

การเตรียมวัสดุผสมชนิดคาร์บอนแบล็ค-พอลิไวนิลอะซิเตตสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ ที่ไม่มีชั้นฟิล์มของวัสดุนำพาหะชนิดโฮล

Preparation of the Carbon Black-poly (vinyl acetate) Composite for Hole Transport Free Perovskite Solar Cells

คอนมะลย์ ไชยะสร (Khonemalay Xayasone)* ดร.วิรัตน์ เจริญบุญ (Dr. Wirat Jarernboon)**

ดร.วิทยา อมรภิขารุ่ง (Dr. Vittaya Amornkitbamrung)***

บทคัดย่อ

วัสดุผสมคาร์บอนแบล็ค-พอลิไวนิลอะซิเตตได้ถูกเตรียมขึ้นเพื่อใช้เป็นชั้นไฟฟ้าด้านหลังสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่ไม่มีชั้นฟิล์มวัสดุนำพาหะชนิดโฮล อัตราส่วนของวัสดุผสมคาร์บอนแบล็คต่อพอลิไวนิลอะซิเตตที่เตรียมขึ้นมีค่าเป็น 41.7 50.0 55.6 62.5 71.4 และ 83.3% ค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มผสมคาร์บอนแบล็ค-พอลิไวนิลอะซิเตตถูกวัดด้วยวิธีแวนเดอเพาว์ 4 จุด ชั้นฟิล์มของเพอรอฟสไกต์ชนิด $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) ถูกเคลือบลงบนกระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสงชนิด F- SnO_2 ด้วยวิธีการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มผสมชนิดคาร์บอนแบล็ค-พอลิไวนิลอะซิเตตและของฟิล์ม MAPbI_3 จะศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ส่วนโครงสร้างผลึกและสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง MAPbI_3 จะศึกษาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนลำรังสีเอกซ์และยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปีตามลำดับ พบว่าสาร MAPbI_3 ที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์โดยไม่พบเฟสเจือปนอื่นๆ และมีค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) เท่ากับ 1.5 eV ผลการวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์พบว่าอัตราส่วนของคาร์บอนแบล็คต่อพอลิไวนิลอะซิเตตเท่ากับ 55.6% จะให้ประสิทธิภาพสูงที่สุดโดยมีค่าเท่ากับ 0.47 %

ABSTRACT

Carbon black (CB)/poly(vinyl acetate)(PVAc) composite materials were prepared for using as the electrode in hole transport free perovskite solar-cells. The CB/PVAc ratios were varied as 41.7 50.0 55.6 62.5 71.4 and 83.3%. The electrical conductivity of the composite films was measured by the Van der Pauw 4 point probe technique. The $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) perovskite film was deposited on the F- SnO_2 substrate by spin coating method. The surface morphology of CB/PVAc composite and MAPbI_3 films were characterized by scanning electron microscopy (SEM) technique. The crystalline structure and light absorption properties of MAPbI_3 film were investigated by the x-ray diffraction (XRD) and UV-visible spectroscopy techniques, respectively. The XRD result shows that the MAPbI_3 crystals are pure perovskite phase. The energy band gap (E_g) of MAPbI_3 film investigated by UV-visible technique is found to be 1.5 eV. The 55.6% of CB/PVAc sample shows the highest solar cell performance of 0.47%.

