

สัญญาเลขที่ MRG6080173



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาเซอร์เฟสโฟโตโวลเทคของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์:
บทบาทของชั้นเลือกประจุต่อการแยกประจุที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง

โดย ดร.นพพร รุจิสัมพันธ์

เมษายน 2562

สัญญาเลขที่ MRG6080173

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาเซอร์เฟสโฟโตโวลเทจของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์:
บทบาทของชั้นเลือกประจุต่อการแยกประจุที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง

ดร.นพพร รุจิสัมพันธ์	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
รศ.ดร.วิทยา อมรกิจบำรุง	มหาวิทยาลัยขอนแก่น

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและต้นสังกัด

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย)

สกว.และต้นสังกัด ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG6080173

ชื่อโครงการ: การศึกษาเซอร์เฟสโฟโตโวลเทจของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์:

บทบาทของชั้นเลือกประจุต่อการแยกประจุที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง

ผู้วิจัย และสถาบัน:

ดร.นพพร รุจิสัมพันธ์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

รศ.ดร.วิทยา อมรกิจบำรุง มหาวิทยาลัยขอนแก่น

อีเมลล์: nopporn.ruji@kmutt.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

บทคัดย่อ:

เทคโนโลยีเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์กำลังได้รับความนิยมสูงสุดผ่านการศึกษา วิจัยและพัฒนาอย่างต่อเนื่องมาถึงปัจจุบัน โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ที่มีโครงสร้างแบบ “พลานา” กล่าวคือวัสดุชั้นดูดกลืนแสงเพอรอฟสไกต์จะถูกประคิษฐ์โดยมีวัสดุชั้นเลือกประจุ อิเล็กตรอน และประจุโฮล ขนาบข้างเป็น โครงสร้างที่ไม่มีความซับซ้อน มีการประคิษฐ์เซลล์ที่ง่าย และไม่ต้องใช้อุณหภูมิสูงแต่ละขั้นตอนการเตรียม ซึ่งจะเพิ่มโอกาสและความสามารถที่จะประยุกต์ เซลล์ที่มีโครงสร้างดังกล่าวนี้กับการประคิษฐ์เซลล์บนแผ่นรองรับที่โค้งงอได้ ทั้งนี้การเลือกใช้วัสดุ เลือกประจุโฮลที่แตกต่างกันใน โครงสร้างเซลล์แบบพลานาจะส่งผลโดยตรงต่อความสามารถในการแยกประจุอิสระ ประสิทธิภาพ ตลอดจนเสถียรภาพ ของเซลล์ที่ประคิษฐ์ขึ้น โครงการวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้ทำการศึกษา ความสามารถต่อการแยกประจุอิสระของวัสดุเพอรอฟสไกต์ “เมทิลแอมโมเนียมเลดไทรไอโอไดด์” ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) ที่เตรียมบน วัสดุเลือกประจุโฮล อันได้แก่ (1) nickel oxide (NiO_x) (2) poly(triaryl amine), Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] และ (3) poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) และ ทำ การ คี ก ษ า ความสามารถในการแยกประจุ และการเคลื่อนที่ของประจุอิสระในสภาวะไร้ทางแสงด้วย เทคนิค “เซอร์เฟสโฟโตโวลเทจ”

คำสำคัญ: เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ เซอร์เฟสโฟโตโวลเทจ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ วัสดุเลือกประจุ

Abstract

Project Code : MRG6080173

Project Title : Surface photovoltage studies on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite: influence of selective electron contact layers on photo-induced charge separation

Investigator :

Dr.Nopporn Rujisamphan (King Mongkut's University of Technology Thonburi)

Assoc.Prof.Dr. Vittaya Amornkitbamrung (Konkean University)

E-mail Address: nopporn.ruj@kmutt.ac.th

Project Period : 2 years

Abstract:

Recently, perovskite solar cells (PSCs) have gained very much attention not only for academia but also for industrial researchers. A device having the “planar structure” where a light harvesting layer is sandwiched by charge selective contacts becomes one of the simple structures, which is not required a high-temperature process, thereby offering the possibility to fabricate the device on a flexible substrate. It has been reported that a choice of choosing materials for charge selective layers will affect in not only their ability of charge separation but also efficiency and stability in those devices. Herein, we study photo-induced charge separation behaviors of the methylammonium lead triiodide perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) when being deposited on various hole charge selective layers namely (i) nickel oxide (NiO_x) (ii) poly(triaryl amine), poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (PTAA) and (iii) poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS). The photo-induced charge separation and charge migration behaviors was studied by surface photovoltage spectroscopy.

Keywords: perovskite solar cells; surface photovoltage; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; charge selective contact

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่(MRG) ที่ให้การสนับสนุนโครงการนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ขอขอบพระคุณ คุณสุธาสินี ศิริมา ที่ช่วยทวงถามรายงาน ความก้าวหน้า การอำนวยความสะดวก ตลอดจนตอบข้อซักถามที่ผ่าน มาขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.วิทยา อมรกิจบำรุง สำหรับการมอบโอกาส และกรุณาเป็นที่ปรึกษา (mentor) ใน โครงการนี้ ผมเชื่ออย่างสนิทใจว่าถ้าไม่ได้รับความกรุณาและไว้วางใจจากอาจารย์ท่าน โครงการนี้คงไม่อาจจะสำเร็จด้วยดี ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ โทมัส คิสทริก สำหรับองค์ความรู้ และคำแนะนำเกี่ยวกับเทคโนโลยี “เซอฟอสโฟโตโวลเทจ” และสุดท้ายขอขอบใจลูกศิษย์ทุกคน ณ ห้องปฏิบัติการพื้นผิวและรอยต่อ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

นพพร รุจิสัมพันธ์

สารบัญ

บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ทบทวนวรรณกรรม.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	7
1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมฟิล์มบาง และศึกษาคุณสมบัติเฉพาะของฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์ ที่เตรียมบนวัสดุเลือกประจุโอส.....	7
1.2.2 ศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิ สารละลาย ระหว่างการเตรียมฟิล์ม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ 7	
1.2.3 เพื่อศึกษาความสามารถในการแยก และการนำส่งประจุอิสระในสภาวะไร้ด้วยแสงของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อเตรียมบน กระจก ITO และบนวัสดุเลือกประจุโอสที่แตกต่างกัน.....	7
1.4 ขอบเขตงานวิจัย.....	7
บทที่ 2 ระบบเซอร์เฟสโฟโตโวลเทจ.....	8
2.1 ระบบวัดการแยกประจุพื้นผิว.....	8
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย และผลการทดลอง.....	12
3.1 สารเคมีสำหรับการเตรียม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์.....	12
3.2 การปรับเปลี่ยนโปรแกรมการหมุนเหวี่ยงสารละลายเพอรอฟสไกต์ และจำนวน toluene ต่อลักษณะพื้นผิวและความขรุขระของฟิล์มเพอรอฟสไกต์.....	18
3.3 ผลการปรับเปลี่ยนตัวทำละลายในเพอรอฟสไกต์จาก DMF เป็น GBL.....	27
3.4 ผลการเตรียมฟิล์มเพอรอฟสไกต์ บนวัสดุเลือกประจุ.....	28
บทที่ 4 ผลการแยกประจุพื้นผิวในสภาวะไร้ทางแสง.....	31
บทที่ 5 กระแสและแรงดันเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์.....	35
5.1 กระแส-แรงดันเซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอรอฟสไกต์.....	35

5.2 การเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพเมื่อเทียบกับเวลา.....	38
บทที่ 6 สรุปและวิจารณ์	40
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.....	42
ภาคผนวก.....	43
<i>Revealing the diffusion of aluminum in organic solar cells</i>	<i>44</i>

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างผลึกของ MAPbI_3 (a) และแสดง MAPbI_3 ที่สังเคราะห์ในห้องทดลองด้วยวิธี Inverse temperature crystallization method (b)	2
รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์แบบ “อินเวอร์ท” (a) ระดับชั้นพลังงานของวัสดุ (b) .	3
รูปที่ 1.3 แสดงขั้นตอนการเกิดฟิล์มบนแผ่นรองรับเมื่อใช้วิธีการหมุนเคลือบ [3]	5
รูปที่ 1.4 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาฟิล์ม และความเร็วรอบการหมุนเคลือบ [3]....	6
 รูปที่ 2.1 ภาพถ่ายแสดงระบบให้กำเนิดแสงฮาโลเจน: (a) ภาพถ่าย light housing ที่ประดิษฐ์จากวัสดุแตนเลส แสดงในมุม 45° (b) แสดงในมุม 0° แสดงประตูด้านข้างสามารถ เปิด-ปิดเพื่อปรับเปลี่ยนได้สั้หลอด (c) แสดงภาพถ่ายภายใน ซึ่งประกอบด้วยหลอดกำเนิดแสงฮาโลเจนถูกยึดติดกับแท่นที่สามารถปรับเปลี่ยนระยะห่าง ส่งผลให้สามารถปรับเปลี่ยนตำแหน่งทางเดินแสงได้ (d) ภาพถ่ายของแหล่งกำเนิดไฟฟ้าที่สามารถปรับเปลี่ยน กระแสแรงดันแบบต่อเนื่อง	8
รูปที่ 2. 2 ระบบภาชนะสุญญากาศ (a) ภาพถ่ายหัววัดการแยกประจุพื้นผิว (b) ภาพวาดอย่างง่ายแสดงการวางชิ้นงานและส่วนประกอบของหัววัดการแยกประจุพื้นผิว (c)	9
รูปที่ 2. 3 ภาพถ่ายกล่องบัพเฟออร์ (a) วงจรภายในกล่องซึ่งถูกออกแบบให้มีค่า impedance เป็น 50 จิกะโอห์ม (b).....	10
รูปที่ 2. 4 แสดงภาพถ่ายของ monochromatic system ใช้ปรับเปลี่ยนความยาวคลื่น (พลังงาน) ของแสง (a) lock-in amplifier สำหรับแสดงค่าความต่างศักย์ที่เกิดจากผลของการแยกประจุที่พื้นผิว (b)	11
 รูปที่ 3.1 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ โดยใช้ toluene (ปรับเปลี่ยนตั้งแต่ 0 100 200 400 750 800 850 และ 950 ไมโครลิตร) เข้าร่วมระหว่างการเตรียมด้วยเทคนิคสปิน โคลติ้ง	13
รูปที่ 3.2 ภาพถ่ายของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ เตรียมที่ %RH ที่แตกต่างกัน (45 50 60 70) (แถวบน) และ ภาพจาก SEM (แถวล่าง) โดยใช้ toluene 150 ไมโครลิตรเข้าร่วมระหว่างการเตรียมด้วยเทคนิคสปิน โคลติ้งที่ทุกเงื่อนไข	14

รูปที่ 3.3 ภาพถ่ายพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ เตรียมภายใน glovebox ด้วยเทคนิคสปิน โคทติ้ง รูปด้านซ้าย และขวา แสดง ลักษณะลักษณะของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ เมื่อทำการรอ เป็นเวลา 20 วินาที และ 180 วินาที ก่อนที่จะอบให้ความร้อน ที่ 70°C เป็นเวลา 5 นาที ตามลำดับ..15	15
รูปที่ 3.4 ภาพถ่ายพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ เตรียมภายใน glovebox ด้วยเทคนิคสปิน โคทติ้ง แสดง ลักษณะลักษณะของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ ที่มีความหนาแน่นสูง และการ เปลี่ยนแปลงของลักษณะเกรน เมื่อทำการรอ ก่อนอบสารตัวอย่างที่ 70°C เป็นเวลา 5 นาที16	16
รูปที่ 3.5 ภาพถ่าย (ซ้าย) ฟิล์ม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ที่มีความหนาแน่นสูง เตรียมภายใน glovebox (ขวา) แสดงสีของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ ที่ถูกต้อง (ซึ่งมีสีน้ำตาลอมแดง).....17	17
รูปที่ 3.6 โปรแกรมพารามิเตอร์ของเครื่องสปิน โคทเตอร์ รูปด้านขวาแสดงการเปลี่ยนสีของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อทำการอบที่อุณหภูมิ 70 และ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที ลูกศรสีแดง แสดงช่วงเวลาทำการ drop สารละลาย TL.....19	19
รูปที่ 3.7 ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อใช้จำนวน toluene 100 ไมโครลิตร เข้า ร่วม.....19	19
รูปที่ 3.8 ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อใช้จำนวน toluene 120 ไมโครลิตร เข้า ร่วม.....20	20
รูปที่ 3.9 ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อใช้จำนวน toluene 150 ไมโครลิตร เข้า ร่วม.....21	21
รูปที่ 3.10 โปรแกรมพารามิเตอร์ของเครื่องสปิน โคทเตอร์ รูปด้านขวาแสดงการเปลี่ยนสีของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อทำการอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที ลูกศรสีแดงแสดง ช่วงเวลาทำการหยดสารละลาย TL22	22
รูปที่ 3.11 ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อใช้จำนวน toluene 120 ไมโครลิตร เข้า ร่วม.....23	23
รูปที่ 3.12 ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อใช้จำนวน toluene 150 ไมโครลิตร เข้าร่วม.....24	24
รูปที่ 3.13 โปรแกรมพารามิเตอร์ของเครื่องสปิน โคทเตอร์ รูปด้านขวาแสดงการเปลี่ยนสีของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อทำการอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที ลูกศรสีแดงแสดง ช่วงเวลาทำการ drop สารละลาย TL.....25	25
รูปที่ 3.14 ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อใช้จำนวน toluene 120 ไมโครลิตร เข้า ร่วม.....26	26
รูปที่ 3.15 ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อใช้ CB จำนวน 70 ไมโครลิตร เข้าร่วม และทำการอบที่เวลาที่แตกต่างกัน (ทุกเงื่อนไขอบที่ 100°C).....27	27

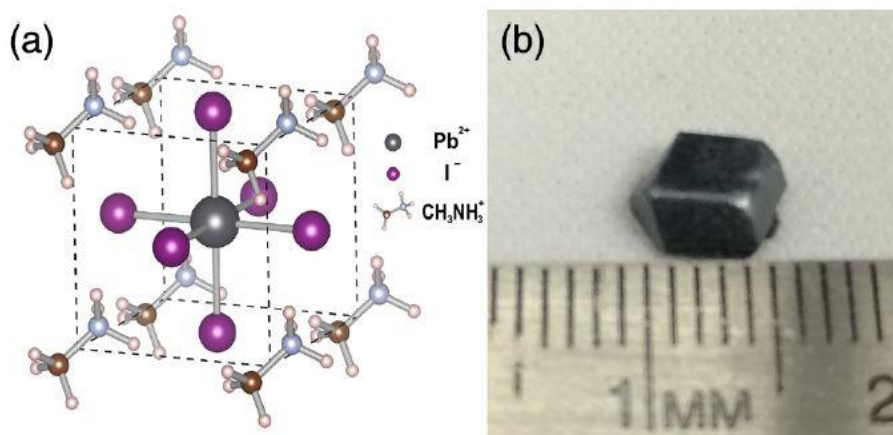
รูปที่ 3.16 ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ที่เตรียมบน PTAA NiO_x PEDOT:PSS และ บนกระจก ITO โดยตรง (ทุกเงื่อนไขอบที่ 100°C)	29
รูปที่ 3.17 ภาพถ่าย SEM แสดงภาพตัดขวาง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ที่เตรียมบน PTAA NiO_x PEDOT:PSS และ บนกระจก ITO โดยตรง (ทุกเงื่อนไขอบที่ 100°C)	30
รูปที่ 4.1 ภาพวาดอย่างง่ายของหัววัดในระบบ surface photovoltage (a) และลักษณะสัญญาณการแยกประจุของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอร์อฟสไกต์ ที่เตรียมบนวัสดุเลือกประจุโฮลของ NiO_x (b) PEDOT:PSS (c) และ PTAA (d) เส้นสัญญาณสีดำ และสีแดง แสดงสัญญาณที่ได้จาก X และ Y ตามลำดับ	32
รูปที่ 4.2 สัญญาณ SPV (แสดง สัญญาณ X และ Y) ของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอร์อฟสไกต์ที่เตรียมบนวัสดุกระจก ITO (a) และบนวัสดุเลือกประจุของ PEDOT:PSS (b) NiO_x (c) และ PTAA (d)	33
รูปที่ 5.1 ภาพวาดโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบพลานา (a) ภาพตัดขวาง SEM ของตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์	35
รูปที่ 5.2 ภาพถ่ายของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ประดิษฐ์ขึ้น บนแผ่นรองรับขนาด 1 ตารางนิ้ว	36
รูปที่ 5.3 กราฟแสดงค่ากระแส และแรงดันไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ที่มี (a) PEDOT:PSS และ (b) NiO_x สำหรับเลือกประจุโฮล	37
รูปที่ 5.4 พล็อตแบบกล่อง แสดงการกระจายตัวเชิงข้อมูลของค่า J_{sc} FF V_{oc} และ PCE สำหรับเซลล์ที่ใช้ PEDOT:PSS เป็นวัสดุโฮล	38
รูปที่ 5.5 การเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอร์อฟสไกต์ตามเวลา เมื่อใช้ NiO_x และ PEDOT:PSS เป็นวัสดุเลือกประจุโฮล	39

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ทบทวนวรรณกรรม

เป็นที่ยอมรับอย่างกว้างขวางว่าในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเทคโนโลยีใหม่ นั้น เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดคายเซนซิไทส์เป็นเทคโนโลยีที่พัฒนามาอย่างยาวนาน และประดิษฐ์ขึ้นครั้งแรกตั้งแต่ปี ค.ศ. 1991 โดย Michael Grätzel และคณะ [1] เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ใช้วัสดุย้อมสี (dye) ในการทำหน้าที่รับแสงและส่งผ่านอิเล็กตรอนให้เคลื่อนที่ แต่อย่างไรก็ตาม เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มักประสบปัญหาในเรื่องของประสิทธิภาพและเสถียรภาพ เนื่องจากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดคายเซนซิไทส์มีการใช้สารอิเล็กโทรไลต์เหลวเป็นตัวกลางระหว่างขั้วไฟฟ้า เพื่อทำหน้าที่ในการรับส่งประจุ ซึ่งมักมีปัญหาด้านการรั่วซึม ส่งผลให้อายุการใช้งานของเซลล์สั้นลง แม้จะมีความพยายามแก้ปัญหาโดยใช้สารอิเล็กโทรไลต์ชนิดที่ระเหยยาก ก็ยังคงประสบปัญหาจากการรั่วซึม หรือการใช้สารอิเล็กโทรไลต์แบบแข็งซึ่งช่วยยืดอายุการใช้งานของเซลล์ได้ แต่ก็ประสบปัญหาประสิทธิภาพการแปลงพลังงานน้อยลง นอกจากนี้อิเล็กโทรไลต์ยังมีฤทธิ์กัดกร่อนต่อขั้ว ในส่วนของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดวัสดุอินทรีย์ ถึงแม้จะมีประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงที่ดี แต่ก็มีปัญหาด้านเสถียรภาพเช่นกัน เนื่องจากพันธะของโมเลกุลสารอินทรีย์สามารถถูกทำลายได้ง่ายจากอนุมูลอิสระสูงและแสงย่านอัลตราไวโอเลต จนกระทั่งในปี ค.ศ. 2009, Miyasaka Tsutomu และคณะ [2] ได้มีการต่อยอดจากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดคายเซนซิไทส์ โดยการใช้วัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์มาเป็นตัวดูดกลืนแสง และเรียกเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ว่า เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ (perovskite solar cells)

