

การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์โดยใช้คอปเปอร์ออกไซด์เป็นวัสดุนำโฮลแบบชั้นคู่

Development of Perovskite Solar Cells Using Copper Oxide Hole Transporting Double Layers

รัชนีกร บันลา¹ สุภาพ ชูพันธ์² พิพัฒน์ เรือนคำ² และ อัครินทร์ อินทนิเวศน์^{1*}

Ratchaneekorn Punla¹, Supab Choopun², Pipat Ruankham² and Akarin Intaniwet^{1*}

¹ วิทยาลัยพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยแม่โจ้ เชียงใหม่ 50290

² ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เชียงใหม่ 50200

¹ School of Renewable Energy, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

² Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

*Corresponding author; E-mail: a.intaniwet@hotmail.co.th

Received: 19 March 2020 /Revised: 07 May 2020 /Accepted: 29 June 2020

บทคัดย่อ

เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ (Perovskite Solar Cells; PSCs) เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้รับความนิยมจากกลุ่มนักวิจัยอย่างแพร่หลาย เนื่องจากคุณสมบัติเด่นกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอน โดยเฉพาะในเรื่องของความสามารถในการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีความยืดหยุ่น น้ำหนักเบา และมีพื้นที่ขนาดใหญ่ได้โดยมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิกอน โดยในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ที่มีโครงสร้างแบบกลับด้าน และพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างขึ้น โดยทำการสร้างชั้นนำโฮลแบบชั้นคู่ ซึ่งประกอบไปด้วยชั้นฟิล์มคอปเปอร์ออกไซด์ (Cu_2O) ที่สามารถเตรียมได้จากคอปเปอร์ไอโอดด์ (CuI) และชั้นฟิล์ม PEDOT:PSS โดยที่ฟิล์ม Cu_2O แทรกอยู่ระหว่างกระจกเคลือบสกรีนนำไฟฟ้า (FTO) และฟิล์ม PEDOT:PSS จากการทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างขึ้นพบว่าเซลล์ที่ทำการปรับปรุงแล้วโดยใช้วัสดุนำโฮลแบบชั้นคู่ ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{PEDOT:PSS}$) ให้ประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้าเท่ากับ 4.90% ซึ่งมากกว่าเซลล์ที่ใช้ PEDOT:PSS หรือเซลล์อ้างอิงที่มีประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้าเท่ากับ 4.37% นอกจากนั้นเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างขึ้นยังถูกนำไปทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การวัดค่าการดูดกลืนแสง และการวิเคราะห์ลักษณะผิวของชั้นฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM)

คำสำคัญ : เพอรอฟสไกต์ วัสดุนำโฮลแบบชั้นคู่ คอปเปอร์ออกไซด์



Abstract

Perovskite Solar Cells (PSCs) receive a wide interest from the research community as a new technology to produce solar cells with several advantages over the conventional Si one such as the feasibility to fabricate flexible, large area and light weight solar panel. This research focuses on inverted structure PSCs and development of conversion electrical efficiency using hole transporting double layers in highlighted. The hole transporting layer includes copper oxide (Cu_2O) film, which can be prepared from copper iodide (CuI), sandwiching between FTO glass substrate and PEDOT:PSS film. Electrical properties of PSCs show that the electrical of the cell using hole transporting double layers ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{PEDOT:PSS}$) is 4.90%, so higher than the reference cell with only PEDOT:PSS (Conversion electrical efficiency of PEDOT:PSS cell is 4.37%). In addition, morphological and physical properties of PSCs have been examined using various techniques such as X-ray diffraction, absorption and scanning electron microscopy.

Keywords: Perovskite, Hole transporting double layers, Copper oxide

บทนำ

ในปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีการวิจัยพัฒนาและนำมาใช้งานสามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มตามวิวัฒนาการของเทคโนโลยี ซึ่งประกอบไปด้วยแผงเซลล์แสงอาทิตย์ในยุคแรกที่ใช้ซิลิกอนที่มีโครงสร้างแบบผลึกเป็นวัสดุสำหรับดูดซับแสง และในยุคที่ 2 เป็นการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบางจากวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตขึ้นโดยเทคโนโลยีทั้ง 2 กลุ่มข้างต้น มีข้อได้เปรียบในด้านประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าที่ค่อนข้างสูง แต่ยังมีข้อจำกัดในเรื่องโครงสร้างของตัวแผงที่ไม่สามารถยืดหยุ่นได้ นอกจากนั้นเซลล์แสงอาทิตย์ทั้งสองนี้มีน้ำหนักมากเกินไปเมื่อผลิตเป็นแผงที่มีขนาดใหญ่ ส่งผลให้การนำไปใช้งานร่วมกับอาคารทำได้ยาก อีกทั้งแผงเซลล์แสงอาทิตย์