คำสำคัญ: เซลล์แสงอาทิตย์ เพอรอฟสไกต์ วัสดุผสม

Keywords: Solar cell, Perovskite, Composite materials

* นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

** อาจารย์ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

*** รองศาสตราจารย์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

ในปัจจุบันนี้พลังงานนับเป็นสิ่งที่จำเป็นมากในการดำรงชีวิตของมนุษย์เรา ไม่ว่าจะเป็นการกิน การนอนหรือการเป็นอยู่ ซึ่งในทุกวันนี้ก็ล้วนแล้วแต่ต้องใช้พลังงานทั้งนั้น จึงทำให้ทรัพยากรที่เหลือน้อยอยู่ อาทิเช่น ถ่านหิน น้ำมัน และก๊าซหุงต้ม ฯลฯ มีปริมาณลดน้อยลงอย่างรวดเร็วและมีแนวโน้มที่จะหมดไปในอนาคต ดังนั้นจึงเป็นสาเหตุที่นักวิจัยหลายกลุ่มได้พยายามศึกษาค้นคว้าหาพลังงานทดแทนจากทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่อย่างไม่จำกัด ยกตัวอย่างเช่น พลังงานน้ำ พลังงานลม พลังงานความร้อน เป็นต้น แต่พลังงานดังกล่าวยังมีข้อด้อยคือ มีเฉพาะบางบริเวณขึ้นอยู่กับตำแหน่งที่ตั้งบนโลกเท่านั้น ซึ่งแตกต่างจากพลังงานแสงอาทิตย์ซึ่งมีอยู่ทุกพื้นที่ มีอยู่อย่างไม่จำกัด เป็นพลังงานสะอาด และเนื่องจากในแถบบ้านเรา (ประเทศไทย) แสงอาทิตย์มีปริมาณค่อนข้างสม่ำเสมอในแต่ละวัน ทรัพยากรนี้จึงมีความน่าสนใจอย่างมากในการนำมาเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าที่สามารถนำมาใช้ได้ในชีวิตประจำวัน แต่เนื่องจากการเปลี่ยนพลังงานแสงให้อยู่ในรูปของพลังงานไฟฟ้าจำเป็นต้องมีความรู้และความเข้าใจที่มากพอ จึงจำเป็นที่จะต้องมีการศึกษาและทำการวิจัยในด้านนี้ที่มากขึ้น โดยในปัจจุบันเทคโนโลยีเซลล์อาทิตย์ได้พัฒนาไปอย่างมาก สามารถให้ประสิทธิภาพที่มีค่าสูงเข้าใกล้ 50% ซึ่งเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหลายชั้น (Multijunction solar cell) (Yamaguchi, 2003) ซึ่งจำเป็นต้องใช้เทคโนโลยีและต้นทุนในการผลิตที่สูงมากจึงไม่คุ้มค่ากับการใช้งานในแถบบ้านเรา(บนพื้นโลก) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงพยายามศึกษาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ (Perovskite solar cells; PSCs) ซึ่งเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ที่มีประสิทธิภาพค่อนข้างสูงโดยประมาณ คือ ~20% (Bi et al., 2016) เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่เราศึกษานี้ ใช้สารที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพอรอฟสไกต์ที่มีชื่อเรียกว่าเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์ (Methylammonium lead iodide; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI₃)) เป็นสารสำหรับดูดกลืนแสงในย่านที่ตามองเห็น สาร MAPbI₃ เป็นสารที่นักวิจัยหลายคนสนใจศึกษา เนื่องจากมีขั้นตอนการเตรียมที่ง่ายและให้ค่าประสิทธิภาพสูง ราคาถูก ส่วนมากฟิล์มบางของสาร MAPbI₃ สามารถเตรียมได้โดยใช้กระบวนการสร้างชั้นฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coater) อย่างไรก็ตามการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์จำเป็นต้องมีชั้นฟิล์มนำพาหะชนิดโฮล (Hole transport material) ส่วนมากจะใช้สารชนิด Spiro-MeOTAD ซึ่งเป็นสารที่มีราคาแพง ทำให้ส่งผลต่อต้นทุนการผลิต ดังนั้นการหลีกเลี่ยงไม่ใช้สารนี้ หรือหาสารชนิดอื่นมาทดแทนจะเป็นทางออกของการแก้ปัญหาให้เซลล์แสงอาทิตย์มีราคาที่ถูกลงได้

เมื่อไม่นานมานี้ได้มีกลุ่มวิจัย Zhang และคณะ (Zhang et al., 2014) ได้ใช้ถ่านคาร์บอน (Commercial Carbon Paste) เป็นขั้วไฟฟ้าด้านหลังในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ โดยไม่มีชั้นนำพาหะชนิดโฮลชนิด Spiro-MeOTAD เซลล์แสงอาทิตย์ที่ประดิษฐ์ขึ้นมีประสิทธิภาพสูงถึง 8.3% และนอกจากจะใช้ถ่านคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าแล้วยังมีการใช้คาร์บอนรูปแบบอื่น เช่น กราฟีน ซึ่งได้ประสิทธิภาพมากถึง 11.5% (Yan et al., 2015) ส่วนกรณีที่ใช้กราฟีนผสมกับคาร์บอนแบล็คในอัตราส่วน 3:1 เป็นขั้วไฟฟ้าด้านหลังก็ได้ประสิทธิภาพสูงถึง 13.53% (Wei et al., 2015) เลยทีเดียว กลุ่มวิจัยของ Mei และคณะ (Mei et al., 2014) ได้ใช้คาร์บอนแบบมีรูพรุน (Porous Carbon) เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าด้านหลังของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ ซึ่งให้ค่าประสิทธิภาพสูงถึง 12.8% จากงานวิจัยที่ได้ยกตัวอย่างมานี้แสดงให้เห็นว่าวัสดุประเภทคาร์บอนมีศักยภาพสูงมากที่จะนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าด้านหลังของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ โดยไม่มีชั้นนำพาหะชนิดโฮล

วัตถุประสงค์การวิจัย

การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์แบบไม่มีชั้นนำพาหะชนิดโฮล โดยศึกษาถึงอัตราส่วนของวัสดุผสมระหว่างสารคาร์บอนแบล็ค (CB) กับพอลิเมอร์ชนิดโพลีไวนิลเอซีเตต (PVAc) ที่ใช้ทำเป็นขั้วไฟฟ้าด้านหลังของเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์