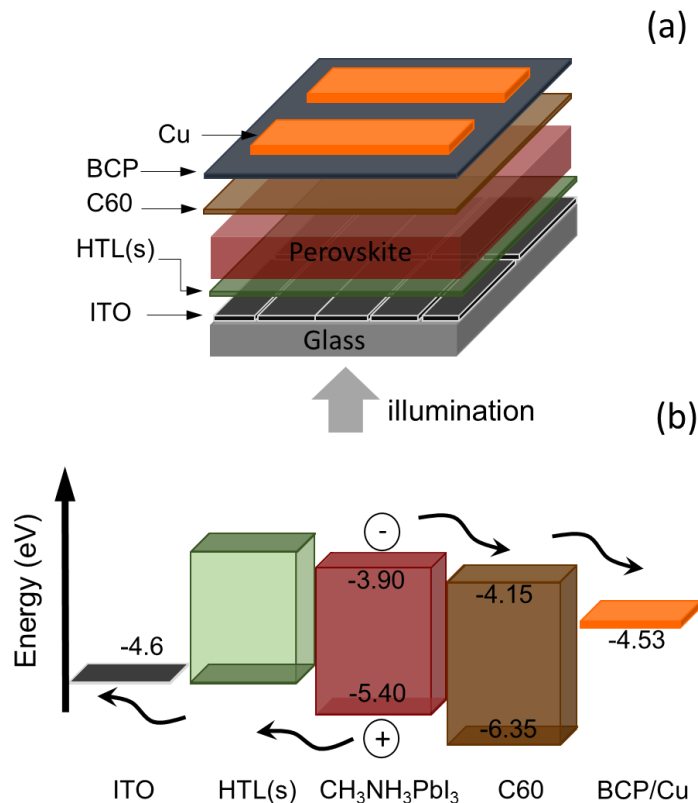
เพอรอฟสไกต์ มีที่มาจากชื่อของนักศึกษาชาวเยอรมัน ชื่อว่า กุสตาฟ โรส (Gustav Rose) และ นักศึกษาชาวรัสเซีย ชื่อว่า เลฟ เพอรอฟสกี (Lev Perovski) ในปี 1839 ซึ่งเป็นผู้ให้ชื่อเพอรอฟสไกต์กับโครงสร้างผลึกของแคลเซียมไททาเนต (Calcium titanate) มีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ CaTiO_3 สำหรับงานวิจัยเกี่ยวกับการผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยแสงนั้น (optoelectronics) นักวิจัยได้ใช้เพอรอฟไกต์ ซึ่งมีสูตรทั่วไปทางเคมีคือ ABX_3 โดย A คือ โมเลกุลหรืออะตอมประจุบวกของวัสดุอินทรีย์ หรืออนินทรีย์ เช่น Cs^+ , CH_3NH_3^+ หรือ (MA), $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ หรือ (FA) ในขณะที่ B คือ อะตอมประจุบวกของสารอนินทรีย์ เช่น Pb^{2+} , Sn^{2+} และ X คือ อะตอมประจุลบของธาตุหมู่ 6 เช่น Cl^- , Br^- , I^- ตัวอย่างทั่วไป ที่นิยมศึกษา อาทิ CsPbI_3 , MAPbI_3 , FAPbI_3 เป็นต้น รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างขนาดเล็ก และผลึกของวัสดุเพอรอฟสไกต์



รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างผลึกของ MAPbI_3 (a) และแสดง MAPbI_3 ที่สังเคราะห์ในห้องทดลองด้วยวิธี Inverse temperature crystallization method (b)

1.2 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอรอฟสไกต์

เซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอรอฟสไกต์ประกอบด้วยวัสดุที่แตกต่างกัน และมีหน้าที่แตกต่างกัน ในโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์แบบทั่วไป (conventional structure) ชั้นดูดกลืนแสงเพอรอฟสไกต์ จะถูกเตรียมทับบนชั้นฉนวนไฟฟ้าเลือกประจุอิเล็กตรอน (electron selective layer) หน้าที่ชั้นของไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งมีหน้าที่สำคัญ ในการช่วยป้องกันการลัดวงจรของเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ และกักพาหะโฮล (hole carrier) ไม่ให้สัมผัสกับชั้นกระจกเคลือบโลหะนำไฟฟ้าโปร่งแสงที่อยู่ด้านล่าง (transparent conductive oxide glass) ซึ่งนิยมใช้กระจกเคลือบฉนวนไฟฟ้า fluorine doped tin oxide (FTO) หรือ indium tin doped oxide (ITO) นอกจากนี้ วัสดุชั้นฉนวนไฟฟ้าเลือกประจุอิเล็กตรอนยังทำหน้าที่สำหรับเลือกและขนส่งพาหะอิเล็กตรอน ให้เคลื่อนที่สู่ชั้นฉนวนไฟฟ้า FTO/ITO ในขณะที่ ชั้นฉนวนไฟฟ้าเลือกประจุโฮล (hole selective contact) เช่น โพลีเมอร์นำไฟฟ้าของ P3HT (poly(3-hexylthiophene -2,5-diyl) หรือ Spiro-MeOTAD (2, 2', 7, 7'-tetrakis (N, N-di-4- methoxy phenyl amino)-9, 9'- spirobifluoren) จะถูกเตรียมทับชั้นดูดกลืนแสงเพอรอฟสไกต์ เพื่อทำหน้าที่กักพาหะอิเล็กตรอน ไม่ให้สัมผัสกับชั้นฉนวนไฟฟ้าภายนอก (electrode) เช่น ทอง (Au) หรือเงิน (Ag) เป็นต้น และช่วยทำหน้าที่สำหรับเลือก และขนส่งพาหะโฮล ให้เคลื่อนที่ไปสู่ชั้นฉนวนไฟฟ้าภายนอก ในขณะที่โครงสร้างเซลล์แบบที่เรียกว่า “อินเวอร์ท” (inverted structure) วัสดุชั้นเลือกประจุโฮลจะถูกเตรียมทับบนกระจกนำไฟฟ้าของ FTO/ITO โดยตรง ตามด้วยวัสดุเพอรอฟสไกต์ และวัสดุเลือกประจุอิเล็กตรอน



รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์แบบ “อินเวอร์ท” (a) ระดับชั้นพลังงานของวัสดุ (b)

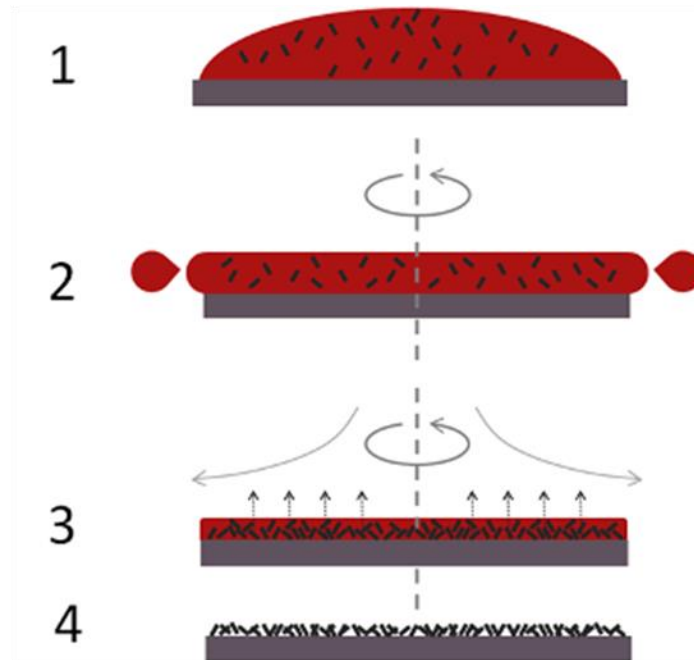
รูปที่ 1.2(a) แสดงภาพวาดอย่างง่ายในโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบ “อินเวอร์ท” ซึ่งประกอบด้วย การเตรียมวัสดุเลือกประจุโฮล (hole-charge selective contact; HTLs) บนกระจกนำไฟฟ้า ตามด้วย วัสดุเพอรอฟสไกต์ และมีวัสดุเลือกประจุอิเล็กตรอนอยู่ด้านบน (ในรูปคือ buckminsterfullerene; C60) ในขณะที่ bathocuproine (BCP) ถือเป็น buffer ที่ชั้นระหว่างขั้วไฟฟ้าทองแดง ระดับชั้น พลังงานของวัสดุในเซลล์แสงอาทิตย์ด้านบนนี้ถูกแสดงตามรูปที่ 1.2(b)

หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ คือ เมื่อโฟตอน (photon) ที่มีพลังงานมากกว่า ค่าช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุเพอรอฟสไกต์ ตกกระทบ และถูกดูดกลืนที่ชั้นดูดกลืนแสงเพอรอฟสไกต์ คู่พาหะอิสระอิเล็กตรอน และโฮล จะถูกกระตุ้นให้แยกออกจากกัน เรียกว่า “เอ็กซิตอน” (exciton) โดยพาหะอิสระอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะสามารถเคลื่อนที่ผ่านชั้นขั้วไฟฟ้าเลือกประจุอิเล็กตรอน/โฮล และเข้าไปสู่ชั้นขั้ว FTO/ITO ได้ ในขณะที่ โฮลจะสามารถเคลื่อนที่ผ่านชั้นขั้วไฟฟ้าเลือกประจุโฮล และเข้าไปสู่ชั้นขั้วไฟฟ้าภายนอก การแยกไหลของพาหะอิสระอิเล็กตรอน และโฮล ในทิศทางตรงข้ามกัน หากนำสายไฟ หรือลวดตัวนำมาต่อลวดวงจรระหว่างขั้วไฟฟ้าภายนอก กับขั้ว FTO/ITO จะพบว่าเกิดกระแสไฟฟ้าไหลจาก ขั้วไฟฟ้าภายนอก ผ่านลวดตัวนำมายังขั้ว FTO/ITO ได้ ซึ่งปริมาณกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น จะสัมพันธ์กับประสิทธิภาพของเซลล์อาทิ ความสามารถในการสร้างพาหะอิสระของชั้นดูดกลืนแสงในสภาวะไร้ด้วยแสง หรือ

ความสามารถในการแยก และขนส่งพาหะอิสระจากชั้นดูดกลืนแสง ให้เคลื่อนที่ไปยังขั้วทั้งสองเป็นต้น ดังนั้น การเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอรอฟสไกต์ นอกเหนือจากการพัฒนาชั้นดูดกลืนแสงให้มีความสามารถสร้างพาหะอิสระอิเล็กตรอนและโฮลที่ดี หรือทนทานต่อสภาพแวดล้อม ในส่วนของการออกแบบโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ ก็มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพเช่นกัน โดยทั่วไป โครงสร้างหลักๆของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ จะแบ่งออกเป็น (1) โครงสร้างแบบ planar heterojunction โดยเซลล์ลักษณะนี้ จะมีชั้นขั้วไฟฟ้าเลือกประจุอิเล็กตรอนหรือประจุโฮลเป็นแบบ ชั้น โลหะออกไซด์ที่มีความหนาแน่น (compact layer) ซึ่งจะต้องเตรียมให้มีความหนาแน่นสูง และปกคลุมสม่ำเสมอตามลักษณะพื้นผิวของแผ่นรองรับเพื่อป้องกันการลัดวงจรของเซลล์อันเนื่องมาจากการรวมตัวของพาหะอิเล็กตรอน และ โฮล ที่ชั้น FTO/ITO (2) โครงสร้างแบบ Mesostuctured ซึ่งจะมีโครงสร้างคล้ายกับแบบ planar heterojunction แต่เซลล์ในลักษณะนี้จะมี ชั้น โลหะออกไซด์ที่มีรูพรุน (mesoporous layer) ถูกเตรียมทับลงบนชั้น โลหะออกไซด์ที่มีความหนาแน่น โดยเมื่อเตรียมชั้นดูดกลืนแสงเพอรอฟสไกต์ลงบนชั้นนี้ วัสดุเพอรอฟสไกต์จะเข้าไปแทรกตัวอยู่ตามรูพรุน ช่วยให้การถ่ายเทพาหะอิสระอิเล็กตรอนจากชั้นดูดกลืนแสงมาสู่ชั้นขั้วไฟฟ้าเลือกประจุอิเล็กตรอน มีประสิทธิภาพมากขึ้น

1.3 เทคโนโลยีการหมุนเหวี่ยงสารละลาย (spin coating)

เทคนิคการเคลือบหมุน (Spin coating) เป็นวิธีการที่ใช้สำหรับเคลือบฟิล์มจากสารละลายบนแผ่นรองรับ (substrate) วิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายเนื่องจาก เป็นวิธีการเตรียมฟิล์มที่ง่ายและรวดเร็ว สามารถได้ฟิล์มที่มีความสม่ำเสมอ (Uniform) และสามารถปรับเปลี่ยนความหนาได้ตั้งแต่ระดับนาโนเมตร ถึง ไมโครเมตร โดยในการเคลือบจะต้องใช้สารละลายของวัสดุที่ต้องการเคลือบหยดลงบนแผ่นรองรับ จากนั้นทำการหมุนแผ่นรองรับเพื่อสารละลายกระจายตัวออก สารละลายที่ใช้เกิดการระเหยออก หรือปล่อยให้ฟิล์มแห้งด้วยการอบ โดยการไหลผ่านของอากาศ (Air flow) เมื่อฟิล์มแห้งจะได้เป็นฟิล์มบางบนแผ่นรองรับ ดังรูปที่ 1.3 โดยปกติแล้วการหมุนแผ่นรองรับจะใช้เวลาเร็วสูง(โดยปกติแล้วจะมีความเร็วรอบมากกว่า 10 round per second หรือ 600 round per min) โดยแรงหนีศูนย์กลาง และแรงตึงผิว (surface tension) ของสารละลาย ทำให้สารละลายบนแผ่นรองรับกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่นรองรับ ในระหว่างการหมุน สารละลายจะระเหยออกไปแล้วทิ้งวัสดุที่เราต้องการให้เคลือบบน ซับสเตรทไว้ ซึ่งวัสดุนี้จะเคลือบทั่วแผ่นรองรับอย่างสม่ำเสมอ



รูปที่ 1.3 แสดงขั้นตอนการเกิดฟิล์มบนแผ่นรองรับเมื่อใช้วิธีการหมุนเคลือบ [3]

อย่างไรก็ตามเทคนิคการเคลือบหมุนก็ยังมีข้อเสีย ได้แก่ เวลาสำหรับกระบวนการแห้งของฟิล์มที่รวดเร็วเกินไปทำให้คุณภาพของฟิล์มที่ได้ต่ำลง นอกจากนี้การเหวี่ยงออกของสารละลายระหว่างการหมุนทำให้เกิดการสิ้นเปลือง เนื่องจาก ปริมาณของสารที่เคลือบบนแผ่นรองรับใช้ในปริมาณเพียง 10 เปอร์เซ็นต์หรือต่ำกว่า อีกทั้งปริมาณสารส่วนเกินเหล่านี้ยังทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมและปัญหาของเสียที่มีปริมาณมากในกระบวนการผลิตอีกด้วย

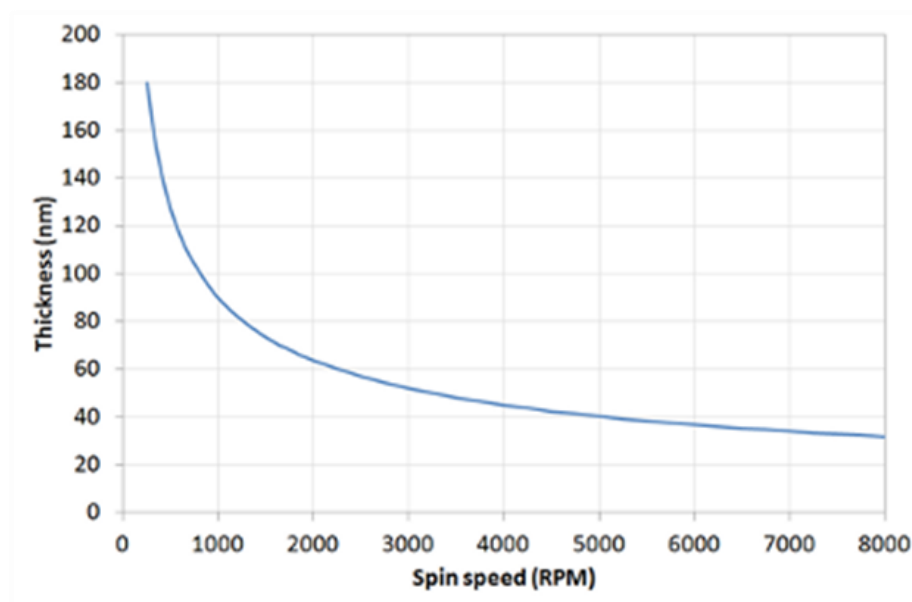
ความหนาของฟิล์มที่ได้ด้วยวิธีการเคลือบหมุนเหวี่ยงนั้นสามารถแสดงได้ในรูปที่ 1.4 โดยที่ความสัมพันธ์ของความเร็วรอบการหมุนที่แปรผกผันกับความหนาของฟิล์มดังสมการสมการที่ (1)

$$t \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (1)$$

โดยที่ t คือ ความหนาของฟิล์ม มีหน่วยเป็นนาโนเมตร

ω คือ ความเร็วรอบการหมุน มีหน่วยเป็น round per minute (rpm)

ซึ่งแนวโน้มของความหนาฟิล์มเมื่อความเร็ว



รูปที่ 1.4 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาฟิล์ม และความเร็วรอบการหมุนเคลือบ [3]

ทั้งนี้ค่าความหนาของฟิล์มที่มีค่าแน่นอนต้องพิจารณาปัจจัยอื่นประกอบด้วย เช่น ความเข้มข้น และ อัตราการระเหยของสารละลาย ความหนืด (viscosity) ของสารละลาย ความดัน ไอ อุณหภูมิ และ ความชื้น เป็นต้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] B. O' Regan and M. Grätzel, " A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, Oct. 1991.
- [2] Akihiro Kojima[†], Kenjiro Teshima[‡], Yasuo Shirai[§] and Tsutomu Miyasaka "Organometal Halide Perovskites as Visible- Light Sensitizers for Photovoltaic Cells," *J Am Chem Soc*, vol. 131, no. October, pp. 6050–6051, 2009.
- [3] "Spin Coating: A guide to theory and technique," *Ossila*. [Online]. Available: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>. [Accessed: 28-May-2018].

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมฟิล์มบาง และศึกษาคุณสมบัติเฉพาะของฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์ ที่เตรียมบนวัสดุเลือกประจุโฮล

1.2.2 ศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิ สารละลาย ระหว่างการเตรียมฟิล์ม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์

1.2.3 เพื่อศึกษาความสามารถในการแยก และการนำส่งประจุอิสระในสภาวะไร้ด้วยแสงของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อเตรียมบน กระจก ITO และบนวัสดุเลือกประจุโฮลที่ต่างกัน

1.2.4 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้รับ

1.3 แผนการทดลอง

1.3.1 การจัดเตรียมระบบ surface photovoltage (SPV)

1.3.2 การเตรียมวัสดุ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์

1.3.3 การเตรียมชั้นเลือกประจุโฮล

1.3.4 กระประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์

1.4 ขอบเขตงานวิจัย

1.4.1 รายงานเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการเตรียม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์

1.4.2 เปรียบเทียบพฤติกรรมของการแยกประจุในสภาวะไร้ทางแสงของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ บนวัสดุเลือกประจุโฮลของ NiO_x PTAA และ PEDOT:PSS

1.4.3 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ที่ได้รับ

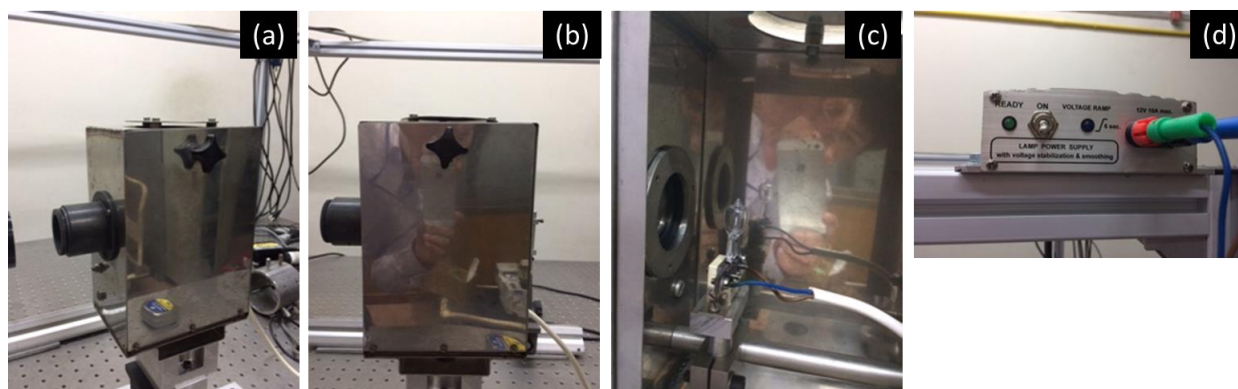
บทที่ 2 ระบบเซอร์เฟสโฟโตโวลเทจ

2.1 ระบบวัดการแยกประจุพื้นผิว

ระบบเซอร์เฟสโฟโตโวลเทจ หรือระบบ “วัดการแยกประจุพื้นผิว” (surface photovoltage spectroscopy: SPV) เป็นระบบที่คาดว่าจะส่งผลกระทบต่อด้านการเสริมสร้างองค์ความรู้ใหม่ที่จะส่งผลกระทบต่อด้านการเรียนการสอน ตลอดจนการต่อยอด และพัฒนางานวิจัยด้านวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ ระบบนี้ประกอบด้วย 4 ส่วนหลักที่สำคัญทำหน้าที่แยกกันอย่างอิสระ

2.1.1 แหล่งให้กำเนิดแสง

แหล่งกำเนิดแสงจากหลอดฮาโลเจน (จาก OSRAM) กำลัง 100 วัตต์ ถูกออกแบบให้บรรจุอยู่ในภาชนะปิดที่บดแสงทำจากวัสดุสแตนเลส

