



การประดิษฐ์ฟิล์มบาง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}$ สำหรับใช้เป็นตัวดูดกลืนแสง ในระบบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์แบบไม่มีชั้นนำส่งโฮล

Fabricating $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}$ Thin Film for Light Absorption in Hole Transporting Layer-Free Perovskite Solar Cells

พรรณธิดา กำลั้งวรรณ¹ พิธิษฐ คำหน่อแก้ว² วิรัตน์ เจริญบุญ^{1,3,4,5} สมัคร พิมานแพง^{4,5,6,*} และ วิทยา อมรกิจบำรุง^{1,3,4,5}

¹สาขาวัสดุศาสตร์และนาโนเทคโนโลยี ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

²ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (NANOTEC) จังหวัดปทุมธานี 12120

³ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

⁴ศูนย์ความเป็นเลิศ นาโนเทคโนโลยี - มหาวิทยาลัยขอนแก่น ด้านวัสดุนาโนขั้นสูงสำหรับการผลิตและกักเก็บพลังงาน จังหวัดขอนแก่น 40002

⁵ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ จังหวัดเชียงใหม่ 50200

⁶ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ จังหวัดกรุงเทพมหานคร 10110

*Corresponding Author, E-mail: samuk@ug.swu.ac.th

Received: 17 April 2019 | Revised: 24 June 2019 | Accepted: 27 August 2019

บทคัดย่อ

ฟิล์มบาง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}$ ($\text{MAPb}(\text{SCN})_2\text{I}$) ถูกเตรียมด้วยวิธีการเคลือบแบบการจุ่ม (Sequential Dip-Coating) บนพื้นผิวไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งประกอบด้วยสองขั้นตอนคือ ขั้นตอนที่หนึ่ง การเตรียมฟิล์มบาง $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ด้วยการสปีนสาร $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ความเข้มข้น 0.5 M 1.0 M 1.5 M 2.0 M 2.5 M หรือ 3.0 M บนผิวฟิล์ม TiO_2 และขั้นตอนที่สอง การจุ่มฟิล์มบาง $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ในสารละลาย Methylammonium iodide (MAI) เป็นเวลา 2 นาที ผลการทดสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าฟิล์มมีลักษณะเป็นรูปทรงหลายเหลี่ยมขนาดใหญ่กระจายทั่วทั้งผิวฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ และเมื่อนำฟิล์มบาง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}$ ไปประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์แบบไม่มีชั้นนำส่งโฮล พบว่าความเข้มข้นของ $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 1.0 M ให้ค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สูงสุด 4.22% และสูงกว่าเงื่อนไขอื่นๆ ทั้งนี้เนื่องจากฟิล์มบาง $\text{MAPb}(\text{SCN})_2\text{I}$ ที่ได้จากความเข้มข้น $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 1.0 M มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่ค่อนข้างสมบูรณ์และฟิล์มมีความต่อเนื่องเกือบจะครอบคลุมพื้นผิว TiO_2 ดีกว่าเงื่อนไขอื่นๆ

ABSTRACT

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}$ ($\text{MAPb}(\text{SCN})_2\text{I}$) perovskite thin films were fabricated by the Sequential Dip-Coating method on the titanium dioxide (TiO_2) surface. This process consists of two steps; first step, the thin $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ films were coated on the TiO_2 films using five different $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ concentrations (0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M, 2.5 M, and 3.0 M), and the second step, the $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ films were dipped into the MAI solution for 2 mins. The surface morphology of $\text{MAPb}(\text{SCN})_2\text{I}$ films composes of the large polygon shape, and the films become more continuous with the increasing $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ concentration. The hole-transport-layer (HTL) free $\text{MAPb}(\text{SCN})_2\text{I}$ perovskite solar cells were assembled and tested. The carbon-based HTL-free $\text{MAPb}(\text{SCN})_2\text{I}$ perovskite solar cells prepared from the 1 M $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ film give the

highest solar cell efficiency of 4.22%. This is because the $\text{MAPb(SCN)}_2\text{I}$ film prepared from the 1 M Pb(SCN)_2 concentration has a relatively completed perovskite formation and the perovskite film almost covers the TiO_2 surface.

คำสำคัญ: เซลล์แสงอาทิตย์ เพอรอฟสไกต์ เมทิลแอมโมเนียมเลดไธยาไนด์ไอโอไดด์ การเคลือบแบบการจุ่ม

Keyword: Solar cell, Perovskite, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb(SCN)}_2\text{I}$, Sequential Dip-Coating

บทนำ

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ (Perovskite solar cells) ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 2009 และได้รับความสนใจเป็นอย่างมากจากนักวิจัยทั่วโลกเพราะว่าเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติเชิงแสงที่ดีเยี่ยม มีค่าช่องว่างพลังงาน (band gap) ที่เหมาะสมและค่าช่องว่างแถบพลังงานสามารถปรับแต่งได้ด้วยการปรับโครงสร้างทางเคมี มีระยะการแพร่ของอิเล็กตรอนและโฮลที่ไกลและมีราคาถูก วัสดุเพอรอฟสไกต์ถูกใช้เป็นตัวดูดกลืนแสงและให้ค่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า (PCE) เริ่มต้นจาก 3% เพิ่มขึ้นเป็น 20.1% ภายในระยะเวลา 6 ปี (Kojima et al., 2009) ซึ่งสารเพอรอฟสไกต์จะมีโครงสร้างแบบ ABX_3 โดยที่ BX_6 อยู่ทั้งหมดทั้งแปด เรียกว่า B ว่า metal cation (โดยปกติ คือ Sn^{2+} หรือ Pb^{2+}) และ X คือ Cl^- , Br^- หรือ I^- สำหรับ A คือ cation จะช่วยทำให้เกิดความสมดุลของประจุสามารถเลือกใช้เป็น Cs^+ , Rb^+ , K^+ หรือโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น methylammonium (MA^+) หรือ formamidium (FA^+) (Borriello et al., 2008)

ฟิล์มเมทิลแอมโมเนียมเลดไตรไอโอไดด์ (MAPbI_3) ได้รับความนิยมนำมาประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์เพราะให้ค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สูงถึง 15% (Burschka et al., 2013) สำหรับฟิล์ม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ที่เตรียมด้วยวิธีการระเหยด้วยความร้อนในสุญญากาศ (Vacuum thermal evaporation) โดยไม่มีชั้น mp-TiO_2 ให้ค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สูงสุดประมาณ 15.4% (Liu et al., 2013) แต่อย่างไรก็ตามสารเพอรอฟสไกต์ MAPbX_3 เกิดการเปลี่ยนเฟสและเสื่อมสภาพเป็นสารอื่นได้ภายใต้สภาวะหรือปัจจัยภายนอก เช่น สภาวะที่มีออกซิเจนและความชื้นผ่านกลไกแบบไฮโดรไลซิส (hydrolysis) เพื่อเพิ่มความเสถียรของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ นักวิจัยหลายกลุ่มทำการเจือสารต่างๆ เช่น Cs^+ , SCN^- , $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$ (FA^+) และ $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ (GA^+) ลงในฟิล์ม MAPbX_3 ด้วย ตัวอย่างเช่น