วิธีการวิจัย

อันดับแรกจะต้องเตรียมวัสดุผสมของ CB/PVAc ที่อัตราส่วนต่างๆ คือ 33.3, 41.7, 50.0, 55.6, 62.5, 71.4 และ 83.3% ตามลำดับ จากนั้นนำไปเคลือบลงบนกระจกสไลด์ให้มีลักษณะเป็นแผ่นฟิล์ม แล้วทำการศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าของฟิล์มด้วยวิธีการวัดแบบแวนเดอเพาว์ 4 ขั้ว (Van der Pauw 4 probe) และศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากนั้นทำการประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์โดยใช้ฟิล์มของวัสดุผสมของ CB/PVAc เป็นขั้วไฟฟ้าด้านหลัง สุดท้ายทำการวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ซึ่งขั้นตอนในการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์มีรายละเอียดดังนี้

การเตรียมฟิล์ม TiO_2 บนกระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสงเพื่อใช้เป็นชั้นป้องกัน (Blocking layer, BL)

ตัดแผ่นกระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสงชนิด F-SnO_2 (FTO) ด้วยปากกาหัวเพชรให้ได้ขนาด $2 \times 2 \text{ cm}^2$ แล้วนำเอากระจกนำไฟฟ้ามาล้างทำความสะอาดด้วยน้ำยาสำหรับล้างเป็นเวลา 20 นาที แล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน (DI-water) ใช้เวลา 20 นาที จากนั้นล้างต่อด้วยสารละลาย Ethyl Alcohol เป็นเวลา 20 นาที สุดท้ายนำเอากระจกที่ล้างแล้วทั้งหมดไปอบด้วยแสงอัลตราไวโอเลตความเข้มสูงเป็นเวลา 10 นาที นำสารไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) ความเข้มข้น 2.0 M มาเคลือบลงบนกระจกนำไฟฟ้า FTO ที่ล้างทำความสะอาดแล้ว โดยเคลือบด้วยวิธีหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบ เท่ากับ 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 วินาที หลังจากนั้นใช้ความเร็วรอบเพิ่มขึ้นเป็น 2000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 60 วินาที แล้วนำฟิล์มมาวางบนเครื่องให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้แห้ง จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากปล่อยให้เย็นลงสู่อุณหภูมิห้อง เราจะได้ฟิล์ม BL- TiO_2 เพียง 1 ชั้น ทำการเคลือบฟิล์ม BL- TiO_2 ซ้ำอีกครั้งจนได้จำนวนชั้นฟิล์ม BL- TiO_2 เป็น 2 ชั้น

การเตรียมชั้นฟิล์ม TiO_2 แบบมีรูพรุน

ฟิล์ม TiO_2 แบบมีรูพรุนจะถูกเคลือบต่อจากชั้นฟิล์ม BL- TiO_2 โดยใช้สารที่มีชื่อว่า PST-18NR ซึ่งสารนี้มีส่วนประกอบของ TiO_2 ที่มีขนาดผลึกอยู่ในระดับนาโนเมตรเป็นองค์ประกอบ หลังจากเคลือบด้วยสาร PST-18NR แล้วจะต้องนำไปเผาอีกครั้งที่ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ที่เป็นส่วนประกอบใน PST-18NR ออกไป และคงไว้เฉพาะ TiO_2 แบบมีรูพรุน

การเตรียมฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์ชนิด $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3)

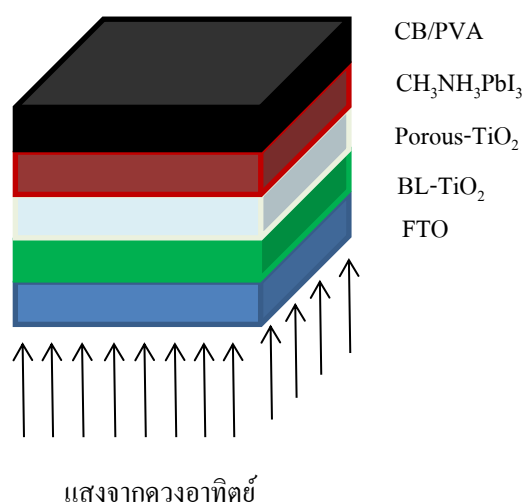
ฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์ชนิด MAPbI_3 จะถูกเคลือบลงบนชั้น TiO_2 แบบมีรูพรุน ด้วยวิธีการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง เริ่มแรกจะต้องเคลือบฟิล์ม PbI_2 ลงไปเสียก่อน จากนั้นค่อยนำไปทำปฏิกิริยากับสาร Methylammonium iodide (MAI) เพื่อเปลี่ยนให้เป็นสารเพอรอฟสไกต์ MAPbI_3 ตามลำดับ ซึ่งชั้นฟิล์ม PbI_2 เตรียมได้จากสารละลาย PbI_2 จำนวน 3.318 กรัม โดยนำไปละลายในสารละลายผสมระหว่าง Dimethyl Sulfa Oxide (DMSO) ปริมาณ 6 มิลลิลิตร และสารละลาย Dimethyl formamide (DMF) ปริมาณ 3 มิลลิลิตร ฟิล์ม PbI_2 ถูกเคลือบด้วยความเร็วรอบ เท่ากับ 2000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 วินาที หลังจากนั้นใช้ความเร็วรอบเท่ากับ 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 60 วินาที แล้วนำฟิล์มที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นฟิล์ม PbI_2 จะถูกนำไปจุ่มในสารละลาย MAI ปริมาณ 0.2 กรัม ละลายในไอโซโพรพานอล (Isopropanol) ปริมาตร 10 มิลลิลิตร โดยใช้เวลาในการจุ่ม 1 นาที สุดท้ายจะนำไปให้

