิ่มขึ้นและลดลงขององค์ประกอบร้อยละโดยอะตอม (At%) ที่ต่างกันดังตาราง ซึ่งค่าดังกล่าวสามารถนำมาคำนวณหาอัตราส่วนโมลได้ ซึ่งวิธีการคำนวณอัตราส่วนโมลดังแสดงภาคผนวก เมื่อทำการฉายรังสีไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ ระยะเวลา 5 นาที ไปยังอนุภาคที่มี thiourea เป็นสารตั้งต้น พบว่าจะมีปริมาณขององค์ประกอบร้อยละโดยอะตอม (At%) คอปเปอร์, ซิงค์, ทินและซัลเฟอร์เท่ากับ 36.15, 13.16, 17.34 และ 33.34 ตามลำดับ และได้อัตราส่วนโมลของการแทนที่คอปเปอร์ด้วยซิงค์และทินเมื่อเทียบกับซัลเฟอร์เท่ากับ 2 : 0.7 : 0.9 : 1.8 (Cu:Zn:Sn:S) เมื่อทำการฉายรังสีไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 200 วัตต์ ระยะเวลา 5 นาทีไปยังอนุภาคที่มี thiourea เป็นสารตั้งต้นจะมีปริมาณขององค์ประกอบร้อยละโดยอะตอมของคอปเปอร์, ซิงค์, ทินและซัลเฟอร์เท่ากับ 37.75, 11.76, 22.53 และ 27.97 ตามลำดับ อัตราส่วนโมลของการแทนที่คอปเปอร์ด้วยซิงค์และทินเมื่อเทียบกับซัลเฟอร์เท่ากับ 2 : 0.6 : 1.2 : 1.4 (Cu:Zn:Sn:S) ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณน้อยและเมื่อเพิ่มกำลังวัตต์ในการฉายรังสีมากขึ้น ธาตุจะเกิดการแทนที่และรวมตัวกันเป็นตะกอนได้ดีและทำปฏิกิริยากันสมบูรณ์มากขึ้น ซึ่ง

การฉายรังสีไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ ระยะเวลา 5 นาที ไปยังอนุภาคที่มี thiourea เป็นสารตั้งต้น จะมีปริมาณขององค์ประกอบร้อยละโดยอะตอมของคอปเปอร์, ซิงค์, ทินและซัลเฟอร์เท่ากับ 21.91, 11.32, 14.88 และ 51.89 ตามลำดับ อัตราส่วนโมลของการแทนที่คอปเปอร์ด้วยซิงค์และทินเมื่อเทียบกับซัลเฟอร์เท่ากับ 2 : 1 : 1.3 : 4 (Cu:Zn:Sn:S) และมีค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์สูงสุด