Tai และคณะ (2016) ได้ทำการเตรียมสาร $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$ ด้วยวิธี two-step solution process เพื่อเพิ่มความเสถียรของ MAPbI_3 พวกเขาสามารถแทนที่ตำแหน่งฮาโลเจน (I) ด้วยไทโอไซยานเนต (SCN^-) ในปริมาณน้อยๆ พบว่าการเจือ SCN^- สามารถปรับปรุงการดูดกลืนแสงและการขนส่งประจุได้ดีขึ้น ส่งผลให้ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์สูงสุดประมาณ 15.26%

Chen และคณะ (2015) ได้ทำการเตรียมฟิล์ม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb(SCN)}_{1-x}\text{I}_x$ ด้วยวิธีการเคลือบสารละลายแบบสองขั้นตอน (two-step solution) บน PEDOT:PSS/ITO ผลการทดลองพบว่า การเติม Pb(SCN)_2 ในปริมาณน้อยๆ (5 wt%) ลงใน PbI_2 ส่งผลให้ได้ผลึกของฟิล์ม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$ มีขนาดใหญ่และมี trap-state น้อยกว่าฟิล์มบาง MAPbI_3 เป็นผลช่วยลดการรวมตัวกัน (recombination) ของอิเล็กตรอนและโฮล ทำให้ได้ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สูงถึง 11.07%

Yu และคณะ (2016) ใช้วิธี One – step spin coating ในการสังเคราะห์สารฟอร์มามิเนียม (formamidinium) และซีเซียมเลดไตรไอโอไดด์ (cesium lead triiodide) โดยทำการเติมสาร Pb(SCN)_2 ในปริมาณ 0, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 mol% ตามลำดับ บนพื้นผิวชั้นนำส่งอิเล็กตรอน SnO_2 พวกเขาได้ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ของฟิล์ม $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$ ที่เจือด้วย Pb(SCN)_2 0.5 mol% มีค่าสูงสุดประมาณ 18.12% และสูงกว่าของฟิล์มบาง $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$ (16.19%) เพราะว่าการเติม Pb(SCN)_2 0.5 mol% ช่วยขยายขนาดของเกรนของฟิล์ม $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ ให้มีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้อายุการใช้งานของเซลล์ยาวขึ้น

ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะเตรียมฟิล์มบาง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb(SCN)}_2\text{I}$ และศึกษาลักษณะทางกายภาพและการดูดกลืนแสงของฟิล์ม ศึกษาประสิทธิภาพและความเสถียรของเซลล์แสงอาทิตย์ของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb(SCN)}_2\text{I}$ ด้วยวิธี Two-step coating ที่ใช้ฟิล์มคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้า

ด้านหลังเพื่อช่วยทำหน้าที่นำส่งโฮลจากชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ไปสู่ขั้วจอร์ไฟฟ้าภายนอก

วิธีการดำเนินการวิจัย

1. การเตรียมสารละลาย $Pb(SCN)_2$ และสารละลาย MAI

ทำการเตรียมสารละลาย $Pb(SCN)_2$ โดยเติมสารเลด-ไทโอไซยาเนต ($Pb(SCN)_2$, Sigma Aldrich, 99.5% trace metals basis) ปริมาณ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 และ 3.0 โมลาร์ลงในตัวทำละลาย dimethylformamide (DMF, Sigma Aldrich, 99.8%) 1 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปกวนด้วยเครื่องกวนสารละลาย (magnetic stirrer) ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้สารละลาย $Pb(SCN)_2$ ที่มีสีใส และทำการเตรียมสารละลาย MAI โดยเติมสาร Methylammonium iodide (MAI, Sigma Aldrich, 98%) ปริมาณ 0.063 โมลาร์ใน isopropanol (IPA, Sigma Aldrich, 99.5%) 1 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปกวนด้วยเครื่องกวนสารละลาย จะได้สารละลาย MAI ที่มีสีใส

2. การเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์

สามารถสรุปได้เป็น 6 ขั้นตอน คือ

ขั้นตอนที่ 1 การเตรียมชั้นกั้นพาหะโฮล (hole blocking layer-TiO₂) นำสาร Titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) ($C_{16}H_{28}O_6Ti$, Sigma Aldrich, 75wt% in isopropanol) ปริมาตร 500 ไมโครลิตร ละลายใน isopropanol 10 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที นำสารละลายที่ได้มาเคลือบลงบนกระจกนำไฟฟ้าด้วยวิธี spin-coating ที่ความเร็วรอบการหมุน 2,000 และ 4,000 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 30 วินาที และ 60 วินาที ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นชั้นกั้นพาหะโฮล (hole blocking layer, BL-TiO₂)

ขั้นตอนที่ 2 ทำการแช่ชั้น BL-TiO₂ ในสารละลายไททาเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl₄) นำฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์เตรียมจากขั้นตอนที่ 1 มาแช่ในสารละลายไททาเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl₄, Sigma Aldrich, 0.09 M in 20% HCl) ความเข้มข้น 0.0217 โมลาร์ ในน้ำ DI 20 ml เป็นเวลา 5 นาที แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 5 นาที และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งการแช่ฟิล์ม

BL-TiO₂ ในสารละลาย TiCl₄ เพื่อช่วยให้ได้ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่แน่นขึ้นและปิดผิวกระจกนำไฟฟ้าบริเวณที่ไม่มีฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบ

ขั้นตอนที่ 3 การเคลือบชั้นฟิล์ม mesoporous-TiO₂ (mp-TiO₂) นำสาร TiO₂ Paste 90T transparent (TiO₂, Greatcell Solar, 99%) 1.65 กรัม มาผสมกับเอทานอล 3 มิลลิลิตร นำฟิล์มจากขั้นตอนที่ 2 มาทำการสปีนสาร TiO₂ paste ที่เตรียมไว้ในช่วงต้น ที่ความเร็วรอบการหมุน 4000 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 60 วินาที จากนั้นรอให้ฟิล์มแห้งประมาณ 5 นาที แล้วนำฟิล์มไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 5 นาที รอให้ฟิล์มเย็นตัวลงจากนั้นเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ฟิล์ม mp-TiO₂

