

การศึกษาการผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทสำหรับชั้น  
ส่งผ่านอิเล็กตรอนของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์



นายพีรวุฒิ รัตนวิชัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี  
ปีการศึกษา 2562

**THE STUDY IN THIN FILM FABRICATION OF  
NANOCRYSTALLINE ZINC OXIDE  
DOPED WITH BISMUTH FOR  
ELECTRON TRANSPORT  
LAYER OF PEROVSKITE  
SOLAR CELLS**



**Peerawoot Rattanawichai**

**A Thesis Submitted in Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of Master of Engineering in Electrical Engineering**

**Suranaree University of Technology**

**Academic Year 2019**

การศึกษาการผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทสำหรับชั้นส่งผ่าน  
อิเล็กทรอนิกส์ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยพิจารณาเป็น ส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(ผศ. ดร.บุญส่ง สุตะพันธ์)

ประธานกรรมการ



(ผศ. ดร.ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(ดร.รุ่งเรือง พัฒนากุล)


กรรมการ



(รศ. ร.อ. ดร.กนดัตถ์ร ชำนิประศาสน์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

และพัฒนาความเป็นสากล



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

พิรุณี รัตนวิชัย : การศึกษาการผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท สำหรับชั้นส่งผ่านอิเล็กตรอนของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอโรฟสไกต์ (THE STUDY IN THIN FILM FABRICATION OF NANOCRYSTALLINE ZINC OXIDE DOPED WITH BISMUTH FOR ELECTRON TRANSPORT LAYER OF PEROVSKITE SOLAR CELLS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์, 117 หน้า.

ชั้นนำส่งพาหะอิเล็กตรอน (ETL) ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอโรฟสไกต์ (PSC) เป็นส่วนที่มีความสำคัญสำหรับขนส่งพาหะอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) ที่ผลิตได้จากชั้นเพอโรฟสไกต์ (PS) ไปขั้วไฟฟ้า ขณะแสงตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ ทำให้ PSC มีค่าประสิทธิภาพในการแปลงพลังงาน (PCE) รวมถึงได้ปริมาณ  $e^-$  เพิ่มมากขึ้นในชั้น ETL ซึ่งตอบสนองต่อแสงช่วงความยาวคลื่นสั้น และมีค่าการทะลุผ่านของแสง (T%) ที่สูง อย่างไรก็ตามการสร้าง ETL ให้มีคุณภาพทางไฟฟ้า ทางแสงและทางจุลโครงสร้างที่ดีนั้นยังพึ่งพากระบวนการอบฟิล์ม

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษา การผลิตชั้นฟิล์มบาง ETL จากผลึกนาโนทรงกลมซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัท (snc-ZnO:Bi) สำหรับ PSC ชั้น ETL เตรียมด้วยวิธีโซล-เจลจากสารละลายซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัท และเคลือบบนแผ่นฐาน ITO/quartz slide ด้วยแรงหมุนเหวี่ยง (Spin coating) และฟิล์มที่ได้ผ่านการอบในเงื่อนไข Rapid Thermal Annealing (RTA) ที่ 700-930°C เป็นเวลา 10-20 วินาที และเงื่อนไขการแอนนิลที่อุณหภูมิ ระหว่าง 350-550°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศปกติ จากผลพบว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในเงื่อนไข RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 20 วินาที มีค่า T% มากกว่า 90% และค่าการสะท้อนกลับของแสง (R%) น้อยกว่า 3% ในช่วงความยาวคลื่นแสง 250-850 nm ซึ่งบ่งบอกได้ว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi สามารถดักจับแสงได้ดี พื้นผิวของฟิล์มบางมีความสม่ำเสมอ ไม่มีรอยแตกร้าวปรากฏให้เห็น และมีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 10-20 nm ดังนั้นฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในเงื่อนไขการอบแบบ RTA ให้คุณสมบัติของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ดีขึ้นมากกว่าเงื่อนไขการแอนนิลที่อุณหภูมิสูง และทำให้ค่าความต้านทานของแผ่นฐาน ITO เพิ่มขึ้นเล็กน้อยมีค่าประมาณ 27 ohm/sheet

ในงานวิจัยนี้ได้นำฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi มาใช้เป็นชั้น ETL ใน PSC ในโครงสร้าง Glass/ITO/snc-ZnO:Bi/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Au ขนาดเซลล์ประมาณ 0.0452 cm<sup>2</sup> จากผลการวัดได้ค่ากระแสลัดวงจร ( $J_{sc}$ ) เท่ากับ 4.07 mA/cm<sup>2</sup> และแรงดันเปิดวงจรเท่ากับ ( $V_{oc}$ ) 465 mV และค่าฟิวเพคเตอร์ (FF) เท่ากับ 0.302 ทำให้ได้ PCE เท่ากับ 0.57% ภายใต้ความเข้มแสง 1.77 mW/cm<sup>2</sup>

ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบาง  $\text{snc-ZnO:Bi}$  สามารถนำมาพัฒนาเพื่อเป็นชั้น ETL ให้กับแสงอาทิตย์ชนิด PS ได้



สาขาวิชา วิศวกรรมไฟฟ้า  
ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อนักศึกษา ศุภวิช วัฒนวิชัย  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อ.พ. ธีระ

PEERAWOOT RATTANAWICHAJ : THE STUDY IN THIN FILM  
FABRICATION OF NANOCRYSTALLINE ZINC OXIDE DOPED WITH  
BISMUTH FOR ELECTRON TRANSPORT LAYER OF PEROVSKITE  
SOLAR CELLS. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. THIPWAN  
FANGSUWANNARAK, Ph.D., 117 PP.

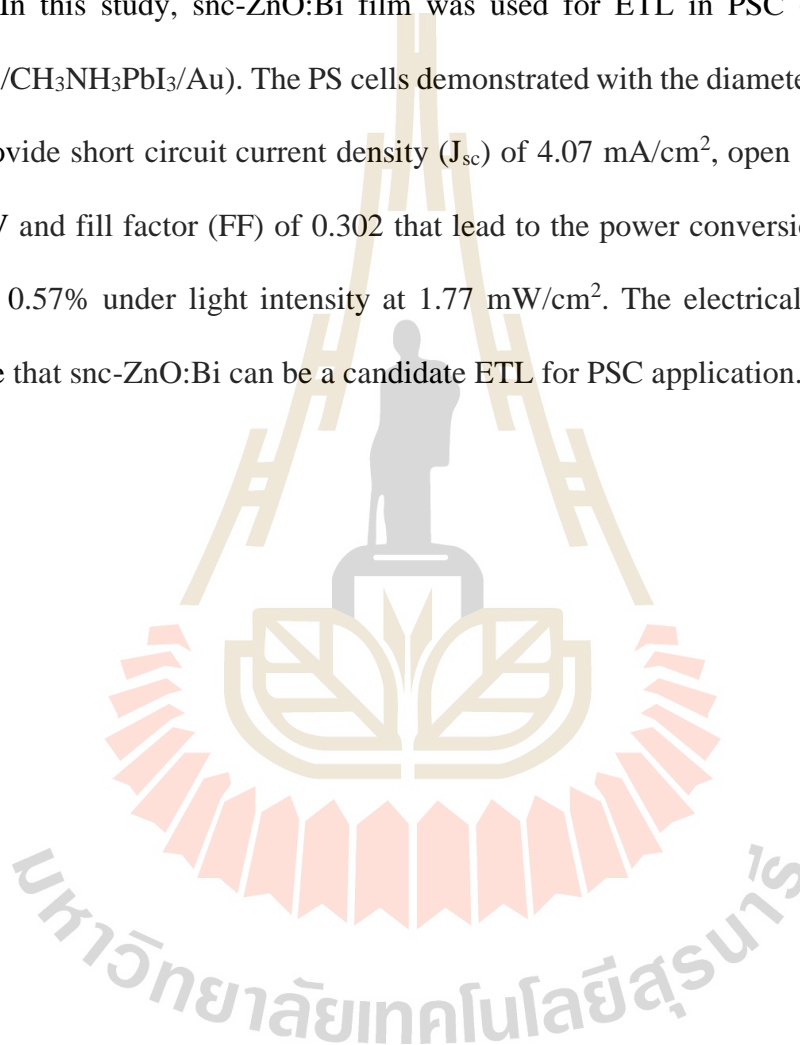
NANOCRYSTALLINE ZINC OXIDE/ELECTRON TRANSPORT LAYER  
/PEROVSKITE SOLAR CELL

Electron transport layer (ETL) is an important part for accumulating electrons produced in perovskite (PS) to be delivered to its metal contact of perovskites solar cell (PSC). Under illumination test, PSC can provide the power conversion efficiency and additional electrons enhancement in the ETL which can respond with short wavelength light and high transmittance (%T). However, high ETL qualities in the terms of good electrical property, proper optical characterizations and good surface morphology have base on a high annealing dependence.

This research studies on the fabrication of ETL from spherical nano zinc oxide crystals doped with bismuth (snc-ZnO:Bi) for PSC application. ETLs were prepared by sol-gel of ZnO doped with Bi solution which was coated on an ITO/glass slide by spin coating. ETL films were sintered with varying conditions of a rapid thermal annealing (RTA) at 700-930°C for 10-20 seconds and a conventional annealing at 350-550°C for 2 hours into the atmosphere. The results illustrated that snc-ZnO:Bi films with RTA at 930°C for 20 seconds condition provide T% above 90% and reflectance (R%) below 3% in the wavelength range of 250-850 nm. The optical results reply to proper light-trapping of such ETL films. There are clearly invariable film thickness with no crack at

the surface. ETL contains the grain crystal size around 10-20 nm. Therefore, ETL produced from RTA provides the better quality of snc-ZnO:Bi than the conventional annealing. RTA can also improve ITO resistivity with a small sheet resistivity of 27 ohm/sheet comparing with the convention annealing.

In this study, snc-ZnO:Bi film was used for ETL in PSC (Glass/ITO/snc-ZnO:Bi/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Au). The PS cells demonstrated with the diameter size of 0.0452 cm<sup>2</sup> provide short circuit current density ( $J_{sc}$ ) of 4.07 mA/cm<sup>2</sup>, open voltage ( $V_{oc}$ ) of 455 mV and fill factor (FF) of 0.302 that lead to the power conversion efficiency of PSC at 0.57% under light intensity at 1.77 mW/cm<sup>2</sup>. The electrical results of PSC indicate that snc-ZnO:Bi can be a candidate ETL for PSC application.



School of Electrical Engineering

Academic Year 2019

Student's Signature ศิริเดช ภานุวัฒน์

Advisor's Signature ดร.ศิริเดช ภานุวัฒน์

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เนื่องจากการสนับสนุนจากทุนอุดหนุนการวิจัยระดับปริญญาโท จากกองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน (สนพ.) กระทรวงพลังงาน ประจำปีงบประมาณ 2561 ชื่อโครงการ การศึกษาการผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทสำหรับชั้นส่งผ่านอิเล็กตรอนของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ ผู้วิจัยได้รับทุนผู้มีศักยภาพสำหรับนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และได้รับทุนนำเสนองานระดับบัณฑิตศึกษาจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อีกทั้งงานวิจัยนี้ได้รับการช่วยเหลืออย่างดียิ่ง จากบุคคลและกลุ่มบุคคลต่าง ๆ ดังนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ทิพย์วรรณ พึ่งสุวรรณรักษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ให้คำแนะนำปรึกษาทั้งทางด้านวิชาการที่เป็นประโยชน์ต่อการวิจัย แนวทางการดำเนินชีวิตตลอดช่วงระยะเวลาในการทำงานวิจัย อีกทั้งยังคอยให้กำลังใจและเป็นแบบอย่างที่ดีให้กับผู้วิจัยเสมอมา

ดร.รุ่งเรือง พัฒนากุล หัวหน้าฝ่ายสถานีวิจัย และดร.พัฒนพงศ์ จันท์พวง นักวิทยาศาสตร์ระบบลำเลียงแสง สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เป็นประโยชน์ต่อการวิจัย ตลอดจนให้คำปรึกษาทางด้านวิชาการและชี้แนะแนวทางการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ

คุณอัญชุลี รักด่านกลาง คุณอนุสรรา ประกอบแก้ว และพนักงานธุรการมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีทุกท่านที่อำนวยความสะดวก ให้ความรู้และแนวทางต่าง ๆ ในการดำเนินงาน

เพื่อนร่วมวิจัยทุกท่าน ที่ห้องปฏิบัติการเซลล์แสงอาทิตย์อาคารเครื่องมือ 5 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี ที่คอยให้ความช่วยเหลือ และให้กำลังใจในการดำเนินงานวิจัย

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ขอมอบให้กับบิดาและมารดาซึ่งเป็นที่ยรักและเคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ผู้วิจัยตลอดมา จนทำให้ประสบความสำเร็จในชีวิต

พีรวุฒิ รัตนวิชัย



# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ณ
<b>บทที่</b>	
<b>1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	5
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	6
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	6
<b>2 ปรีทัศน์วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>7</b>
2.1 ปรีทัศน์วรรณกรรม.....	7
2.1.1 การสังเคราะห์ฟิล์ม PS.....	7
2.1.2 การสังเคราะห์ฟิล์มบาง ZnO.....	12
2.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	12
2.2.1 สารอินทรีย์ และสารประกอบอนินทรีย์.....	12
2.2.2 คุณสมบัติของ PS.....	13
2.2.3 คุณสมบัติของฟิล์มบาง ZnO.....	16
2.2.4 โครงสร้างและส่วนประกอบของ PSC.....	17
2.2.5 องค์ประกอบของชั้น PS.....	17

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.2.6	ความยาวของการแพร่ประจุพาหะ.....	20
2.2.7	คุณสมบัติของรอยสัมผัสระหว่างชั้นต่างๆ ที่มีผลต่อ PSC .....	22
2.2.8	เทคนิคการเคลือบชั้น PS .....	24
2.2.9	คุณสมบัติทางโครงสร้างและพันธะทางเคมีของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi.....	26
2.2.10	คุณสมบัติทางไฟฟ้า-อิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi .....	31
2.2.11	คุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi.....	32
2.2.12	ปฏิกิริยาระหว่างฟิล์ม PS กับก๊าซออกซิเจน.....	33
2.2.13	ปฏิกิริยาระหว่างฟิล์ม PS กับฟิล์มบาง ZnO.....	34
2.2.14	ความต้านทานไฟฟ้าของแผ่น ITO.....	37
2.2.15	กลไกการเกิดอิเล็กตรอน โหลของเพอรอฟสไกต์ชนิด $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .....	38
<b>3</b>	<b>การผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนทรงกลมซึ่งออกไซด์สำหรับเป็นชั้นนำส่งพาหะ</b>	
	<b>อิเล็กตรอนในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ .....</b>	<b>41</b>
3.1	การสังเคราะห์ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi.....	41
3.1.1	การเตรียมโซล-เจลซึ่งออกไซด์เจือด้วยบิสมัท (ZnO:Bi sol-gel) .....	41
3.1.2	การสร้างฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi.....	42
3.2	การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบาง .....	43
3.2.1	เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	43
3.2.2	การวิเคราะห์สัณฐานของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด .....	44
3.2.3	การวัดความหนาของฟิล์มบาง .....	45
3.2.4	ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับและการทะลุผ่านของแสง .....	46
3.2.5	การวัดสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง .....	47

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

<b>4 ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัท</b> .....	49
4.1 ผลของอุณหภูมิการแอลนิตและความหนาของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางไฟฟ้า และทางแสง .....	49
4.2 ผลของการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงอย่างรวดเร็วของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางไฟฟ้า และทางแสง .....	56
4.3 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าของ ITO ด้วยการอบแบบ RTA.....	64
<b>5 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ด้วยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัท</b> .....	66
5.1 การเตรียมแผ่นฐาน ITO และแผ่นฐานฟิวซ์ควอตซ์.....	66
5.2 การเตรียมฟิล์มบาง PS .....	67
5.3 ผลของความหนาของฟิล์ม PS ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้า .....	69
5.4 คุณสมบัติทางโครงสร้าง และ ทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง PS .....	70
5.5 คุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางไฟฟ้า และทางแสงของฟิล์มบาง PS/snc-ZnO:Bi/Fused quartz substrate .....	71
5.6 PSC ที่ประกอบด้วยฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi เป็น ETL.....	75
5.7 การวิเคราะห์ต้นทุนการผลิต PSC .....	81
<b>6 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ด้วยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัท</b> .....	83
6.1 สรุปผลการทำวิจัย .....	83
6.2 ข้อเสนอแนะ.....	83
รายการอ้างอิง .....	84
ภาคผนวก .....	94
ภาคผนวก ก สารเคมีที่ใช้สำหรับงานวิจัยนี้ .....	94
ภาคผนวก ข การตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับเครื่อง XRD ในงานวิจัยนี้ .....	96

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ภาคผนวก ค	การตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับเครื่อง UV-vis spectrophotometer.....	100
ภาคผนวก ง	บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างศึกษา .....	104
ประวัติผู้เขียน .....		117



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1	การเปรียบเทียบราคาระหว่างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดต่างๆ .....9
2.1	η และค่าทางไฟฟ้าของชั้น ETL สำหรับ PSC..... 11
2.2	แสดงการรวบรวมความยาวการแพร่ LD ในวัสดุ PS แต่ละชนิด .....21
2.3	การเปรียบเทียบ Photocurrent ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi กับผลการวิจัยอื่นๆ.....30
2.4	ค่าพลังงานการกระตุ้นของ I <sup>-</sup> , Pb <sup>2+</sup> , และ CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> (MA <sup>+</sup> ) ภายในวัสดุ CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> .....39
5.1	แสดงสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง PS .....67
5.2	แสดงผลของค่า Photocurrent gain กับค่าความต้านทานของฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์ ที่ความหนาต่าง ๆ .....69
5.3	ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ ที่เงื่อนไข EA:IPA 1:0..... 76
5.4	เปรียบเทียบประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด เพอรอฟสไกต์ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi กับ ZnO จากงานของ Mohammad Hatamvand ..... 78
5.5	เปรียบเทียบประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของ PSC ที่ใช้ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi กับเซลล์จากงานวิจัยของ Yasmına Dkhissi..... 79
5.6	การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของ PSC ในเงื่อนไข การอบที่ 80, 90 และ 100°C..... 81
5.7	ประมาณราคาเครื่องจักรที่ใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ ..... 81
5.8	ประมาณราคาเครื่องจักรสำหรับผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอน โครงสร้างพื้นฐาน ..... 82
ก.1	สารเคมีในการสังเคราะห์สารละลาย ZnO .....95
ก.2	สารเคมีในการสังเคราะห์สารละลาย PS (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> ) .....95

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1	เซลล์แสงอาทิตย์ในยุคต่างๆจำแนกตามเทคโนโลยีและวิวัฒนาการ .....2
1.2	กราฟสรุปวิวัฒนาการของโซลาร์เซลล์รวบรวมจากห้องปฏิบัติการ พลังงานหมุนเวียนสหรัฐ .....3
1.3	ความสัมพันธ์ระหว่างราคาการผลิตต่ำสุดกับ $\eta$ ของแผงเซลล์แสงอาทิตย์.....4
1.4	การจำแนกต้นทุนการผลิต PSC.....5
2.1	ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของ FPSC.....9
2.2	ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของ PSC.....9
2.3	โครงสร้างผลึกของเพอรอฟสไกต์..... 14
2.4	คุณสมบัติพลังงานช่องว่างแบบตรง..... 14
2.5	โครงสร้างพื้นฐานของ PSC..... 15
2.6	ระดับพลังงานของวัสดุชั้นต่างๆ เช่น ชั้นแคโทด ETL PS HTL และชั้นแอนโนด ..... 15
2.7	การเคลื่อนที่ของ $e^-$ และ $h^+$ ส่วนเกินเมื่อมีแสงตกกระทบ..... 17
2.8	กลไกการเปลี่ยนแปลงรูปแบบวัสดุ PS จากการแอลนีลด้วยความร้อน ..... 19
2.9	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ $FAPbI_3$ , $MAPbI_3$ และ $CsPbI_3$ ..... 20
2.10	ระดับพลังงานผลต่างระหว่าง $E_{in}$ และ $E_{ip}$ ..... 22
2.11	การจัดวางระดับพลังงานที่เหมาะสมของกลุ่มวัสดุสำหรับโครงสร้างของ PSC ..... 23
2.12	วิธีการเคลือบชั้น PS ในแบบต่างๆ (ก) Single-step solution deposition (ข) Two-step solution deposition (ค) Vapor-Assisted Solution Deposition และ (ง) Thermal vapor deposition ..... 26
2.13	โครงสร้างแบบ Wurtzite ของผลึก ZnO..... 27
2.14	การเกาะเกี่ยวของอะตอมบิสมัทแบบแทรกแพร่เข้าไปในโครงผลึกอะตอม ของซิงค์ออกไซด์ ..... 28
2.15	ส่วนประกอบของสารลดแรงตึงผิว..... 28

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.16	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่เจือด้วยบิสมัท ปริมาณ 0.2 ถึง 6.0 at.% .....29
2.17	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่เจือด้วยบิสมัท ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น .....29
2.18	เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในสภาวะมืดและแสงตกกระทบ .....32
2.19	(ก) ก๊าซออกซิเจนในอากาศรวมตัวกับอิเล็กตรอนอิสระเกิดเป็นออกซิเจนไอออน (ข) ออกซิเจนไอออนจับกับไอโครเจนเกิดเป็นน้ำ (ค) น้ำที่เกิดขึ้นมาใหม่ ทำปฏิกิริยากับชั้นเพอรอฟสไกต์ภายใน .....34
2.20	(ก) ฟิล์ม PS เคลือบอยู่บนชั้น ZnO (ข) ฟิล์ม PS เคลือบอยู่บนชั้น TiO <sub>2</sub> .....35
2.21	การคายตัวของน้ำจากฟิล์มบาง ZnO .....36
2.22	การคายตัวของน้ำจากฟิล์มบาง TiO <sub>2</sub> .....36
2.23	(ก) ฟิล์มเพอรอฟสไกต์ไม่เกิดการสลายตัว และ (ข) ฟิล์มเพอรอฟสไกต์ เกิดการสลายตัว .....37
2.24	ตำแหน่งช่องว่างของออกซิเจน และตำแหน่งที่ออกซิเจนเข้ามาสร้างพันธะภายใน โครงสร้างของฟิล์ม ITO .....38
2.25	กลไกการเคลื่อนที่ของ Cations anions ประจุ และคู่พาหะ ภายใต้สภาวะมืด-สว่าง (ก) ชั้น PS ETL และ HTL มาสัมผัสกันในช่วงแรก (ข) ภายใต้สภาวะ Equilibrium (ค) ภายใต้แสงในตอนเริ่มแรก (ง) ภายใต้แสงสภาวะคงที่ และ (จ) เมื่อดับไฟ .....40
3.1	ขั้นตอนการเตรียม ZnO:Bi sol-gel.....41
3.2	ขั้นตอนการสร้างฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi .....42
3.3	เครื่อง Spinner ในห้องปฏิบัติการ F5105 สำหรับเทคนิคหมุนด้วยแรงเหวี่ยง .....43
3.4	เครื่อง X-ray Diffraction(D8) .....44
3.5	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดชนิด FESEM.....45
3.6	เครื่อง UV-Vis spectrophotometer.....46

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.7	เทคนิคการวัดแบบ 2 โพรบ ..... 48
4.1	ภาพถ่ายจาก FESEM ที่กำลังขยาย 20k และ 100k ของพื้นผิวฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่จำนวนชั้นแตกต่างกัน (ก), (ข) มี 4 ชั้น (ค), (ง) มี 5 ชั้น และ (จ), (ฉ) มี 6 ชั้น ตามลำดับ ..... 50
4.2	สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่ความหนา และอุณหภูมิการแอนนัลแตกต่างกันในเงื่อนไข (ก) 5 ชั้น (ข) 6 ชั้น และ (ค) ที่ความหนาแตกต่างกัน ..... 51
4.3	สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสงของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่ ความหนา และอุณหภูมิการแอนนัลแตกต่างกันในเงื่อนไข (ก) 5 ชั้น (ข) 6 ชั้น และ (ค) ที่ความหนาแตกต่างกัน ..... 52
4.4	ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่ความหนา และอุณหภูมิการแอนนัลแตกต่างกันในเงื่อนไข (ก) 5 ชั้น (ข) 6 ชั้น และ (ค) ที่ความหนาแตกต่างกัน ..... 53
4.5	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ และแรงดันไฟฟ้า ไบอัสภายใต้สภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่ความหนา และอุณหภูมิการแอนนัลแตกต่างกันในเงื่อนไข (ก) 5 ชั้น (ข) 6 ชั้น และ (ค) ที่ความหนาแตกต่างกัน ..... 54
4.6	ค่า Photocurrent gain ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในเงื่อนไข (ก) แอนนัลที่อุณหภูมิ 350-550°C ที่ความหนา 5 และ 6 ชั้น และ (ข) แอนนัลที่อุณหภูมิ 550°C ที่ความหนาแตกต่างกัน ..... 55
4.7	ภาพถ่ายจากเครื่อง FESEM (ที่กำลังขยาย 20k และ 100k เท่า) ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi (ก) (ข) ผ่านการแอนนัลที่ 520°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ค) (ง) ผ่านการ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 10 วินาที ..... 57
4.8	ภาพถ่ายจากเครื่อง FESEM ที่กำลังขยาย 20k เท่าของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ผ่านการ RTA ที่ (ก) 850 (ข) 890 (ค) 910 และ (ง) 930°C เป็นเวลา 20 วินาที ..... 58



## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.9 ภาพถ่ายจากเครื่อง FE-SEM ที่กำลังขยาย 100k เท่าของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ผ่านการ RTA ที่ (ก) 850 (ข) 890 (ค) 910 และ (ง) 930°C เป็นเวลา 20 วินาที.....	59
4.10 สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi.....	60
4.11 สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสงของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi .....	60
4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า $(\alpha hv)^2 \times 10^{10} (cm^{-1} eV)^{-2}$ กับ hv ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi .....	61
4.13 ค่า Photocurrent density ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ภายใต้สภาวะมืด และสว่าง.....	62
4.14 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในเงื่อนไขอุณหภูมิการอบแบบ RTA ที่เวลาต่างๆ .....	63
4.15 ขนาดผลึกเฉลี่ยของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในเงื่อนไขการอบแบบ RTA .....	64
4.16 ค่าความต้านทานของแผ่นฐาน ITO.....	65
5.1 ขั้นตอนการทำความสะอาดแผ่นฐานด้วยกระบวนการ RCA1.....	66
5.2 (ก) สารละลาย PS ที่เตรียมได้ และ (ข) Glove box ที่สร้างขึ้นเองในห้องปฏิบัติการ .....	68
5.3 ขั้นตอนการเตรียมสารละลาย PS และการผลิตฟิล์มบาง PS.....	68
5.4 ฟิล์มบาง PS ที่เงื่อนไขการเคลือบด้วยแรงหมุนเหวี่ยงใน Step 2 (ก) ที่ 1,500 rpm และ (ข) ที่ 2,000-4,000 rpm.....	69
5.5 ภาพถ่ายจากกล้อง Optical microscope ที่กำลังขยาย 0.5k พื้นผิวของฟิล์มบาง PS ที่เคลือบอยู่บนแผ่นฐานพีวีซีควอตซ์ที่เงื่อนไขการอบฟิล์มที่ (ก) 80 (ข) 100 และ (ค) 140°C นาน 10 นาที.....	70
5.6 ค่า Photocurrent gain ที่เงื่อนไขการอบฟิล์มบาง PS .....	71
5.7 ภาพถ่าย FE-SEM ฟิล์มบาง PS ที่กำลังขยาย 0.5k เท่า ระหว่าง (ก) พื้นผิวที่ไม่เคลือบสารช่วยปรับปรุงพื้นผิวและ (ข) พื้นผิวที่เคลือบสารช่วยปรับปรุงพื้นผิว และภาพภายในมีกำลังขยาย 10k เท่า.....	72
5.8 ภาพถ่าย FE-SEM ที่กำลังขยาย 10k เท่า ของฟิล์มบาง PS ในเงื่อนไขสัดส่วนของ (ก) EA:IPA 1:0 (ข) 1:2 และ (ค) EA:IPA 0:1 .....	73

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.9	สเปกตรัมการดูดกลืนทางแสงของฟิล์มบาง PS/snc-ZnO:Bi/Fused quartz substrate..... 74
5.10	ความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันการดูดกลืนทางแสง $(\alpha hv)^2 \times 10^{10} (cm^{-1}eV)^{-2}$ กับพลังงานโฟตอน $h\nu$ ของฟิล์มบาง PS/snc-ZnO:Bi/Fused quartz substrate ..... 74
5.11	ค่า Photocurrent gain ของ ฟิล์มบาง PS/snc-ZnO:Bi/Fused quartz substrate ในเงื่อนไขที่ใช้อัตราส่วนของสารปรับปรุงพื้นผิว ..... 75
5.12	โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่ศึกษาในงานวิจัยนี้..... 76
5.13	ความสัมพันธ์ระหว่าง $V_{oc}$ และ $J_{sc}$ ของเซลล์แสงอาทิตย์ PSC ที่เคลือบด้วย EA:IPA 1:0 ที่ขนาดเซลล์ 0.0452, 0.0706 และ 0.1256 $cm^2$ ..... 77
5.14	ความสัมพันธ์ระหว่าง FF และ Efficiency ( $\eta$ ) ของเซลล์แสงอาทิตย์ PSC ที่เคลือบด้วย EA:IPA 1:0 ที่ขนาดเซลล์ 0.0452, 0.0706 และ 0.1256 $cm^2$ ..... 77
5.15	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าของ PSC ในงานวิจัยมีการเทียบกับงานวิจัยของ Mohammad Hatamvand ..... 78
5.16	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าของ PSC ในงานวิจัยมีการเทียบกับงานวิจัยของ Yasmına Dkhissi ..... 79
5.17	ภาพถ่ายของฟิล์มบาง PS มี ETL จากชั้นฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในเงื่อนไข การอบที่ (ก) 100, (ข) 90 และ (ค) 80°C เป็นเวลา 10 นาที..... 80
ข.1	แสดงการตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับเครื่อง XRD การวัดแบบ Gransing size ..... 98
ข.2	แสดงการตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับเครื่อง XRD การวัดแบบ Coupled Two Theta/Theta ..... 99
ค.1	การตั้งค่าในหน้าต่าง Cay สำหรับการวัด T%..... 101
ค.2	การตั้งค่าในหน้าต่าง Cay สำหรับการวัด R%..... 102
ค.3	การตั้งค่าค่าในหน้าต่าง Options สำหรับการวัด T% และ R% ..... 102
ค.4	การตั้งค่าค่าในหน้าต่าง Baseline สำหรับการวัด T% และ R% ..... 103
ค.5	การตั้งค่าค่าในหน้าต่าง Auto Store สำหรับการวัด T% และ R% ..... 103

## คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

A	=	พื้นที่หน้าตัด
Ag	=	โลหะเงิน (Silver)
Ag paste	=	กาวเงิน
Al	=	โลหะอะลูมิเนียม (Aluminium)
Ar	=	ก๊าซอาร์กอน (Argon gas)
CTAB	=	Cetyltrimethyl ammonium bromide ( $C_{19}H_{42}BrN$ )
CdTe	=	Cadmium telluride solar cell
CIGS	=	copper indium gallium selenide
C-Si	=	Single Crystalline Silicon Solar Cell
DMF	=	Dimethylformamide
eV	=	หน่วยอิเล็กตรอนโวลต์
Eg	=	Energy band gap
ETL	=	Electron transport layer
FF	=	ฟิลแฟกเตอร์ (Fill factor)
FE-SEM	=	Field Emission Scanning Electron Microscope
HCl	=	กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid)
HF	=	กรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid)
HTL	=	Hole transport layer
HNO <sub>3</sub>	=	กรดไนตริก (Nitric acid)
H <sub>2</sub> O	=	น้ำที่ผ่านการกำจัดไอออนต่าง ๆ (Deionized water)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	=	ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide)
IPA	=	ไอโซโพรพานอล (Isopropanol)
IR lamp	=	หลอดอินฟราเรด
ITO	=	Indium Tin Oxide
I <sub>sc</sub>	=	กระแสลัดวงจร (Short-circuit current)

## คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

J	=	ความหนาแน่นกระแส (Current density)
$J_{sc}$	=	ความหนาแน่นของกระแสลัดวงจร (Short-circuit current density)
KOH	=	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium Hydroxide)
L	=	ความยาวรวมของชิ้นงาน
$L_c$	=	ระยะทางการแพร่ของอิเล็กตรอน
$L_h$	=	ระยะทางการแพร่ของโฮล
MAI	=	Methylammoniumiodide
MSP	=	Minimum Sustainable Price
n	=	ดัชนีหักเหแสง
NiO	=	นิกเกิล(II)ออกไซด์
NREL	=	National Renewable Energy Laboratory
$N_2$	=	ก๊าซไนโตรเจน (Nitrogen gas)
$NH_3$	=	ก๊าซแอมโมเนีย (Ammonia gas)
$NH_4OH$	=	แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide)
nm	=	นาโนเมตร
$O_2$	=	ก๊าซออกซิเจน (Oxygen gas)
PV cell	=	Photovoltaic cell
PECVD	=	กระบวนการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยพลาสมา (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)
$P_{in}$	=	กำลังไฟฟ้าอินพุต $1000 \text{ W/m}^2$ ที่แสงมาตรฐาน AM1.5
RCA	=	Radio corporation of America
RTA	=	Rapid Thermal Annealing
$R_s$	=	ความต้านทานอนุกรม (Series resistance)
$R_{sh}$	=	ความต้านทานขนาน (Shunt resistance)
SEM	=	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)
T	=	อุณหภูมิ
TCL	=	Transparent conducting layer

## คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

UV-Vis	=	UV-Visible spectrophotometer
V	=	แรงดันไฟฟ้า (Voltage)
$V_{mp}$	=	แรงดันไฟฟ้าที่กำลังไฟฟ้าสูงสุด
$V_{oc}$	=	แรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร (Open-circuit voltage)
XRD	=	X-ray Diffractometer
ZnO	=	ซิงค์ออกไซด์
$\Omega$	=	โอห์ม (Ohm)
$\eta$	=	ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (Efficiency)
$\lambda$	=	ความยาวคลื่น
$\mu\text{m}$	=	ไมโครเมตร
$\rho$	=	สภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity)

# บทที่ 1

## บทนำ

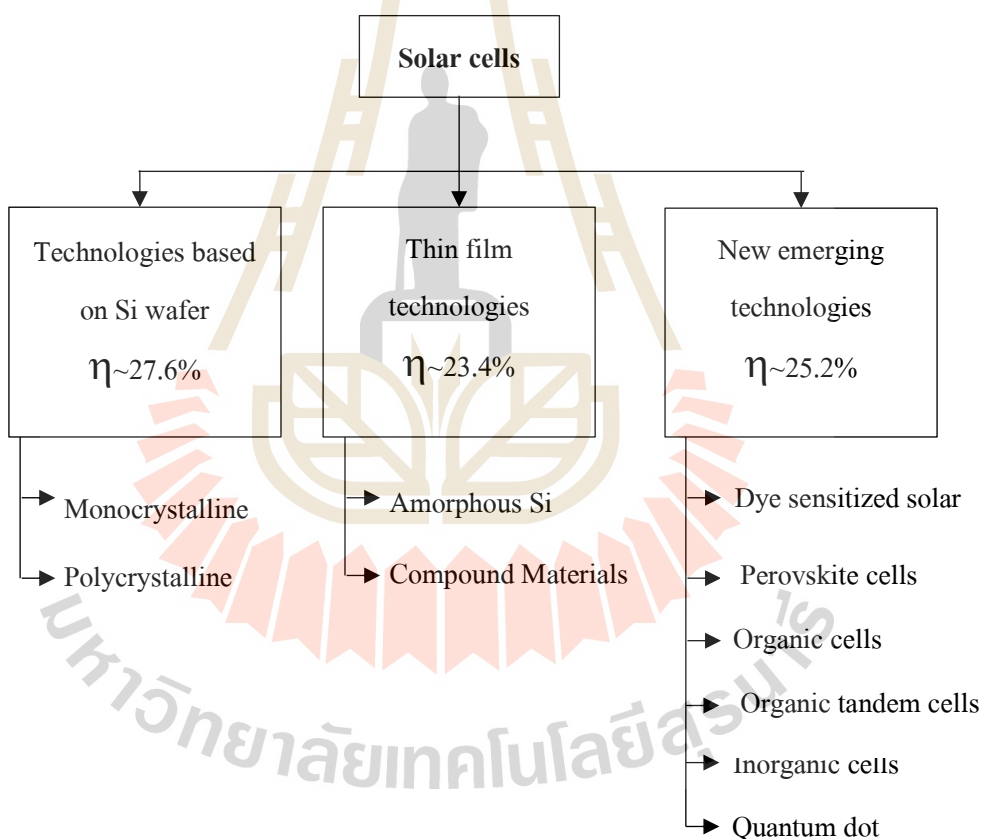
### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ในปัจจุบันนี้ พลังงานเป็นสิ่งที่สำคัญมากสำหรับมนุษย์เพื่อใช้ในการดำรงชีวิตประจำวัน และขับเคลื่อนเศรษฐกิจของประเทศ ซึ่งมีแนวโน้มการใช้พลังงานไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น จากการใช้แหล่งพลังงานจาก ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน และฟอสซิล ซึ่งมีปริมาณที่จำกัดบนพื้นผิวโลกและมีแนวโน้มลดลง เมื่อนำมาใช้งานจะมีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา ส่งผลให้เกิดภาวะเรือนกระจกและทำให้โลกร้อนขึ้น แม้ว่าที่ผ่านมาประเทศไทยใช้ประโยชน์จากไฟฟ้าด้วยพลังงานน้ำจากเขื่อน แต่ก็มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสังคม ดังนั้นมนุษย์จึงหันมาศึกษาวิจัยพลังงานทดแทน เช่น พลังงานลม และพลังงานจากแสงอาทิตย์มากขึ้น ซึ่งเป็นพลังงานที่สะอาดไม่มีวันหมดสิ้นไปและมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสังคมที่น้อยกว่า

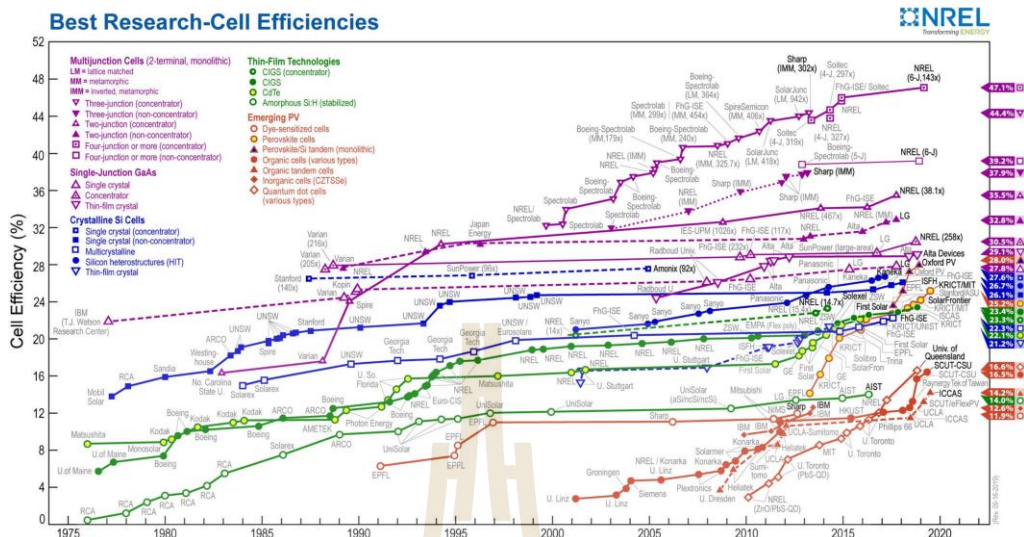
เซลล์แสงอาทิตย์ (Photovoltaic cell) หรือเรียกว่า “PV cell” เซลล์แสงอาทิตย์สร้างจากวัสดุสารกึ่งตัวนำที่สามารถผลิตพาหะอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) และโฮล ( $h^+$ ) เพิ่มขึ้นจากแสงแดดหรือแสงพระอาทิตย์ และแปลงพลังงานเป็นไฟฟ้าได้โดยตรง เซลล์แสงอาทิตย์สามารถจำแนกออกเป็น 3 ยุคใหญ่ๆ แสดงแผนภูมิดังรูปที่ 1.1 คือ ยุคที่ 1 เทคโนโลยีบนพื้นฐานการใช้แผ่นผลึกซิลิคอนรอยต่อ p-n ยุคที่ 2 เซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบางจากวัสดุสารกึ่งตัวนำของซิลิคอนมีโครงสร้างแบบ อัมมอร์ฟัส (Amorphous Si) และสารประกอบสารกึ่งตัวนำของคอปเปอร์อินเดียมแกเลียมเซเลไนด์ (Copper indium gallium selenide : CIGS) ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางมีราคาถูกกว่าแบบผลึกเพราะใช้วัสดุที่น้อยกว่า ยุคที่ 3 หรือยุคเกิดใหม่ (Emerging PV cell) เซลล์แสงอาทิตย์จากฟิล์มบางวัสดุอินทรีย์ เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye sensitized solar cells) เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอโรฟสไกต์ (Perovskite solar cell : PSC) ควอนตัมดอท (Quantum dot) อย่างไรก็ตามมีการศึกษาและงานวิจัยมากมายมีความพยายามค้นคว้าให้ได้เซลล์ที่มีคุณภาพเพื่อให้สามารถใช้งานได้จริงและผลิตในเชิงอุตสาหกรรมได้

PSC นั้นได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน ( $\eta$ ) มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วภายในระยะเวลาไม่กี่ปีจากช่วง ค.ศ. 2009-2017 เพิ่มขึ้นจาก 3.8% เป็น 25.2% ดังในรูปที่ 1.2 จาก (National Renewable Energy Laboratory: NREL) โดยมีลักษณะเด่นดังนี้

1. สามารถเตรียมได้จากผสมสารละลายประกอบของเมทิลแอมโมเนียมไอโอไดด์ (Methylammoniumiodide : MAI) ฮีลฮาไลด์ (Lead halides) และสารตัวทำละลาย เช่น ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (Dimethylformamide : DMF) ในสัดส่วนที่เหมาะสม
2. พิล์มบางให้ค่าช่องว่างพลังงาน (Energy band gap : Eg) ที่ปรับได้จากการปรับโครงสร้างทางเคมีของวัสดุ (Eperon และคณะ, 2014)
3. มีค่าความยาวในการแพร่ของพาหะ (Diffuse length) สูงกว่า  $1 \mu\text{m}$  ทำให้สามารถปรับเพิ่มความหนาของชั้นเพอรอฟสไกต์ (Perovskite : PS) ได้ (Deng และคณะ, 2015)
4. สามารถดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงแสงที่มองเห็นได้ (Visible wavelength)
5. สามารถปรับค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะได้ (Gebremichael และคณะ, 2017)



รูปที่ 1.1 เซลล์แสงอาทิตย์ในยุคต่างๆจำแนกตามเทคโนโลยีและวิวัฒนาการ (Chu และคณะ, 2016)



รูปที่ 1.2 กราฟสรุปวิวัฒนาการของโซลาร์เซลล์รวบรวมจากห้องปฏิบัติการพลังงานหมุนเวียนสหรัฐ (Energy Laboratory, 2018)

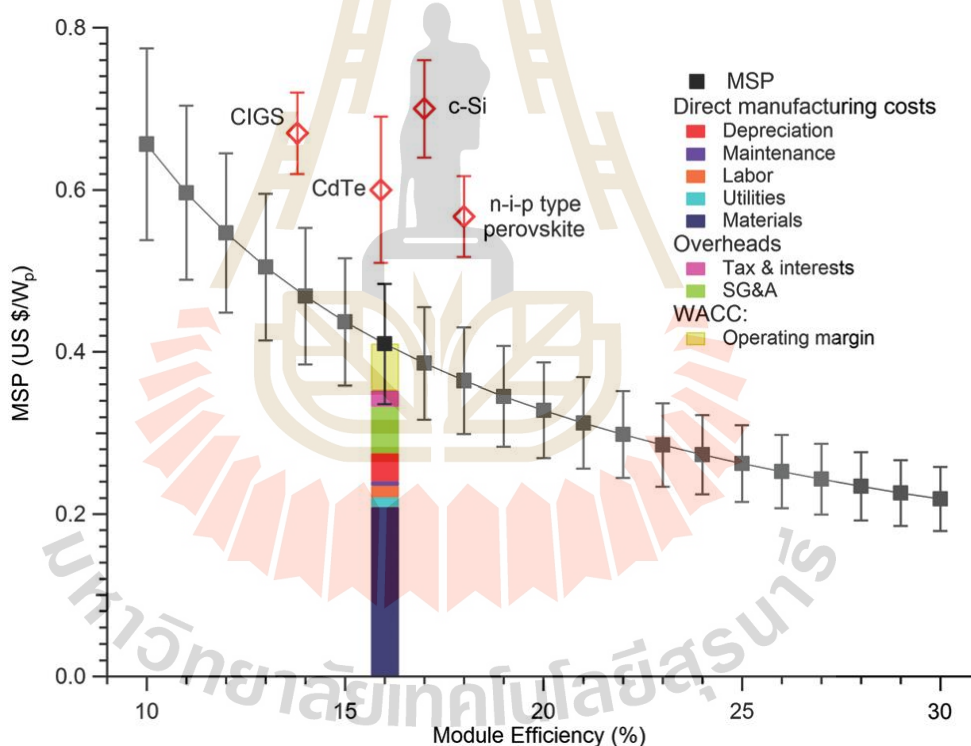
จากตารางที่ 1.1 แสดงการเปรียบเทียบราคาระหว่างเซลล์แสงอาทิตย์ 3 ชนิด ชนิดแคดเมียมเทลลูไรด์ (Cadmium telluride solar cell : CdTe) ชนิด CIGS และชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอน (Single Crystalline Silicon Solar Cell : C-Si) และ PSC พบว่า PSC มีราคาต้นทุนในการผลิตต่ำกว่าประมาณ 33% เทียบกับ CIGS C-Si และ CdTe อีกทั้ง PSC นั้นมี  $\eta$  ที่สูงกว่าเมื่อต้นทุนการผลิตเท่ากัน ทำให้มีแนวโน้มจะสามารถคืนทุนได้เร็ว

ตารางที่ 1.1 การเปรียบเทียบราคาระหว่างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดต่างๆ (Zhaoning Song และคณะ, 2017)

Characteristics	CdTe	CIGS	C-Si	PSC
Cost	0.60\$/W	0.67\$/W	0.64\$/W	0.41\$/W
Energy Payback Period	>10 years	>2 years	>25 years	>15 years
$\eta$	22.1%	23.4%	27.6%	25.2%



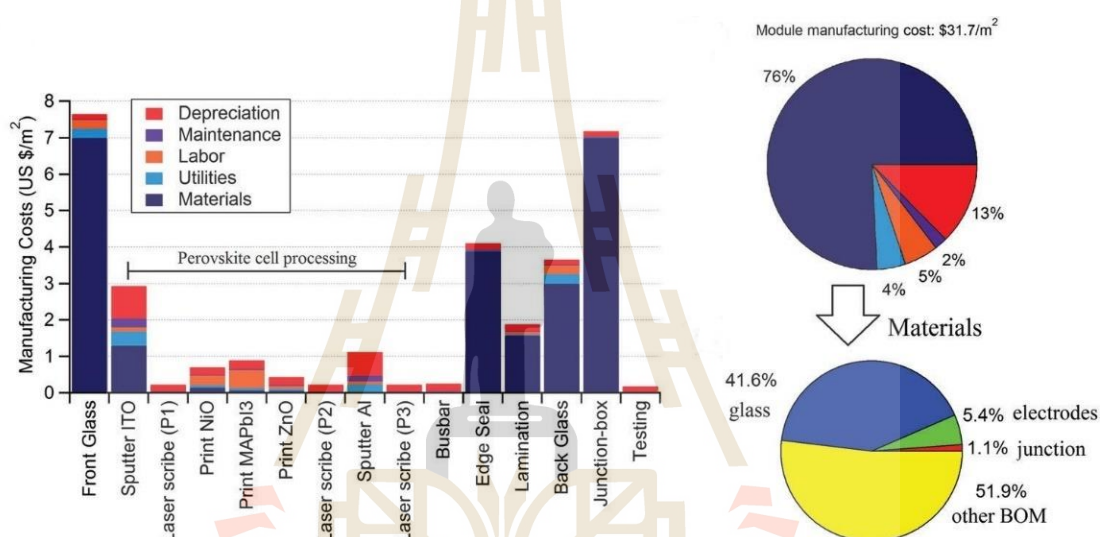
จากรูปที่ 1.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างราคาการผลิตต่ำสุด (Minimum Sustainable Price : MSP)(US\$Wp) กับ  $\eta$  ของแผงเซลล์แสงอาทิตย์ (Module Efficiency : %) งานวิจัยของ (Zhaoning Song และคณะ, 2017) พบว่า PSC โครงสร้าง p-i-n มีแนวโน้มที่ราคาการผลิตต่ำสุดลดลงเมื่อ  $\eta$  ของแผงเซลล์แสงอาทิตย์เพิ่มขึ้น และที่  $\eta$  ของแผงเซลล์แสงอาทิตย์เท่ากับ 16% PSC โครงสร้าง p-i-n จะให้ค่าราคาการผลิตต่ำสุดอยู่ที่ 0.41 \$/Wp เซลล์แสงอาทิตย์ชนิด CdTe จะให้ค่าราคาการผลิตต่ำสุดอยู่ที่ 0.60 \$/Wp เซลล์แสงอาทิตย์ชนิด CIGS จะให้ค่าราคาการผลิตต่ำสุดอยู่ที่ 0.67 \$/Wp เซลล์แสงอาทิตย์ชนิด C-Si จะให้ค่าราคาการผลิตต่ำสุดอยู่ที่ 0.64-0.76 \$/Wp และ PSC โครงสร้าง n-i-p จะให้ค่าราคาการผลิตต่ำสุดอยู่ที่ 0.57 \$/Wp พบว่าราคาการผลิตต่ำสุดของเซลล์แสงอาทิตย์ทั้ง 4 ชนิดนั้น PSC มีราคาการผลิตที่ต่ำที่สุดและโครงสร้างแบบ p-i-n จะมีราคาการผลิตที่ต่ำกว่าโครงสร้างแบบ n-i-p