ทั้งสองชนิดนี้ยังมีราคาที่สูงขึ้นเนื่องจากใช้เทคโนโลยีขั้นสูงและยุ่งยากในการผลิต

จากเหตุผลดังกล่าวข้างต้น จึงมีความพยายามในการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่หรือเซลล์แสงอาทิตย์ยุคที่ 3 ที่ทำมาจากวัสดุสารกึ่งตัวนำรูปแบบต่างๆ เช่น เซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง (Dye sensitized solar cell) เซลล์แสงอาทิตย์แบบควอนตัมดอต (Quantum dot solar cell) และเซลล์แสงอาทิตย์จากสารอินทรีย์ (Organic solar cell) เป็นต้น โดยข้อได้เปรียบของเซลล์แสงอาทิตย์รูปแบบใหม่ก็คือ เทคโนโลยีที่ใช้ในกระบวนการผลิตมีราคาค่อนข้างต่ำและขั้นตอนในการผลิตไม่ยุ่งยากเมื่อเทียบกับเทคโนโลยีแบบเดิม นอกจากนั้นแล้วเซลล์แสงอาทิตย์ในกลุ่มนี้ยังสามารถเตรียมได้จากของเหลว ทำให้สามารถใช้เทคโนโลยีและกระบวนการที่มีอยู่ในอุตสาหกรรม

การพิมพ์ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีขนาดใหญ่ได้ เนื่องจากแผงเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่นี้มีความยืดหยุ่นสูง และสามารถผลิตลงบนวัสดุฐานรองที่เป็นพลาสติกได้ ทำให้สามารถผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีขนาดใหญ่ตามที่ต้องการแต่ยังมีน้ำหนักเบา

เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์อีกรูปแบบหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจจากกลุ่มของนักวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนในด้านของอุปกรณ์รับแสงอาทิตย์เพื่อผลิตเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยทั่วไปเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์มีลักษณะเป็นฟิล์มบางจัดเรียงซ้อนกัน ประกอบด้วยชั้นนำไฟฟ้าสองด้าน ชั้นนำประจุลบหรือชั้นนำอิเล็กตรอน (Electron transporting layer) ชั้นดูดกลืนแสง (Absorption layer) และชั้นนำประจุบวกหรือชั้นนำโฮล (Hole transporting layer) ในส่วนของรูปแบบโครงสร้างของเพอรอฟสไกต์นั้นมีอยู่ด้วยกันรูปแบบ 2 รูปแบบ ได้แก่ โครงสร้างแบบปกติ (Normal structure) โดยโครงสร้างนี้ประกอบไปด้วยกระจกเคลือบนำไฟฟ้า (FTO หรือ ITO) วัสดุนำอิเล็กตรอน (Electron transporting material) วัสดุเพอรอฟสไกต์หรือวัสดุดูดซับแสง วัสดุนำโฮล (Hole transporting material) และชั้นนำไฟฟ้า จัดวางเรียงกันเป็นชั้น โดยข้อดีของโครงสร้างชนิดนี้คือให้ประสิทธิภาพสูง ส่วนอีกหนึ่งโครงสร้างนั้นคือโครงสร้างแบบกลับด้าน (Inverted structure) มีการจัดวางวัสดุเป็นชั้นกลับด้านกันกับโครงสร้างแบบปกติ โดยจะประกอบไปด้วย กระจกเคลือบนำไฟฟ้า (FTO หรือ ITO) วัสดุนำโฮล (Hole transporting material) วัสดุเพอรอฟสไกต์หรือวัสดุดูดซับแสง วัสดุนำอิเล็กตรอน (Electron transporting material) และชั้นนำไฟฟ้า ตามลำดับ ถึงแม้ว่าเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ที่ใช้โครงสร้างแบบ

กลับด้านนี้จะให้ประสิทธิภาพต่อยกกว่าแต่กลับได้รับความสนใจจากนักวิจัยเนื่องจากตัวเซลล์มีเสถียรภาพดีกว่าโครงสร้างแบบปกติ [1]