ขั้นตอนที่ 4 การเคลือบฟิล์มบาง $Pb(SCN)_2$ ทำการเคลือบฟิล์ม $Pb(SCN)_2$ ด้วยวิธี spin coating โดยการนำสารละลาย $Pb(SCN)_2$ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ปริมาตร 50 μ l หยดลงบนพื้นผิวของฟิล์ม mp-TiO₂ ก่อน แล้วทำการหมุนที่ความเร็วรอบการหมุน 4000 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 60 วินาที จากนั้นนำฟิล์มไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที จะได้ฟิล์มบาง $Pb(SCN)_2$ ที่มีสีขาวขุ่น

ขั้นตอนที่ 5 การแช่ฟิล์มบาง $Pb(SCN)_2$ ในสารละลาย MAI นำฟิล์ม $Pb(SCN)_2$ มาแช่ในสารละลาย MAI ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 2 นาที แล้วนำฟิล์มไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 นาที จะได้ฟิล์มบาง MAPb(SCN)₂ ที่มีสีดำ

ขั้นตอนที่ 6 การปิดกาวฟิล์มนำไฟฟ้าคาร์บอน ทำการปิดกาวฟิล์มนำไฟฟ้าคาร์บอน (carbon paste) บนฟิล์มเพอรอฟสไกต์ MAPb(SCN)₂ เพื่อเป็นชั้นนำส่งโฮลและให้ได้เซลล์แสงอาทิตย์ที่ครบวงจรไฟฟ้า ทั้งฟิล์มไว้ให้แห้งประมาณ 1 ชั่วโมง จะได้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่เสร็จสมบูรณ์แล้วทำการทดสอบประสิทธิภาพ

3. การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มและประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์

ฟิล์ม $Pb(SCN)_2$ และฟิล์ม MAPb(SCN)₂ ที่เตรียมได้ จะถูกวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopes, SEM, (MiniSEM, ยี่ห้อ SEC, รุ่น SNE-4500M) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์ม $CH_3NH_3Pb(SCN)_2$ ด้วยเทคนิค

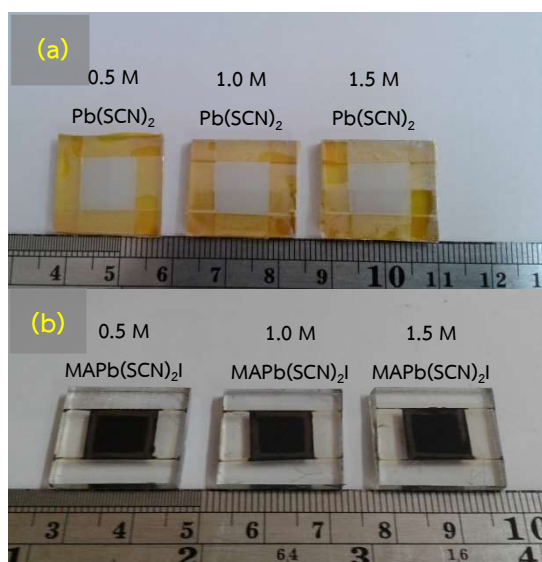
การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ X-ray diffraction (XRD, ยี่ห้อ PANalytical, รุ่น EMPYREAN) การดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy (UV-Vis, ยี่ห้อ Shimadzu, รุ่น UV-1800) และเทคนิคการวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ภายใต้แสงอาทิตย์จำลองด้วยเครื่องวัดประสิทธิภาพ (Solar simulator, PEC-L11, Japan) ที่ความเข้มแสง 100 mW/cm^2

ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง

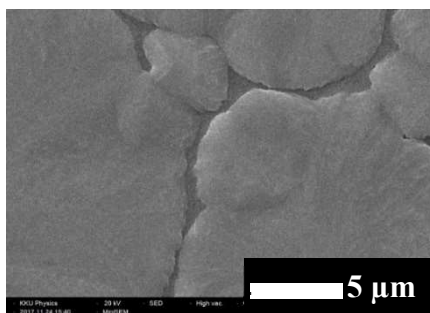
1. ผลความเข้มข้นของ $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ต่อลักษณะพื้นฐานของฟิล์มบาง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}$

ผลภาพถ่ายด้วยกล้องดิจิทัลของฟิล์ม $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ดังรูปที่ 1(a) จะเห็นว่าฟิล์มบาง $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ทุกความเข้มข้น จะมี

ลักษณะสีขาวขุ่นเคลือบบนชั้นฟิล์ม mp-TiO₂ และเมื่อนำฟิล์ม $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ไปแช่ในสารละลาย MAI เป็นเวลา 2 นาที และให้ความร้อนที่ 100°C เป็นเวลา 10 นาที ตามลำดับ จะได้ฟิล์มบาง $\text{MAPb}(\text{SCN})_2\text{I}$ ที่มีสีดำนักรูปที่ 1(b) เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Jiang และคณะ (2015) พวกเขาได้ทำการเตรียมฟิล์มบาง MAPbI_3 และ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}$ ด้วยวิธี one-step spin coating ก็ได้ฟิล์มที่มีสีดำ แสดงว่าฟิล์มที่เราเตรียมได้ก็น่าจะมีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์เช่นเดียวกัน ซึ่งจะทำให้การตรวจสอบโครงสร้างของฟิล์มที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ต่อไป



รูปที่ 1 ภาพถ่ายด้วยกล้องดิจิทัลของฟิล์ม (a) $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ความเข้มข้น 0.5 M, 1.0 M และ 1.5 M และ (b) ฟิล์ม $\text{MAPb}(\text{SCN})_2\text{I}$ ที่เตรียมจากการแช่ฟิล์มบาง $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ความเข้มข้น 0.5 M, 1.0 M และ 1.5 M ในสารละลาย MAI เป็นเวลา 2 นาที ตามลำดับ