ความร้อนด้วยเครื่องเป่าลมร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 100°C เป็นเวลา 30 วินาที ฟิล์มเพอรอฟสไกต์ที่ได้จะมีลักษณะสี
ดำเข้ม

การเตรียมฟิล์มของวัสดุผสมของ CB/PVAc

นำเอาสารคาร์บอนแบล็คจำนวน 5 กรัม ผสมกับสาร Poly(Vinyl acetate)(PVAc) ในปริมาณต่างๆตามที่ต้องการจะศึกษาโดยเตรียมให้ CB/PVAc มีอัตราส่วนเป็น 33.3, 41.7, 50.0, 55.6, 62.5, 71.4 และ 83.3% โดยน้ำหนัก ซึ่งในการทดลองนี้ PVAc จะละลายในตัวทำละลาย Ethyl acetate ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) ปริมาตร 30 มิลลิลิตร เมื่อสารผสม CB/PVAc ผสมเป็นเนื้อเดียวกันดีแล้วทำการระเหย Ethyl acetate ออกจนหมด จากนั้นนำสารผสมไปละลายในตัวทำละลาย Chlorobenzene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) ปริมาตร 20 มิลลิลิตร แล้วนำมาเขย่าให้สารเป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลาประมาณ 20 นาที สารผสมระหว่าง CB/PVAc ที่อัตราส่วนต่างๆ จะถูกเคลือบลงบนชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าด้านหลังของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์แบบไม่มีชั้นนำพาหะชนิดโฮลตามลำดับ

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์เมื่อประกอบเสร็จแล้วจะถูกนำไปวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ภายใต้เครื่องจำลองแสงอาทิตย์เทียม ที่แสงมาตรฐาน A.M. 1.5 (100 mW/cm^2) ส่วนกราฟระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้าสามารถวัดได้โดยใช้เครื่อง I-V tester (Keithley 2400) ซึ่งโครงสร้างและองค์ประกอบของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่ประดิษฐ์ขึ้นแสดงดังรูปที่ 1 โดยใช้กระจกนำไฟฟ้าชนิด FTO เป็นฐานรอง แล้วเคลือบด้วยฟิล์ม BL-TiO₂ จำนวนสองชั้น ต่อจากนั้นเป็นชั้นของสารเพอรอฟสไกต์ชนิด MAPbI₃ และชั้นสุดท้ายเป็นขั้วไฟฟ้าด้านหลังซึ่งในการวิจัยนี้ใช้สารผสมระหว่างคาร์บอนแบล็คและโพลีไวนิลอะซิเตต



รูปที่ 1 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่ประดิษฐ์ขึ้น

การตรวจสอบโครงสร้างผลึก

โครงสร้างผลึกของสารเพอรอฟสไกต์และสารอื่นๆ จะถูกศึกษาโดยการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนลำรังสีเอกซ์ ในการทดลองนี้ใช้เครื่อง XRD ยี่ห้อ PANalytical รุ่น EMPYREAN โดยทำการวัดพิคของการเลี้ยวเบนลำรังสีเอกซ์ ตั้งแต่มุม 2θ เท่ากับ 10° ถึง 80° ใช้ขนาด step ของมุม 2θ เท่ากับ 0.02° ตามลำดับ

การวัดสมบัติการนำไฟฟ้าของฟิล์มด้วยวิธีการวัดแบบแวนเดอเพาว์ 4 ขั้ว (Van der Pauw 4 probe)

สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม CB/PVAc สามารถวัดได้ด้วยวิธีการวัดแบบแวนเดอเพาว์ 4 ขั้ว ซึ่งเป็นไปตามสมการที่ (1) การต่อขั้วไฟฟ้าในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 2 การจ่ายกระแสไฟฟ้า I และการวัดความต่างศักย์ไฟฟ้า V จะทำได้โดยใช้เครื่องซอร์ส-มิเตอร์ (Source-Meters) ยี่ห้อ Keithley รุ่น 617

$$\rho = \frac{\rho_{00} \times \rho_{00}}{\rho_{00} \times \rho_{00}} \left(\frac{\rho_{00,00} + \rho_{00,00}}{\rho_{00}} \right) \times \left(\frac{\rho_{00,00}}{\rho_{00,00}} \right) \quad (1)$$

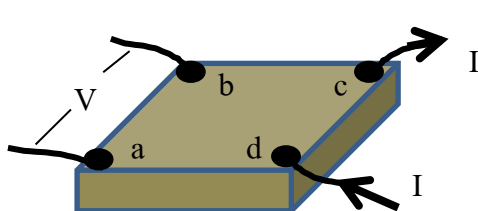
เมื่อ ρ คือ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีหน่วยเป็น ($\Omega \cdot m$)

t คือ ความหนาของฟิล์ม มีหน่วยเป็น (m)