รูปที่ 1.3 ความสัมพันธ์ระหว่างราคาการผลิตต่ำสุดกับ  $\eta$  ของแผงเซลล์แสงอาทิตย์ งานวิจัยของ (Zhaoning Song และคณะ, 2017)

จากรูปที่ 1.4 แสดงการจำแนกต้นทุนการผลิต PSC (Zhaoning Song และคณะ, 2017) ซึ่งประกอบด้วย กระจกด้านหน้า (Front Glass) สำหรับเป็นแผ่นฐาน การผลิตชั้น ITO ด้วยเทคนิคการสปัตเตอร์ริง (Sputtering) สำหรับเป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงแอนโอด การตัดฟิล์มบางส่วนของแผ่น ITO

ด้วยเทคนิคเลเซอร์ สกริป (Laser scribe) เคลือบชั้นนิกเกิล(II)ออกไซด์ (NiO) ด้วยเทคนิคการปรี้น สำหรับเป็นชั้นนำส่งพาหะโฮล (HTL) เคลือบชั้น  $\text{MAPbI}_3$  ด้วยเทคนิคการปรี้นสำหรับเป็นชั้น ดูดกลืนแสง เคลือบชั้น ZnO ด้วยเทคนิคการปรี้นสำหรับเป็น ETL และอื่นๆ พบว่าต้นทุนการผลิต รวมทั้งหมดของ PSC เท่ากับ  $31.7 \text{ \$/m}^2$  ส่วนใหญ่เป็นราคาวัสดุ (Materials) จะมีค่ามากที่สุด ประมาณ 76% เมื่อเทียบกับต้นทุนการผลิตอื่นๆ และต้นทุนการซ่อมบำรุงของเครื่องจักรนั้นจะมีค่าน้อยที่สุดประมาณ 2% ในส่วนของราคาวัสดุนั้นประกอบไปด้วยราคาของกระจกประมาณ 41.6% และวัสดุหลักๆของโครงสร้าง PS 51.9% เช่น ชั้น NiO ชั้น ZnO ชั้น PS และอื่นๆ



รูปที่ 1.4 การจำแนกต้นทุนการผลิต PSC (Zhaoning Song และคณะ, 2017)

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซล-เจล ภายใต้เงื่อนไขความหนาของฟิล์มบาง และอุณหภูมิการแอนนิล จากเตาอบความร้อนสูง และเครื่อง Rapid Thermal Annealing เพื่อให้ได้คุณสมบัติทางโครงสร้างจุลภาค ทางแสง ทางไฟฟ้า-อิเล็กทรอนิกส์ที่เหมาะสมกับเซลล์แสงอาทิตย์
- 1.2.2 เพื่อศึกษาผลของคุณสมบัติทางโครงสร้างจุลภาค ทางไฟฟ้า-อิเล็กทรอนิกส์ และทางแสงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท ที่มีต่อเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์

- 1.2.3 เพื่อศึกษาผลของค่าแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร กระแสลัดวงจร ค่าฟิลแฟกเตอร์ และค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ต้นแบบที่ประกอบด้วยชั้นฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท

### 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาการผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทในเงื่อนไขความหนาฟิล์ม และอุณหภูมิการแอนนัล จากเตาอบความร้อนสูง และเครื่อง Rapid Thermal Annealing และศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้างจุลภาค ทางแสง ทางไฟฟ้า-อิเล็กทรอนิกส์
- 1.3.2 ศึกษาผลที่มีต่อค่าทางไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ค่าช่องว่างพลังงาน(Energy gap) และความเป็นผลึกของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่ประกอบด้วยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทเป็นชั้นนำส่งพาหะอิเล็กตรอนในเงื่อนไขความหนาต่าง ๆ
- 1.3.3 ศึกษาผลของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่มีต่อค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์

### 1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

- 1.4.1 ได้ความรู้ในการศึกษา PSC และได้ความรู้เกี่ยวกับการสร้าง PSC
- 1.4.2 ได้สร้าง PSC โดยมี  $\text{snc-ZnO:Bi}$  เป็น ETL.
- 1.4.3 ได้เผยแพร่บทความระดับชาติ และระดับนานาชาติ ตามภาคผนวก จ
- 1.4.4 ส่งเสริมความเข้มแข็งด้านเทคโนโลยีการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ในประเทศ เพื่อเป็นแนวทางการแข่งขันในอนาคต

## บทที่ 2

### ปริทัศน์วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ปริทัศน์วรรณกรรม

##### 2.1.1 การสังเคราะห์ฟิล์ม PS

Kojima และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2009) ได้ศึกษาการสร้าง PSC จาก  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  และ  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$  ด้วยวิธีเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสียอมไวแสงซึ่งพบว่า  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  มีค่า Photocurrent density ที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับ  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$  และให้  $\eta \sim 3.8\%$  ภายใต้แสงที่ AM 1.5G โครงสร้างของเซลล์ประกอบด้วย Glass/FTO/ mesoporous  $\text{TiO}_2$ / $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ /Pt อย่างไรก็ตามค่า J มีค่าลดลงเร็วมากเมื่อปล่อยให้สัมผัสกับอากาศ

Im และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2011) ได้ศึกษาความหนาของชั้น  $\text{TiO}_2$  ที่ใช้เป็นชั้น ETL ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ควอนตัมดอท โดยพบว่าความหนาของ  $\text{TiO}_2$  ที่บางประมาณ  $3.6 \mu\text{m}$  จะให้ค่า J และค่าสัมประสิทธิ์การคูณที่สูงเมื่อเทียบกับความหนาอื่น และให้  $\eta \sim 6.54\%$  ภายใต้แสงที่ AM 1.5G ซึ่งโครงสร้างของเซลล์ประกอบด้วย Glass/FTO/ $\text{TiO}_2$ / $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ /Pt

Kim และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2012) ได้ศึกษา PSC โครงสร้าง Solid-state mesoscopic ซึ่งโครงสร้างประกอบด้วย Glass/FTO/ $\text{TiO}_2$ / $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{-PbI}_3$ /spiro-MeOTAD/Au ให้  $\eta \sim 9.7\%$  ภายใต้แสงที่ AM 1.5G ให้ค่า  $J_{sc} = 17.6 \text{ mA/cm}^2$   $V_{oc} = 888 \text{ mV}$  และ  $\text{FF} = 0.62$  และพื้นที่ของเซลล์เท่ากับ  $0.207 \text{ cm}^2$  โดยมีประสิทธิภาพคงที่มากกว่า 500 ชั่วโมง

Burschka และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2013) ได้ศึกษาการสร้าง PSC โดยใช้เทคนิคสเปรย์ไพโรลิซิส (Spray pyrolysis) สร้างชั้น ETL และใช้เทคนิคเคลือบด้วยแรงเหวี่ยงสร้างชั้นดูดกลืนแสงชนิด PS และชั้น HTL โดยใช้อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  ในการแอนนัลชั้น ETL เซลล์มีโครงสร้างประกอบด้วย Glass/FTO/mesoporous  $\text{TiO}_2$ / $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ / Spiro-OMeTAD/Au และให้  $\eta \sim 15.0\%$  ภายใต้แสงที่ AM 1.5G ( $96.4 \text{ mW/cm}^2$ ) โดยมีค่า  $J_{sc} = 20.0 \text{ mA/cm}^2$   $V_{oc} = 0.993 \text{ V}$  และ  $\text{FF} = 0.73$  ซึ่งห่อหุ้ม PSC ภายใต้บรรยากาศก๊าซอาร์กอน (Ar) ทำให้เซลล์มีอายุมากกว่า 500 ชั่วโมง

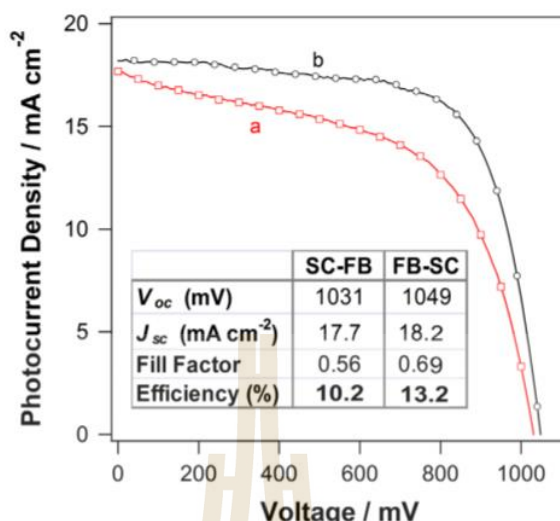
Docampo และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2013) ได้ศึกษาการสร้าง PSC บนแผ่นฐานกระจก และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (poly ethylene terephthalate :PET) โดยใช้เทคนิคการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยงสร้างชั้น ETL ชั้น HTL และชั้น PS โดยที่ชั้น ETL ผ่านอุณหภูมิ  $150^\circ\text{C}$  เซลล์มี

โครงสร้างประกอบด้วย Glass/ITO/PEDOT:PSS/(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub>/PC<sub>60</sub>BM/TiO<sub>x</sub>/Al และให้  $\eta \sim 6.3\%$  ภายใต้แสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>) โดยให้  $J_{sc} = 14.4 \text{ mA/cm}^2$   $V_{oc} = 0.92 \text{ V}$  และ  $FF = 0.47$  แผ่นฐานพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต มีโครงสร้างประกอบด้วย PET/ITO/PEDOT:PSS/(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub>/PC<sub>60</sub>BM/TiO<sub>x</sub>/Al ซึ่งได้  $\eta \sim 6.4\%$  ภายใต้ความเข้มแสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>) โดยให้ค่า  $J_{sc} = 14.4 \text{ mA/cm}^2$   $V_{oc} = 0.88 \text{ V}$  และ  $FF = 0.51$

Liu และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2013) ได้ศึกษาการสร้าง PSC โดยใช้วิธีการเคลือบสารด้วยไอระเหย สร้างชั้นดูดกลืนแสงชนิด PS ที่ความดันบรรยากาศ 10<sup>-5</sup> mbar และใช้วิธีการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยงสร้างชั้น ETL และชั้น HTL ซึ่งโครงสร้างประกอบด้วย Glass/FTO/C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I:PbCl<sub>2</sub>/Spiro-OMeTAD/Ag ให้  $\eta \sim 15.4\%$  ภายใต้แสงที่ AM 1.5G (101 mW/cm<sup>2</sup>) โดยให้ค่า  $J_{sc} = 21.5 \text{ mA/cm}^2$   $V_{oc} = 1.07 \text{ V}$  และ  $FF = 0.67$

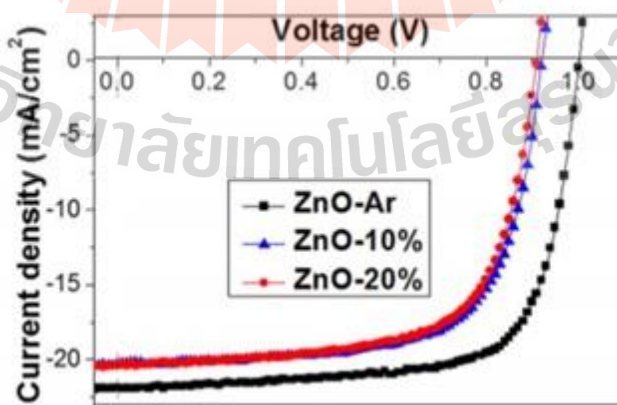
Wang และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2015) ได้ศึกษาการสร้าง PSC โดยใช้วิธีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง (Magnetron sputtering) เพื่อสร้าง ETL จาก ZnO และใช้เทคนิคหมุนเคลือบเพื่อสร้างชั้นดูดกลืนแสงชนิด PS และ HTL โดยใช้อุณหภูมิ 500°C ในการแอลนิต ETL เซลล์มีโครงสร้างประกอบด้วย FTO/ZnO seed layer/ZnO nanorods/(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMe-TAD/Au และได้  $\eta \sim 6.6\%$  ภายใต้แสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>) โดยมีค่า  $J_{sc} = 21.30 \text{ mA/cm}^2$   $V_{oc} = 0.71 \text{ V}$  และ  $FF = 0.43$

Weerasinghe. และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2015) ได้ศึกษาการสร้าง PSC ที่สามารถยืดหยุ่นได้ (Flexible Perovskite solar cell :FPSC) โดยใช้เทคนิคการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยงสร้างชั้นดูดกลืนชนิด PS ชั้น ETL และชั้น HTL โดยชั้น HTL ที่ใช้นั้นเป็น Indium-doped zinc oxide (IZO) เซลล์มีโครงสร้างประกอบด้วย PET/IZO/(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMe-TAD/Au และห่อหุ้มเซลล์ด้วยพลาสติกจากโรงงาน ซึ่งได้  $\eta \sim 13.2\%$  ภายใต้แสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>) โดยมีค่า  $J_{sc} = 18.2 \text{ mA/cm}^2$   $V_{oc} = 1.049 \text{ V}$  และ  $FF = 0.69$  ให้ค่าประสิทธิภาพคงที่มากกว่า 500 ชั่วโมงเมื่อเทียบกับเซลล์ที่ไม่ได้ห่อหุ้มเซลล์ด้วยพลาสติกจากโรงงานจะให้ประสิทธิภาพคงที่ได้เพียง 100 ชั่วโมงจากนั้น  $\eta$  จะต่ำลงอย่างรวดเร็วแสดงดังรูปที่ 2.1 เมื่อ SC-FB คือ short-circuit to forward-bias และ FB-SC คือ forward-bias to shortcircuit



รูปที่ 2.1 ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของ FPSC

Tseng และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2015) ได้ศึกษาการสร้าง PSC โดยมีชั้นดูดกลืนแสงชนิด PS และชั้น HTL ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยง และใช้วิธีสเป็คเตอรืงสร้างชั้น ZnO เพื่อเป็นชั้น ETL มีโครงสร้างประกอบด้วย ITO/ZnO/(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub>/spiro-OMe-TAD/Au โดยทำการศึกษา η ระหว่าง ZnO ที่สเป็คเตอรืงภายใต้บรรยากาศ Ar บริสุทธิ์ และภายใต้บรรยากาศก๊าซ Ar กับก๊าซ O<sub>2</sub> ซึ่งผลที่ได้คือฟิล์ม ZnO ที่สร้างภายใต้บรรยากาศก๊าซ Ar อย่างเดียว ให้ η~15.9% ภายใต้แสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>) โดยมีค่า  $J_{sc}$ =21.8 mA/cm<sup>2</sup>  $V_{oc}$ =1.00 V และ FF=0.72 แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของ PSC

Hadouchi และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2016) ได้ศึกษาการสร้าง PSC โดยใช้วิธีแมกเนตรอนสปัตเตอร์ริง (Magnetron sputtering) เพื่อสร้าง ETL จาก ZnO และใช้เทคนิคหมุนเคลือบเพื่อสร้างชั้นดูดกลืนแสงชนิด PS และ HTL โดยใช้อุณหภูมิ 500°C ในการแอนนัล ETL เซลล์มีโครงสร้างประกอบด้วย FTO/ZnO seed layer/ZnO nanorods/(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub>/spiro-OMe-TAD/Au และได้  $\eta \sim 6.6\%$  ภายใต้แสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>) โดยมีค่า  $J_{sc} = 21.39$  mA/cm<sup>2</sup>  $V_{oc} = 0.71$  V และ FF=0.43

Zhao และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2016) ได้ศึกษาการสร้าง PSC โดยใช้เทคนิคการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยงสร้างชั้นดูดกลืนแสงชนิด PS HTL และ ETL โดย ETL ที่ใช้นั้นเป็นแผ่นฟิล์มบางสารประกอบของอะลูมิเนียมกับซิงค์ออกไซด์จากโรงงาน (AZO Glass commercial) เซลล์มีโครงสร้างประกอบด้วย Glass/AZO/(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub>/spiro-OMe-TAD/Au ให้  $\eta \sim 12.6\%$  ภายใต้แสงที่ AM 1.5G โดยมีค่า  $J_{sc} = 20.2$  mA/cm<sup>2</sup>  $V_{oc} = 0.937$  V และ FF=0.67 โดยช่วงอายุนั้นสามารถอยู่ได้นานกว่า 144 ชั่วโมง โดยไม่มีการห่อหุ้มเซลล์ภายใต้บรรยากาศปกติ ให้  $\eta$  คงที่มากกว่า 11%

Ahmed และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2016) ได้ศึกษาการสร้าง PSC โดยไม่มีชั้น HTL แต่มีชั้นดูดกลืนแสงชนิด PS และ ETL สร้างด้วยเทคนิคการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยงสร้าง โดย ETL ที่ใช้นั้นเป็นสารประกอบของ ZnO-กราฟีนออกไซด์ (ZnO/graphene oxide: ZnO/GO) ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 400°C เซลล์มีโครงสร้างประกอบด้วย Glass/ITO/ZnO-GO/(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub>/Au ให้  $\eta \sim 4.6\%$  มากกว่าเซลล์ที่มี ZnO เพียงอย่างเดียวซึ่งให้  $\eta \sim 3.02\%$  ภายใต้แสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>)

Xu และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2016) ได้ศึกษาการสร้าง PSC โดยใช้เทคนิคการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยงเพื่อสร้างชั้น ZnO สำหรับเป็น ETL ชั้น HTL และชั้นดูดกลืนแสงชนิด PS โดยใช้อุณหภูมิ 300°C ในการแอนนัลชั้น ETL เซลล์มีโครงสร้างประกอบด้วย FTO/ZnO seed layer/ZnO nanorods/(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub>/spiro-OMe-TAD/Au  $\eta \sim 9.15\%$  ภายใต้ความเข้มแสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>) โดยมีค่า  $J_{sc} = 17.8$  mA/cm<sup>2</sup>  $V_{oc} = 0.957$  V และ FF=0.537

Chen และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2019) ได้ศึกษาการสร้าง PSC โดยใช้เทคนิคสารละลายในการเตรียม และเคลือบผิวด้วยแรงเหวี่ยงเพื่อสร้าง ETL และ HTL ส่วนชั้นดูดกลืนแสงชนิด PS เตรียมโดยวิธี 2-Step และมีการเติม PbBr<sub>2</sub> ผสมกับ PbI<sub>2</sub> แอนนัลที่อุณหภูมิ 100°C ในการแอนนัล ETL ใช้อุณหภูมิ 200-600°C โดยพบว่าที่อุณหภูมิการแอนนัล 450°C ให้  $\eta$  ดีที่สุดเมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ เซลล์มีโครงสร้างประกอบด้วย FTO/ETL/m-TiO<sub>2</sub>/perovskite/Spiro-OMeTAD/Au ให้  $\eta \sim 20.7\%$  ภายใต้ความเข้มแสงที่ AM 1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>) โดยมีค่า  $J_{sc} = 24.1$  mA/cm<sup>2</sup>  $V_{oc} = 1.121$  V และ FF=0.766 ที่ขนาดเซลล์เท่ากับ 0.1 cm<sup>2</sup>

ในปี ค.ศ. 2016 Chu และคณะได้รวบรวมผลทางไฟฟ้าของ PSC ที่ประกอบด้วย ชั้น ETL ในแบบต่างๆ แสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 η และค่าทางไฟฟ้าของชั้น ETL สำหรับ PSC

อุณหภูมิ (°C)	โครงสร้างเซลล์	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)	อ้างอิง
500	FTO/ht-TiO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> /spiro-OMeTAD/Au	0.98	22.9	0.69	15.4	(Docampo และคณะ, 2014)
	FTO/ht-TiO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> /DR3TBDTT/Au	0.95	15.3	0.61	8.8	(Zheng และคณะ, 2014)
	FTO/MgO coated c-TiO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /spiro-OMeTAD/Au	0.89	20.0	0.71	12.7	(Han และคณะ, 2015)
	FTO/ht-TiO <sub>2</sub> /HC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PbI <sub>3</sub> /spiro-OMeTAD/Au	0.94	23.3	0.65	14.2	(Eperon และคณะ, 2014)
	FTO/ht-TiO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> /P3HT/Ag	0.92	20.8	0.54	10.4	(Conings และคณะ, 2014)
450	FTO/ht-TiO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> /spiro-OMeTAD/Au	1.05	22.0	0.74	17.0	(Huang และคณะ, 2014)
	FTO/ht-TiO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> /CuSCN/Au	0.73	14.4	0.62	6.4	(Chavhan และคณะ, 2014)
290	ITO/ZnO/PCBM/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /PTB7-Th/MoO <sub>3</sub> /Ag	1.00	18.2	0.67	12.2	(Kim และคณะ, 2014)
200	ITO/SnO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /spiro-OMeTAD/Ag	1.08	19.5	0.62	13.0	(Song และคณะ, 2015)



## 2.1.2 การสังเคราะห์ฟิล์มบาง ZnO

Krongarrom และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2012) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi โดยวิธีโซล-เจลซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการแอนนัลอยู่ที่ 600°C ฟิล์มที่ได้ให้ค่า Photocurrent gain ที่สูง มีผลึกขนาดเล็กลอยในช่วง 17-26 nm และมีค่า T% ที่ดีสูงประมาณ 85% อย่างไรก็ตามฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นยังมีรอยแตกร้าว จึงจำเป็นต้องมีการเคลือบฟิล์มหลายชั้นเพื่อลดรอยแตกร้าวและเพิ่ม Photocurrent gain ได้ถึง  $10^4$  เท่าเทียบกับกระแสมืด

Kaewphoka และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2014) ได้ปรับปรุงฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ต่อจาก Krongarrom, 2012 และคณะ โดยการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ซึ่งผลที่ได้นั้นสามารถลดรอยแตกร้าวบนฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ได้ และสามารถเพิ่มค่า Photocurrent gain ได้ถึง  $10^4$  เท่า

ทิพย์วรรณ พงษ์สุวรรณรักษ์ และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2015) ยื่นจดสิทธิบัตร Patent (16 ช.ค. 2558) การประดิษฐ์ “เซลล์นำไฟฟ้าพลังแสงด้วยผลึกนาโนทรงกลมซิงค์ออกไซด์เจือสารบิสมัท และวิธีการผลิต” เลขที่คำขอ 1501007762

Rattanawichai และคณะ ผู้วิจัย (ปี ค.ศ. 2017) ได้ศึกษาปรับปรุงฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ต่อจาก Jaipet Kaewphoka โดยการศึกษาความหนาของชั้นฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่มีผลต่อ Photocurrent gain ที่อุณหภูมิแอนนัล 550°C ซึ่งผลที่ได้คือ ที่ 6 ชั้นให้ค่า Photocurrent gain มากถึง  $2 \times 10^4$  เท่า

## 2.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

### 2.2.1 สารอินทรีย์ และสารประกอบอนินทรีย์

สารอินทรีย์(Organic) คือ สารที่มีธาตุคาร์บอน (C) เป็นองค์ประกอบหลัก และมีธาตุอื่นๆเป็นองค์ประกอบร่วม เช่น ออกซิเจน (O) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) ฟอสฟอรัส (P) ซัลเฟอร์ (S) ครอรีน (Cl) และ โบรมีน (Br) เป็นต้น โดยสามารถเกิดขึ้นได้ตามธรรมชาติหรือเกิดจากการสังเคราะห์ ตัวอย่างของสารอินทรีย์ เช่น ไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon)

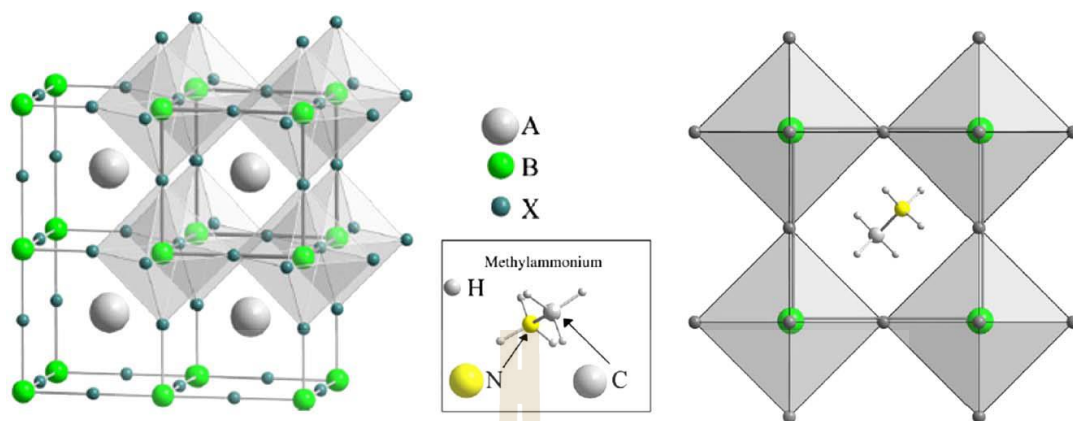
สารประกอบอนินทรีย์ (Inorganic compound) เป็นสสารที่ไม่ได้เกิดขึ้นในสิ่งมีชีวิตเป็นสารประกอบอนินทรีย์ สารประกอบอนินทรีย์มักไม่มีพันธะเชื่อมระหว่างอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจน ถึงแม้สารประกอบอนินทรีย์จะมีอยู่มากมายแต่เทียบไม่ได้กับจำนวนของสารประกอบอินทรีย์ที่มีอยู่ในโลก สารประกอบคาร์บอนเกือบทั้งหมดถูกจัดให้เป็นสารประกอบอินทรีย์แต่ก็มีบางตัว ถูกกำหนดชัดเจนว่าเป็นสารประกอบอนินทรีย์ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide) CO คาร์บอนไดออกไซด์(carbon dioxide) CO<sub>2</sub> และ คาร์บอนเนต(carbonate) CO<sub>3</sub> เป็นต้น

### 2.2.2 คุณสมบัติของ PS

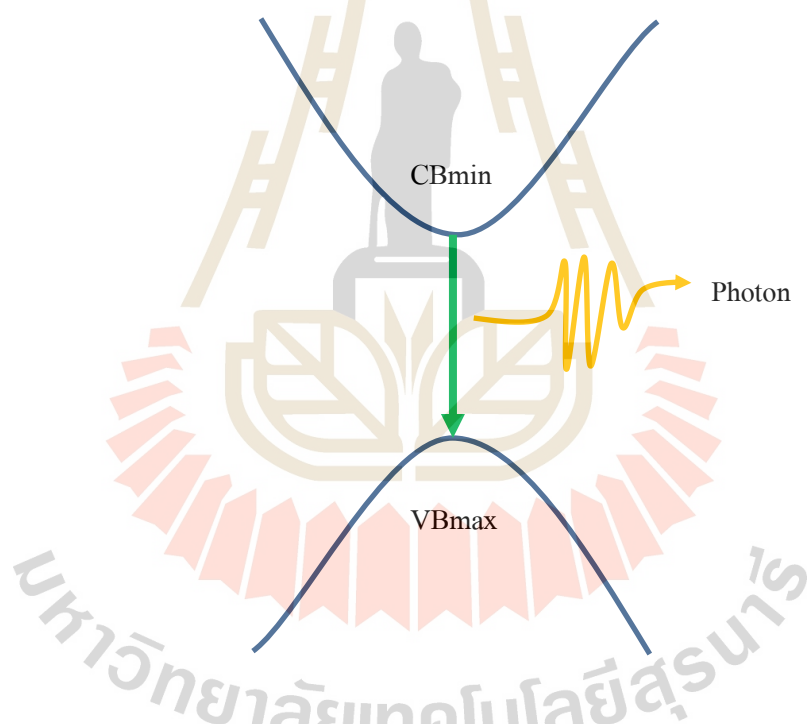
PS เป็นชื่อเรียกวัสดุที่มีโครงสร้างทางเคมีแบบ  $ABX_3$  คล้ายกับแคลเซียมไททานต ( $CaTiO_3$ ) โครงสร้างแร่ผลึกของ PS ถูกค้นพบครั้งแรกโดย Lev Perovski และ Gustav Rose นักธรณีวิทยาชาวรัสเซีย โครงสร้างวัสดุ PS โดยทั่วไปเป็นแบบ  $ABX_3$  แสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่ง A B และ X เป็นอะตอมของธาตุต่าง ๆ โดยที่ธาตุ A สามารถแทนด้วยโมเลกุลสารอินทรีย์ขนาดเล็กโดยที่ธาตุ A คือไอออนบวกของสารอินทรีย์ (Organic cation) ทำหน้าที่เป็นประจุสมดุลให้เป็นกลางเช่น  $CH_3NH_3^+$  หรือ  $NH_2CH_2NH_2^+$  ธาตุ B คือไอออนบวกของโลหะ (Metal cation) เช่น  $Pb^{2+}$  หรือ  $Sn^{2+}$  และธาตุ X คือไอออนลบของเฮไลด์ (Halide anion) เช่น  $O^{2-}$   $S^{2-}$   $I^-$   $Br^-$  หรือ  $Cl^-$

PS มีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ ( $\rho$ ) อยู่ระหว่าง  $0.18-0.2 \Omega cm$  (Gebremichael และคณะ, 2017) และมีค่าความคล่องตัวของพาหะโฮลและอิเล็กตรอนที่ความหนาแน่นของพาหะจาก  $10^{14}-10^{22} cm^{-3}$  อยู่ในช่วง  $5-12 cm^2 V^{-1} s^{-1}$  และ  $2.5-10 cm^2 V^{-1} s^{-1}$  ตามลำดับ (Motta และคณะ, 2014) และมีค่าช่วงอายุของพาหะอยู่ในช่วง  $0.39-1.07 \mu s$  ภายใต้แสง 1 sun illumination (Chena และคณะ, 2017)

PS มีค่าช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ ) เท่ากับ  $1.55 eV$  ซึ่งค่า  $E_g$  สามารถปรับเปลี่ยนค่าได้ในช่วง  $1.5 - 2.3 eV$  จากการเปลี่ยนหมู่ไอออนบวกของสารอินทรีย์และไอออนลบของเฮไลด์ (Song และคณะ, 2016) วัสดุ  $MAPbI_3$  หรือ  $CH_3NH_3PbI_3$  มีคุณสมบัติพลังงานช่องว่างแบบตรง (Direct bandgap) โดยมีแถบพลังงานความนำต่ำสุด (Conduction band minimum: CBmin) อยู่ในแนวเดียวกันกับด้านบนของแถบพลังงานวาเลนซ์สูงสุด (Valence band maximum : VBmax) ที่ตำแหน่งโมเมนตัมเดียวกัน ( $k=0$ ) แสดงดังรูปที่ 2.4 และค่าการทะลุผ่านของแสงจะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 49% ถึง 80% เมื่อเพิ่มความยาวคลื่นจาก 800nm ถึง 2,000nm แต่ในช่วงความยาวคลื่นจาก 350nm ถึง 765 nm  $MAPbI_3$  นั้นจะดูดกลืนแสงทั้งหมดในช่วงความยาวคลื่นนี้ (Fan และคณะ, 2016) ถ้าต้องการให้มีการดูดกลืนแสงมากกว่าช่วง 350nm ถึง 765nm จำเป็นต้องเพิ่มความหนาของชั้น PS ให้มากขึ้น จะทำให้ช่วงการดูดกลืนแสงกว้างขึ้น (Chen และคณะ, 2017)



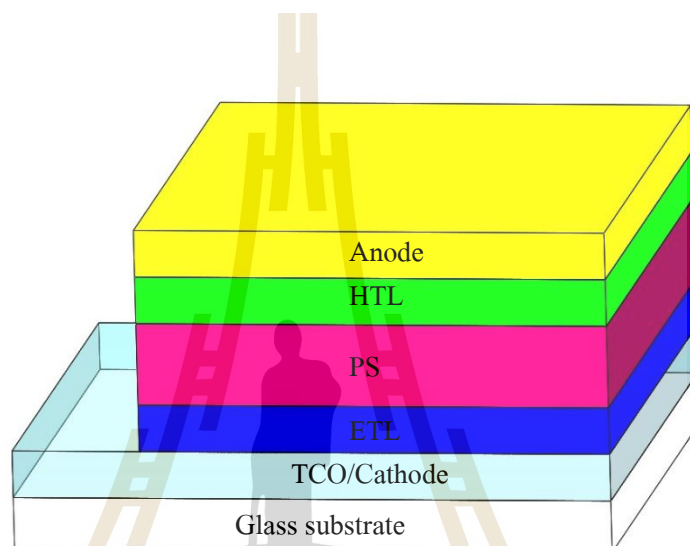
รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกของเพอรอฟสไกต์ (Fan และคณะ, 2014)



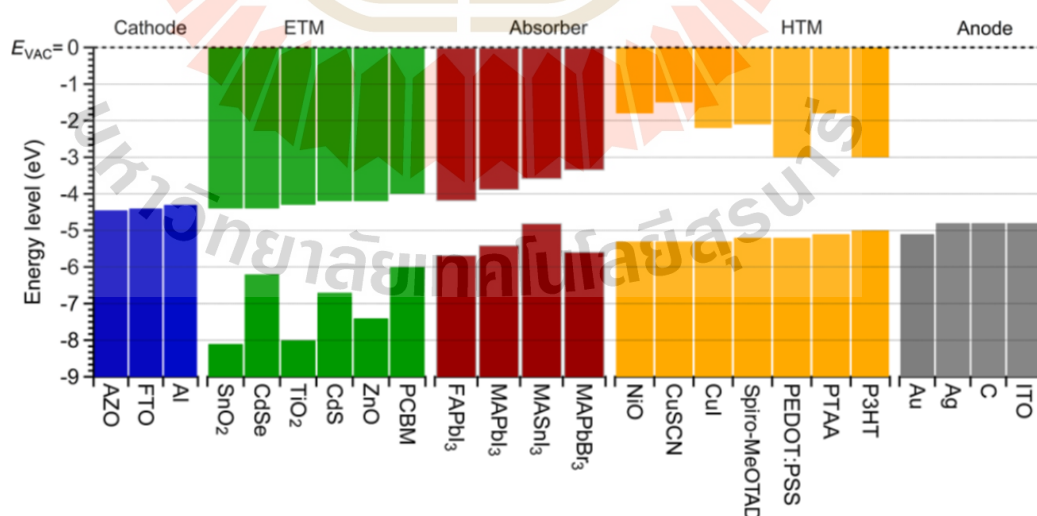
รูปที่ 2.4 คุณสมบัติพลังงานช่องว่างแบบตรง

ชั้นฟิล์ม PS เป็นชั้นดูดกลืนแสง (Absorber) ของเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อผลิตพาหะอิเล็กตรอน โฮล และประจุบวก ลบ มีโครงสร้างแสดงในรูปที่ 2.5 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์โดยทั่วไปประกอบด้วย 1. ชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสง ((Transparent conducting oxide : TCO)/Glass) เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode) 2. ชั้นนำส่งพาหะอิเล็กตรอน (Electron transport layer: ETL) 3. ชั้น PS เป็นชั้นดูดกลืนแสง (Light absorber) 4. ชั้นนำส่งพาหะโฮล (Hole transport

layer: HTL) 5. ชั้นขั้วไฟฟ้าแอโนด (Anode) รูปที่ 2.6 แสดงระดับพลังงานของวัสดุชั้นต่างๆ เช่น ชั้นแคโทด ETL ชั้น PS HTL และชั้นแอโนด ซึ่งระดับพลังงานของวัสดุสำหรับ ETL และวัสดุสำหรับ HTL นั้น มีความสำคัญมากในการเลือกชนิดประจุ และนำส่งพาหะผ่านบริเวณผิวสัมผัสของ PS เมื่อวัสดุสำหรับ ETL และ HTL เข้าใกล้วัสดุของชั้น PS จะทำให้ลดการสูญเสียจากรวมตัวของพาหะที่พื้นผิวได้ ส่งผลให้มีการสูญเสียพลังงานที่พื้นผิวน้อย ทำให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงขึ้น



รูปที่ 2.5 โครงสร้างพื้นฐานของ PSC



รูปที่ 2.6 ระดับพลังงานของวัสดุชั้นต่างๆ เช่น ชั้นแคโทด ETL PS HTL และชั้นแอโนด (Song และ กณะ, 2016)

ETL ส่วนใหญ่นิยมใช้โลหะออกไซด์ (Metal oxides) ซึ่งมีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้า และการทะลุผ่านของแสงที่ดี ปัจจุบันมีการนำวัสดุหลายชนิดมาใช้เช่น  $\text{TiO}_2$  ( $E_g \sim 3.688$  eV)  $\text{CdSe}$  ( $E_g \sim 1.751$  eV)  $\text{SnO}_2$  ( $E_g \sim 3.711$  eV) และ  $\text{CdS}$  ( $E_g \sim 2.581$  eV) (Song และคณะ, 2016) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง  $\text{ZnO}$  เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่ได้รับค่านิยม และมีการนำไปใช้ในอุปกรณ์ทางแสงหลายอย่าง เช่น เซ็นเซอร์ทางแสง หน้าจออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น

### 2.2.3 คุณสมบัติของฟิล์มบาง $\text{ZnO}$

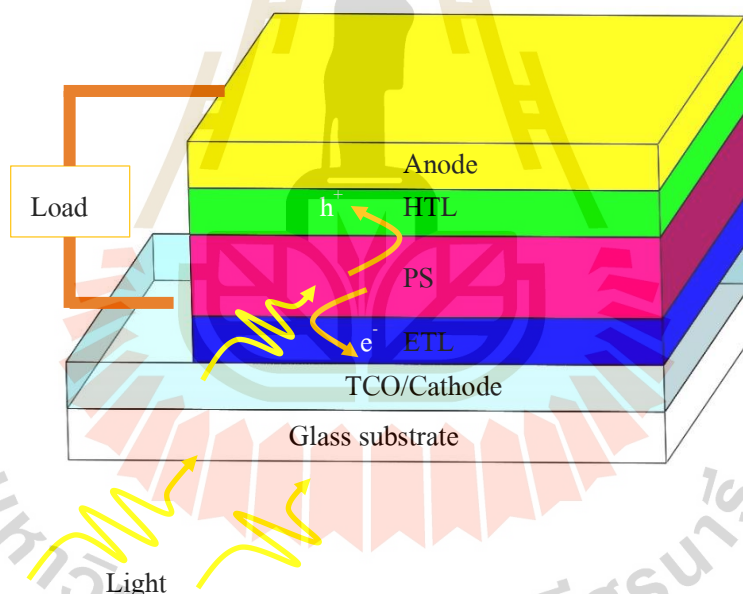
$\text{ZnO}$  มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวทซ์ไชท์ (Hexagonal wurtzite) ที่ความดันบรรยากาศปกติและอุณหภูมิห้อง ยึดเกาะกันแบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) ทำให้เกิดสมมาตรแบบซิวตามแนวแกนของเฮกซะโกนอล (Hexagonal) ความเป็นซิวนี้เองเป็นสิ่งที่ทำให้เกิดสมบัติต่าง ๆ ของ  $\text{ZnO}$  เช่น ความเป็นไพเอโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) และการเกิดโพลาริเซชัน (Polarization) ขึ้น  $\text{ZnO}$  มีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะตั้งแต่  $10^{-4}$ - $10^8 \Omega\text{cm}$  (Carcia และคณะ, 2003) และมีค่าความคล่องตัวของพาหะโฮลและอิเล็กตรอนเท่ากับ  $5$ - $50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  และ  $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  ตามลำดับและมีพลังงานกระตุ้น (Exciton Energy) เท่ากับ  $60 \text{ meV}$   $\text{ZnO}$  มีค่า  $E_g$  อยู่ระหว่าง  $3.3$  -  $3.4 \text{ eV}$  สามารถดูดกลืนแสงตั้งแต่ความยาวคลื่น  $200\text{nm}$  ถึง  $400\text{nm}$  และมีค่า  $T\%$  ในช่วงที่มองเห็นได้สูงมากกว่า  $85\%$  (Krongarrom และคณะ, 2012) จึงทำให้  $\text{ZnO}$  เป็นหนึ่งตัวเลือกที่เหมาะสมในการนำมาสร้าง ETL อย่างไรก็ตาม Photocurrent gain ที่ได้นั้นส่วนใหญ่แล้วมีค่าน้อยกว่า  $10^2$  เท่าเมื่อเทียบกับสภาวะมืด มีค่าการสะท้อนของแสง ( $R\%$ ) ที่สูง และการดักจับแสง (Light-trapping) ในฟิล์ม  $\text{ZnO}$  ยังไม่ดีพอจึงทำให้ได้ ๆ ต่ำ ดังนั้นการพัฒนา Photocurrent จึงเป็นสิ่งสำคัญสำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์

จากการศึกษาวิจัยของกลุ่มวิจัยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (SUT) นั้นผู้วิจัยได้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท (Spherical nanocrystalline- $\text{ZnO}:\text{Bi}$ : snc- $\text{ZnO}:\text{Bi}$ ) ด้วยกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel) และเติมสารลดแรงดึงผิวเซททิลไตรทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyl trimethylammonium bromide: CTAB) และใช้เทคนิคการเคลือบฟิล์มด้วยแรงเหวี่ยง (Spin coating) ซึ่งฟิล์มที่ได้มีคุณภาพที่ดี และเกิดผลึกทรงกลมนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทที่อุณหภูมิในการแอนนัล (Annealed)  $350$ - $550^\circ\text{C}$  ค่า  $R\%$  ที่ได้น้อยกว่า  $17\%$  และค่า  $T\%$  มากกว่า  $90\%$  ในช่วงความยาวคลื่น  $390$ - $800 \text{ nm}$  และให้ Photocurrent gain สูงมากถึง  $2 \times 10^4$  เท่าเมื่อเทียบกับสภาวะมืด ในการศึกษาเบื้องต้นพบว่าผิวของฟิล์มบาง snc- $\text{ZnO}:\text{Bi}$  ปรากฏอนุภาคผลึกนาโนทรงกลมที่มีขนาดประมาณ  $10$ - $20 \text{ nm}$  และสามารถนำฟิล์มบาง snc- $\text{ZnO}:\text{Bi}$  ที่กลุ่มวิจัยสังเคราะห์ขึ้นนำมาเป็นวัสดุสำหรับ ETL ของ PSC ได้ (Rattanawichai และคณะ, 2017)

## 2.2.4 โครงสร้างและส่วนประกอบของ PSC

การศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง  $\text{sn-c-ZnO:Bi}$  สำหรับเป็น ETL นั้นจำเป็นต้องเข้าใจเกี่ยวกับคุณลักษณะทางโครงสร้างพันธะเคมี โครงสร้างผิวฟิล์ม สมบัติทางแสง และทางไฟฟ้า เพื่อเป็นแนวทางการผลิตฟิล์มให้มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้นรวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้ในโครงสร้างของ PSC ให้มีคุณภาพเพิ่มขึ้น ให้สอดคล้องกับกระบวนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ในเชิงอุตสาหกรรมได้ โดยทั่วไป PSC มีส่วนประกอบที่สำคัญ เช่น TCO, ETL, PS, HTL และ Anode

PS เป็นวัสดุออร์กาโนเฮลิคเมนทอลฮาไลด์ (organometallic halide) ซึ่งจะอยู่ระหว่าง ETL และ HTL เมื่อมีแสงตกกระทบบนชั้นเพอรอฟสไกต์จะสร้าง  $e^-$  และ  $h^+$  ส่วนเกินขึ้นมา จากนั้น  $e^-$  ส่วนเกินจะเคลื่อนผ่านชั้น ETL ขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode) และไหลเข้าโหลด (Load) ส่วน  $h^+$  ส่วนเกินจะเคลื่อนผ่าน HTL ขั้วไฟฟ้าแอโนด และไหลเข้าโหลดแสดงในการเคลื่อนที่ของ  $e^-$  และ  $h^+$  ส่วนเกินเมื่อมีแสงตกกระทบบน



รูปที่ 2.7 การเคลื่อนที่ของ  $e^-$  และ  $h^+$  ส่วนเกินเมื่อมีแสงตกกระทบบน

## 2.2.5 องค์ประกอบของชั้น PS

วัสดุ PS ใช้สำหรับดูดกลืนแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบของออร์กาโนเฮลิคเมนทอลไฮบริด (Organohalide-metal hybrid) เช่น ไอออนบวกของอินทรีน และเติมด้วยเมธิลแอมโมเนียม ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  methyl-ammonium 'MA') และฟอร์มามิดีน ( $\text{HC(NH}_2)_2^+$  formamidinium 'FA') กับไอออนบวกของโลหะ เช่น  $\text{Pb}^{2+}$   $\text{Sn}^{2+}$   $\text{Eu}^{2+}$   $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Ge}^{2+}$

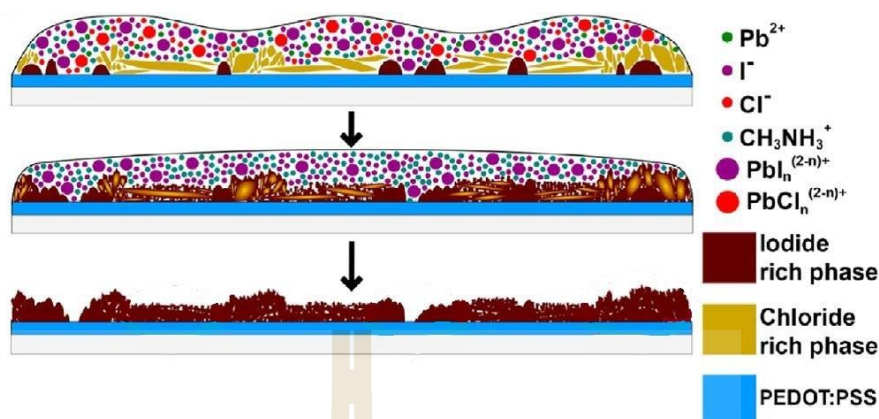
โดยไอออนบวกของโลหะนี้สามารถรวมกับไอออนลบของเฮไลด์ เช่น  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  และ  $\text{I}^-$  โดยการรวมกันนั้นจะมีสัดส่วนต่างๆ เช่น  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ ,  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$ ,  $\text{MAPbBr}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ ,  $\text{FAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ ,  $(\text{MA})_x(\text{FA})_{(1-x)}\text{PbI}_3$ ,  $\text{Cs}_x(\text{MA})_{(1-x)}\text{PbI}_3$ ,  $\text{MASn}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{I}_3$  และ  $(\text{FAPbI}_3)_{(1-x)}(\text{MAPbBr}_3)_x$  แต่ที่ศึกษากันอย่างมาก คือ  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$  and  $\text{FAPbI}_3$  (Yang และคณะ, 2016) วัสดุ PS สำหรับ PSC ที่มีความนิยมใช้มากจะมีอยู่ 3 ชนิดจากทั้งหมดประมาณ 100 ชนิด

#### เมทิลแอมโมเนียมลิควิดไทรไอโอไดด์ (Methylammonium lead triiodide: $\text{MAPbI}_3$ )

วัสดุ PS จากเมทิลแอมโมเนียมลิควิดไทรไอโอไดด์ ( $\text{MAPbI}_3$ ) ให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงที่สุดอยู่ที่ 18.1 % (Williams และคณะ, 2014) ค่า Photocurrent สูง และความยาวการแพร่ของประจุพาหะมาก เมื่อเทียบกับ  $\text{FAPbI}_3$  ในขั้นตอนแรกนั้นเริ่มจากการรวมสารเข้าด้วยกันในรูปของเหลวอิเล็กโทรไลต์ (Liquid electrolyte) ของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง (Dye sensitized solar cell: DSSC) หลังจากทดสอบภายใต้แสงพบว่าไม่เสถียรอย่างมากและค่อยๆ ละลายในของเหลวอิเล็กโทรไลต์ โดยหลังจาก 10 นาทีค่าประสิทธิภาพลดต่ำลงมาก ต่อมา Im, 2012 และคณะ นำเสนองานวิจัยของควอนตัมดอทสารอนินทรีย์จาก  $\text{MAPbI}_3$  มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2-3 nm ให้ประสิทธิภาพถึง 6.5%

#### เมทิลแอมโมเนียมลิควิดไทรไอโอไดด์ผสมอะตอมคลอรีน ( $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ )

เมทิลแอมโมเนียมลิควิดไทรไอโอไดด์ผสมอะตอมคลอรีน ( $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ ) เป็นการผสมอะตอมเฮไลด์เพอรอฟสไกต์สร้างโดยใช้ทั้งคลอรีน (Cl) และไอโอดีน (I) เป็นอะตอมเฮไลด์ ไอออนลบ PS ชนิด  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$  พบว่ามีค่าความยาวในการแพร่ของประจุพาหะที่ยาว และช่วยปรับปรุงเสถียรภาพได้ดีเมื่อเปรียบเทียบกับ  $\text{MAPbI}_3$  เนื่องจากสถานะของสารเจือคลอไรด์จะหายไปจาก  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$  เพราะวาล์วคลอไรด์ไอออนจะหลอมละลายที่อุณหภูมิ  $103^\circ\text{C}$  และมีโครงสร้างเป็นอาร์มอर्फัส (Amorphous lead-containing phase) ส่วนในงานอื่นๆ พบว่าคลอไรด์มีผลต่อพลวัตนิวเคลียสของ PS แต่ตรวจไม่พบในฟิล์ม PS (Gratzel และคณะ, 2014) ต่อมา (Williams, 2014 และคณะ) แสดงให้เห็นว่าเฟสเมทิลแอมโมเนียมลิควิดไทรไอโอไดด์เป็นสารละลายที่เจืออยู่แต่สามารถหายไปเมื่อทำการแอนนัลด้วยความร้อน แสดงในรูปที่ 2.8 ด้านบนสุด แสดงการเกิดนิวเคลียสระหว่างการเคลือบ และตรงกลาง แสดงวิวัฒนาการของเฟส (Phase evolution) และการเปลี่ยนแปลงขณะแอนนัลด้วยความร้อน (Growth during annealing) และ ด้านล่าง แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม PS ที่ใช้สารตั้งต้นซึ่งมีอัตราส่วนของเมทิลแอมโมเนียมไอโอไดด์ (Methylammonium iodide: MAI) : เลดไดคลอไรด์ (Lead dichloride:  $\text{PbCl}_2$ ) (3 : 1)