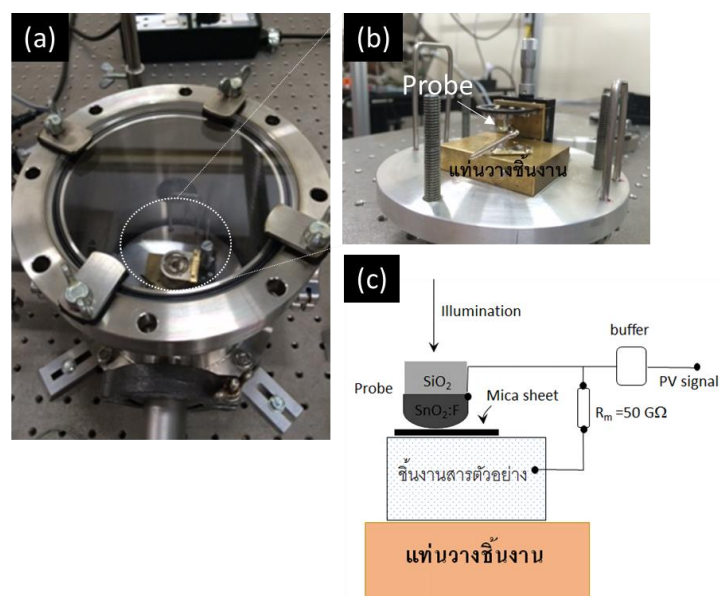


รูปที่ 2.1 ภาพถ่ายแสดงระบบให้กำเนิดแสงฮาโลเจน: (a) ภาพถ่าย light housing ที่ประดิษฐ์จากวัสดุสแตนเลส แสดงในมุม 45° (b) แสดงในมุม 0° แสดงประตูด้านข้างสามารถ เปิด-ปิด เพื่อปรับเปลี่ยนไส้หลอด (c) แสดงภาพถ่ายภายใน ซึ่งประกอบด้วยหลอดกำเนิดแสงฮาโลเจนถูกยึดติดกับแท่นที่สามารถปรับเปลี่ยนระยะห่าง ส่งผลให้สามารถปรับเปลี่ยนตำแหน่งทางเดินแสงได้ (d) ภาพถ่ายของแหล่งกำเนิดไฟฟ้าที่สามารถปรับเปลี่ยน กระแสแรงดันแบบต่อเนื่อง

กล่องสี่เหลี่ยมสำหรับบรรจุไส้หลอดฮาโลเจน ประดิษฐ์จากวัสดุสแตนเลส ด้านบนของกล่องถูกออกแบบเป็นช่องระบายความร้อนอันเกิดจากไส้หลอดขณะทำการทดลองเป็นเวลานาน ด้านข้างของกล่องสแตนเลส ออกแบบเป็นประตูเปิด-ปิด ภายในกล่องสแตนเลสจะบรรจุหลอดฮาโลเจน ที่ถูกยึดติดกับแท่นเพื่อให้สามารถปรับ (ระยะ) ทางเดินของแสงได้เหมาะสม (ดังแสดงในรูปที่

2.1(a)-(c) นอกจากนี้ ระบบให้กำเนิดแรงดัน-กระแส แบบอัตโนมัติถูกออกแบบ และสร้างเพื่อใช้ร่วมกับหลอดไฟฮาโลเจน (แสดงดังรูปที่ 2.1(d)) เพื่อป้องกันการกระชากของแรงดันไฟฟ้า-กระแส อันจะส่งผลเสียหายโดยตรงใส่หลอด แหล่งกำเนิดแรงดันไฟฟ้า-กระแส ได้รับการออกแบบให้สามารถปรับเปลี่ยน แรงดัน-กระแส แบบอัตโนมัติ โดยค่าดังกล่าวจะค่อยๆเพิ่มขึ้นจนสูงสุด และคงไว้ที่ค่าแรงดัน-กระแสที่กำหนดภายในเวลา 6 วินาที ระบบปรับเปลี่ยนแรงดันนี้มีความสำคัญซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อความสม่ำเสมอของความเข้มแสงตลอดระยะเวลาของการทดลอง

2.1.2 ระบบภาชนะสุญญากาศ และหัววัดการแยกประจุพื้นผิว

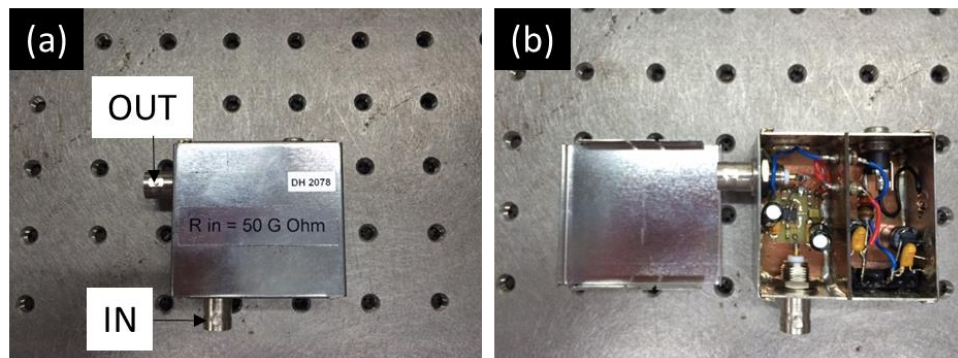


รูปที่ 2.2 ระบบภาชนะสุญญากาศ (a) ภาพถ่ายหัววัดการแยกประจุพื้นผิว (b) ภาพวาดอย่างง่ายแสดงการวางชิ้นงานและส่วนประกอบของหัววัดการแยกประจุพื้นผิว (c)

รูปที่ 2.2(a) แสดงภาพถ่ายของระบบภาชนะสุญญากาศรูปทรงกระบอกทำจากวัสดุแตนเลส พร้อมด้วยฝาปิดโปร่งแสง ทำจาก แก้วควอทซ์ (quartz window) ภาชนะดังกล่าวนี้ถูกออกแบบ และสร้างขึ้นสำหรับใส่หัววัดการแยกของประจุพื้นผิว ระบบดังกล่าวนี้สามารถทำความสุญญากาศได้มีค่าต่ำสุดที่ 8×10^{-3} มิลลิบาร์ โดยปั๊มแบบโรตารี ดังนั้นสัญญาณที่เกิดจากการแยกประจุที่พื้นผิวจะเป็นค่าสัญญาณจริงอันเกิดจากการกระตุ้นการแยกประจุในสภาวะไร้ทางแสงของวัสดุที่ทำการทดสอบ โดยไม่ต้องกังวลผลของความชื้น รวมถึงแก๊สในบรรยากาศที่จะส่งผลโดยตรงต่อข้อมูลที่ได้รับ นอกจากนี้ระบบภาชนะดังกล่าว ได้รับการออกแบบให้สามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์ภายนอก ทำให้ผู้ประดิษฐ์สามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณที่เกิดขึ้นแบบ in-situ ระบบหัววัดการแยก

ประจุพื้นผิวประจุจากวัสดุควอทซ์รูปทรงระบอ ถูกออกแบบเพื่อให้แสงสามารถทะลุผ่านไป ยังชิ้นงานที่ทดสอบ โดยมีการสูญเสียเนื่องจากการดูดกลืนที่น้อย รูปที่ 2.2(b) แสดงภาพถ่ายของ ระบบหัววัด ที่ด้านบนของหัววัดจะยึดติดกับแผ่น โลหะสปริงและสามารถปรับเปลี่ยนความสูงใน แนวตั้งจนได้ด้วยไมโครมิเตอร์ ประโยชน์ของการใช้แผ่นสปริงคือ สามารถลดแรงกระแทกเมื่อ หัววัดสัมผัสกับชิ้นงาน

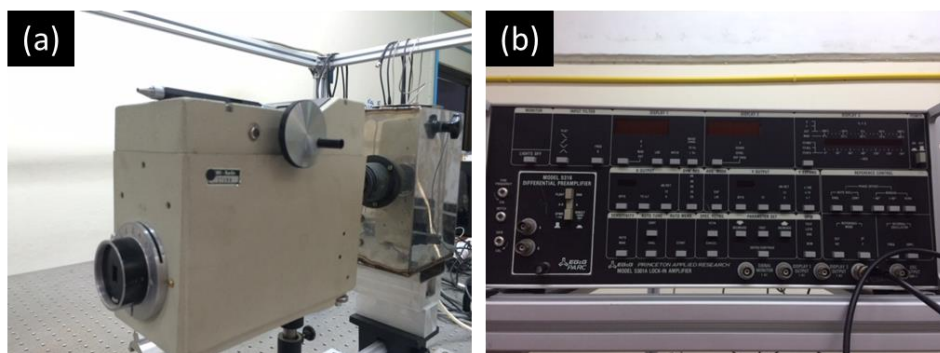
เนื่องจากสัญญาณที่เกิดจากการแยกที่ประจุพื้นผิวมีค่าน้อยมาก (อยู่ในระดับ นาโน ถึง ไมโคร โวลต์) ค่าสัญญาณที่จะได้ (ค่าความต่างศักย์) จะต้องบัน ทึกผ่านระบบ lock-in amplifier ที่มีการ modulate ด้วยความถี่เฉพาะ (modulation frequency) โดยสัญญาณที่ทำการบัน ทึกนั้นจะถูกขยาย ผ่านความต้านทานขนาด 50 จิกะ โอห์ม ซึ่งจะเชื่อมต่ออยู่ภายในกล่องบัฟเฟอร์



รูปที่ 2.3 ภาพถ่ายกล่องบัฟเฟอร์ (a) วงจรภายในกล่องซึ่งถูกออกแบบให้มีค่า impedance เป็น 50 จิกะ โอห์ม (b)

2.1.3 ระบบเก็บข้อมูล

รูปที่ 2.3(a) แสดงภาพถ่ายของกล่องบัฟเฟอร์ โดยมีค่าความต้านทานขนาด 50 จิกะ โอห์มเชื่อมต่ออยู่ภายใน โดยสัญญาณ “IN” ดังแสดงในภาพจะต่อเข้ากับหัววัด ในขณะที่ตำแหน่ง “OUT” จะเชื่อมต่อไปยัง lock-in amplifier เพื่ออ่านค่าการเปลี่ยนแปลงการความต่างศักย์อันเกิดจากการแยกของประจุพื้นผิว รูปที่ 2.3(b) แสดงวงจรภายในของกล่องบัฟเฟอร์



รูปที่ 2. 4 แสดงภาพถ่ายของ monochromatic system ใช้ปรับเปลี่ยนความยาวคลื่น (พลังงาน) ของแสง (a) lock-in amplifier สำหรับแสดงค่าความต่างศักย์ที่เกิดจากผลของการแยกประจุที่พื้นผิว (b)

2.1.4 ระบบควบคุมผ่าน lab view

ซึ่งจะเป็นส่วนมีใช้ในการควบคุม monochromator และเก็บผลข้อมูล

บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย และผลการทดลอง

โดยปกติแล้วการเคลือบหมุนแบบ “ไดนามิก” จะเหมาะสมกับการเตรียมฟิล์มมากกว่าเนื่องจากสารละลายใช้เวลาน้อยในการระเหย กอปรกับการหมุนแบบนี้จะใช้ปริมาณสารละลายที่ใช้เคลือบลงบนแผ่นรองรับในปริมาณที่น้อย อย่างไรก็ตามก็ขึ้นกับคุณสมบัติความเปียก (wetting property) ของผิวหน้าแผ่นรองรับด้วย ข้อเสียของแบบไดนามิกคือ เมื่อความเร็วรอบต่ำกว่า 1000 rpm หรือสารละลายมีความหนืดสูงจะทำให้ฟิล์มที่ได้มีการปกคลุมที่ไม่ดี เนื่องจากแรงหนีศูนย์กลางที่ใช้ในการดึงของเหลวไม่มีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ความเร็วรอบที่ต่ำเกินไปทำให้สารละลายเกิดการกระจายตัวที่ไม่สมบูรณ์ก่อนที่การหมุนจะเสร็จสมบูรณ์ ดังนั้นในการเคลือบที่ต้องการความเร็วรอบต่ำ คือ 500-100 rpm จะเหมาะสมกับการหมุนเคลือบแบบสถิตมากกว่าแบบไดนามิก

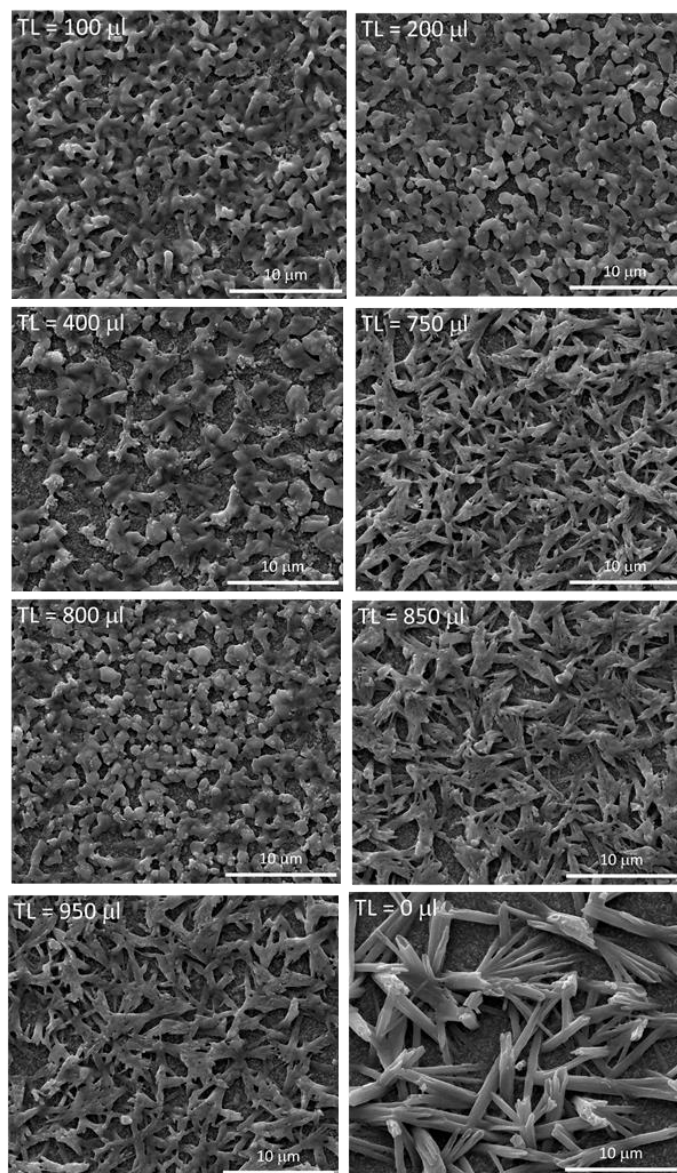
3.1 สารเคมีสำหรับการเตรียม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์

- Lead iodide (PbI_2) จาก Sigma Aldrich 99.5%
- Lead acetate จาก Sigma Aldrich
- Methylammonium iodide (MAI) Dyesol
- สารละลายของ N, N-Dimethylformamide (DMF) anhydrous 99.8% Sigma Aldrich
- สารละลายของ Toluene anhydrous 99.8% Sigma Aldrich
- สารละลายของ Gamma-Butyrolactone (GBL) Sigma Aldrich

3.1.1 ผลการศึกษาการเตรียม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ภายนอก glovebox

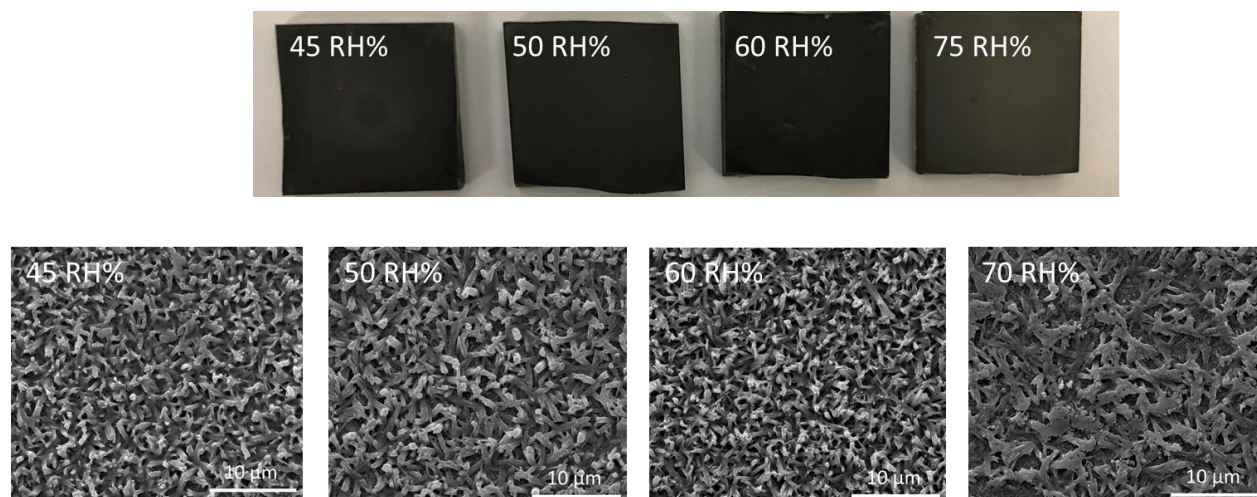
เพอรอฟสไกต์ของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ สามารถเตรียมได้จากสารละลายตั้งต้นของ PbI_2 และ MAI หรือ lead acetate และ MAI ผสมในตัวทำละลายของ DMF:DMSO หรือ GBL:DMSO ในอัตราส่วน โดยปริมาตรที่เหมาะสม

รูปที่ 3.1 แสดงภาพถ่ายจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) ของพื้นผิวของวัสดุเพอรอฟสไกต์ ที่เตรียมโดยการการ toluene เข้าร่วมด้วยจำนวนที่แตกต่างกัน เมื่อเตรียมจาก stock solution ของ PbI_2 ในสารละลายผสมระหว่าง DMF:DMSO (7:3) ที่ความเข้มข้น 1.4 M สารละลายตั้งต้นของเพอรอฟสไกต์ที่เกิดจากการผสม MAI กับ Stock solution ของ PbI_2 ที่ความเข้มข้นสุดท้ายเป็น 1.2 M



รูปที่ 3.1 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ โดยใช้ toluene (ปรับเปลี่ยนตั้งแต่ 0 100 200 400 750 800 850 และ 950 ไมโครลิตร) เข้าร่วมระหว่างการเตรียมด้วยเทคนิคสปินโคตติ้ง

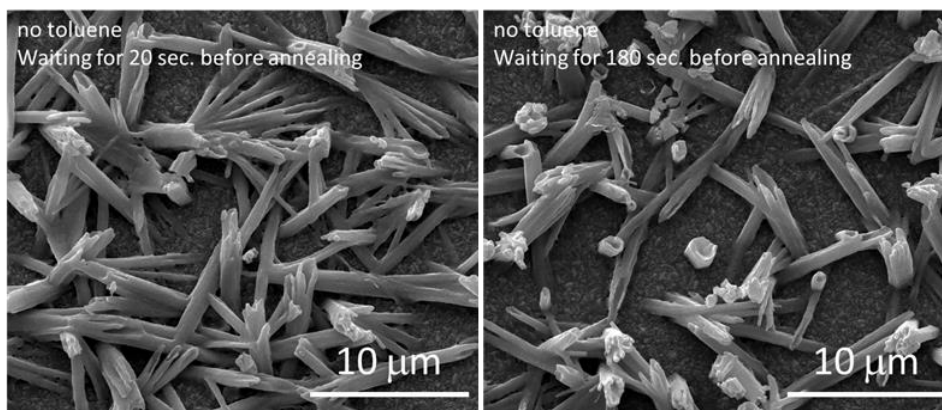
3.1.2 ผลการเตรียมวัสดุเพอรอฟสไกต์ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (นอก glovebox) ที่ relative humidity (RH%) ที่แตกต่างกัน โดยใช้สารละลาย toluene เข้าร่วมระหว่างสปินโคตติง



รูปที่ 3.2 ภาพถ่ายของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ เตรียมที่ %RH ที่แตกต่างกัน (45 50 60 70) (แถวนบน) และ ภาพจาก SEM (แถวล่าง) โดยใช้ toluene 150 ไมโครลิตรเข้าร่วมระหว่างการเตรียม ด้วยเทคนิคสปิน โคตติงที่ทุกเงื่อนไข

3.1.3 ผลการเตรียมวัสดุเพอรอฟสไกต์ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (ภายใน glovebox) โดยไม่ใช้สารละลาย toluene เข้าร่วมระหว่างสปินโคตติง