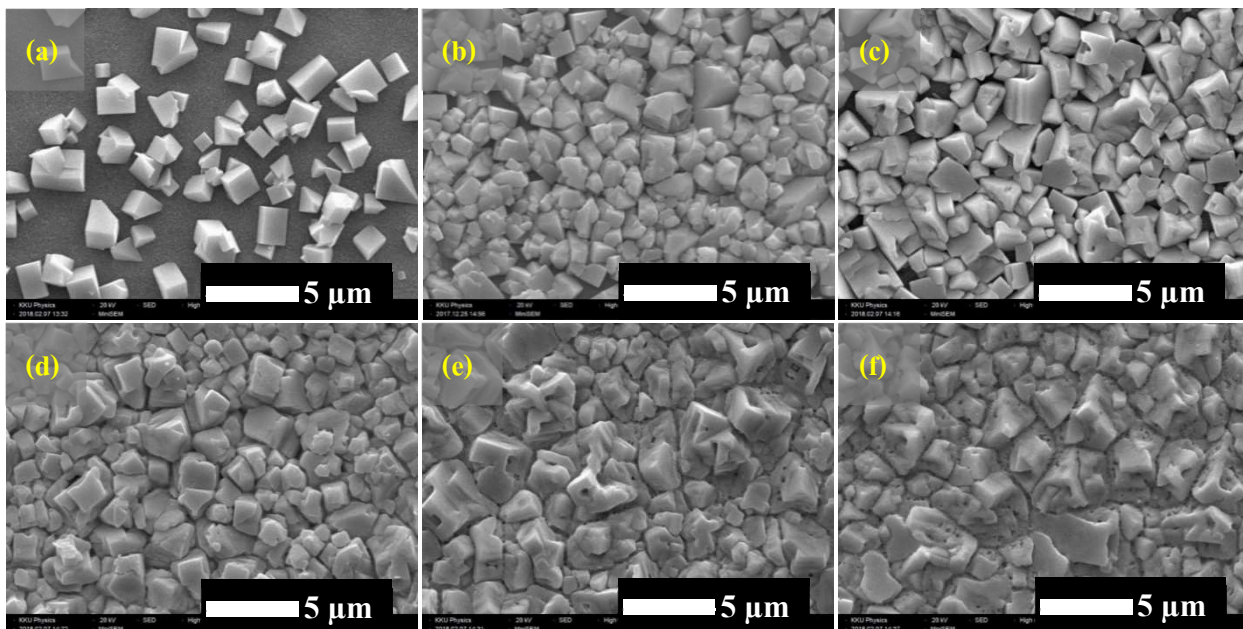


รูปที่ 2 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มบาง $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ที่ความเข้มข้น 1.0 M เคลือบบนฟิล์ม mp-TiO₂ และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 10 นาที

ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 2 จะสังเกตเห็นว่าพื้นผิวของฟิล์ม $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ที่เคลือบบนพื้นผิวของ TiO_2 มีบางบริเวณที่ไม่ได้ปกคลุมพื้นผิว TiO_2 น่าจะเนื่องจากการกระจายตัวของสารละลาย $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ที่ไม่สม่ำเสมอบนผิวฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์

สำหรับฟิล์มบาง $\text{MAPb}(\text{SCN})_2$ ที่ได้จากการนำฟิล์ม $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 0.5 M แขนในสารละลาย MAI เป็นระยะเวลา 2 นาที มีลักษณะฟิล์มดังรูปที่ 3 (a) ซึ่งพบว่าอนุภาคเป็นทรงรูปลูกบาศก์ และรูปทรงหลายเหลี่ยมกระจายตัวอย่างไม่สม่ำเสมอ และไม่ครอบคลุมทั่วแผ่นรองรับ โดยขนาดอนุภาคของ $\text{MAPb}(\text{SCN})_2$ เฉลี่ยประมาณ $2.01 \pm 0.61 \mu\text{m}$

สำหรับฟิล์มบาง $\text{MAPb}(\text{SCN})_2$ ที่ได้จากการแช่ฟิล์มบาง $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 1.0 M 1.5 M 2.0 M 2.5 M และ 3.0 M ในสารละลาย MAI จะมีลักษณะพื้นผิวฟิล์มดังรูป 3 (b)- 3 (f) ตามลำดับ ซึ่งจะพบลักษณะเป็นรูปทรงหลายเหลี่ยมขนาดใหญ่ และขนาดเล็กปะปนกัน แต่มีช่องว่างระหว่างเกรนที่น้อยลง ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ $\text{MAPb}(\text{SCN})_2$ ที่ใช้ความเข้มข้น $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 1.0 M 1.5 M 2.0 M 2.5 M และ 3.0 M มีขนาดประมาณ $2.11 \mu\text{m}$ $2.31 \mu\text{m}$ $2.79 \mu\text{m}$ $3.21 \mu\text{m}$ และ $3.31 \mu\text{m}$ ตามลำดับ ซึ่งขนาดอนุภาคมีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ $\text{Pb}(\text{SCN})_2$



รูปที่ 3 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม $\text{MAPb}(\text{SCN})_2$ ที่เตรียมจากฟิล์มบาง $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ความเข้มข้น (a) 0.5 M, (b) 1.0 M, (c) 1.5 M, (d) 2.0 M, (e) 2.5 M และ (f) 3.0 M แขนในสารละลาย MAI เป็น 2 นาที และให้ความร้อนที่ 100°C เป็นเวลา 10 นาที

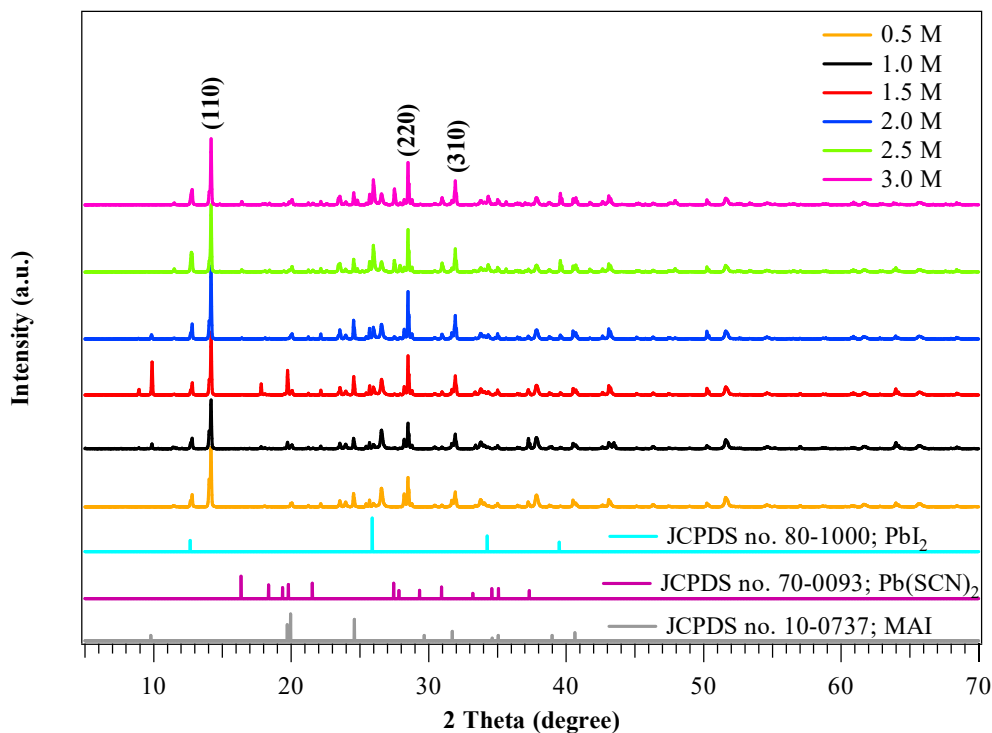
2. ผลของความเข้มข้นของ $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ต่อสมบัติทางโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2$