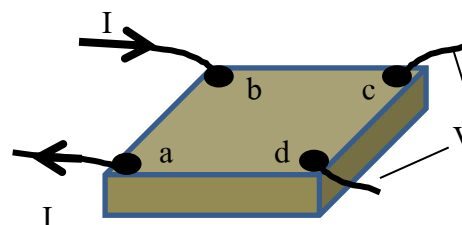
$\rho_{00,00}$ คือ ความต้านทานด้าน ab มีหน่วยเป็น (Ω)

$\rho_{00,00}$ คือ ความต้านทานด้าน bc มีหน่วยเป็น (Ω)

$\rho \left(\frac{\rho_{00,00}}{\rho_{00,00}} \right)$ คือ ค่าปรับแก้ (correcting factor) ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 0 – 1



(b) การวัด $R_{ab,dc}$



(a) การวัด $R_{bc,ad}$

รูปที่ 2 การต่อขั้วไฟฟ้าเพื่อวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มแบบแวนเดอเพาว์ 4 ขั้ว (a) วัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้าน ab (b) วัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้าน bc

การวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์

ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์จะถูกทดสอบภายใต้เครื่องจำลองแสงอาทิตย์เทียม (solar simulator) (รุ่น PEC-L11, Pecce) ที่อุณหภูมิห้อง ($25^{\circ}C$) ภายใต้แสงมาตรฐาน A.M. 1.5 ที่ความเข้มแสง 100 mW/cm^2 โดยค่าตัวแปรต่างๆของเซลล์แสงอาทิตย์ สามารถคำนวณได้จากกราฟระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้า ซึ่งประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์จะเป็นไปตามสมการที่ (2)

$$\eta = \frac{\rho_{00} \times \rho_{00} \times \rho_{00} \times \rho_{00}}{\rho_{00}} \times \rho_{00} \quad (2)$$

เมื่อ η คือ ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ (%)

FF คือ ค่าฟิลแฟคเตอร์

V_{oc} คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด

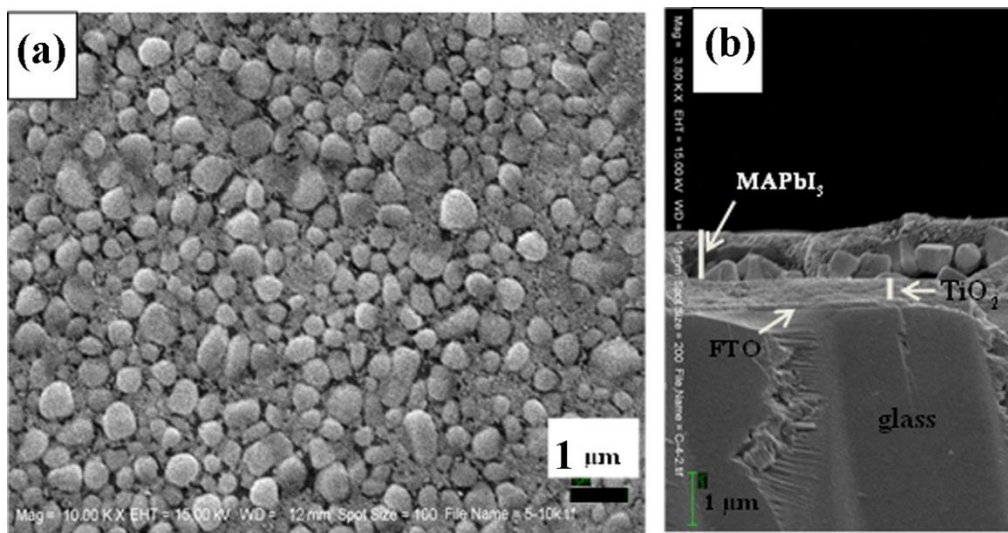
J_{sc} คือ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร