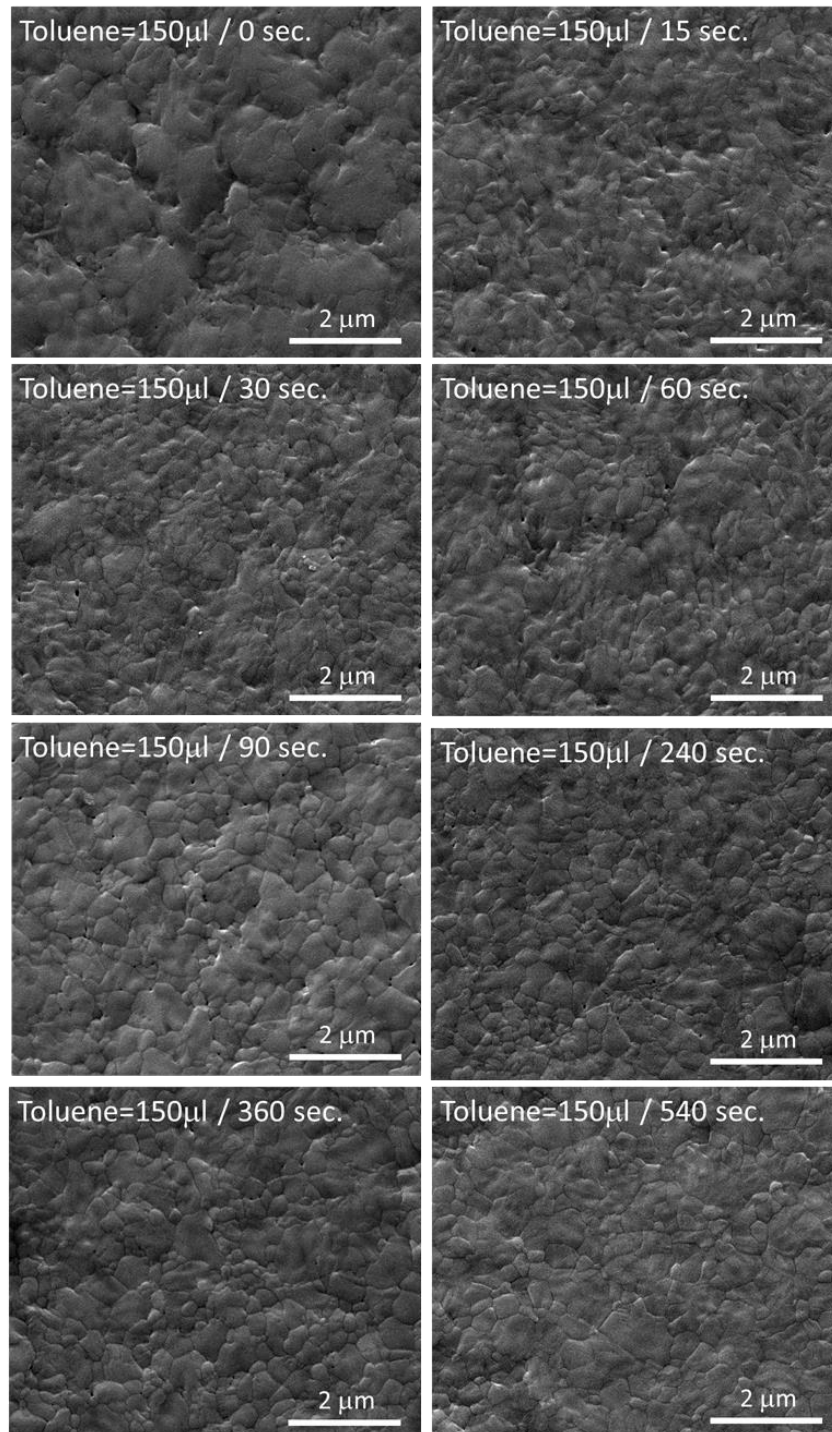
รูปที่ 3.3 แสดงภาพถ่าย SEM ของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ที่เตรียมภายในตู้ความคุมความชื้นและ ออกซิเจน (nitrogen purged glovebox)



รูปที่ 3.3 ภาพถ่ายพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ เตรียมภายใน glovebox ด้วยเทคนิคสปินโคตติ้ง รูปด้านซ้าย และขวา แสดง ลักษณะลักษณะของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ เมื่อทำการรอเป็นเวลา 20 วินาที และ 180 วินาที ก่อนที่จะอบให้ความร้อน ที่ 70°C เป็นเวลา 5 นาที ตามลำดับ

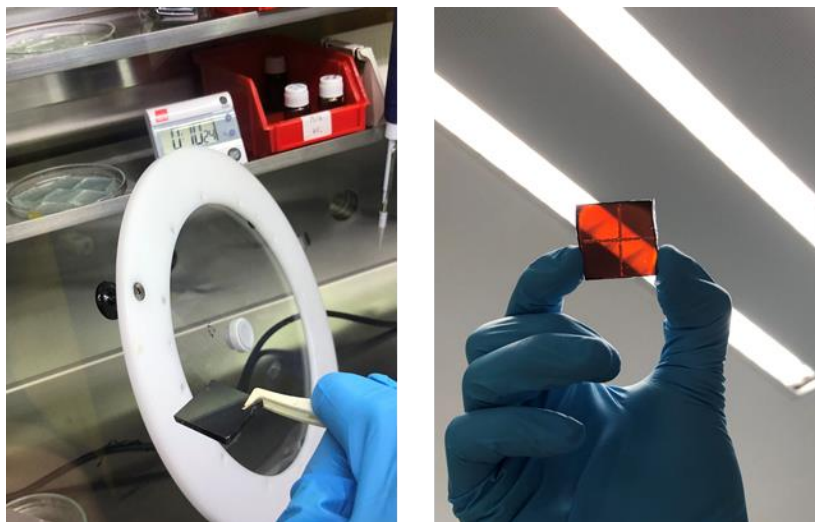
3.1.4 ผลการเตรียมวัสดุเพอรอฟสไกต์ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (ภายใน glovebox) โดยการใช้สารละลาย toluene เข้าร่วมระหว่างสปินโคตติ้ง โดยปรับเปลี่ยนเวลารอ ก่อนที่จะทำการอบ

รูปที่ 3.4 แสดงภาพถ่าย SEM ของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ที่เตรียมภายในตู้ควบคุมความชื้นในบรรยากาศไนโตรเจน (nitrogen purged glovebox) โดยการปรับเปลี่ยนระยะเวลา (a waiting time) ก่อนที่จะนำ ฟิล์มเพอรอฟสไกต์ไปทำการอบ ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 5 นาที



รูปที่ 3.4 ภาพถ่ายพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ เตรียมภายใน glovebox ด้วยเทคนิคสปิน โคทติง แสดง ลักษณะลักษณะของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ ที่มีความหนาแน่นสูง และการเปลี่ยนแปลงของลักษณะเกรน เมื่อทำการรอ ก่อนอบสารตัวอย่างที่ 70°C เป็นเวลา 5 นาที

ภาพถ่ายสีของฟิล์มบางเพอรอฟไคท์ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ แสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ภาพถ่าย (ซ้าย) ฟิล์ม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ที่มีความหนาแน่นสูง เตรียมภายใน glovebox (ขวา) แสดงสีของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกท์ ที่ถูกต้อง (ซึ่งมีสีน้ำตาลอมแดง)

3.2 การปรับเปลี่ยนโปรแกรมการหมุนเหวี่ยงสารละลายเพอรอฟสไกต์ และจำนวน toluene ต่อลักษณะพื้นผิวและความขรุขระของฟิล์มเพอรอฟสไกต์

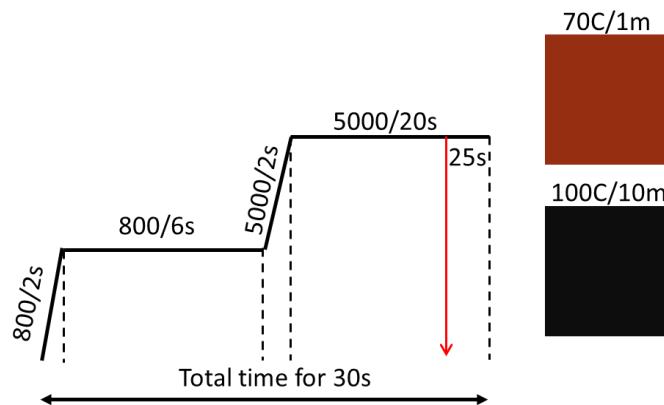
สารเคมีที่ใช้

1. Lead iodide (PbI_2) จาก Sigma Aldrich 99.5%
2. Lead acetate จาก Sigma Aldrich
3. Methylammonium iodide (MAI) Dyesol
4. สารละลายของ N, N-Dimethylformamide (DMF) anhydrous 99.8% Sigma Aldrich
5. สารละลายของ Gamma-butyrolactone (GBL) anhydrous Sigma Aldrich
6. สารละลายของ Toluene (TL) anhydrous 99.8% Sigma Aldrich
7. สารละลายของ Chlorobenzene (CB) anhydrous Sigma Aldrich

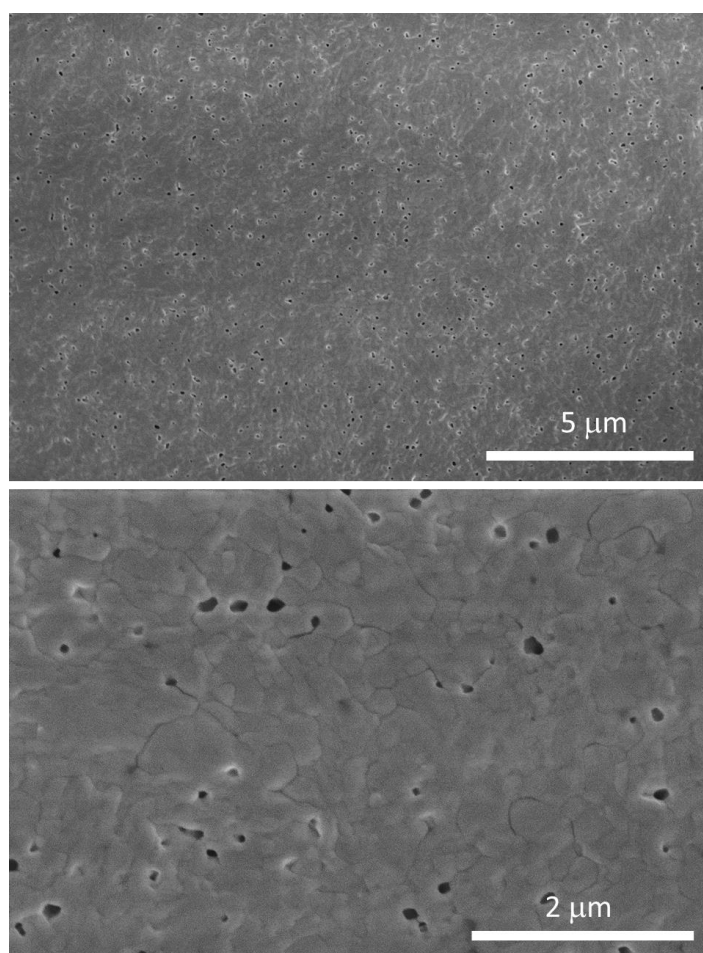
ผลการดำเนินการปรับเปลี่ยนโปรแกรมการหมุนเหวี่ยงสารละลายเพอรอฟสไกต์ และการปรับเปลี่ยนจำนวน TL ต่อลักษณะพื้นผิว และความขรุขระของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ ผู้วิจัยพบว่า ลักษณะพื้นผิว ขนาดเกรนของเพอรอฟสไกต์ยังไม่เหมาะสมที่สามารถนำมาประยุกต์ในชั้นดูดกลืนแสงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูง เช่น ไม่มีขอบเกรนที่ชัดเจน (ดังแสดงในรูปที่ 3.4) รวมถึงสมบัติการดูดกลืนแสงยังมีค่าต่ำ ผู้วิจัยจึงได้ทำการปรับเปลี่ยน โปรแกรมในการหมุนเหวี่ยงสารละลาย และจำนวน โทลูอิน ดังต่อไปนี้

3.2.1 เงื่อนไขที่ 1

รูปที่ 3.6 แสดงเงื่อนไขการหมุนเหวี่ยงสารละลายเพอรอฟสไกต์ โดยใช้เวลารวมทั้งสิ้น 30 วินาที และทำการหยด TL ที่วินาที ที่ 25 ของการหมุนเหวี่ยง ภาพด้านขวา แสดงการเปลี่ยนสีของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ เมื่อทำการอบที่ อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 1 นาที และเมื่อทำการอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 10 นาที

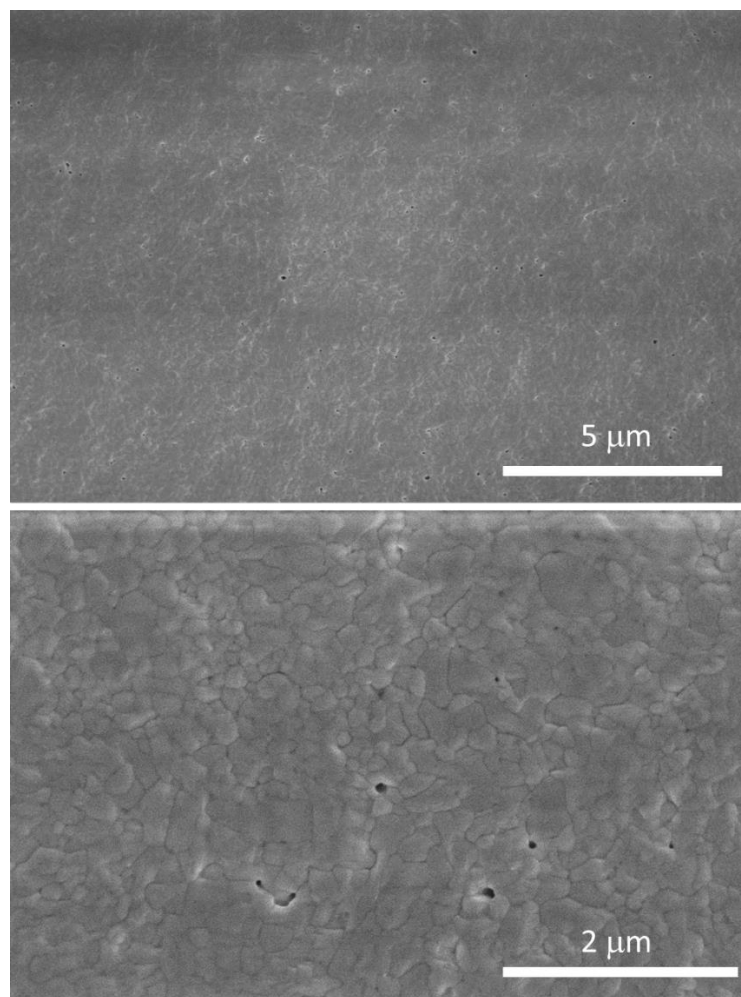


รูปที่ 3.6 โปรแกรมพารามิเตอร์ของเครื่องสปีนโคทเตอร์ รูปด้านขวาแสดงการเปลี่ยนสีของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อทำการอบที่อุณหภูมิ 70 และ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที ลูกศรสีแดงแสดงช่วงเวลาที่ทำการ drop สารละลาย TL

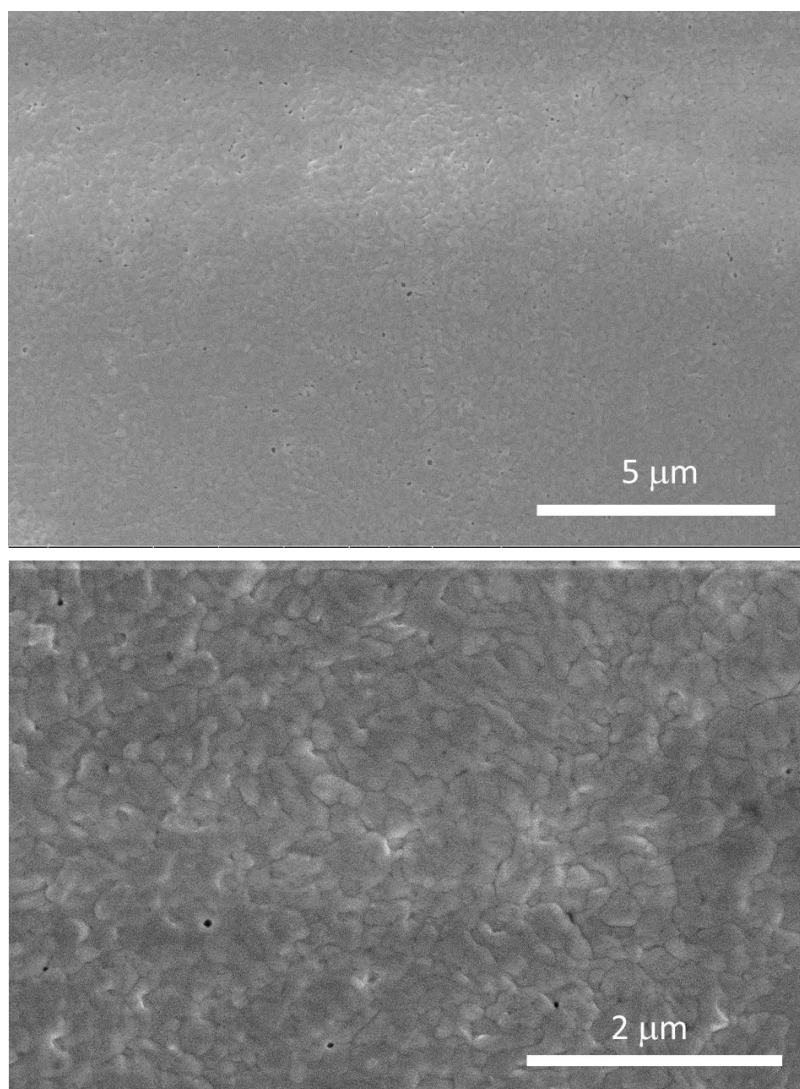


รูปที่ 3.7 ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อใช้จำนวน toluene 100 ไมโครลิตร เข้า
รวม

รูปที่ 3.7 3.8 และ 3.9 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ ที่เตรียมโดยใช้ TL เข้าร่วม ที่ปริมาณ 100 120 และ 150 ไมโครลิตร ตามลำดับ จากภาพ SEM ที่กำลังขยายสูงพบว่า เพอรอฟสไกต์ จะแนวมืดที่จะปกคลุมทั่วแผ่นรองรับ เมื่อทำการเพิ่มจำนวน TL



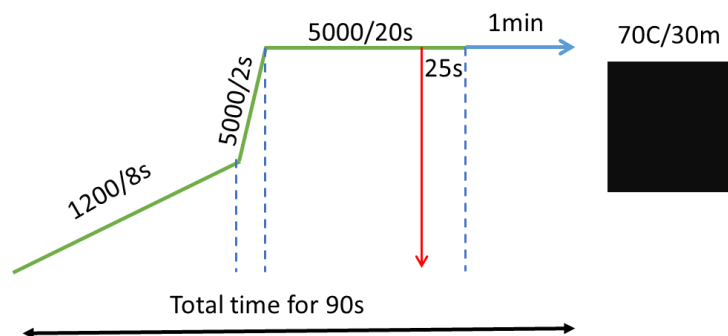
รูปที่ 3.8 ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อใช้จำนวน toluene 120 ไมโครลิตร เข้าร่วม



รูปที่ 3.9 ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อใช้จำนวน toluene 150 ไมโครลิตร เข้า
รวม

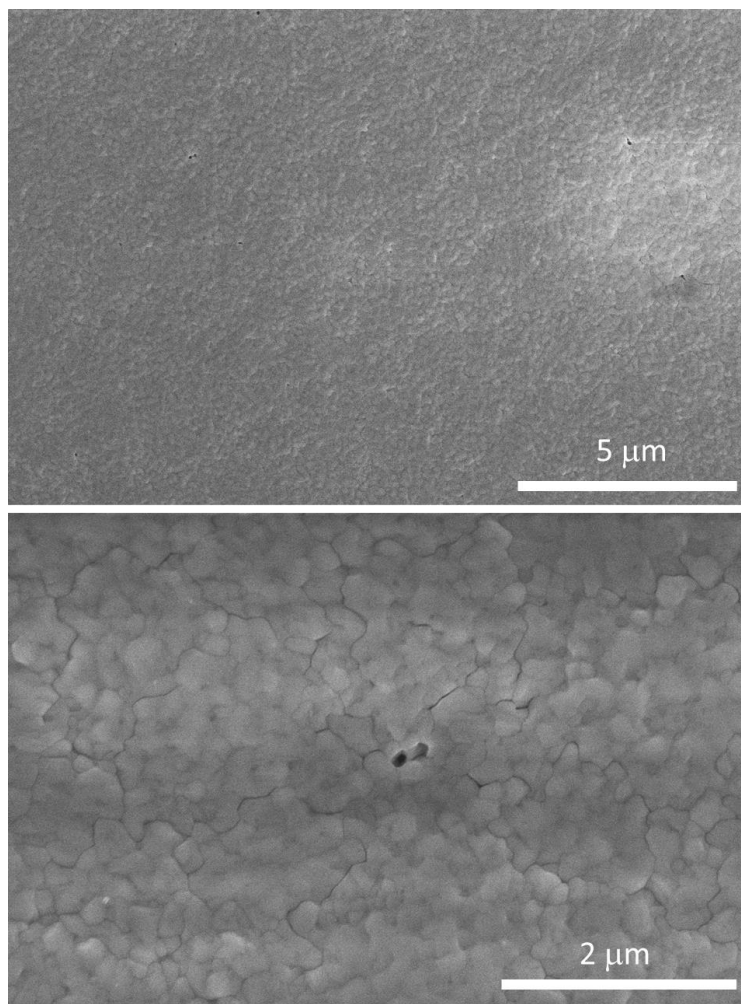
3.2.2 เงื่อนไขที่ 2

รูปที่ 3.10 แสดงเงื่อนไขการหมุนเหวี่ยงสารละลายเพอรอฟสไกต์ โดยใช้เวลารวมทั้งสิ้น 90 วินาที และทำการหยุด TL ที่วินาที ที่ 25 ของการหมุนเหวี่ยง ภาพด้านขวา แสดงการเปลี่ยนสีของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ เมื่อทำการอบที่ อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 30 นาที