โครงสร้างผลึกของ $\text{MAPb}(\text{SCN})_2$ ที่ได้จากการแช่ฟิล์ม $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ในสารละลาย MAI ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4 เมื่อเปรียบเทียบตำแหน่งการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์ม $\text{MAPb}(\text{SCN})_2$ กับตำแหน่งการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สารตั้งต้น $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ และ MAI พบว่าตำแหน่งของระนาบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์ม $\text{MAPb}(\text{SCN})_2$ ปรากฏที่ตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ

14.18 $^\circ$ 28.48 และ 31.93° องศา ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (110) (220) และ (310) ของฟิล์มเพอโรฟสไกต์ MAPbI_3 ตามลำดับ (Zhang, 2018; Oku, 2015) แต่สำหรับฟิล์ม $\text{MAPb}(\text{SCN})_2$ ที่ได้จากการแช่ฟิล์ม $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ความเข้มข้นมากกว่า 1.0 M ปรากฏพีก (peak) ของสารตั้งต้น MAI ที่มุม 9.88° และ $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ น่าจะเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ระหว่าง $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ และ MAI หรืออาจจะเนื่องด้วยที่ความเข้มข้น $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ สูงๆ ฟิล์ม $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ มีความหนามาก ส่งผลให้ MAI ไม่สามารถแพร่ (diffuse) เข้าทำปฏิกิริยากับ $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ที่อยู่

ข้างล่างได้ นอกจากนี้ยังพบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 12.68° ซึ่งตรงกับพีค PbI_2 (JCPDS no. 80-1000) การที่พบพีคของสาร PbI_2 น่าจะเนื่องมาจาก SCN^- ในฟิล์มมีการแพร่ออกมา

จากฟิล์ม Pb(SCN)_2 และ I^- จากสารละลาย MAI เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ SCN^- จึงส่งผลให้พบ PbI_2 บนฟิล์ม ซึ่งที่มวิจัย Balaji และคณะ (2015) ก็สังเกตพบการเกิด PbI_2 ในฟิล์ม Pb(SCN)_2 เช่นเดียวกัน

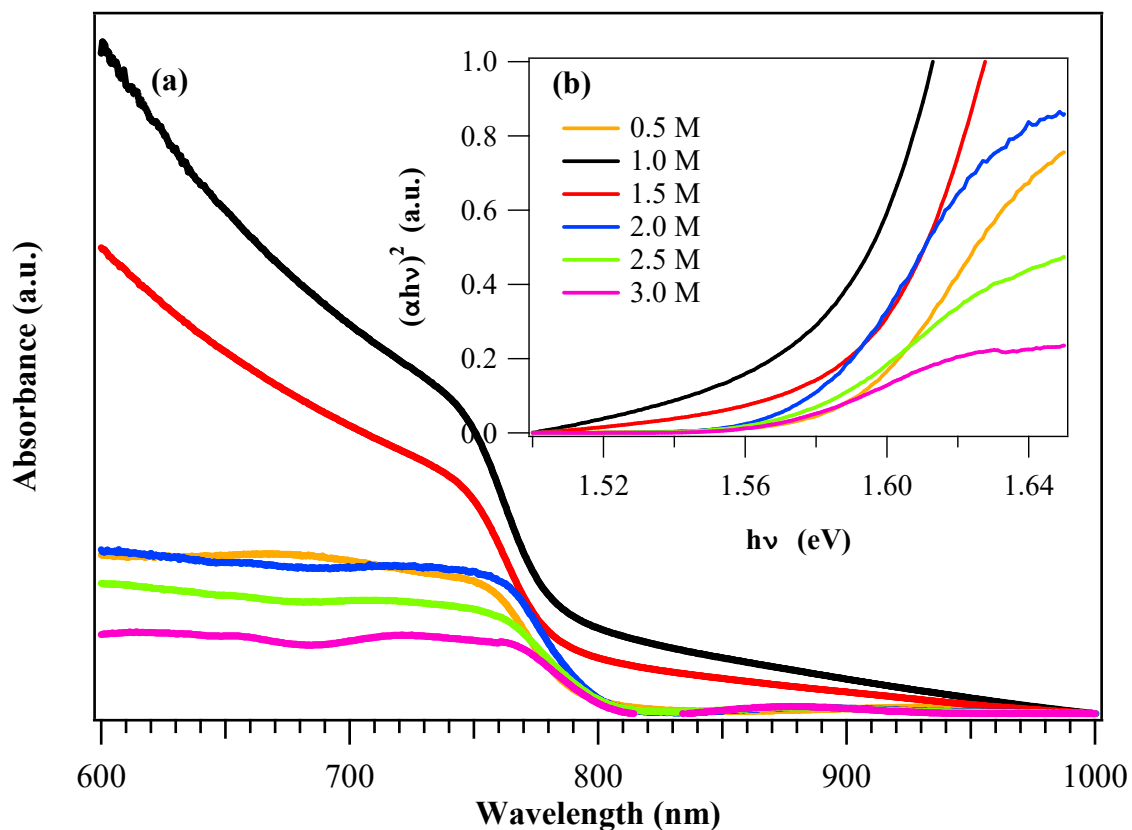


รูปที่ 4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์ม $\text{MAPb(SCN)}_2\text{I}$ ที่เตรียมจากการแช่ฟิล์มบาง Pb(SCN)_2 ความเข้มข้น 0.5 M 1.0 M 1.5 M 2.0 M 2.5 M และ 3.0 M ในสารละลาย MAI เป็นเวลา 2 นาที และให้ความร้อนที่ 100°C เป็นเวลา 10 นาที

3. ผลของความเข้มข้นของ Pb(SCN)_2 ต่อสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb(SCN)}_2\text{I}$

รูปที่ 5 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์ม $\text{MAPb(SCN)}_2\text{I}$ จากการแช่ฟิล์ม Pb(SCN)_2 ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน ในสารละลาย MAI ผู้วิจัยพบว่าฟิล์มบาง Pb(SCN)_2 มีขอบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 350 นาโนเมตร ซึ่งอยู่ในช่วง UV (ไม่ได้แสดงผลในกราฟ) และเมื่อทำการแช่ฟิล์ม Pb(SCN)_2 ในสารละลาย MAI จะได้ฟิล์ม $\text{MAPb(SCN)}_2\text{I}$ ที่มีขอบการดูดกลืนแสงที่กว้างขึ้นที่ประมาณ 785 781 780 785 787 และ 790 นาโนเมตร สำหรับฟิล์มที่เตรียมจากฟิล์ม Pb(SCN)_2 ความเข้มข้น 0.5 M 1.0 M 1.5 M 2.0 M 2.5 M และ 3.0 M

ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับกลุ่มงานวิจัยของ Chiang และคณะ (2016) เมื่อพิจารณาค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง $\text{MAPb(SCN)}_2\text{I}$ จะเห็นว่าการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง $\text{MAPb(SCN)}_2\text{I}$ ที่เตรียมจากฟิล์ม Pb(SCN)_2 1 M มีค่าสูงที่สุด น่าจะเนื่องจากเงื่อนไขนี้ให้ฟิล์มบาง $\text{MAPb(SCN)}_2\text{I}$ ที่มีความเป็นเพอร์อฟสไกต์ที่ค่อนข้างสมบูรณ์และมีความเป็นผลึกสูง แต่ที่ความเข้มข้นสูงขึ้น (1.5 M 2.0 M 2.5 M และ 3.0 M) มีค่าการดูดกลืนแสงที่น้อยลง ทั้งนี้เนื่องจากเกิดเป็นเฟสเพอร์อฟสไกต์ที่ไม่สมบูรณ์เพราะพบพีคของสาร MAI, Pb(SCN)_2 และเกิด PbI_2 ปะปนด้วย ดังสังเกตเห็นในกราฟ XRD รูปที่ 4



รูปที่ 5 (a) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนแสงกับความยาวคลื่น และ (b) กราฟแบบ Tauc ระหว่างพลังงานโฟตอน ($h\nu$) กับเทอม $(\alpha h\nu)^2$ ของฟิล์ม MAPb(SCN)₂ ที่เตรียมจากการแช่ฟิล์มบาง Pb(SCN)₂ ความเข้มข้น 0.5 M 1.0 M 1.5 M 2.0 M 2.5 M และ 3.0 M ในสารละลาย MAI เป็นเวลา 2 นาที

ตารางที่ 1 ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของฟิล์ม MAPb(SCN)₂ จากการแช่ฟิล์มบาง Pb(SCN)₂ ความเข้มข้น 0.5 M 1.0 M 1.5 M 2.0 M 2.5 M และ 3.0 M ในสารละลาย MAI เป็นเวลา 2 นาที

สารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์	E_g (eV)
0.5 M MAPb(SCN) ₂	1.58
1.0 M MAPb(SCN) ₂	1.58
1.5 M MAPb(SCN) ₂	1.59
2.0 M MAPb(SCN) ₂	1.58
2.5 M MAPb(SCN) ₂	1.57
3.0 M MAPb(SCN) ₂	1.56

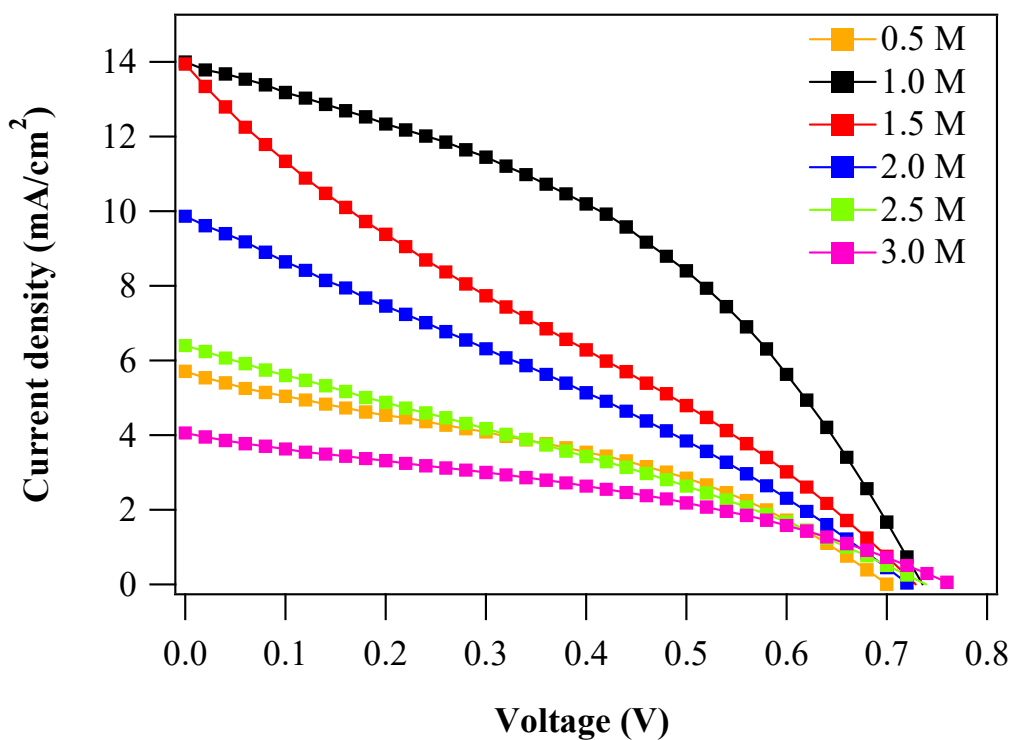
4. ผลของความเข้มข้นของ Pb(SCN)₂ ต่อประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ของฟิล์มบาง CH₃NH₃Pb(SCN)₂I

ผลการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์โดยใช้สาร MAPb(SCN)₂ เป็นตัวดูดกลืนแสง และใช้ฟิล์มคาร์บอนเป็นชั้นนำไฟฟ้าด้านหลัง ได้ผลดังรูปที่ 6

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J_{sc}) กับความต่างศักย์ไฟฟ้า (V_{oc}) สามารถนำไปหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร (J_{sc} , short-circuit current density), ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (V_{oc} , open-circuit voltage), ฟิลแฟกเตอร์ (Fill Factor, FF) และค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ (η) ดังสรุปในตารางที่ 2 ซึ่งพบว่าฟิล์มบาง

MAPb(SCN)₂I ที่ได้จากการแช่ฟิล์ม Pb(SCN)₂ ความเข้มข้น 0.5 M 1.0 M 1.5 M 2.0 M 2.5 M และ 3.0 M ในสารละลาย MAI ให้ค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สูงสุดประมาณ 1.45% 4.22% 2.51% 2.05% 1.38% และ 1.09% ตามลำดับ จะเห็นว่าฟิล์มบาง MAPb(SCN)₂I ที่เตรียมจากฟิล์ม Pb(SCN)₂ 1.0 M ให้ค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สูงกว่าเงื่อนไขอื่นๆ ทั้งนี้ น่าจะเนื่องจากฟิล์มบาง MAPb(SCN)₂I ที่เกิดจากการแช่ฟิล์ม Pb(SCN)₂ 1.0 M มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่ค่อนข้างสมบูรณ์ ดังเห็นจากผล XRD รูปที่ 4 และพื้นผิวของฟิล์ม MAPb(SCN)₂I มีความต่อเนื่องสม่ำเสมอเกือบจะครอบคลุมพื้นผิวของ TiO₂ ดังภาพ SEM รูปที่ 3b ซึ่งสามารถช่วยป้องกันการสัมผัสกันระหว่าง carbon และชั้นฟิล์ม TiO₂ แต่เมื่อความเข้มข้นของ