A คือ พื้นที่รับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์

P_{in} คือ กำลังของแสงที่ตกกระทบบนเซลล์แสงอาทิตย์

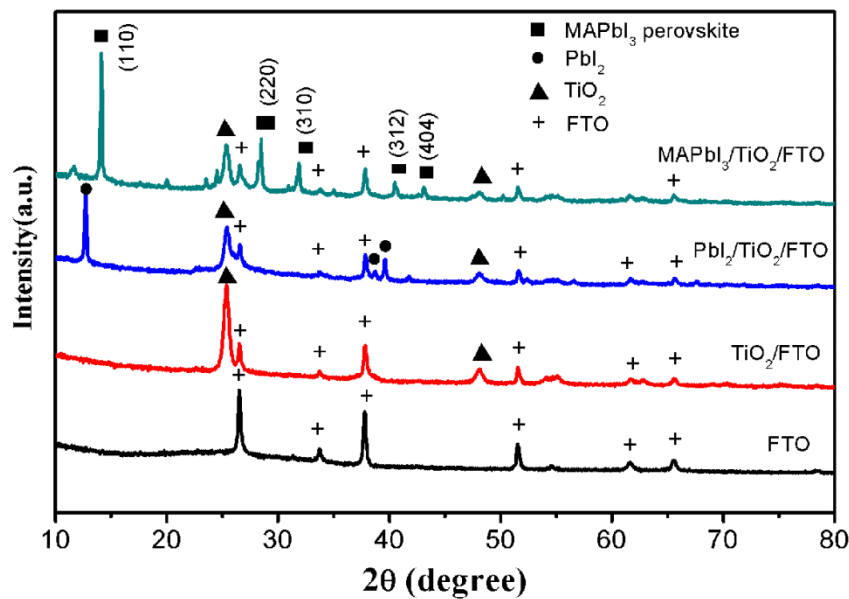
ผลการวิจัย

เมื่อนำฟิล์มเพอรอฟสไกต์ชนิด MAPbI_3 ที่เตรียมขึ้นไปศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 3(a) ซึ่งถ่ายภาพด้วย SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า พบว่าสารมีการเกาะตัวกันเป็นผลึกขนาดแตกต่างกัน และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ โดยมีขนาดใหญ่สุดประมาณ 0.8 ไมโครเมตร และมีขนาดเล็กสุดประมาณ 0.1 ไมโครเมตร ส่วนรูปที่ 3(b) แสดงภาพถ่ายตัดขวางของฟิล์ม MAPbI_3 บน TiO_2 ที่เคลือบอยู่บนกระจกนำไฟฟ้า FTO โดยถ่ายที่กำลังขยาย 3,000 เท่า พบว่าชั้นฟิล์ม TiO_2 มีความหนาประมาณ 0.78 ไมโครเมตร และชั้นฟิล์ม MAPbI_3 มีความหนาประมาณ 0.84 ไมโครเมตร ตามลำดับ

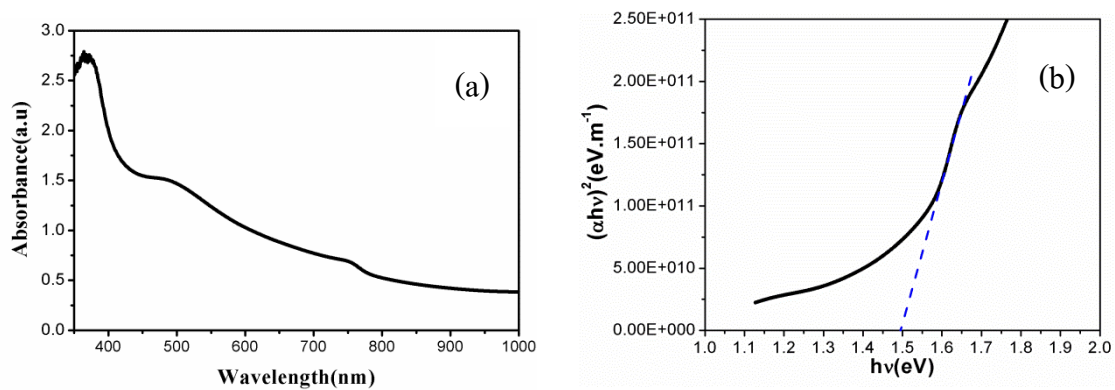


รูปที่ 3 ภาพถ่ายฟิล์มเพอรอฟสไกต์ MAPbI_3 ด้วย SEM (a) ลักษณะพื้นผิว (b) ภาคตัดขวาง

รูปที่ 4 เป็นผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนลำรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าฟิล์มเพอรอฟสไกต์ที่เตรียมขึ้นมีรูปแบบและตำแหน่งของระนาบการเลี้ยวเบนตรงกับสารเพอรอฟสไกต์ชนิด MAPbI_3 โดยพบพีคของการเลี้ยวเบนลำรังสีเอกซ์ที่มุม 2θ เท่ากับ 14.15, 28.49, 31.89, 40.48 และ 43.14 องศา ซึ่งสอดคล้องกับระนาบของการเลี้ยวเบนคือ (110), (220), (310), (312) และ (404) ของสารเพอรอฟสไกต์ชนิด MAPbI_3 ตามลำดับ ดังนั้นจากผลที่ได้จึงเป็นการยืนยันว่า ฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นวัสดุแบบเพอรอฟสไกต์ชนิด MAPbI_3 และนอกจากนั้นยังสังเกตพบว่ามีพีคของการเลี้ยวเบนลำรังสีเอกซ์ของสารเพอรอฟสไกต์ที่พบในตำแหน่งต่างๆ มีลักษณะเป็นพีคที่คมชัด (sharp peak) นั่นเป็นการบ่งบอกว่าสารเพอรอฟสไกต์ที่เตรียมขึ้นมีความเป็นผลึกสูง

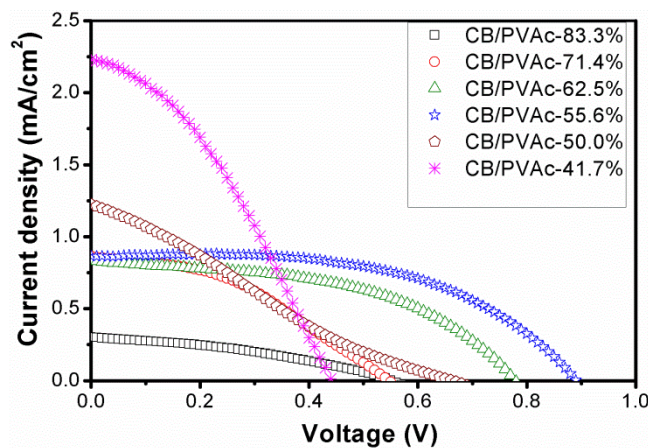


รูปที่ 4 ผลของการศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนลำรังสีเอกซ์