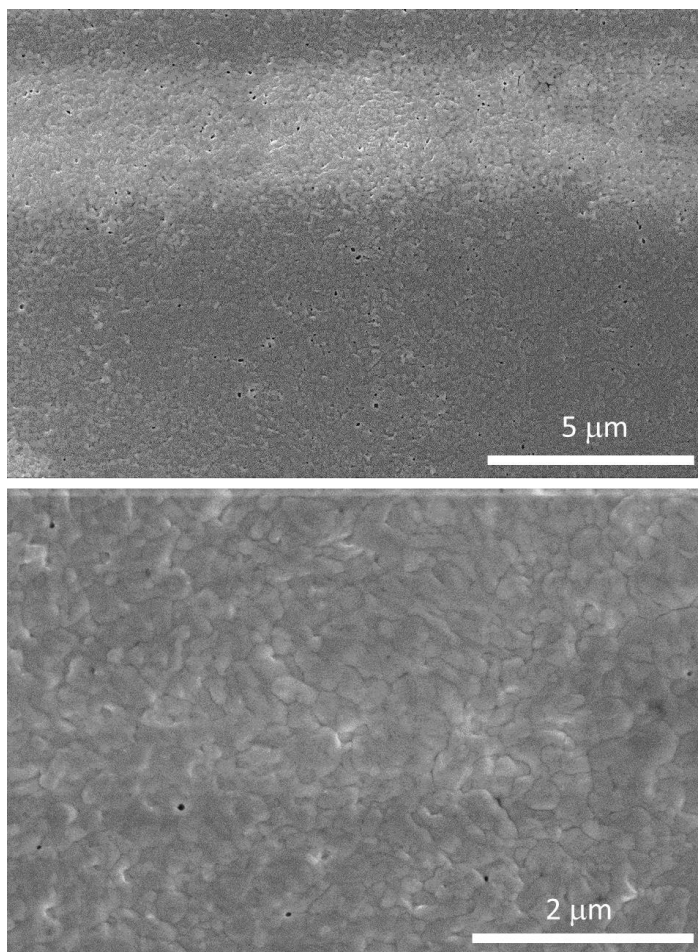


รูปที่ 3.10 โปรแกรมพารามิเตอร์ของเครื่องสปิน โคทเตอร์ รูปด้านขวาแสดงการเปลี่ยนสีของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อทำการอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที ลูกศรสีแดงแสดงช่วงเวลาที่ทำการหยุดสารละลาย TL

รูปที่ 3.11 และ 3.12 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ ที่เตรียมโดยการใช้ toluene เข้าร่วม ที่ปริมาณ 120 และ 150 ไมโครลิตร ตามลำดับ จากภาพ SEM ที่กำลังขยายต่ำ (ภาพที่ scale bar แสดงค่าเป็น 5 ไมโครเมตร) พบว่าเพอรอฟสไกต์จะมีแนวโน้มที่จะปกคลุมทั่วแผ่นรองรับน้อยลงเมื่อเพิ่มจำนวน toluene และพบว่าขนาดเกรนของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ที่เงื่อนไข toluene 120 ไมโครลิตร จะให้ขนาดเกรนที่ใหญ่กว่า ที่เงื่อนไข toluene 150 ไมโครลิตร



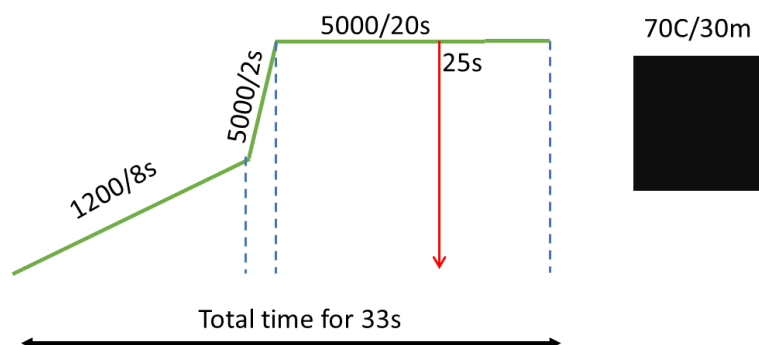
รูปที่ 3.11 ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อใช้จำนวน toluene 120 ไมโครลิตร เข้า
รวม



รูปที่ 3.12 ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของ CH₃NH₃PbI₃ เมื่อใช้จำนวน toluene 150 ไมโครลิตร
เข้ารวม

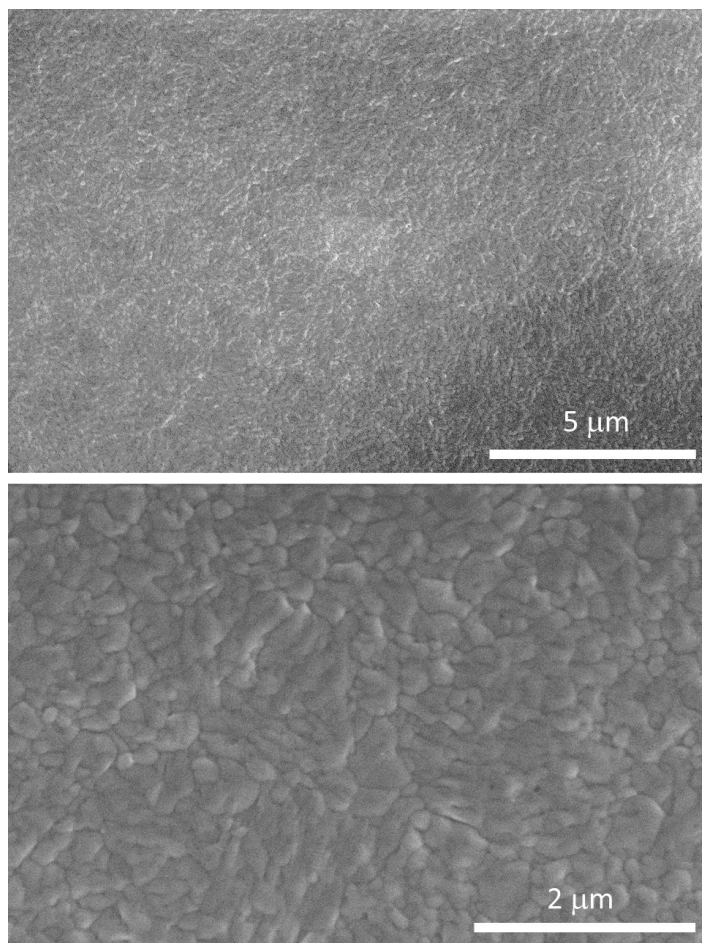
3.2.3 เงื่อนไขที่ 3

รูปที่ 3.13 แสดงเงื่อนไขการหมุนเหวี่ยงสารละลายเพอรอฟสไกต์ โดยใช้เวลารวมทั้งสิ้น 33 วินาที และทำการหยด toluene ที่วินาที ที่ 25 ของการหมุนเหวี่ยง ภาพด้านขวาแสดงการเปลี่ยนสีของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ เมื่อทำการอบที่ อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 30 นาที



รูปที่ 3.13 โปรแกรมพารามิเตอร์ของเครื่องสปิน โคทเตอร์ รูปด้านขวาแสดงการเปลี่ยนสีของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อทำการอบที่อุณหภูมิ 70°C ings เซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที ลูกศรสีแดงแสดงช่วงเวลาทำการ drop สารละลาย TL

รูปที่ 3.14 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ ที่เตรียมโดยการใช้ TL เข้าร่วมที่ ปริมาณ 120 ไมโครลิตร จากภาพ SEM ที่กำลังขยายต่ำ (ภาพที่ scale bar แสดงค่าเป็น 5 ไมโครเมตร) พบว่าเพอรอฟสไกต์จะมีการปกคลุมทั่วแผ่นรองรับ และพบว่าขนาดเกรนของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ที่เงื่อนไข TL 120 ไมโครลิตรนี้จะให้ขนาดเกรนประมาณ 200-300 นาโนเมตร แต่อย่างไรก็ตามพบว่า ขนาดเกรนที่ได้นี้ยังไม่มีความสม่ำเสมอ

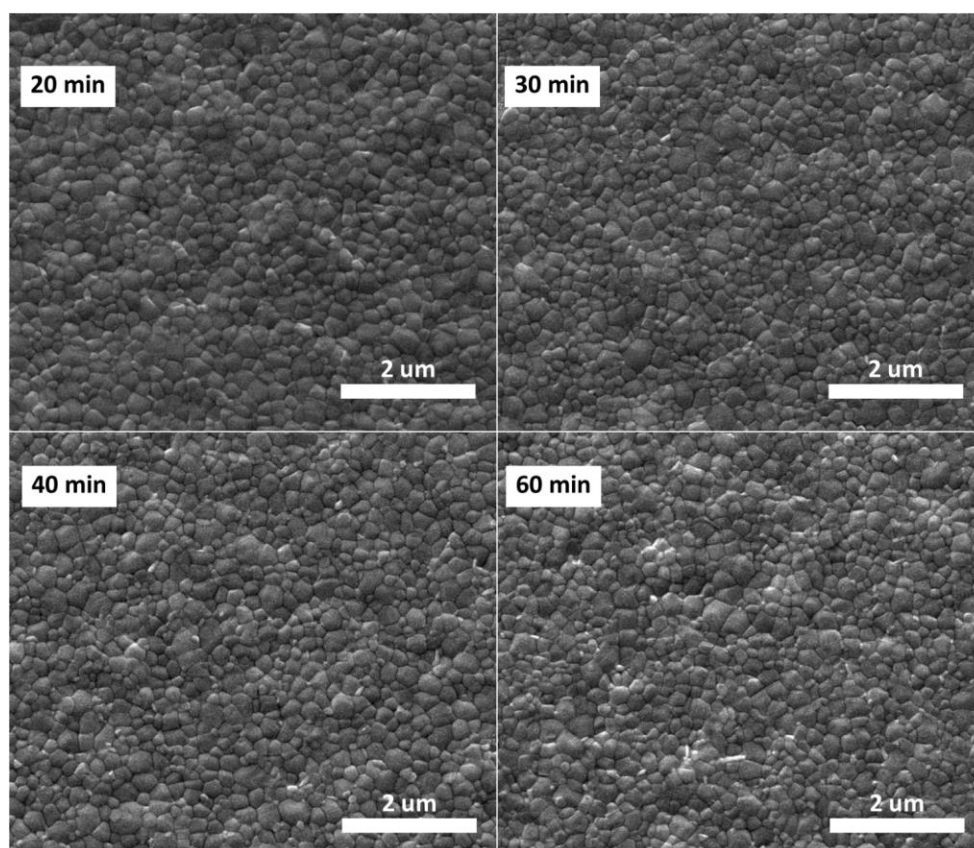


รูปที่ 3.14 ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อใช้จำนวน toluene 120 ไมโครลิตร เข้า
รวม

3.3 ผลการปรับเปลี่ยนตัวทำละลายในเพอร์ฟลuite จาก DMF เป็น GBL

ผลจากภาพ SEM ที่ผ่านมานั้นพบว่า ขนาดเกรนของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอร์ฟลuite ก็ยังมีความไม่สม่ำเสมอ ผู้วิจัยจึงได้ปรับเปลี่ยนสารละลายจาก DMF เป็น GBL

รูปที่ 3.15 แสดงภาพ SEM ของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอร์ฟลuite ที่เตรียมจากสารละลายผสมของ GBL:DMSO ในอัตราส่วน (7:3 โดยปริมาตร) ทั้งนี้พบว่าการปรับเปลี่ยน เวลาของการอบ เช่น 20 30 40 และ 60 นาที ไม่ส่งผลต่อขนาดเกรนของเพอร์ฟลuite ที่ได้



รูปที่ 3.15 ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เมื่อใช้ CB จำนวน 70 ไมโครลิตร เข้าร่วม และทำการอบที่เวลาที่แตกต่างกัน (ทุกเงื่อนไขอบที่ 100°C)

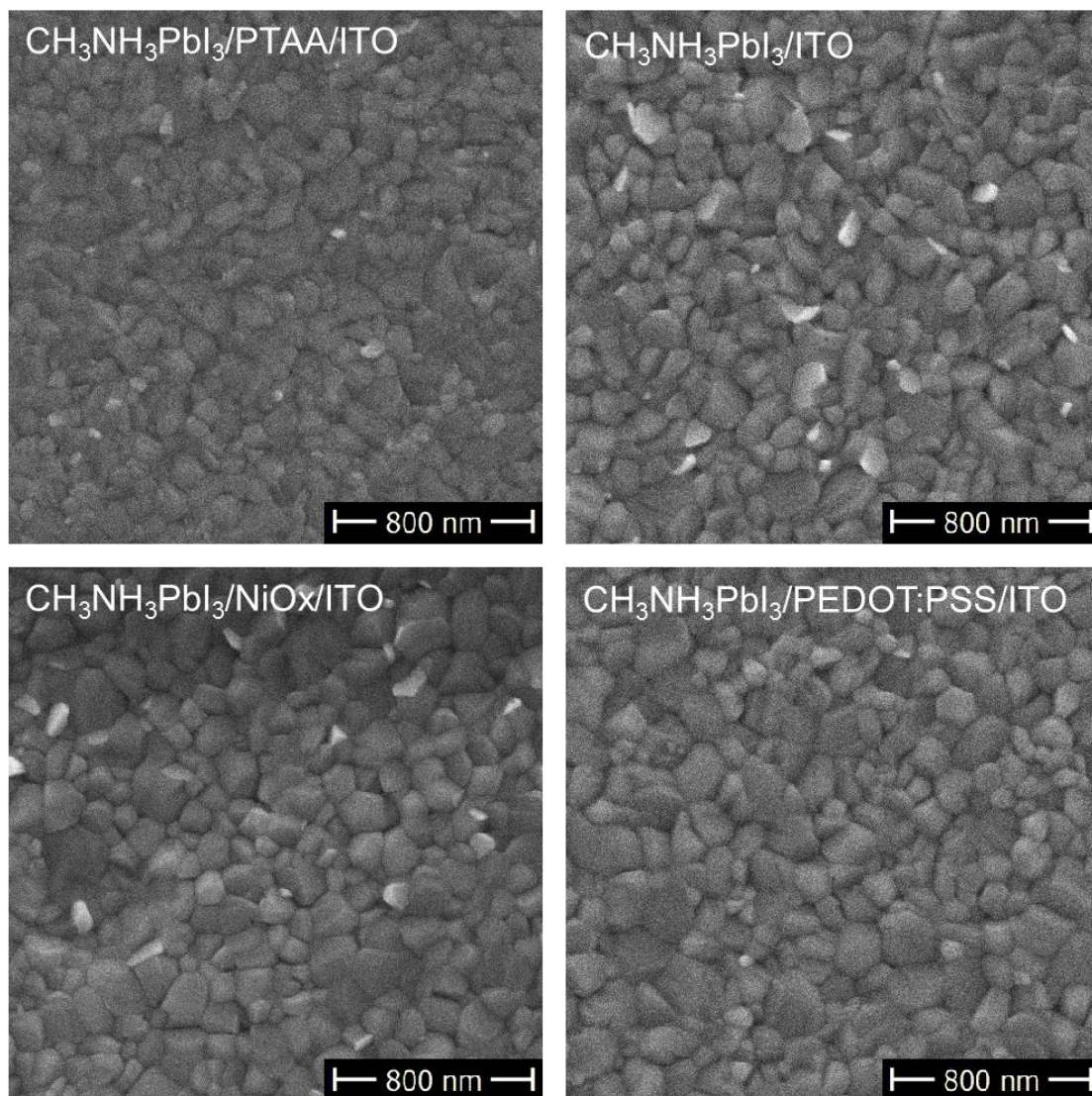
3.4 ผลการเตรียมฟิล์มเพอรอฟสไกต์ บนวัสดุเลือกประจุ

3.4.1 ขั้นตอนการเตรียมพื้นผิวของแผ่นรองรับกระจกเคลือบขั้วไฟฟ้า FTO

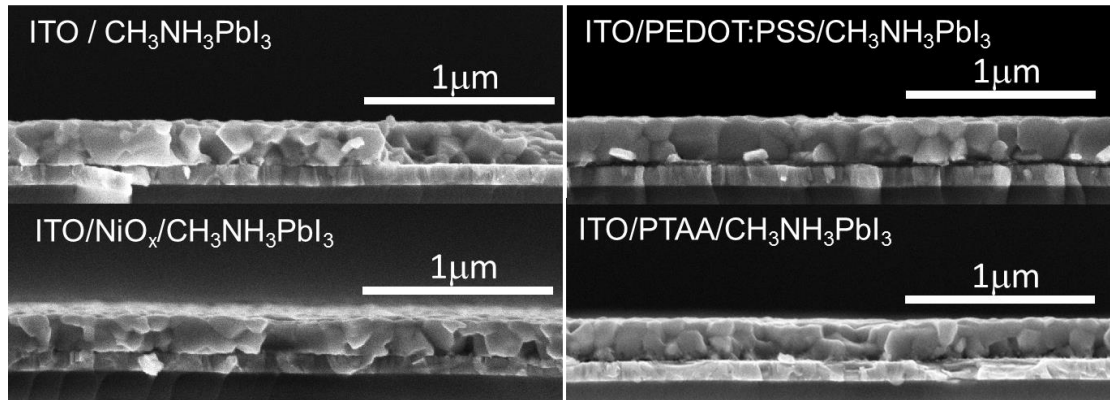
- นำกระจกเคลือบขั้วไฟฟ้า ITO ตัดให้มีขนาด 1x1 ตารางนิ้ว
- กำจัดคราบไขมันด้วย detergent เช็ดคราบสกปรกออก แล้วล้างด้วยน้ำสะอาด และทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 20 นาที
- นำกระจกเคลือบขั้วไฟฟ้า ITO เป่าลมให้แห้ง แล้วล้างต่อด้วยน้ำปราศจากไอออน โดยการจุ่มขึ้น-ลง ประมาณ จากนั้นจึงเป่าลมให้แห้งอีกครั้ง
- นำ ITO ล้างกับเครื่องอัลตราโซนิกที่มีสารตัวทำละลายอะซิโตน เป็นเวลา 20 นาที
- นำ ITO มาล้างกับเครื่องอัลตราโซนิกที่มีเอทานอล เป็นเวลา 20 นาที
- นำ ITO ไปฉายแสง ด้วยเครื่อง UV Ozone generator เป็นเวลา 30 นาที เพื่อปรับเปลี่ยนคุณสมบัติการชอบน้ำ (wetting property)

3.4.2 สารละลายเลือกประจุโพล

1. สารละลายนิเกิลออกไซด์ เตรียมจาก การชั่ง nickel(II) nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) จำนวน 290.79 มิลลิกรัม ในสารละลายผสมของ ethylene glycol จำนวน 933 ไมโครลิตร และสารละลาย ethylene diamine จำนวน 67 ไมโครลิตร
2. สารละลาย PTAA เตรียมจาก การชั่ง PTAA จำนวน 1 มิลลิกรัม ในสารละลาย CB 1 มิลลิตร
3. สารละลาย PEDOT:PSS ซื้อจาก Ossila และนำมาใช้โดยตรง



รูปที่ 3.16 ภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ที่เตรียมบน PTAA NiOx PEDOT:PSS และบนกระจก ITO โดยตรง (ทุกเงื่อนไขอบที่ 100°C)