ชั้นดูดกลืนแสงหรือชั้นเพอรอฟสไกต์เป็นวัสดุที่มีความไวต่อความชื้นและออกซิเจน (O_2) การสัมผัสโดยตรงกับอากาศของฟิล์มเพอรอฟสไกต์จึงทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของเซลล์ ซึ่งถือว่าเป็นปัญหาหลักที่ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ยังไม่สามารถนำไปใช้งานได้จริง รวมถึงประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้าที่ยังต่อยกกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ยุคก่อนหน้านี้ นอกจากการนำไปประยุกต์ใช้แล้ว ชั้นนำอิเล็กตรอนและชั้นนำโฮลก็ยังช่วยป้องกันฟิล์มเพอรอฟสไกต์จากการสัมผัสกับชั้นโลหะและอากาศ ซึ่งจะทำให้ลดการเสื่อมสภาพของเซลล์ลง และลดการเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ส่งผลให้ประสิทธิภาพการแปลงแสงอาทิตย์ให้เป็นไฟฟ้าเพิ่มขึ้นด้วย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาและพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ด้วยการปรับปรุงชั้นวัสดุนำโฮลในโครงสร้างแบบกลับด้าน ซึ่งเดิมที่ใช้ PEDOT:PSS แต่เนื่องจาก PEDOT:PSS มีคุณสมบัติในการดูดซับความชื้นในอากาศได้ดี และคุณสมบัติความเป็นกรดของตัววัสดุเอง จึงเป็นผลให้เกิดการเสื่อมสภาพของเซลล์ได้ง่าย [1] ปัจจุบันมีการปรับปรุงชั้นวัสดุนำโฮลนี้ด้วยเทคนิคที่หลากหลาย ไม่ว่าจะเป็นการแทนที่สารกึ่งตัวนำอื่นๆ เช่น นิกเกิลออกไซด์ (NiO_x) คอปเปอร์ไอโอไดด์ (CuI) คอปเปอร์ไทรโอไฮยาเนธ ($CuSCN$) กราฟีนออกไซด์ (GO) คอปเปอร์ไอโอไดด์ (CuO) เป็นต้น เทคนิคการใช้สารเจือในวัสดุนำโฮล เช่น โครเมียมออกไซด์ (CrO_3) เจือในสารละลาย PEDOT:PSS [2] GO เจือในสารละลายไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_x) [3]



โคบอลต์ (Co) เจือในสารละลาย NiO_x [4] เป็นต้น และเทคนิคการสร้างวัสดุนำโฮลแบบชั้นคู่ หรือ Double layers

สำหรับการพิจารณาถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า Hu และคณะ [5] ได้พัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ด้วยการใช้วัสดุนำโฮลที่ต่างกัน ประกอบด้วย CuI PEDOT:PSS เพียงอย่างเดียว และ PEDOT:PSS/CuI กับ CuI/PEDOT:PSS แบบชั้นคู่ จากนั้นจึงทำการศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของทุกเซลล์ พบว่าเซลล์ที่ใช้ CuI เพียงอย่างเดียวมีประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้าเท่ากับ 1.70% เซลล์ที่ใช้ PEDOT:PSS มีค่าเท่ากับ 12.90% ส่วนเซลล์ที่ใช้วัสดุนำโฮลแบบชั้นคู่โดยจัดเรียงชั้นฟิล์มแตกต่างกัน ได้แก่ ฟิล์ม CuI/PEDOT:PSS และ ฟิล์ม PEDOT:PSS/CuI ให้ประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้า 14.30% และ 10.80% ตามลำดับ Xiong และคณะ [6] ได้ปรับปรุงชั้นนำโฮลด้วยการใช้คอปเปอร์ไธโรไอโซยานเนธ (CuSCN) และ PEDOT:PSS เป็นวัสดุนำโฮลแบบชั้นคู่ โดยจัดวาง CuSCN ให้อยู่ระหว่างชั้นเพอรอฟสไกต์และ PEDOT:PSS หลังจากการปรับปรุงพบว่าประสิทธิภาพของเซลล์ที่ใช้ $\text{CuSCN}/\text{PEDOT:PSS}$ ให้ประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้า 10.90% ซึ่งเพิ่มขึ้นจากเซลล์เดิมที่มีประสิทธิภาพเท่ากับ 9.10% (PEDOT:PSS) Hou และคณะ [7] ได้พัฒนาประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ด้วยการปรับปรุงชั้นนำโฮลโดยใช้ PEDOT:PSS และโมลิบดีนัมไธโรออกไซด์ (MoO_3) เป็นวัสดุนำโฮลแบบชั้นคู่ และให้ฟิล์ม MoO_3 อยู่ระหว่างกระจก ITO กับ PEDOT:PSS หลังการทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์แล้วพบว่า เซลล์ที่ได้รับ

การปรับปรุงแล้วให้ประสิทธิภาพถึง 12.78% ซึ่งมากกว่าเซลล์ต้นแบบที่ใช้ PEDOT:PSS เป็นวัสดุนำโฮลที่มีประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้าเท่ากับ 9.81% Lee และคณะ [8] ศึกษาการใช้ GO และ PEDOT:PSS เป็นวัสดุนำโฮลแบบชั้นคู่ในการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ โดยให้ GO อยู่ระหว่างกระจกนำไฟฟ้า ITO และ PEDOT:PSS หลังการปรับปรุงเซลล์ได้ทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์พบว่าเซลล์ที่ใช้ GO เพียงอย่างเดียวให้ประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้า 6.40% ส่วนเซลล์ที่ใช้ PEDOT:PSS และเซลล์ที่ใช้วัสดุนำโฮลแบบชั้นคู่ ($\text{GO}/\text{PEDOT:PSS}$) ให้ประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้า 8.20% และ 9.70% ตามลำดับ ในงานวิจัยนี้สนใจวิธีการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ด้วยการปรับปรุงชั้นวัสดุนำโฮลแบบชั้นคู่ (Double layers) โดยใช้วัสดุคือ คิวปริซออกไซด์ (Cu_2O) และ PEDOT:PSS เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์