Pb(SCN)₂ มากกว่า 1 M ให้ค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ที่ลดลง น่าจะเพราะฟิล์มเพอรอฟสไกต์มีความหนาเกินไป ส่งผลทำให้อิเล็กตรอนใช้เวลาในการเคลื่อนที่จากชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ไปที่ชั้นฟิล์ม TiO₂ นานขึ้น เป็นผลให้อิเล็กตรอนมีโอกาที่จะรวมตัวกับโฮลในชั้นเพอรอฟสไกต์หรือคาร์บอนได้มากขึ้น และอีกสาเหตุหนึ่งน่าจะเนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของ Pb(SCN)₂ มากขึ้น พบสารตั้งต้น เช่น MAI, Pb(SCN)₂ หรือ PbI₂ ปะปนอยู่ด้วย ทำให้ค่าความสามารถในการดูดกลืนแสงหรือความสามารถในการส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือโฮลมีค่าน้อยลง ข้อเสนอแนะนี้ยังต้องได้รับการตรวจสอบด้วยเทคนิคอื่นๆ เช่น การวัดความต้านทานเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) ต่อไป



รูปที่ 6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) กับความต่างศักย์ไฟฟ้า (V) ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์จากฟิล์ม MAPb(SCN)₂I ที่เตรียมจากการแช่ฟิล์ม Pb(SCN)₂ ความเข้มข้นต่างๆ ในสารละลาย MAI

ตารางที่ 2 ตารางสรุปค่า J_{sc} , V_{oc} , FF และค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ η (%) ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ของฟิล์ม $MAPb(SCN)_2I$ ที่เงื่อนไขต่างๆ

Sample	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
0.5 M $MAPb(SCN)_2I$	5.70	0.70	0.36	1.45
1.0 M $MAPb(SCN)_2I$	14.0	0.73	0.40	4.22
1.5 M $MAPb(SCN)_2I$	13.93	0.72	0.24	2.51
2.0 M $MAPb(SCN)_2I$	9.86	0.72	0.28	2.05
2.5 M $MAPb(SCN)_2I$	6.39	0.73	0.29	1.38
3.0 M $MAPb(SCN)_2I$	4.06	0.76	0.35	1.09

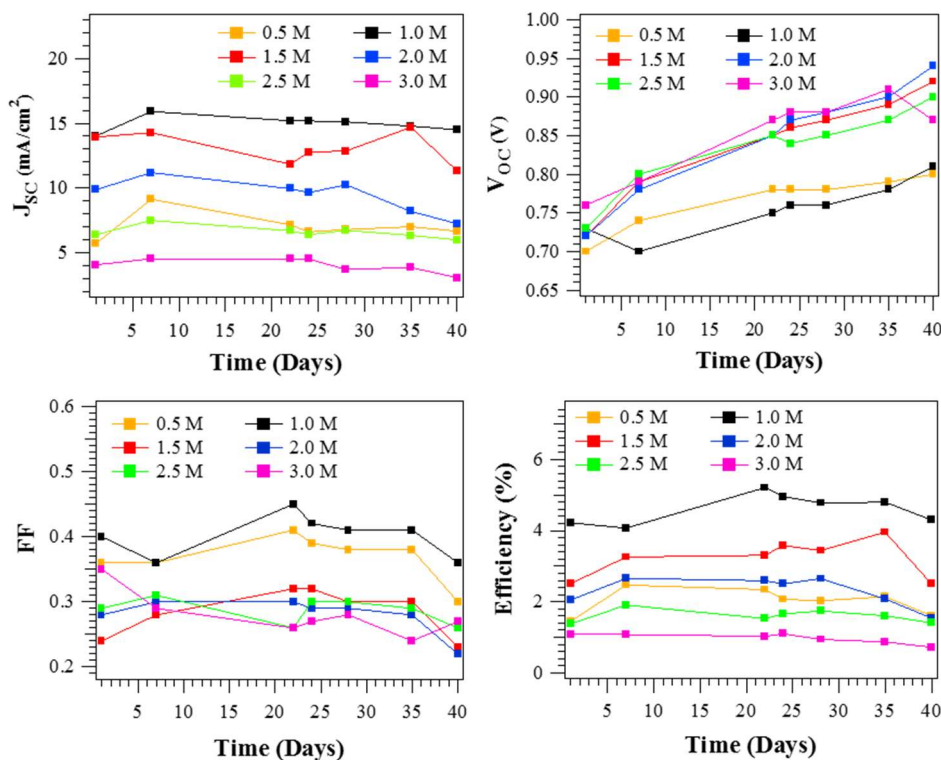
5. ผลของความเข้มข้นของ $Pb(SCN)_2$ ต่อความเสถียรของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ของฟิล์ม $MAPb(SCN)_2I$

รูปที่ 7 แสดงค่าคุณสมบัติของเซลล์แสงอาทิตย์ของฟิล์มบาง $MAPb(SCN)_2I$ ที่เตรียมจาก $Pb(SCN)_2$ ความเข้มข้นต่างๆ โดยที่เซลล์แสงอาทิตย์เหล่านี้ไม่มีการเคลือบชั้นป้องกัน (non-sealant) เป็นเวลา 40 วัน จะเห็นว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร (J_{sc}) ของฟิล์มบาง $MAPb(SCN)_2I$ จากฟิล์ม $Pb(SCN)_2$ 1.0 M จากเดิมเท่ากับ 14.0 mA/cm² เพิ่มขึ้นเป็น 14.51 mA/cm² (มีค่าเพิ่มขึ้นจากเดิม 3.64%) แต่กรณีของฟิล์มบาง $MAPb(SCN)_2I$ จากฟิล์ม $Pb(SCN)_2$ 3.0 M ค่า J_{sc} จากเดิมเท่ากับ 4.06 mA/cm² ลดลงเป็น 3.07 mA/cm² (มีค่าลดลงจากเดิม 24.38%) และค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ของฟิล์ม

$MAPb(SCN)_2I$ จากฟิล์ม $Pb(SCN)_2$ 3.0 M มีค่าประสิทธิภาพลดลงจาก 1.09% เหลือ 0.72% เมื่อผ่านไป 40 วัน (ลดลงจากเดิม 34%) การที่ฟิล์ม $MAPb(SCN)_2I$ เตรียมจากฟิล์ม $Pb(SCN)_2$ 1.0 M มีความเสถียรสูงน่าจะเนื่องจากฟิล์มเพอรอฟสไกต์ที่เงื่อนไขนี้ให้ฟิล์มที่มีความต่อเนื่องและสม่ำเสมอเกือบจะครอบคลุมทั่วพื้นผิวของ TiO_2 และเกิดเพอรอฟสไกต์ที่ค่อนข้างสมบูรณ์ จึงทำให้มีความเสถียรต่ออากาศมาก แต่เมื่อความเข้มข้นของ $Pb(SCN)_2$ มากขึ้น พบว่าฟิล์มเพอรอฟสไกต์เกิดไม่สมบูรณ์และมีสารตั้งต้นเหลืออยู่ในฟิล์มดังผล XRD รูปที่ 4 ซึ่งสารตั้งต้นเหล่านี้มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เมื่อเวลาผ่านไปสารตั้งต้นเหล่านี้จะทำปฏิกิริยากับอากาศ ส่งผลทำให้ฟิล์มเพอรอฟสไกต์เกิดการเสื่อมสภาพและมีค่าประสิทธิภาพที่ลดลง