รูปที่ 2.8 กลไกการเปลี่ยนแปลงรูปแบบวัสดุ PS จากการแอนนัลด้วยความร้อน (Yang และคณะ, 2016)

Williams, 2014 และคณะ ได้ศึกษาการมีอยู่ของคลอไรด์ใน  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$  และบันทึกการตรวจจับก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCL) ในระหว่างการแยกด้วยความร้อนของ  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$  ต่อมา Unger, 2014 และคณะ ใช้เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence) พบว่าคลอไรด์มีอยู่ทั้งภายในโครงสร้างแลตทิซ และขอบเขตของเกรน (Grain) เมื่อแอนนัลด้วยความร้อนคลอไรด์จะแสดงเป็นสารเจือและเป็นผิวพาสซีเวเตอร์ (Passivator) ต่อมา Colella, 2014 และคณะ ใช้เทคนิคการวิเคราะห์พลังงานของโฟโตอิเล็กตรอน (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) สรุปได้ว่า คลอไรด์ที่อยู่ใกล้กับผิวสัมผัสระหว่างชั้น PS และไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) หลังจากทำการแอนนัลชั้น PS ที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  ทำให้เกิดการโค้งตัวที่ผิวหน้า และเพิ่มการแพร่ของอิเล็กตรอน

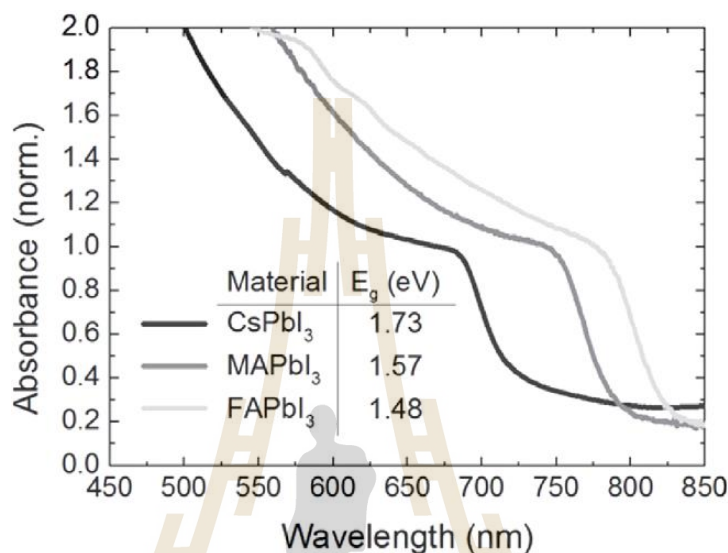
#### ฟอร์มามิเดียมลิทเฮไลด์ (formamidinium lead halide: $\text{FAPbI}_3$ )

$\text{FAPbI}_3$  ถูกนำมาใช้สร้าง PSC เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ และเสถียรภาพ โดยเปรียบเทียบ  $\text{MAPbI}_3$  และซีเซียมเลดไอโอไดด์ (Cesium lead iodine:  $\text{CsPbI}_3$ ) กับฟอร์มามิเดียม (FA) พบว่า FA มีรัศมีไอออนเพิ่มขึ้นทำให้  $\text{FAPbI}_3$  มีการดูดกลืนความยาวคลื่นแสง ( $\lambda$ ) ที่กว้างขึ้น และค่าช่องว่างพลังงานลดลง  $\text{FAPbI}_3$  มีค่า  $E_g$  เท่ากับ 1.48 eV เมื่อเปรียบเทียบกับ  $\text{MAPbI}_3$  ที่ 1.57 eV และ  $\text{CsPbI}_3$  ที่ 1.73 eV ดังแสดงในรูปที่ 2.9

ต่อมา Lee, 2014 และคณะ ศึกษาฟิล์ม  $\text{FAPbI}_3$  หนา  $\sim 300$  nm และเคลือบด้วยชั้น  $\text{MAPbI}_3$  บาง ๆ ด้านบนของชั้นเมโซพอร์ัสไททาเนียมไดออกไซด์ (Mesoporous  $\text{TiO}_2$ ) (Mesoporous คือ โครงสร้างที่มีขนาดรูพรุนเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ระหว่าง 2-50 nm (รุ่งโรจน์ชัยพร, 2554)) ทำให้ PSC มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานถึง 16.01% ชั้น  $\text{MAPbI}_3$  บาง ๆ ที่เคลือบไว้สามารถดูดกลืน



λ ได้มากกว่า 700 nm ซึ่ง FAPbI<sub>3</sub> จะดูดกลืนได้น้อยกว่า ดังนั้นจึงสามารถช่วยปรับปรุง  $J_{sc}$   $V_{oc}$  และฟิลแฟกเตอร์ (Fill Factor, FF) สูงอยู่ที่ประมาณ 74% แสดงให้เห็นว่ามีค่าความต้านทานอนุกรม (Series resistance:  $R_s$ ) ที่น้อย และเพิ่มค่าความต้านทานขนาน (Shunt resistance:  $R_{sh}$ )



รูปที่ 2.9 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ FAPbI<sub>3</sub>, MAPbI<sub>3</sub> และ CsPbI<sub>3</sub> (Eperon และคณะ, 2014)

## 2.2.6 ความยาวของการแพร่ประจุพาหะ

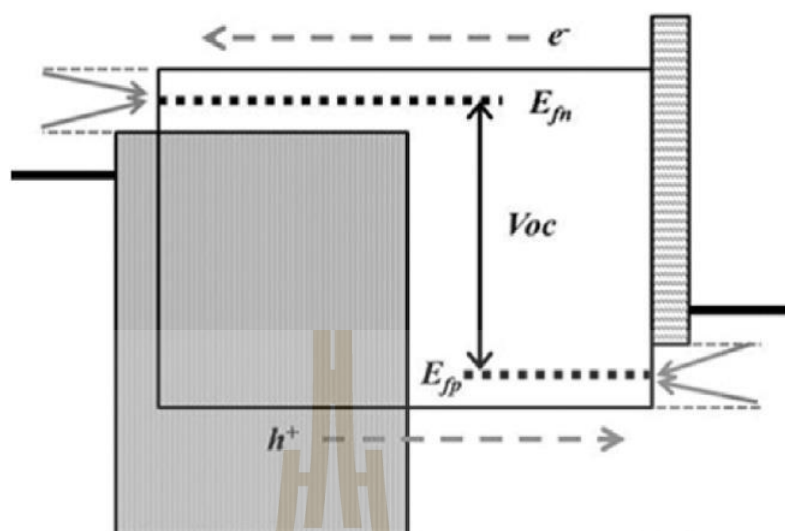
ความยาวของการแพร่ประจุพาหะ ( $L_D$ ) ทั้งฮาไลด์แบบผสม (Mixed halide) และ ไตรไอโอโดเพอโรฟสไกต์ (Triiodide perovskite) นั้นมีความสำคัญต่อ PCE ซึ่งค่า  $L_D$  สามารถเพิ่มขึ้นได้โดยการควบคุมส่วนประกอบของฟิล์ม และลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่ดี มีขนาดเม็ดผลึกที่สม่ำเสมอ จากการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีการที่ดี ต่อมา Stranks, 2013 และคณะ อธิบายถึงฮาไลด์เพอโรฟสไกต์แบบผสม (Mixed-halide perovskite) ของ MAPbI<sub>(3-x)</sub>Cl<sub>x</sub> มีค่า  $L_D$  มากกว่า 1  $\mu\text{m}$  ซึ่งมากกว่า MAPbI<sub>3</sub> ซึ่งมี  $L_D$  ประมาณ 100 nm ต่อมา Zhao, 2014 และคณะ ได้นำเสนอเพอโรฟสไกต์ MAPbI<sub>3</sub> ที่มีค่าการแพร่ของอิเล็กตรอน (Electron diffusion) ที่ยาวกว่า 1  $\mu\text{m}$  โครงสร้างแบบ Mesoporous TiO<sub>2</sub> ที่มีความหนาชั้น TiO<sub>2</sub> เท่ากับ 650 nm ให้ความยาวการแพร่มีค่ามากกว่าความหนาของชั้นเพอโรฟสไกต์ที่มีความหนาอยู่ที่ 300-500 nm คุณสมบัติดังกล่าวนี้ทำให้ค่าช่วงอายุพาหะ(carrier lifetimes  $\tau_c$ ) มีค่ายาวนาน ทำให้อัตราการรวมตัวกันของพาหะ (Recombination rates) มีค่าต่ำ และประสิทธิภาพสูง ซึ่งความยาวการแพร่ของโฮลและอิเล็กตรอนนั้นไม่จำเป็นต้องมีค่าเท่ากัน ต่อมา Eperon, 2014 และคณะ ได้นำเสนองานวิจัยที่แสดงค่าความยาวการแพร่ของโฮลใน

FAPbI<sub>3</sub> มีค่า  $813 \pm 72$  nm ซึ่งมีค่ามากกว่าการแพร่ของอิเล็กตรอนที่มีค่า  $177 \pm 20$  nm แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงการรวบรวมความยาวการแพร่  $L_D$  ในวัสดุ PS แต่ละชนิด

วัสดุ PS	$L_D$	ขนาดผลึก	อ้างอิง
MAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub>	$>1 \mu\text{m}$	N/A	Stranks และคณะ, 2013
MAPbI <sub>3</sub>	100 nm	N/A	Zhao และคณะ, 2014
	$1 \mu\text{m}$	N/A	
FAPbI <sub>3</sub>	$(813 \pm 72)$ nm	N/A	Eperon และคณะ, 2014
	$(177 \pm 20)$ nm	N/A	
MAPbI <sub>3</sub>	886 nm	400 nm	Xiao และคณะ, 2014
	282 nm	260 nm	
MAPbI <sub>3</sub>	$(175 \pm 25) \mu\text{m}$	-	Dong และคณะ, 2015
MAPbI <sub>3</sub>	$>3.5 \mu\text{m}$	250–2250 nm	Deng และคณะ, 2015
MAPbI <sub>3</sub>	721 nm	N/A	Shao และคณะ, 2014
MAPbI <sub>3</sub>	390 nm	N/A	Heo และคณะ, 2015

แรงดันเปิดวงจร ( $V_{oc}$ ) มีค่าขึ้นอยู่กับ  $E_m - E_{fp}$  คือผลต่างระหว่างระดับ Quasi-Fermi ของอิเล็กตรอน ( $E_m$ ) และโฮล ( $E_{fp}$ ) แสดงในรูปที่ 2.10 เมื่อใช้ MAPbI<sub>3</sub> เป็นชั้นรับแสงจะทำให้ได้  $V_{oc}$  ในอุปกรณ์มากสุดอยู่ในช่วง 1.32-1.34 V เมทิลแอมโมเนียมลิทไดโตรีโบไรด์ (Methylammonium lead tribromide: MAPbBr<sub>3</sub>) มีค่า  $E_g$  เท่ากับ 2.3 eV มากกว่า MAPbI<sub>3</sub> ซึ่งมีค่า  $E_g$  เท่ากับ 1.55 eV ทำให้เกิดผลต่างมากขึ้น ช่วยเพิ่มค่า  $V_{oc}$  ได้ถึง 1.4 V และชั้นนำส่งพาหะที่ดียังสามารถช่วยให้  $V_{oc}$  เพิ่มขึ้นด้วย ต่อมา Edri, 2014 และคณะ ได้สร้าง PSC โครงสร้าง FTO/c-TiO<sub>2</sub>/mp Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ MAPbBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CPB)/Au ซึ่งได้ค่า  $V_{oc}$  สูงถึง 1.5 V และทำให้สามารถลดอัตราการรวมตัวกันใหม่ได้ในชั้นดูดกลืนแสง (Photoactive) อย่างไรก็ตามเมื่อนำโลหะออกไซด์มาเป็นชั้น HTL เช่น คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) : นิกเกิลไดออกไซด์ (NiO<sub>x</sub>) จะมีค่าความนำทางไฟฟ้าที่ดีกว่าวัสดุ Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Polystyrene Sulfonate (PEDOT:PSS) ส่งผลให้มีค่า  $V_{oc}$  ที่สูง ดังนั้นการจัดระดับพลังงาน (Energy level alignment) ที่ดีระหว่างชั้นนำส่งพาหะกับชั้น PS จะสามารถเพิ่มค่า  $V_{oc}$  ได้

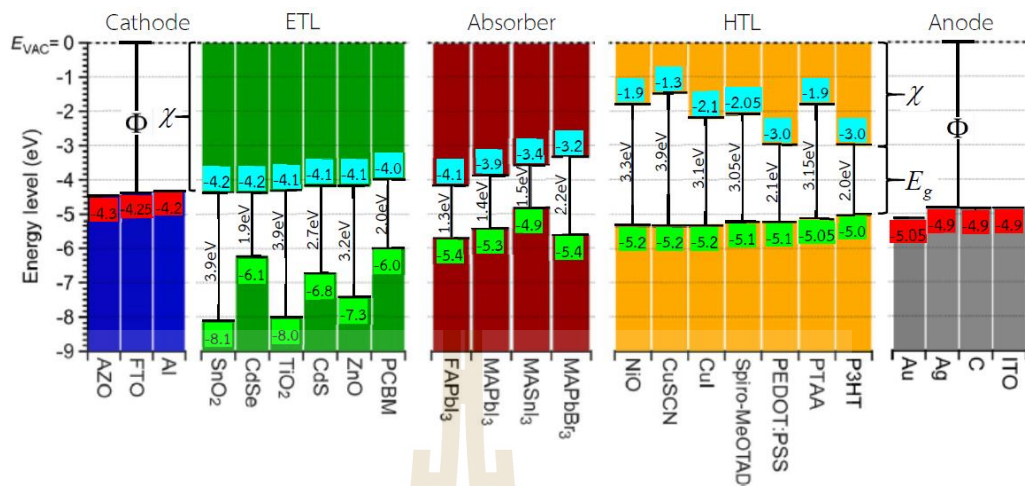


รูปที่ 2.10 ระดับพลังงานผลต่างระหว่าง  $E_{fn}$  และ  $E_{fp}$  (Yang และคณะ, 2016)

ค่า FF ของอุปกรณ์เป็นผลจากการเดินทางของประจุพาหะ และอัตราการรวมตัวกันของประจุพาหะ โดยทั่วไปชั้น PS ที่บางกว่าจะสามารถเพิ่มค่า FF ได้มากขึ้น เนื่องจากประจุพาหะมีประสิทธิภาพการเคลื่อนย้ายทำให้ลดอัตราการรวมตัวใหม่ของพาหะที่จุดบกพร่องบริเวณพื้นผิว และจุดบกพร่องบริเวณ โครงผลึกในระดับนาโน

### 2.2.7 คุณสมบัติของรอยสัมผัสระหว่างชั้นต่างๆ ที่มีผลต่อ PSC

การปรับปรุงประสิทธิภาพของ PSC จำเป็นต้องพิจารณาถึงคุณสมบัติทางแสง ทางโครงสร้างของชั้นดูดกลืนแสง และการเลือกขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมเพื่อลดผลของรอยสัมผัสที่ผิว การวิเคราะห์คุณสมบัติของรอยสัมผัสที่ผิวนั้นสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Electron-beam-induced current (EBIC) ซึ่งแสดงถึงประสิทธิภาพการเดินทาง และการรวบรวมประจุพาหะที่ผ่านบริเวณรอยสัมผัสระหว่างชั้น PS และบริเวณชั้นนำส่งพาหะทั้งสอง ดังนั้นการเลือกวัสดุสำหรับ ETL และ HTL มีความสำคัญมากเพื่อช่วยลดอัตราการรวมตัวกันของประจุที่พื้นผิวส่งผลให้มีพลังงานสูญเสียที่จุดเชื่อมต่อที่ผิวสัมผัสของวัสดุต่างชนิดกัน (Heterojunction interfaces) รูปที่ 2.11 แสดงการจัดวางระดับพลังงานของกลุ่มวัสดุหลายชนิดที่นิยมนำมาสร้าง PSC



รูปที่ 2.11 การจัดวางระดับพลังงานที่เหมาะสมของกลุ่มวัสดุสำหรับ โครงสร้างของ PSC (ดัดแปลง จาก Song และคณะ, 2016)

โดยทั่วไป ETL นิยมใช้โลหะออกไซด์ เช่น  $\text{TiO}_2$  ซึ่งเป็นที่นิยมมาก อย่างไรก็ตาม วัสดุอื่น ๆ ที่มีโครงสร้างแบบเมโซพอร์สก็สามารถนำมาสร้าง ETL ได้ เช่น ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) สตรอนเทียมไททาเนต (Strontium titanate:  $\text{SrTiO}_3$ ) ซิลิคอนไดออกไซด์ (Silicon dioxide:  $\text{SiO}_2$ ) และ เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium dioxide:  $\text{ZrO}_2$ ) ซึ่งจะมีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้างมากสามารถนำมาใช้เพื่อเพิ่ม  $V_{oc}$  ให้กับ PSC วัสดุสำหรับ ETL หลายชนิดได้นำมาเป็นส่วนประกอบในโครงสร้าง n-i-p รวมถึง  $\text{ZnO}$  ทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) แคดเมียมซีลีไนด์ (CdSe) และ แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) ในวัสดุที่กล่าวมานี้  $\text{SnO}_2$  ได้ถูกนำมาใช้สร้าง PSC และได้ PEC ถึง 18% จากการวางระดับพลังงานของวัสดุที่ดี (Baena และคณะ, 2015)

วัสดุสำหรับ HTL ที่ใช้กันทั่วไปแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ วัสดุที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก โพลีเมอร์อินทรีย์ (Organic polymers) และ อินทรีย์ (Inorganics) วัสดุประเภทโมเลกุลขนาดเล็กโดยเฉพาะ 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl amine)-9,9'-spirobifluorene (spiro-MeOTAD) ได้ถูกใช้กันอย่างแพร่หลายเพื่อเป็นวัสดุสำหรับ HTL ใน PSC เพื่อให้ PCE สูง ต่อมา Yang, 2015 และคณะ ได้ใช้โพลีไตรอะซิไรไมด์ (PTAA) เป็นวัสดุสำหรับ HTL ใน PSC ส่งผลให้ได้ PCE ของเซลล์สูงประมาณ 20.2% สำหรับวัสดุ เช่น Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl ( $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{S}$ ) และ โพลีเมอร์อินทรีย์ อื่นๆ นั้น ได้นำมาใช้สร้าง PSC ซึ่งให้ PCE อยู่ระหว่าง 12-15% สำหรับวัสดุอินทรีย์ที่นำมาสร้าง HTL มักถูกเจือปนด้วย Lithiumbis (trifluoromethanesulfonyl) imide ( $\text{LiC}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$ ) และ 4-tertbutylpyridine ( $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$ ) เพื่อปรับปรุง HTL และให้ PCE สูงขึ้น แม้ว่า HTL จะให้คุณสมบัติการขนส่งประจุพาหะที่ดี PCE ของเซลล์สูงขึ้น แต่วัสดุดังกล่าวมีราคา

แผงไม่เหมาะกับการผลิตเชิงอุตสาหกรรม ในทางตรงกันข้ามวัสดุอินทรีย์ เช่น คอปเปอร์ไอโซไซยานาต ( $\text{CuSCN}$ )  $\text{NiO}$  และ คอปเปอร์เจอนิกเกิลไดออกไซด์ ( $\text{CuNiO}_x$ ) จะมีความคุ้มค่าน่ากว่า อีกทั้งยังให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงประมาณ 17.7% จากงานวิจัยของ Jung, 2015 และคณะ)

โดยปกติ PSC ที่ไม่มี HTL ให้ PCE อยู่ในช่วง 5-12% จากการสร้างขึ้นภายใน Grove box (Hao และคณะ, 2014) (Etgar และคณะ, 2012) อย่างไรก็ตามวัสดุสำหรับ HTL นั้นจะมีความสำคัญมากสำหรับเซลล์ที่มีชั้น PS คุณภาพที่สูง และ มีรอยสัมผัสที่ดี วัสดุโลหะที่มีค่าพลังงาน (Work function :  $\phi$ ) สูงจะสามารถแยกโฮลออกจากชั้น PS ได้ดี

PSC ที่ไม่มี ETL สามารถให้ PCE ประมาณ 14% (Ke และคณะ, 2015) (Liu และคณะ, 2013) แม้ว่า PCE ของ PSC เหล่านี้จะน้อย เนื่องจากมีความสามารถในการแยกประจุพาหะจากชั้น PS ยังไม่ดี และเกิดอัตราการรวมตัวกันของประจุที่พื้นผิวรอยสัมผัสสูง

### 2.2.8. เทคนิคการเคลือบชั้น PS

PCE ของ PSC ส่วนใหญ่ถูกกำหนดจากคุณภาพของชั้นฟิล์มบาง โดยเฉพาะชั้น PS ดังนั้นเพื่อให้เซลล์แสงอาทิตย์มีคุณภาพสูง พื้นผิวที่มีความสม่ำเสมอ ไม่มีสิ่งเจือปน และมีโครงสร้างผลึกที่ดี จึงเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องพิจารณา เช่น เทคนิคการเคลือบ สารที่ใช้เตรียม เงื่อนไขการเตรียม และการเจือสาร ทั้งหมดนี้จะมีผลอย่างมากสำหรับ โครงสร้างผลึก และคุณภาพของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ กระบวนการเคลือบสามารถแบ่งออกได้เป็นหลายแบบ เช่น การเคลือบสารละลายหนึ่งขั้นตอน (Single-step solution deposition) การเคลือบสารละลายสองขั้นตอน (Two-step solution deposition) การเคลือบแบบไอโดยใช้สารละลาย (Vapor-Assisted Solution deposition) และการเคลือบสารด้วยไอระเหยความร้อน (Thermal vapor deposition) แสดงดังรูปที่ 2.12

#### การเคลือบสารละลายหนึ่งขั้นตอน (Single-step)

การเคลือบสารละลาย Single-step แสดงในรูปที่ 2.12 (ก) เป็นวิธีการที่ใช้กันแพร่หลายสำหรับเตรียมฟิล์มบาง PS เพราะเป็นวิธีที่ง่าย และต้นทุนการผลิตต่ำ โดยเริ่มจากการละลายส่วนผสมของ MAI และเลดเฮไลด์ ( $\text{PbX}_2$ ,  $X = \text{I}$  หรือ  $\text{Cl}$ ) ในแกรมนำบิวทีโรแลคโตน (GBL) ไดมัลทิลฟอร์มามิด (DMF) หรือ ไดมัลทิลซัลโฟไซด์ (DMSO) เพื่อเตรียมสารตั้งต้นฟิล์ม PS และสามารถเตรียมเคลือบด้วยวิธีหมุนด้วยแรงเหวี่ยง จากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิในช่วง  $100\text{-}150^\circ\text{C}$  ฟิล์ม PS สามารถเคลือบด้วยวิธีอื่น เช่น การใช้สเปร์ย์ การใช้เครื่องพิมพ์หัวฉีด ซึ่งสามารถผลิตพื้นที่ขนาดใหญ่ได้ แต่ PCE จะน้อยกว่าวิธีการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยง เนื่องจากพื้นที่ขนาดใหญ่มีความยุ่งยากในการควบคุมคุณภาพพื้นผิวฟิล์ม และความสม่ำเสมอของฟิล์ม

### การเคลือบสารละลายสองขั้นตอน (Two-step)

การเคลือบสารละลาย Two-step แสดงในรูปที่ 2.12 (ข) นำเสนอโดย Mitzi และคณะในปี 1998 โดยเริ่มจากการเตรียมชั้นฟิล์ม  $PbI_2$  ละลายใน DMF จากนั้นนำสารละลายเคลือบลงบนแผ่นฐานด้วยวิธีหมุนด้วยแรงเหวี่ยง และให้ความร้อนที่อุณหภูมิในช่วง  $40-100^{\circ}\text{C}$  จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปจุ่มในสารละลาย MAI ที่ละลายอยู่ในไอโซโพรพานอล (IPA) และให้ความร้อนที่อุณหภูมิในช่วง  $40-100^{\circ}\text{C}$  เมื่อแห้งแล้วจะได้ฟิล์ม PS เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการเคลือบสารละลาย Single-step วิธีการเคลือบสารละลาย Two-step จะมีความสม่ำเสมอที่ดีกว่า และให้ PCE ที่สูงกว่า

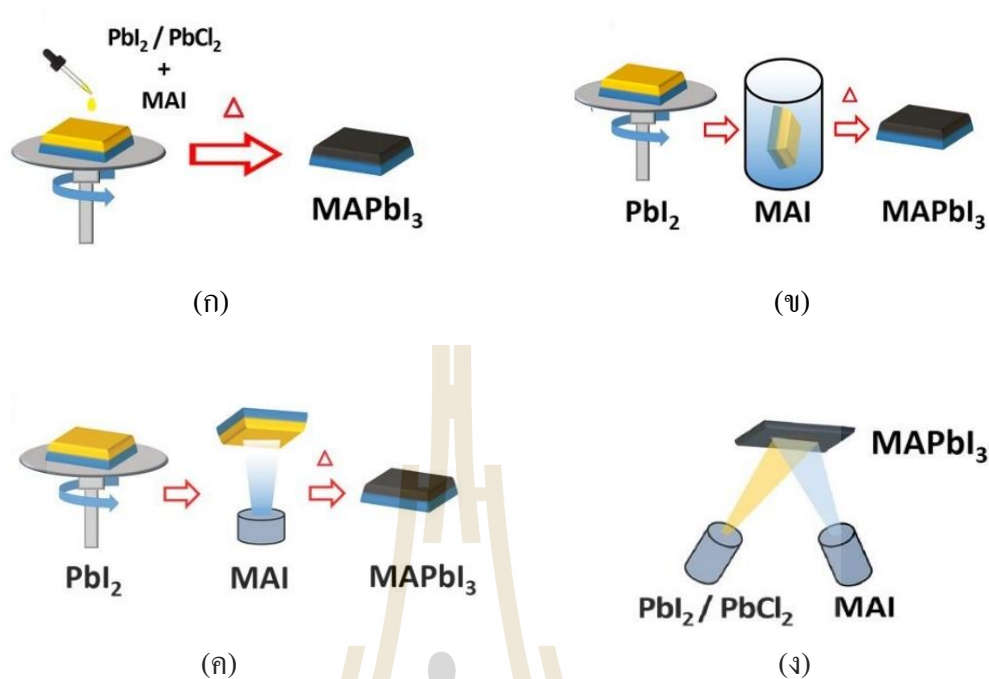
### การเคลือบด้วยไอของสารละลาย (Vapor-Assisted)

การเคลือบสารละลาย Vapor-Assisted แสดงในรูปที่ 2.12 (ค) ที่ใช้วิธีการระเหย ซึ่งจะคล้ายกับการเคลือบสารละลาย Two-step โดยเริ่มจากการเตรียมชั้นฟิล์ม  $PbI_2$  โดยวิธีการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยง จากนั้นทำการระเหยไอของ MAI วิธีนี้สามารถควบคุมลักษณะทางพื้นผิวได้ดี และสามารถหลีกเลี่ยงการปนเปื้อนของฟิล์ม วิธีนี้ให้พื้นผิวที่สม่ำเสมอ ขนาดผลึกที่ใหญ่ และมีความบริสุทธิ์สูง แต่ยังมีข้อเสีย เช่น ปฏิกริยาเปลี่ยนจากของแข็งเป็นของเหลวใช้เวลานาน และ PCE ที่ได้ในช่วง  $10-12\%$

### การเคลือบสารด้วยไอระเหยความร้อน (Thermal vapor)

การเคลือบสารด้วย Thermal vapor เป็นวิธีการที่ใช้กันแพร่หลายเพื่อให้ฟิล์มที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง และมีความหนาสม่ำเสมอ ได้ทดลองโดย Mitzi, 1999 และคณะ ต่อมา Snaitth ได้ทดลองการเคลือบสารด้วย Thermal vapor ที่ใช้ 2 แหล่งกำเนิดเพื่อเตรียมฟิล์ม PS แสดงในรูปที่ 2.12 (ง) ให้ PCE ที่ได้ เกินกว่า  $15\%$  วิธีนี้คล้ายกับเทคนิคการเคลือบแบบไอ (Vapor-based deposition) ที่สร้างแต่ละชั้น โดยใช้การระเหิดในสุญญากาศและการเคลือบแบบไอเคมี (Chemical vapor deposition)

ฟิล์ม PS ที่เตรียมโดยวิธีนี้มีสม่ำเสมอมากเมื่อเทียบกับฟิล์มที่เตรียมจากวิธีการละลาย (Solution processing) อย่างไรก็ตามวิธีการนี้ต้องมีการควบคุมอุณหภูมิ เนื่องจากจะไม่เสถียรภาพในอุณหภูมิสูง



รูปที่ 2.12 วิธีการเคลือบชั้น PS ในแบบต่างๆ (ก) Single-step solution deposition (ข) Two-step solution deposition (ค) Vapor-Assisted Solution Deposition และ (ง) Thermal vapor deposition (Song และคณะ, 2016)

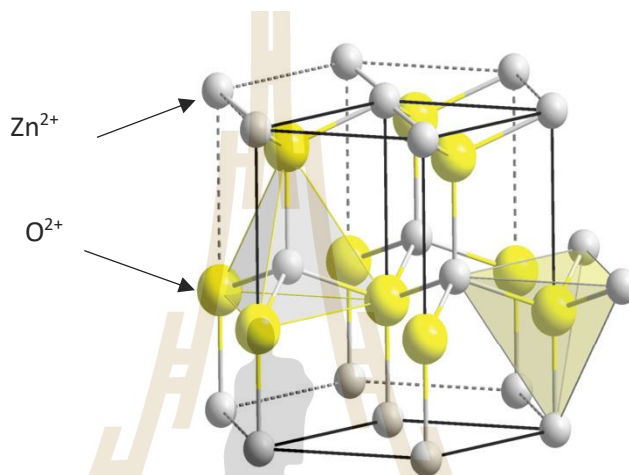
ในงานศึกษาวิทยานิพนธ์นี้ได้เน้นการใช้ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi เพื่อเป็น ETL ของ PSC ซึ่งผลิตแบบ โชล-เจล ที่มีการขึ้นจดสิทธิบัตรเลขที่คำขอ 1501007762 เพื่อประยุกต์ใช้เป็นชั้นนำส่งพาหะอิเล็กตรอน เนื่องจากมีข้อดีต่างๆ เช่น มีค่า Photocurrent ที่สูง มีอัตราการเพิ่มขึ้นของการทะลุผ่านของแสงสูง และพื้นผิวมีความสม่ำเสมอ

### 2.2.9 คุณสมบัติทางโครงสร้างและพันธะทางเคมีของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi

โดยทั่วไปในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นส่วนสำคัญสำหรับการเกิดสารประกอบ ZnO ที่ประกอบด้วยซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต (Zinc Acetate Dihydrate: ZnAc) ซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $[Zn-(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  และใช้เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol, EG) ซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $[CH_2OHCH_2OH]$  สำหรับเป็นตัวทำละลายในสารละลายโชล-เจลของ ZnO และการแอลนิตภายใต้อุณหภูมิสูงซึ่งทำให้เกิดรวมตัวกันเป็นสารประกอบ ZnO

ZnO เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีคุณสมบัติพลังงานช่องว่างแบบตรง มีค่า  $E_g$  อยู่ระหว่าง 3.3-3.4 eV ส่งผลให้เกิดพาหะที่เพิ่มขึ้นจากการกระตุ้นด้วยแสงยูวี (UV) จนถึงช่วงแสงสีน้ำเงิน และ ZnO โปร่งแสงในช่วงคลื่นแสงที่มนุษย์มองเห็น และมีพลังงานกระตุ้นประมาณ 60 meV

ที่ความดันและอุณหภูมิปกติ ZnO มีโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal wurtzite การยึดเกาะกันเป็น Tetrahedral ทำให้เกิดสมมาตรแบบซั้วตามแนวแกนของ Hexagonal ความเป็นซั้วนี้ทำให้เกิดคุณสมบัติต่างๆของ ZnO โดยลักษณะโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ แสดงในรูปที่ 2.13 รูปแบบกลุ่มโครงสร้าง Hexagonal closed pack (HCP) มีออกซิเจนไอออน (Oxygen ions,  $O^{2-}$ ) แทรกอยู่ตรงตำแหน่งกึ่งกลางระหว่าง Zinc ions ( $Zn^{2+}$ ) Wurtzite

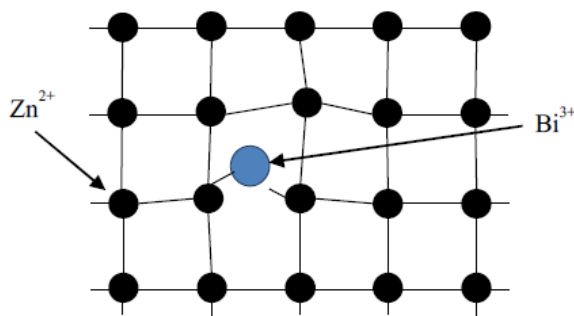


รูปที่ 2.13 โครงสร้างแบบ Wurtzite ของผลึก ZnO (Samanta และคณะ, 2017)

การเติมสารเจือใน ZnO ทำให้สามารถควบคุมสมบัติทางไฟฟ้าได้ ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเจือบิสมัท (Bi) ซึ่งเป็นอะตอมธาตุหมู่ 5 มีการเคลื่อนที่แบบแพร่แทรกเข้าไปอยู่ระหว่างอะตอม (Interstitial diffusion) ของโครงผลึกอะตอม ZnO เนื่องจากอะตอมบิสมัทเป็นไอออนโลหะธาตุหนัก มีมวลอะตอม 208.98 กรัม/โมล ขนาดรัศมีอะตอมประมาณ 0.156 nm ซึ่งใหญ่กว่า Zn ซึ่งมีขนาดรัศมี 0.135 nm จึงไม่สามารถแพร่เข้าแทนที่ได้โดยตรง (Substitution diffusion) (Kaewphoka และคณะ, 2014) แสดงดังรูปที่ 2.14 ด้วยเหตุนี้จึงอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าสูงกว่าการแพร่สารเจือชนิดอื่น

สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เป็นสารที่ช่วยลดแรงตึงผิวของสารละลายด้วยการดูดซับหรือช่วยการเชื่อมต่อที่ผิวฟิล์ม สารลดแรงตึงผิวเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วย 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนหัวหรือเรียกว่า Hydrophilic จับตัวกับน้ำได้ดี และส่วนหางเรียกว่า Hydrophobic เป็นสารชนิดที่ไม่ชอบน้ำ แสดงดังรูปที่ 2.15





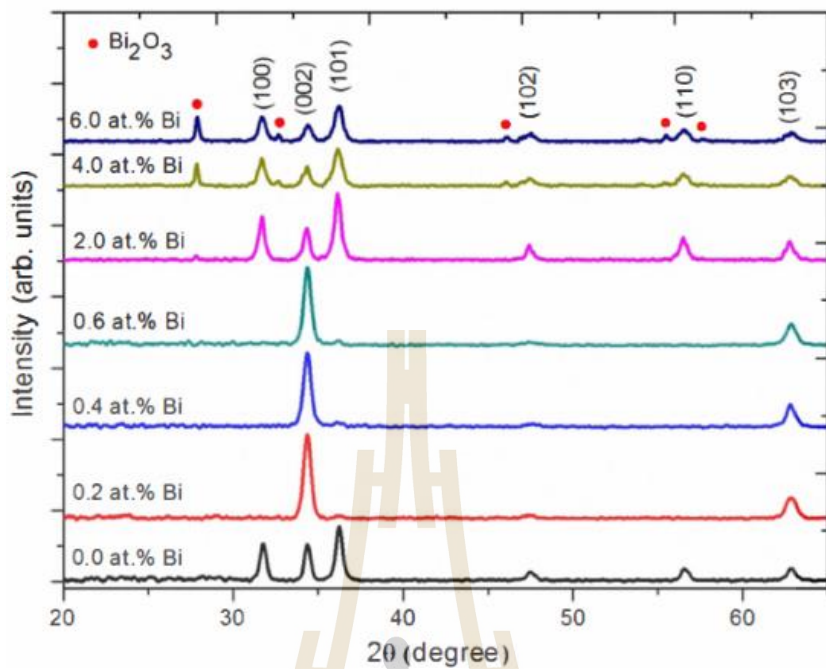
รูปที่ 2.14 การเกาะเกี่ยวของอะตอมบิสมัทแบบแทรกแพร่เข้าไปในโครงผลึกอะตอมของซิงค์ออกไซด์ (Kaewphoka และคณะ, 2014)



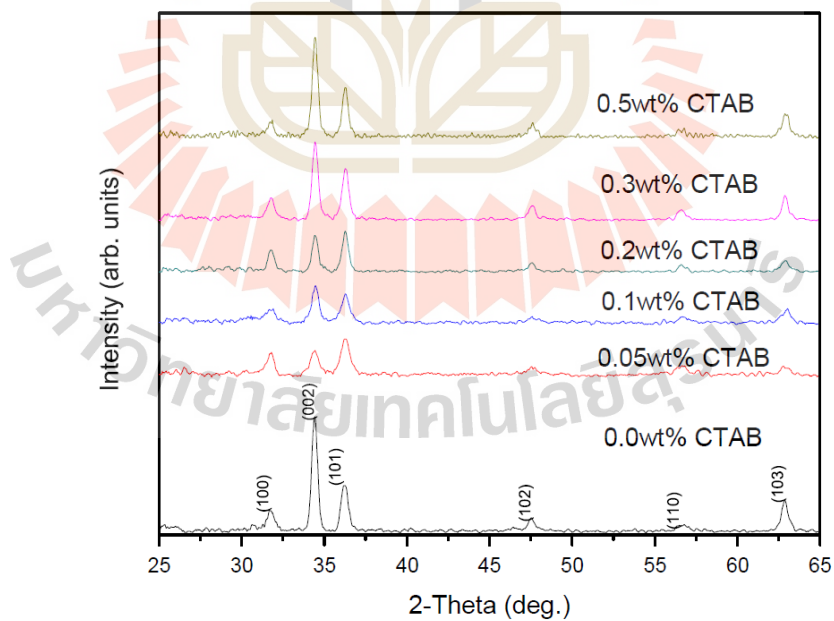
รูปที่ 2.15 ส่วนประกอบของสารลดแรงตึงผิว

ในปี ค.ศ. 2012 ภาณุวัฒน์ ครอบอารมณ และคณะได้สังเคราะห์ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ด้วยกระบวนการโซล-เจล และเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยงผ่านการแอนนิลที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลการวัด XRD พบว่าที่ปริมาณการ Bi 0.2-0.6 at.% เกิดการเรียงตัวเป็นผลึกอย่างเด่นชัดตามแนวแกนซี (C-axis) โดยเฉพาะที่ 0.2 at.% เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Bi เพิ่มขึ้นในปริมาณ 2 at.% ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi แสดงผลึกหลายรูปและเกิดผลึกของ BiO<sub>3</sub> ที่แยกเฟสจากโครงผลึกของ ZnO และเห็นได้ชัดขึ้นเมื่อเติมบิสมัทในปริมาณ 4.0 ถึง 6.0 at.% รูปแบบของ XRD แสดง ดังรูปที่ 2.16 ดังในงานวิทยานิพนธ์นี้จึงใช้ Bi ในปริมาณ 0.2 at.%

ในปี ค.ศ. 2014 ใจเพชร แก้วโกคา และคณะได้สังเคราะห์ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่เจือด้วยบิสมัทความเข้มข้น 0.2 at.% และมีการเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ในปริมาณต่างๆ โดยฟิล์มนั้นได้เคลือบบนแผ่นฐานพิวซ์ควอตซ์ ผ่านการอบความร้อนที่อุณหภูมิ 250°C เป็นเวลา 30 นาที และแอนนิลที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลการวัด XRD พบว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่เติมสารลดแรงตึงผิว แสดงการจัดเรียงตัวของผลึกแบบโพลีในระนาบ (002) เด่นที่สุด แต่ถ้าใช้ CTAB ที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 0.3 wt.% พบว่ายอดสัญญาณที่ระนาบ (002) ลดลง ดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่เจือด้วยบิสมัทปริมาณ 0.2 ถึง 6.0 at.% (Krongarrom และคณะ, 2012)



รูปที่ 2.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่เจือด้วยบิสมัทภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น CTAB (Kaewphoka และคณะ, 2014)

การเติมสารลดแรงตึงผิว CTAB ที่ปริมาณความเข้มข้นต่ำกว่า 0.1 wt.% พบว่าโครงสร้างผิวฟิล์มจับตัวเป็นก้อน มีความพรุนมาก และไม่สม่ำเสมอ แต่ถ้า CTAB มีปริมาณความเข้มข้นมากกว่า 0.1 wt.% พบว่าลดการรวมตัวของก้อนผลึก ดังนั้นการเติมปริมาณสารลดแรงตึงผิว CTAB ในช่วง 0.1-0.3 wt.% ทำให้ผิวของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi กระจายตัวที่ดี และพบว่าความเข้มข้น 0.3 wt.% นั้นมีการจัดเรียงตัวของผลึกโพไลในระนาบ (002) (100) และ (101) ที่เด่นชัดมาก และการเติมสารลดแรงตึงผิวนั้นยังเข้ามาช่วยลดความเค้นและพัฒนาคุณภาพผิวฟิล์มให้ยึดเกาะผิวดี

ผู้วิจัยและคณะ (Rattanawichai, 2017) ได้ศึกษาจำนวนชั้นที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ค่า Photocurrent มากที่สุด ที่อุณหภูมิการแอนนีสน้อยกว่า 600°C จากผลการทดลองพบว่าที่ความหนาของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi 6 ชั้น อุณหภูมิการแอนนีส 550°C ให้ Photocurrent ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi มากที่สุด ดังตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบ Photocurrent ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi กับผลการวิจัยอื่นๆ

ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบ Photocurrent ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi กับผลการวิจัยอื่นๆ

อ้างอิง	J (mA/cm <sup>2</sup> )	วิธีการเตรียมสาร	วัสดุ
Sasinska, 2015 และคณะ	$9 \times 10^{-1}$ (at 0.8 V)	Atomic layer deposition	TiO <sub>2</sub>
Randeniya, 2007 และคณะ	$5.5 \times 10^{-1}$ (at 0.8 V)	Plasma assisted chemical vapor deposition	TiO <sub>2</sub>
Hwang, 2009 และ คณะ	$3 \times 10^{-1}$ (at 0.5 V)	Atomic layer deposition	n-Si/n-TiO <sub>2</sub>
Mi, 2016 และคณะ	$9 \times 10^{-1}$ (at 0.8 V)	Atomic layer deposition	AZO/TiO <sub>2</sub> nanocone array
Chakraborty, 2016 และคณะ	$2 \times 10^{-1}$ (at 0.8V)	hydrothermal	ZnO nanorod
Rattanawichai, 2017 และคณะ	$3.98 \times 10^2$ (at 0.8V)	Sol-gel	snc-ZnO:Bi

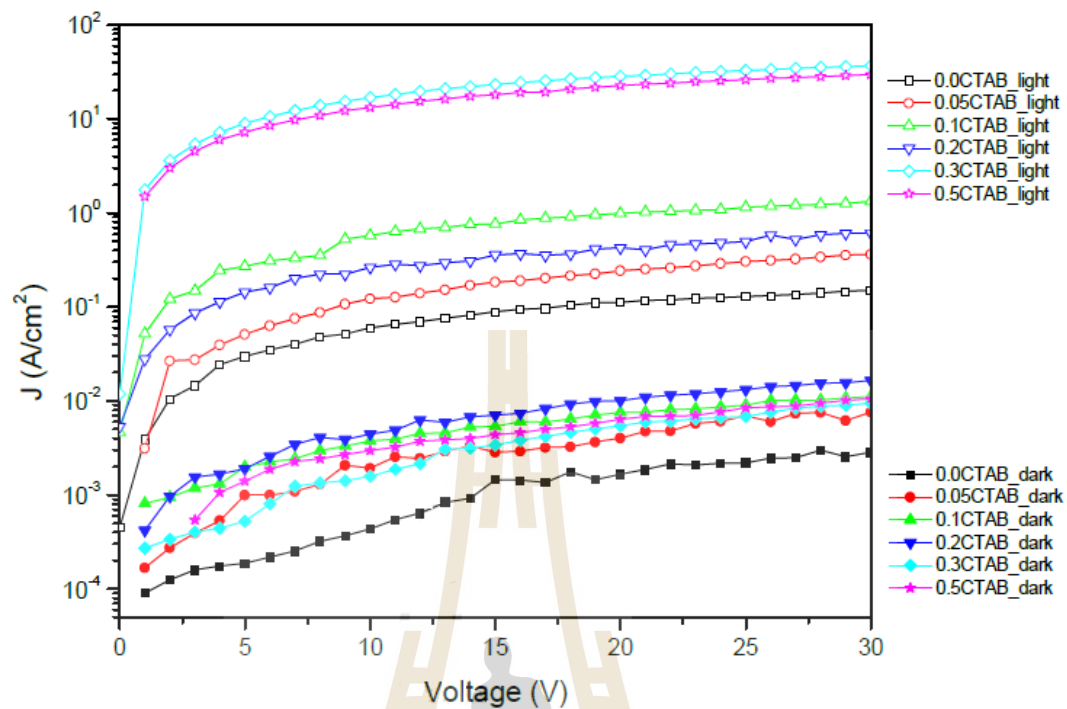
### 2.2.10 คุณสมบัติทางไฟฟ้า-อิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi

ค่าพิถัดความต้านทานไฟฟ้า ( $\rho$ ) ของฟิล์มบาง ZnO มีความสัมพันธ์กับค่าความหนาแน่นของพาหะ (N) และค่าความคล่องตัวของพาหะ ( $\mu$ ) ตามสมการที่ 2.1 โดยค่า e คือประจุไฟฟ้าของอิเล็กตรอนมีค่าเท่ากับ  $1.602 \times 10^{-19}$  C

$$\rho = \frac{1}{Ne\mu} \quad (2.1)$$

ดังนั้นฟิล์มบาง ZnO ที่มีค่า  $\rho$  ต่ำ จะต้องมี N และ  $\mu$  ที่สูง ด้วยการเจือสารเจือ และทำให้ออกซิเจนเกิดการแทรกตัวในโครงสร้าง ในกรณีการแทรกตัวของออกซิเจนด้วยการควบคุมอุณหภูมิของแผ่นฐานหรือบรรยากาศในการแอนนีลอย่างเหมาะสมทำให้เกิดโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ขึ้น สารเจือแสดงเป็นอะตอมผู้ให้ แต่ถ้ามีอิเล็กตรอนอิสระเกิดขึ้นในฟิล์มมากเกินไป จะทำให้เกิดสารประกอบออกมากไซด์เป็นผลทำให้ค่า  $\rho$  เพิ่มขึ้น ปริมาณและชนิดของสารเจือผู้ให้ยังมีผลต่อความนำไฟฟ้าจากไอออนบวกในผลึกถูกแทนที่ด้วยธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่า ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระขึ้นในโครงสร้างผลึก ทราบกันดีว่าปกติฟิล์มบาง ZnO บริสุทธิ์จะมีค่า  $\rho$  ที่สูง เนื่องจากมีค่า N อิสระต่ำ ดังนั้นการลดค่า  $\rho$  ของฟิล์มบาง ZnO ทำได้โดยการเพิ่ม N และ  $\mu$  โดยทั่วไป ZnO มีค่า  $\rho$  ตั้งแต่  $10^{-4}$ - $10^8$   $\Omega\text{cm}$  (Carcia และคณะ, 2003) และมีค่า  $\mu$  ของพาหะโฮลและอิเล็กตรอนเท่ากับ  $5 - 50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$   $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  ตามลำดับขึ้นอยู่กับวิธีการผลิตฟิล์มเป็นสำคัญ

จากงานวิจัยที่ผ่านมาของ Kaewphoka และคณะ, 2014 ที่แสดงผลการวัดค่าคุณลักษณะทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ด้วยเทคนิคสร้างขั้วโลหะไฟฟ้าแบบ 2-โพรบ ดังรูปที่ 2.18 พบว่าภายใต้สภาวะมีแสงที่ความเข้มแสง  $1.77\text{mW}/\text{cm}^2$  จากผลได้ค่า Photocurrent เพิ่มขึ้นที่ปริมาณของ CTAB เหมาะสมอยู่ในช่วง 0.3-0.5 wt.% และฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi กระจายตัวสม่ำเสมอกว่าเงื่อนไขอื่น อย่างไรก็ตามค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดเมื่อเติม CTAB ปริมาณ 0.3 wt.% ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมที่สุด และสอดคล้องกับภาพถ่ายพื้นผิวจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดที่ผิวฟิล์มไม่เกิดรอยแตกร้าวและผิวมีความพรุนกระจายสม่ำเสมอเมื่อเปรียบเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ



รูปที่ 2.18 เปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในสภาวะมืดและแสงตกกระทบ(Kaewphoka และคณะ, 2014)