วิธีการวิจัย

1. การสร้างเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์

ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ออกไซด์

ผสมคอปเปอร์ไอโอไดด์ (CuI 99.999%) ในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์ (Acetonitrile) ที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน และทำการสร้างฟิล์ม CuI โดยวิธีการ Spin สารละลาย CuI ลงบนกระจกที่เคลือบด้วยสารนำไฟฟ้า (Fluorine doped tin oxide; FTO) ด้วยความเร็วรอบ 3,000 rpm 30 sec จากนั้นจุ่มฟิล์ม CuI ลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH) ความเข้มข้น 10 mg/ml แล้วจึงจุ่มฟิล์มลงในน้ำกลั่น จากนั้นเป่า

ใล่น้ำกลั่นออกจากฟิล์มด้วยปืนอัดลมไนโตรเจน และเพื่อให้ความชื้นที่ยังหลงเหลืออยู่บนผิวฟิล์มระเหยออกจนหมด จึงทำการให้ความร้อนแก่ฟิล์มด้วย อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 15 min บนเครื่องให้ความร้อน (hot plate) จึงได้ฟิล์ม Cu₂O

ชั้นฟิล์ม PEDOT:PSS

ผสม PEDOT:PSS 300 ml ใน Methanol (99.8%) 500 ml กวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 h แล้ว Spin ลงบนฟิล์ม Cu₂O ด้วยความเร็วรอบ 3,000 rpm 30 sec และให้ความร้อน 150 °C เป็นเวลา 15 min บน hot plate แล้วนำเซลล์เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นเวลา 1 คืน ก่อนนำไปทำชั้น เพอรอฟสไกต์

ชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์

ผสมเลด (II) ไอโอไดด์ (PbI₂ 99%) ในตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มามาร์ไมด์ (Dimethylformamide 99.8%) ด้วยความเข้มข้น 460 mg/ml กวนสารละลายบน hot plate ที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 1 คืน และผสมเมทิลแอมโมเนียมไอโอไดด์ (Methylammonium iodide) ในตัวทำละลายไอโซโพรพานอล (2-Propanol 99.5%) ด้วยความเข้มข้น 50 mg/ml จากนั้นกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 คืน

การสร้างชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์นั้น เริ่มจากให้ความร้อนแก่กระจกและสารละลาย PbI₂ ด้วย hot plate ที่อุณหภูมิ 70 °C แล้ว spin สารละลาย PbI₂ ลงบนชั้นฟิล์ม PEDOT:PSS ที่ความเร็วรอบ 3,000 rpm 30 sec และให้ความร้อนแก่กระจกด้วยที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 15 min จากนั้นทำกระจกให้ร้อนด้วย hot plate ที่อุณหภูมิ 100 °C

แล้ว Spin สารละลาย MAI เป็นอันดับถัดมา และให้ความร้อนแก่กระจกที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 2 h

ชั้นฟิล์ม PCBM

ผสม PC₆₀BM (99.0%) ในตัวทำละลายคลอโรเบนซีน (Chlorobenzene 99.8%) ที่ความเข้มข้น 30 mg/ml และกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 คืน ก่อนทำการ spin สารละลาย PCBM ต้องให้ความร้อนแก่สารละลาย PCBM ด้วย hot plate ที่อุณหภูมิ 70 °C แล้วจึง Spin สารละลายลงบนชั้น เพอรอฟสไกต์เพื่อสร้างชั้นนำอิเล็กตรอนสุดท้ายนำเซลล์ที่ได้ไปทำขั้วโลหะอิเล็กโทรดด้วยเทคนิค Thermal evaporate โดยใช้เงิน (Ag) สำหรับทำขั้วอิเล็กโทรด

2. การทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพ

ทำการทดสอบลักษณะทางกายภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ที่สร้างขึ้น การทดสอบประกอบไปด้วย ทดสอบคุณสมบัติการส่องผ่านของชั้นนำโฮล ด้วยเทคนิค UV-vis spectroscopy ช่วงความยาวคลื่นแสงเท่ากับ 200-1,000 nm (UV-vis, Covy-visible Spectrophotometer) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบโดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) ที่มุม 2θ เท่ากับ 25°-80° (Rigaku, MiniFlex II) และวิเคราะห์ลักษณะผิวของชั้นฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscope) กำลังขยาย 5,000 เท่า (FE-SEM, JEOL JSM-6335F)



3. การทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้า

ทำการทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างขึ้นด้วยชุดทดสอบประสิทธิภาพการเปลี่ยนแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงที่มีความเข้มแสง $1,000 \text{ W/m}^2 \text{ AM } 1.5$ (San-Ei Electric XES 301S) และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า (J-V curve) วัดจากเครื่อง voltage source-meter (2400, Keithley instruments, UK)

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

1. คุณสมบัติทางกายภาพ

Figure 1 แสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffraction (XRD) ด้วยมุม 2θ เท่ากับ 25° - 80° ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะเป็นการยืนยันชั้นสารที่เกิดขึ้น โดยจากรูปแบบ XRD ที่ได้ เมื่อนำไปพิจารณาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลพบว่า เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากสารประกอบ Cu_2O