แต่เมื่อทำการฉายรังสีไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ ระยะเวลา 5 นาที ไปยังอนุภาคที่มี Na_2S เป็นสารตั้งต้น พบว่าจะมีปริมาณขององค์ประกอบร้อยละโดยอะตอม (At%) ของคอปเปอร์, ซิงค์, ทินและซัลเฟอร์เท่ากับ 18.57, 21.08, 17.22 และ 33.13 ตามลำดับ และได้อัตราส่วนโมลของการแทนที่คอปเปอร์ด้วยซิงค์และทินเมื่อเทียบกับซัลเฟอร์เท่ากับ 2 : 2.2 : 1.8 : 4.7 (Cu:Zn:Sn:S) เมื่อทำการฉายรังสีไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 200 วัตต์ ระยะเวลา 5 นาที ไปยังอนุภาคที่มี Na_2S เป็นสารตั้งต้น จะมีปริมาณขององค์ประกอบร้อยละโดยอะตอมของคอปเปอร์, ซิงค์, ทินและซัลเฟอร์เท่ากับ 24.85, 18.22, 13.85 และ 43.08 ตามลำดับ อัตราส่วนโมลของการแทนที่คอปเปอร์ด้วยซิงค์และทินเมื่อเทียบกับซัลเฟอร์เท่ากับ 2 : 1.4 : 1.1 : 3.4 (Cu:Zn:Sn:S) ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณน้อย และเมื่อเพิ่มกำลังวัตต์ในการฉายรังสีมากขึ้น ธาตุจะเกิดการแทนที่และรวมตัวกันเป็นตะกอนได้ดีและทำปฏิกิริยากันสมบูรณ์มากขึ้น ซึ่งการฉายรังสีไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ ระยะเวลา 5 นาที ไปยังอนุภาคที่มี Na_2S เป็นสารตั้งต้น จะมีปริมาณขององค์ประกอบร้อยละโดยอะตอมของคอปเปอร์, ซิงค์, ทินและซัลเฟอร์เท่ากับ 23.13, 18.20, 17.46 และ 41.21 ตามลำดับ อัตราส่วนโมลของการแทนที่คอปเปอร์ด้วยซิงค์และทินเมื่อเทียบกับซัลเฟอร์เท่ากับ 2 : 1.5 : 1.5 : 3.5 (Cu:Zn:Sn:S) และมีค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์สูงสุด พบว่าคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์อัตราส่วนที่ควรจะเป็นคือ 2 : 1 : 1 : 4 แต่จากการทดลองพบว่าการสังเคราะห์ที่ฉายรังสีที่ 300 วัตต์ จะได้อัตราส่วนที่ใกล้เคียงที่สุด ดังนั้นแนวโน้มของการสังเคราะห์ โดยเปรียบเทียบกำลังไฟฟ้าในการฉายรังสี ควรจะใช้กำลังไฟฟ้าตั้งแต่ 300 วัตต์ขึ้นไป เพื่อที่จะได้อัตราส่วนที่เหมาะสมและค่าร้อยละผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น โดยที่มี thiourea เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์อนุภาค

ส่วนในกรณีของอนุภาคที่มี Na_2S เป็นสารตั้งต้น พบว่าอัตราส่วนค่อนข้างแตกต่างกับ CZTS ที่กำหนดไว้คือ 2 : 1 : 1 : 4 โดยจากการทดลองพบว่ามีอัตราส่วน 2 : 1.8 : 1.5 : 3.5 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการใช้ thiourea เป็นสารตั้งต้นได้อัตราส่วนที่ดีกว่าการใช้ Na_2S เป็นสารตั้งต้น แต่อย่างไรก็ตาม การใช้ Na_2S เป็นสารตั้งต้นจะได้ค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่าการใช้ thiourea เป็นสารตั้งต้น โดยการสังเคราะห์อนุภาคที่มี Na_2S เป็นสารตั้งต้น ควรจะหาสภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้อัตราส่วน CZTS เป็น 2 : 1 : 1 : 4

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 การศึกษาผลของกำลังวัตต์ที่ใช้ในการฉายรังสีไมโครเวฟต่อค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ CZTS (%yield)

โครงการวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS) ในระบบปิดด้วยการฉายรังสีไมโครเวฟ ซึ่งอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างคอปเปอร์(II)คลอไรด์, ซิงค์(II)คลอไรด์และทิน(II)คลอไรด์ โดยมีการเปรียบเทียบการใช้สารตั้งต้น 2 ตัวดังต่อไปนี้ คือ thiourea และ Na_2S โดยมี Glutaraldehyde เป็นสารควบคุมขนาดอนุภาค แล้วนำสารละลายดังกล่าวไปฉายรังสีไมโครเวฟในระยะเวลา 5 นาทีพบว่าที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ ของอนุภาคที่มี thiourea และ Na_2S เป็นสารตั้งต้นมีค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์สูงสุดเท่ากับ 75.01% และ 105.76% ตามลำดับ และจากการที่ค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ของอนุภาคที่มี Na_2S เป็นสารตั้งต้น มีค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 105.76% อาจเป็นเพราะว่า Na^+ ไปแทรกอยู่ในผลึกโดยเป็นไปได้ 2 ทาง คือไปบรรจุอยู่ที่ตำแหน่งบนผิวของผลึกหรืออีกกรณีหนึ่งคือไปแทนที่อนุภาคตัวใดตัวหนึ่งของผลึก ซึ่งอาจจะเป็นซัลไฟด์ไอออน โดยสอดคล้องกับจำนวนซัลเฟอร์ที่น้อยอย่างมีนัยสำคัญ