### 2.2.11 คุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง $\text{snc-ZnO:Bi}$

เมื่อแสงส่องผ่านจากตัวกลางชนิดหนึ่งไปยังอีกชนิดหนึ่งจะเกิดการทะลุผ่านของแสงผ่านตัวกลาง และแสงบางส่วนอาจถูกดูดกลืน และแสงบางส่วนอาจจะสะท้อนกลับที่ผิวหน้าของตัวกลาง อย่างไรก็ตามความเข้มของแสงจากจุดกำเนิด ( $I_0$ ) ต้องเท่ากับผลรวมของความเข้มของแสงที่ทะลุผ่านตัวกลาง ( $I_T$ ) ความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืน ( $I_A$ ) และความเข้มแสงที่สะท้อนกลับที่ผิวของตัวกลาง ( $I_R$ ) ดังสมการที่ 2.2

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (2.2)$$

การดูดกลืนพลังงาน โฟตอนจากแสงที่มีค่าสูงกว่าค่า  $E_g$  ของวัสดุจะทำให้ อิเล็กตรอนในชั้นแถบวาเลนซ์ (Valence band) ในวัสดุได้รับพลังงาน และถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่ข้ามแถบพลังงานต้องห้ามไปยังชั้นแถบพลังงานความนำ (Conduction band) เกิดเป็น อิเล็กตรอนอิสระในแถบพลังงานความนำและเกิดโฮลขึ้นในแถบวาเลนซ์ นอกจากนี้พลังงาน

กระตุ้น ( $\Delta E$ ) ยังสัมพันธ์กับความยาวคลื่นของโฟตอนที่ถูกดูดกลืนแต่ละ  $\lambda$  ของโฟตอนดังสมการที่ 2.3

$$\Delta E = hv = \frac{c}{\lambda} \quad (2.3)$$

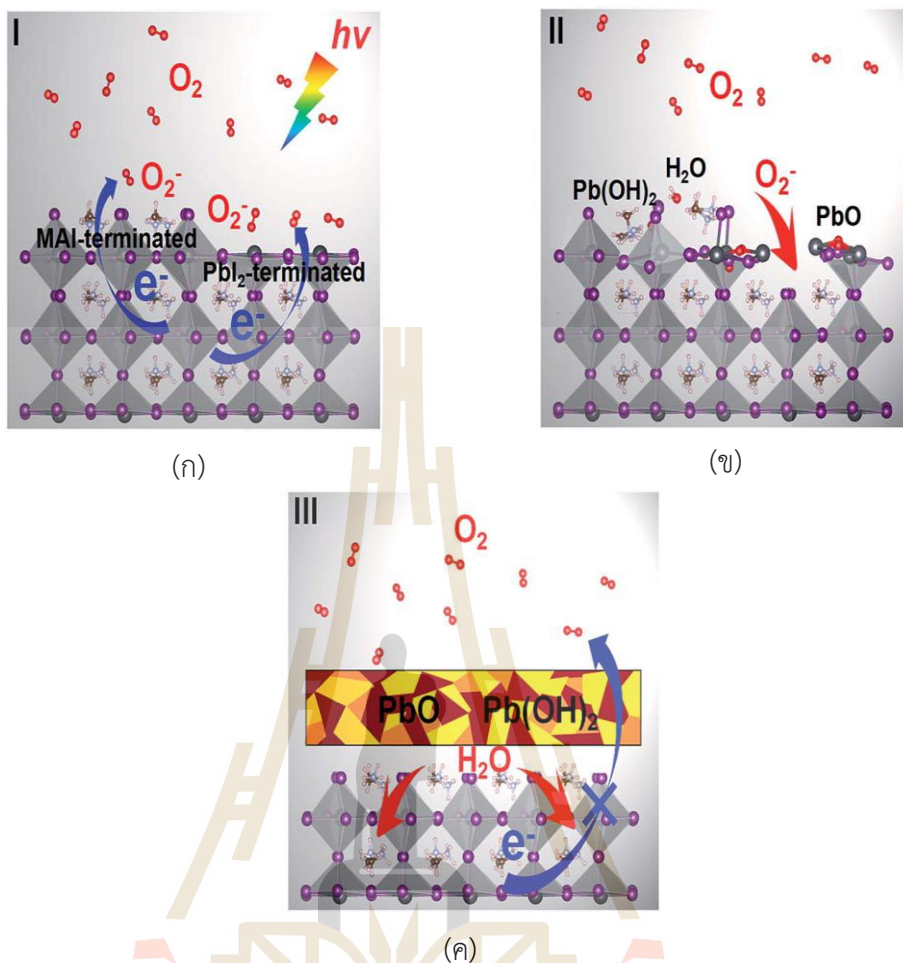
โดย  $h$  คือค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)  $v$  คือความถี่ของโฟตอนที่ถูกดูดกลืน  $c$  คือ อัตราเร็วแสงในอากาศมีค่า  $3 \times 10^8$  m/s และ  $\lambda$  คือความยาวคลื่น ดังนั้นปรากฏการณ์ดูดกลืนโฟตอนจะเกิดขึ้นเมื่อพลังงานโฟตอนมีค่ามากกว่าค่า  $E_g$

จากการศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่ผ่านมาของ Kaewphoka และคณะ, 2014 พบว่าฟิล์มบางให้ค่า T% ที่สูงกว่าในช่วงความยาวคลื่น 300-375 nm ซึ่งเป็นย่าน  $\lambda$  ที่ให้พลังงานแสงสูง และช่วง 400-700 nm แสดงค่า T% มากกว่า 90% และ R% ของฟิล์มในเงื่อนไขการแอนนัลด้วยวิธีฟอร์มมิ่งก๊าซนั้นให้ R% ต่ำกว่า 8% จากผลการวัดดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่แอนนัลภายใต้วิธีฟอร์มมิ่งก๊าซ มีความเหมาะสมสำหรับเป็น ETL

### 2.2.12 ปฏิกริยาระหว่างฟิล์ม PS กับก๊าซออกซิเจน

กลไกการสลายตัว (Degradation) ของวัสดุ PS เกิดขึ้นได้จากหลายปัจจัย เช่น น้ำ ( $H_2O$ ) ความชื้นในอากาศ และก๊าซออกซิเจน ( $O_2$ ) โดยสิ่งเหล่านี้เมื่อมาสัมผัสกับพื้นผิวของฟิล์ม PS จะเกิดการทำปฏิกริยาระหว่างกัน

การสลายตัวของฟิล์ม PS เกิดขึ้นเนื่องจากการเกิดปฏิกริยาระหว่าง  $O_2$  กับพื้นผิวของฟิล์ม PS เมื่อมีแสงตกกระทบฟิล์มซึ่งเป็นปฏิกริยาที่เกิดเร็วกว่าปฏิกริยาระหว่างความชื้นกับพื้นผิวฟิล์ม PS โดยกลไกการสลายตัวของฟิล์ม PS นั้นมี 3 ขั้นตอน ขั้นตอนที่ 1 เริ่มจาก  $O_2$  ในอากาศเดินทางมาสัมผัสกับพื้นผิวของฟิล์ม PS และได้รับอิเล็กตรอนอิสระ (Free electron :  $e^-$ ) จากฟิล์ม PS เกิดเป็นออกซิเจนไอออน (superoxide anions:  $O_2^-$ ) แสดงในรูปที่ 2.19 (ก) เมื่อออกซิเจนไอออนทำปฏิกริยากับ  $CH_3NH_3PbI_3$  จะเกิดปฏิกริยาออกไซด์ของตะกั่วจะทำให้พันธะของ Pb-I เกิดการสลายตัวขึ้นเปลี่ยนเป็น  $Pb(OH)_2$ ,  $H_2O$ ,  $PbO$  ที่ชั้นบนสุด และส่วน  $H_2O$  ที่เกิดขึ้นจะสลายชั้นฟิล์ม PS ถัดลงมาจนหมด แสดงในรูปที่ 2.19 (ข) และ (ค) ทำให้ฟิล์ม PS ปรากฏเป็นสีเหลือง

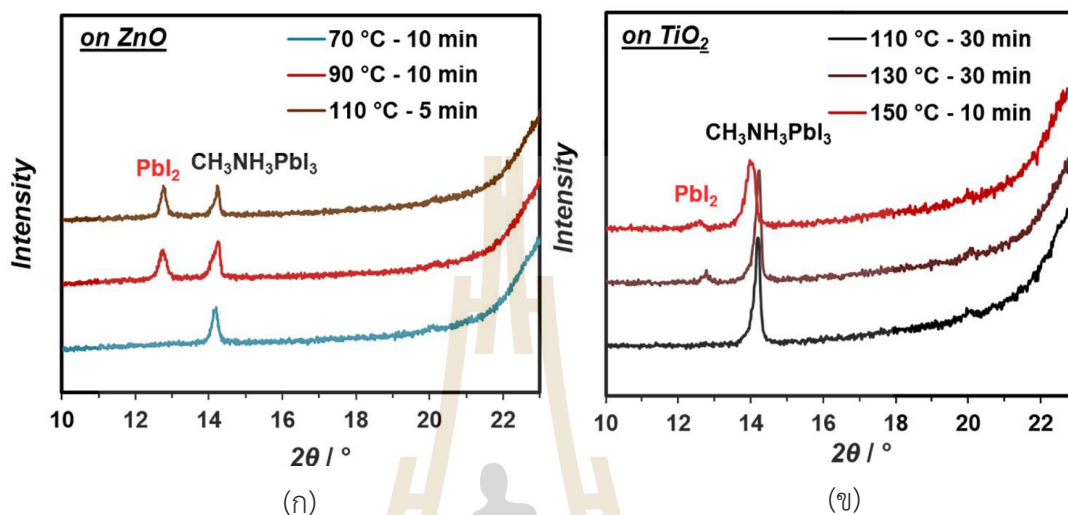


รูปที่ 2.19 (ก) ก๊าซออกซิเจนในอากาศรวมตัวกับอิเล็กตรอนอิสระเกิดเป็นออกซิเจนไอออน (ข) ออกซิเจนไอออนจับกับไฮโดรเจนเกิดเป็นน้ำ (ค) น้ำที่เกิดขึ้นมาใหม่ทำปฏิกิริยากับชั้นเพอรอฟสไกต์ภายใน (Yixin Ouyang และคณะ, 2019)

### 2.2.13 ปฏิกิริยาระหว่างฟิล์ม PS กับฟิล์มบาง ZnO

ฟิล์มบาง ZnO โดยทั่วไปแล้วจะมีส่วนประกอบของออกซิเจน เช่น ZnO TiO<sub>2</sub> คอปเปอร์ไดออกไซด์ (Cu<sub>2</sub>O) ฟิล์มบาง ZnO เป็นต้นทำให้เกิดความไม่เสถียรทางความร้อน Yasmina Dkhissi และคณะ, 2016 ได้ทำการทดลองผลิตฟิล์มบาง ZnO และฟิล์มบาง TiO<sub>2</sub> แล้วเคลือบฟิล์ม PS ทับด้านบนจากนั้นวางบน Hotplate ที่อุณหภูมิ 70 90°C และ 110°C เป็นเวลา 10 นาที แล้วนำฟิล์มที่ได้มาวิเคราะห์ด้วย เครื่อง XRD พบว่าที่อุณหภูมิ 90 และ 110°C ฟิล์ม PS ที่เคลือบอยู่บนชั้น ZnO เกิดการสลายตัวภายใน โดยมียอดสัญญาณของ PbI<sub>2</sub> ปรากฏขึ้นมา แยกออกจากยอดสัญญาณของ CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> แสดงดังรูปที่ 2.20(ก) ในขณะที่ฟิล์ม PS ที่เคลือบอยู่บนชั้น TiO<sub>2</sub>

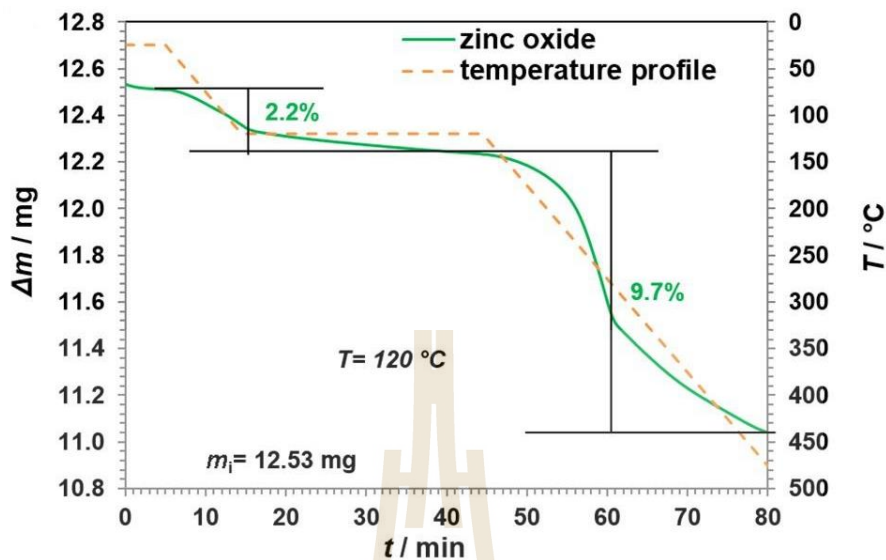
ไม่ได้ปรากฏยอดสัญญาณของ  $\text{PbI}_2$  ที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  แต่จะพบเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นที่  $130$  และ  $150^\circ\text{C}$  แสดงในรูปที่ 2.20 (ข)



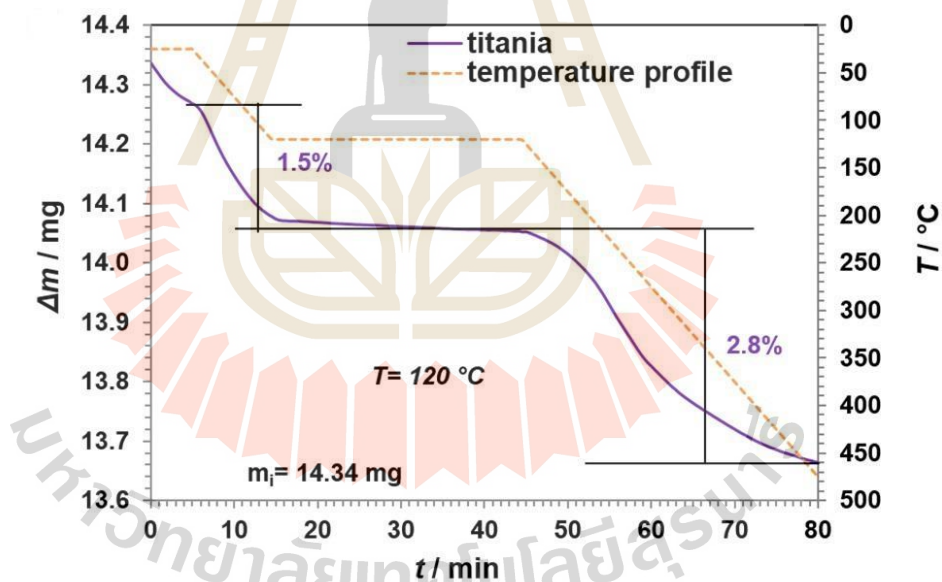
รูปที่ 2.20 (ก) फिल्म PS เคลือบอยู่บนชั้น ZnO (ข) फिल्म PS เคลือบอยู่บนชั้น  $\text{TiO}_2$  (Yasmina Dkhissi และคณะ, 2016)

วัสดุออกไซด์จัดในหมู่ไฮดรอกซิล (HO) จะเกิดที่บริเวณพื้นผิวของฟิล์มบางออกไซด์ และดูดซับความชื้นเก็บไว้ด้วยพันธะทางเคมี ดังนั้นการศึกษาการสลายตัวของฟิล์มบาง PS ที่เคลือบอยู่บนชั้น ZnO จะสามารถวิเคราะห์ได้จากการคายตัวของน้ำจากฟิล์มบาง ZnO ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุเมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง (Thermogravimetric Analysis (TGA)) ซึ่งวัสดุออกไซด์แต่ละชนิดจะมีค่าที่แตกต่างกันออกไปแล้วนำมาเปรียบเทียบกับฟิล์มบาง  $\text{TiO}_2$  พบว่าฟิล์มบาง ZnO ที่อุณหภูมิประมาณ  $120^\circ\text{C}$  เกิดการคายน้ำจากหมู่ HO ประมาณ 2.2% แสดงดังรูปที่ 2.21 ในขณะที่ฟิล์มบาง  $\text{TiO}_2$  เกิดคายน้ำประมาณ 1.5% เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้นเป็น  $200-500^\circ\text{C}$  ดังนั้นฟิล์มบาง ZnO เกิดการคายน้ำมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัดประมาณ 9.7% ส่วนฟิล์มบาง  $\text{TiO}_2$  มีการคายน้ำเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย แสดงในรูปที่ 2.22



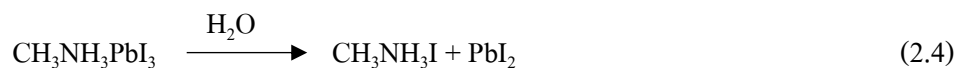


รูปที่ 2.21 การคายตัวของน้ำจากฟิล์มบาง ZnO (Yasmina Dkhissi และคณะ, 2016)

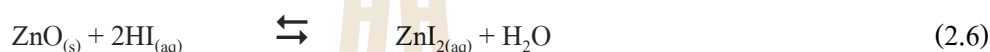


รูปที่ 2.22 การคายตัวของน้ำจากฟิล์มบาง TiO<sub>2</sub> (Yasmina Dkhissi และคณะ, 2016)

เมื่อน้ำถูกคายออกจากหมู่ HO ของฟิล์มบาง ZnO จะไปทำปฏิกิริยากับฟิล์ม PS ที่อยู่ด้านบนเกิดเป็นสารละลายเมธิลอะมิเนียมเฮไลด์ ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ : MAI) กับ เลด(II) ไอโอไดด์ ( $\text{PbI}_2$ ) ดังสมการที่ 2.4 และสารละลาย MAI ยังสามารถแยกตัวเองออกไปเป็น เมทิลลามีน ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) กับ ไฮโดรเจนไอโอไดด์ (HI) ดังสมการที่ 2.5



สารละลาย HI ที่เกิดขึ้นภายในฟิล์ม PS จะทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของฟิล์มบาง ZnO ที่อยู่ชั้นล่างเกิดเป็นสารละลายสังกะสีไอโอไดด์ (Zinc iodide:  $\text{ZnI}_2$ ) กับน้ำ ดังสมการที่ 2.6



น้ำที่เกิดขึ้นมาใหม่นี้ทำให้ปฏิกิริยาการสลายตัวของฟิล์ม PS บนชั้น ZnO เกิดขึ้นซ้ำ และเมื่อฟิล์มสลายตัวมากขึ้นเรื่อยๆ จนเสียดุลสมบัติของวัสดุ PS ฟิล์มจะปรากฏเป็นสีเหลือง แสดงดังรูปที่ 2.23 (ข)



(ก)

(ข)

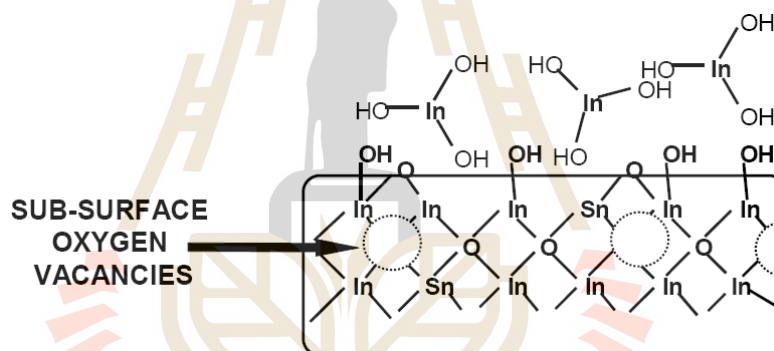
รูปที่ 2.23 (ก) ฟิล์มเพอรอฟสไกต์ไม่เกิดการสลายตัว และ (ข) ฟิล์มเพอรอฟสไกต์เกิดการสลายตัว

#### 2.2.14 ความต้านทานไฟฟ้าของแผ่น ITO

การนำไฟฟ้าของแผ่นฐาน ITO ขึ้นอยู่กับการเจือสาร Sn และช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancy) ภายในโครงสร้างของฟิล์ม ITO มีผลอย่างมากต่อการนำไฟฟ้าของฟิล์ม ซึ่งช่องว่างของออกซิเจนนั้นจะให้อิเล็กตรอนอิสระ 2 ตัวในขณะที่การเจือสาร  $\text{Sn}^+$  จะให้อิเล็กตรอนอิสระ 1 ตัว H. Han และคณะ, 2005 ทดลองให้ความร้อนแบบอบอ่อน (Annealing) เพื่อ

ปรับปรุงโครงสร้างของผลึกของฟิล์มของ ITO Hiroshi Morikawa และคณะ, 2000 แสดงให้เห็นว่า ระยะเวลาการแช่ไฟฟารให้ความร้อนโดยวิธีการอบอ่อนมีผลต่อปฏิกิริยาระหว่างพื้นผิวของฟิล์ม ITO กับ ก๊าซออกซิเจนภายในบรรยากาศ เป็นผลทำให้อิเล็กตรอนอิสระลดลงส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มลดลงด้วย การแก้ไขสามารถทำการอบอ่อนภายในระบบสุญญากาศเพื่อให้บรรยากาศภายในปราศจากก๊าซออกซิเจนแต่จะเป็นเรื่องที่ยุ่งยากมาก

การให้ความร้อนโดยวิธี Rapid Thermal Annealing (RTA) เป็นวิธีใช้เวลาในการให้ความร้อนแก่ฟิล์มที่สั้นมากๆ ทำให้ช่วยลดปฏิกิริยาระหว่างผิวฟิล์ม ITO กับ ก๊าซออกซิเจนลงอย่างมากส่งผลให้ค่าความต้านทานของฟิล์มไม่เพิ่มขึ้นมากนักซึ่งมีงานวิจัยต่างๆ ที่ใช้วิธี RTA เช่น Shumei Song และคณะ, 2011 และ H.L. Hao และคณะ, 2015 แต่อย่างไรก็ตามทั้งสองงานวิจัยนั้นได้ทำภายใต้ระบบสุญญากาศและบรรยากาศในโตรเจน รูป 2.24 แสดงตำแหน่งช่องว่างของออกซิเจนและตำแหน่งที่ออกซิเจนเข้ามาสร้างพันธะภายในโครงสร้างของฟิล์ม ITO



รูปที่ 2.24 ตำแหน่งช่องว่างของออกซิเจน และตำแหน่งที่ออกซิเจนเข้ามาสร้างพันธะภายในโครงสร้างของฟิล์ม ITO (Weidong Yang และคณะ, 2007)

### 2.2.15 กลไกการเกิดอิเล็กตรอนโฮลของเพอรอฟสไกต์ชนิด $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

ตารางที่แสดง 2.4 แสดงค่าพลังงานการกระตุ้นจากการคำนวณของ  $\text{I}^-$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , และ  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{MA}^+)$  ภายในวัสดุ  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  จากงานวิจัยของ Christopher Eames และคณะ, 2015 พบว่าพลังงานกระตุ้นจากแสงหรือความร้อนน้อยสุดที่จะทำให้เกิด อิเล็กตรอน-โฮล มีค่าประมาณ 0.58 eV ซึ่งจะเกิดจากไอออนของไอโอดีนเป็นส่วนใหญ่ ลองลงมาคือ  $\text{MA}^+$  ที่ใช้พลังงานกระตุ้นเพียง 0.84 eV ส่วน  $\text{Pb}^{2+}$  มีค่ามากที่สุด

ตารางที่ 2.4 ค่าพลังงานการกระตุ้นของ  $I^-$ ,  $Pb^{2+}$ , และ  $CH_3NH_3^+(MA^+)$  ภายในวัสดุ  $CH_3NH_3PbI_3$

(Christopher Eames และคณะ, 2015)

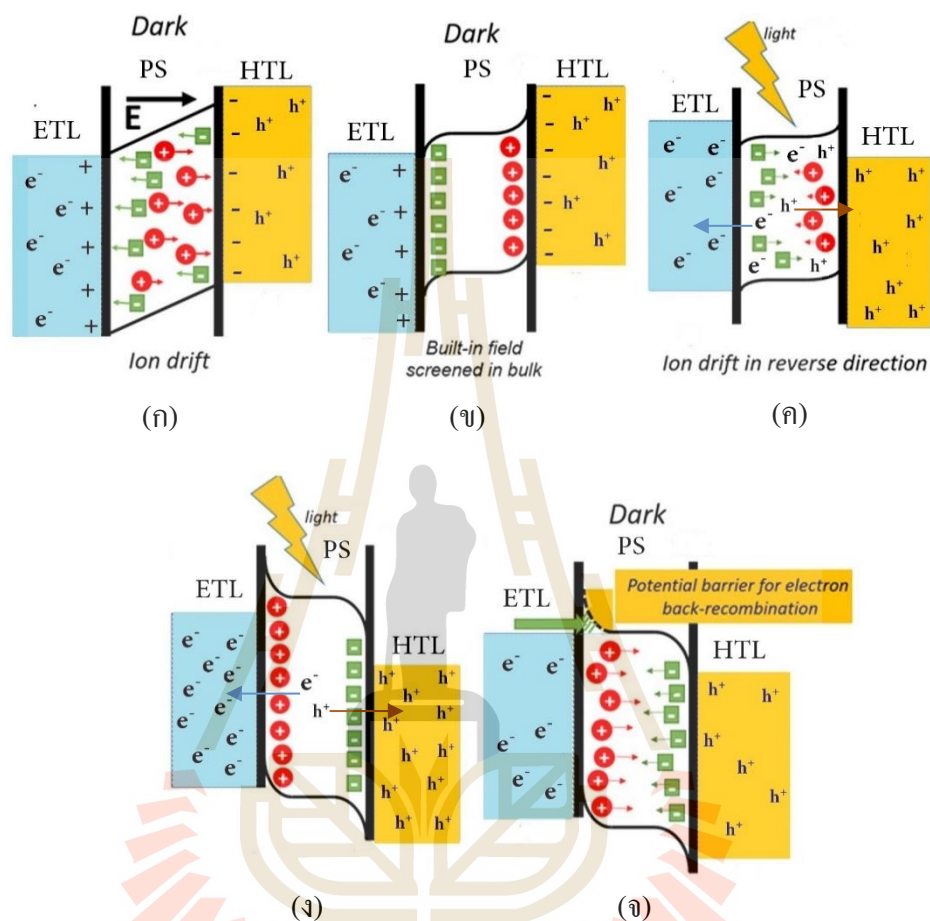
Migrating vacancy	$E_A$ (eV)
$I^-$	0.58
$Pb^{2+}$	2.31
$CH_3NH_3^+(MA^+)$	0.84

Firouzeh Ebadi และคณะ, 2019 ได้อธิบายปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับองค์ประกอบของกลุ่มพาหะ Cations และ anions ของ PSC ด้วยการวัดค่า  $V_{oc}$  ในสภาวะ Transient จากการปิด-เปิดไฟที่มีผลต่อการเคลื่อนที่ของ Cations anions ประจุ และกลุ่มพาหะ ภายใต้สภาวะมืด และสว่างแสดงดังรูปที่ 2.25 ภายใต้สภาวะมืด เมื่อชั้น PS ETL และ HTL มาสัมผัสกันในช่วงแรกนั้นจะทำให้ระดับ Fermi level ของทั้ง 3 ชั้นมีระดับที่เท่ากัน โดยชั้น ETL ที่มีระดับ Fermi level สูงกว่าชั้น PS จะทำให้เกิดการถ่ายเท  $e^-$  จากชั้น ETL ไปยังชั้น PS ผ่านรอยสัมผัสนี้ทำให้ชั้น ETL แสดงประจุบวกขึ้น และเกิดสนามไฟฟ้าภายในชั้น (Built in field) ในชั้น PS (Christopher Eames, 2015) แสดงดังรูปที่ 2.25 (ก) ที่ภายใต้สภาวะ Equilibrium Cations และ Anions ที่เคลื่อนที่แบบกระจัดกระจายอยู่ภายในชั้น PS เกิดการเคลื่อนที่แบบมีทิศทางขึ้น โดย Anions จะเกิดการเคลื่อนที่มาสะสมยังผิวรอยต่อระหว่าง ETL กับชั้น PS ส่วน Cations จะเคลื่อนที่ไปสะสมยังรอยต่อระหว่าง HTL กับชั้น PS แสดงดังรูปที่ 2.25 (ข)

ภายใต้สภาวะสว่างจะเกิดกลุ่มพาหะ Cations และ Anions จำนวนมากในชั้น PS (Seigo Ito, 2016) โดย  $e^-$  จะเกิดการเคลื่อนที่มายังชั้น ETL ทำให้มี  $e^-$  จำนวนมาก ในขณะที่ประจุบวก ( $h^+$ ) จะเกิดการเคลื่อนที่มายังชั้น HTL ทำให้มี  $h^+$  เกิดขึ้นจำนวนมากเช่นกัน ดังนั้นทำให้เกิดการเปลี่ยนทิศทางของ Built in field ในชั้น PS เนื่องจาก  $e^-$  และ  $h^+$  และทำให้ไม่เกิดการแพร่ของ  $e^-$  จากชั้น ETL ไปยังชั้น PS และทำให้ Anions ภายในชั้น PS เกิดการเคลื่อนที่มาสะสมบริเวณรอยต่อระหว่าง HTL กับชั้น PS และ Cations เกิดการเคลื่อนที่มาสะสมบริเวณรอยต่อระหว่าง ETL กับชั้น PS อีกทั้งชั้น PS ภายใต้สภาวะสว่างยังเกิดกลุ่มพาหะ  $e^-$  และ  $h^+$  โดย  $e^-$  จะเคลื่อนที่ไปยัง ETL ส่วน  $h^+$  จะเคลื่อนที่ไปยัง HTL แสดงดังรูปที่ 2.25 (ค) ใน Quasi-stable situation ภายใต้เงื่อนไขการวัดค่า  $V_{oc}$  และภายใต้สภาวะสว่างทำให้เกิดการสะสม Cations และ Anions มากขึ้นตรงบริเวณผิวของ ETL และ HTL ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 2.25 (ง) ในสภาวะดังกล่าวผลรวมของ Built-in potential และ Electrostatic potential yields ทำให้เกิด Photo-voltage ขึ้น และเมื่อกลับมาเป็นสภาวะมืดอีก

ครั้ง Cations และ Anions จะเกิดการเคลื่อนตัวจากผิวของ ETL กับ HTL ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 2.25

(จ)



รูปที่ 2.25 กลไกการเคลื่อนที่ของ Cations anions ประจุ และคู่พาหะ ภายใต้สภาวะมืด-สว่าง (ก) ชั้น PS ETL และ HTL มาสัมผัสกันในช่วงแรก (ข) ภายใต้สภาวะ Equilibrium (ค) ภายใต้แสงในตอนเริ่มแรก (ง) ภายใต้แสงสภาวะคงที่ และ (จ) เมื่อดับไฟ (Firouzeh Ebadi และคณะ, 2019)

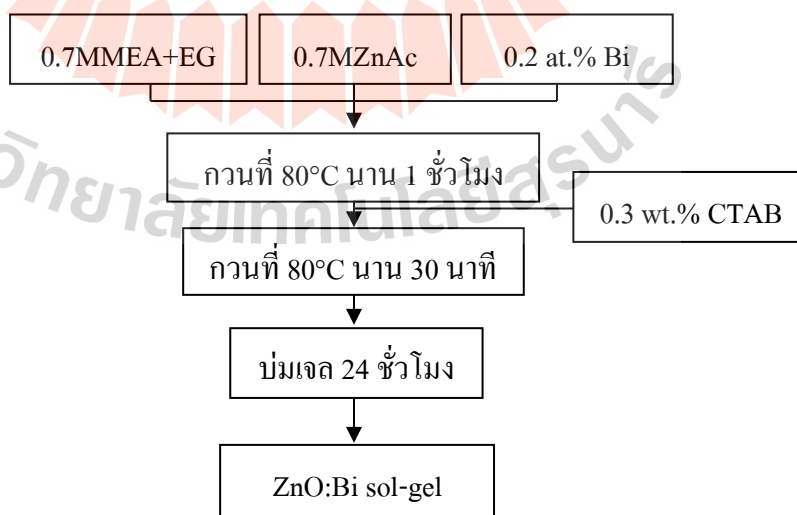
### บทที่ 3

## การผลิตฟิล์มบางผลึกนาโนทรงกลมซิงค์ออกไซด์สำหรับเป็นชั้นนำส่งพาหะอิเล็กทรอนิกส์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์

### 3.1 การสังเคราะห์ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi

#### 3.1.1 การเตรียมโซล-เจลซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัท (ZnO:Bi sol-gel)

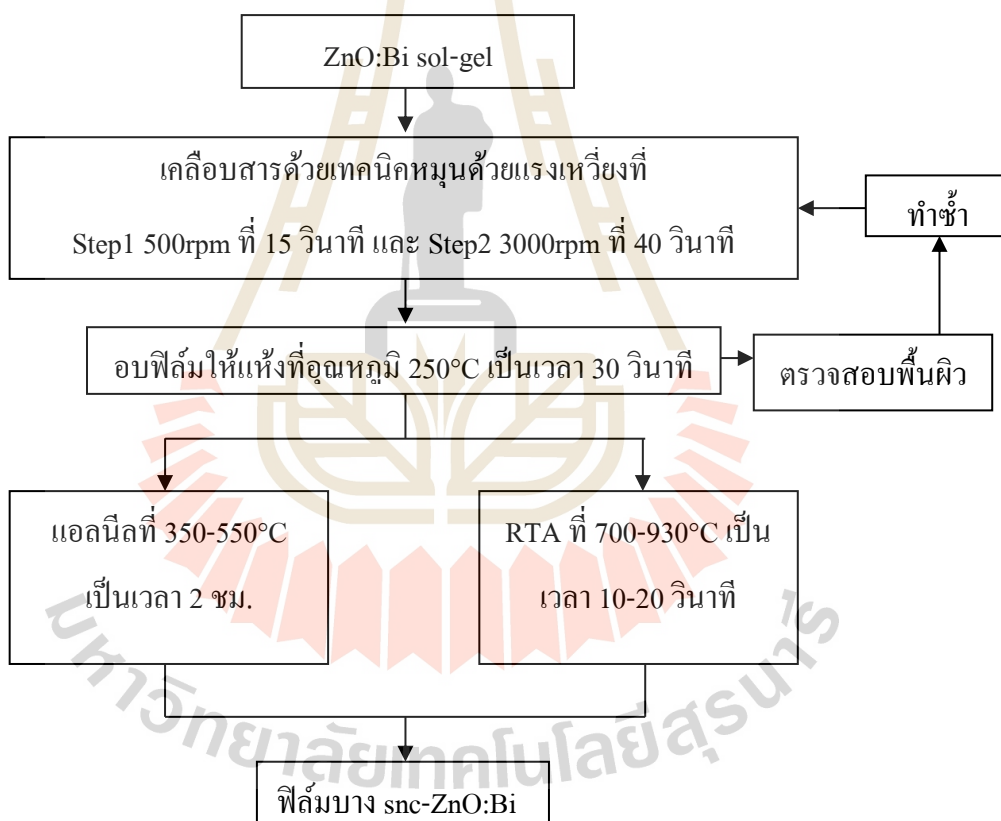
ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi สามารถเตรียมขึ้นได้ด้วยเทคนิค โซล-เจล สารที่ใช้ประกอบด้วย ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : ZnAc) (CARLO) ใช้เป็นสารตั้งต้นของซิงค์ออกไซด์ และบิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรต ( $\text{Bi}(\text{CNO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (Fluka) ใช้เป็นสารเจือ ส่วนสารตัวทำละลายใช้เอทิลีนไกลคอล ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ : EG) (CARLO) และเอทานอลามีน ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ : MEA) (CARLO) ขั้นตอนการเตรียมสารละลายมีส่วนผสมของ ZnAc ที่ความเข้มข้น 0.7 M ละลายใน EG-MEA ในอัตราส่วน ZnAc:MEA เท่ากับ 1:1 กวนสารละลายที่  $80^\circ\text{C}$  จากนั้นเติมสาร  $\text{Bi}(\text{CNO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ที่ความเข้มข้น 0.2 at.% กวนสารละลายต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติมสารลดแรงตึงผิว ( $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ : CTAB) ที่ความเข้มข้น 0.3 wt.% กวนสารละลายต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที เมื่อได้สารละลายแล้วทำการบ่มเจลที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยขั้นตอนการสังเคราะห์สารซิงค์ออกไซด์โซล-เจล ได้แสดงในรูปแบบที่ 3.1



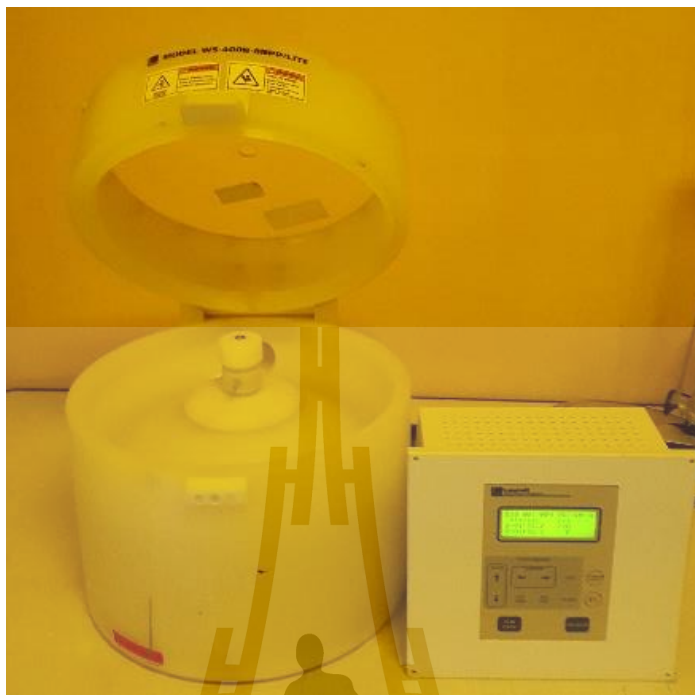
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียม ZnO:Bi sol-gel

### 3.1.2 การสร้างฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi

รูปที่ 3.2 แสดงขั้นตอนการสร้างฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi บนแผ่นฐานพีวีซีควอตซ์ ขนาด  $24.5 \times 24.5 \text{ mm}^2$  ขั้นแรกทำความสะอาดแผ่นด้วยวิธี (Ratio Corporation of America : RCA) จากนั้นเคลือบสาร ZnO:Bi sol-gel ด้วยเทคนิคหมุนด้วยแรงเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 2 Step ที่ 500 rpm นาน 15 วินาที และ 3000 rpm นาน 40 วินาที ด้วยเครื่อง Spinner แสดงดังรูปที่ 3.3 จากนั้นอบฟิล์มให้แห้งที่อุณหภูมิ  $250^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 30 นาที และทำขั้นตอนซ้ำสำหรับเคลือบชั้นที่สอง ชั้นที่สาม หรือหลายชั้น เพื่อให้ได้ความหนาที่มากขึ้นและตรวจสอบผิวฟิล์มด้วยกล้อง Optical microscope หลังจากนั้นแอสไนล์ฟิล์มบางที่อุณหภูมิ  $350\text{-}550^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับเทคนิค RTA ที่  $700\text{-}930^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 10 และ 20 วินาทีเพื่อเปรียบเทียบโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการสร้างฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi



รูปที่ 3.3 เครื่อง Spinner ในห้องปฏิบัติการ F5105 สำหรับเทคนิคหมุนด้วยแรงเหวี่ยง

### 3.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบาง

#### 3.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์คุณภาพของโครงสร้างผลึกในฟิล์มบาง  $\text{snc-ZnO:Bi}$  ศึกษาด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) โดยใช้เครื่อง XRD(D8) ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (F10) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี แสดงดังรูปที่ 3.4 มีหลักการทำงานจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานสูงลำแสงของรังสีตกกระทบกับพื้นผิวของชิ้นงานที่มุม  $\theta$  กับชิ้นงานซึ่งเป็นมุมเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบ และโครงสร้างของวัสดุที่ทำให้การเลี้ยวเบนที่แตกต่างกัน และมุมที่เกิดการเลี้ยวเบนสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในวัสดุนั้นได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถแสดงคุณภาพ ความเป็นผลึก และขนาดของเกรนได้ ตามกฎของ Bragg ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการของ Scherrer แสดงในสมการที่ (3.1)





รูปที่ 3.4 เครื่อง X-ray Diffraction(D8)

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.1)$$

- เมื่อ  $d$  คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย [nm]  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ [1.54059 Å]  
 $B$  คือ Full width at half maximum (FWHM) ของยอดสัญญาณ  
 $\theta_B$  คือ มุมของ Bragg [degree]

### 3.2.2 การวิเคราะห์พื้นฐานของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด

ในการศึกษานี้ได้ถ่ายภาพสัณฐานของพื้นผิวฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Field emission scanning electron microscopy : FESEM) เครื่อง Carl Zeiss รุ่น Auriga ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (F10) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี แสดงดังรูปที่ 3.5 FESEM เป็นเครื่องมือที่มีประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับจุลภาค และเป็นอุปกรณ์ที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 1,000k เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครหรือนาโนได้ FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์

ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ; EDS) ซึ่งช่วยให้ข้อมูลของ ชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุได้

FESEM ใช้หลักของลำแสงอิเล็กตรอนส่องกราดไปบนผิวของชิ้นงานที่มีแหล่งจ่ายความต่างศักย์สูงเพื่อให้อิเล็กตรอนเดินทางไปกระทบพื้นผิววัสดุ และเกิดพลังงานสะท้อนกลับ โดยมีตัวรับพลังงานและเปลี่ยนให้เป็นสัญญาณทางไฟฟ้าแล้วส่งสัญญาณไปยังจอภาพหลอดรังสีคาโทด (Cathode ray tube) เพื่อให้เกิดภาพเป็นลักษณะ 3 มิติ ในงานวิจัยนี้ใช้ความต่างศักย์ระดับ 8kV ที่อัตราขยาย 100k เท่า ก่อนนำชิ้นงานไปวัด FESEM ต้องเตรียมชิ้นงานด้วยการเคลือบทองคำที่ความหนา 2 nm ด้วยเครื่อง Ion sputtering device บริษัท JEOL รุ่น JFC-1100E ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (F10) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี เพื่อนำไฟฟ้าที่ดีทำให้อิเล็กตรอนที่ผิวฟิล์มเคลือบที่ได้ดี และติดคอปเปอร์เทปที่ขอบของฟิล์มเพื่อให้เกิดการนำอิเล็กตรอนที่ดียิ่งขึ้น



รูปที่ 3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดชนิด FESEM

### 3.2.3 การวัดความหนาของฟิล์มบาง

เครื่อง Surface profiler Bruker บริษัท Bruker ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) สามารถวัดความหนาของวัสดุได้ในระดับไมโคร ( $\mu\text{m}$ ) และนาโนเมตร (nm) ได้ด้วยหลักการของการปล่อยคลื่นสเปกตรัมกระทบที่พื้นผิวของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่บริเวณและให้สะท้อนกลับ การวัดความหนาที่ถูกต้องควรให้พื้นผิวของฟิล์มตั้งฉากกับทิศทางของลำแสงทำ

ให้เกิดการสะท้อนของสเปกตรัมได้ดี ค่าสัมประสิทธิ์ของสเปกตรัมที่เกิดจากการสะท้อนกลับที่ได้จะนำไปเปรียบเทียบเพื่อให้ทราบค่าความหนาของฟิล์ม ตัวอย่างของผลการวัดค่าความหนาของฟิล์มบาง

### 3.2.4 ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับและการทะลุผ่านของแสง

สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับ (R%) และการทะลุผ่านของแสง (T%) วัดได้จากเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ในโหมด Integrating sphere ของบริษัท AJUK รุ่น SPECORD 259 plus แสดงดังรูปที่ 3.6 เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ฟิล์มบางโดยใช้หลักการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงแสงที่ตามองเห็น (Visible) ในความยาวคลื่นช่วงตั้งแต่ 190-1,100nm สแกนลงบนตัวอย่างฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi บนแผ่นฐานไพวซ์ควอตซ์ ทำให้แสงบางส่วนถูกดูดกลืนในฟิล์มบาง และบางส่วนสามารถผ่านมายังเครื่องวัดแสงได้ เครื่องวัดแสงทำการวัดปริมาณแสงที่ออกมาโดยการหักล้างกับปริมาณของแสงก่อนดูดกลืน จากนั้นทำการประมวลผลเป็นกราฟซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า R% และ T% กับค่าความยาวคลื่นแสงในช่วงดังกล่าว



รูปที่ 3.6 เครื่อง UV-Vis spectrophotometer

การประมาณค่าช่องว่างพลังงาน (Eg) ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi สามารถหาได้จากวิธี Tauc plot โดยประมาณจากการลากเส้นสัมประสิทธิ์การดูดกลืนทางแสง ( $\alpha$ ) ลงขอบของแกน x ที่เป็นค่าพลังงานทางแสง (hv) แสดงความสัมพันธ์ตามสมการที่ (3.2)

$$(\alpha hv)^2 = C(hv - E_g) \quad (3.2)$$

โดยที่  $E_g$  คือ ค่าช่องว่างพลังงานของวัสดุ [eV]

$C$  คือ ค่าคงที่

โดยค่า  $\alpha$  นั้นสามารถหาได้จากสมการที่ (3.3)

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left( \sqrt{\frac{(1-R)^4 + 4T^2R^2 - (1-R)^2}{2TR^2}} \right) \quad (3.3)$$

เมื่อ  $t$  คือ ค่าความหนาของฟิล์ม [nm]

$R$  คือ ค่าการสะท้อนของแสง [%]

$T$  คือ ค่าการทะลุผ่านของแสง [%]

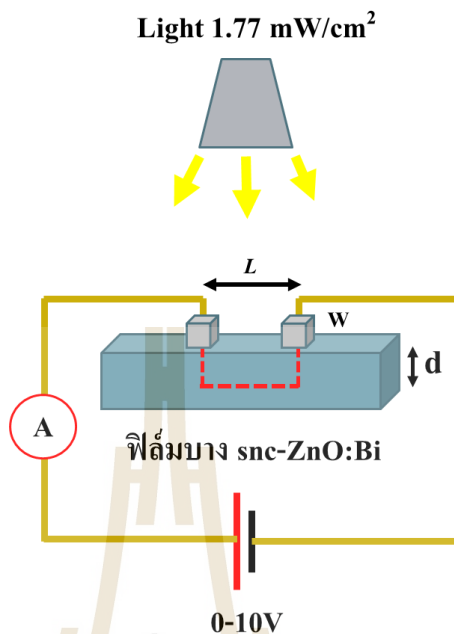
### 3.2.5 การวัดสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง

สมบัติทางไฟฟ้าเพื่อหาค่า  $J$  ของฟิล์มบางภายใต้การไบอัสแรงดันไฟฟ้าสามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่องอิเล็กทรอนิกส์ โตรมิเตอร์รุ่น Keithley 2400 ที่อาคารเครื่องมือ 5 (F5) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ข้อมูลที่วัดได้ผ่าน โปรแกรม Labview และการรับส่งข้อมูลจากคอมพิวเตอร์ผ่านระบบ GPIB ใช้เทคนิคการวัดแบบ 2 โพรบ โดยวัดทั้งหมด 5 จุด แล้วหาค่าเฉลี่ยแสดงดังรูปที่ 3.7 โดยใช้หลักการปล่อยแรงดันไฟฟ้าในช่วง 0-10V และวัดกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านฟิล์มโดยสัญญาณผ่านเข็ม โพรบทั้ง 2 ข้างที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 mm ระยะห่างระหว่างเข็ม 1 mm ภายใต้สภาวะมืด และสว่าง ที่ความเข้มแสงประมาณ  $1.77 \text{ mW/cm}^2$  ภายหลังจากการวัดนำค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้มาคำนวณหาค่า  $J$  จากความสัมพันธ์แสดงในสมการที่ 3.4

$$J = \frac{I}{A} \quad (3.4)$$

เมื่อ  $I$  คือ กระแสไฟฟ้า [A]

$A$  คือ พื้นที่กระแสไหลผ่าน [ $\text{cm}^2$ ]