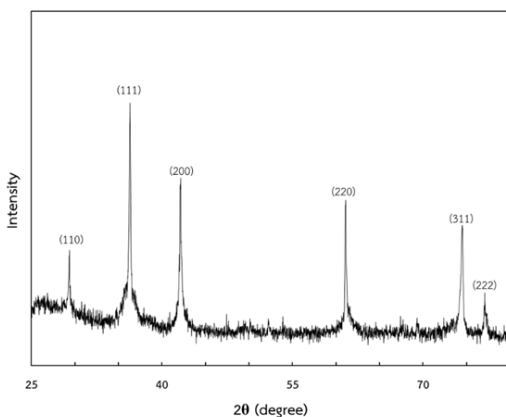


Figure 1. XRD pattern of Cu_2O

Figure 2 แสดงความสามารถในการส่องผ่านของแสงที่ช่วงความยาวคลื่นแสงตั้งแต่ 200-1,000 nm ผ่านชั้นฟิล์มนำโฮลชนิดต่างๆ จากภาพพบว่าชั้นฟิล์ม PEDOT:PSS เพียงอย่างเดียวสามารถให้แสงที่ช่วงความยาวคลื่น 270-1,000 nm แต่เมื่อพิจารณาในส่วนของชั้นฟิล์ม Cu_2O พบว่าแสงที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 300 nm ขึ้นไปสามารถผ่านได้ โดยทั่วไปชั้นนำโฮลควรจะมีคุณสมบัติที่ให้แสงเคลื่อนที่ผ่านได้ดี (ไม่ควรดูดกลืนแสง) เพื่อให้แสงอาทิตย์สามารถเคลื่อนที่ไปยังชั้นเพอรอฟสไกต์และกระตุ้นให้เกิดการสร้างคู่อิเล็กตรอน-โฮลได้ ซึ่งจะทำให้เซลล์แสงอาทิตย์สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ ดังนั้นเมื่อพิจารณาใน Figure 2 พบว่าแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบวัสดุนำโฮลทั้งสองชนิดนี้จะไม่ถูกดูดกลืนไว้ในตัวฟิล์ม แต่จะเคลื่อนที่ผ่านชั้นนำโฮลไปตกกระทบยังชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ได้

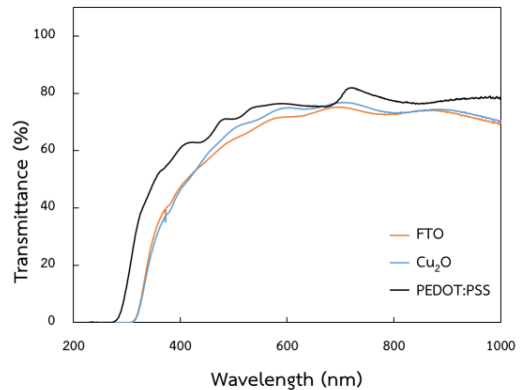


Figure 2. Transmittance of different Hole transporting layer

Figure 3 และ 4 แสดงลักษณะการดูดกลืนแสงของชั้นเพอรอฟสไกต์ที่สร้างบนวัสดุนำโฮล Cu_2O เพียงอย่างเดียวและสร้างบนวัสดุนำโฮลแบบชั้นคู่ตามลำดับ จากรูปจะเห็นว่าฟิล์มเพอรอฟ

สโก็ต์ที่สร้างบนวัสดุหน้าโฮลทั้งสองชนิดมีค่าการดูดกลืนแสงในลักษณะเดียวกัน โดยจะดูดกลืนได้ดีในช่วงความยาวคลื่น 200-800 nm ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นของแสงที่เซลล์แสงอาทิตย์ต้องการสำหรับใช้ผลิตพลังงานไฟฟ้า

Figure 5 แสดงลักษณะผิวของชั้นฟิล์มเพอรอฟสโก็ต์เมื่อปรับความเข้มข้นของ CuI โดยภาพที่ได้ เป็นภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 5,000 เท่า ลักษณะผิวของฟิล์มที่สร้างด้วย CuI 5 mg/ml (Figure 5b) มีความขรุขระมากที่สุด จึงส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงที่ตกกระทบเซลล์ (Figure 4) ส่งผลให้ J_{SC} มีค่าสูงดังแสดงใน Table 1 เป็นผลให้ประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น