5.1.2 การวิเคราะห์และตรวจสอบอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM)

เมื่อทำการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM) อนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินซัลไฟด์ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS) ที่สังเคราะห์ได้ที่กำลังไฟฟ้า 100, 200 และ 300 วัตต์ ในระยะเวลา 5 นาที พบว่าอนุภาคที่มี thiourea เป็นสารตั้งต้นที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ มีลักษณะเป็นโครงผลึกแบบแผ่น มีขนาดใหญ่ ผิวมีลักษณะเป็นเกร็ดที่ซ้อนทับกันและมีรอยแตกเล็กน้อย ที่กำลังไฟฟ้า 200 วัตต์ อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กลง ผิวเรียบขึ้น ส่งผลให้การผสมผสานกันของผิวผลึกดีขึ้นและรอยแตกชัดเจนขึ้นและที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ เกร็ดมีขนาดเล็กลง ผิวของอนุภาคผสมผสานกันได้ดีมากยิ่งขึ้นลักษณะรอยแตกชัดเจน ส่วนอนุภาคที่มี Na_2S เป็นสารตั้งต้น พบว่ามีลักษณะแตกต่างจากอนุภาคที่มี thiourea เป็นสารตั้งต้นอย่างชัดเจน โดยพบว่าที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ ผิวของอนุภาคเรียบ มีรอยแตก ที่กำลังไฟฟ้า 200 วัตต์

รอยแตกเริ่มน้อยลง ความขรุขระเพิ่มขึ้น เป็นปุ่มความขรุขระที่ค่อนข้างละเอียด มีความเป็นรูพรุนขนาดเล็กและที่ก้ำกั๊งไฟฟ้า 300 วัตต์ พบว่าเกร็ดมีขนาดใหญ่ขึ้น ความขรุขระมากขึ้น และเป็นรูพรุนขนาดใหญ่

5.1.3 การวิเคราะห์ปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDX)

การวิเคราะห์ปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDX) ของอนุภาคคอปเปอร์ซิงค์ทินไฟด์ที่สังเคราะห์ดังที่กล่าวมาข้างต้น พบว่าอนุภาคที่ใช้ thiourea เป็นสารตั้งต้นที่ก้ำกั๊งไฟฟ้า 300 วัตต์ มีอัตราส่วนของการแทนที่คอปเปอร์ด้วยซิงค์และทินเมื่อเทียบกับซัลเฟอร์สูงที่สุดเท่ากับ 2 : 1.0 : 1.3 : 4.7 (Cu:Zn:Sn:S) จากอัตราส่วนดังกล่าวพบว่ามีปริมาณของซัลเฟอร์ที่มากกว่า 4 ทำให้โครงผลึกเปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากมีอนุภาคของซัลเฟอร์ที่เกินมา หรือเกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกแบบ Interstitialcy ขึ้น และเข้าไปอยู่ในช่องว่างระหว่างอนุภาคที่อยู่ในโครงผลึก ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้ตำแหน่งอนุภาคที่อยู่ใกล้เคียงบิดเบี้ยวไปและที่ก้ำกั๊งไฟฟ้า 300 วัตต์อนุภาคที่ใช้ Na_2S เป็นสารตั้งต้น พบว่ามีอัตราส่วนโมลของการแทนที่คอปเปอร์ด้วยซิงค์และทินเมื่อเทียบกับซัลเฟอร์เท่ากับ 2 : 1.5 : 1.5 : 3.5 (Cu:Zn:Sn:S) จากอัตราส่วนดังกล่าวพบว่ามีปริมาณของซัลเฟอร์ที่น้อยกว่า 4 มาก เนื่องจากการหายไปของซัลไฟด์ไอออนทำให้เกิดช่องว่างหรือเกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกแบบ Vacancy ขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรใช้เวลาในการเผาผลิตภัณฑ์ที่ 500 องศาเซลเซียสให้มากกว่า 1 ชั่วโมง