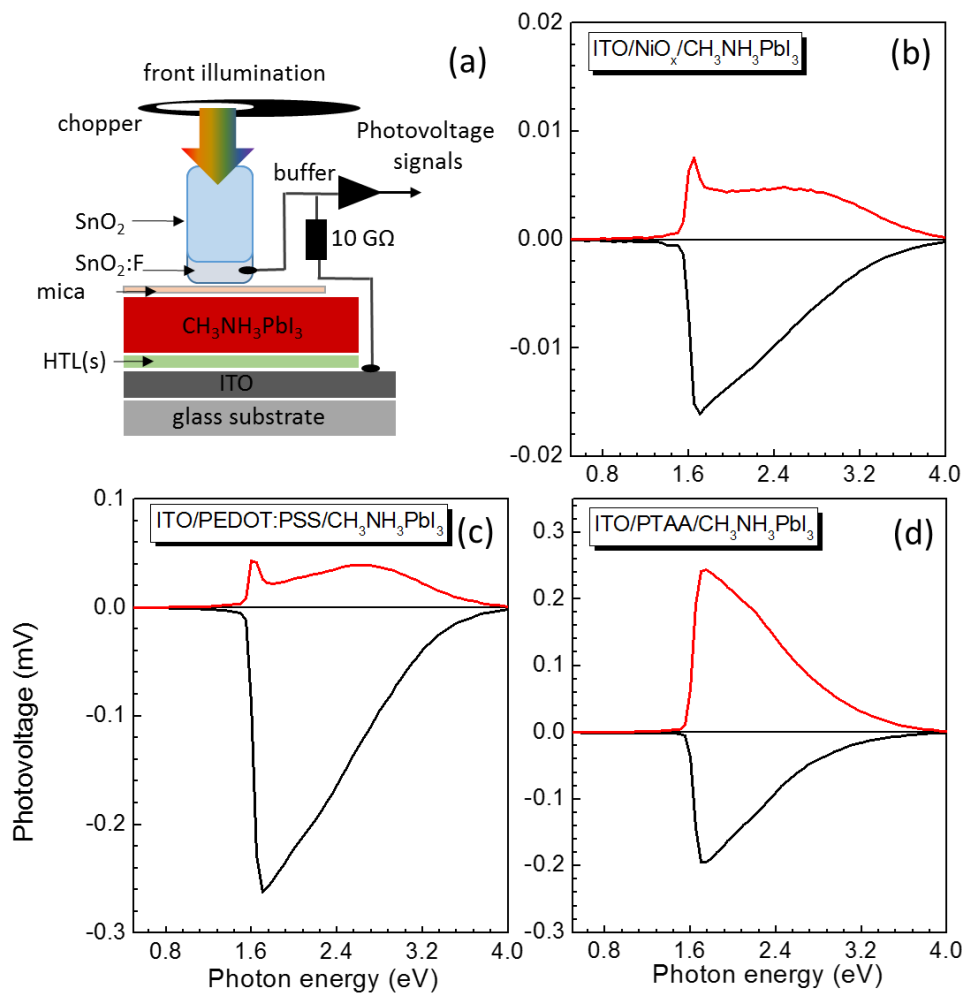


รูปที่ 3.17 ภาพถ่าย SEM แสดงภาพตัดขวาง CH₃NH₃PbI₃ ที่เตรียมบน PTAA NiO_x PEDOT:PSS และ บนกระจก ITO โดยตรง (ทุกเงื่อนไขอบที่ 100°C)

บทที่ 4 ผลการแยกประจุพื้นผิวในสถานะไร้ทางแสง

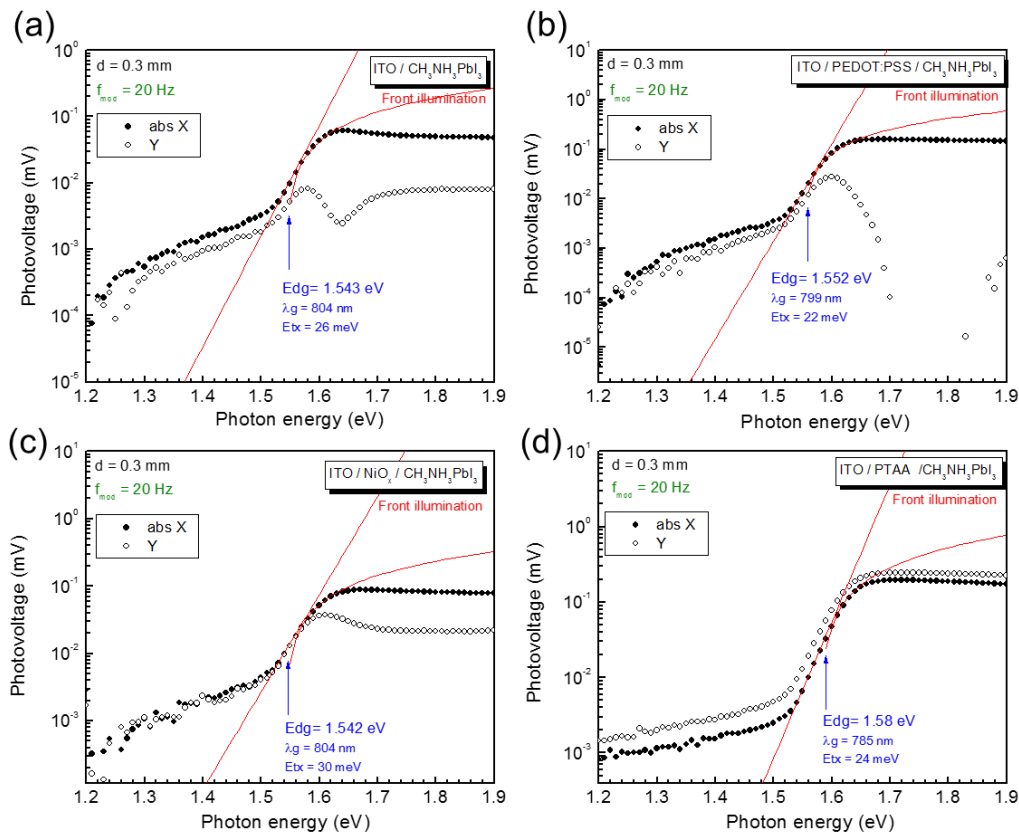
สัญญาณ surface photovoltage (SPV) เกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงค่าความต่างศักย์ (potential difference) ที่พื้นผิวของตัวอย่างที่สนใจ อันเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของจำนวนประจุอิสระที่พื้นผิวอันเนื่องจากการกระตุ้นด้วยแสง (photo-induced charge separation) สัญญาณ SPV ที่บันทึกได้นี้จะแปรผันตรงกับ (i) ระยะการแยกลำพัทธ์ของพาหะอิสระอิเล็กตรอนและโฮล (ii) จำนวนของพาหะอิสระที่ถูกแยกในพลังงานโฟตอนนั้น และสัญญาณ SPV ที่ทำการบันทึกค่านี้ จะถูกเก็บค่าสัญญาณเป็น 2 ส่วน กล่าวคือ สัญญาณ (i) in-phase (หรือ สัญญาณ “X”) และสัญญาณหน่วง (ii) phased-shifted by 90° (หรือสัญญาณ “Y”) โดยที่สัญญาณทั้งสองนี้จะสัมพันธ์กับการตอบสนองเร็ว (fast response) และการตอบสนองช้า (slow response) ของประจุอิสระต่อแสงเร็ว ตามลำดับ

รูปที่ 4.1(a) แสดงภาพวาดอย่างง่ายของระบบหัววัด SPV ในโหมดการวัดค่าสัญญาณที่เรียกว่า capacitive arrangement ทั้งนี้พลังงานแสงโฟตอนที่พลังงานที่แตกต่างกันจะตกกระทบแท่งแก้วควอartz และแสงจะถูก focus ให้ตกกระทบที่พื้นผิวของสารตัวอย่างที่ทำการทดสอบ จากรูปที่แสดงจะเห็นได้ว่าบริเวณของหัววัดสัญญาณ SPV ไม่ได้สัมผัสโดยตรงกับพื้นผิวของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ แต่จะมีแผ่นฉนวนขนาดเล็กบางของไมกาคันกลาง ลักษณะการวัดสัญญาณในลักษณะดังกล่าวนี้จึงเป็นที่มาของ ระบบที่เรียกว่า “capacitive arrangement”



รูปที่ 4.1 ภาพวาดอย่างง่ายของหัววัดในระบบ surface photovoltage (a) และลักษณะสัญญาณการแยกประจุของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ ที่เตรียมบนวัสดุเลือกประจุโฮลของ NiO_x (b) PEDOT:PSS (c) และ PTAA (d) เส้นสัญญาณสีดำ และสีแดง แสดงสัญญาณที่ได้จาก X และ Y ตามลำดับ

จากการศึกษาพบว่า สัญญาณ SPV ของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ ที่เตรียมบนวัสดุเลือกประจุของ NiO_x PEDOT:PSS และ PTAA จะให้ลักษณะสัญญาณ X และสัญญาณ Y มีค่าเป็นลบ และบวกตามลำดับ ในช่วงของพลังงานโฟตอนตั้งแต่ 0.5-4.0 อิเล็กตรอน โวลต์ ผลของสัญญาณ SPV ที่ได้ดังกล่าวนี้ชี้ให้เห็นว่า อิเล็กตรอน มีการเคลื่อนที่ไปยังที่ผิวด้านนอกของฟิล์ม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ ในขณะที่พาหะอิสระ โฮลเคลื่อนที่เข้าหาวัสดุเลือกประจุโฮล ลักษณะสัญญาณ X ที่มีค่ามากกว่าสัญญาณ Y ในแสดงในรูปที่ 4.18(b) และ (c) แสดงให้เห็นว่ากระบวนการแยกประจุในสถานะเร็วทางแสง มีการตอบสนองที่เร็ว ในขณะที่การแยกประจุจะมีการตอบสนองที่ช้ากว่าเมื่อทำการเตรียม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์บนวัสดุ PTAA



รูปที่ 4.2 สัญญาณ SPV (แสดง สัญญาณ X และ Y) ของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ที่เตรียมบนวัสดุกระจก ITO (a) และบนวัสดุเลือกประจุของ PEDOT:PSS (b) NiO_x (c) และ PTAA (d)

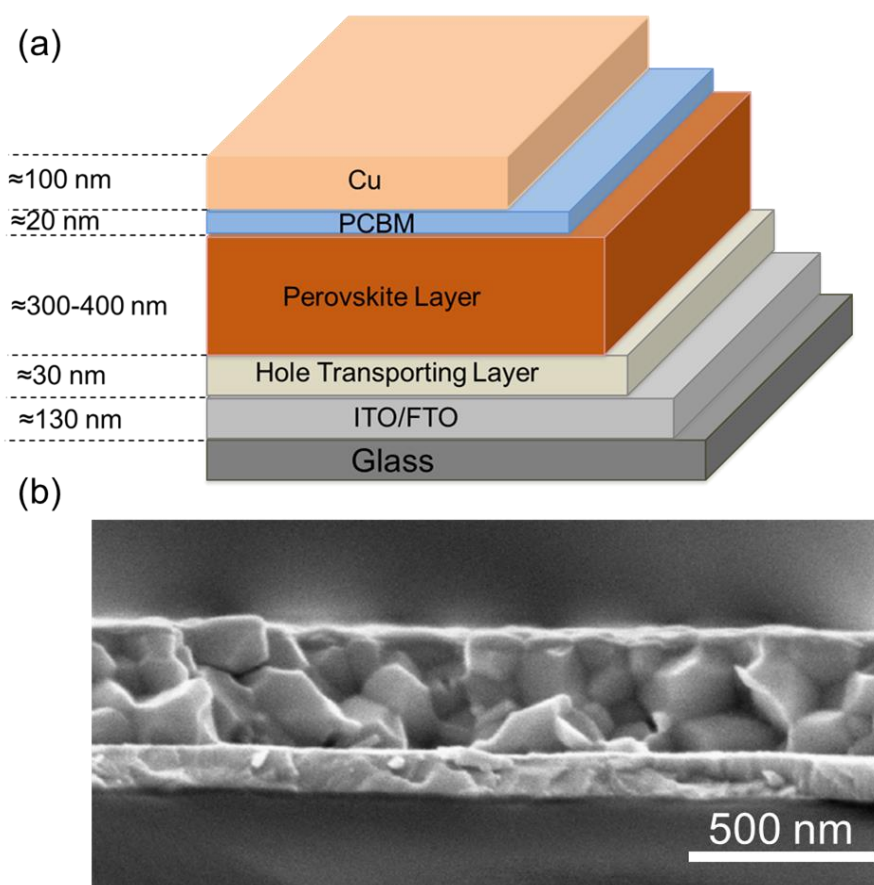
รูปที่ 4.2 แสดงสัญญาณ SPV (สัญญาณ X และ Y) ของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์เมื่อเตรียมบนกระจก ITO และวัสดุเลือกประจุโฮล ได้แก่ PEDOT:PSS NiO_x และ PTAA ในช่วงพลังงานโฟตอนตั้งแต่ 1.2-1.9 อิเล็กตรอน โวลต์ จากลักษณะสัญญาณ SPV นี้พบว่าลักษณะสัญญาณที่มีการเปลี่ยนแปลงค่า photovoltage อย่างฉับพลัน เมื่อโฟตอนมีพลังงานเข้าใกล้ “onset energy (E_{dg})” ซึ่งที่พลังงานนี้มีค่าเท่ากับ ~ 1.54 - 1.58 อิเล็กตรอน โวลต์ และขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุเลือกประจุโฮลด้านล่าง (an underneath layer) ซึ่งจะเห็นว่าค่าพลังงาน E_{dg} ที่คำนวณได้นี้สอดคล้องกับค่าช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ นอกจากนี้ ค่า slope ของการเปลี่ยนแปลงสัญญาณ SPV จะมีความสำคัญ และสามารถบ่งบอกถึงความพร่อง หรือ ระดับพลังงาน “tail energy (E_{tx})” ของวัสดุเพอรอฟสไกต์ที่เตรียมได้

จากการวิเคราะห์หาค่าพลังงาน E_g พบว่าจะมีค่าสูงสุด เมื่อทำการเตรียม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ โดยตรงบนแผ่นรองรับ NiO_x ในขณะที่ ค่าขณะที่มีค่าลดลงเป็น 22 มิลลิอิเล็กตรอน โวลท์เมื่อเตรียมบนวัสดุ PEDOT:PSS

บทที่ 5 กระแสและแรงดันเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์

ประสิทธิภาพ และเสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอรอฟสไกต์จะสัมพันธ์โดยตรงกับโครงสร้าง การพัฒนาชั้นดูดกลืนแสงให้มีความสามารถสร้างพาหะอิสระอิเล็กตรอนและโฮลได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในส่วนของการออกแบบโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ตัวอย่างเช่น การเลือกใช้วัสดุเลือกประจุที่แตกต่างกัน ก็จะส่งผลโดยตรงต่อค่ากระแส และแรงดัน ตลอดจน พารามิเตอร์ต่าง รวมถึงเสถียรภาพของเซลล์ที่ประดิษฐ์ขึ้น การเลือกใช้วัสดุเลือกประจุที่เป็นวัสดุโพลีเมอร์ ตัวอย่างเช่น PEDOT:PSS ก็จะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์รวมถึง เสถียรภาพที่แตกต่างเซลล์ที่ใช้ NiO_x เป็นวัสดุเลือกประจุโฮล

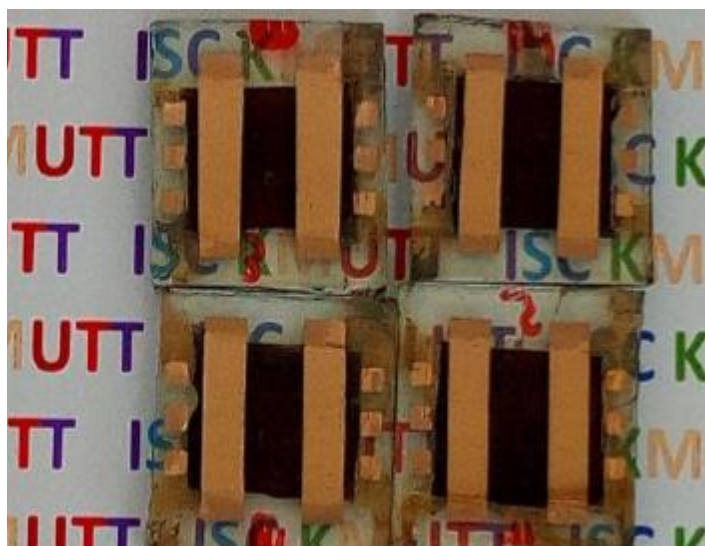
5.1 กระแส-แรงดันเซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอรอฟสไกต์



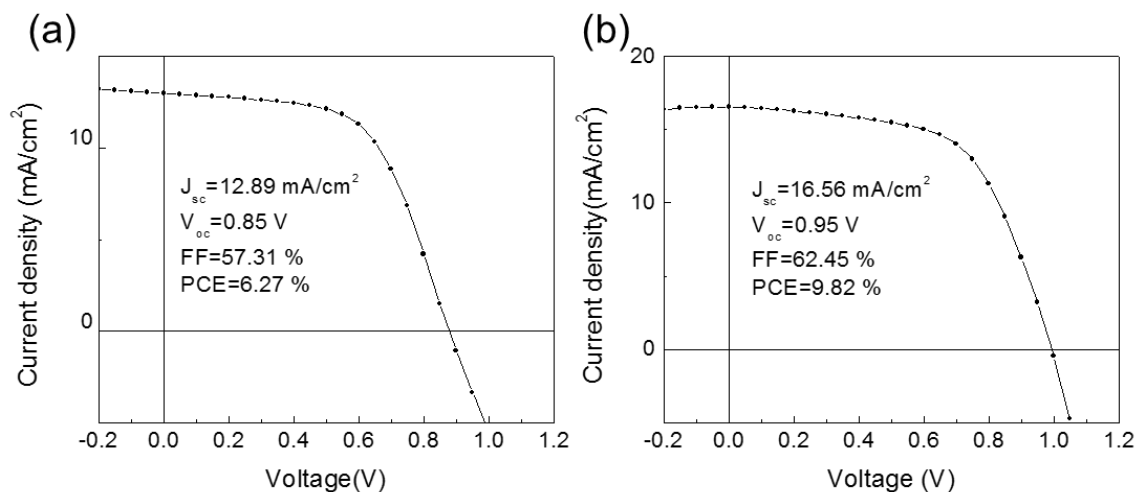
รูปที่ 5.1 ภาพวาดโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบพลานา (a) ภาพตัดขวาง SEM ของตัวอย่างเซลล์แสงอาทิตย์

รูปที่ 5.1 แสดงภาพ โครงสร้างพลาโน แบบอินเวอร์ท โดยใช้ วัสดุเลือกประจุโฮลของ (i) PEDOT:PSS และ (ii) NiO_x โดยที่ความหนาของวัสดุชั้น HTL จะมีความหนาที่ประมาณ 30 นาโนเมตร วัสดุชั้นเพอรอฟสไกต์หนาประมาณ 400-500 นาโนเมตร วัสดุเลือกประจุอิเล็กตรอนของ phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) หนาประมาณ 20 นาโนเมตร และขั้วอิเล็กโทรดของทองแดงมีความหนาประมาณ 100 นาโนเมตร ในขณะที่ภาพตัดขวาง SEM แสดงในรูปที่ 5.1(b) และรูปที่ 5.2 แสดงภาพถ่ายของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ประดิษฐ์ขึ้น

เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ที่ประดิษฐ์ขึ้น จะถูกตรวจสอบความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า ด้วยระบบจำลองแสงอาทิตย์จำลอง ที่ air mass 1.5G (AM 1.5G) ด้วยแหล่งกำเนิดแสงจากหลอดซีนอน ซึ่งแสงจะถูกกรองผ่านด้วยฟิลเตอร์มาตรฐาน โดยกำลังของแสงมาตรฐานนี้จะมีค่าเท่ากับ 100 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์จะถูกนำเสนอสัญญาณ ในรูปแบบของกราฟกระแส และแรงดัน ตัวอย่างของกราฟแสดงค่ากระแสและแรงดัน ที่ได้จากเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ที่ใช้ วัสดุ PEDOT:PSS และ NiO_x เป็นชั้นเลือกประจุโฮล แสดงในรูปที่ 5.3(a) และ (b) ตามลำดับ