ตารางที่ 3 ตารางสรุปค่า J_{sc} , V_{oc} , FF และ η ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ของฟิล์ม $MAPb(SCN)_2I$ เปรียบเทียบระหว่างวันที่ 1 และเมื่อผ่านไป 40 วัน

Samples	Day	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
0.5 M $MAPb(SCN)_2I$	0	5.70	0.70	0.36	1.45
	40	6.67	0.80	0.30	1.61
1.0 M $MAPb(SCN)_2I$	0	14.0	0.73	0.40	4.22
	40	14.51	0.81	0.36	4.30
1.5 M $MAPb(SCN)_2I$	0	13.93	0.72	0.24	2.51
	40	11.31	0.92	0.23	2.50
2.0 M $MAPb(SCN)_2I$	0	9.86	0.72	0.28	2.05
	40	7.24	0.94	0.22	1.54
2.5 M $MAPb(SCN)_2I$	0	6.39	0.73	0.29	1.38
	40	5.99	0.90	0.26	1.41
3.0 M $MAPb(SCN)_2I$	0	4.06	0.76	0.35	1.09
	40	3.07	0.87	0.27	0.72



รูปที่ 7 กราฟแสดงความเสถียรของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J_{sc}), ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (V_{oc}), Fill Factor (FF) และประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ (η) ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ของฟิล์ม MAPb(SCN)₂I เป็นระยะเวลา 40 วัน

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์ CH₃NH₃Pb(SCN)₂I (MAPb(SCN)₂I) ด้วยกระบวนการเคลือบฟิล์มแบบ two-step coating โดยการนำฟิล์ม Pb(SCN)₂ 0.5 M 1.0 M 1.5 M 2.0 M 2.5 M และ 3.0 M แช่ในสารละลาย MAI และได้ทำการประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์จากฟิล์มบาง MAPb(SCN)₂I ที่เตรียมจากฟิล์ม Pb(SCN)₂ 0.5 M 1.0 M 1.5 M 2.0 M 2.5 M และ 3.0 M ได้ค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ประมาณ 1.45% 4.22% 2.51% 2.05% 1.38% และ 1.09% ตามลำดับ การที่ฟิล์มบาง MAPb(SCN)₂I จากฟิล์ม Pb(SCN)₂ 1.0 M ให้ค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สูงสุด น่าจะเพราะฟิล์มบาง MAPb(SCN)₂I เจือปนนี้มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่ค่อนข้างสมบูรณ์และฟิล์มมีความต่อเนื่องสม่ำเสมอ แต่ที่ความเข้มข้น Pb(SCN)₂ สูงขึ้น ฟิล์ม MAPb(SCN)₂I มีความหนาเกินไปและเหลือสารตั้งต้นเหลืออยู่ในฟิล์มทำให้ได้ค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ที่ลดลง

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ตามสัญญาสนับสนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา โครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย เลขที่ TGIST 01-57-006 ที่ให้ทุนสนับสนุนการศึกษาและการทำวิทยานิพนธ์ และขอขอบคุณทุนศูนย์ความเป็นเลิศ นาโนเทคโนโลยี - มหาวิทยาลัยขอนแก่น ด้านวัสดุนาโนขั้นสูงสำหรับการผลิตและกักเก็บพลังงาน และทุนศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ และผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่เอื้อเฟื้อวัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิทยานิพนธ์

เอกสารอ้างอิง

Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., and Miyasaka, T. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of American Chemistry Society* 131(17): 6050-6051.

- Borriello, I., Cantele, G., and Ninno, D. (2008). Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides. *Physical Review B* 77(23): 235214.
- Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M.K. and Grätzel, M. (2013). Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* 499: 316-319.
- Liu, M., Johnston, M.B., and Snaith, H.J. (2013). Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* 501: 395-398.
- Tai, Q., You, P., Sang, H., Liu, Z., Hu, C., Chan, H.L.W. and Yan, F. (2016). Efficient and stable perovskite solar cells prepared in ambient air irrespective of the humidity. *Nature Communications* 7: 11105.
- Chen, Y., Li, B., Huang, W., Gao, D., and Liang, Z. (2015). Efficient and reproducible $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$ perovskite based planar solar cells. *Chemical Communications* 51(60): 11997-11999.
- Yu, Y., Wang, C., Grice, C., Shrestha, N., Chen, J., Zhao, D., Liao, W., Cimaroli, A.J., Roland, P.J., Ellingson, R.J., and Yan, Y. (2016). Improving the Performance of Formamidinium and Cesium Lead Triiodide Perovskite Solar Cells using Lead Thiocyanate Additives. *Chem Sus Chem*. 9(23): 3288-3297.
- Jiang, Q., Rebollar, D., Gong, J., Piacentino, E.L., Zheng, C., and Xu, T. (2015). Pseudohalide-Induced Moisture Tolerance in Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}$ Thin Films. *Angewandte Chemie International Edition*; 54(26): 7617-7620.
- Zhang, Z., Zhou, Y., Cai, Y., Liu, H., Qin, Q., Lu, X., Gao, X., Shui, L., Wu, S. and Liu, J.M. (2018). Efficient and stable $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$ planar perovskite solar cells fabricated in ambient air with low-temperature process. *Journal of Power Sources* 377: 52-58.
- Oku, T. (2015). Crystal Structures of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells. *New Approaches and Reviews*.
- Chen, Y., Li, B., Huang, W., Gao, D., and Liang, Z. (2015). Efficient and reproducible $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$ perovskite based planar solar cells. *Chemical Communications* 51(60): 11997-11999.
- Balaji, G., Joshi, P.H., Abbas, H.A., Zhang, L., Kottokkaran, R., Samiee, M., Noacka, M. and Dalal, V.L. (2015). $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ from non-iodide lead salts for perovskite solar cells via the formation of PbI_2 . *Physical Chemistry Chemical Physics* 17(16): 10369-10372.
- Chiang, Y.H., Cheng, H.M., Li, M.H., Guo, T.F., and Chen, P. (2016). Low-Pressure Vapor-Assisted Solution Process for Thiocyanate-Based Pseudohalide Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem* 9(18): 2620-2627.