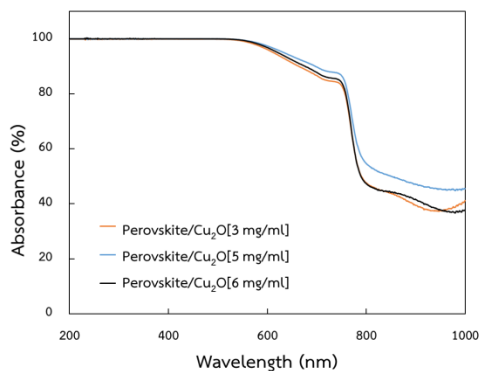


Figure 3. Absorbance of perovskite film on Cu_2O

Figure 6a-6b แสดงลักษณะผิวของฟิล์ม PEDOT: PSS และฟิล์ม Cu_2O โดยใน Figure 6b จะพบว่าชั้นหน้าโฮลที่ทำมาจากฟิล์ม Cu_2O มีขนาด

ผลึกสม่ำเสมอ และมีผิวเรียบมากกว่าผิวของฟิล์ม PEDOT:PSS เป็นผลให้การสร้างชั้นเพอรอฟสโก็ต์มีคุณภาพที่ดีขึ้น [6, 9]

Figure 6c-6e แสดงลักษณะผิวของชั้นฟิล์มเพอรอฟสโก็ต์ที่สร้างบนวัสดุหน้าโฮลต่างกัน ขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้น ผิวมีความขรุขระและมีรูพรุนเป็นผลดีต่อประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงของชั้นเพอรอฟสโก็ต์ [6, 9, 10] และจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้าของแผงเซลล์แสงอาทิตย์ Figure 6d แสดงลักษณะผิวของชั้นเพอรอฟสโก็ต์ที่สร้างบนชั้นฟิล์ม Cu_2O พบว่ามีขนาดผลึกใหญ่ ผิวมีความขรุขระและมีรูพรุน การดูดกลืนแสงของเซลล์จึงมีประสิทธิภาพที่ดีดัง Figure 4 ทำให้ J_{SC} สูงขึ้น เป็นผลให้ประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้าดีขึ้นดัง Table 1

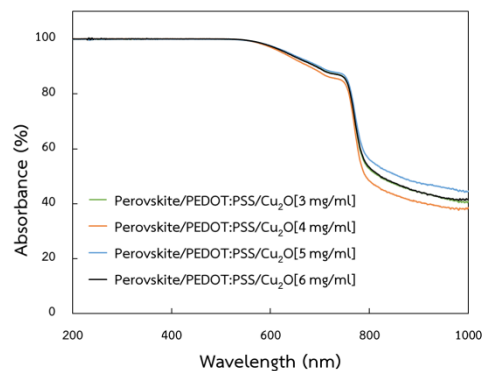


Figure 4. Absorbance of perovskite film on PEDOT:PSS/ Cu_2O

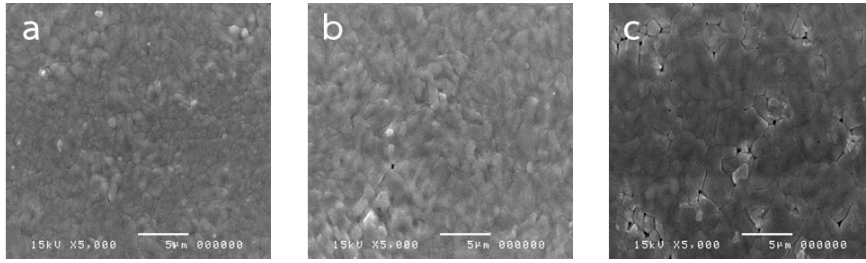


Figure 5. Morphology of perovskite on Cu_2O different concentration CuI solution from SEM a) 3 mg/ml b) 5 mg/ml and c) 6 mg/ml

Table 1. Electrical properties of perovskite solar cells

Hole Transporting Material	PCE (%)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	I_{MAX} (mA/cm^2)	V_{MAX} (V)
PEDOT:PSS	4.37	7.56	0.83	6.57	0.67
Cu_2O (CuI 3 mg/ml)	2.63	12.37	0.71	6.33	0.41
Cu_2O (CuI 5 mg/ml)	5.12	11.70	0.83	7.71	0.67
Cu_2O (CuI 6 mg/ml)	2.33	9.48	0.77	5.63	0.41
Cu_2O (CuI 3 mg/ml) / PEDOT:PSS	3.56	8.85	0.77	6.19	0.58
Cu_2O (CuI 4 mg/ml) / PEDOT:PSS	3.62	11.45	0.75	7.63	0.47
Cu_2O (CuI 5 mg/ml) / PEDOT:PSS	4.90	11.94	0.77	8.38	0.59
Cu_2O (CuI 6 mg/ml) / PEDOT:PSS	4.28	11.75	0.83	8.00	0.53