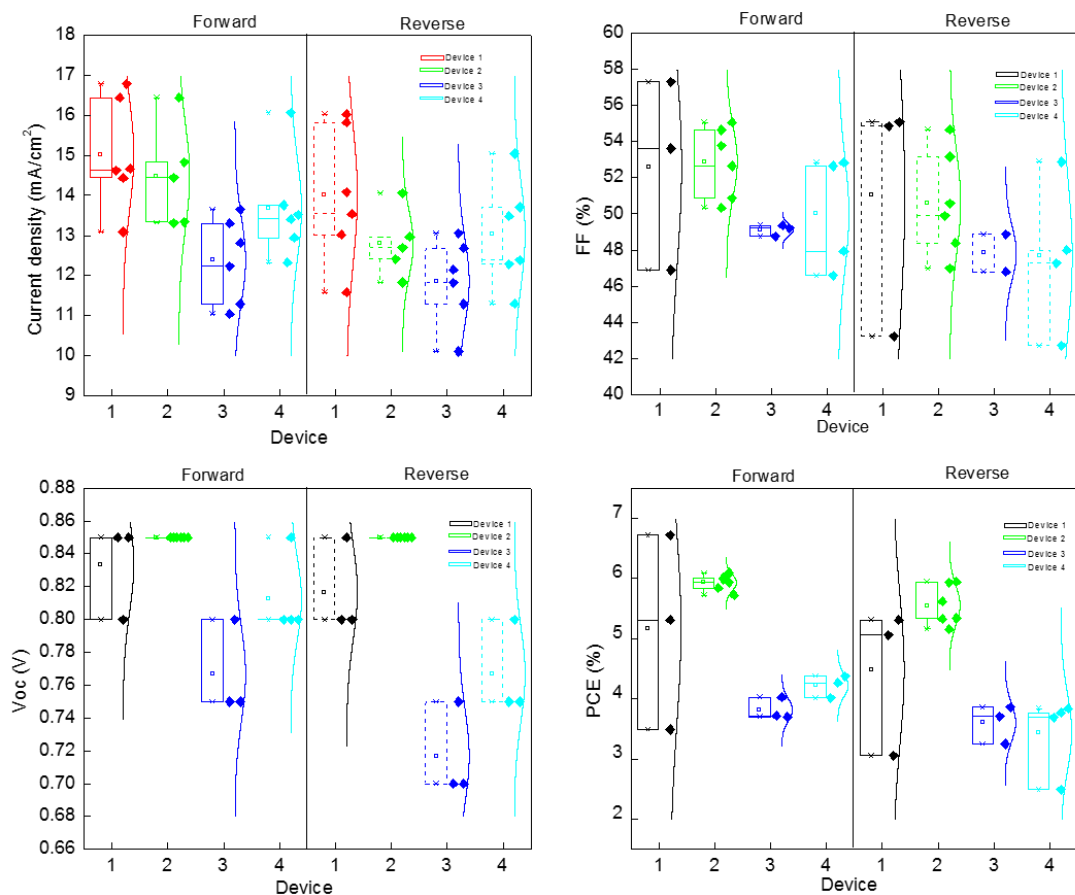


รูปที่ 5.2 ภาพถ่ายของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ประดิษฐ์ขึ้น บนแผ่นรองรับขนาด 1 ตารางนิ้ว



รูปที่ 5.3 กราฟแสดงค่ากระแส และแรงดันไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ที่มี (a) PEDOT:PSS และ (b) NiO_x สำหรับเลือกประจุโฮล

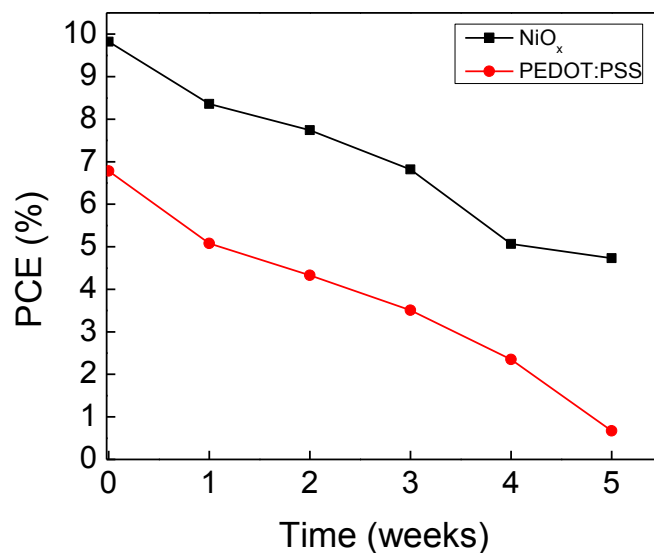
ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำการทดสอบนั้นจะแปรผันโดยตรงกับ ตัวแปรหลัก 3 ตัวแปร อันได้แก่ค่ากระแสเปิดวงจร (open circuit voltage; V_{oc}) ค่ากระแสขณะลัดวงจร (short circuit current; J_{sc}) และค่า ฟิลแฟคเตอร์ (filled factor; FF) จากกราฟที่แสดงในรูปที่ 5.3 พบว่า ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่เตรียมจากวัสดุเลือกประจุ NiO_x จะมีค่าสูงกว่า PEDOT:PSS อันเนื่องมาจากค่า J_{sc} V_{oc} และ FF ที่มีค่าสูงกว่า รูปที่ 5.4 แสดงการกระจายตัวของตัวแปร J_{sc} V_{oc} FF และ ประสิทธิภาพของเซลล์ที่ใช้ PEDOT:PSS เป็นวัสดุเลือกประจุโฮล



รูปที่ 5.4 พล็อตแบบกล่อง แสดงการกระจายตัวเชิงข้อมูลของค่า J_{sc} FF V_{oc} และ PCE สำหรับเซลล์ที่ใช้ PEDOT:PSS เป็นวัสดุโพลีเมอร์

5.2 การเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพเมื่อเทียบกับเวลา

แม้ว่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอรอฟสไกต์จะมีค่าสูงใกล้เคียงกับเซลล์แสงอาทิตย์แบบอื่น แต่พบว่าประสิทธิภาพของเซลล์ที่ประดิษฐ์ได้นั้นมีการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากอิทธิพลของ 1. ความชื้น 2. ความร้อน และ 3. แสง ซึ่งทำให้เทคโนโลยีเซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอรอฟสไกต์ ณ ปัจจุบันยังไม่สามารถนำไปผลิตเพื่อใช้งาน ได้จริง การศึกษาสาเหตุ/ปัจจัยหลัก ที่ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอรอฟสไกต์มีความไม่เสถียรจึงเป็นสิ่งจำเป็น และกำลังศึกษาอยู่ ณ ปัจจุบัน



รูปที่ 5.5 การเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ตามเวลา เมื่อใช้ NiO_x และ PEDOT:PSS เป็นวัสดุเลือกประจุโฮล

รูปที่ 5.5 แสดงกราฟการถดถอยของประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์เมื่อใช้ NiO_x และ PEDOT:PSS เป็นวัสดุเลือกประจุโฮล เซลล์แสงอาทิตย์ทั้งสองนี้ถูกเก็บในสถานะปิดแสง ภายในตู้ควบคุมความชื้นและออกซิเจน และถูกนำมาทดสอบที่ภายนอก จากการศึกษพบว่า ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ทั้งสองมีการลดลง เกือบ 20 เปอร์เซ็นต์ภายใน 1 สัปดาห์ และลดลงเกือบ 95 เปอร์เซ็นต์เมื่อเวลาผ่านไป 5 สัปดาห์ สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ PEDOT:PSS ในขณะที่เซลล์ที่ใช้ NiO_x ประสิทธิภาพลดลงเกือบ 50 เปอร์เซ็นต์หลังจากผ่านไป 5 สัปดาห์

บทที่ 6 สรุปและวิจารณ์

วัสดุเพอรอฟสไกต์ของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ที่มีความหนาแน่น สูงทั่วแผ่นรองรับ มีโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ และถูกต้อง รวมถึงมีความบกพร่องที่ต่ำ จะเป็นตัวแปรที่สำคัญที่จะส่งผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ประดิษฐ์จากวัสดุดังกล่าว โครงการวิจัยนี้ ผู้วิจัยมุ่งเน้นที่จะเตรียมวัสดุเพอรอฟสไกต์บนวัสดุชั้นเลือกประจุโฮล หรืออิเล็กทรอนิกส์อน ที่แตกต่างกัน ตัวอย่างเช่น วัสดุของ poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS), nickel oxide (NiO_x) และ poly(triaryl amine) (PTAA) เป็นต้น และทำการศึกษาพฤติกรรมการแยกประจุในสภาวะเร็วทางแสงด้วยเทคนิคเซอร์เฟซโฟโต โวลเทจ (surface Photovoltage Spectroscopy: SPV) ทั้งนี้จากการดำเนินงานที่ผ่าน ผู้วิจัยมุ่งเน้นไปที่การออกแบบและสร้างระบบวัด SPV ซึ่งได้รับองค์ความรู้ และเทคโนโลยีการวัดจาก Prof. Thomas Ditttrich ซึ่งระบบดังกล่าวสามารถใช้วิเคราะห์สารตัวอย่างที่หลากหลายได้เป็นอย่างดี การเตรียมวัสดุเพอรอฟสไกต์ ของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ พบว่ามีอุปสรรคการเตรียมให้ได้ความหนาแน่น สูงในช่วงแรกของการเริ่มการวิจัยด้วยเทคนิคสปิน โคลติง (spin coating) ทั้งนี้พบว่า ค่าความชื้นสัมพัทธ์ ณ ห้องปฏิบัติการ ส่งผลต่อลักษณะพื้นผิวของเพอรอฟสไกต์ที่ได้รับเป็นอย่างมาก กล่าวคือ ลักษณะของ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ จะไม่มีความหนาแน่น และ ไม่เหมาะสมกับการประยุกต์เป็นวัสดุดูดกลืนแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ การปรับเปลี่ยนสารละลายตั้งต้น (precursor solution) ของเพอรอฟสไกต์ โดยการปรับเปลี่ยนตัวทำละลาย ตัวอย่างเช่น การใช้ตัวทำละลายของ dimethyl sulfoxide (DMSO) ผสมรวมใน สารละลาย dimethylformamide (DMF) สามารถปรับเปลี่ยนลักษณะพื้นผิวของ เพอรอฟสไกต์ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ให้ดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม ลักษณะพื้นผิวที่ได้ยังมีความไม่เหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้สำหรับประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอรอฟสไกต์ การใช้เทคนิค solvent washing ด้วย toluene สามารถเพิ่มความแน่นของฟิล์ม เพอรอฟสไกต์ อย่างมีนัยสำคัญ แต่ช่องว่าง (pin hole) ของวัสดุเพอรอฟสไกต์ก็ยังมีอยู่มาก pin hole ที่มีอยู่มากนี้ จะเพิ่มโอกาสการลัดวงจร (short) หรือ การรั่วของกระแส (leak current) เมื่อประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่สมบูรณ์ ซึ่งสามารถตรวจสอบได้จาก ลักษณะกระแส และ แรงดัน (J-V characteristic) ซึ่งจะแสดงค่าแรงดันขณะเปิดวงจร (V_{oc}) มีค่าน้อยกว่า 600 มิลลิโวลต์

ผลจากภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์ แสดงให้เห็นว่าปัจจัยด้านความชื้น (relative humidity) เป็นปัจจัยหลักที่สำคัญขณะเกิดการ crystallization ของฟิล์ม ส่งผลโดยตรงต่อขนาดเกรน และการปกคลุมบนแผ่นรองรับ การเตรียมฟิล์มเพอรอฟสไกต์ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ภายในตู้ควบคุมความชื้นในบรรยากาศไนโตรเจน (nitrogen filled glovebox) สามารถช่วยให้ฟิล์มมีการปกคลุมทั่วแผ่นรองรับได้ดียิ่งขึ้น อย่างไรก็ตาม ก็ยังคงขึ้นกับปัจจัย และเงื่อนไขการเตรียมอื่นด้วย เช่น ปัจจัยการหมุนเหวี่ยง ด้วยเครื่อง spin coater ปัจจัยการใช้ anti-solvent ตัวอย่างเช่น การใช้ toluene เข้าร่วม ตลอดจนจำนวน โดยปริมาตรของ toluene เป็นต้น ผลการศึกษากการแยกประจุ

พื้นผิวด้วยเทคนิคเซอร์เฟสโฟโตโวลเทจ พบว่า การแยกประจุอิสระอิเล็กตรอน และ โฮลจะมีการเคลื่อนที่ในทิศทางตรงข้ามกัน เมื่อทำการเตรียม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ บนวัสดุ PTDOT:PSS NiO_x และ PTAA นอกจากนี้พบว่าค่าความพร่องของวัสดุเพอรอฟสไกต์มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ขึ้นอยู่กับประเภท (สารอนินทรีย์ หรือ อินทรีย์) ของวัสดุที่นำมาประยุกต์เป็นชั้นเลือกประจุโฮล และจากการวิเคราะห์หาค่าพลังงาน E_g พบว่าจะมีค่าสูงสุด เมื่อทำการเตรียม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์ โดยตรงบนแผ่นรองรับ NiO_x ในขณะที่ ค่าขณะที่มีค่าลดลงเป็น 22 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์เมื่อเตรียมบนวัสดุ PEDOT:PSS นอกจากนี้ ลักษณะสัญญาณ SPV ที่ทุกเงื่อนไขแสดงลักษณะสัญญาณที่มีการเปลี่ยนแปลงค่า photovoltage อย่างฉับพลัน เมื่อโฟตอนมีพลังงานเข้าใกล้ “onset energy (E_{dg})” ซึ่งที่พลังงานนี้มีค่าเท่ากับ $\sim 1.54\text{--}1.58$ อิเล็กตรอนโวลต์ และขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุเลือกประจุโฮลด้านล่าง (an underneath layer) ซึ่งจะเห็นว่าค่าพลังงาน E_{dg} ที่คำนวณได้นี้สอดคล้องกับค่าช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ เพอรอฟสไกต์

ผลการศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์จะแปรผัน โดยตรงกับ ตัวแปรหลัก 3 ตัวแปร ได้แก่ ค่ากระแสเปิดวงจร (open circuit voltage; V_{oc}) ค่ากระแสขณะลัดวงจร (short circuit current; J_{sc}) และค่า ฟิลแฟกเตอร์ (filled factor; FF) และพบว่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่เตรียมจากวัสดุเลือกประจุ NiO_x จะมีค่าสูงกว่า PEDOT:PSS อันเนื่องมาจาก ค่า J_{sc} V_{oc} และ FF ที่มีค่าสูงกว่า ในขณะที่เมื่อทำการเปรียบเทียบการถดถอยของประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์พบว่าเมื่อทำการเก็บเซลล์แสงอาทิตย์ทั้งสองในสภาพจะปลดแสง ภายในตู้ควบคุมความชื้นและออกซิเจน และเมื่อนำมาทดสอบที่ภายนอก ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ทั้งสองมีการลดลง เกือบ 20 เปอร์เซ็นต์ ภายใน 1 สัปดาห์ และลดลงเกือบ 95 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเวลาผ่านไป 5 สัปดาห์ สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ PEDOT:PSS ในขณะที่ เซลล์ที่ใช้ NiO_x ประสิทธิภาพลดลงเกือบ 50 เปอร์เซ็นต์หลังจากผ่านไป 5 สัปดาห์ จากผลการทดลองดังกล่าวนี้ จึงให้เห็นว่าเสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ เป็นสิ่งสำคัญที่ต้องมีการศึกษา และทำวิจัยเพิ่มเติม ซึ่งการออกแบบการทดลองอย่างจะเป็นระบบ เพื่อที่จะศึกษาเสถียรภาพเชิงโครงสร้างของวัสดุเพอรอฟสไกต์ ผ่านการออกแบบโครงสร้างแบบใหม่ ตลอดจนการเลือกใช้วัสดุที่มีความเสถียรจะเป็นงานวิจัยควรมีการศึกษาในลำดับถัดไป

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ 1 เรื่อง

Nopporn Rujisamphan, I-Ming Tang, Thana Sutthibutpong, Vittaya Amornkitbamrung, Thidarat Supasai, “Revealing the diffusion of aluminum in organic solar cells”, under review.

2. ยื่นส่งผลงานวิจัยในวารสารต่างประเทศ 1 เรื่อง

“An Analytical Approach to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells Based on Different Hole Transport Materials” under review

3. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

เชิงวิชาการ: มีการวิจัยร่วมกับ Prof Youyong Li จาก Soochow University ประเทศจีน และ
ห้องปฏิบัติการวิจัย ของ ผศ.ดร.ธิดารัตน์ สุภาสัย ภาควิชาวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาคผนวก

Revealing the diffusion of aluminum in organic solar cells

Nopporn Rujisamphan^{1,2}, I-Ming Tang¹, Thana Sutthibutpong³, Vittaya Amornkitbamrung⁴,

Thidarat Supasai^{5,*}

¹ Nanoscience and Nanotechnology Graduate Program, Faculty of Science, King Mongkut's

University of Technology Thonburi, 10140, Bangkok, Thailand

² Theoretical and Computational Science Center (TaCS), Faculty of Science, King Mongkut's

University of Technology Thonburi, Bangkok 10140 Thailand

³ Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's University of Technology
Thonburi, 10140, Bangkok, Thailand

⁴ Integrated Nanotechnology Research Center, Department of Physics, Faculty of Science,

KhonKaen University, KhonKaen 40002, Thailand

⁵ Department of Materials Science, Faculty of Science, Kasetsart University, 10900, Bangkok,

Thailand

* Corresponding author. Email: thidarat.s@ku.th

Abstract

It is well known that thermal annealing of region-regular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (P3HT:PCBM) solar cells helps in improving their overall performance. When aluminum (Al) is used as the electrode, it has been found that annealing causes the Al atoms to diffuse into the organic layer and to form what is called a “mixed layer”. In this work, we studied the diffusion of Al and using Fick's second law, calculated its diffusivity in a P3HT:PCBM heterojunctions layer. By employing energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) elemental mapping, a diffusion constant of about $1.8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{sec}$ for devices annealed at 120°C was obtained.

Organic photovoltaics (OPV) devices have shown great promise for fulfilling some of today's global energy needs. With improvements in their efficiency, mainly through the development of new electron donor/acceptor materials¹⁻⁶⁾ and improved stability⁷⁻⁹⁾, these polymer-based solar cells have the additional advantages of being an environmentally green synthesis, lower manufacturing costs, and increased mechanical flexibility when compared to traditional Si-based solar cells.¹⁰⁻¹³⁾ In a past few years, a majority of the OPV devices has utilized bulk hetero-junctions (BHJ's) consisting of two different organic semiconducting materials, one with a strong affinity for electrons, and the other for holes.¹⁴⁻¹⁸⁾ Even though the non-fullerene acceptor based BHJ's devices have been introduced recently¹⁹⁻²¹⁾, most academic research focuses on OPV devices having an organic layer consisting of a conjugated polymer acting as an electron donor and a fullerene molecule as the electron acceptor. These two phases create an active layer composed of continuous percolating networks that allow holes and electrons to travel through their respective donor/acceptor phases. The carriers are then collected at their respective electrodes where they are connected to the external circuit.

The most characterized OPV devices²²⁾ are composed of a layer consisting of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (P3HT:PCBM) which

serve as the donor and acceptor, respectively. Over the past decade, the interface of these two organic materials has been widely studied since the current-voltage (J-V) characteristics of the completed devices depend strongly on the interaction between the two. Besides, OPV research has gone into synthesizing and employing new higher ionization potential polymers²³⁾, choosing of different solvents and electrode materials¹²⁻¹³⁾, and the studying of the effects of post-fabrication thermal annealing.¹⁴⁻¹⁷⁾ However, little effort has gone into studying the electrode-organic interface. Recently though, thermal annealing has been found to not only increase the crystallinity of P3HT but also strengthen the bonding between the electrode and active layer, effectively improving the contact area and reducing the series resistance in the device.^{24,27)} When aluminum (Al) is used as the electrode, thermal annealing causes the Al atoms to diffuse into the active layer, to form what is called a "mixed layer." Al diffusion creates a stronger contact with the active layer, reducing the contact resistance. However, it also disturbs the alignment of the P3HT crystals causing loss of charge flow. These outcomes significantly affect the resulting J-V characteristics of the device.

In this work, we focus on the electrode-organic interface and calculate the diffusivity of Al into P3HT:PCBM using Fick's second law, an equation used to model non-steady state

diffusion. For diffusion in one direction, the law is given by the equation. 1, where C stands for

the concentration of diffusing atoms, t for time, D for diffusion constant, and x for the position.²⁸⁾

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Equation 1. Fick's second law for non-steady state diffusion.

This equation can be simplified when a semi-infinite solid with a constant surface concentration is

assumed. This simplification also imposes several boundary conditions including (1) before the

diffusion, the diffusing solute atoms are uniformly distributed, (2) at the surface, x is zero and

increases with distance into the solid, and (3) t is zero before the diffusion begins. Under these

conditions, the solution of Fick's second law takes on the form,

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Equation 2. The solution of Fick's second law equation subject to the imposed boundary conditions.

where C_0 is the concentration of diffusing solute atoms before diffusion, C_x is the concentration of

the diffusing species at depth x after time t , C_s is the constant surface concentration, and erf is a

Gaussian error function. Using this solution, we were able to calculate the diffusion constant of

Al in P3HT:PCBM. This value along with others estimated at different annealing temperatures

could be used to achieve better control of the Al inter-diffusion and thus improve the performance of the OPV devices.