รูปที่ 3.7 เทคนิคการวัดแบบ 2 โพรบ

ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi สามารถหาได้จากส่วนกลับของความชันเส้นกราฟ I-V และจากความสัมพันธ์ความต้านทานไฟฟ้า (R) สามารถหาค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า ( $\rho$ ) และสภาพนำไฟฟ้า ( $\sigma$ ) ของฟิล์มบางดังสมการ (3.5) และ (3.6)

$$\rho = \frac{RA}{L} = \frac{RdW}{L} \quad (3.5)$$

$$\sigma = \frac{L}{\rho} \quad (3.6)$$

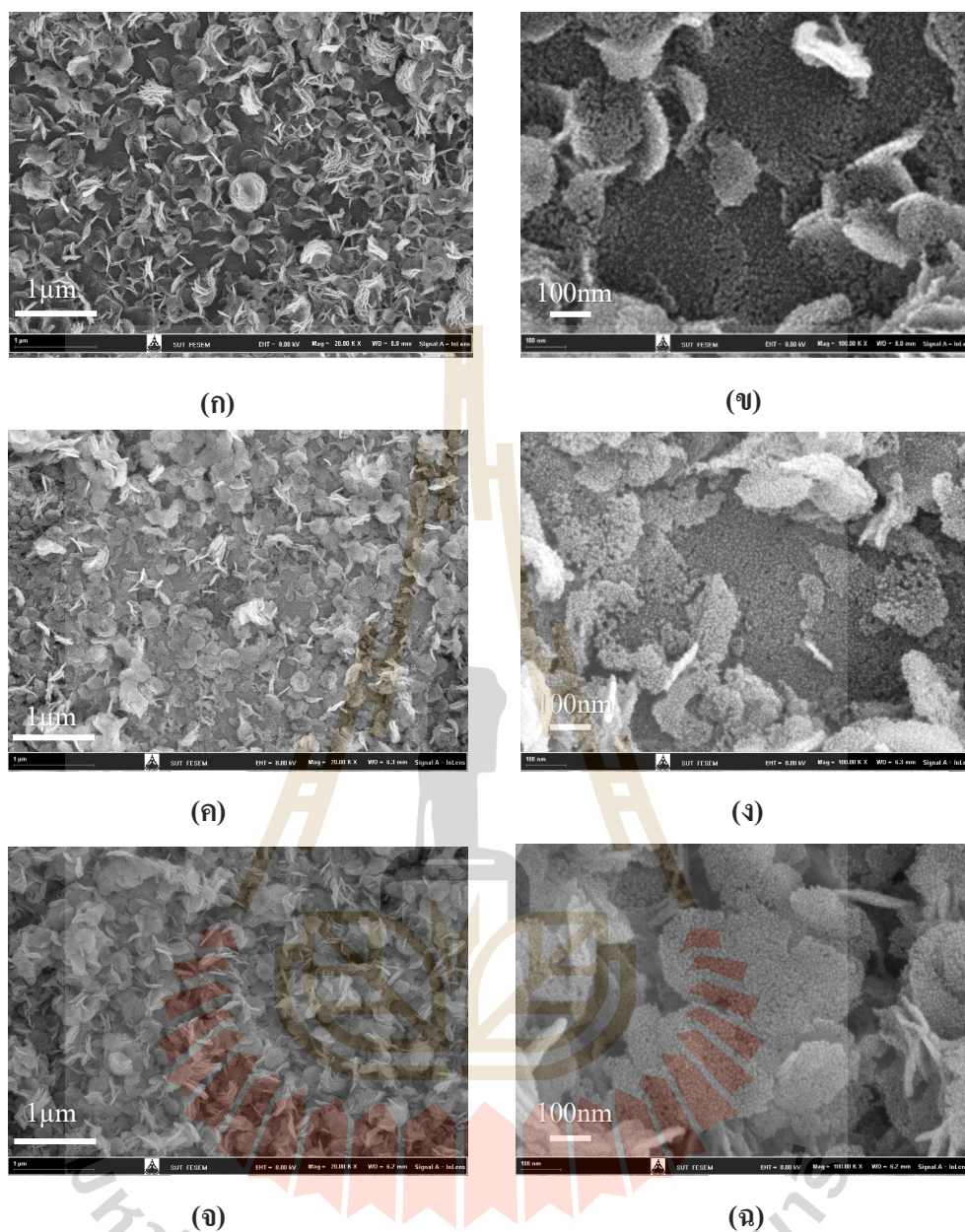
- โดยที่ A คือ พื้นที่ของกระแสไฟฟ้าไหลเข้า-ออก [cm<sup>2</sup>]  
 w คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วไฟฟ้า [cm]  
 d คือ ความหนาของฟิล์ม [cm]  
 L คือ ระยะห่างของขั้วไฟฟ้า 2 จุด [cm]  
 $\sigma$  คือ ค่าความนำไฟฟ้าของวัสดุ [ $\Omega$ /cm]

## บทที่ 4

### ผลการวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วย บิสมัท

#### 4.1 ผลของอุณหภูมิการแอนนیلและความหนาของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่มีผลต่อ คุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางไฟฟ้า และทางแสง

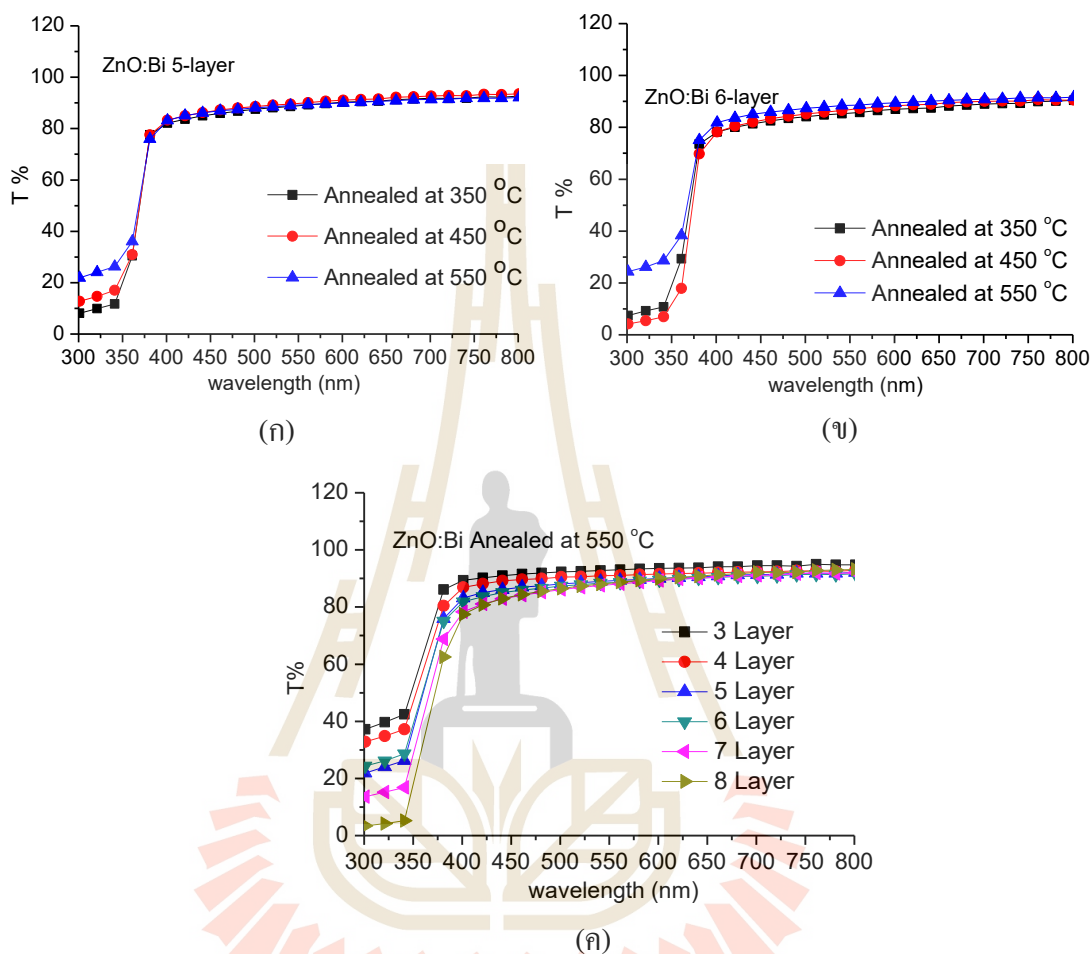
ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่เตรียมได้โดยวิธี โซล-เจล ซึ่งแสดงรายละเอียดในบทที่ 3 ได้นำไปวัดโครงสร้างพื้นผิว และภาพถ่ายจากเครื่อง FESEM ที่กำลังขยาย 20k ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่จำนวน 4 5 และ 6 ชั้นตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.1 จากผลการวัดพบว่าฟิล์มบางที่อุณหภูมิการแอนนیل 550°C รอยแตกร้าวของพื้นผิว และการแยกเฟสของบิสมัทไม่ได้ปรากฏให้เห็น พื้นผิวฟิล์มบางมีลักษณะขรุขระคล้ายกับแผ่นเล็กๆ ปกคลุมทั่วทั้งฟิล์ม แสดงในรูปที่ 4.1 (ข) (ง) และ (จ) ที่กำลังขยาย 100k ภายในแผ่นเล็กๆที่ปกคลุมนั้นเต็มไปด้วยผลึกนาโนทรงกลมของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัทขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10-20 nm ความหนาของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ประมาณ 118 157 และ 202 nm ตามลำดับ สำหรับการเคลือบ 4 5 และ 6 ชั้นตามลำดับ ลักษณะความขรุขระของพื้นผิวของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi มีความคล้ายกับงานวิจัยของ (Ismail A และคณะ, 2013) ที่สังเคราะห์ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ZnO) โดยวิธี RF sputtering ขนาดของผลึกนาโนทรงกลมซิงค์ออกไซด์ (snc-ZnO) จะมีขนาดที่แตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษา snc-ZnO มาใช้ประโยชน์ในเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อการดักจับแสงที่ส่องลงมายังพื้นผิว จะสามารถเพิ่ม Photocurrent และส่งผลต่อประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของแสงเซลล์แสงอาทิตย์ที่เพิ่มขึ้นได้



รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายจาก FESEM ที่กำลังขยาย 20k และ 100k ของพื้นผิวฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่จำนวนชั้นแตกต่างกัน (ก), (ข) มี 4 ชั้น (ค), (ง) มี 5 ชั้น และ (ฉ), (ฉ) มี 6 ชั้น ตามลำดับ

รูปที่ 4.2 แสดงสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง (T%) ในช่วงความยาวคลื่น 300-800 nm ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่จำนวนชั้นแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิการแอดนิต 550°C พบว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ทุกเงื่อนไขมีค่า T% มากกว่า 80% ในช่วงความยาวคลื่น 390-800 nm ขณะที่ในช่วง UV (ที่ความยาวคลื่น 300-380 nm) ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi มีค่า T% ที่ลดลงประมาณ 20% แสดงในรูปที่

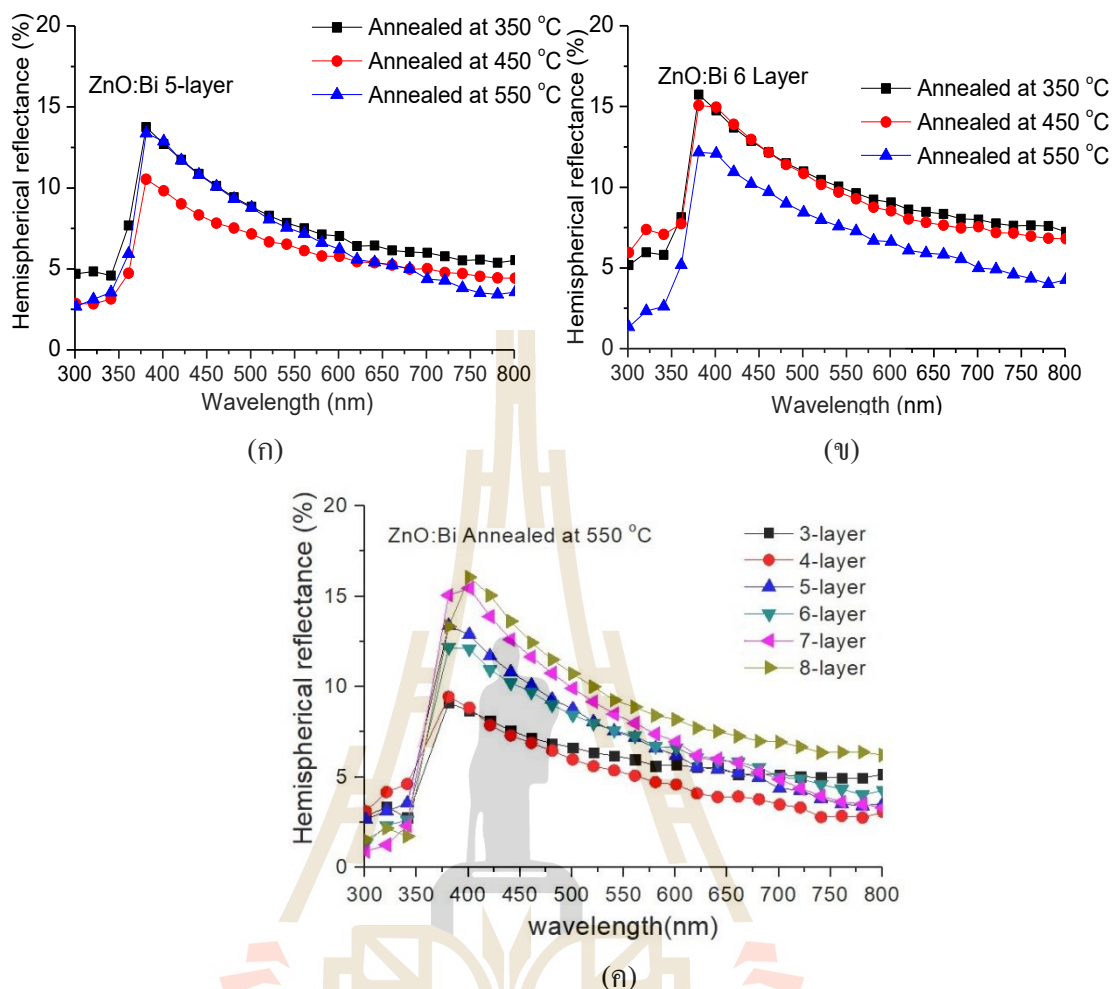
4.2 (ก)-(ข) เนื่องจากจำนวนชั้นของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi เกิดความหนาของฟิล์มที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อการลดลงของ T% ในช่วงของแสง UV และช่วงของแสงสีน้ำเงิน



รูปที่ 4.2 สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่ความหนาและอุณหภูมิการแอนนัลแตกต่างกันในเงื่อนไข (ก) 5 ชั้น (ข) 6 ชั้น และ (ค) ที่ความหนาแตกต่างกัน

รูปที่ 4.3 แสดงสเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสง (R%) ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi พบว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi มี R% ในทุกเงื่อนไขมีค่าที่ต่ำกว่า 17% ซึ่งบ่งบอกถึงความสามารถในการดักจับแสงได้ดี และลดการสูญเสียของแสงภายในเซลล์แสงอาทิตย์ได้ การแอนนัลที่อุณหภูมิ 350-550°C ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่จำนวน 5 และ 6 ชั้นไม่ได้มีนัยสำคัญโดยตรงต่อการเพิ่มขึ้น R% แสดงในรูปที่ 4.3(ก)-(ข) ในขณะที่จำนวนชั้นที่แตกต่างกันของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่อุณหภูมิการแอนนัล 550°C มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของ R% เพียงเล็กน้อย แสดงในรูปที่ 4.3 (ค)

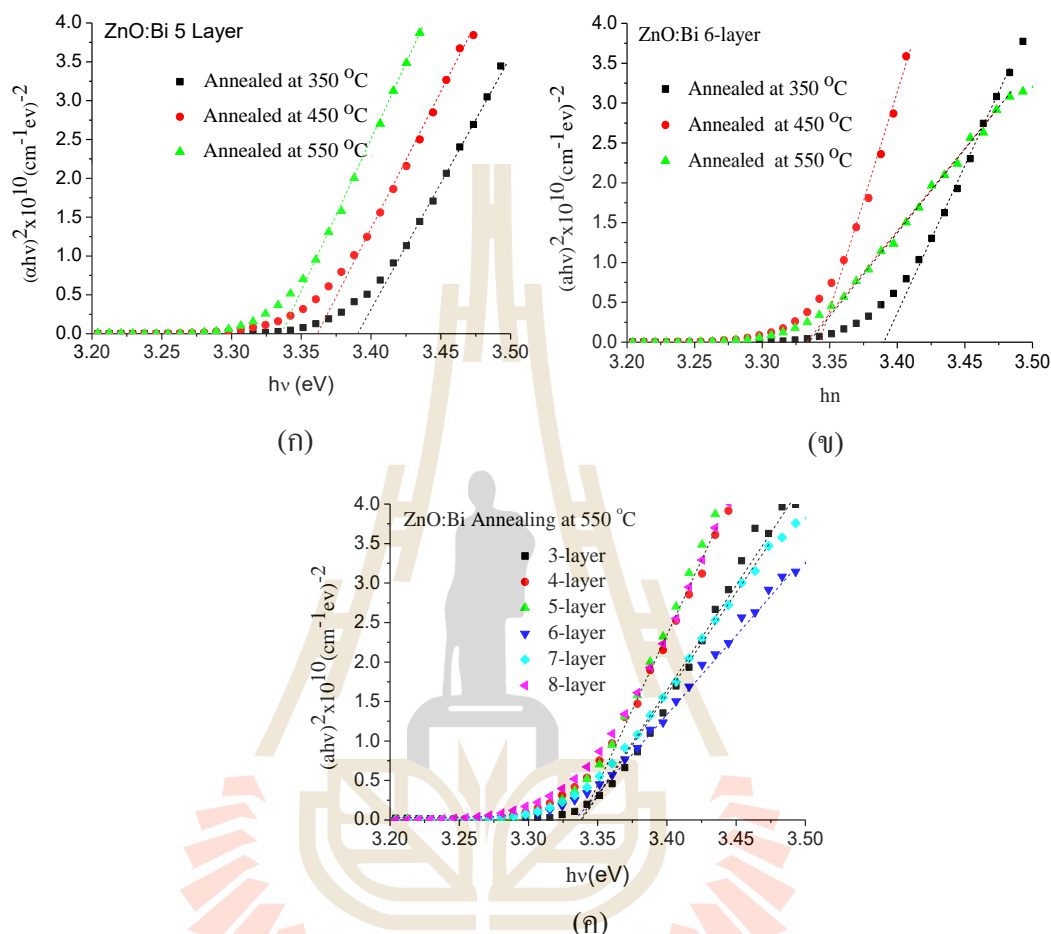




รูปที่ 4.3 สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสงของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่ ความหนา และอุณหภูมิ การแอนนัลแตกต่างกันในเงื่อนไข (ก) 5 ชั้น (ข) 6 ชั้น และ (ค) ที่ความหนาแตกต่างกัน

รูปที่ 4.4 (ก)-(ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ฟังก์ชันการดูดกลืนพลังงาน  $(\alpha h\nu)^2$  และ พลังงานโฟตรอนที่กระทบฟิล์ม  $(h\nu)$  ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในเงื่อนไขการอบฟิล์มที่อุณหภูมิแตกต่างกัน กราฟดังกล่าวสามารถประมาณค่าช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ ) ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ได้ พบว่าที่ 5 และ 6 ชั้นที่อุณหภูมิการแอนนัล 350-550°C มีการเลื่อน  $E_g$  ที่ลดลงจาก 3.38 เป็น 3.33 eV ความแตกต่างของ  $E_g$  ประมาณ 400-500 meV ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการแอนนัลและผลของขนาดผลึก (Schoenhalz และคณะ, 2010) ในกรณีที่อบฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 550°C พบว่าค่าความหนาของฟิล์ม บาง snc-ZnO:Bi ที่เพิ่มขึ้นไม่ได้มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของ  $E_g$  ซึ่งคล้ายกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ ของ (Sasinska A และคณะ, 2015) ที่พบว่าขนาด snc-ZnO ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการแอนนัลซึ่งได้

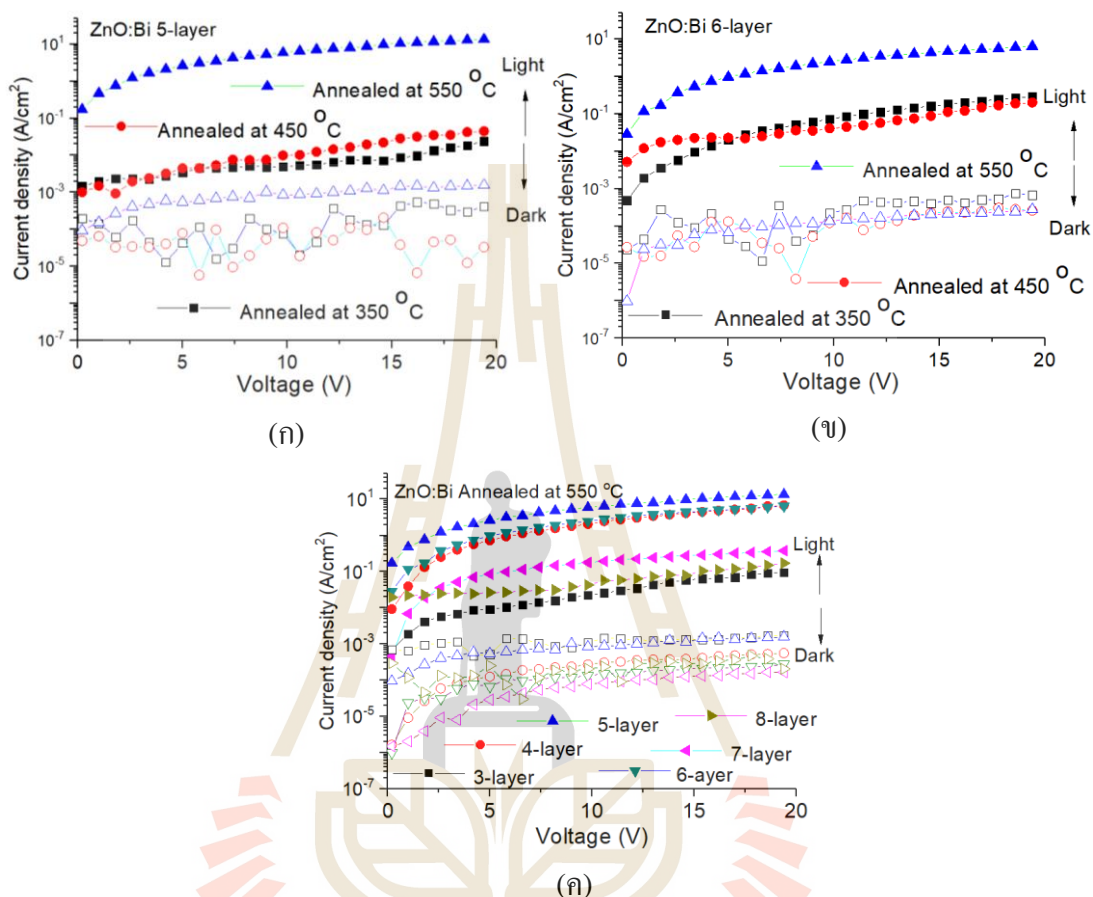
ตรวจสอบด้วยเครื่องมือ FESEM จากผลของ  $E_g$  ที่กว้างของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ทำให้สามารถเลือกความหนาที่เหมาะสมมาสร้างเป็น ETL



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  และ  $h\nu$  ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่ความหนาและอุณหภูมิการแอนนัลแตกต่างกันในเงื่อนไข (ก) 5 ชั้น (ข) 6 ชั้น และ (ค) ที่ความหนาแตกต่างกัน

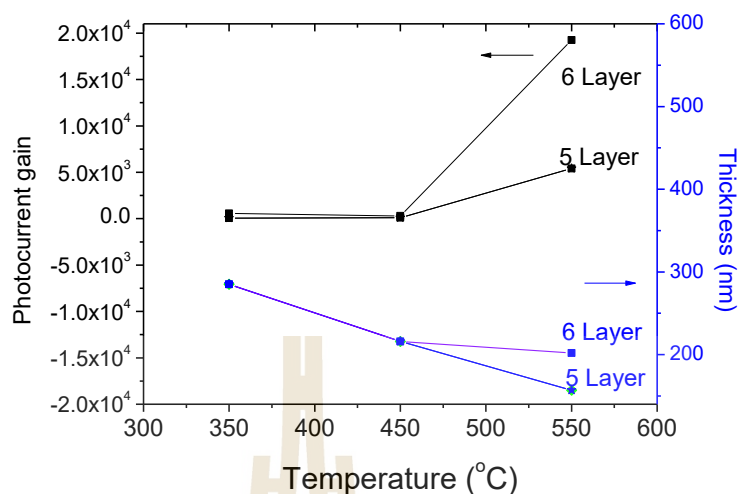
รูปที่ 4.5 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ( $J$ ) ที่วัดได้และแรงดันไฟฟ้า ( $V$ ) ไปอัสภายใต้สภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่เงื่อนไขความหนาและอุณหภูมิการแอนนัลแตกต่างกัน จากผลพบว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในทุกเงื่อนไขภายใต้แสงเกิด Photocurrent ทั้งหมดเมื่อเทียบกับสภาวะมืด จากรูปที่ 4.5 (ก)-(ข) ในเงื่อนไขแอนนัลที่ 550 °C ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ให้ค่า Photocurrent มากที่สุดเมื่อเทียบกับเงื่อนไขแอนนัลที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C ซึ่งให้ค่า Photocurrent ที่ต่ำซึ่งสอดคล้องงานวิจัยก่อนหน้านี้ของ (Krongarrom P และคณะ,

2012) ดังนั้นในงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่ 4, 5 และ 6 ชั้นความหนาในช่วง 100-200 nm ผ่านการแอนนัลที่อุณหภูมิ 550°C นั้นให้ค่า Photocurrent สูงที่สุดแสดงในรูปที่ 4.5 (ค)

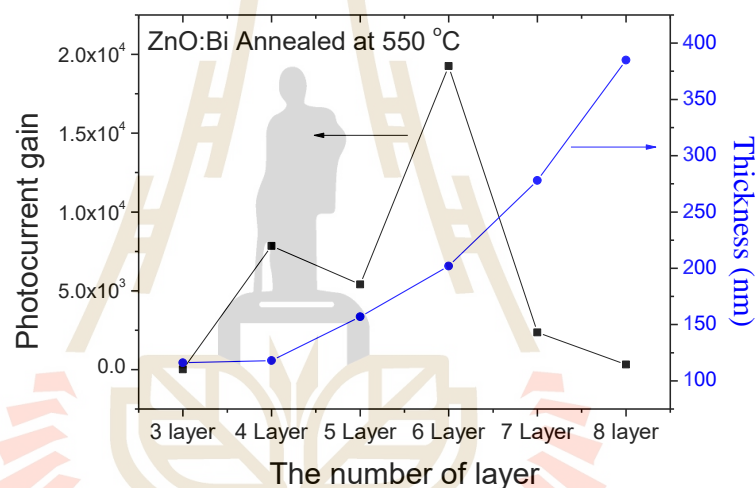


รูปที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ และแรงดันไฟฟ้าไบอัส ภายใต้สภาวะมืดและสว่างของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่ความหนาและอุณหภูมิการแอนนัลแตกต่างกันในเรื่องนี้ (ก) 5 ชั้น (ข) 6 ชั้น และ (ค) ที่ความหนาแตกต่างกัน

รูปที่ 4.6 (ก) แสดงค่า Photocurrent gain ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi เมื่อเทียบกับสภาวะมืด ที่อุณหภูมิ 350-550°C ที่ความหนา 5 และ 6 ชั้น พบว่าค่า Photocurrent gain มีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่ม อุณหภูมิการแอนนัล ในขณะที่เดียวกันความหนาของฟิล์มบางก็มีค่าลดลง และ พบว่าที่ความหนาเหมาะสมที่สุดประมาณ 200 nm ( 6 ชั้น ) ให้ค่า Photocurrent gain สูงที่สุดที่ประมาณ  $10^4$  เท่าเมื่อ เทียบกับความหนาต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.6 (ข)



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.6 ค่า Photocurrent gain ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในเงื่อนไข (ก) แอลนีลที่อุณหภูมิ 350-550°C ที่ความหนา 5 และ 6 ชั้น และ (ข) แอลนีลที่อุณหภูมิ 550°C ที่ความหนาแตกต่างกัน

จากผลในบทที่ 2 พบว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ให้ค่าความหนาแน่นกระแส (J) สูงเมื่อเทียบกับฟิล์มบางโลหะออกไซด์ต่างๆ เนื่องจากภายในฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi มี snc-ZnO อยู่อย่างหนาแน่นและมี R% ที่ต่ำทำให้สามารถช่วยเพิ่ม Photocurrent ได้มาก ทำให้สามารถใช้เป็น ETL เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (PCE) ใน PSC ได้

จากผลการทดสอบพบว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi แอลนีลที่อุณหภูมิ 350-550° พบว่าที่ความหนา 4 ชั้นมีความเหมาะสมสำหรับนำมาสร้างเป็นชั้นนำส่งพาหะอิเล็กตรอนมากที่สุด เนื่องจากมี

ค่าการทะลุผ่านของแสงที่สูง ค่าการสะท้อนกลับของแสงที่ต่ำ ความหนาประมาณ 120 nm และค่า Photocurrent มีค่าสูงมากไม่ได้แตกต่างจาก 5 และ 6 ชั้น

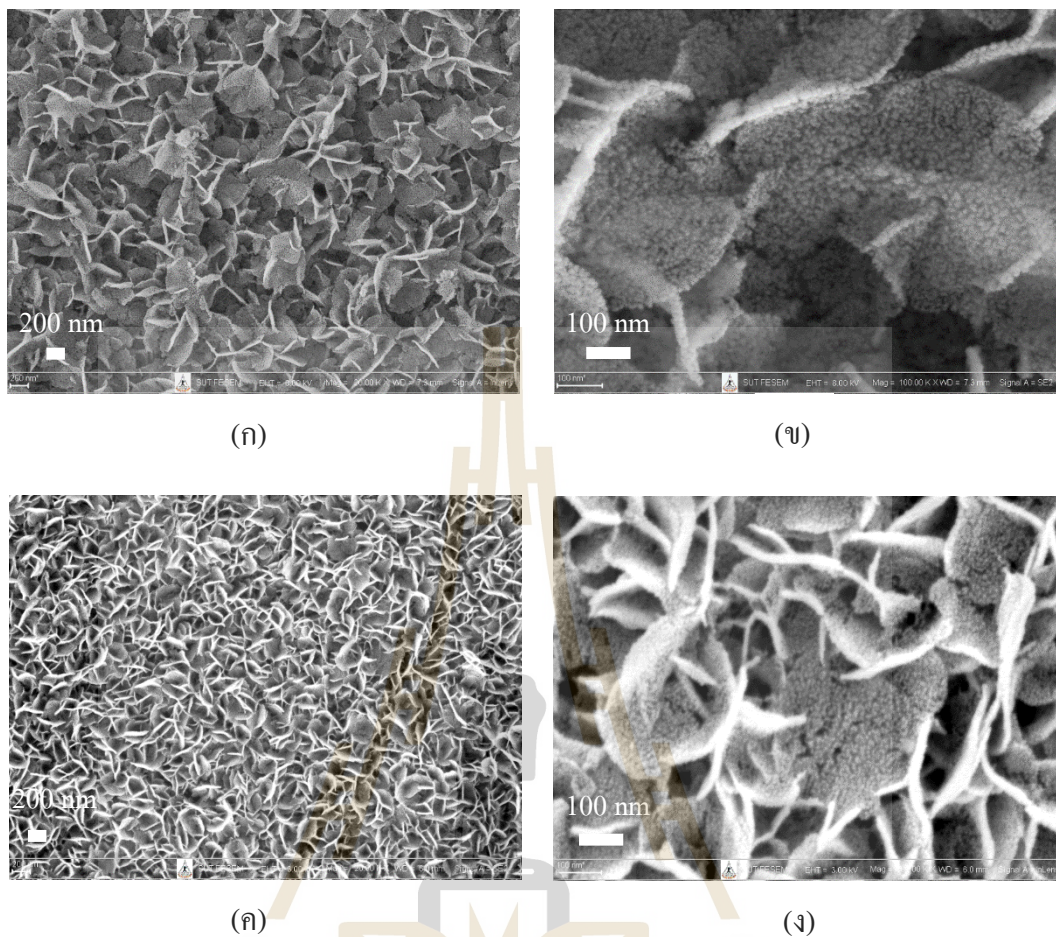
การแอลนิตฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่ 550°C ส่งผลกระทบต่อค่าทางไฟฟ้าที่ลดลงของฟิล์มบางโลหะโปร่งแสงชนิด ITO แม้ว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi จะให้ผลทางแสง ทางไฟฟ้า และทางโครงสร้างผิวที่ดีก็ตาม เงื่อนไขดังกล่าวทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าของ ITO เพิ่มขึ้นจาก 21 เป็น 180  $\Omega$ /Sheet อีกทั้งแผ่น ITO เกิดการร้าว มีคุณภาพไม่เหมาะสมสำหรับ สร้างเป็น ETL ได้

จากปัญหาดังกล่าวผู้วิจัยได้ทำการปรับปรุงพื้นผิวของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ด้วยวิธีอบแบบ RTA ที่อุณหภูมิ 700-930°C เป็นเวลา 10 และ 20 วินาที เพื่อปรับปรุงคุณภาพทางแสงและทางโครงสร้างของแผ่นฐาน ITO

#### 4.2 ผลของการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงอย่างรวดเร็วของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางไฟฟ้า และทางแสง

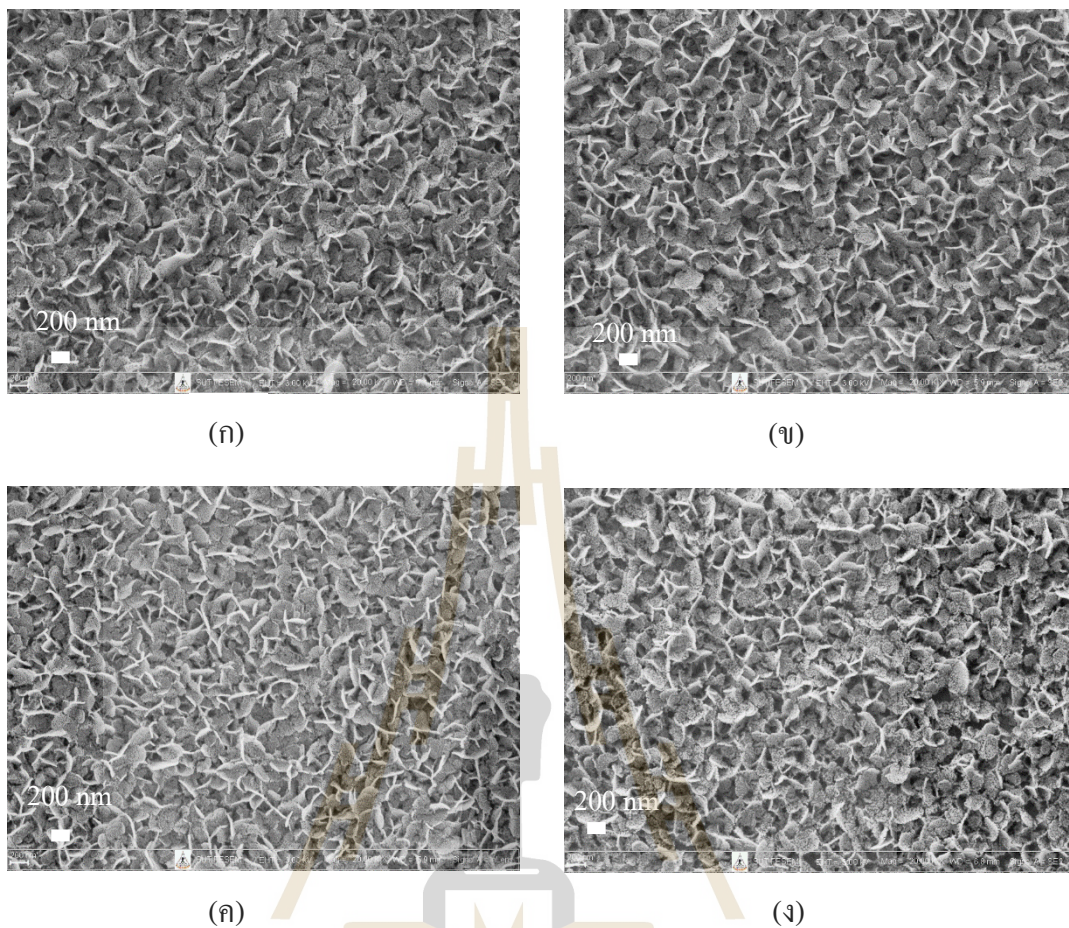
ชั้นฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi/ITO/Quartz ผ่านการอบแบบ RTA พบว่าไม่เกิดการโค้งงอของแผ่น รูปที่ 4.7 (ก) แสดงภาพถ่ายจากเครื่อง FESEM (ที่กำลังขยาย 20k) ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ผ่านการแอลนิตที่ 520°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าพื้นผิวของฟิล์มบางไม่ปรากฏรอยแตกร้าว มีความสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่น พื้นผิวขรุขระปกคลุมไปด้วยฟิล์มที่มีพื้นผิวเป็นแผ่นเล็กๆ อย่างหนาแน่น โดยแผ่นเล็กนั้นมีขนาดประมาณ 300 nm ในรูปที่ 4.7 (ค) แสดงพื้นผิวของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่ผ่านการให้ความร้อนแบบ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 10 วินาที พบว่ามีลักษณะขรุขระไม่เรียบคล้ายแผ่นเล็กๆ ปกคลุมมีขนาดที่เล็กกว่าแบบแอลนิตประมาณ 100 nm และมีความหนาแน่นสูงมากกว่าฟิล์มบางที่ผ่านการแอลนิต

รูปที่ 4.7 (ข) แสดงภาพถ่ายจากเครื่อง FESEM (ที่กำลังขยาย 100k) ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ผ่านการแอลนิตที่ 520°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงพบว่าผิวขรุขระลักษณะแผ่นเล็กๆ ประกอบด้วยผลึกนาโนทรงกลมซิงค์เจือบิสมาทอยู่อย่างหนาแน่น โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 nm ในรูปที่ 4.7 (ง) แสดงพื้นผิวของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ผ่านการ RTA ที่ 930°C เป็นเวลา 10 วินาที พบว่าขนาดของผลึกนาโนทรงกลมมีขนาดที่เล็กลง โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 nm



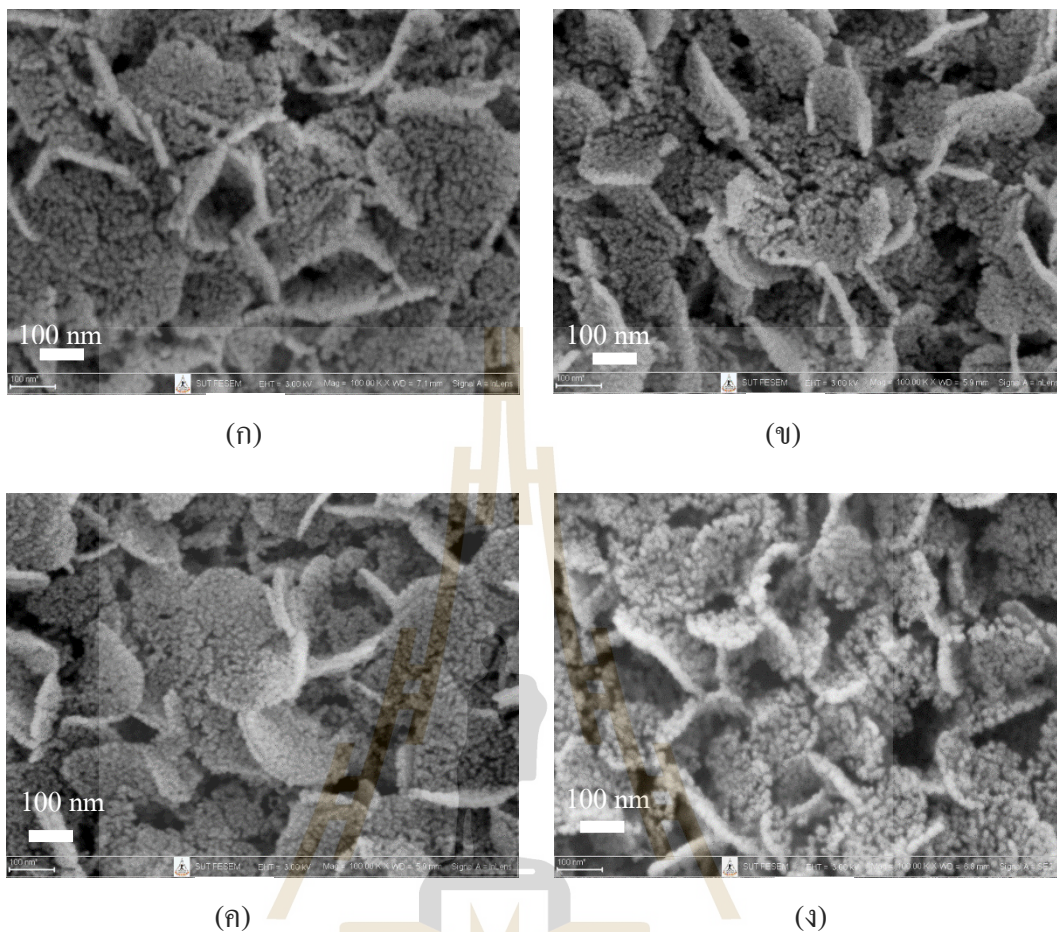
รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายจากเครื่อง FESEM (ที่กำดังขยขย 20k และ 100k เท่า) ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi (ก) (ข) ผ่านการแอลนึลที่ 520°C เป็นเวลล 2 ชั่วโมง (ค) (ง) ผ่านการ RTA ที่ 930°C เป็นเวลล 10 วึนลที่

รูปที่ 4.8 (ก) (ข) (ค) และ (ง) แสดงภพถ่ายจากเครื่อง FESEM ที่กำดังขยขย 20k เท่าของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ผ่านการอบแบบ RTA ที่ 850, 890, 910 และ 930°C เป็นเวลล 20 วึนลที่ พบว่ในทุกลเงื่อนของฟิล์มบางปรกฏผึวขรุขระที่มีแผ่นเล็ก ๆ หนาแน่นมกขึ้นเมื่อบุณหภูมิการ RTA เพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยแผ่นเล็ก ๆ มีความกว้างประมาณ 500-600 nm ความขรุขระของพื้นผึวข้งสามารถช่วยดัักจับแสงที่ตกกระทบพื้นผึวของฟิล์มบางได้เป็นอย่งดี



รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายจากเครื่อง FESEM ที่กำลังขยาย 20k เท่าของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ผ่านการ RTA ที่ (ก) 850 (ข) 890 (ค) 910 และ (ง) 930°C เป็นเวลา 20 วินาที

รูปที่ 4.9 (ก), (ข), (ค) และ (ง) แสดงภาพถ่ายจากเครื่อง FESEM ที่กำลังขยาย 100k เท่า ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi พบว่าฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ทุกเงื่อนไขพบ snc-ZnO ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10-20 nm ขนาดของ snc-ZnO มีขนาดที่ใหญ่ขึ้นในเงื่อนไขอุณหภูมิแบบ RTA ที่สูงขึ้นและเงื่อนไขการแอลนีลที่ 520°C

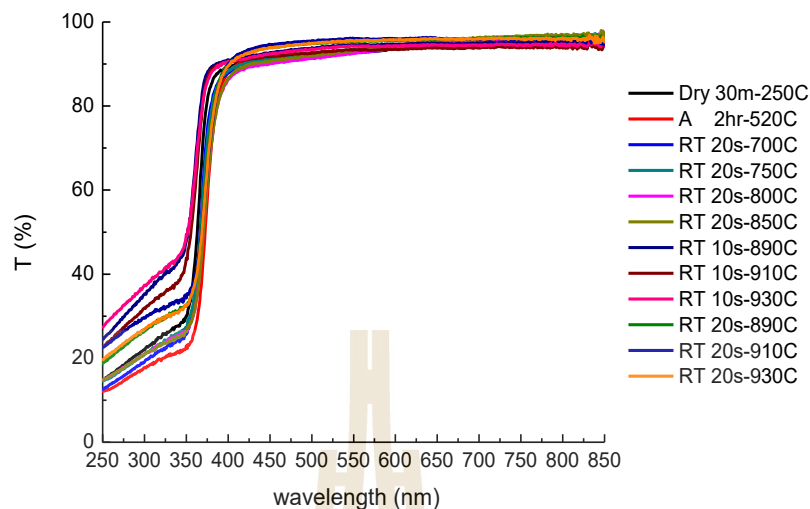


รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายจากเครื่อง FE-SEM ที่กำลังขยาย 100k เท่าของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ผ่านการ RTA ที่ (ก) 850 (ข) 890 (ค) 910 และ (ง) 930°C เป็นเวลา 20 วินาที

รูปที่ 4.10 แสดงสเปกตรัม T% ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในช่วงความยาวคลื่น 250 – 850 nm ที่ผ่านการ RTA ที่เวลาแตกต่างกัน และผ่านการแอนนัลที่ 520°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มบางในทุกเงื่อนไขมีค่าการทะลุผ่านของแสงที่มากกว่า 90% ในช่วงความยาวคลื่น 400-850 nm ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ในช่วงของแสง UV (ที่ความยาวคลื่น 250-380 nm) พบว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ทุกเงื่อนไขมี T% ที่ลดลงอย่างมาก ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิสูงกว่า (890-930°C) จะให้ T% มากกว่าฟิล์มบางที่ผ่านการ RTA ที่อุณหภูมิต่ำกว่า (700-850°C) และเงื่อนไขแอนนัลที่ 520°C อยู่ประมาณ 10% ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าฟิล์มบางในเงื่อนไขการอบแบบ RTA ที่ 890-930°C เป็นเวลา 10 วินาที มี T% มากที่สุดเมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ

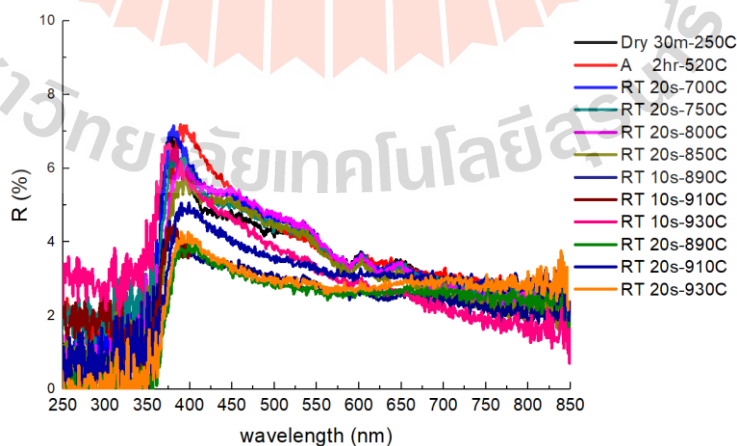




รูปที่ 4.10 สเปกตรัมการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi

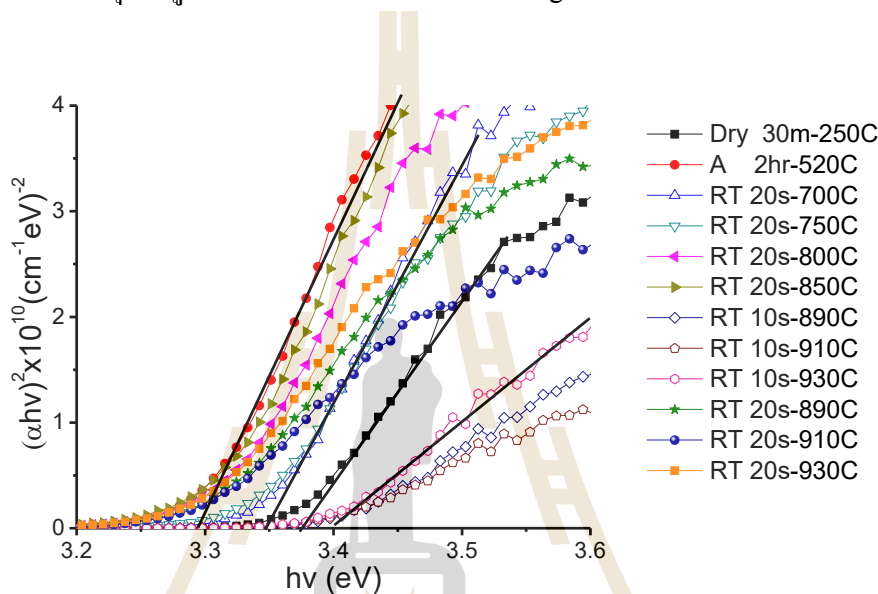
จากรูปที่ 4.11 แสดงสเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสงของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในช่วงความยาวคลื่น 250 – 850 nm ที่ผ่านการ RTA ที่เวลาแตกต่างกัน และผ่านการแอนนิลที่ 520°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในทุกเงื่อนไขมีค่าการสะท้อนกลับของแสงที่น้อยกว่า 8% ในช่วงความยาวคลื่น 400-850 nm

ในช่วงของแสงยูวี (ที่ความยาวคลื่น 250-380 nm) พบว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi มี R% ลดลงอย่างมากในทุกเงื่อนไข ส่วนฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่ผ่านการ RTA ที่ 890-930°C ให้ค่าต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ ซึ่งเป็นคุณสมบัติของ ETL



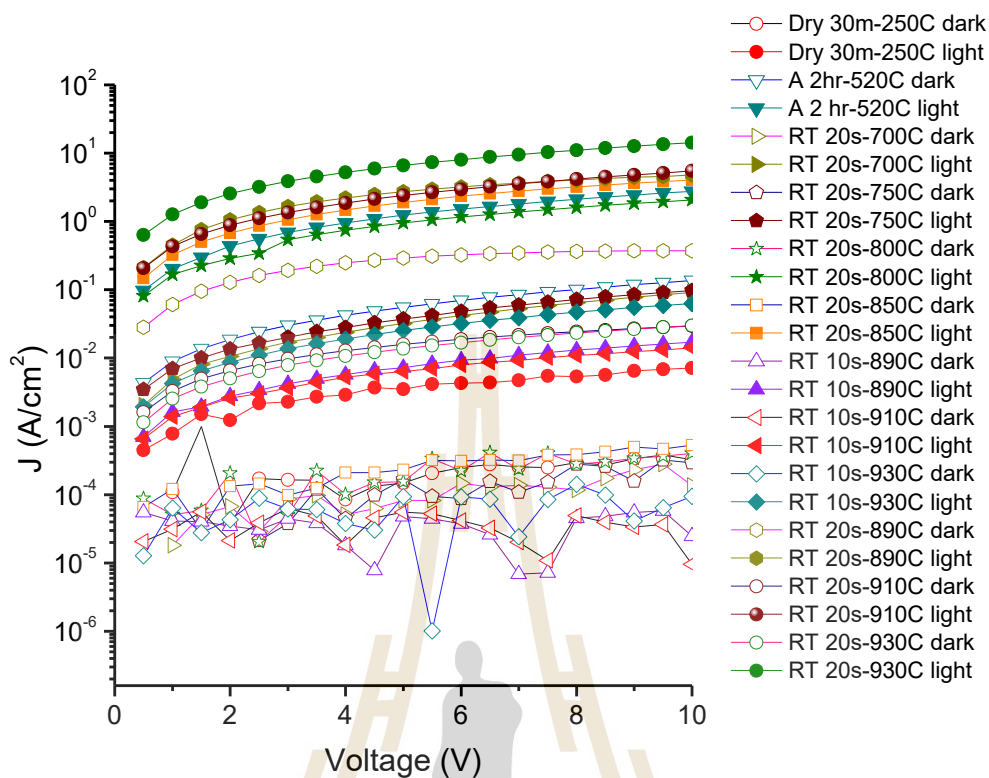
รูปที่ 4.11 สเปกตรัมการสะท้อนกลับของแสงของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi

รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2 \times 10^{10} (cm^{-1}eV)^{-2}$  กับ  $hv$  ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi จากผลพบว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่เงื่อนไขการ Dry 250°C นาน 30 นาที มี  $E_g$  เท่ากับ 3.37 eV สำหรับเงื่อนไขอบแบบ RTA ที่อุณหภูมิสูง (890-930°C) นาน 10 วินาที พบว่าการเลื่อนระดับ  $E_g$  เพิ่มขึ้นเป็น 3.4 eV สำหรับฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่เงื่อนไขการ RTA ที่อุณหภูมิต่ำ (700-850°C) นาน 20 วินาทีพบว่า  $E_g$  เลื่อนระดับลดลงเล็กน้อยเป็น 3.35 eV และฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่เงื่อนไขการ RTA ที่อุณหภูมิ 890-930°C นาน 20 วินาที มี  $E_g$  เลื่อนระดับลดลงเป็น 3.29 eV



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $(\alpha hv)^2 \times 10^{10} (cm^{-1}eV)^{-2}$  กับ  $hv$  ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi

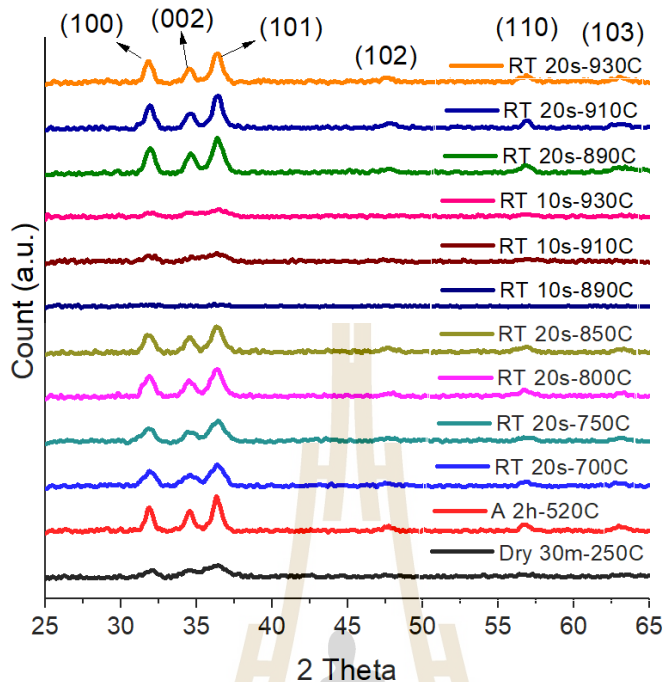
รูปที่ 4.13 แสดงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) ที่วัดได้ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ภายใต้สภาวะมืด-สว่าง จากผลพบว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในเงื่อนไขการ Dry ที่ 250°C มีค่า J ที่ต่ำ แต่เมื่อฟิล์มบางผ่านการ RTA ที่ 890-930°C เป็นเวลา 10 วินาทีสามารถเพิ่มค่า Photocurrent ประมาณ 10 เท่า และเมื่อเพิ่มเวลาการอบแบบ RTA นาน 20 วินาที ฟิล์มบางจะให้ค่า Photocurrent สูงขึ้นถึง  $10^4$  เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับเงื่อนไขการ Dry



รูปที่ 4.13 ค่า Photocurrent density ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ภายใต้สภาวะมืด และสว่าง

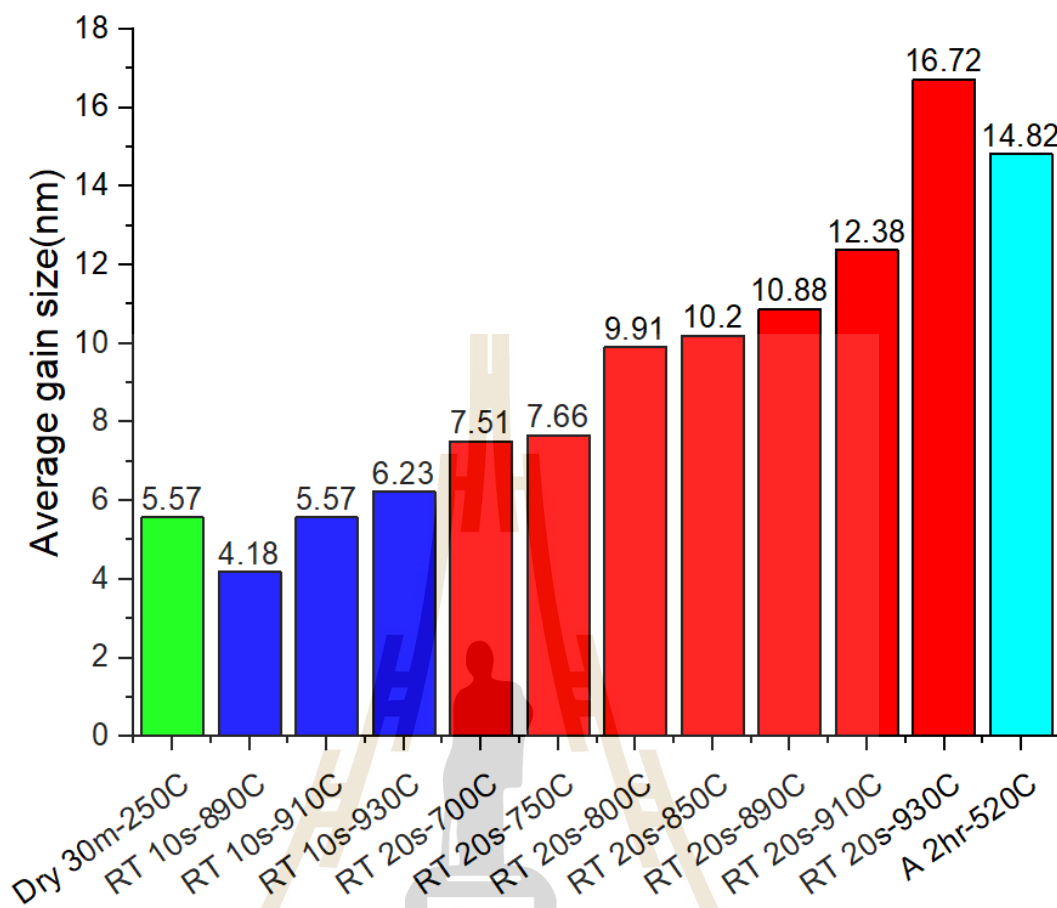
รูปที่ 4.14 แสดงสเปกตรัม XRD ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi พบว่าฟิล์มบางที่ผ่านการ Dry 250°C และ RTA 890-930°C นาน 10 วินาที ไม่ปรากฏตำแหน่งยอดสัญญาณการเลี้ยวเบนจากรังสีเอกซ์ที่ชัดเจน ซึ่งสอดคล้องกับผล FE-SEM ที่วิเคราะห์จุดโครงสร้างมีความหนาแน่นผลึกน้อยกว่า และผลจากการประมาณค่า  $E_g$  ที่พบว่าอนุหุมีตัวนั้นมี  $E_g$  มากกว่าเนื่องจากพบผลึกนาโนขนาดเล็กลงกว่าเงื่อนไขอนุหุมีที่สูงกว่า

เมื่อเพิ่มอนุหุมีการ RTA เป็น 700-930°C นาน 20 วินาที พบว่าตำแหน่งการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ปรากฏชัดเจนที่ตำแหน่ง  $2\theta = 31.73^\circ, 34.37^\circ, 36.21^\circ, 47.48^\circ, 56.63^\circ$  และ  $62.77^\circ$  ตรงกับระนาบ (100), (002), (101), (102), (110) และ (103) ตามลำดับ สอดคล้องกับตำแหน่ง (JCPDS No. 36-1451) ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในเงื่อนไขการแอนนัลที่อุณหภูมิ 520°C นาน 2 ชั่วโมง พบว่าตำแหน่งการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ปรากฏเช่นเดียวกับเงื่อนไขการอบแบบ RTA โดยระนาบที่โดดเด่นคือระนาบ (101) ที่  $2\theta = 36.21^\circ$



รูปที่ 4.14 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในเงื่อนไขอุณหภูมิการอบแบบ RTA ที่เวลาต่างๆ

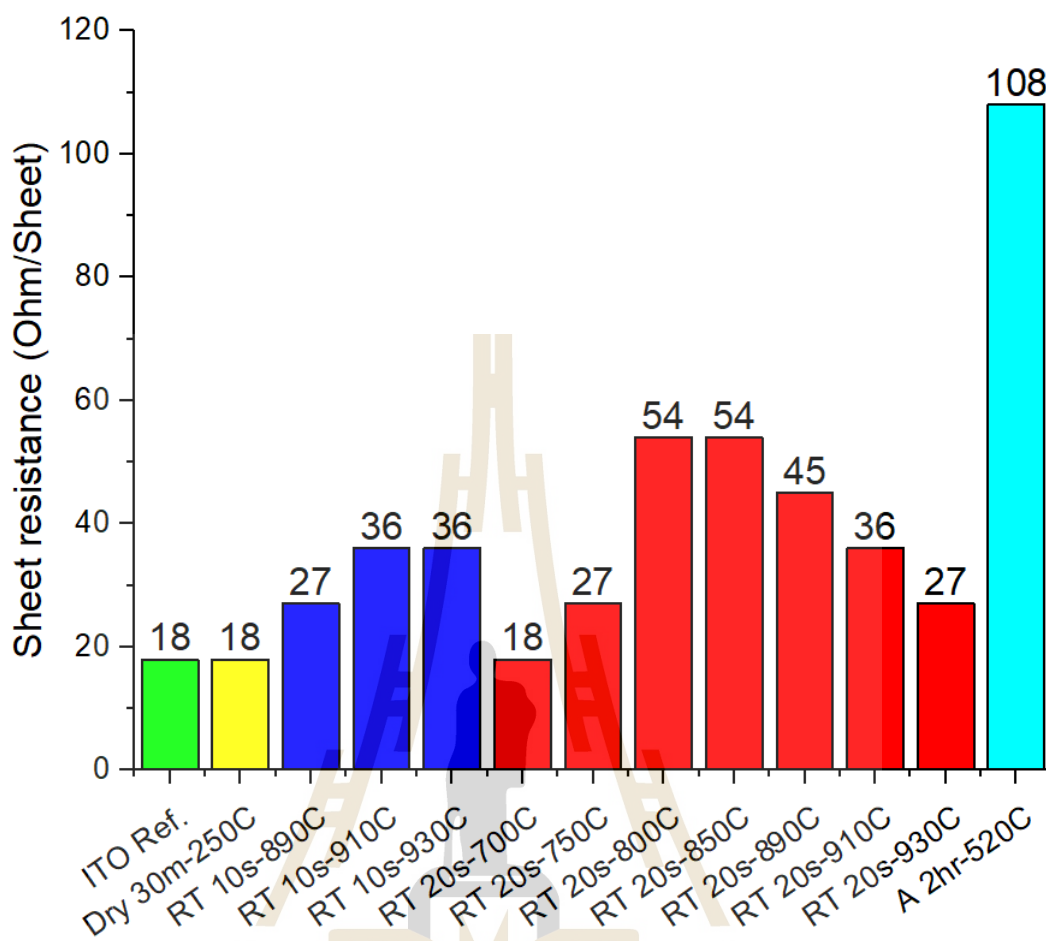
รูปที่ 4.15 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่ได้จากการคำนวณของสมการ Scherrer จากสเปกตรัม XRD จากผลพบว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่เงื่อนไขการ Dry 250°C มีขนาดผลึกเฉลี่ยอยู่ที่ 5 nm แต่เมื่อฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในเงื่อนไขการอบแบบ RTA ที่อุณหภูมิสูง (890-930°C) นาน 10 วินาที ให้ขนาดขนาดผลึกเฉลี่ยไม่แตกต่างกันมากนักซึ่งมีขนาดอยู่ที่ 4-6 nm แต่กรณีเงื่อนไข RTA ให้ผลึกที่มีความหนาแน่นมากกว่า แต่เมื่ออบแบบ RTA นานขึ้นเป็น 20 วินาที พบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยมีแนวโน้มใหญ่ขึ้นประมาณ 7-19 nm การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกเฉลี่ยซึ่งสอดคล้องกับผลที่วัดจาก FE-SEM และพบว่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทุกๆ 50°C จะมีผลต่อขนาดผลึกเฉลี่ย 2-3 nm และการเพิ่มเวลาของการ RTA จาก 10 วินาทีเป็น 20 วินาที มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของขนาดผลึกเฉลี่ยที่เพิ่มขึ้นประมาณ 10-12 nm จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าเงื่อนไขของการอบแบบ RTA ที่ 930°C นาน 20 วินาที มีความเหมาะสมมากกว่าเงื่อนไขการแอลนีลที่ 520°C เนื่องจากใช้พลังงานและเวลาในการสร้างฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่น้อยกว่ามาก



รูปที่ 4.15 ขนาดผลึกเฉลี่ยของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในเงื่อนไขการอบแบบ RTA

#### 4.3 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าของ ITO ด้วยการอบแบบ RTA

รูปที่ 4.16 แสดงค่าความต้านทานไฟฟ้าของแผ่นฐาน ITO ในเงื่อนไขการอบที่อุณหภูมิ จากผลการทดสอบต่างๆ พบว่าแผ่นฐาน ITO ที่ผ่านการ Dry 250°C นาน 30 นาที มีค่าความต้านทานของแผ่นฐาน ไม่เปลี่ยนแปลงจากเดิม เมื่อฟิล์มบางไปผ่านการแอลนิตที่ 520°C นาน 2 ชั่วโมงค่าความต้านทานไฟฟ้าสูงขึ้นมากถึง 110  $\Omega$ /sheet แผ่นฐาน ITO ที่ผ่านการอบแบบ RTA ทุกเงื่อนไขมีค่าความต้านทานแผ่นฐานเพิ่มขึ้นจากอ้างอิงประมาณ 10-30  $\Omega$ /sheet แผ่นฐาน ITO ที่ผ่านการอบแบบ RTA ที่ 800 – 850°C นาน 20 วินาทีจะมีค่าความต้านทานแผ่นฐานที่ 55  $\Omega$ /sheet แต่กรณีเงื่อนไขที่ 700°C ค่าความต้านทานไฟฟ้าของแผ่นฐาน ITO มีค่าที่ใกล้เคียงกับแผ่นฐานอ้างอิงมากจะมีค่าค่อยๆเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการ RTA ดังนั้นการนำเงื่อนไขการอบที่เหมาะสมจึงเลือกใช้ที่ 930°C เพื่อไม่ให้เกิดผลกระทบต่อค่านำไฟฟ้าของโลหะโปร่งแสงของ ITO



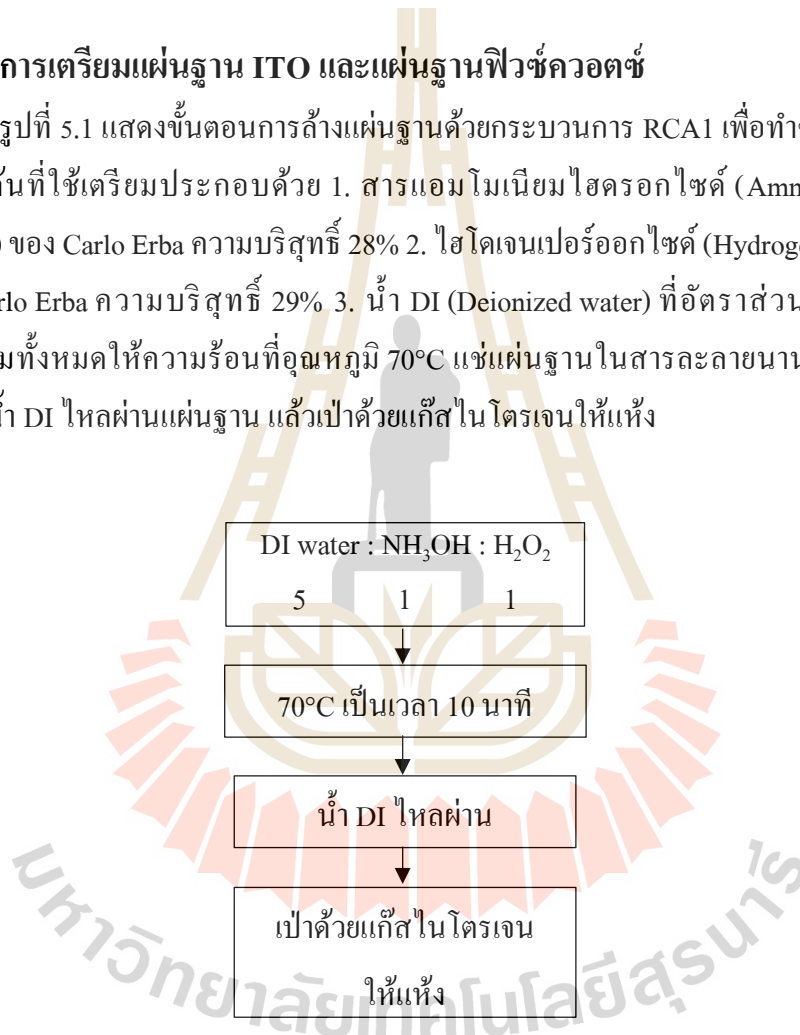
รูปที่ 4.16 ค่าความต้านทานของแผ่นฐาน ITO

## บทที่ 5

### เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ด้วยฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัท

#### 5.1 การเตรียมแผ่นฐาน ITO และแผ่นฐานฟิวซ์ควอตซ์

รูปที่ 5.1 แสดงขั้นตอนการล้างแผ่นฐานด้วยกระบวนการ RCA1 เพื่อทำความสะอาดพื้นผิวสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมประกอบด้วย 1. สารแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide:  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ของ Carlo Erba ความบริสุทธิ์ 28% 2. ไฮโดเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ของ Carlo Erba ความบริสุทธิ์ 29% 3. น้ำ DI (Deionized water) ที่อัตราส่วน 1:1:5 ตามลำดับ ส่วนผสมทั้งหมดให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $70^\circ\text{C}$  แช่แผ่นฐานในสารละลายนาน 10 นาที เมื่อครบเวลาใช้น้ำ DI ไหลผ่านแผ่นฐาน แล้วเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจนให้แห้ง



รูปที่ 5.1 ขั้นตอนการทำความสะอาดแผ่นฐานด้วยกระบวนการ RCA1

## 5.2 การเตรียมฟิล์มบาง PS

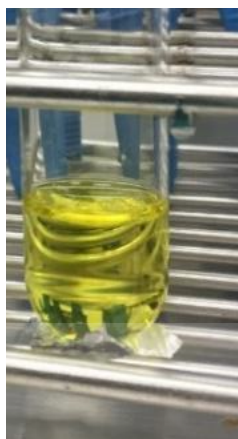
การสังเคราะห์ PSC มีหลายวิธี เช่น การเคลือบสารละลาย 1 ขั้นตอน (1-step solution deposition: 1 Step) การเคลือบสารละลาย 2 ขั้นตอน (two-step solution deposition: 2 Step) การเคลือบแบบไอด้วยสารละลาย (Vapor-Assisted Solution Deposition) และการเคลือบสารละลายด้วยไอระเหยความร้อนในงานวิจัยนี้เราศึกษาการเคลือบสารละลาย 1 ขั้นตอน เนื่องจากเป็นวิธีที่เตรียมได้ง่าย ไม่ซับซ้อน และให้พื้นผิวที่ดี

ฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์ (PS) บนฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ด้วยเทคนิคการเคลือบด้วยแรงเหวี่ยง มีสารที่ใช้ประกอบดังแสดงในตารางที่ 5.1 ขั้นตอนการเตรียมเริ่มจากผสมสารละลาย DMF 0.8ml กับ DMSO 0.2ml จากนั้นใส่สาร  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  และ  $\text{PbI}_2$  ที่ความเข้มข้น 1.25M : 1.25M กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 17 ชั่วโมง จากนั้นกรองสารที่ยังละลายไม่หมดด้วย Syringe filter ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง  $0.45\mu\text{m}$  (หลังจากกรองแล้วสารละลายจะเป็นสีเหลืองใสแสดงดังรูปที่ 5.2 (ก) เมื่อได้สารละลายแล้วนำมาเคลือบบนฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi โดยวิธีหมุนด้วยแรงเหวี่ยงที่ความเร็ว 2 step ที่ 500rpm นาน 15 วินาที และ 4000 rpm นาน 40 วินาที เพื่อให้สารละลายกระจายทั่วทั้งพื้นผิวฟิล์ม ในช่วงเวลา 15 วินาทีสุดท้ายทำการหยดสาร Ethyl acetate (EA) และ Iso-Propyl Alcohol (IPA) หลังจากเคลือบสาร EA และ IPA เพื่อปรับปรุงพื้นผิวหลังจากนั้นให้ความร้อนที่  $100^\circ\text{C}$  นาน 10 นาที ภายใน Glove box แสดงภาพกิจกรรมดังรูปที่ 5.2 (ข) ภายใน Grove box Flow ด้วยแก๊สไนโตรเจนควบคุมความชื้นประมาณไม่เกิน 20% RH รูปที่ 5.3 แสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลาย PS เพื่อเคลือบบนฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi

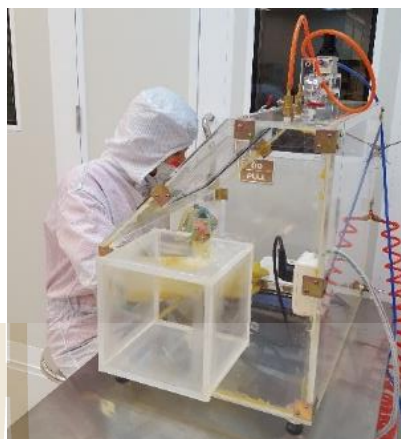
ตารางที่ 5.1 แสดงสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง PS

สารเคมี	สูตรเคมี	มวลโมเลกุล (g/mol)	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
Methylammonium iodide	$\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HI}$	158.97	98%	Sigma-Aldrich
Lead (II) Iodide	$\text{I}_2\text{Pb}$	461.00	99%	ACROS Organics
Dimethyl sulfoxide	$\text{CH}_3\text{SOCH}_3$	78.13	99.9%	Carlo Erba
N,N-Dimethylformamide	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{OCH}_3)_2$	119.06	99.9%	Carlo Erba
iso-Propyl Alcohol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	60.00	99.9%	Carlo Erba
Ethyl acetate	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	88.10	99.8%	Carlo Erba



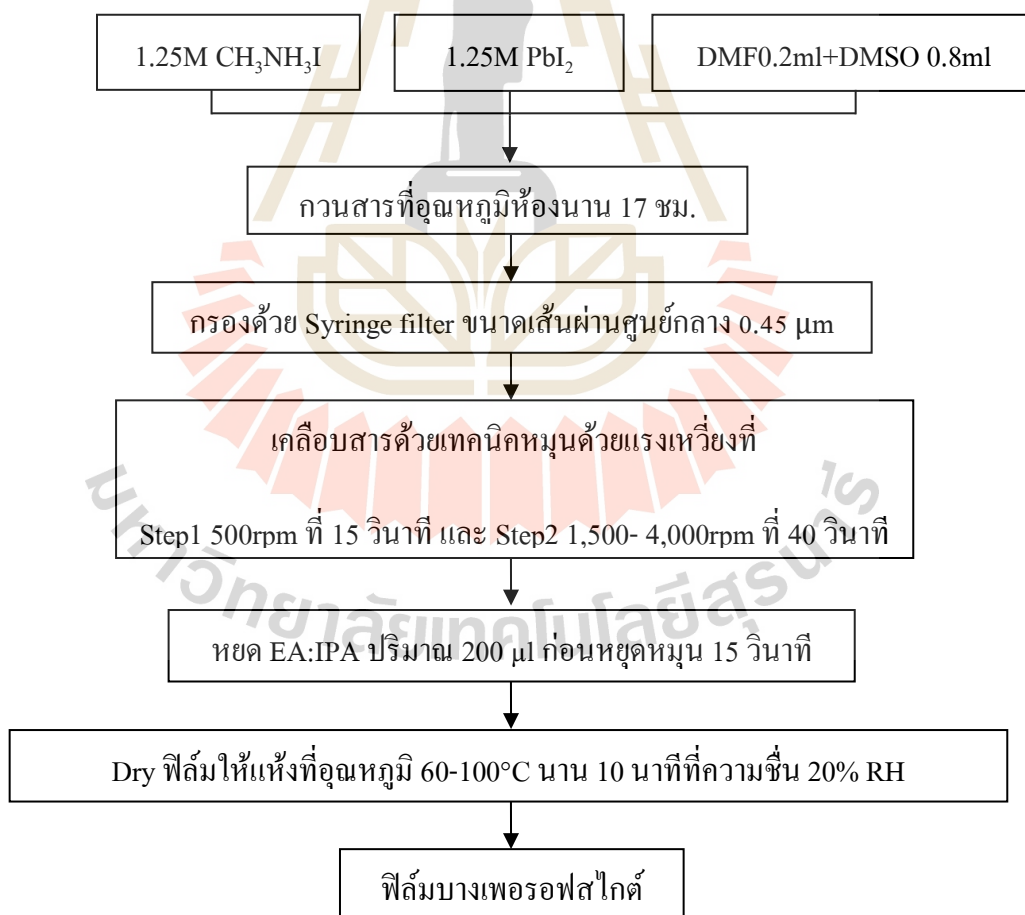


(ก)



(ข)

รูปที่ 5.2 (ก) สารละลาย PS ที่เตรียมได้ และ (ข) Glove box ที่สร้างขึ้นเองในห้องปฏิบัติการ



รูปที่ 5.3 ขั้นตอนการเตรียมสารละลาย PS และการผลิตฟิล์มบาง PS

### 5.3 ผลของความหนาของฟิล์ม PS ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้า

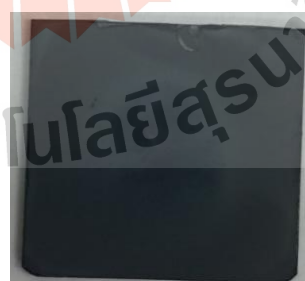
หลังจากได้ฟิล์มบาง PS ในเงื่อนไขความหนา 477 ถึง 1,039 nm ได้ทำการวัดค่า Photocurrent gain และค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบาง PS แสดงดังตารางที่ 5.2 พบว่าฟิล์มบาง PS ที่ความหนา 1,039 nm ให้ค่า Photocurrent gain มากกว่าเงื่อนไขอื่นๆ ถึง 8.9 เท่า แต่พื้นผิวที่ได้ นั้นไม่สม่ำเสมอจึงไม่สามารถนำมาสร้างเป็นชั้น PS ได้ แสดงดังรูป 5.4 (ก) ฟิล์มบาง PS ที่ความหนา 477-903 nm ให้พื้นผิวที่ดี สม่ำเสมอ แสดงดังรูปที่ 5.4 (ข) แต่ค่า Photocurrent gain ก็มีค่าน้อย แต่ถึงอย่างไรก็ตามที่ความหนา 477 nm พื้นผิวมีคุณภาพที่ดี และมีค่า Photocurrent gain ถึง 3.8 เท่า เหมาะสมในการนำมาสร้างเป็นชั้น PS ได้

ตารางที่ 5.2 แสดงผลของค่า Photocurrent gain กับค่าความต้านทานของฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์ที่ ความหนาต่างๆ

ความเร็วรอบในการ Spin ที่ Step 2	ความหนา (nm)	Photocurrent gain	ค่าความต้านทาน ( $\Omega$ -cm)
1,500	1,039	8.93443	4,225.982
2,000	903	1.53935	3,235.399
2,500	826	0.72372	5,271.555
3,000	736	1.48778	3,598.846
3,500	509	1.29533	2,223.678
4,000	477	3.89086	1,038.310



(ก)

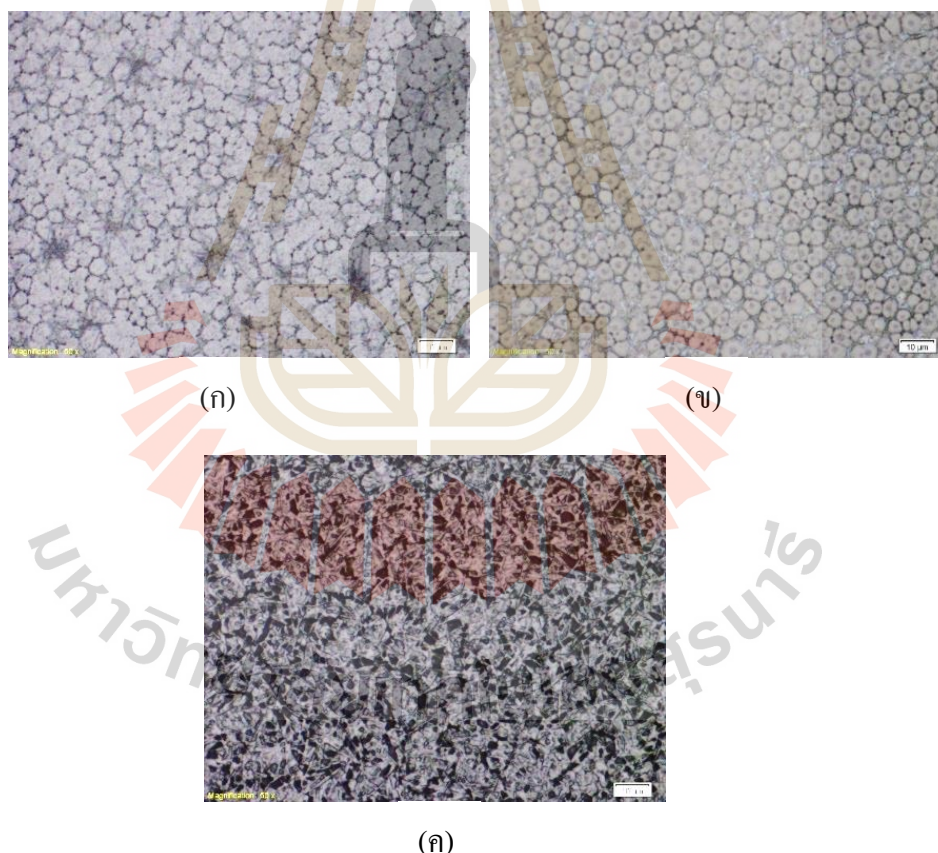


(ข)

รูปที่ 5.4 ฟิล์มบาง PS ที่เงื่อนไขการเคลือบด้วยแรงหมุนเหวี่ยงใน Step 2 (ก) ที่ 1,500 rpm และ (ข) ที่ 2,000-4,000 rpm

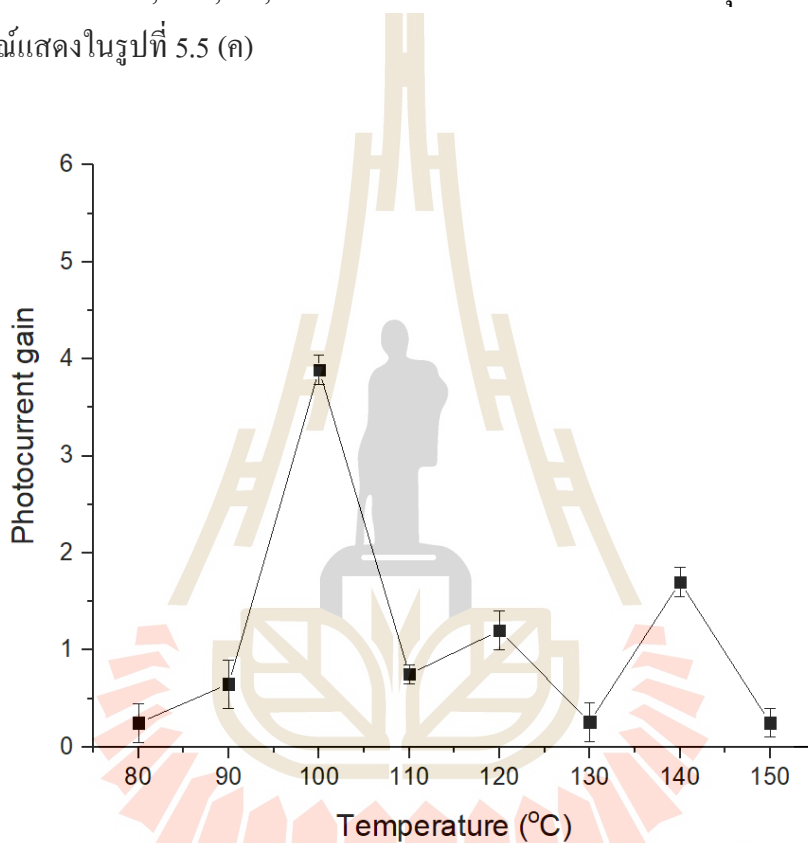
#### 5.4 คุณสมบัติทางโครงสร้าง และ ทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง PS

รูปที่ 5.5 แสดงภาพถ่าย Optical microscope ของฟิล์มบาง PS พื้นผิวของฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์บนแผ่นฐานพีวซ์ควอตซ์ที่กำลังขยาย 0.5k เงื่อนไขที่อุณหภูมิการแอลนิต 80, 100 และ 140°C นาน 10 นาที จากผลพบว่าที่อุณหภูมิการอบฟิล์ม 80°C แสดงในรูป 5.5 (ก) แสดงพื้นผิวของฟิล์มปกคลุมด้วยเกรนผลึกกระจายอยู่ทั่วพื้นผิวฟิล์มขนาดผลึกเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3  $\mu\text{m}$  เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 100°C แสดงในรูป 5.5 (ข) พบว่าการก่อตัวฟิล์มแบบเกรนผลึกกระจายทั่วฟิล์ม ฟิล์มมีความสมบูรณ์ และขนาดผลึกมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 $\mu\text{m}$  ปรากฏให้เห็น ดังนั้นเงื่อนไขนี้จึงมีความเหมาะสมกว่า แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอบฟิล์มเป็น 140°C พบว่าไม่มีการก่อตัวของเกรนผลึกเกิดขึ้น และฟิล์มมีลักษณะเป็นรูพรุนมากจึงไม่เหมาะสมในการนำมาสร้างเป็นชั้นดูดกลืนแสง แสดงในรูปที่ 5.5 (ค)



รูปที่ 5.5 ภาพถ่ายจากกล้อง Optical microscope ที่กำลังขยาย 0.5k พื้นผิวของฟิล์มบาง PS ที่เคลือบอยู่บนแผ่นฐานพีวซ์ควอตซ์ที่เงื่อนไขการอบฟิล์มที่ (ก) 80 (ข) 100 และ (ค) 140°C นาน 10 นาที

รูปที่ 5.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Photocurrent gain ในเงื่อนไขการอบฟิล์มบาง PS ที่ 80-150°C นาน 10 นาที จากผลพบว่าค่า Photocurrent gain ของฟิล์มบาง PS มีค่าที่เพิ่มขึ้นจาก 0.3, 0.7 และ 3.89 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอบจาก 80, 90 และ 100°C ตามลำดับ ซึ่งก็สอดคล้องจากผลทางพื้นผิวในรูป 5.5 (จ) ที่พบว่าเงื่อนไขที่ 100°C ให้พื้นผิวที่ดี และมีเกรนผลึกที่สมบูรณ์ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอบจาก 100, 110, 120, 130, 140 และ 150°C พบว่าค่า Photocurrent gain มีค่าที่ลดลงจาก 3.89 เป็น 0.8, 1.25, 0.4, 1.8 และ 0.4 ตามลำดับซึ่งสอดคล้องกับคุณภาพของพื้นผิวฟิล์มที่ไม่สมบูรณ์แสดงในรูปที่ 5.5 (ค)

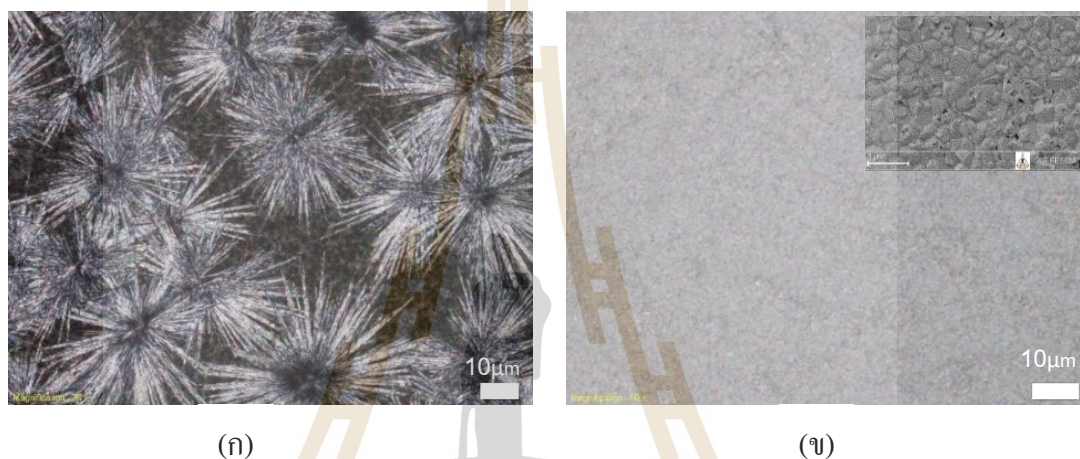


รูปที่ 5.6 ค่า Photocurrent gain ที่เงื่อนไขการอบฟิล์มบาง PS

## 5.5 คุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางไฟฟ้า และทางแสงของฟิล์มบาง PS/snc-ZnO:Bi/Fused quartz substrate

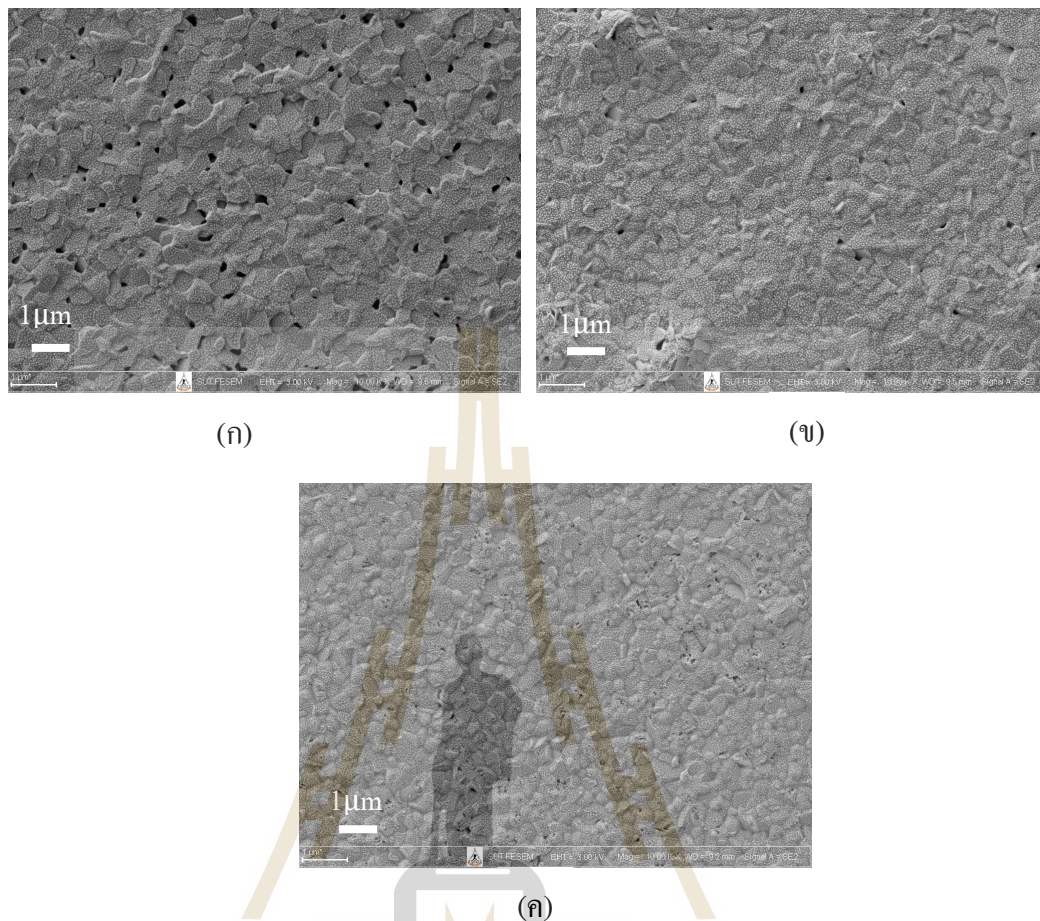
รูปที่ 5.7 แสดงภาพถ่าย FE-SEM ของฟิล์มบาง PS/snc-ZnO:Bi/Fused quartz substrate ในเงื่อนไขที่ใช้สารช่วยปรับปรุงพื้นผิว และเงื่อนไขที่ไม่ใช้สารช่วยปรับปรุงพื้นผิวจากผลพบว่าเงื่อนไขที่ไม่ได้ใช้สารช่วยปรับปรุงพื้นผิวมีพื้นผิวลักษณะเป็นกลุ่มเส้นไม่เกิดการก่อตัวของเกรนผลึก ส่วนเงื่อนไขที่ใช้สารช่วยปรับปรุงพื้นผิวมีพื้นผิวที่เรียบ และไม่มีรอยแตกร้าว เนื่องจากพื้นผิวของฟิล์มบาง PS ที่ไม่ได้เคลือบด้วยสารช่วยปรับปรุงพื้นผิวดังแสดงรูปที่ 5.7 (ก) มีลักษณะคล้ายๆ

ดาวกระจาย ฟิล์มบาง PS เกาะกลุ่มกันเป็นเส้นขนาด  $1\mu\text{m}$  ยาวประมาณ  $30\mu\text{m}$  และมีช่องว่างมากมายจึงทำให้ฟิล์ม PS ที่เตรียมขึ้นโดยไม่ได้เคลือบสารช่วยปรับปรุงพื้นผิวไม่เหมาะสมในการนำมาสร้าง PSC ส่วนฟิล์มบาง PS ที่เคลือบด้วยสารช่วยปรับปรุงพื้นผิวแสดงในรูปที่ 5.7 (ข) ในทุกเงื่อนไข พื้นผิวมีความหนาแน่นสม่ำเสมอ และไม่มีช่องว่างปรากฏให้เห็น และจากรูปภาพเล็ก เมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็น 10k เท่า ปรากฏการก่อตัวของเกรนผลึกของเพอรอฟสไกต์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ  $400\text{nm}$



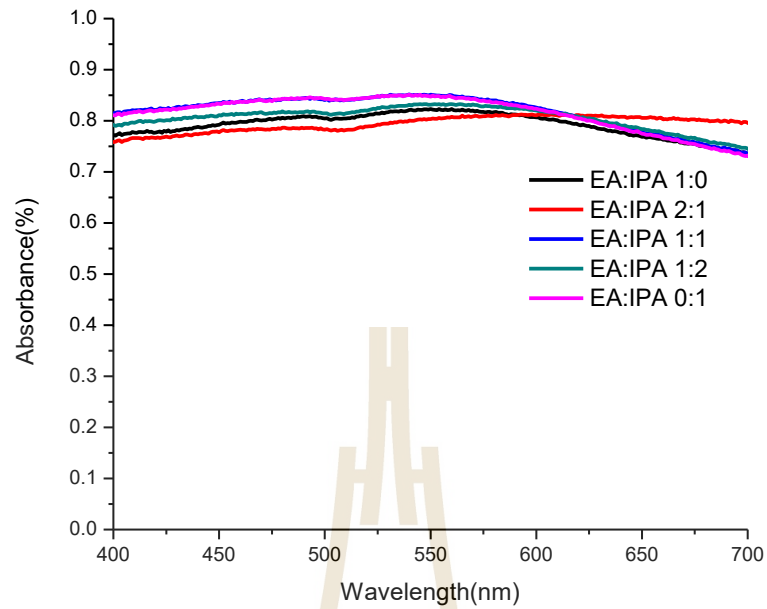
รูปที่ 5.7 ภาพถ่าย FE-SEM ฟิล์มบาง PS ที่กำลังขยาย 0.5k เท่า ระหว่าง (ก) พื้นผิวที่ไม่เคลือบสารช่วยปรับปรุงพื้นผิวและ (ข) พื้นผิวที่เคลือบสารช่วยปรับปรุงพื้นผิว และภาพถ่ายในมีกำลังขยาย 10k เท่า

รูปที่ 5.8 แสดงภาพถ่าย FE-SEM ที่กำลังขยาย 10k พื้นผิวของฟิล์มบาง PS ในเงื่อนไขที่ใช้สารช่วยปรับปรุงพื้นผิว จากผลในสัดส่วนผสมของ EA:IPA ต่างๆพบว่าในเงื่อนไข EA:IPA 1:0 ปรากฏเกรนผลึกขนาด  $400\text{ nm}$  ปกติหนาแน่น และพบรูพรุนเล็ก ๆ ขนาดประมาณ  $100\text{nm}$  กระจายอยู่ทั่วพื้นผิว เมื่อเพิ่มสัดส่วนของ IPA พบว่ารูพรุนลดลง พื้นผิวมีความสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่น มีขนาดเกรนผลึกประมาณ  $250\text{ nm}$  แสดงภาพถ่ายในรูปที่ 5.8 (ข) และในเงื่อนไขที่ไม่มีส่วนผสมของ EA พบว่าขนาดของเกรนผลึกประมาณ  $200\text{nm}$  และรูพรุนลดลงน้อยมากแทบไม่ปรากฏที่พื้นผิว



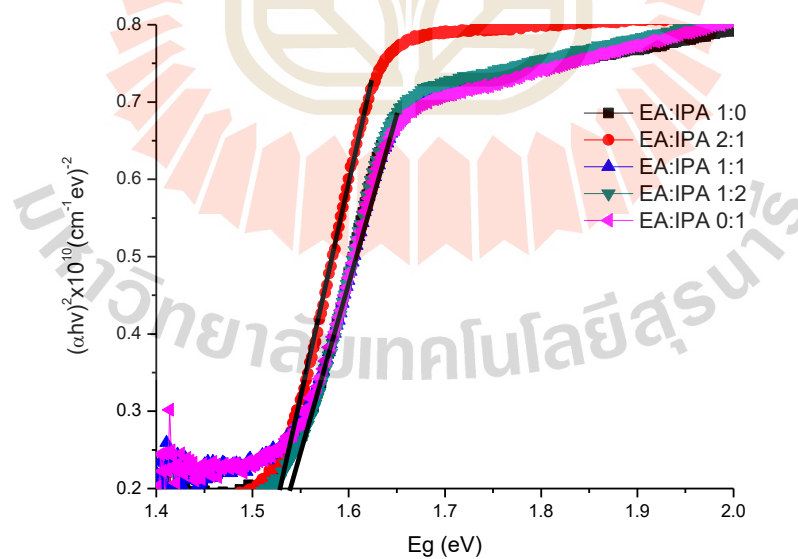
รูปที่ 5.8 ภาพถ่าย FE-SEM ที่กำลังขยาย 10k เท่า ของฟิล์มบาง PS ในเงื่อนไขสัดส่วนของ (ก) EA:IPA 1:0 (ข) 1:2 และ (ค) EA:IPA 0:1

รูปที่ 5.9 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนทางแสงของฟิล์มบาง PS/snc-ZnO:Bi/Fused quartz substrate ในเงื่อนไขเมื่อเติมสารช่วยปรับปรุงพื้นผิวในอัตราส่วน EA:IPA เท่ากับ 1:0, 2:1, 1:1, 1:2 และ 0:1 จากผลการวัดชิ้นงานในทุกเงื่อนไขสามารถดูดกลืนแสงได้ดีมากกว่า 70% ในช่วง 400-700 nm เมื่อใส่ EA:IPA ในอัตราส่วน 2:1 พบว่ามีค่าการดูดกลืนลดลงมาประมาณ 75% และชิ้นงานในเงื่อนไข 1:1 และ 0:1 พบว่ามีค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุดประมาณ 81%



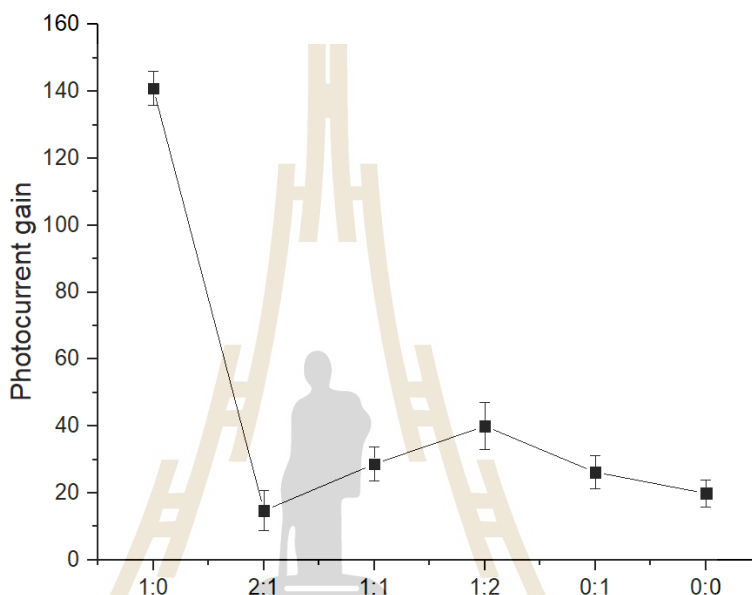
รูปที่ 5.9 สเปกตรัมการดูดกลืนทางแสงของฟิล์มบาง PS/snc-ZnO:Bi/Fused quartz substrate