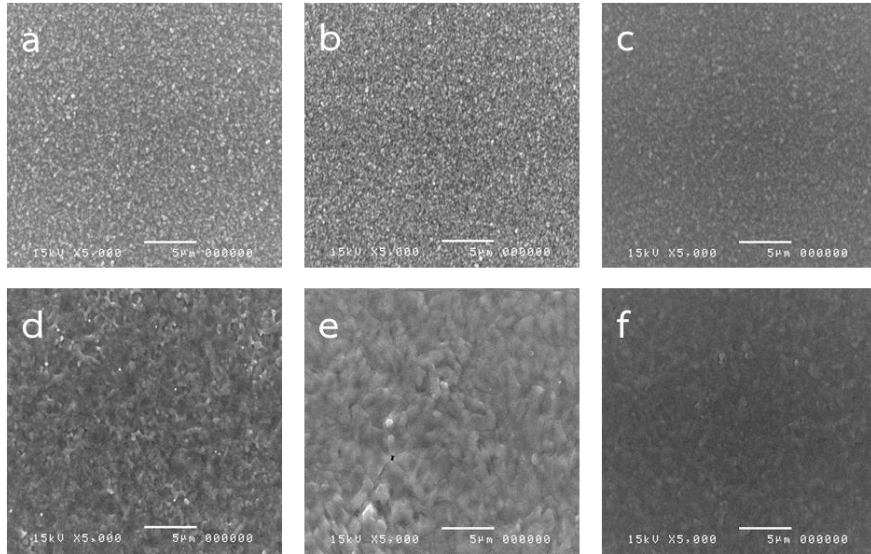


Figure 6. Morphology of different hole transporting layer from SEM a) PEDOT:PSS b) Cu_2O c) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PEDOT:PSS}$ and SEM Photographs of Perovskite on different hole transporting layer d) PEDOT:PSS e) Cu_2O (CuI 5 mg/ml) and f) PEDOT:PSS/ Cu_2O (CuI 5mg/ml)

2. คุณสมบัติทางไฟฟ้า

จากการทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าของ เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ที่สร้างขึ้นด้วยชุดทดสอบและวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้า พบว่า เซลล์อ้างอิงที่สร้างด้วยวัสดุนำโฮลคือ PEDOT:PSS มีคุณสมบัติทางไฟฟ้างดต่อไปนี้ J_{sc} 7.56 mA/cm^2 , V_{oc} 0.83 V และประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้า (PCE) 4.37% ดังแสดงใน Table 1

เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ที่ใช้ Cu_2O เป็นวัสดุนำโฮล เมื่อทำการปรับค่าความเข้มข้น CuI

ในขั้นตอนการเตรียมฟิล์ม พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย CuI (3 mg/ml, 5 mg/ml) ประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์เพิ่มขึ้นดังแสดงใน Table 1 และ Figure 6a เป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของ V_{oc} และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย CuI ถึง 6 mg/ml ประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้าของเซลล์มีค่าลดลง เป็นผลมาจากการลดลงของ V_{oc}

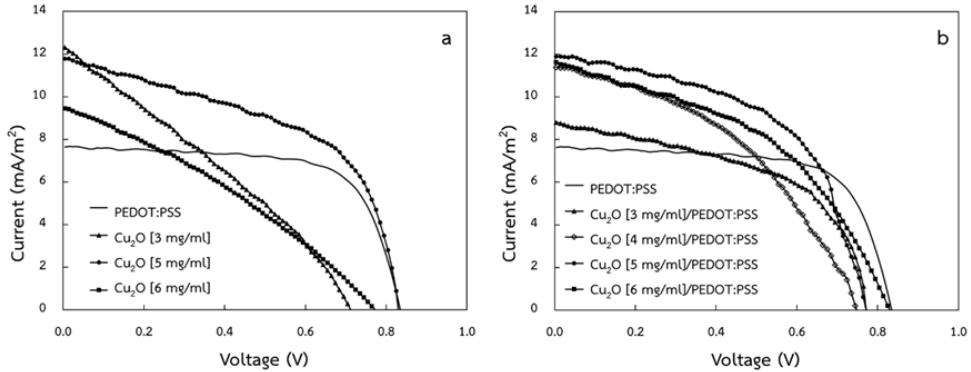


Figure 7. I-V curve of perovskite solar cells different Hole transporting layer a) Cu_2O Hole transporting layer b) PEDOT:PSS / Cu_2O Hole transporting double layers

เมื่อทำการทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ที่ใช้วัสดุหน้าโฮลแบบชั้นคู่ ซึ่งประกอบไปด้วย Cu_2O และ PEDOT:PSS พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ CuI (3 mg/ml, 4 mg/ml, 5 mg/ml) ในขั้นตอนการเตรียมฟิล์ม Cu_2O ทำให้ประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้าของเซลล์เพิ่มขึ้นตามลำดับดังแสดงใน Table 1 ซึ่งเป็นผลมาจากการดูดกลืนแสงของชั้นเพอรอฟสไกต์ ดังแสดงใน Figure 4 ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย CuI ค่าการดูดกลืนแสงจะมีค่าเพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ J_{SC} มีค่าเพิ่มขึ้นดัง Figure 6b แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย CuI เท่ากับ 6 mg/ml พบว่าประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้ามีค่าลดลงเนื่องมาจากค่าการดูดกลืนแสงของชั้นเพอรอฟสไกต์มีค่าลดลง ส่งผลให้ J_{SC} ที่มีค่าลดลง