5.2.2 อนุภาคที่สังเคราะห์ได้ ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกด้วย เครื่อง

X-Ray Diffraction Analysis (XRD)

5.2.3 เพิ่มก้ำกั๊งไฟฟ้าในการฉายรังสีไมโครเวฟให้มากกว่า 300 วัตต์

5.2.4 การสังเคราะห์อนุภาคที่ใช้ Na_2S เป็นสารตั้งต้น ควรจะหาสภาวะที่เหมาะสม

เพื่อให้อัตราส่วน CZTS เป็น 2 : 1 : 1 : 4

บรรณานุกรม

- Zou, C., Zhang, L., Lin, D., Yang, Y., Li, Q., Xu, X., . . . Huang, S. (2011). Facile synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals. *CrystEngComm*, 13(10), 3310-3313.
- Delbos, S. (2012). K esterite thin films for photovoltaics : a review. *EPJ Photovolt.*, 3, 35004.
- Verma, S. k., Agrawal, V., Jain, K., Pasricha, R., & Chand, S. (2013). Green Synthesis of Nanocrystalline Cu₂ZnSnS₄ Powder Using Hydrothermal Route. *Journal of Nanoparticles*, 2013, 7.
- Madiraju, V. A., Taneja, K., Kumar, M., & Seelaboyina, R. (2016). CZTS synthesis in aqueous media by microwave irradiation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(4), 3152-3157.
- Wei, H., Guo, W., Sun, Y., Yang, Z., & Zhang, Y. (2010). Hot-injection synthesis and characterization of quaternary Cu₂ZnSnSe₄ nanocrystals. *Materials Letters*, 64(13), 1424-1426.
- Flynn, B., Wang, W., Chang, C.-h., & Herman, G. S. (2012). Microwave assisted synthesis of Cu₂ZnSnS₄ colloidal nanoparticle inks. *physica status solidi (a)*, 209(11), 2186-2194.
- Yang, X., Xu, J., Xi, L., Yao, Y., Yang, Q., Chung, C. Y., & Lee, C.-S. (2012). Microwave-assisted synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals as a novel anode material for lithium ion battery. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(6), 931.
- Jain, A. , K. & Singla, K. , R. (2011) . An Overview of Microwave Assisted Technique: Green Synthesis. *Webmed Central*, 1-18
- Xia, Y., Chen, Z., Zhang, Z., Fang, X., & Liang, G. (2014). A nontoxic and low-cost hydrothermal route for synthesis of hierarchical Cu₂ZnSnS₄ particles. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 208.
- Guo, Q., Ford, G. M., Yang, W.-C., Walker, B. C., Stach, E. A., Hillhouse, H. W., & Agrawal, R. (2010). Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 132(49), 17384-17386.

