



การประดิษฐ์ฟิล์มเพอรอฟสไกต์ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Br}_{2x}\text{I}_{3-2x}$ สำหรับใช้เป็นชั้นดูดกลืนแสง
ในระบบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์แบบไม่มีชั้นนำส่งโฮล
และใช้คาร์บอนเป็นชั้นนำไฟฟ้า

Fabrication of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Br}_{2x}\text{I}_{3-2x}$ Perovskite Films as Light Absorber in
Carbon-Based Hole-Transporting-Layer-Free Perovskite Solar Cells

น้ำฝน อุ่นปิง¹ มาศกร โทวันนัง^{2,3} พรรณธิวา กำลักรธรรม^{2,3} อนุศิษฐ์ ทองนำ⁴ วิรัตน์ เจริญบุญ^{2,3,5} สมัคร พิมานแพง^{1,3,4,5*}
เชษฐา รัตนพันธ์^{1,5} และ วิทยา อมรกิจบำรุง^{2,3,5}

¹ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

²สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ขอนแก่น 40002

³ศูนย์ความเป็นเลิศนาโนเทคโนโลยี - มหาวิทยาลัยขอนแก่น ด้านวัสดุนาโนขั้นสูงสำหรับการผลิตและกักเก็บพลังงาน ขอนแก่น 40002

⁴ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ กรุงเทพฯ 10110

⁵ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ เชียงใหม่ 50200

Namfon Aunping¹ Madsakorn Towannang^{2,3} Pantiwa Kamlangwan⁴ Anusit Thongnum⁴ Wirat Jarernboon^{2,3,5}
Samuk Pimanpang^{1,3,4,5*} Chesta Ruttanapun^{1,5} and Vittaya Amornkitbamrung^{2,3,5}

¹Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

²Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Meuang, Khon Kaen, 40002, Thailand

³Institute of Nanomaterials Research and Innovation for Energy (IN-RIE), Research Network of NANOTEC- KKU (RNN),

Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand

⁴Department of Physics, Faculty of Science, Srinakharinwirot University, Bangkok 10110, Thailand

⁵Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP), Chiang Mai 50200, Thailand

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

Received: 30 November 2020 | Revised: 17 February 2021 | Accepted: 9 March 2021

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มเพอรอฟสไกต์ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Br}_{2x}\text{I}_{3-2x}$ ที่อัตราส่วน $x = 0$ 1/128 2/128 และ 3/128 ด้วยกระบวนการหมุนเหวี่ยงด้วยความร้อน (hot-casting) จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปทดสอบค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectroscopy พบว่าค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดเมื่อเติม GeBr_2 ในอัตราส่วน $x = 2/128$ และมีค่าช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.60 eV ซึ่งลักษณะพื้นผิวของฟิล์มเพอรอฟสไกต์จากการทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าฟิล์มทุกเงื่อนไขมีความต่อเนื่องและครอบคลุมผิวฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ เมื่อทำการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์จากฟิล์ม $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Br}_{2x}\text{I}_{3-2x}$ แบบไม่มีชั้นนำส่งโฮล พบว่าค่าประสิทธิภาพในวันแรกมีค่าเท่ากับ 3.97% 3.37% 2.96% และ 2.54% สำหรับ $x = 0$ 1/128 2/128 และ 3/128 ตามลำดับ และเมื่อเวลาผ่านไป 1000 ชั่วโมง พบว่าผลประสิทธิภาพมีค่าเพิ่มขึ้นจากค่าเริ่มต้นเป็น 5.33% 4.33% 5.90% และ 5.96% สำหรับ $x = 0$ 1/128 2/128 และ 3/128 ตามลำดับ

ABSTRACT

In this research, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Br}_{2x}\text{I}_{3-2x}$ perovskite films were prepared by a hot-casting method with 4 different GeBr_2 concentrations ($x = 0, 1/128, 2/128$ and $3/128$). The absorbance spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Br}_{2x}\text{I}_{3-2x}$ at $x = 2/128$ has the highest intensity, and the energy band gap of all $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Br}_{2x}\text{I}_{3-2x}$ films is approximately 1.60 eV. SEM images of all perovskite films represent the continuous and smooth perovskite film covering entire titanium dioxide (TiO_2) surface. The $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Br}_{2x}\text{I}_{3-2x}$ perovskite films were used as the light absorption layer in carbon-based hole – transport – layer – free (HTL) perovskite solar cells (PSCs). The performance of carbon-based HTL – free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Br}_{2x}\text{I}_{3-2x}$ PSCs in the first day was 3.97%, 3.37%, 2.96% and 2.54% for $x = 0, 1/128, 2/128$ and $3/128$, respectively. The efficiency of the solar cell devices increased significantly to 5.33%, 4.33%, 5.90% and 5.96% for $x = 0, 1/128, 2/128$ and $3/128$, respectively, after 1,000 hr.