A layer of PEDOT:PSS of about 40 nm thickness was spin-coated onto a one inch² ITO glass substrates, in order to smoothen the surface of the ITO glass and to increase the hole transport and injection in the devices. The active layer was created by mixing P3HT and PCBM in a 1:1 weight ratio in dichlorobenzene inside an N₂ purged glove box. The solution was spin-coated in the glovebox on top of the PEDOT:PSS coated layer yielding an active layer of about 200 nm thickness. Finally, Al electrode contacts were deposited by a thermal evaporation chamber until a thickness of 80 nm was attained. No LiF layer was used in these devices. A template was used for the Al evaporation by which a 0.4 cm² device was created. The completed devices were then annealed at various temperatures and annealing times in a glove box before characterization. A more detailed procedure can be found in the previous report.²⁷⁾

High-resolution TEM images presented in Fig. 1 show three distinct regions in the cross-section of an OPV device. These are the Al, the mixed, and the P3HT:PCBM (active) layers. For the unannealed device (Fig. 1(a)), the TEM image shows several lattice vectors suggesting that the Al layer is polycrystalline. Upon annealing at 120°C for 20 min (Fig. 1(b)), the lattice in the Al layer

appears more uniform suggesting that the Al now has a higher crystallinity. The insets present the high-resolution TEM images. Both devices show a mixed layer (~ 5 nm) at the interface of the Al and P3HT:PCBM layers. As clearly seen in Fig. 1(b), the Al atoms not only bond to the surface of the active layer but also diffuse into (~ 5 nm) and form a crystalline structure inside.

It is observed that annealing causes an increase in the size of the P3HT and PCBM domains. This has also been seen by several other groups who have reported that the crystallinity of P3HT increased upon annealing, effectively lowering the series resistance of the OPV device.^{19,20)}

Interestingly, and most important to this work is that both the un-annealed and annealed devices have a mixed layer (~ 5 nm wide) at the interface between the Al and active layers. This suggests that the Al diffuses into the active layer regardless of the annealing. With increasing annealing temperature, such the mixed region became thicker (shown in Fig. 2). The mixed layer of ~ 6.46 nm and ~ 10.32 nm was found after annealing at 140°C and 160°C , respectively; this also supports a proof of the Fickian characteristics. It should be noted that the central issue of Al diffusion in P3HT, PCBM or other polymer-based matrices is a formation of inhomogeneous channels, and therefore the mechanism for this diffusion has been reported to be due to the separation between the P3HT and PCBM, which increases the following annealing.³¹⁻³⁴⁾ This separation would allow

for the Al atoms to inter-diffuse into the active region and create a mixed layer. This is also confirmed by the result presented in the inset of Fig. 1(b) where a uniform atomic spacing seen in the Al layer, continues beyond the Al/active layer interface, suggesting that the crystalline Al diffuses into the mixed layer. The contrast of the mixed layer became darker which means that the mixed layer has a higher density after annealing. The resulting mixed layer both positively and negatively affects the electronic properties of the OPV device. The increased contact between the Al and active layer will help to lower the contact resistance of the OPV; while, the charge injection properties are themselves reduced as the Al diffusion disrupts the orientation of the polymer.

We note that the validity of the Fickian expressions was previously adopted to study the PCBM concentration profiles in the mixed P3HT:PCBM.³²⁾, and in order to understand the diffusion of Al in P3HT:PCBM and to calculate the diffusion constant, it would be necessary to have data which can be fitted to Fick's second law.

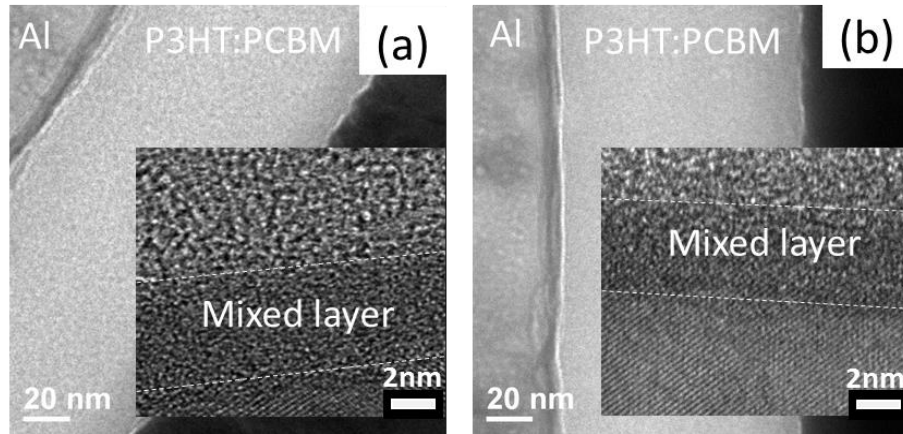


Fig. 1. Cross-sectional TEM images of Al and P3HT:PCBM layers from an (a) un-annealed device, and (b) annealed device. Insets show high-resolution TEM images. Both devices show a mixed layer (~ 5 nm) at the interface of the Al and P3HT:PCBM layers (dashed lines provide a guideline for the mixed layer boundary).

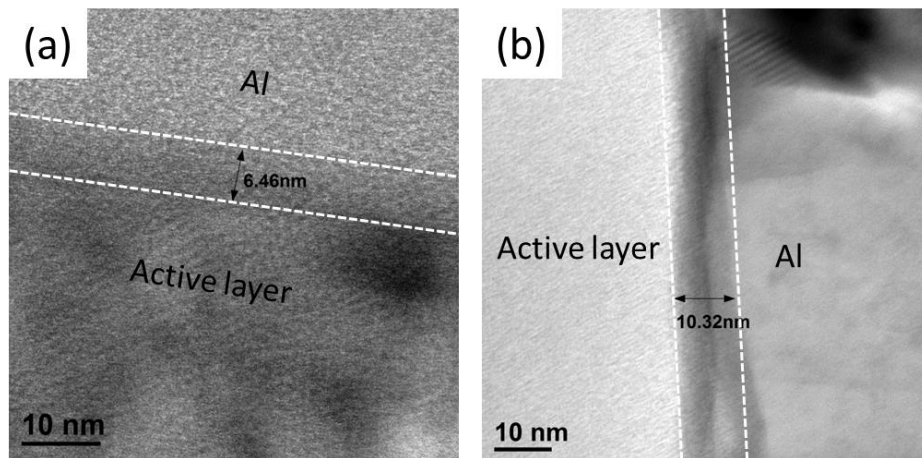


Fig. 2. Cross-sectional TEM images of Al and P3HT:PCBM layers from annealed devices (a) at 140°C and (b) 160°C. Both samples were annealed for 20 min (dashed lines provide a guideline for the mixed layer boundary).

The diffusivity of Al in P3HT:PCBM for devices annealed at 120°C for 20 min was determined using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) elemental mapping. Further information on these characterization methods is given in the previous report.²⁷⁾ The elemental mapping method requires the cross-sectional scanning transmission electron microscopy (STEM) images (shown in Fig. 3(a) and Fig. 3(b)) and the mapping (using EDS) of the OPV cross-section device be taken. The first elemental map, in Fig. 3(c) shows the diffusion of Al represented as red pixels into the active region shown as black pixels. The other elemental map in Fig. 3(d) shows the distribution of sulfur (S), the element used to identify P3HT, as blue pixels and Al as black pixels. In the cross-sectional STEM image shown in Fig. 3(b), a mixed region can be seen with its boundary indicated by the white dotted lines. In this case, the diverse region is about 3 nm in length. This difference between this length compared to those observed in Fig. 1(b) (~ 5 nm) can be attributed to the use of different microscopy techniques. The image in Fig. 3(a) is taken in a STEM mode, which shows a distinct contrast than the bright field TEM image in Fig. 1. The white dotted lines were placed onto the elemental maps to identify the mixed region. It is seen that Al is present in the mixed layer in Fig. 3(c). Also, P3HT is seen in the mixed layer in Fig. 3(d), although only at

low concentrations. Thus, these images again suggest that Al is diffusing into the active region, thus creating the mixed layer.

To obtain data for fitting to Fick's second law equation, Fig. 3(c) was rotated, cropped, and converted to grayscale by the ImageJ[®] photo-editing software.³⁵⁾ Besides, the scale bar of the STEM image in Fig. 3(b) was recalibrated so that it was correlated to pixel count, allowing the elemental map to be viewed as representing the distance traveled into the OPV device. Using Matlab[®] programming software³⁶⁾, the grayscale elemental map was converted to binary so that the white pixels represent Al and the black pixels indicate the P3HT:PCBM. The number of white pixels in each row of the image was then summed. This procedure was repeated several times as using different rotations, cropping, and pixel count conversions would yield different results. Pixel count was not converted to Al concentration as these two are taken to be proportional to each other. Note: the concentration ratio in the Fick's second law equation merely is a constant. A graph of the white pixel count versus distance into the OPV device from trial one is shown in Fig. 4(a). The inset of Fig. 4(a) shows the edited elemental map used to obtain the white pixel count data. The averaged data was again fitted to Fick's second law using Origin³⁷⁾ and the resulting

diffusion constant was found to be $1.8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{sec}$. This is shown in Fig. 4(b). This value is of the same order of magnitude as the other reported diffusion constants for metals in polymers.³⁸⁾

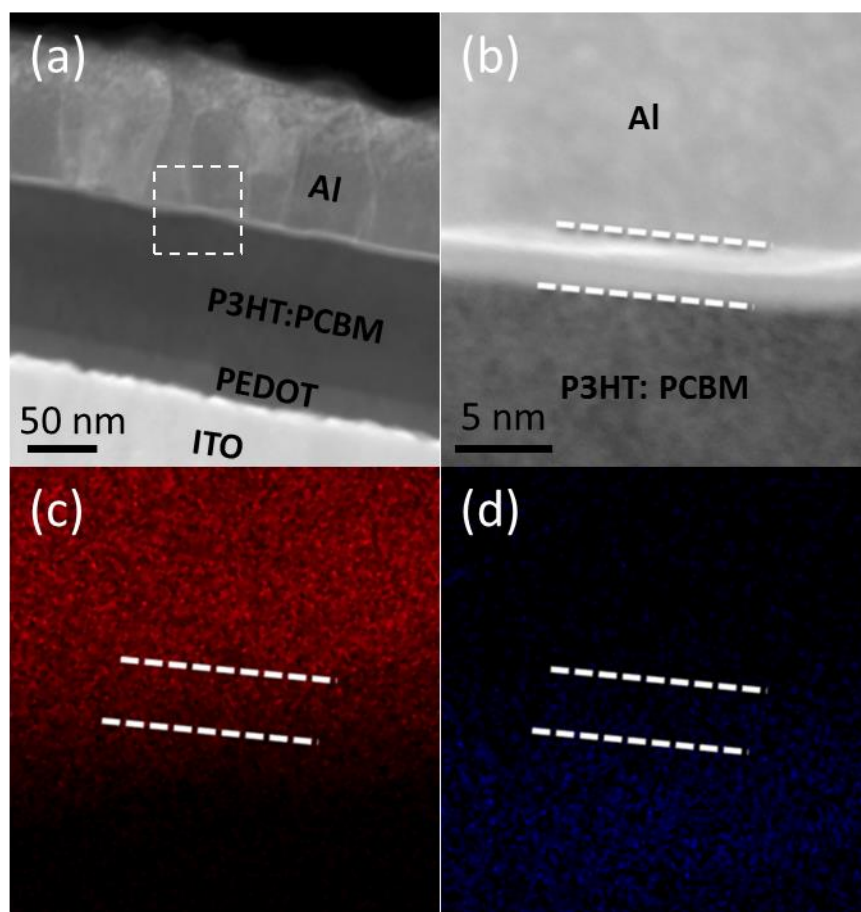


Fig. 3. (a) Cross-sectional STEM image of an annealed OPV device. The dotted square box outlines the area used for elemental mapping. (b) Zoomed in cross-sectional STEM image of the boxed off region showing the Al/Mixed/P3HT:PCBM layers (mixed region $\sim 3 \text{ nm}$). (c) The elemental map is showing the distribution of Al in P3HT:PCBM. Red pixels represent Al, and black pixels represent P3HT:PCBM. (d) The elemental map is showing the distribution of S in

P3HT:PCBM. Blue pixels represent S, and black pixels represent Al. Note that the white dotted lines indicate the predicted edges of the mixed region.

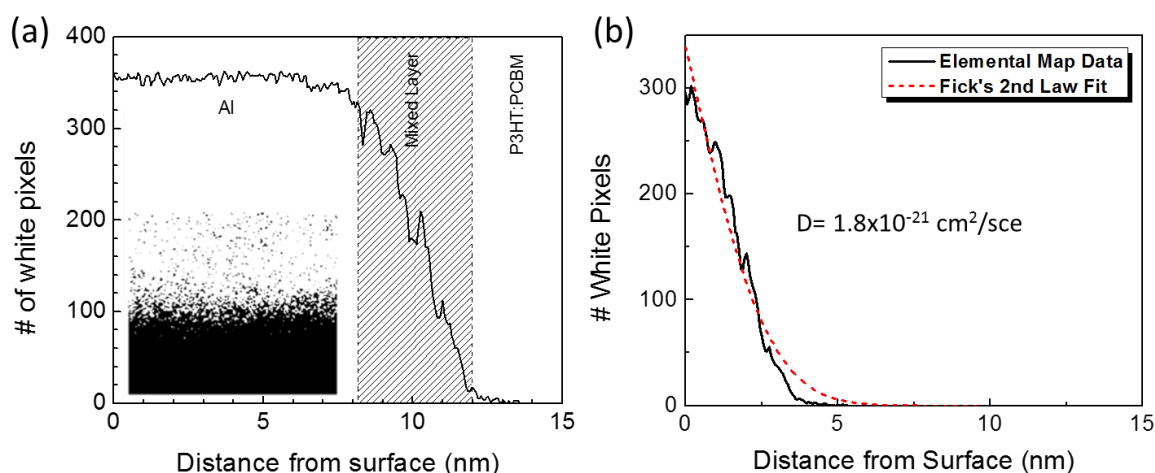


Fig. 4. (a) Plot of Al pixel count vs. distance into the mixed region. An inset of (a) shows the cropped, rotated, and binary converted the image of the Al elemental map shown in Fig. 3(c). White pixels represent Al, and black pixels represent P3HT. This image has dimensions $\sim 22 \times \sim 19$ nm. (b) The regression yielded a diffusion constant of $1.8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{sec}$. $R^2 = 0.9793$.

In sum, Fick's second law was successfully used to determine the diffusion constant of Al in P3HT:PCBM using the procedures developed for utilizing data obtained by energy-dispersive X-ray spectroscopy elemental mapping. Errors may arise in these procedures due to the rotation, the cropping, the conversion to grayscale, the conversion to binary, and the conversion of pixels to

distance. Nonetheless, the diffusion constant was found to be of the same order of magnitude as the other reported diffusion constants for metals in polymers. The overall diffusion constant for Al in P3HT:PCBM was found to be $1.8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{sec}$ for devices annealed at 120°C for 20 min. This finding result can then be used to enhance OPV performance by allowing better control of the Al diffusion. The steps taken would help to both lower resistance in the OPV devices and reduce the amount of P3HT crystal orientation disruption.

Acknowledgments

This work was supported by the Thailand Research Fund (grant no. MRG6080173) and by the Kasetsart University Research and Development Institute (grant no. 228.61 phase#2). The authors like to acknowledge the support provided by the King Mongkut's University of Technology Thonburi through the "KMUTT 55th Anniversary Commemorative Fund".

References

- 1) Q. An, W. Gao, F. Zhang, J. Wang, M. Zhang, K. Wu, X. Ma, Z. Hu, C. Jiao and C. Yang, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 2468 (2018).
- 2) H. Xu, X. Fu, X. Cheng, L. Huang, D. Zhou, L. Chen and Y. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 14689 (2017).
- 3) Y. Zhong, M. T. Trinh, R. S. Chen, W. Wang, P. P. Khlyabich, B. Kumar, Q. Z. Xu, C. Y. Nam, M. Y. Sfeir, C. Black, M. L. Steigerwald, Y. L. Loo, S. X. Xiao, F. Ng, X. Y. Zhu and C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 15215 (2014).
- 4) J. Huang, H. Wang, K. Yan, X. Zhang, H. Chen, C. Z. Li and J. Yu, *Adv. Mater.*, **29**, 1606729 (2017).
- 5) Y. Ie, K. Morikawa, W. Zajaczkowski, W. Pisula, N. B. Kotadiya, G. J. A. H. Wetzelaer, P. W. M. Blom and Y. Aso, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1702506 (2018).
- 6) H. Feng, M. Li, W. Ni, B. Kan, Y. Wang, Y. Zhang, H. Zhang, X. Wan and Y. Chen, *Sci. China Chem.*, **60**, 552 (2017).
- 7) M. Jørgensen, K. Norrman and F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**, 686 (2008).
- 8) B. Omrane, C. K. Landrock, Y. Chuo, D. Hohertz, J. Aristizabal, B. Kaminska and K. L. Kavanagh, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 263305 (2011).
- 9) S. Ben Dkhil, M. Pfannmöller, M. I. Saba, M. Gaceur, H. Heidari, C. Videlot-Ackermann, O. Margeat, A. Guerrero, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, A. Mattoni, S. Bals and J.

- Ackermann, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1601486 (2017).
- 10) X. Li, W. Zhang, K. Usman and J. Fang, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1702730 (2018).
 - 11) N. Gasparini, L. Lucera, M. Salvador, M. Prosa, G. D. Spyropoulos, P. Kubis, H.-J. Egelhaaf, C. J. Brabec and T. Ameri, *Energy Environ. Sci.*, **10**, 885 (2017).
 - 12) C. Liu, K. Wang, X. Gong and A. J. Heeger, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 4847 (2016).
 - 13) J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma and H. Yan, *Nat. Energy*, **1**, 15027 (2016).
 - 14) J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marsegila, R. H. Friend, S. C. Moratti and A. B. Holmes, *Nature*, **376**, 498 (1995).
 - 15) B. Walker, H. Choi and J. Y. Kim, *Curr. Appl. Phys.*, **17**, 370 (2017).
 - 16) M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1929 (2013).
 - 17) H. Kang, G. Kim, J. Kim, S. Kwon, H. Kim and K. Lee, *Adv. Mater.*, **28**, 7821 (2016).
 - 18) S. Rafique, S. M. Abdullah, H. Alhummiyany, M. S. Abdel-Wahab, J. Iqbal and K. Sulaiman, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 140 (2017).
 - 19) D. Sun, D. Meng, Y. Cai, B. Fan, Y. Li, W. Jiang, L. Huo, Y. Sun and Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 11156 (2015).
 - 20) Z. Li, K. Jiang, G. Yang, J. Y. L. Lai, T. Ma, J. Zhao, W. Ma and H. Yan, *Nat. Commun.*, **7**, 1 (2016).

- 21) X. Liu, B. Xie, C. Duan, Z. Wang, B. Fan, K. Zhang, B. Lin, F. J. M. Colberts, W. Ma, R. A. J. Janssen, F. Huang and Y. Cao, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 395 (2018).
- 22) M. T. Dang, L. Hirsch and G. Wantz, *Adv. Mater.*, **23**, 3597 (2011).
- 23) S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee and A. J. Heeger, *Nat. Photonics*, **3**, 297 (2009).
- 24) H. J. Kim, H. H. Lee and J.-J. Kim, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 1269 (2009).
- 25) G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao and Y. Yang, *J. Appl. Phys.*, **98**, 43704 (2005).
- 26) W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee and a. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1617 (2005).
- 27) N. Rujisamphan, F. Deng, R. E. Murray, C. Ni and S. Ismat Shah, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **109**, 56 (2013).
- 28) W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Fundamental of Materials Science and Engineering: an Integrated Approach*, John Wiley & Sons, Inc., Fourth., (2012).
- 29) X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra and M. A. J. Michels, *Nano Lett.*, **5**, 579 (2005).
- 30) D. R. Kozub, K. Vakhshouri, L. M. Orme, C. Wang, A. Hexemer and E. D. Gomez, *Macromolecules*, **44**, 5722 (2011).
- 31) G. Kaune, E. Metwalli, R. Meier, V. Körstgens, K. Schlage, S. Couet, R. Röhlberger, S. V Roth and P. Müller-Buschbaum, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 1055 (2011).
- 32) B. Watts, W. J. Belcher, L. Thomsen, H. Ade and P. C. Dastoor,

- Macromolecules*, **42**, 8392 (2009).
- 33) G. Zhang, S. A. Hawks, C. Ngo, L. T. Schelhas, D. T. Scholes, H. Kang, J. C. Aguirre, S. H. Tolbert and B. J. Schwartz, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 25247 (2015).
- 34) F. Matteocci, Y. Busby, J-J. Pireaux, G. Divitini, S. Cacovich, C. Ducati, and A. D. Carlo, *ACS Appl. Mater. Interface*, **7**, 26176 (2015).
- 35) T. Ferreira and W. Rasband, *IJ 1.46r*, 198 (2012)
- 36) H. Moore, *MATLAB for Engineers*, Prentice Hall, 3rd edn., (2011).
- 37) OriginLab Corporation, *Origin 8 User Guide*, OriginLab Corporation, 1st edn., (2007).
- 38) F. Faupel, R. Willecke and A. Thran, *Diffus. Defect Data Part A*, 887 (1997).