- Kaigawa, R., Hirata, S., Sasaki, M., & Klenk, R. (2013). Rapid direct preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films using microwave irradiation. *physica status solidi (c)*, *10*(7-8), 1012-1014.
- Chane-Ching, J. Y., Gillorin, A., Zaberca, O., Balocchi, A., & Marie, X. (2011). Highly-crystallized quaternary chalcopyrite nanocrystals via a high-temperature dissolution-reprecipitation route. *Chemical Communications*, *47*(18), 5229-5231.
- Fernandes, P. A., Salomé, P. M. P., & da Cunha, A. F. (2011). Study of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by Raman scattering. *Journal of Alloys and Compounds*, *509*(28), 7600-7606.
- Nagoya, A., Asahi, R., Wahl, R., & Kresse, G. (2010). Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material. *Physical Review B*, *81*(11), 113202.
- Sekou Mariama, C., Lingling, W., & Xintong, Z. (2013). Easy hydrothermal preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) nanoparticles for solar cell application. *Nanotechnology*, *24*(49), 495401.
- Baghbanzadeh, M., Carbone, L., Cozzoli, P. D., & Kappe, C. O. (2011). Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, *50*(48), 11312-11359.
- Wang, W., Shen, H., Jiang, F., He, X., & Yue, Z. (2013). Low-cost chemical fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ microparticles and film. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *24*(6), 1813-1817.
- Lin, Y.-H., Das, S., Yang, C.-Y., Sung, J.-C., & Lu, C.-H. (2015). Phase-controlled synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ powders via the microwave-assisted solvothermal route. *Journal of Alloys and Compounds*, *632*, 354-360.
- Yang, F., Ma, R., Zhao, W., Zhang, X., & Li, X. (2016). Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) absorber films based on different compound targets. *Journal of Alloys and Compounds*, *689*, 849-856.
- Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., Menner, R., . . . Powalla, M. (2011). New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, *19*(7), 894-897.
- Katagiri, H., Jimbo, K., Maw, W. S., Oishi, K., Yamazaki, M., Araki, H., & Takeuchi, A. (2009). Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, *517*(7), 2455-2460.

Wada, T., Nakamura, S., & Maeda, T. (2012). Ternary and multinary Cu-chalcogenide photovoltaic materials from CuInSe_2 to $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and other compounds. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(5), 520-525.

Guo, Q., Ford, G. M., Yang, W.-C., Walker, B. C., Stach, E. A., Hillhouse, H. W., & Agrawal, R. (2010). Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 132(49), 17384-17386.

Guo, Q., Hillhouse, H. W., & Agrawal, R. (2009). Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystal Ink and Its Use for Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(33), 11672-11673.

Guo, Q., Kim, S. J., Kar, M., Shafarman, W. N., Birkmire, R. W., Stach, E. A., Hillhouse, H. W. (2008). Development of CuInSe_2 Nanocrystal and Nanoring Inks for Low-Cost Solar Cells. *Nano Letters*, 8(9), 2982-2987.

Tanaka, T., Kawasaki, D., Nishio, M., Guo, Q., & Ogawa, H. (2006). Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by co-evaporation. *physica status solidi (c)*, 3(8), 2844-2847.

กรรณิกา แทนคำ. (2558). คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า-คลื่นไมโครเวฟ. เอกสารเผยแพร่ทางวิชาการ, นักวิชาการแรงงาน ปฏิบัติการ, สำนักความปลอดภัยแรงงาน.

สรินญา ชวพันธ์. (2555). กลองจุลทรรศน์อิเล็กทรอนิกส์แบบสองกราดและการประยุกต์ใช้ในงาน วัสดุศาสตร์. *วารสารวิทยาศาสตร์ประยุกต์*, 11(2), 51-58.

บทความสมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย, วันที่สืบค้นข้อมูล 13 ตุลาคม 2559, เข้าถึงได้จาก

<http://www.nst.or.th/article/article494/article49401.html>

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคล, วันที่สืบค้นข้อมูล 13 ตุลาคม 2559, เข้าถึงได้จาก