คำสำคัญ: เพอรอฟสไกต์ เซลล์แสงอาทิตย์ เจอร์เมเนียม (II) โบรไมด์ การหมุนเหวี่ยงด้วยความร้อน

Keywords: Perovskite, Solar cell, GeBr_2 , Hot-casting

บทนำ

พลังงานจากแสงอาทิตย์ถือเป็นพลังงานสะอาด และอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับเก็บเกี่ยวพลังงานจากดวงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้า เรียกว่า เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) เซลล์แสงอาทิตย์แบ่งออกเป็นหลายประเภท เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ผลึกซิลิกอน (เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้รับความนิยมและพบเห็นโดยทั่วไป) แต่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิกอนนั้นมีกระบวนการผลิตที่ซับซ้อนและต้นทุนทางวัสดุที่สูง จึงได้มีการพัฒนาและวิจัยเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีต้นทุนการผลิตต่ำลง เซลล์แสงอาทิตย์ที่กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมากจากนักวิจัยทั่วโลก คือ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ (Perovskite Solar Cell) เนื่องจากเป็นวัสดุที่สามารถดูดกลืนแสงได้ดีและมีค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ใกล้เคียงกับผลึกซิลิกอน ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ถูกพัฒนาได้อย่างรวดเร็วในระยะเวลาสั้นๆ โดยมีการเริ่มต้นพัฒนาขึ้นในปี ค.ศ. 2009 และได้ค่าประสิทธิภาพเพียง 3.81% (Kojima et al., 2009) แต่ในปัจจุบันค่าประสิทธิภาพสูงสุดที่ได้จากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ประมาณ 25.2% ภายในระยะเวลาเพียง 10 ปี (Mali et al., 2020)

สารเพอรอฟสไกต์เป็นสารที่มีโครงสร้างผลึกคล้ายกับแร่แคลเซียมไทเทเนียมออกไซด์ (CaTiO_3) (Song et al., 2016) มีสูตรโครงสร้างผลึกแบบกว้างๆ คือ ABX_3 สารที่นิยมนำมาสังเคราะห์ คือ ใช้ A เป็น $\text{MA}^+ \text{FA}^+ \text{Cs}^+$ ทำหน้าที่ในการดุลประจุในโครงสร้างให้สมดุล, ใช้ B เป็น ตะกั่ว (Pb) หรือดีบุก (Sn) และ

ใช้ X เป็น ธาตุกลุ่มฮาโลเจน เช่น คลอรีน (Cl) โบรมีน (Br) หรือ ไอโอดีน (I) เป็นต้น (Mateen et al., 2019) โดยที่ชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ทำหน้าที่ดูดกลืนพลังงานแสงจากดวงอาทิตย์ ชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ที่ให้ค่าประสิทธิภาพที่ดีที่สุด คือ ฟิล์มเมทิลแอมโมเนียมเลดไตรไอโอดิเดเพอรอฟสไกต์ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, MAPbI_3)