สรุป

การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ด้วยเทคนิคการใช้วัสดุหน้าโฮลแบบชั้นคู่ (Double layers) โดยจัดวางฟิล์ม Cu_2O ให้อยู่ระหว่างกระจก

เคลือบสารนำไฟฟ้า FTO และชั้นฟิล์ม PEDOT:PSS หลังจากการปรับปรุงเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ได้ทำการทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์พบว่าเซลล์ที่ใช้วัสดุหน้าโฮลแบบชั้นคู่ ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{PEDOT:PSS}$) ให้ประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้าเท่ากับ 4.90% ซึ่งเป็นผลมาจาก J_{SC} ที่เพิ่มขึ้น 11.94 mA/m^2 ในขณะที่ J_{SC} ของเซลล์ที่ใช้ PEDOT:PSS มีค่าเพียง 7.56 mA/m^2 เป็นผลให้ประสิทธิภาพการแปลงไฟฟ้าของเซลล์ที่ใช้ PEDOT:PSS หรือเซลล์อ้างอิงมีค่าเพียง 4.37% ซึ่งน้อยกว่าเซลล์ที่ได้รับการปรับปรุงถึง 12.13% ดังนั้นการปรับปรุงวัสดุหน้าโฮลแบบชั้นคู่โดยใช้ Cu_2O และ PEDOT:PSS จึงเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นวัสดุหน้าโฮลในการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณโครงการผลิตและพัฒนาศักยภาพบัณฑิตทางด้านพลังงานทดแทนในกลุ่มประเทศอาเซียนสำหรับนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาของวิทยาลัยพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยแม่โจ้

ประจำปีการศึกษา 2562 ที่ให้การสนับสนุนทุนการศึกษาและทุนวิจัยแก่นักศึกษาระดับอุดมศึกษา และขอขอบพระคุณห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้ความอนุเคราะห์อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- 1 Park, M.A., Park, I.J., Park, S., Kim J., Jo W., Son H.J. and Kim J.Y. 2018. Enhanced electrical properties of Li-doped NiO_x hole extraction layer in p-i-n type perovskite solar cells. *Current Applied Physics*. 18: S55-S59.
- 2 Zhu, J.Y., Niu, K., Li, M., Lin M.Q., Li J.H. and Wang, Z.K. 2018. PEDOT:PSS-CrO₃ composite hole-transporting layer for high-performance p-i-n structure perovskite solar cells. *Organic Electronics*. 54: 9-13.
- 3 Zhu, X.Z., Han, Y.Y., Liu, Y., Ruan K.Q., Xu M.F., Wang, Z.K., Jie, J.S. and Liao L.S. 2013. The application of single-layer graphene modified with solution-processed TiO_x and PEDOT:PSS as a transparent conductive anode in organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*. 14: 3348-3354.
- 4 Kaneko, R., Chowdhury, T.H., Wu G., Emrul Kayesh Md., Kazaoui, S., Lee, J.J., Noda, T., Islam A. and Otsuki, J. 2019. Cobalt-doped nickel oxide nanoparticles as efficient hole transport materials for low-temperature processed perovskite solar cells. *Solar Energy*. 181: 234-250.
- 5 Hu, W.D., Dall' A.C., Wang, X.F., Chen, G., Li, M.Z., Song J.X., Wei Y.L. and Miyasaka T. 2018. Copper iodide-PEDOT:PSS double hole transport layers for improved efficiency and stability in perovskite solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 357: 36-40.
- 6 Xiong, Q., Tian, H., Han, L., Lu C., Shen, B., Zhang, Y., Zheng, Y., Lu C., Zeng, Z., Hu, Z., Wu, L. and Zhu, Y. 2018. CuSCN modified PEDOT:PSS to improve the efficiency of low temperature processed perovskite solar cells. *Organic Electronics*. 61: 151-156.
- 7 Hou, F., Su, Z., Jin, F., Yan, X., Wang, L., Zhao, H., Zhu, J., Chu, B. and Li, W. 2015. Efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells with an MoO₃/PEDOT:PSS hole transporting layer. *Nanoscale*. 7(21): 9427-9432.
- 8 Lee, D.Y., Na, S.-I. and Kim, S.-S. 2016. Graphene oxide/PEDOT:PSS composite hole transport layer for efficient and stable planer heterojunction perovskite solar cells. *Nanoscale*. 8: 1513-1522.
- 9 Zuo, C. and Ding, L. 2015. Solution-Processed Cu₂O and CuO as Hole Transport Materials for Efficient Perovskite



- Solar Cells. *Nano-Micro Small*. 11: 5528-5532.
- 10 Yu, Z.K., Fu, W.F., Liu, W.Q., Zhang, Z.Q., Liu, Y.J., Yan, J.L., Ye, T., Yang, W.T., Li, H.Y. and Chen, H.Z. 2017. Solution-processed CuO_x as an efficient hole-extraction layer for inverted planar heterojunction perovskite solar cells. *Chinese Chemical Letters*. 28: 13-18.