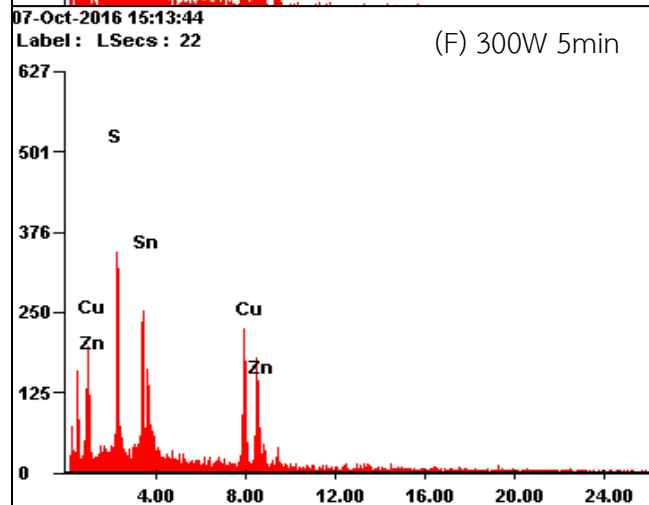
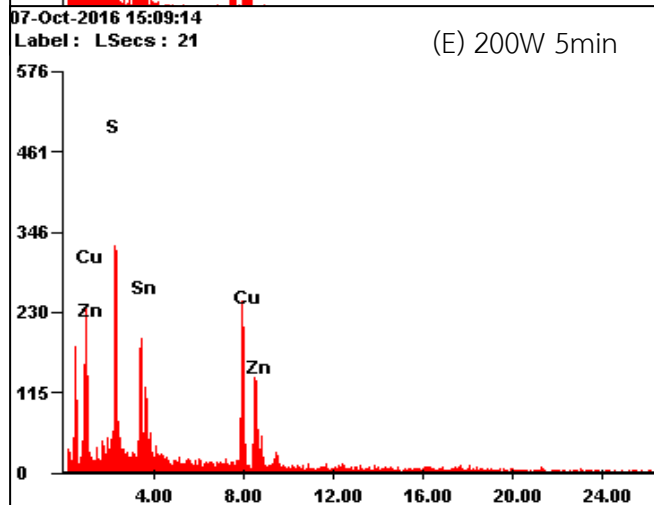
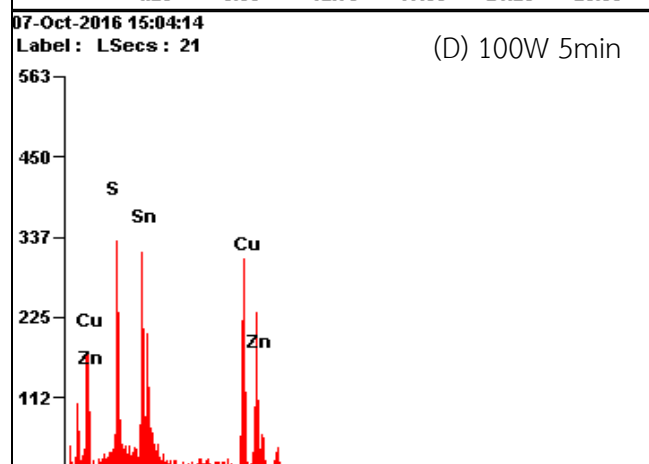
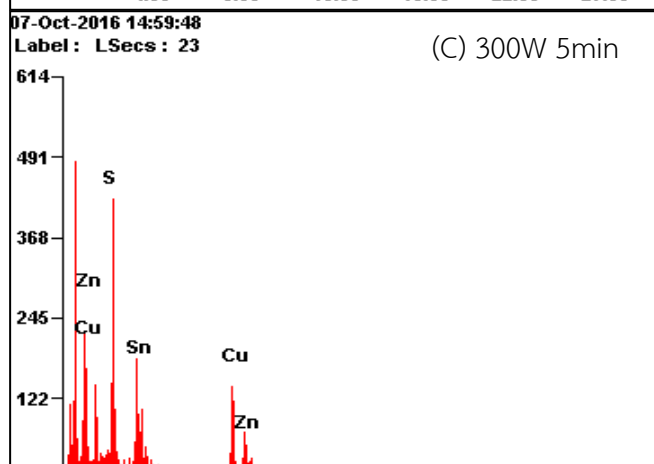
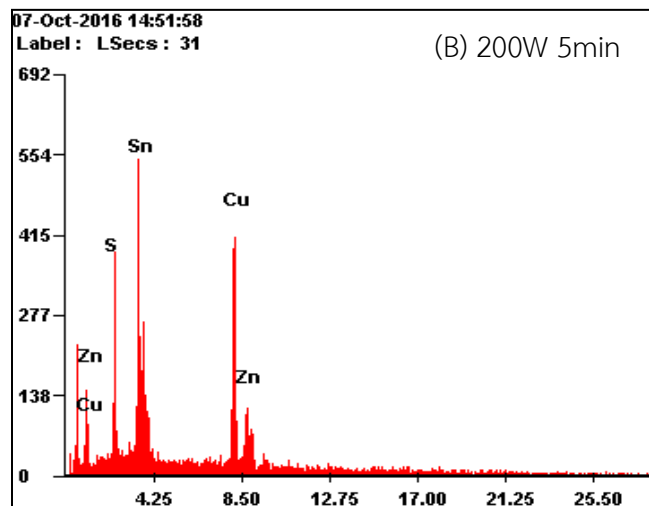
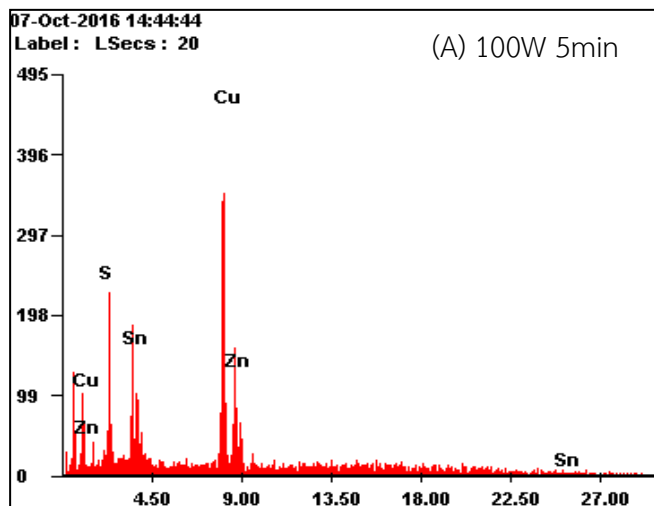
<http://www.rmutphysics.com/CHARUD/specialnews/5/microwave/index.htm>