ฟิล์ม MAPbI_3 เพอรอฟสไกต์ให้ค่าประสิทธิภาพสูงเนื่องด้วยมีข้อดีหลายประการ ได้แก่ มีช่วงการดูดกลืนแสงที่กว้าง มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสม มีระยะการแพร่ของอิเล็กตรอน-โฮลที่ไกล (diffusion length) สามารถปรับแต่งได้จากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี และมีกระบวนการสังเคราะห์ที่ไม่ยุ่งยาก (Chen et al., 2019; Chiao et al., 2019) ถึงอย่างไรก็ตามฟิล์มเพอรอฟสไกต์ MAPbI_3 มีปัญหาด้านการเสื่อมสภาพของสารภายใต้สภาวะหรือปัจจัยที่มีความชื้นสูง นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้สารโลหะหนักตะกั่ว (Pb) ก่อให้เกิดปัญหาทางสิ่งแวดล้อมและส่งผลกระทบต่อสุขภาพด้วย ดังนั้นหลายกลุ่มนักวิจัยจึงให้ความสนใจในการใช้สารเจอร์เมเนียม (Ge) ที่มีความเป็นพิษน้อยกว่าสารตะกั่ว มาสังเคราะห์ฟิล์ม $\text{MAPb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Br}_{2x}\text{I}_{3-2x}$ เพอรอฟสไกต์สำหรับใช้เป็นชั้นดูดกลืนแสงในระบบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ ดังตัวอย่างงานวิจัยดังต่อไปนี้

Krishnamoorthy และคณะ (2015) ได้มีการคำนวณเชิงทฤษฎีด้วย density-functional theory (DFT) พบว่าการเจือเจอร์เมเนียมทดแทนสารตะกั่วในโครงสร้าง AGeI_3 จะทำให้ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Bandgap) อยู่ในช่วงที่เหมาะสมคล้าย

กับโครงสร้าง APbI₃ เมื่อนำฟิล์มมาประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีโครงสร้างเซลล์ คือ FTO/TiO₂/AGel₃/Spiro-OMeTAD/Au พบว่าผลประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ (PCE) มีค่าน้อยมากเท่ากับ 0.11% และ 0.20%

Sun และคณะ (2016) ได้คำนวณเชิงทฤษฎีของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์จากฟิล์ม MAgE_xPb_{1-x}I₃ ให้ทราบค่าประสิทธิภาพสูงกว่า 22% ดังนั้นเขาจึงได้ออกแบบโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อทดสอบผลประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์จากฟิล์ม MAgE_xPb_{1-x}I₃ ในอัตราส่วน x = 0.00 0.25 0.50 0.75 และ 1.00 ผลการคำนวณแสดงให้เห็นค่าประสิทธิภาพเท่ากับ 20.38% 22.48% 22.88% 24.24% และ 15.86% ตามลำดับ

Kopacic และคณะ (2018) ได้ทำการเตรียมฟิล์มเจอร์เมเนียมเฮไลด์เพอรอฟสไกต์จากสาร GeI₂, MAI และ MABr โดยมีอัตราส่วนของสารโบรมไนด์ (Br) ระหว่าง 0% - 33% (MAGel_{3-x}Br_x) ผลค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์ม MAgE_{3-x}Br_x อยู่ในช่วง 2.0 eV - 2.1 eV เมื่อทำการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีโครงสร้างคือ glass/ITO/PEDOT: PSS/MAGel_{3-x}Br_x/PC₇₀BM/Ag พบว่าได้ค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์มากที่สุดคือฟิล์ม MAgE_{2.7}Br_{0.3} เท่ากับ 0.57%

Lakhdar และ Hima (2019) ทำการสร้างแบบจำลองเซลล์แสงอาทิตย์ MAgE₃ เพอรอฟสไกต์ โดยโปรแกรม 1D-Solar Cell Capacitance Simulator (1D- SCAPS) จากการเลือกใช้วัสดุนำส่งอิเล็กตรอนคือ PCBM IGZO C60 SnO₂ ZnO และ TiO₂ จะได้ผลการทดสอบค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์เท่ากับ 11.16 10.16 13.50 13.19 11.05 และ 13.30 % ตามลำดับ

Sa และคณะ (2020) ได้ศึกษาการเจือสารเจอร์เมเนียมต่อคุณสมบัติเชิงแสงของฟิล์ม โดยการคำนวณเชิงทฤษฎี density-functional theory (DFT) ด้วยฟังก์ชัน Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) โครงสร้างที่จำลองคือ MAgE₃, MAgEBr₃ และ MAgECl₃ ผลจากการคำนวณได้ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Band gap) เท่ากับ 1.89 2.71 และ 3.68 eV สำหรับ MAgE₃, MAgEBr₃ และ MAgECl₃ ตามลำดับ ผลการคำนวณชี้ให้เห็นว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่ได้ของเพอรอฟสไกต์ MAgE₃ มีช่วงของการดูดกลืนแสงที่ต่างกันอย่างมาก