จากผลในรูปที่ 5.10 พบว่าฟิล์มบาง PS ทุกเงื่อนไขมีค่าช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ ) ไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญประมาณ 1.53-1.54 eV



รูปที่ 5.10 ความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันการดูดกลืนทางแสง  $(\alpha hv)^2 \times 10^{10} (cm^{-1} eV)^{-2}$  กับพลังงานโฟตอน  $h\nu$  ของฟิล์มบาง PS/snc-ZnO:Bi/Fused quartz substrate

รูปที่ 5.11 แสดงค่า Photocurrent gain ของฟิล์มบาง PS/snc-ZnO:Bi/Fused quartz substrate ในเงื่อนไขอัตราส่วน EA:IPA 1:0 มีค่า Photocurrent gain สูงสุดมีค่าประมาณ 140 และมีค่าลดลงมาเมื่อสัดส่วนของ IPA เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะพื้นผิวจากภาพถ่าย FE-SEM ดังนั้นฟิล์มบาง PS ที่มีขนาดผลึกที่ใหญ่และหนาแน่นทำให้ได้ Photocurrent gain สูง

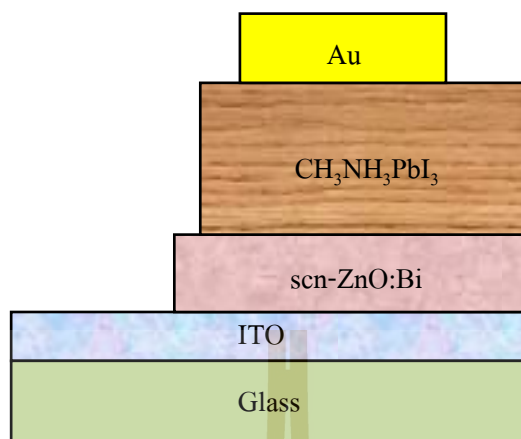


รูปที่ 5.11 ค่า Photocurrent gain ของ ฟิล์มบาง PS/snc-ZnO:Bi/Fused quartz substrate ในเงื่อนไขที่ใช้อัตราส่วนของสารปรับปรุงพื้นผิว

## 5.6 PSC ที่ประกอบด้วยฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi เป็น ETL

งานวิจัยนี้ได้ผลิต PSC ต้นแบบ โครงสร้าง Glass/ITO/snc-ZnO:Bi/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Au contact แสดงในรูปที่ 5.12 โดยที่ PSC โดยทั่วไปประกอบด้วย 1.ชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสง((Transparent conducting oxide: TCO)/Glass) กรณีนี้ใช้ ITO เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด (Cathode) มีหน้าที่รวบรวมพาหะ ซึ่งสมบัตินั้นจะต้องมีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำและมีค่า T% ที่สูง 2.ชั้นนำส่งพาหะอิเล็กตรอน(Electron transport layer: ETL) ในการศึกษาที่ใช้ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi มีหน้าที่ดึงดูดพาหะอิเล็กตรอนจากชั้นเพอรอฟสไกต์ มีสมบัติเป็น N-Type มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีและมีค่า T% ที่สูง 3.ชั้น PS หรือชั้นดูดกลืนแสง (Light absorber) เป็นชั้นสำหรับผลิตพาหะอิเล็กตรอน และโฮล เมื่อมีแสงตกกระทบเซลล์ที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 800 nm หรือมีพลังงานมากกว่า 1.55eV จะผลิตพาหะอิเล็กตรอนและโฮลขึ้น 4.ชั้นขั้วไฟฟ้าแอนโนด (Anode) มีหน้าที่รวบรวมพาหะ





รูปที่ 5.12 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่ศึกษาในงานวิจัยนี้

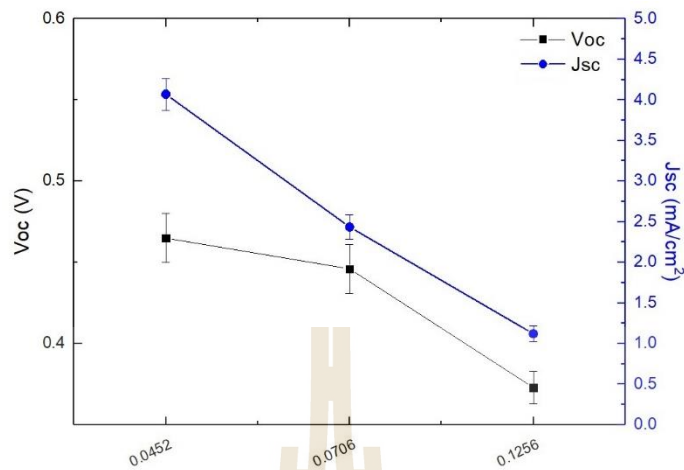
ผลการผลิต PSC ที่ใช้ฟิล์มบาง scn-ZnO:Bi เป็น ETL แสดง  $\eta$  ที่ขนาดเซลล์ 0.0452, 0.0706 และ 0.1256 cm<sup>2</sup> แสดงในตารางที่ 5.3 จากผลพบว่าเซลล์ที่มีขนาดเล็กจะมีแนวโน้มที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้นเนื่องจากมีความสม่ำเสมอของเกรนผลึกในพื้นที่ขนาดเล็กดีกว่าขนาดใหญ่

ตารางที่ 5.3 ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่เงื่อนไข

EA:IPA 1:0

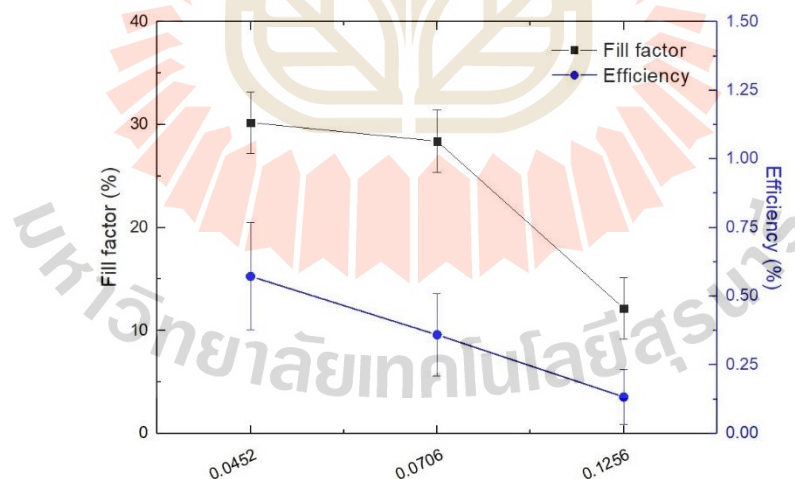
ขนาดเซลล์ (cm <sup>2</sup> )	I <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	$\eta$ (%)
0.0452	4.07	0.465	0.302	0.5729
0.0706	2.436	0.446	0.285	0.36
0.1256	1.122	0.373	0.1216	0.1332

จากรูปที่ 5.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง V<sub>oc</sub> และ J<sub>sc</sub> ของเซลล์แสงอาทิตย์ PSC ที่เคลือบด้วย EA:IPA 1:0 ที่ขนาดเซลล์ 0.0452, 0.0706 และ 0.1256 cm<sup>2</sup> พบว่า PSC ที่ขนาด 0.0452 cm<sup>2</sup> จะให้ J<sub>sc</sub> สูงประมาณ 4.07 mA/cm<sup>2</sup> และจะมีค่าที่ลดลงเมื่อขนาดเซลล์ใหญ่ขึ้น ในขณะที่ค่า V<sub>oc</sub> ไม่ได้แตกต่างกันมาก มีค่าประมาณ 0.4V



รูปที่ 5.13 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $V_{oc}$  และ  $J_{sc}$  ของเซลล์แสงอาทิตย์ PSC ที่เคลือบด้วย EA:IPA 1:0 ที่ขนาดเซลล์ 0.0452, 0.0706 และ 0.1256 cm<sup>2</sup>

จากรูปที่ 5.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง FF และ Efficiency ( $\eta$ ) ของเซลล์แสงอาทิตย์ PSC ที่เคลือบด้วย EA:IPA 1:0 ที่ขนาดเซลล์ 0.0452, 0.0706 และ 0.1256 cm<sup>2</sup> พบว่า PSC ที่ขนาด 0.0452 cm<sup>2</sup> จะให้  $\eta \sim 0.57\%$  กับค่า FF ประมาณ 0.3 และจะมีค่าที่ลดลงเมื่อขนาดเซลล์ใหญ่ขึ้น

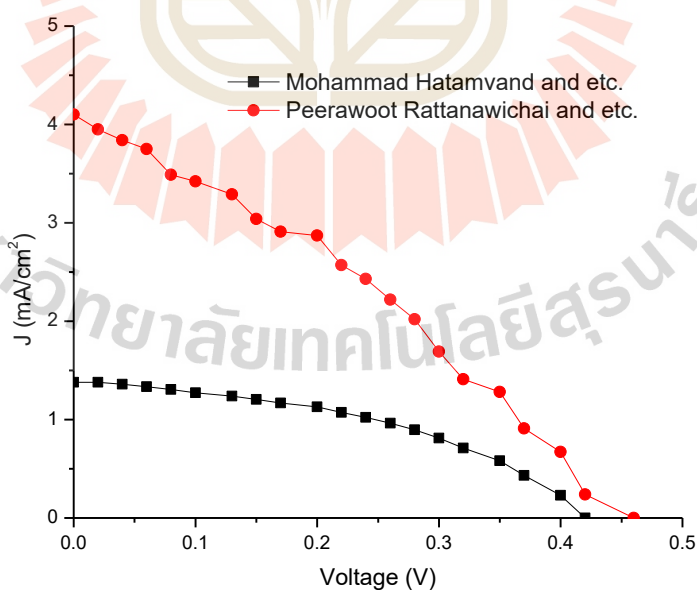


รูปที่ 5.14 ความสัมพันธ์ระหว่าง FF และ Efficiency ( $\eta$ ) ของเซลล์แสงอาทิตย์ PSC ที่เคลือบด้วย EA:IPA 1:0 ที่ขนาดเซลล์ 0.0452, 0.0706 และ 0.1256 cm<sup>2</sup>

เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ (Mohammad Hatamvand และคณะ, 2017) ที่มีโครงสร้าง Glass/FTO/ZnO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Au contact โดยชั้นซิงค์ออกไซด์อบที่ 150°C นาน 20 นาที มีชั้น PS ผลิตด้วยวิธี 2 Step ขั้นตอน และเคลือบทองที่ความหนา 170 nm เพื่อเป็นขั้วไฟฟ้า เมื่อนำชิ้นงานที่ตั้งเคราะห์ขึ้นในงานวิจัยนี้มาเปรียบเทียบพบว่าค่าแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจรไม่แตกต่างกันมากมีค่าอยู่ประมาณ 0.40-0.45 V แต่ค่ากระแสไฟฟ้าลัดวงจรที่ใช้ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ให้ค่าประมาณ 4 เท่า แสดงในรูปที่ 5.15 ดังนั้นฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi สำหรับ ETL ที่สังเคราะห์ขึ้นในงานวิจัยนี้มีคุณสมบัติที่ดีกว่า ZnO และมีความเป็นไปได้สำหรับพัฒนาเป็น ETL อย่างไรก็ตามฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi จะมีการคายน้ำเกิดขึ้นซึ่งเป็นคุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์ และนี่ส่งผลต่อการสลายตัวของชั้น PS จึงจำเป็นต้องศึกษาหาวิธีปรับปรุงต่อไปเพื่อให้เซลล์ PS มีการใช้งานในระยะยาวมีการเสื่อมสภาพลดลง

ตารางที่ 5.4 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกด์ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi กับ ZnO จากงานของ Mohammad Hatamvand

งานวิจัยของ	$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
ผู้วิจัย และคณะ	4.07	0.465	0.302	0.5729
Mohammad Hatamvand and etc.	1.41	0.42	0.44	0.26

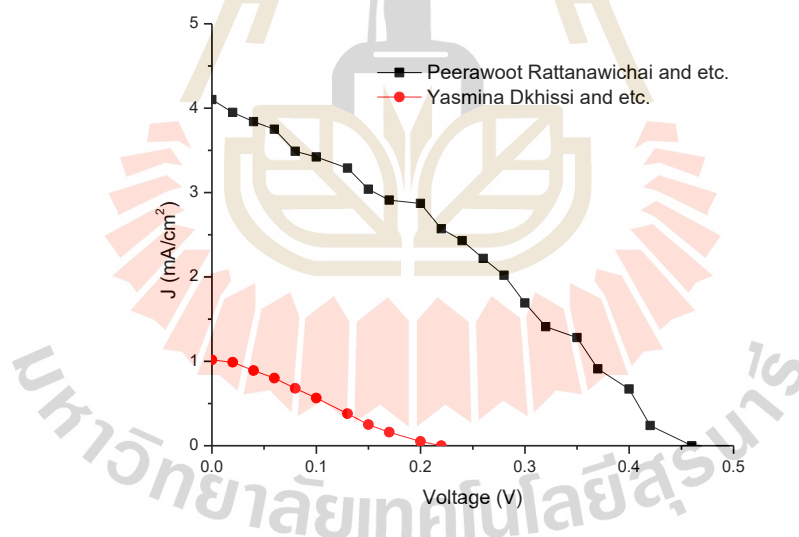


รูปที่ 5.15 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าของ PSC ในงานวิจัยมีการเทียบกับงานวิจัยของ Mohammad Hatamvand

ตารางที่ 5.5 แสดงผลเปรียบเทียบค่าทางไฟฟ้าของงานวิจัยนี้กับงานวิจัยของ Yasmina Dkhissi และคณะ, 2016 ที่อุณหภูมิการอบฟิล์มบาง PS และเวลาเท่ากัน ซึ่งมีโครงสร้าง Glass/IZO/ZnO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/Au contact โดยชั้นซิงค์ออกไซด์อบที่ 150°C นาน 60 นาที มีชั้น PS อบที่ 100°C นาน 10 นาที มี Spiro-OMeTAD เป็นชั้นนำส่งพาหะโฮล (HTL) และใช้ทองที่มีความหนา 80 nm เพื่อเป็นขั้วไฟฟ้า จากผลเปรียบเทียบพบว่าค่าแรงดันไฟฟ้าจาก PSC ที่ใช้ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ให้ค่ามากกว่าถึง 2 เท่า และค่ากระแสไฟฟ้าลัดวงจรมากกว่า 4 เท่า แสดงกราฟความสัมพันธ์ J-V ในรูปที่ 5.16

ตารางที่ 5.5 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของ PSC ที่ใช้ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi กับเซลล์จากงานวิจัยของ Yasmina Dkhissi

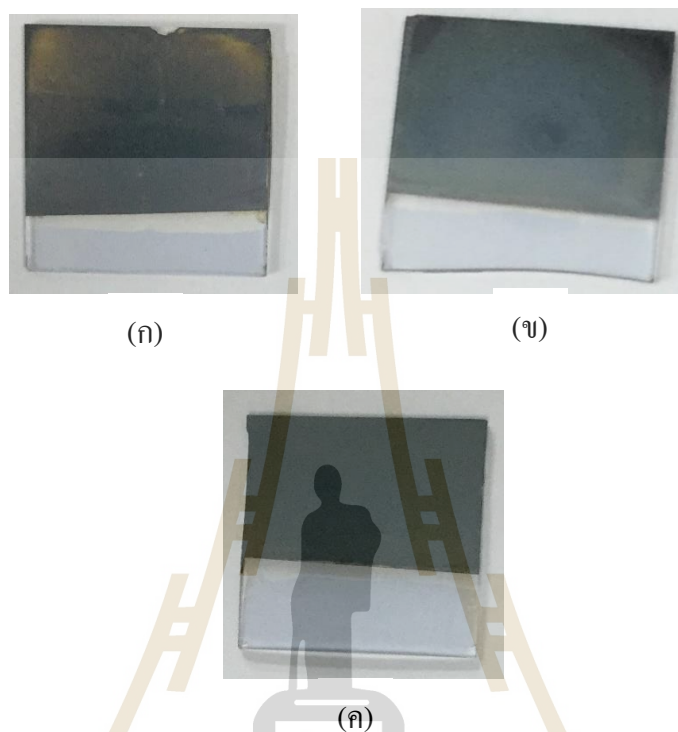
งานวิจัยของ	$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
ผู้วิจัย และคณะ	4.07	0.465	0.302	0.5729
Yasmina Dkhissi and etc.	1.0	0.2	0.25	0.056



รูปที่ 5.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าของ PSC ในงานวิจัยมีการเทียบกับงานวิจัยของ Yasmina Dkhissi

จากการศึกษา PSC ที่ใช้ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi เป็นชั้น ETL พบว่าเกิดการคลายน้ำจากฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ส่งผลให้เกิดการสลายตัวของฟิล์มบาง PS เร็วเกิดเป็นสีเหลืองปรากฏให้เห็นใช้เวลาประมาณ 5 นาที แสดงในรูปที่ 5.17 (ก) ดังนั้นจึงทำการปรับปรุงโดยการลดอุณหภูมิการอบลง

เป็น 80 และ 90°C พบว่าฟิล์มบาง PS ไม่ปรากฏเป็นสีเหลือง และพื้นผิวมีความสม่ำเสมอ แสดงในรูปที่ 5.17 (ข), (ค)



รูปที่ 5.17 ภาพถ่ายของฟิล์มบาง PS มี ETL จากชั้นฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ในเงื่อนไขการอบที่ (ก) 100, (ข) 90 และ (ค) 80°C เป็นเวลา 10 นาที

อย่างไรก็ตามการลดอุณหภูมิการอบฟิล์มบาง PS ที่มี ETL จากฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi พบว่าไม่ปรากฏการเปลี่ยนสีของฟิล์มบาง PS แต่ค่ากระแสไฟฟ้าลัดวงจร และแรงดันไฟฟ้ามีค่าที่ต่ำมากแสดงในตารางที่ 5.6 เนื่องจากที่อุณหภูมิ 80 และ 90°C นั้นฟิล์มบาง PS ให้ค่า Photocurrent gain ต่ำมาก และไม่ใช่วิธีการป้องกันเสื่อมสภาพของ PSC จึงเป็นสิ่งที่ต้องศึกษาถึงปัจจัยต่างๆ และความสมบูรณ์ของเกรนผลึกส่งผลต่อประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์

ตารางที่ 5.6 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของ PSC ในเงื่อนไขการอบที่ 80, 90 และ 100°C

อุณหภูมิการแอลนีส	$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
80	0.048	0.022	0.24	0.000253
90	0.044	0.018	0.25	0.000198
100	4.070	0.465	0.302	0.5729

### 5.7 การวิเคราะห์ต้นทุนการผลิต PSC

ตารางที่ 5.7 และ 5.8 แสดงการประมาณราคาเครื่องจักรสำหรับผลิต PSC กับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอน โครงสร้างพื้นฐาน พบว่าเครื่องจักรสำหรับเคลือบฟิล์มบางซิลิกอนด้วยวิธีพลาสมา (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition : PECVD) นั้นมีราคาที่สูงมากที่สุด เมื่อเทียบกับรายการอื่นๆ เนื่องจากต้องใช้ระบบสุญญากาศในการผลิต จึงทำให้ต้นทุนในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอนมีราคาที่สูงกว่า PSC ถึง 200 เท่า ในขณะที่ PSC ไม่จำเป็นต้องใช้ระบบสุญญากาศจึงทำให้ใช้เครื่องจักรในราคาที่ถูกกว่ามาก ดังนั้น PSC จึงมีความน่าสนใจอย่างมากในการศึกษา และพัฒนาให้มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานที่สูง มีอายุการใช้งานที่นาน เพื่อผลิตในเชิงอุตสาหกรรมต่อไป

ตารางที่ 5.7 ประมาณราคาเครื่องจักรที่ใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์

รายการ	การใช้งาน	ราคา(บาท)
Spin Coater รุ่น WS-400B-8NPP /LITE	ใช้เคลือบสาร nc-ZnO:Bi, สารเพอรอฟสไกต์	400,000
เตาอบ Memmert	Dry ฟิล์มให้แห้ง	50,000
เครื่อง RTA	สร้างความเป็นผลึกให้กับฟิล์ม nc-ZnO:Bi	200,000
เครื่อง Grove box	แอลนีสฟิล์มเพอรอฟสไกต์	20,000
เครื่อง Sputtering	สร้างชั้นไฟฟ้าให้กับเซลล์	160,000
รวม		830,000

ตารางที่ 5.8 ประมาณราคาเครื่องจักรสำหรับผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอนโครงสร้างพื้นฐาน

รายการ	การใช้งาน	ราคา(บาท)
PVD, PECVD	ใช้สร้างรอยต่อ p-n Si และชั้น $\text{SiN}_x$	200,000,000
Compressed dry air (CDA)	ใช้อัดอากาศเพื่อปิดวาล์ว	200,000
Gas cabinet	ใช้เก็บถังก๊าซ $\text{SiH}_4$ , $\text{PH}_3$ , $\text{B}_2\text{H}_6$ และ $\text{H}_2$	6,500,000
Gas monitoring	ตรวจสอบก๊าซรั่ว	1,200,000
Gas scrubber	กำจัดก๊าซออกจาก PECVD	5,000,000
Gas piping	ระบบท่อต่อระหว่างเครื่อง PECVD และ PVD ถึงเก็บก๊าซกับเครื่องกำจัดก๊าซอันตราย	3,000,000
Chiller	ใช้หล่อเย็นเครื่อง PECVD และ PVD	5,000,000
Bled blaster	ใช้ทำความสะอาดอุปกรณ์ภายในเครื่อง PECVD และ PVD	150,000
Crane & Hoist	ใช้ยกชิ้นส่วนเครื่องจักร เพื่อติดตั้งและบำรุงรักษา	500,000
Screen printing	ใช้ทำขั้วไฟฟ้าด้านหน้าและด้านหลัง	10,000,000
รวม		231,550,000

## บทที่ 6

### สรุปงานวิจัย และข้อเสนอแนะ

#### 6.1 สรุปผลการทำวิจัย

สามารถผลิตฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่เจือด้วยบิสมัท 0.2 at.% และ CTAB 0.3 wt% ด้วยเทคนิค Sol-gel ภายใต้เงื่อนไขความหนาของฟิล์มบาง และอุณหภูมิการแอนนิลจากเตาอบความร้อนสูง และเครื่อง RTA ฟิล์มบางที่ผลิตได้ให้สมบัติทางพื้นผิวที่ดีไม่ปรากฏรอยแตกกร้าว เมื่อส่องด้วยกล้อง FESEM พบว่าภายในพื้นผิวมีผลึกทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10-20nm อยู่หนาแน่นทั่วทั้งผิวฟิล์ม ฟิล์มบางที่ผลิตได้มีความโปร่งแสงสูง และมีค่า T% มากกว่าร้อยละ 90 ในช่วงความยาวคลื่น 350-850nm และมีค่า Photocurrent gain ประมาณ  $10^4$  เท่า นอกจากนี้ยังพบว่าจำนวนชั้นของฟิล์มบางที่มากขึ้น หรือการเพิ่มความหนาของฟิล์มบางจะส่งผลให้ค่า Photocurrent ดีขึ้นด้วย สำหรับงานวิจัยนี้ฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi จำนวน 4 ชั้น ผ่านการการอบแบบ RTA ที่อุณหภูมิ 930°C นาน 20 วินาที ให้ให้ผลทางไฟฟ้า และทางแสงที่ดีกว่าเงื่อนไขอื่นๆ อีกทั้งการ RTA ให้ค่าความต้านทานของแผ่นฐาน ITO ที่ต่ำกว่าการอบแบบแอนนิลมาก ทำให้เหมาะสมต่อการนำมาสร้างเป็น ETL ใน PSC

PSC ที่ประกอบไปด้วยฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi จำนวน 4 ชั้น ผ่านการการอบแบบ RTA ที่อุณหภูมิ 930°C นาน 20 วินาที สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็น ETL สำหรับ PSC ดันแบบในโครงสร้าง Glass/ITO/snc-ZnO:Bi /CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/EA:IPA/Au contact สามารถให้ค่า V<sub>oc</sub> ประมาณ 456mV และค่า I<sub>sc</sub> 4.07 mA/cm<sup>2</sup> ส่งผลให้ค่า η ~ 0.57%

#### 6.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการวิจัย พบว่าฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi ที่นำมาสร้างเป็น ETL มีการคายน้ำเกิดขึ้น ส่งผลให้ชั้น PS เกิดการสลายตัว และได้ η ที่ต่ำ ดังนั้นการปรับปรุงโครงสร้างของฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi เพื่อลดการคายน้ำ จึงมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการเพิ่ม η ใน PSC

การศึกษาย่อยอื่นๆ ของฟิล์มบาง PS ที่อาจมีผลต่อสมบัติทางพื้นผิว ทางแสง เพื่อให้ได้ค่า Photocurrent gain ที่สูง และการสร้าง HTL ให้กับ PSC จะสามารถเพิ่มค่า V<sub>oc</sub> และ I<sub>sc</sub> ส่งผลให้ค่า η ของ PSC เพิ่มขึ้นได้



## รายการอ้างอิง

- Ahmed, M.I., Hussain, Z., Mujahid, M., Khan, A.N., Javaid, S.S., and Habib, A. (2016). **Low resistivity ZnO-GO electron transport layer based CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> solar cells.** AIPADVANCES. 6(6): 065303-065315.
- Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.J., Humphry, B.R., Gao, P., Nazeeruddin, M.K., and Gratzel, M. (2013). **Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells.** NATURE. 499(7458): 316-320.
- Baena, P.C., Steier, L., Tress, W., Saliba, M., Neutzner, S., Matsui, T., Giordano, F., Jacobsson, T.J., Kandada, R.S., Zakeeruddin, S.M., Petrozza, A., Abate, A., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M., and Hagfeldt, A. (2015). **Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering.** Energy Environ. Sci. 8(10): 2928-2934.
- Chena, T., Chenb, W.L., Foley, B.J., Leed, J., Jacob, C.R., Peter, J.Y., Browne, C.M., Harrigere, L.W., Zhanga, D., Parkf, C., Yoonf, M., Changb, Y.M., Choic, J.J., and Leea, S.H. (2017). **Origin of long lifetime of band-edge charge carriers in organic-inorganic lead iodide perovskites.** PNAS. 114(29): 7519-7524.
- Chen, Z., Dong, Q., Liu, Y., Bao, C., Fang, Y., Lin, Y., Tang, S., Wang, Q., Xiao, X., Bai, Y., Deng, Y., and Huang, J. (2017). **Thin single crystal perovskite solar cells to harvest below-bandgap light absorption.** NATURE COMMUNICATIONS. DOI: 10.1038/s41467-017-02039-5.
- Carcia, P.F., McLean R.S., Reilly, M.H., and Nunes, G.Jr. (2003). **Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering.** Appl. Phys. Lett. 82(7): 1117-1115.
- Chu, C.Y., Chang, C.Y., and Su, W.F. (2016). **Low-temperature solution processable n-i-p perovskite solar cell.** Japanese Journal of Applied Physics. 55: 04EA01-04EA06.
- Conings, B., Baeten, L., Dobbelaere, C.D., Dhaen J., Manca, J., and Boyen, H.G. (2014). **Perovskite-Based Hybrid Solar Cells Exceeding 10% Efficiency with High Reproducibility Using a Thin Film Sandwich Approach.** Adv. Mater. 26(13): 2041-2046.

- Chavhan, S., Miguel, O., Grande, H.J., Gonzalez, P.V., Sánchez, R.S., Barea, E.M., Mora S.I., and Tena Z.R. (2014). **Organo-metal halide perovskite-based solar cells with CuSCN as the inorganic hole selective contact**. *J. Mater. Chem. A*. 2(32): 12754-12760.
- Chang, C.Y., Chu, C.Y., Huang, Y.C., Huang, C.W., Chang, S.Y., Chen, C.A., Chao, C.Y., and Su, W.F. (2015). **Tuning Perovskite Morphology by Polymer Additive for High Efficiency Solar Cell**. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7(8): 4955-4961.
- Chakraborty, M., Roy, D., Biswas, A., Thangavel, R., and Udayabhanu, G. (2016). **Structural, optical and photo-electrochemical properties of hydrothermally grown ZnO nanorods arrays covered with  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles**. *RSC Adv*. 6(79): 75063–75072.
- Colella, S., Mosconi, E., Pellegrino, G., Alberti, A., Valentino, L.P., Guerra, V., Masi, S., Listorti, A., Rizzo, A., Condorelli, G.G., Angelis, F.D., and Gigli, G. (2014). **Elusive Presence of Chloride in Mixed Halide Perovskite Solar Cells**. *J. Phys. Chem. Lett*. 5(20): 3532–3538.
- Cho, S. (2009). **Effects of Growth Temperature on the Properties of ZnO Thin Films Grown by Radio-frequency Magnetron Sputtering**. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*. 10(6): 185-188.
- Docampo, P., Ball, J.M., Darwich, M., Eperon, G.E., and Snaith, H.J. (2013). **Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates**. *NATURE COMMUNICATIONS*. DOI: 10.1038/ncomms3761.
- Du, Q.G., Shen, G., and John S. (2016). **Light-trapping in perovskite solar cells**. *AIP ADVANCES*. 6: 065002-065012.
- Docampo, P., Hanusch, F.C., Stranks, S.D., Döblinger, M., Feckl, J.M., Ehrensperger, M., Minar, N.K., Johnston, M. B., Snaith, H.J., and Bein, T. (2014). **Solution Deposition-Conversion for Planar Heterojunction Mixed Halide Perovskite Solar Cells**. *Adv. Energy Mater*. 4(14): 1400355-1400369.
- Dkhissi, Y., Huang, F., Rubanov, S., Xiao, M., Bach, U., Spiccia, L., Caruso, R.A., and Cheng, Y.B. (2015). **Low temperature processing of flexible planar perovskite solar cells with efficiency over 10%**. *J. Power Sources*. 278: 325-331.

- Dong, Q., Fang, Y., Shao, Y., Mulligan, P., Qiu, J., Cao, L., and Huang, J. (2015). **Electron-hole diffusion lengths > 175 nm in solution-grown  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystals.** SCIENCE sciencemag.org. 347(6225): 967-970.
- Deng, Y., Peng, E., Shao, Y., Xiao, Z., Dong, Q., and Huang, J. (2015). **Scalable fabrication of efficient Organolead trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers.** Energy Environ. Sci. 8(5): 1544-1550.
- Ebadi, F., Aryanpou, M., Mohammadpour, R., and Taghavinia, N. (2019). **Coupled Ionic-Electronic Equivalent Circuit to Describe Asymmetric Rise and Decay of Photovoltage Profile in Perovskite Solar Cells.** nature. Doi.org/10.1038/s41598-019-48505-6.
- Eperon, G.E., Stranks, S.D., Menelaou, C., Johnston, M.B., Herz, L.M., and Snaith, H.J. (2014). **Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells.** Energy Environ. Sci. 7(3): 982-988.
- Eperon, G.E., Stranks, S.D., Menelaou, C., Johnston, M.B., Herz, L.M., and Snaith, H.J. (2014). **Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells.** Energy Environ. Sci. 7(3): 982-988.
- Etgar, L., Gao, P., Xue, Z., Peng, Q., Chandiran, A.K., Liu, B., Nazeeruddin, M.K., and Grätzel, M. (2012). **Mesoscopic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$  Heterojunction Solar Cells.** J. Am. Chem. Soc. 134: 17396-17399.
- Edri, E., Kirmayer, S., Kulbak, M., Hodes, G., and David, A. (2014). **Cation Chloride inclusion and hole transport material doping to improve methyl ammonium lead bromide perovskite-based high open-circuit voltage solar cells.** J. Phys. Chem. Lett. 5(3): 429-433.
- Fan, P., Gu, D., Liang, G.X., Luo, J.T., Chen, J.L., Zheng, Z.H., and Zhang, D.P. (2016). **High-performance perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition.** Scientific Reports. DOI: 10.1038/srep29910.
- Fan, J., Jia, B., and Gu, M. (2014). **Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells.** Photon Research. 2(5): 111-120.
- Grätzel, M. (2014). **The light and shade of perovskite solar cells.** Nat. Mater. 13(9): 838-842.

- Gharibzadeh, S., Nejang, B.A., Moshaii, A., Mohammadian, N., Alizadeh, A.H., Mohammadpour, R., Ahmadi, V., and Alizadeh, A. (2016). **Two-Step Physical Deposition of a Compact CuI Hole-Transport Layer and the Formation of an Interfacial Species in Perovskite Solar Cells.** ChemSusChem. 9(15): 1-10.
- Hadouchi, W., Rousset, J., Tondelier, D., Geffroy, B., and Bonnassieux, Y. (2016). **Zinc oxide as a hole blocking layer for perovskite solar cells deposited in atmospheric conditions.** RSC Adv. 6(72): 67715–67723.
- Han, G.S., Chung, H.S., Kim, B.J., Kim, D.H., Lee, J.W., Swain, B.S., Mahmood, K., Yoo, J.S., Park, N.G., Lee, J.H., and Jung, H.S. (2015). **Retarding charge recombination in perovskite solar cells using ultrathin MgO-coated TiO<sub>2</sub> nanoparticulate films.** J. Mater. Chem. A. 3(17): 9160-9164.
- Gebremichaela, B., Alemu, G., and Mola, G.T., (2017). **Conductivity of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> thin film perovskite stored in ambient atmosphere.** Physica B. 514(1): 85–88.
- Huang, F., Dkhissi, Y., Huang, W., Xiao, M., Benesperi, I., Rubanov, S., Zhu, Y., Lin, X., Jiang, L., Zhou, Y.A., Weale, G., Etheridge, J., McNeill, C.R., Caruso, R.A., Bach, U., Spiccia, L., and Cheng, Y.B. (2014). **Gas-assisted preparation of lead iodide perovskite films consisting of a monolayer of single crystalline grains for high efficiency planar solar cells.** Nano Energy. 10(9): 10-18.
- Hao, F., Stoumpos, C.C., Liu, Z., Chang, P.H., and Kanatzidis, M.G. (2014). **Controllable Perovskite Crystallization at a Gas - Solid Interface for Hole Conductor-Free Solar Cells with Steady Power Conversion Efficiency over 10%.** J. Am. Chem. Soc. 136: 16411-16419.
- Han, H., Adams, D., Mayer, J.W., and Alford, T. (2005). **Characterization of the physical and electrical properties of Indium tin oxide on polyethylene naphthalate.** Journal of Applied Physics. 98(8): 083705-083705-8.
- Hwang, Y.J., Boukai, A., and Yang, P. (2009). **High Density n-Si/n-TiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanowire Arrays with Enhanced Photoactivity.** Nano Lett. 9(1): 410-415.
- Heo, J.H., Han, H.J., Kim, D., Ahn, T.K., and Im, S.H. (2015). **Hysteresis-less inverted CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency.** Energy Environ. Sci. 8(5): 1602-1608.

- Hao, H.L., Wu, L.K., Chung, W.J., Zhang, Y., and Shen, W.Z. (2015). **Process optimization of RTA on the characteristics of ITO-coated GaN-based LEDs**. *Microelectronics Reliability*. 55: 2263–2268.
- Im, J.H., Lee, C.R., Lee, J.W., Park, S.W., and Park, N.G. (2011). **6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell**. *Nanoscale*. 3(10): 4088–4093.
- Ismail, A., and Abdullah, M.J. (2013). **The structural and optical properties of ZnO thin films prepared at different RF sputtering power**. *Journal of King Saud University – Science*. 25(3): 209–215.
- Jung, J.W., Chueh, C.C., and Jen, K.Y. (2015). **A Low-Temperature, Solution-Processable, Cu-Doped Nickel Oxide Hole-Transporting Layer via the Combustion Method for High-Performance Thin-Film Perovskite Solar Cells**. *Advanced Materials*. 27(47): 7874–7880.
- Krongarrom, P., Rattanachan, S.T., and Fangsuwannarak, T. (2012). **ZnO Doped with Bismuth in case of In-Phase Behavior for Solar cell Application**. *ENGINEERING JOURNAL*. 16(3): 0125-8281.
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., and Miyasaka, T. (2009). **Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells**. *J. AM. CHEM. SOC.* 131(17): 6050–6051.
- Kim, H.S., Lee, C.R., Im, J.H., Lee, K.B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S.J., Humphry B.R., Yum, J., Moser, J.E., Gratzel, M., and Park, N.G. (2012). **Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid -State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%**. *SCIENTIFIC REPORTS*. DOI: 10.1038/srep00591.
- Ke, W., Fang, G., Wan, J., Tao, H., Liu, Q., Xiong, L., Qin, P., Wang, J., Lei, H., Yang, G., Qin, M., Zhao, X., and Yan, Y. (2015). **Efficient hole-blocking layer-free planar halide perovskite thin-film solar cells**. DOI: 10.1038/ncomms7700.
- Kaewphoka, J., Fangsuwannarak, T., and Rattanachan, S.T. (2014). **Synthesis of surfactant-assisted Nanostructured Bi-doped Zinc oxide for photo-sensing application**. *IEEE*. DOI: 10.1109/ECTICon.2014.6839901.
- Kim, J., Kim, G., Kim, T.K., Kwon, S., Back, H., Lee, J., Lee, S.H., Kang, H., and Lee, K. (2014). **Efficient planar-heterojunction perovskite solar cells achieved via interfacial**

- modification of a sol-gel ZnO electron collection layer.** *J. Mater. Chem. A.* 2(41): 17291-17296.
- Kern, W., and Vossen, J. (1978). **Thin film process.** Academic Press New York.
- Kern W. (1993). **Handbook of Semiconductor Cleaning Technology.** Noyrs Publishing Park Ridge NJ.
- Kima, C.O., Hong, S.Y., Kim, M., Park, S.M., and Park, J.W. (2004). **Modification of indium-tin oxide (ITO) glass with aziridine provides a surface of high amine density.** *Journal of Colloid and Interface Science.* 277(2): 499-504.
- Liu, M., Johnston, M.B., and Snaith, H.J. (2013). **Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition.** *NATURE.* 501(467): 395-399.
- Liu, D., Yang, J., and Timothy, L.K. (2014). **Compact Layer Free Perovskite Solar Cells with 13.5% Efficiency.** *J. Am. Chem. Soc.* 136: 17116-17122.
- Lee, J.W., Seol, D.J., Cho, A.N., and Park, N.G. (2014). **High-Efficiency Perovskite Solar Cells Based on the Black Polymorph of  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ .** *Advanced materials.* 26(29): 4991-4998.
- Motta, C., Mellouhi, F.E., and Sanvito, S. (2014). **Charge carrier mobility in hybrid halide perovskites.** Article in *Scientific Reports.* DOI: 10.1038/srep12746.
- Morikawa, H., and Fujita, M. (2000). **Crystallization and electrical property change on the annealing of amorphous indium-oxide and indium tin-oxide thin films.** *Thin Solid Films.* 359(1): 61-67.
- Malik, O., and Javie, F. (2017). **Sputtered Indium Tin Oxide Films for Optoelectronic Applications.** *Optoelectronics - Advanced Device Structures.* 1: 297-314.
- Mi, Y., Wen, L., Xu, R., Wang, Z., Cao, D., Fang, Y., and Lei, Y. (2016). **Constructing a AZO/TiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanocone Array with Uniformly Dispersed Au NPs for Enhancing Photoelectrochemical Water Splitting.** *Adv. Energy Mater.* 6(1): 1501496-1501504.
- N.R.E.L(NREL). **Best Research-Cell Efficiencies.2017.** vailableonline: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>.

- Qin, P., Tanaka, S., Ito, S., Tetreault, N., Manabe, K., Nishino, H., Nazeeruddin, M.K. and Grätzel, M. (2014). **Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency.** nature communications. DOI: 10.1038/ncomms4834.
- Rattanawichai, P., Fangsuwannarak, T., Ketthanom, C., Phatthanakun, R., and Rattanachan, S.T. (2017). **High photocurrent gain of spherical nano-crystalline ZnO:Bi film for advanced solar cells application.** Chiang Mai J. Sci. 45: 1995-2004.
- Randeniya, L.K., Bendavid, A., Martin, P.J., and Preston, E.W. (2007). **Photoelectrochemical and Structural Properties of TiO<sub>2</sub> and N-Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films Synthesized Using Pulsed Direct Current Plasma-Activated Chemical Vapor Deposition.** J. Phys. Chem. C. 111(49): 18334-18340.
- Song, Z., Wathage, S.C., Phillips, A.B., and Heben, M.J. (2016). **“Pathways toward high-performance perovskite solar cells review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications.”** J. Photon. Energy. 6(2): 022001-022024.
- Saliba, M., Matsui, T., Seo, J.Y., Domanski, K., Correa J.P., Nazeeruddin, M.K., Zakeeruddin, S.M., Tress, W., Abate, A., Hagfeldt, A., and Gratzel, M. (2016). **Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency.** Energy Environ. Sci. 9(6): 1989-1997.
- Song, Z., McElvany, C.L., Phillips, A.B., Celik, I., Krantz, P.W., Wathage, S.C., Liyanage, G.K., Apul, D., and Heben, M. (2017). **A technoeconomic analysis of perovskite solar module manufacturing with low-cost materials and techniques.** Energy Environ. Sci. 10: 1297—1305.
- Song, S., Yang, T., Liu, J., Xin, Y., Li, Y., and Han, S. (2011). **Rapid thermal annealing of ITO films.** Applied Surface Science. 257: 7061–7064.
- Song, J., Zheng, E., Bian, J., Wang, X.F., Tian, W., Sanehira, Y., and Miyasaka, T. (2015). **Low-temperature SnO<sub>2</sub>-based electron selective contact for efficient and stable perovskite solar cells.** J. Mater. Chem. A. 3(20): 10837-10844.
- Samanta, P.K. (2017). **Review on Wet Chemical Growth and Anti-bacterial Activity of Zinc Oxide Nanostructures.** J Tissue Sci Eng. 8(1): 1000197-1000201.

- Sasinska, A., Singh, T., Wang, S., and Mathur, S. (2015). **Enhanced photocatalytic performance in atomic layer deposition grown TiO<sub>2</sub> thin films via hydrogen plasma treatment.** Journal of Vacuum Science & Technology A. 33(1): 01A152-01A159.
- Stranks, S.D., Eperon, G.E., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, J. P., Leijtens, T., Herz, L.M., Petrozza, A., and Snaith, H.J. (2013). **Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber.** Science. 342(6156): 341-344.
- Shao, Y., Xiao, Z., Bi, C., Yuan, Y., and Huang, J. (2014). **Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> planar heterojunction solar cells.** Nature Communications. DOI:10.1038/ncomms6784.
- Schoenhalz, A.L., Arantes, J.T., Fazzio, A., and Dalpian, G.M. (2010). **Surface and Quantum Confinement Effects in ZnO Nanocrystals.** J. Phys. Chem. C. 114(43): 18293–18297.
- Sasinska, A., Singh, T., Wang, S., Mathur, S., and Kraehnert, R. (2015). **Enhanced photocatalytic performance in atomic layer deposition grown TiO<sub>2</sub> thin films via hydrogen plasma treatment.** J. Vac. Sci. Technol. 33(1): 0734-2101.
- Tseng, Z.L., Chiang, C.H., and Wu, C.G. (2015). **Surface Engineering of ZnO Thin Film for High Efficiency Planar Perovskite Solar Cells.** Scientific Reports. DOI: 10.1038/srep13211.
- Unger, E.L., Bowring, A.R., Tassone, C.J., Pool, V.L., Gold P.A., Cheacharoen, R., Stone, K.H., Hoke, E.T., Toney, M.F., and McGehee, M.D. (2014). **Chloride in Lead Chloride-Derived Organo-Metal Halides for Perovskite-Absorber Solar Cells.** Chem. Mater. 26 (24): 7158–7165.
- Wang, M., Li, S., Zhang, P., Wang, Y., Li, H., and Chen, Z.A. (2015). **modified sequential method used to prepare high quality perovskite on ZnO nanorods.** Chemical Physics Letters. 639: 283–288.
- Weerasinghe, H.C., Dkhissi, Y., Scully, A.D., Caruso, R.A., and Cheng, Y.B. (2015). **Encapsulation for improving the lifetime of flexible perovskite solar cells.** Nano Energy. 18: 118–125.



- Williams, S.T., Zuo, F., Chueh, C.C., Liao, C.Y., Liang, P.W., and Jen, A.Y. (2014). **Role of Chloride in the Morphological Evolution of Organo-Lead Halide Perovskite Thin Films**. WILLIAMS ET AL. 8(10): 10640–10654.
- Weidong, Y., Sheng, L., and Voytek, G. (2007). **Multi-Functional Nano-Materials for Advanced Automotive Applications**. Chemické Listy. 101: 3-5;
- Williams, A.E., Holliman, P.J., Carnie, M.J., Davies, M.L., Worsley, D.A., and Watson, T.M. (2014). **Perovskite Processing for Photovoltaics: a Spectro-Thermal Evaluation**. Journal of Materials Chemistry A.2(45): 19338–19346.
- Xu, Y., Liu, T., Li, Z., Feng, B., Li, S., Duan, J., Ye, C., Zhang, J., and Wang, H. (2016). **Preparation and photovoltaic properties of perovskite solar cell based on ZnO nanorod arrays**. Applied Surface Science. 388: 89–96.
- Xiao, Z., Dong, O., Bi, C., Shao, Y., Yuan, Y., and Jinsong, H. (2014). **Solvent Annealing of Perovskite-Induced Crystal Growth for Photovoltaic-Device Efficiency Enhancement**. 26(37): 6503–6509.
- Xue, S.W., Zu, X.T., Zhou, W. L., Deng, H.X., Xiang, X., Zhang, L., and Deng, H. (2008). **Effects of post-thermal annealing on the optical constants of ZnO thin film**. Journal of Alloys and Compounds. 448(1): 21–26.
- Yang, L., Barrows, A.T., Lidzey, D.G., and Wang, T. (2016). **Recent progress and challenges of organometal halide perovskite solar cells**. Rep. Prog. Phys. 79(2): 026501-026527.
- Yantara, N., Yanan, F., Shi, C., Dewi, H.A., Boix, P.P., Mhaisalkar, S.G., and Mathews, N. (2015). **Unravelling the Effects of Cl Addition in Single Step  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Solar Cells**. Chem. Mater. 27(7): 2309–2314.
- Yixin, O., Yajuan, L., Pengchen, Z., Qiang, L., Yuan, G., Jianyu, T., Li, S., Qionghua, Z., Chongyi, L., Qian, C., Zhengtao, D., Hairen, T., Weiqiao, D., and Jinlan, W. (2019). **Photo-oxidative degradation of methylammonium lead iodide perovskite: mechanism and protection**. J. Mater. Chem. A. 7: 2275-2282.
- Yang, W.S., Noh, J.H., Jeon, N.J., Kim, Y.C., Ryu, S., Seo, J., and Seok, S.I. (2015). **High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange**. Science. 348(6240): 1234–1237.

- Yasmina, D., Steffen, M., Dehong, C., Hasitha, C., Leone, S., Yi, B.C., and Rachel, A.C. (2016). **Stability Comparison of Perovskite Solar Cells Based on Zinc Oxide and Titania on Polymer Substrates.** *ChemSusChem*. 9(7): 687 – 695.
- Zhao, X., Shen, H., Zhang, Y., Li, X., Zhao, X., Tai, M., Li, J., Li, J., Li, X., and Lin, H. (2016). **Aluminum-Doped Zinc Oxide as Highly Stable Electron Collection Layer for Perovskite Solar Cells.** *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8(12): 7826–7833.
- Zheng, L., Chung, Y. H., Ma, Y., Zhang, L.L., Xiao, L., Chen, Z., Wang, S., Qu, B., and Gong, Q. (2014). **A Hydrophobic hole transporting oligothiophene for planar perovskite solar cells with improved stability.** *Chem. Commun.* 50(76): 11196-11199.
- Zuo, L., Gu, Z., Ye, T., Fu, W., Wu, G., Li, H., and Chen, H. (2015). **Enhanced Photovoltaic Performance of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Solar Cells through Interfacial Engineering Using Self-Assembling Monolayer.** *J. Am. Chem. Soc.* 137(7): 2674-2679.
- Zhang, J., Juárez, E.J., Mora, S.I., Viana, B., and Pauporté, T. (2015). **Fast and low temperature growth of electron transport layers for efficient perovskite solar cells.** *J. Mater. Chem. A*. 3(9): 4909-4915.
- Zhou, H., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T.B., Duan, H.S., Hong, Z., You, J., Liu, Y., and Yang, Y. (2014). **Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells.** *Science*. 345(6196): 542-546.
- Zhao, Y., Nardes, A.M., and Zhu, K. (2014). **Solid-State Mesostuctured Perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Solar Cells: Charge Transport, Recombination, and Diffusion Length.** *J. Phys. Chem. Lett.* 5(3): 490–494.
- รุ่งโรจน์ชัยพร (2554). วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง. ปี ที่ 20 ฉบับที่ 1 เดือนมกราคม-มิถุนายน 2554.