วารสารข่าววิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจากบรัสเซลล์, วันที่สืบค้นข้อมูล 13 ตุลาคม 2559, เข้าถึงได้จาก

<http://www.thaiscience.eu/2012/Tabs/Newsletter/June2555/files/publication.pdf>

ภาคผนวก

สเปกตรัมการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDX)



ตารางแสดงน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ น้ำหนักของสารตามทฤษฎีและร้อยละของผลิตภัณฑ์ CZTS ที่กำลังไฟฟ้าต่างๆ

สารตั้งต้น	เวลาในการฉายรังสีไมโครเวฟ (นาทีก)	กำลังไฟฟ้า (วัตต์)	น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ (กรัม)	ค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ (%yield)	สีของผลิตภัณฑ์
Thiourea	5	100	0.2743	66.94	สีดำแกมเขียวอ่อน
		200	0.2900	70.77	สีดำแกมเขียวอ่อน
		300	0.3074	75.01	สีดำแกมเขียวเข้ม
Na ₂ S	5	100	0.3525	86.02	สีดำแกมเขียวอ่อน
		200	0.3760	91.75	สีดำแกมเขียวอ่อน
		300	0.4334	105.76	สีดำแกมเขียวเข้ม

ตารางแสดงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ในสภาวะต่างๆ

สารตั้งต้น	เวลาในการฉายรังสีไมโครเวฟ (นาทีก)	กำลังไฟฟ้า (วัตต์)	ร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ (At%)				อัตราส่วน (mol)			
			Cu	Zn	Sn	S	Cu (2)	Zn (1)	Sn (1)	S (4)
Thiourea	5	100	36.15	13.16	17.34	33.34	2	0.73	0.96	1.84
		200	37.75	11.76	22.53	27.97	2	0.62	1.20	1.48
		300	21.91	11.32	14.88	51.89	2	1.03	1.36	4.74
Na ₂ S	5	100	18.57	21.08	17.22	33.13	2	2.27	1.85	3.56
		200	24.85	18.22	13.85	43.08	2	1.47	1.11	3.47
		300	23.13	18.20	17.46	41.21	2	1.57	1.51	3.56