จากงานวิจัยที่กล่าวข้างต้น จะเห็นว่าสารเจอร์เมเนียมสามารถแทนที่ตำแหน่งตะกั่วและคงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จะเตรียมฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2x}I_{3-2x} เพอรอฟสไกต์และตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ การดูดกลืนแสง และทดสอบค่าประสิทธิภาพและความเสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์จากฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2x}I_{3-2x}

วิธีการดำเนินงานวิจัย

1. กระบวนการเตรียมสารละลาย MAI, PbI₂ และ GeBr₂

เตรียมสารละลาย MAI, PbI₂ และ GeBr₂ โดยเติมสาร Germanium (II) bromide (GeBr₂, Sigma Aldrich, 98%) ปริมาณ 0 (ขวดที่ 1) 0.0018 (ขวดที่ 2) 0.0036 (ขวดที่ 3) และ 0.0054 (ขวดที่ 4) กรัม ลงในตัวทำละลาย dimethylformamide (DMF, Sigma Aldrich, 99.8%) และ Dimethyl sulfoxide (DMSO, Sigma Aldrich, 99.8%) ในอัตราส่วน 9:1 ปริมาตร 1 มิลลิลิตร แล้วนำไปกวนด้วยเครื่องกวนสารละลาย (magnetic stirrer) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเติมสารเลด(II) ไอโอไดด์ (PbI₂, Sigma Aldrich, 99% trace metals basis) ปริมาณ 0.4610 0.4574 0.4538 และ 0.4502 กรัม ลงในขวดที่ 1 2 3 และ 4 ตามลำดับ และเติมสาร Methylammonium iodide (MAI, Greatcell solar, 99%) ปริมาณ 0.1589 กรัม ลงในทุกขวด แล้วนำไปกวนด้วยเครื่องกวนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้สารละลายสีเหลืองอ่อนหรือสีน้ำตาลแดง

2. กระบวนการเตรียมกาวคาร์บอน (carbon paste)

ทำการเตรียมกาวคาร์บอน (carbon paste) โดยเตรียมสาร Poly(vinyl acetate) (PVAc, Sigma Aldrich) ปริมาณ 2.5 กรัม โดยเติมตัวทำละลาย Ethyl Acetate (EA, Qrec, 99.5%) ปริมาตร 30 ไมโครลิตร จากนั้นนำไปกวนด้วยเครื่องกวนสารละลายที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เมื่อสาร PVAc ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน จึงทำการเติมผงคาร์บอนแบล็ค (Jiangxi Black Cat Carbon, China) ปริมาณ 2 กรัม และแกรไฟต์เฟลค (Sigma-Aldrich, 99%) ปริมาณ 6 กรัม (ขนาดผลึกของคาร์บอนแบล็คและแกรไฟต์เฟลคเล็กกว่า 50 ไมโครเมตร) และนำไปกวนด้วยเครื่องกวนสารละลายที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งระเหยตัวทำละลายให้แห้ง แล้วจึงเติมสาร Chlorobenzene (Sigma-Aldrich, 99.8%) ปริมาตร 30 ไมโครลิตร แล้วนำไปกวน

ด้วยเครื่องงานสารละลายที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งระเหย Chlorobenzene จนสารมีลักษณะเหนียวคล้ายกาวจึงจะสามารถนำไปใช้เป็นกาวคาร์บอนได้

3. กระบวนการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ สามารถสรุปได้เป็น 4 ขั้นตอน คือ

ขั้นตอนที่ (1) การเตรียมชั้นกั้นพาหะโฮล (Hole blocking layer-TiO₂) นำสาร Titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) (C₁₆H₂₈O₆Ti) ปริมาตร 500 ไมโครลิตร ละลายในสาร Isopropanol ปริมาตร 10 ไมโครลิตร และนำไปส่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้มาทำการเคลือบลงบนกระจกนำไฟฟ้าด้วยวิธีการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (spin-coating) ด้วยความเร็วรอบการหมุน 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 45 วินาที ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที ทำการเคลือบให้ครบ 3 ชั้นจากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ที่ทำหน้าที่เป็นชั้นกั้นพาหะโฮล (Hole blocking layer TiO₂, BL-TiO₂)