ภาคผนวก ก

สารเคมีที่ใช้สำหรับงานวิจัยนี้

## สารเคมีที่ใช้สำหรับงานวิจัยนี้

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียม ZnO sol-gel แสดงในตารางที่ ก.1 และ สารละลาย PS แสดงใน ตารางที่ ก.2 ซึ่งประกอบด้วยชื่อสารเคมี สูตรเคมี มวลโมเลกุล ค่าความบริสุทธิ์ และบริษัทผู้ผลิต

ตารางที่ ก.1 สารเคมีในการสังเคราะห์สารละลาย ZnO

สารเคมี	สูตรเคมี	มวลโมเลกุล (g/mol)	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
Zinc acetate	$\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219.49	99.5%	Carlo Erba
Ethylene glycol	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHC}_6\text{H}_6\text{O}_2$	62.07	99.5%	Carlo Erba
Ethanolamine	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	61.08	99%	Carlo Erba
Bismuth (III) nitrate Pentahydrate	$\text{BiN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	485.07	98%	Fluka
Hexadecyl trimethyl ammonium bromide	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	364.45	96%	Sigma- Aldrich

ตารางที่ ก.2 สารเคมีในการสังเคราะห์สารละลาย PS ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )

สารเคมี	สูตรเคมี	มวลโมเลกุล (g/mol)	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
Methylammonium iodide	$\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HI}$	158.97	98%	Sigma- Aldrich
Lead (II) Iodide	$\text{I}_2\text{Pb}$	461.00	99%	ACROS Organics
Dimethyl sulfoxide	$\text{CH}_3\text{SOCH}_3$	78.13	99.9%	Carlo Erba
N,N-Dimethylformamide	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{OCH}_3)_2$	119.06	99.9%	Carlo Erba
iso-Propyl Alcohol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	60.00	99.9%	Carlo Erba
Ethyl acetate	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	88.10	99.8%	Carlo Erba



ภาคผนวก ข

การตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับเครื่อง XRD ในงานวิจัยนี้

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

## การตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับเครื่อง XRD ในงานวิจัยนี้

### ข.1 การอุ่นเครื่อง XRD

ให้อุ่นเครื่อง XRD เป็นอันดับแรกโดยเริ่มจาก Voltage[kv] [ ] [20]->40 ขึ้นทีละ 5 โดยกด Set ทุกครั้งเมื่อเพิ่มค่า ทำเสร็จแล้วต่อด้วย Current[mA] [ ] [5] ->40 ขึ้นทีละ 5 โดยกด Set ทุกครั้งเมื่อเพิ่มค่า

### ข.2 การวัดแบบ Gransing size

จากรูป ข.1 และ ข.2 แสดงการวัดแบบ Gransing size นั้นจำเป็นต้องกำหนดค่าดังนี้ Twin\_primary(mn) คลิกที่ปุ่มข้างๆ Set เลือก Golbel mirror แล้วกด Set Twin\_primary(mn) คลิกที่ปุ่มข้างๆ Set เลือก Soller แล้วกด Set เลือก Tube : Cu tube with 1.5418[A] และ Detector : LYNXEYE(OD mode), เลือก Scan type เป็น TwoTheta เลือก Scan mode เป็น Continous เลือก Time[s] เป็น 3 หรือ 5 เลือก 2Theta[°] จาก 25.0 ถึง 65.0 เลือก Increment เป็น 0.04 [°] เมื่อตั้งค่าเสร็จแล้วกด Start

### ข.3 การวัดแบบ Coupled Two Theta/Theta

จากรูป ข.3 และ ข.4 แสดงการวัดแบบ Coupled Two Theta/Theta นั้นจำเป็นต้องกำหนดค่าดังนี้ Twin\_primary(mn) คลิกที่ปุ่มข้างๆ Set เลือก Fixed mm แล้วกด Set Twin\_primary(mn) คลิกที่ปุ่มข้างๆ Set เลือก Fixed mm แล้วกด Set เลือก Tube : Cu tube with 1.5418[A], และ Detector : LYNXEYE เลือก Scan type เป็น Coupled Two Theta/Theta, เลือก Scan mode เป็น Continous PSD fast เลือก Time[s] เป็น 3 หรือ 5 เลือก 2Theta[°] จาก 25.0 ถึง 65.0 เลือก Increment เป็น 0.04 [°] เมื่อตั้งค่าเสร็จแล้วกด Start

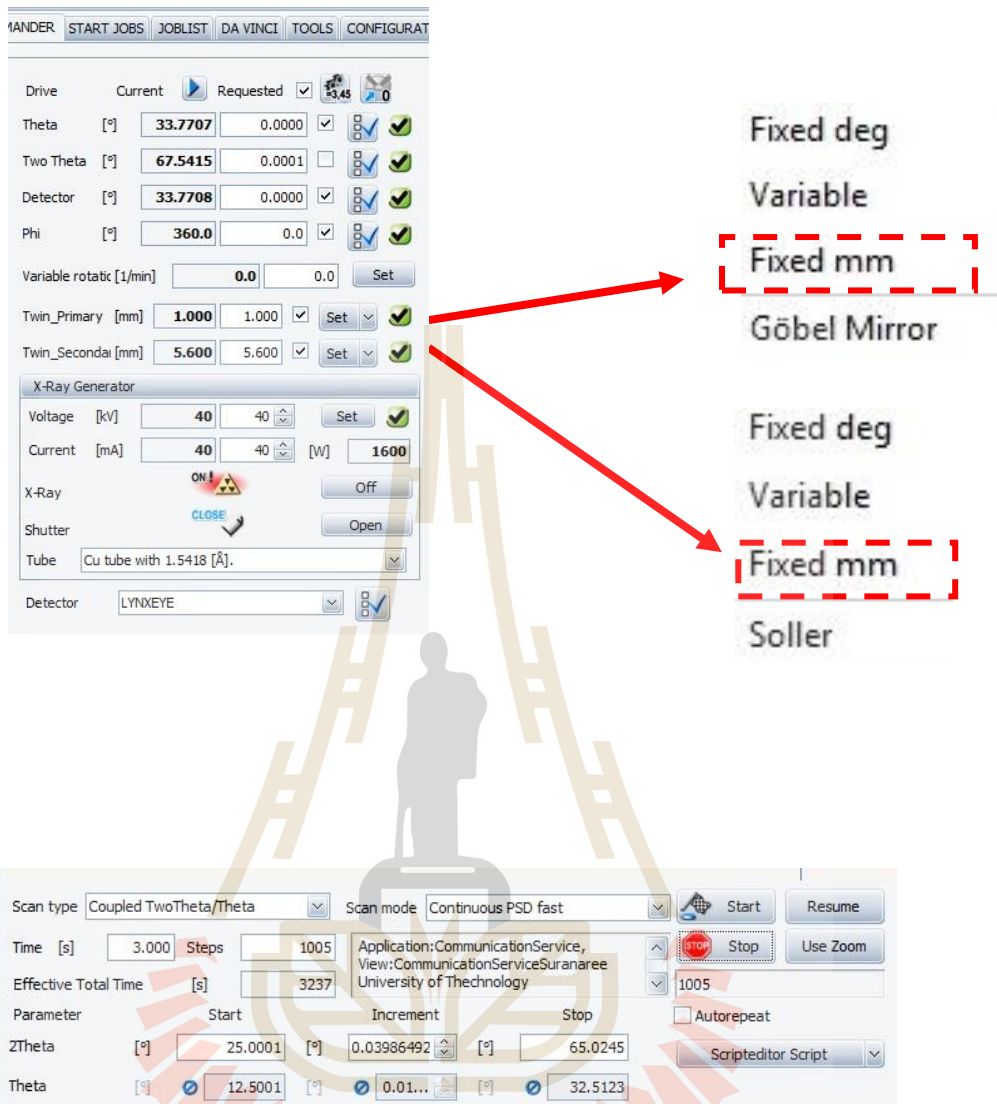
เลือกองค์การในการยิงแสง X-ray

Fixed deg  
Variable  
Fixed mm  
Göbel Mirror

Fixed deg  
Variable  
Fixed mm  
Soller

Scan type: TwoTheta  
Scan mode: Continuous  
Time [s]: 5.00 Steps: 1001  
Effective Total Time [s]: 5005  
Parameter Start Increment Stop  
2Theta [°] 25.0000 [°] 0.0400 [°] 65.0000

รูป ข.1 การตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับเครื่อง XRD การวัดแบบ Gransing size



รูป ข.2 แสดงการตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับเครื่อง XRD การวัดแบบ Coupled Two Theta/Theta





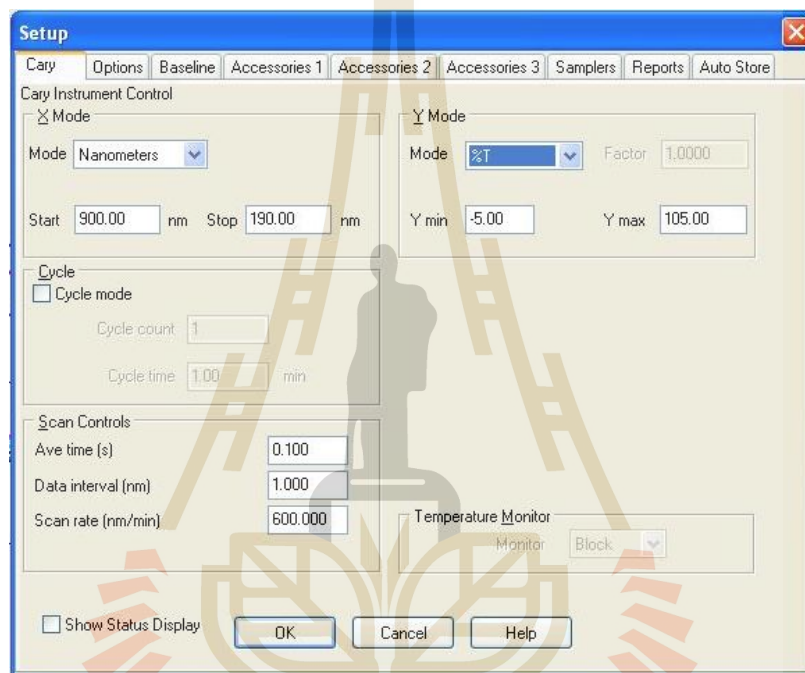
ภาคผนวก ค

การตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับเครื่อง UV-vis spectrophotometer

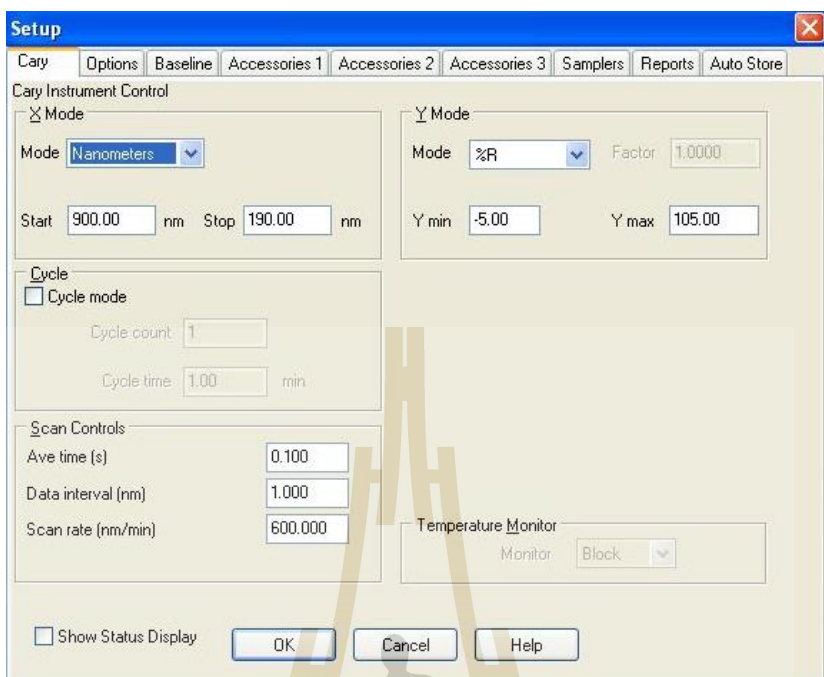
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

## การตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับเครื่อง UV-vis spectrophotometer

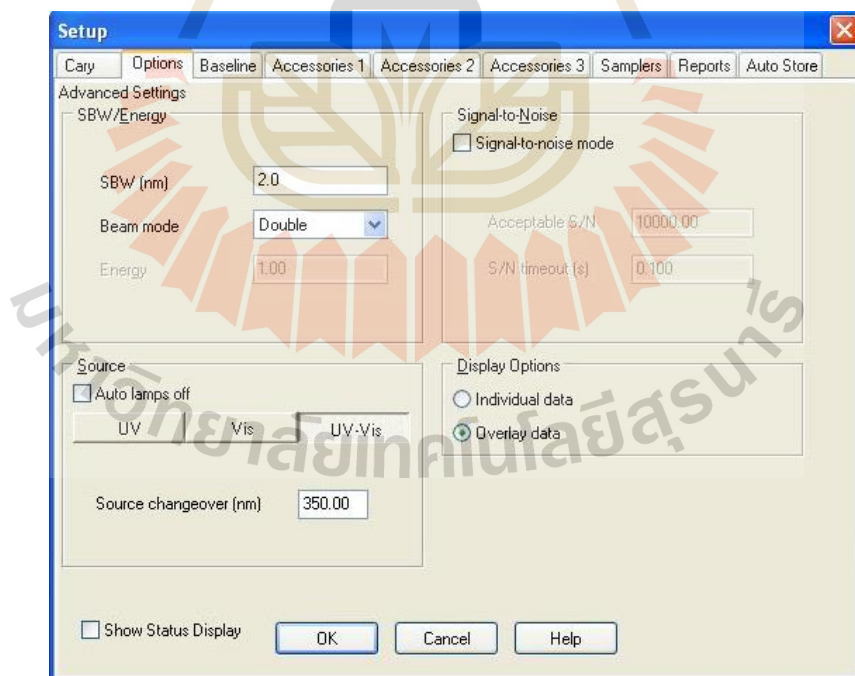
การตั้งค่าพารามิเตอร์ของเครื่อง UV-vis spectrophotometer สำหรับฟิล์มบาง snc-ZnO:Bi และ ฟิล์มบาง PS เพื่อศึกษา T% R% และสมบัติทางแสงอื่นๆ ที่ใช้ในงานวิจัยนี้



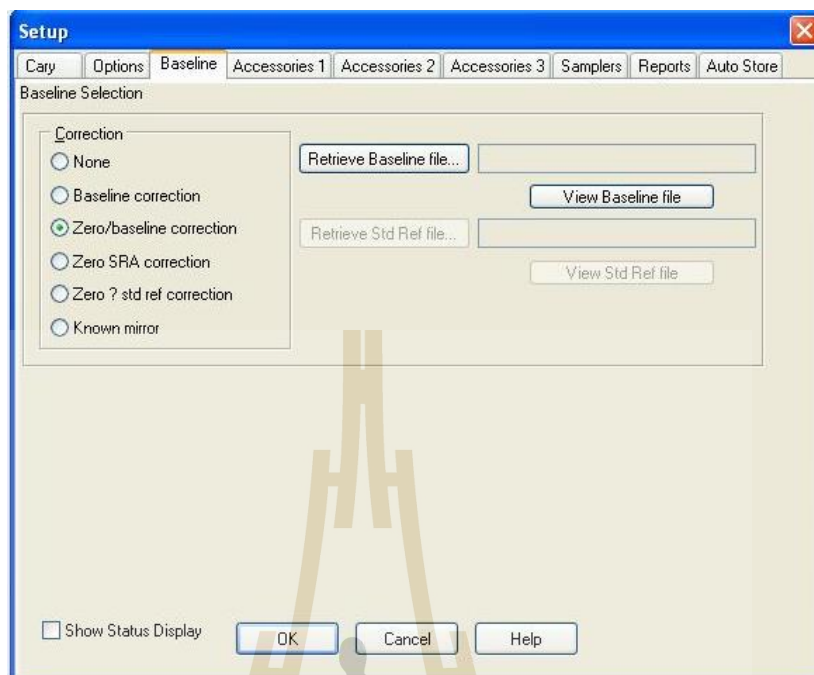
รูป ก.1 การตั้งค่าในหน้าต่าง Cay สำหรับการวัด T%



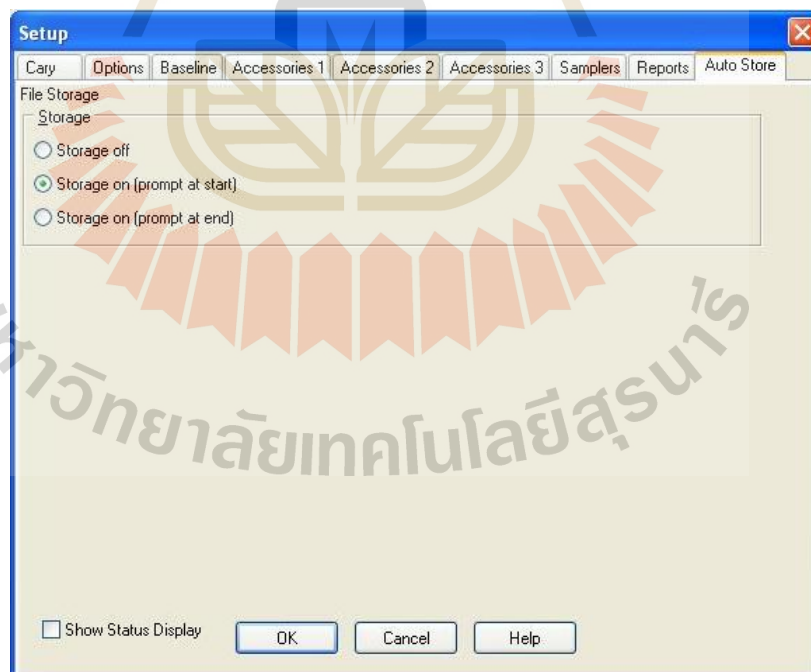
รูป ค.2 การตั้งค่าในหน้าต่าง Cary สำหรับการวัด R%



รูป ค.3 การตั้งค่าค่าในหน้าต่าง Options สำหรับการวัด T% และ R%



รูป ค.4 การตั้งค่าค่าในหน้าต่าง Baseline สำหรับการวัด T% และ R%



รูป ค.5. การตั้งค่าค่าในหน้าต่าง Auto Store สำหรับการวัด T% และ R%



ภาคผนวก ง

บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

## บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างศึกษา

Peerawoot Rattanawichai, Thipwan Fangsuwannarak, Rungrueang Phatthanakun and Sirirat T.

Rattanachan. (2018). **High Photocurrent Gain of Spherical Nano-crystalline ZnO:Bi Film for Advanced Solar Cells Application.** Chiang Mai Journal of Science. 45. pp. 1995-2004.

Peerawoot Rattanawichai, Thipwan Fangsuwannarak, Rungrueang Phatthanakun and Sirirat T.

Rattanachan. (2017). **High Photocurrent Gain of Spherical Nano-crystalline ZnO:Bi Film for Advanced Solar Cells Application.** The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1<sup>st</sup> MRS Thailand International Conference) October 31 – November 3, 2017, The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand.

Peerawoot Rattanawichai, Thipwan Fangsuwannarak, Supanut Laohawiroj, Kamonchanok

Mekmork, Warakorn Limsiri and Rungrueang Phatthanakun. (2019). **Improvement of Opto-electrical Characteristics of Spherical Nano-crystalline ZnO:Bi Film on Indium Tin Oxide Substrate for Advanced Solar Cells Application.** The Second Materials Research Society of Thailand International Conference (2<sup>st</sup> MRS Thailand International Conference) 10-12 July 2019, The Zign Hotel, Pattaya, Thailand.

พีรวุฒิ รัตนวิชัย, ศุภณัฐ เลาหวิโรจน์, รุ่งเรือง พัฒนากุล และ ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์. (2561)

การศึกษาสมบัติทางจุลโครงสร้างและทางแสงของฟิล์มบางผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัทสำหรับการประยุกต์ในเซลล์แสง. การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 14. 13 - 15 มิถุนายน 2561, โรงแรมโนโวเทล, ระยอง, หน้า 879-885.

ศุภณัฐ เลาหวิโรจน์, พีรวุฒิ รัตนวิชัย, รุ่งเรือง พัฒนากุล และ ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์. (2561).

การสังเคราะห์ฟิล์มบางซิลิคอนดอทในเมตริกซ์ของซิงค์ออกไซด์ได้บิสมัทจากหมึกคอมโพสิตซิลิคอน และคุณสมบัติทางออปโตอิเล็กทรอนิกส์ สำหรับประยุกต์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดวัสดุชั้นสูง. การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 14. 13 - 15 มิถุนายน 2561, โรงแรมโนโวเทล, ระยอง, หน้า 899-905.

พีรฤทธิ รัตนวิชัย, ศุภณัฐ เลหาวิโรจน์, กมลชนก เมฆหมอก, วรากร ลี้มศิริ, ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณ รักษ์ และ รุ่งเรือง พัฒนากุล. (2562). การศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางแสงของฟิล์มเพอโรฟสไกต์บนชั้นซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัท สำหรับการประยุกต์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอโรฟสไกต์. การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 15. 21 - 24 พฤษภาคม 2562, โรงแรมกรีนเนอรี่ รีสอร์ท เขาใหญ่, นครราชสีมา, หน้า 1042-1049.

กมลชนก เมฆหมอก, วรากร ลี้มศิริ, ศุภณัฐ เลหาวิโรจน์, พีรฤทธิ รัตนวิชัย และ ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์. (2562). ผลของอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการเผาด้วยความร้อนสูงอย่างรวดเร็วต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์. การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 15. 21 - 24 พฤษภาคม 2562, โรงแรมกรีนเนอรี่ รีสอร์ท เขาใหญ่, นครราชสีมา, หน้า 1050-1055.

ศุภณัฐ เลหาวิโรจน์, พีรฤทธิ รัตนวิชัย, กมลชนก เมฆหมอก, วรากร ลี้มศิริ, รุ่งเรือง พัฒนากุล และ ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์. (2562). การสังเคราะห์ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือบิสมัทที่มีผลึกนาโน สำหรับเป็นชั้นรับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์. การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 15. 21 - 24 พฤษภาคม 2562, โรงแรมกรีนเนอรี่ รีสอร์ท เขาใหญ่, นครราชสีมา, หน้า 1022-1028.



Chiang Mai J. Sci. 2018; 45 : 1995-2004  
<http://epg.science.cmu.ac.th/ejournal/>  
 Contributed Paper

## High Photocurrent Gain of Spherical Nano-crystalline ZnO:Bi Film for Advanced Solar Cells Application

Peerawoot Rattanawichai [a], Thipwan Fangsuwannarak\* [a], Rungrueang Phatthanakun [b] and Sirirat T. Rattanachan [c]

[a] School of Electrical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand.

[b] BL6a: Deep X-ray Lithography, Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Nakhon Ratchasima 30000, Thailand.

[c] School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand.

\* Author for correspondence; e-mail: thipwan@g.sut.ac.th

Received: 1 November 2017

Accepted: 30 April 2018

### ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) thin films are expected to have crucial applications in opto-electronic devices such as photo sensors, large-area displays and perovskite solar cells for an electron transport layer (ETL). In particular performance of nano-crystallinity for advanced photovoltaic (PV) cells, ZnO films have been very interested in recent years. However, their performances are not satisfactory at present: the photocurrent gain is quite low ( $<10^2$  times more than dark current), the high reflectance R% is not beneficial to obtain high quality of PV cell, and the light-trapping enhancement on ZnO film has not yet been fully exploited in perovskite PV cells. Realizing high light-trapping and high photocurrent gain remain a big challenge today. In this paper, nano-crystalline zinc oxide films doped with bismuth (nc-ZnO:Bi) were synthesized through sol-gel processing and then formed by spin coating method. By adding the cation surfactant as cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) in the sol-gel, good film quality and spherical nano-ZnO:Bi were obtained and performed at temperature annealing between 350-550C. Reflectance as low as 17% and transmittance (%T) of over 90% in the light wavelength between 390-800 nm, photoresponsivity values of 8 -28 A/mW and high photocurrent gain as high as  $1 \times 10^4$  times comparing with dark current were achieved. The surface morphology of ZnO:Bi films with existence of spherical nano-particles with diameter size around 10-20 nm acts as light-trapping surface to improve photocurrent enhancement. Moreover, such high quality of their optical properties is able to contribute light-trapping performance of ETL for further emerging solar cells.

**Keywords:** ZnO:Bi film, spherical nano-crystal, emerging solar cells, electron transport layer, photocurrent gain, light-trapping

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



### 1. INTRODUCTION

Recently, zinc oxide is one of the most interesting materials for optoelectronic applications because of its highly effective electrical and optoelectronic properties. In particular its wurtzite crystal structure with wide direct energy band gap ( $\sim 3.3$  eV) and large excitation binding energy of  $\sim 60$  meV can be verified at room temperature. ZnO nanostructures have been extensively studied over the past years owing to the availability of a variety of growth methods resulting in a number of different morphologies and a wide range of material properties [1]. In addition, ZnO nanostructures have very attracted intensive research effort due to high-performance micro-to-nanoscale optoelectronic devices such as transparent electronics, solar cells, photo catalysts, and chemical sensors [2-5].

Especially, additional ZnO thin film is a crucial nanostructure layer to improve electron transport in emerging perovskite solar cell. The availability of the generated electrons collecting at electrodes, light-trapping and their interface states are also critical for enhancement of its power conversion efficiency (PCE). The importance of the interface states properties has been revealed by electron induced current investigations, which show that efficient charge separation and collection to occur at the interfaces between the perovskite and both charge-selective layers [6]. The consideration of an effective material for operating as an electron transport layer (ETL) is important to achieve a high degree of charge selectivity. Meanwhile, ETL is able to maintain a low surface recombination to minimize energy loss at the heterojunction interfaces. A variety of ETL has been explored for achieving high-efficiency perovskite devices. Various metal oxides are the most common materials for ETL utilization. Wide band gap metal oxides,

such as ZnO have been used to fabricate the devices in the mesoscopic structure [7-9]. An electrically insulating mesoporous layer allows high open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) to be achieved if there is a lack of sub-band gap and surface electronic states [10]. Therefore, ZnO as an appropriate electron transport layer to improve the perovskite devices can provide many advantages, including high mobility and optimization processing temperature.

In addition, one of the most crucial advantages of ZnO is the variety of growth methods including rf magnetron sputtering [11], solution-based method which is simple and inexpensive [12], hydrothermal process which is low-temperature [13], spray pyrolysis [14], and co-precipitation method [15]. This further contributes to the intense interest in ZnO for emerging solar cell.

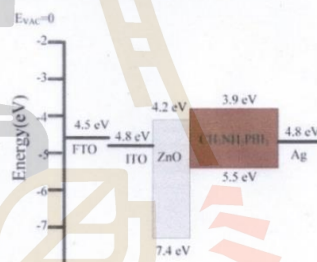


Figure 1. Energy alignment of ETL-free perovskite solar cells.

Figure 1 shows the interface energy alignment of electron transport layer (ETL) between free planar perovskite and transparent metal in solar structure (TCO/ZnO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Ag). Another important role of ZnO plays as a n-type semiconductor material, which can generate photocurrent with large

energy gap, good conductivity of electrons and shallow conduction band edge level (4.2 eV), which matches well with the conduction band of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite (3.9 eV).

In this study, nanocrystalline ZnO doped with Bi (nc-ZnO:Bi) was synthesized by spin coating with sol-gel technique in order to form several ten nanometer film thicknesses. Dependent low-temperature effects on micro-nano-structural, optical and photocurrent properties of nc-ZnO:Bi films were investigated to validate the optimum condition. In order to accomplish in ETL function for emerging solar cell, annealing condition preparations of nc-ZnO:Bi films have been concerned at lower temperature than 600 °C. While the surface morphologies of ZnO nanostructures are largely adjustable by the growth conditions, they can be further formed differently by additive surfactant and annealing treatments. The optimized properties of nc-ZnO:Bi are closely relevant to the surface morphology features resulting in toward high solar cell efficiency.

The surface morphology was imaged by using field emission scanning electron microscope (Carl Zeiss series Auriga) (FESEM). The electrical property (J-V curve) under dark and illumination ( $1.77 \text{ mW/cm}^2$ ) conditions was measured by using a Keithley (Series 2400 Electrometer) with 2-probe Ag contacts. The optical transmittance and reflectance were measured by UV-VIS spectrophotometer (Cary300) in mode integrating sphere with the range of 300-800 nm. Photosensitivity values of nc-ZnO:Bi films were calculated by using the experimental photocurrent under light intensity of  $1.77 \text{ mW/cm}^2$ . The film thickness was measured by optical profiler (Bruker).

## 2. MATERIALS AND METHODS

ZnO thin films doped with bismuth were prepared by spin coating technique. The precursor chemical of ZnO sol-gel consists of zinc acetate dehydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (CARLO) was used as ZnO source. Bismuth nitrate pentahydrate ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (Fluka) was used as a dopant source and the solvent of the gel consists of Ethylene glycol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) (CARLO) and ethanolamine ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) (CARLO). The 0.7 M of zinc acetate was dissolved in solution of ethylene glycol-MEA and molar ratio of Zn:MEA was kept at 1:1. The mixture was stirred at 80 °C and then added bismuth nitrate pentahydrate of the concentration 0.2 at.%. The mixture was continuously stirred at 80 °C for 1 hour and then slowly dropped cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) as a surfactant which has been used for quality enhancement of the obtained ZnO:Bi films. With the concentration of 0.3 wt% in the gel solution, the mixture was continuously stirred at 80 °C for 30 min and then aged at room temperature for 24 hours. The processing steps are shown in the Figure 2.

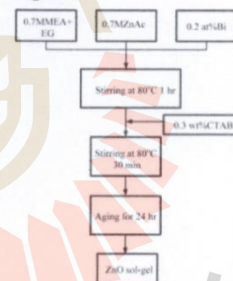


Figure 2. Schematic diagram of preparation Bi-doped ZnO sol-gel.

After aging the gel, the fused quartz substrates were carefully cleaned by Ratio Corporation of America (ARC) process and coated on the fused quartz substrates (size 24.5×24.5 mm<sup>2</sup>) by using a spin coater at 500 rpm for 15 sec. and at 3000 rpm for 40 sec., respectively. The thin films were dried at 250 °C for 30 minutes for 1 layer. ZnO:Bi multilayers were performed to obtain more film thickness with high quality of film. Optimal of film layers thus to lead to high properties were verified. Finally, the films were annealed at varying temperatures

between 350 °C and 550 °C in forming gas ambient for 2 hours.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 Surface Morphology

Nanocrystalline ZnO:Bi films prepared successfully by the sol-gel solution without using additive surfactant were presented in our previous work [12]. Even though Bi atoms incorporating in-phase with nc-ZnO showed the high crystallite quality, their surface qualities were not good enough for optoelectronic applications.

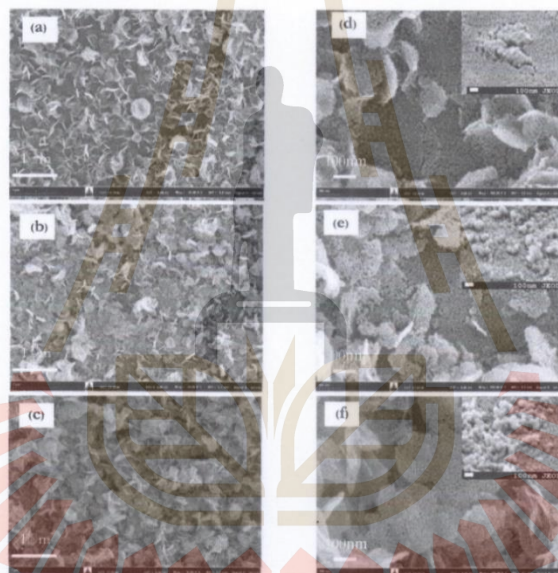


Figure 3. FESEM images in 20k and 100k magnifications of ZnO:Bi surface morphologies with coating layers at (a)(d) 4 layers, (b)(e) 5 layers, and (c)(f) 6 layers, respectively.

In this work, the sol-gel process and its solution thus have been developed with using suitable additive surfactant (CTAB).

Figure 3 (a), (b), and (c) shows the FESEM images (20k magnification) of ZnO:Bi films, which annealed at 550 °C with different repeat coatings at 4, 5, and 6 layers, respectively. It is found that pores and cracks are not appeared on surface of all film but distinctive petal-like surface morphologies are occurred. In Figure 3 (d), (e), and (f) with 100k magnification, higher density of spherical nanocrystalline ZnO:Bi particles (~10-20 nm diameter sizes as shown in the inset) are found when film coatings increase from 4 to 6 layers. More coatings are available to provide the increase in thickness of 118, 157, 202 nm, respectively. Roughness of surface morphology was found similarly with ZnO nanostructure produced by rf-sputtering technique [16]. Spherical ZnO nanoparticles with average diameter size of several ten nanometers were a formed by other preparation methods with using different dopants [17-18]. Spherical nc-ZnO:Bi morphology is the most promising to increase light-trapping potential, which will be leading to enhance solar cell quantum efficiency.

### 3.2 Transmittance and Reflectance Properties

Figure 4 shows the transmittance spectra in the wavelength range of 300-800 nm for nc-ZnO:Bi films composing of the different number of coating layers at temperatures preparation conditions. It is found that all films exhibit transmittance over than 80 % in wavelength range of 390-800 nm in range of 390-800 nm. In the UV range (300-380 nm) nc-ZnO:Bi films affects a steep decline in (< 20%) the transmittance spectrum as shown in Figure 4(a)-(b). Meanwhile, the larger

number of coatings affects a decrease in transmittance spectrum in the wavelength range between UV and blue light.

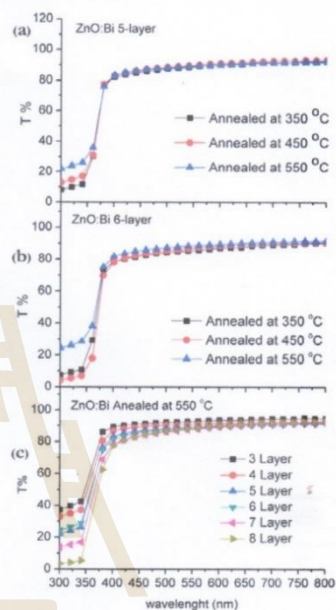


Figure 4. Transmittance spectra of nc-ZnO:Bi thin films with varying temperature conditions for (a) 5 layers (b) 6 layers and (c) varying coating layers.

Figure 5 presents the low effective reflectance that is less than 17% for all nc-ZnO:Bi films due to requirement of high light-absorption which is inversely proportional to reflectance. Low light-reflectance of film can provide the most promising light-trapping performance and reduce optical loss in solar cell approach. The 550 °C condition for preparing effective samples has no strong effect on the significant

increase of reflectance as shown in Figure 5 (a)-(b), while the larger number of coatings affects the increase of reflectance, considerably as observed in Figure 5 (c).

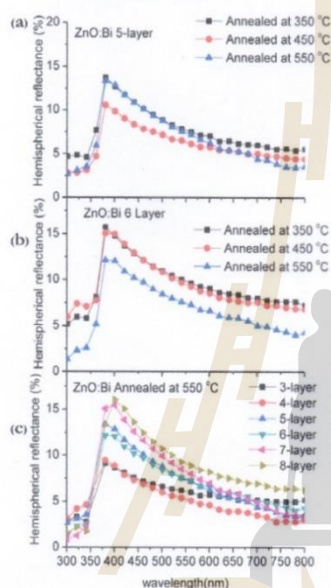


Figure 5. Reflectance spectra of nc-ZnO:Bi thin films with varying temperature conditions for (a) 5 layers (b) 6 layers and (c) varying coating layers.

### 3.3 Optical Band Gap

As a result of nc-ZnO:Bi behaving as a direct band gap semiconductor, photon light that is more than optical band gap ( $E_g$ ) of nc-ZnO:Bi can produce electron-hole pairs without much momentum loss. Thus,  $E_g$  implies the minimum energy which can be absorbed in a semiconductor material and its carriers can be excited to become free carriers.  $E_g$  can be estimated by an extrapolation of

the linear curve portion as a function of absorption coefficient (5) depending on photon energy ( $h\nu$ ) [19].

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (1)$$

where  $C$  is a constant for a direct transition and photon energy.

The optical absorption coefficient of the prepared thin films can be calculated by [20].

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right) \quad (2)$$

where  $t$  is the thickness of the film,  $T$  and  $R$  are the transmittance and reflectance of the film, respectively.

Figure 6 (a)-(b) illustrates the plot of the relationship between  $(\alpha h\nu)^2$  and  $h\nu$  for nc-ZnO:Bi films with varying temperature conditions. It is noted that the estimated  $E_g$  of 5- and 6-layer nc-ZnO:Bi films slightly shifts at lower energy from 3.38 eV to 3.33 eV when they were annealed at higher temperature from 350 °C to 550 °C. The difference of  $E_g$  about 400-500meV with temperature dependence was observed in other reports [21-23]. The extension of  $E_g$  with decreasing temperature is most likely due to quantum size effect from smaller crystallite size as referred from study in the density functional theory [24].

In Figure 6(c), there is no change of  $E_g$  for nc-ZnO:Bi films composed of the different number of coating layers between 3 and 8 layer at 550 °C. It is revealed that the crystallinity become fully independent from the number of coating layers of the nc-ZnO:Bi. These results show the similarity with the previous research to prove by FESEM [25]. As a result of wide energy band gap,  $E_g$  thus spherical nc-ZnO:Bi film is a high performance candidate for layer in solar cell.

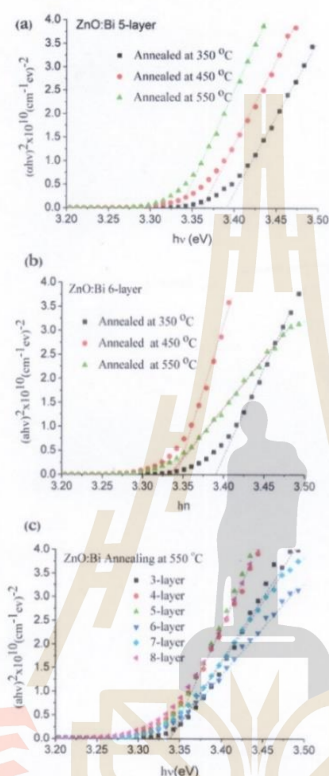


Figure 6. plot of  $(\alpha hv)^2$  vs.  $h\nu$  for nc-ZnO:Bi thin films with varying temperature conditions for (a) 5 layers (b) 6 layers and (c) varying coating layers.

### 3.4 Electrical Properties

Figure 7 presents J-V curve in semi-log scale of nc-ZnO:Bi films with varying number of coating layers and annealing temperatures under dark and illumination tests. It is significantly noted that the thin films with all

preparation conditions measured in illumination condition show the increasingly gain of photocurrent density comparing with dark current.

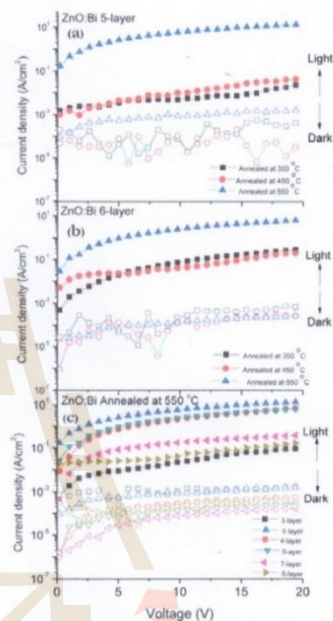


Figure 7. The plot of J-V curve in various annealing temperature and coating layers for nc-ZnO:Bi films with (a) 5-layer, (b) 6-layer and (c) layer dependence annealed at 550 °C.

As observed in Figure 7 (a)-(b) the nc-ZnO:Bi films annealed at 550 °C provide the maximum photocurrent whereas films prepared at low temperature ( $<500$  °C) contribute less photocurrent. These results have agreement with previous work found less amount of ZnO:Bi crystallite [12]. The optimum number of nc-ZnO:Bi coatings

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

of 5-layer is able to provide the maximum photocurrent as shown in Figure 7 (c). It is mostly due to the existence of distinctive petal-like surface morphologies of nc-ZnO:Bi film with its appropriate spherical nanoparticles.

The photocurrent gain comparing with its dark current is presented in Figure 8 under the various coatings and annealing temperature conditions. In Figure 8 (a),

photocurrent gain increases with higher annealing temperatures. It is clearly found that a large number of photocurrent gain of nc-ZnO:Bi film is above  $1 \times 10^4$  times for optimum 6-layer sample as illustrated in Figure 8 (b). Owing to roughness of spherical nc-ZnO:Bi surface, it is mostly available to result in further light-trapping performance and observed high photocurrent density.

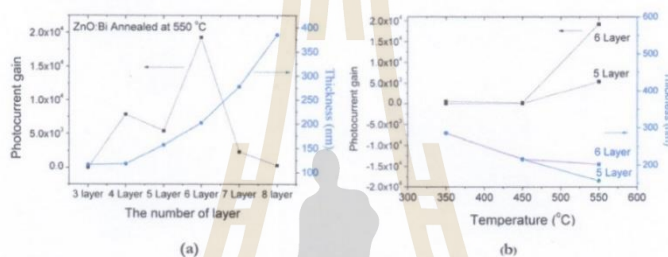


Figure 8. Photocurrent gain for nc-ZnO:Bi with (a) various anneal preparation conditions, coating layer dependence and (b) varying coating layers annealed at 550 °C.

Table 1. Comparison of current density of different metal oxide films with our nc-ZnO:Bi film.

Reference	J (mA/cm <sup>2</sup> )	Preparation method	Material
Sasinska A. <i>et.al</i> [25]	$9 \times 10^{-1}$ (at 0.8 V)	Atomic layer deposition	TiO <sub>2</sub>
Randeniya L.K. <i>et.al</i> [26]	$5.5 \times 10^{-1}$ (at 0.8 V)	Plasma assisted chemical vapor deposition	TiO <sub>2</sub>
Hwang Y.J. <i>et.al</i> [27]	$3 \times 10^{-3}$ (at 0.5 V)	Atomic layer deposition	n-Si/n-TiO <sub>2</sub>
Mi Y. <i>et.al</i> [28]	$9 \times 10^{-1}$ (at 0.8 V)	Atomic layer deposition	AZO/TiO <sub>2</sub>
Chakraborty M. <i>et.al</i> [29]	$2 \times 10^{-1}$ (at 0.8V)	hydrothermal	ZnO nanorod
This work	$3.98 \times 10^2$ (at 0.8V)	Sol-gel	nc-ZnO:Bi

High photosensitivity of nc-ZnO:Bi films (6 cm<sup>2</sup> area size) was obtained in the range of 8 -28 A/mW. Table 1 details the comparison of photocurrent density values of other metal oxide films and nc-ZnO:Bi film. At low applied voltage (0.5 and 0.8 V)

photocurrent density of nc-ZnO:Bi film is able to provide the highest value. Thus, the formation of densely spherical nc-ZnO:Bi at the film surface is able to enhance optoelectrical performance for perovskite solar cell and opto-sensor devices.

#### 4. CONCLUSIONS

Spherical nanocrystalline ZnO:Bi films successfully coated on the fused quartz substrate have been prepared by sol-gel method. Distinctive petal-like surface morphology was occurred with in spherical nc-ZnO particles size of 10-20 nm. Optimal morphology roughness of 6-coating layer film annealed at 550 °C resulted in the less reflectance, photocurrent gain and photosensitivity performances which are able to contribute electron transport layer availability for perovskite solar cell. Moreover, wide energy band gap,  $E_g$  (3.33-3.38 eV) of nc-ZnO:Bi film indicates high responsibility of wide range of photon energy which is a good property for window layer of solar cell.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge Suranaree University of Technology, Thailand for financial supports and Synchrotron Light Research Institute of Thailand for providing technical research encouragement and measurements.

#### REFERENCES

- [1] Ko S.H., Park I., Pan H., Misra N. and Rogers M.S., *Appl. Phys. Lett.*, 2008; **92**: 154102-154103.
- [2] John F.W., Douglas A.K. and Rick E.P., *Transparent Electronics*, Springer US, Springer-Verlag US, 2008.
- [3] Sharma A., Franklin J.B., Singh B., Andersson G.G. and Lewis D.A., *Org. Elec.*, 2015; **24**: 131-136.
- [4] Akhavan O., Mehrabian M., Mirabbaszadeh K. and Azimirad R., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009; **42**: 225-305.
- [5] Huang J., Wu Y., Gu C., Zhai M., Sun Y. and Liu J., *Sens. Actuators B*, 2011; **155**: 126-133.
- [6] Kim H.S., Mora-Sero I., Gonzalez-Pedro V., Fabregat-Santiago F., Juarez-Perez E.J., Park N.G. and Bisquert J., *Nature Commun.*, 2013; **4**: 2242.
- [7] Son D.Y., Im J.H., Kim H.S. and Park N.G., *J. Phys. Chem. C*, 2014; **30**: 16567-16573.
- [8] Yang J., Siempelkamp B.D., Mosconi E., De Angelis F. and Kelly T.L., *Chem. Mater.*, 2015; **27**: 4229-4236.
- [9] Ana Q., Fassla P., Hofstetter Y. J., Becker-Kocha D., Bauscha A., Hopkins P.E. and Vaynzof Y., *Nano Energy*, 2017; **39**: 400-408.
- [10] Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N. and Snaith H.J., *Science*, 2012; **338**: 643-647.
- [11] Jiang M., Liu X. and Wang H., *Surf. Coat. Technol.*, 2009; **203**: 3750-3753.
- [12] Krongarrom P., Rattanachan S.T. and Fangsuwannarak T., *Eng. J.*, 16, 2012; **3**: 59-70.
- [13] Kiomarsipour N. and Razavi R.S., *Superlattice. Microst.*, 2012; **52**: 704-710.
- [14] Kumar N.S., Bangera K.V. and Shivakumar G.K., *Superlattice. Microst.*, 2014; **75**: 303-310.
- [15] Muthukumar S. and Gopalakrishnan R., *Opt. Mater.*, 2012; **34**: 1946-1953.
- [16] Ismail A. and Abdullah M.J., *J. King Saud Univ. Sci.*, 2013; **25**: 209-215.
- [17] Suliman A.E. and Tang Y., *J. Appl. Sci.*, 2007; **7**: 314-316.
- [18] El-Agez T.M., El Tayyan A.A., Al-kahlout A., Taya S.A. and Abde-Latif M.S., *Int. J. Mater. Chem.*, 2012; **2**: 105-110.
- [19] Pankove J.I., *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, New York, 1976.



- [20] Schroder D.K., *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley, New York, 1990.
- [21] Xue S.W., Zu X.T., Zhou W.L., Deng H.X., Xiang X., Zhang L. and Deng H., *J. Alloys Compd.*, 2008; **448**: 21-26.
- [22] Cho S., *Trans Electr. Electron. Mater.*, 2009; **10**: 185
- [23] Krongarrom P., Rattanachan S.T. and Fangsuwannarak T., *ECTI Association of Thailand - Conference*, 2011; 50-53.
- [24] Schoenhalz A.L., Arantes J.T., Fazzio A. and Dalpian G.M., *J. Phys. Chem. C*, 2010; **114**: 18293-18297.
- [25] Sasinska A., Singh T., Wang S. and Mathur S., *J. Vac. Sci. Technol.*, 2015; **33**: 0734-2101.
- [26] Randeniya L.K., Bendavid A., Martin P.J. and Preston E.W.P., *J. Phys. Chem. C*, 2007; **111**: 18334-18340.
- [27] Hwang Y.J., Boukai A. and Yang P., *Nano Lett.*, 2009; **9**: 410-415.
- [28] Mi Y., Wen L., Xu R., Wang Z., Cao D., Fang Y. and Lei Y., *Adv. Energy Mater.*, 2016; **6**: 1501496-1501503.
- [29] Chakraborty M., Roy D., Biswas A., Thangavel R. and Udayabhanu G., *RSC Adv*, 2016; **6**: 75063-75072.



## ประวัติผู้เขียน

นายพีรวุฒิ รัตนวิชัย เกิดเมื่อวันที่ 2 ธันวาคม พ.ศ. 2536 ที่บ้านเสว ตำบลโนนประดู่ อำเภอเสิงสาง จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนเสิงสางวิทยาคม จังหวัดนครราชสีมา และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า (วิศวกรรมไฟฟ้ากำลัง) จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี เมื่อปี พ.ศ. 2559 ขณะกำลังศึกษาได้ทำงานเป็นผู้ช่วยวิจัยในหน่วยวิจัย Beamline 6a: DXL ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน(องค์การมหาชน) จังหวัดนครราชสีมา และได้ทำงานเป็นกรรมการหอพักสุรนารีเวศ 8 ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ในปี พ.ศ. 2559 ได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในระหว่างการศึกษาได้รับเงินทุนสนับสนุนจาก 2 แห่ง ได้แก่ ทุนการศึกษาสำหรับผู้มีศักยภาพเข้าศึกษา จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และทุนอุดหนุนการวิจัยประเภทบัณฑิตศึกษาประจำปี 2561 จากสำนักงานกองทุนเพื่อการส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน อีกทั้งขณะศึกษาได้รับทุนผู้ช่วยสอนในห้องปฏิบัติการของสาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า และได้รับทุนผู้ช่วยนักวิจัยในโครงการเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหมึกซิลิคอนควอนตัมดอทจากการใช้แผ่นเซลล์ที่เสื่อมสภาพเสียหายมาผลิตใหม่ ในขณะที่กำลังศึกษาอยู่ได้ประดิษฐ์อุปกรณ์เพื่อช่วยในงานวิจัย เช่น Glove box และเครื่องวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ นอกจากนี้ได้เข้าร่วมงานอบรมและงานเสวนาทางวิชาการอาทิเช่น พลังงานเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อการพัฒนาชุมชนอย่างยั่งยืน เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ การพัฒนาแก้วสู่เชิงพาณิชย์ Advances in Photovoltaic Material and Fabrication และ IOT Arduino ESP8266(จาก Arduino All)

รางวัลที่ได้รับจากการประชุมทางวิชาการมี 2 บทความ ได้แก่ Best paper เรื่อง การศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางแสงของฟิล์มเพอรอฟสไกต์บนชั้นซิงค์ออกไซด์เจือด้วยบิสมัทสำหรับการประยุกต์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ และ Best Runner-up paper เรื่อง ผลของอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการเผาด้วยความร้อนสูงอย่างรวดเร็วต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ประจำสาขาบทความ วัสดุพลังงาน ในงานการประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 15 ที่ เดอะ กรีนเนอรี รีสอร์ท เขาใหญ่ จังหวัดนครราชสีมา