การคำนวณหา %yield ของ CZTS

$$\%yield = \frac{\text{น้ำหนักของสารที่สังเคราะห์ได้}}{\text{น้ำหนักของสารตามทฤษฎี}} \times 100$$

มวลโมเลกุลของ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 170.48$ กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของ $\text{ZnCl}_2 = 136.28$ กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 225.63$ กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของ $\text{Cu} = 63.55$ กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของ $\text{Zn} = 65.38$ กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของ $\text{Sn} = 118.69$ กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของ $\text{S} = 32.06$ กรัมต่อโมล

เช่นน้ำหนักที่ซั่งได้ของ CZTS ที่มี Thiourea เป็นสารตั้งต้น ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ ระยะเวลา 5 นาที = 0.2743 กรัม

หา mol ของ Cu จาก $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

จาก $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 170.48 กรัม จะมี Cu 63.546 กรัม

ดังนั้น $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.298 กรัม จะมี $\text{Cu} = \frac{0.298 \times 63.546}{170.48}$ กรัม

= 0.11 กรัม

mol ของ Cu = $\frac{\text{น้ำหนักของ Cu ที่ซั่ง}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของ Cu}} = \frac{0.11}{63.55} = 0.0017$

mol ของ Zn = 0.0011

mol ของ Sn = 0.00093

mol ของ S = 0.00373

$$g_{\text{Cu}} = \text{mol ของ Cu} \times \text{น้ำหนักโมเลกุลของ Cu} = 0.0017 \times 63.55 = 0.1080$$

$$g_{\text{Zn}} = 0.0719$$

$$g_{\text{Sn}} = 0.1104$$

$$g_{\text{S}} = 0.1195$$

$$\begin{aligned} \text{จะได้ น้ำหนักของสารตามทฤษฎี} &= g_{\text{Cu}} + g_{\text{Zn}} + g_{\text{Sn}} + g_{\text{S}} \\ &= 0.1080 + 0.0719 + 0.1104 + 0.1195 = 0.4098 \end{aligned}$$

แทนค่าสูตรจะได้

$$\begin{aligned} \% \text{yield} &= \frac{0.2743 \times 100}{0.409} = 66.94 \end{aligned}$$

การคำนวณหาปริมาณองค์ประกอบของอนุภาค

ที่ก้างไฟฟ้า 100วัตต์ ระยะเวลา 5 นาที มีร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ ซิงค์ ทิน และซัลไฟด์ เท่ากับ 36.44%, 13.69%, 32.75% และ 17.01%

$$\text{จากสูตร} \quad \text{mol ของ Cu} = \frac{\% \text{Wt ของ Cu}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของ Cu}}$$

$$\text{จะได้} \quad \text{mol ของ Cu} = \frac{36.44}{63.55} = 0.5734$$

$$\text{mol ของ Zn} = 0.2094$$

$$\text{mol ของ Sn} = 0.2759$$

$$\text{mol ของ S} = 0.5306$$

$$\text{จะได้} \quad \text{Cu : Zn : Sn : S} = 0.5734 : 0.2094 : 0.2759 : 0.5306$$

เนื่องจากปริมาณของคอปเปอร์สามารถแทนที่ได้หมด จึงกำหนดให้คอปเปอร์คงที่ โดยนำโมลของแต่ละอนุภาคคูณ 2 แล้วนำไปหารด้วยโมลของ Cu ทั้งหมด

$$\text{จาก} \quad = \frac{0.5734 \times 2}{0.5734} : \frac{0.2094 \times 2}{0.5734} : \frac{0.2759 \times 2}{0.5734} : \frac{0.5306 \times 2}{0.5734}$$

$$\text{จะได้} \quad \text{Cu : Zn : Cd : S} = 2 : 0.73 : 0.96 : 1.84$$