ขั้นตอนที่ (2) การเคลือบชั้นฟิล์ม mesoporous-TiO₂ (mp-TiO₂) นำสาร Paste 90T transparent (Greatcell Solar, 99%) ปริมาณ 1.65 กรัม ผสมกับเอทานอล 6 มิลลิลิตร จากนั้นนำฟิล์ม BL-TiO₂ ที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 มาเคลือบสาร TiO₂-paste ที่เตรียมได้ในข้างต้นนี้ ที่ความเร็วรอบการหมุน 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 45 วินาที แล้วนำฟิล์มไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มที่มีทั้งชั้น BL-TiO₂/mp-TiO₂

ขั้นตอนที่ (3) การเคลือบฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2xI_{3-2x}} ทำการให้ความร้อนฟิล์ม BL-TiO₂/mp-TiO₂ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 นาที ก่อน แล้วจึงหยดสารละลาย MAI, Pbl₂ และ GeBr₂ (จากขวดที่ 1 2 3 และ 4) ปริมาตร 50 ไมโครลิตร ลงบนฟิล์ม BL-TiO₂/mp-TiO₂ ทำการหมุนที่ความเร็วรอบการหมุน 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 45 วินาที จากนั้นนำฟิล์มไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

เป็นเวลา 20 นาที จะได้ฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2xI_{3-2x}} ที่มีลักษณะเป็นสีดำ

ขั้นตอนที่ (4) การปิดกาวฟิล์มนำไฟฟ้าคาร์บอน ทำการปิดกาวนำไฟฟ้าคาร์บอนทับลงบนชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2xI_{3-2x}} เพื่อใช้เป็นชั้นนำส่งโฮล หลังจากนั้นทิ้งฟิล์มคาร์บอนให้แห้งเป็นระยะเวลา 1 วัน จึงจะได้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่สมบูรณ์ แล้วนำไปทดสอบประสิทธิภาพ

4. การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มและประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์

ฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2xI_{3-2x}} ที่เตรียมได้จะถูกนำมาวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopes, SEM, (MiniSEM, ยี่ห้อ SEC, รุ่น SNE-4500M) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (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/cm²

ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง

1. คุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2xI_{3-2x}}

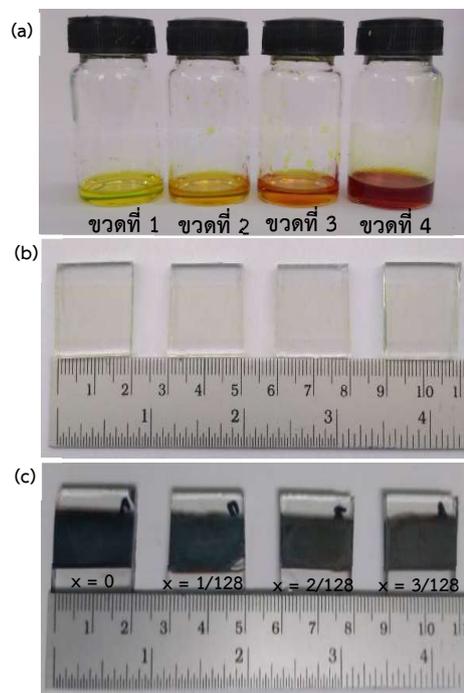
งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2xI_{3-2x}} ด้วยกระบวนการ hot-casting ที่ถูกเตรียมภายใต้สภาวะแวดล้อมบรรยากาศปกติ และมีค่าความชื้นประมาณ 54 % ลักษณะสีของสารละลายที่มีแค่ส่วนผสม MAI และ Pbl₂ จะมีสีเหลืองใส แต่เมื่อเติม GeBr₂ จะเห็นว่าสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองใสไปเป็นสีน้ำตาลแดงดังแสดงในรูปที่ 1(a) เมื่อนำสารละลายที่เตรียมได้นี้มาเคลือบลงบนฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ (BL-TiO₂/mp-TiO₂) ดังที่แสดงในรูปที่ 1(b) ฟิล์มเพอรอฟสไกต์ MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2xI_{3-2x}} ที่ได้มีลักษณะเป็นสีดำแบบทึบแสง (opaque) ทุกเงื่อนไขดังรูปที่ 1(c) กระบวนการเกิดฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2xI_{3-2x}} เป็นดังปฏิกิริยาเคมีสมการที่ 1