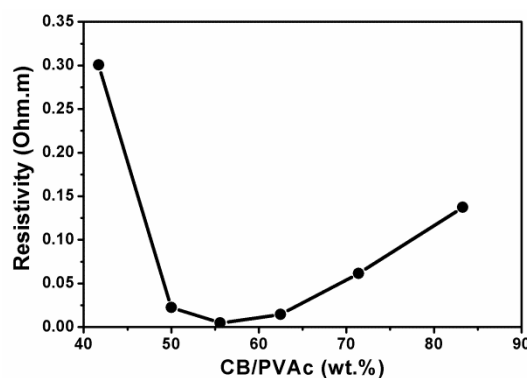
รูปที่ 5 สมบัติทางแสงของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ชนิด MAPbI₃ (a) การดูดกลืนแสง (b) การเขียนกราฟแบบ Tauc แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน ($h\nu$) กับเทอม $(\alpha h\nu)^2$ เพื่อหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g)

จากรูปที่ 5(a) แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าประสิทธิภาพของการดูดกลืนแสงเทียบกับความยาวคลื่นของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ที่เคลือบอยู่บน TiO₂/FTO พบว่าฟิล์มมีการดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 nm และความสามารถในการดูดกลืนแสงจะลดลงเมื่อความยาวคลื่นแสงมากขึ้น จากสมบัติการดูดกลืนแสงที่วัดได้สามารถนำมาหาค่า E_g ของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ชนิด MAPbI₃ โดยทำการเขียนกราฟระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และพลังงานของโฟตอน ($h\nu$) เมื่อ α คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง ซึ่งค่านี้จะขึ้นอยู่กับความยาวคลื่น และ h คือค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) ส่วน ν คือค่าความถี่ของโฟตอน (Photon frequency) เราจะเรียกการเขียนกราฟเพื่อหา E_g แบบนี้ว่าการเขียนกราฟแบบ Tauc ดังแสดงในรูปที่ 5(b) เมื่อพิจารณาแนวเส้นตรงที่ตำแหน่ง $(\alpha h\nu)^2 = 0$ จุดตัดแกนที่ได้จากกราฟนี้คือค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารที่กำลังพิจารณานั้นเอง ซึ่งจากรูปที่ 5(b) พบว่าค่า E_g ของสารเพอรอฟสไกต์ชนิด MAPbI₃ มีค่าเท่ากับ 1.5 eV ซึ่งค่าที่ได้สอดคล้องกับผลการวิจัยของกลุ่มอื่น (Kulkarni et al., 2014)



รูปที่ 6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่ใช้วัสดุผสม CB/PVAc ที่อัตราส่วนต่างๆ เป็นขั้วไฟฟ้าด้านหลัง

ตัวแปรต่างๆของเซลล์แสงอาทิตย์ เช่น ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร (J_{sc}) ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (V_{oc}) ค่าฟิลแฟกเตอร์ (FF) และค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ (Efficiency, η) สามารถหาได้จากกราฟในรูปที่ 6 ค่าที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 1 และผลการทดลองพบว่าเมื่ออัตราส่วนของ CB/PVAc มากขึ้นค่า J_{sc} มีแนวโน้มลดลง อาจมีสาเหตุมาจาก เมื่อมีอนุภาครีบอนแบล็คอยู่ในฟิล์มมากขึ้นจะส่งผลให้มีโอกาสเกิดการลัดวงจรระหว่างขั้วไฟฟ้าด้านหลังกับขั้ว FTO ที่อยู่ใกล้ฟิล์ม $MAPbI_3$ ได้ง่ายขึ้น ส่งผลทำให้มีค่า V_{oc} ที่ต่ำไปด้วยดังนั้นจึงเงื่อนไขตัวอย่างที่ CB/PVAc เท่ากับ 83.3% เป็นต้น อย่างไรก็ตามถ้าปริมาณ CB น้อยเกินไป เช่นที่เงื่อนไข CB/PVAc เท่ากับ 41.7% ถึงแม้จะให้ค่า J_{sc} ที่สูงกว่าตัวอย่างอื่น แต่เนื่องจากเมื่อวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มซึ่งแสดงในรูปที่ 7 พบว่ามีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่สูงกว่าตัวอย่างอื่นมาก ทำให้นำไฟฟ้าได้ไม่ค่อยดี ส่งผลให้มีค่า V_{oc} และ ค่า FF ต่ำเช่นกัน ซึ่งนำไปสู่การมีค่าประสิทธิภาพที่ต่ำ ดังนั้นการใช้อัตราส่วนระหว่าง CB/PVAc ที่เหมาะสมจะทำให้ได้เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูง ซึ่งจากการทดลองนี้พบว่าที่อัตราส่วน CB/PVAc เท่ากับ 55.6% จึงเป็นอัตราส่วนที่ดีที่สุด เพราะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำกว่าเงื่อนไขอื่นๆ ดังรูปที่ 7 และให้ค่า J_{sc} เท่ากับ 0.94 mA/cm^2 ให้ค่า V_{oc} สูงมากถึง 0.925 V มีค่า FF เท่ากับ 0.544 และส่งผลให้มีค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์มากที่สุดเท่ากับ 0.47%