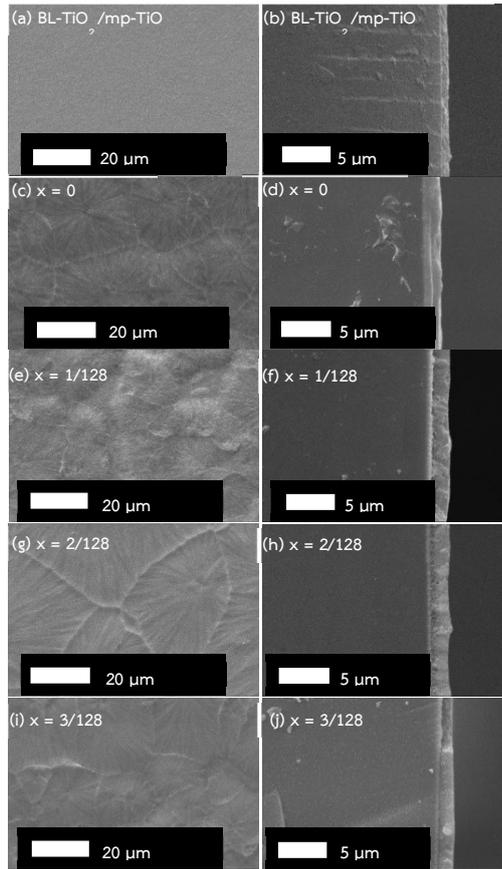
เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Gao และคณะ (2015) พวกเขาได้ฟิล์มเพอรอฟสไกต์ MAPbI_3 ที่มีสีดำน้อยกว่างานนี้ แสดงว่าฟิล์มที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้จะมีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์เช่นเดียวกัน ซึ่งจะทำให้การตรวจสอบคุณสมบัติของฟิล์มที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ อย่างละเอียดดังแสดงในหัวข้อต่อไป สาเหตุสำหรับการเติมสาร GeBr_2 ในอัตราส่วนที่น้อย ($x=1/128, 2/128$ และ $3/128$) เนื่องจากไม่สามารถทำการละลายสาร GeBr_2 ที่ความเข้มข้นสูงกว่านี้ได้อย่างสมบูรณ์

เมื่อนำฟิล์มที่เตรียมได้ศึกษาลักษณะพื้นผิวของด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูปที่ 2(a) พบว่า อนุภาคของไททาเนียมไดออกไซด์มีอนุภาคเล็กๆกระจายทั่วพื้นผิวของกระจกนำไฟฟ้า (FTO) และจะเห็นว่าขนาด

ผลึกของ $\text{MAPb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Br}_{2x}\text{I}_{3-2x}$ มีขนาดผลึกที่ใหญ่มากประมาณ 13 - 54 ไมโครเมตร ดังที่แสดงในรูปที่ 2(c, e, g และ i) และลักษณะฟิล์ม $\text{MAPb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Br}_{2x}\text{I}_{3-2x}$ มีความสม่ำเสมอและต่อเนื่องครอบคลุมทั่วพื้นผิวฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์และไม่ปรากฏช่องว่าง (Pinhole) บนฟิล์ม เมื่อพิจารณาภาพตัดขวาง (Cross-section) ในรูปที่ 2(b, d, f, h และ j) จะเห็นว่าชั้นฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) มีความต่อเนื่องและหนาประมาณ 0.72 ไมโครเมตร และชั้นฟิล์ม $\text{MAPb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Br}_{2x}\text{I}_{3-2x}$ มีความต่อเนื่องและหนาสม่ำเสมอตลอดทั้งฟิล์ม โดยมีความหนาประมาณ 0.92 1.72 1.87 และ 1.48 ไมโครเมตรสำหรับ $x = 0, 1/128, 2/128$ และ $3/128$ ตามลำดับ



รูปที่ 1 ภาพถ่ายสารละลาย MAI, PbI_2 และ GeBr_2 สำหรับเตรียมฟิล์ม $\text{MAPb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Br}_{2x}\text{I}_{3-2x}$ ที่ $x = 0, 1/128, 2/128$ และ $3/128$, (b) ชั้นฟิล์ม BL-TiO₂/mp-TiO₂ และ (c) ชั้นฟิล์ม $\text{MAPb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Br}_{2x}\text{I}_{3-2x}$