รูปที่ 7 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าด้านหลังของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ โดยเตรียมที่อัตราส่วนของ CB/PVAc ต่างกัน

ตารางที่ 1 ค่าของตัวแปรต่างๆของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่เตรียมโดยใช้ CB/PVAc ที่อัตราส่วนต่างๆ เป็นขั้วไฟฟ้าด้านหลัง

Samples No.	CB/PVAc (%wt)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	Efficiency, η (%)
PVAc1g-2	83.3	0.33	0.543	0.375	0.07
PVAc2g-3	71.4	0.86	0.547	0.396	0.19
PVAc3g-4	62.5	0.83	0.778	0.490	0.32
PVAc4g-3	55.6	0.94	0.925	0.544	0.47
PVAc5g-1	50.0	1.23	0.663	0.231	0.19
PVAc7g-3	41.7	2.23	0.442	0.359	0.35

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

จากการเตรียมฟิล์มเพอรอฟสไกต์ชนิด MAPbI₃ พบว่าฟิล์มมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอรอฟสไกต์ และมีค่าช่องว่างแถบพลังงาน E_g เท่ากับ 1.5 eV เมื่อวัดด้วยภาพจาก SEM ผลึกมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 0.78 ไมโครเมตร การศึกษาฟิล์มผสม CB/PVAc เพื่อทำเป็นขั้วไฟฟ้าด้านหลังพบว่า ที่อัตราส่วน CB/PVAc น้อยๆ (41.7%) ฟิล์มจะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่สูงเพราะว่ามีอนุภาค CB ในเนื้อฟิล์มน้อย (CB นำไฟฟ้าได้ดี ส่วน PVAc ไม่นำไฟฟ้า) และเมื่ออัตราส่วน CB/PVAc มากขึ้นค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะลดลง โดยที่อัตราส่วน CB/PVAc เท่ากับ 55.6% จะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำที่สุด แต่เมื่ออัตราส่วนของ CB/PVAc มากกว่า 55.6% ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะมีแนวโน้มสูงขึ้นอีกครั้ง อันเนื่องมาจากถ้ามีปริมาณ CB ในเนื้อฟิล์มมากเกินไปจะส่งผลเสียทำให้ฟิล์มเกิดรอยแตกทำให้นำไฟฟ้าได้ไม่ค่อยดี ผลการวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่ประดิษฐ์ขึ้นพบว่าที่อัตราส่วน CB/PVAc เท่ากับ 55.6% จะเป็นอัตราส่วนที่ดีที่สุด ที่ทำให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดเท่ากับ 0.47% ซึ่งสอดคล้องกับการมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำกว่าเงื่อนไขอื่นๆ

เอกสารอ้างอิง

- Bi D, Tress W, Dar MI, Gao P, Luo J, Renevier C, Schenk K, Abate A, Giordano F, Correa Baena J-P, Decoppe J-D, Zakeeruddin SM, Nazeeruddin MK, Grätzel M, Hagfeldt A. Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites, *Sci. Adv.* 2016; 2: 1-7.
- Kulkarni SA, Baikie T, Boix P P, Yantara N, Mathews N, Mhaisalkar S. Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process, *J. Mater. Chem. A* 2014; 2: 9221-9225.
- Mei A, Li X, Liu L, Ku Z, Liu T, Rong Y, Xu M, Hu M, Chen J, Yang Y, Grätzel M, Han H. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science* 2014; 345: 295-298.
- Wei H, Xiao J, Yang Y, Lv S, Shi J, Xu X, Dong J, Luo Y, Li D, Meng Q. Free-standing flexible carbon electrode for highly efficient hole-conductor-free perovskite solar cells, *Carbon* 2015; 93: 861-868.

Yamaguchi M. III-V compound multi-junction solar cells: present and future. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2003; 75: 261-269.

Yan K, Wei Z, Li J, Chen H, Yi Y, Zheng X, Long X, Wang Z, Wang J, Xu J, Yang S. High-Performance Graphene-Based Hole Conductor-Free Perovskite Solar Cells: Schottky Junction Enhanced Hole Extraction and Electron Blocking, Small. 2015; 11: 2269-2274.

Zhang F, Yang X, Wang H, Cheng M, Zhao J, Sun L. Structure Engineering of Hole □ Conductor Free Perovskite-Based Solar Cells with Low-Temperature-Processed Commercial Carbon Paste As Cathode, ACS Appl. Mater. Interfaces 2014; 6: 16140-16146.