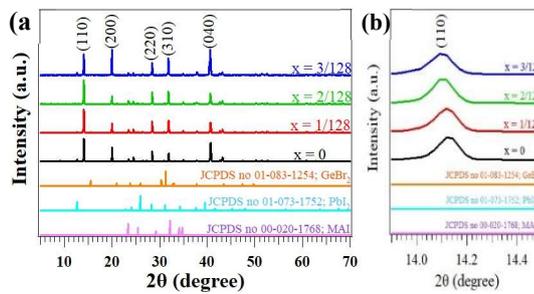


รูปที่ 2 ภาพถ่ายพื้นผิวและภาพตัดขวางของ (a, b) ฟิล์มไททานเนียมไดออกไซด์ (mp-TiO₂), และของฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2x}I_{3-2x} (c, d) x = 0, (e, f) x=1/128, (g, h) x=2/128 และ (i, j) x=3/128

2. โครงสร้างผลึกของฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2x}I_{3-2x}

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ดังแสดงในรูปที่ 3 พบว่าฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2x}I_{3-2x} ที่อัตราส่วน x = 0 1/128 2/128 และ 3/128 ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ เท่ากับ 14.12 20.20 28.50 31.70 และ 40.69 องศา ซึ่งตรงกับระนาบ (110) (200) (220) (310) และ (040) ของ Tetragonal MAPbI₃ ผลการเปรียบเทียบสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มในงานวิจัย

นี้ มีค่าใกล้เคียงกับโครงสร้าง Tetragonal MAPbI₃ ในงานวิจัยของ Kopacic และคณะ (2018) แสดงว่าการเจือ GeBr₂ ที่อัตราส่วนนี้ไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์สำหรับอัตราส่วนที่ x = 0 และ 3/128 พบพีคที่มุมประมาณ 12.68 องศา ซึ่งตรงกับพีคของสารตั้งต้น PbI₂ (JCPDS no 01-073-1752) สันนิษฐานว่าน่าจะเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ของสารตั้งต้น



รูปที่ 3 (a) สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และ (b) ส่วนขยายสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่ง 14.12 องศา ของฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2x}I_{3-2x} ที่ x = 0 1/128 2/128 และ 3/128

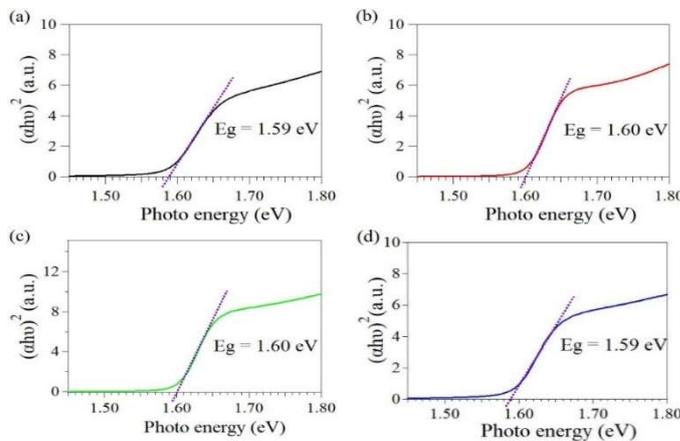
3. สมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2xI_{3-2x}}

นอกจากนั้นเมื่อนำฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2xI_{3-2x} ที่เตรียมได้จากรูปที่ 1(c) มาวัดค่าการดูดกลืนแสง พบว่าการดูดกลืนแสงของฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2xI_{3-2x} ทั้งสี่อันมีขอบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นแสงประมาณ 780 นาโนเมตร และค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) สามารถหาได้จากเทคนิคการเขียนกราฟแบบ Tauc โดยการลากเส้นตรงมาตัดกับแกน x ดังที่แสดงในรูปที่ 4 จะได้ค่า E_g ของฟิล์ม MAPbI₃ (x = 0) เท่ากับ 1.59 eV เมื่อเจือ GeBr₂ ที่ x = 1/128 2/128 และ 3/128 พบว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มทั้งสามเงื่อนไขมีค่าเท่ากับ 1.60 1.60 และ 1.59 eV ตามลำดับ ดังสรุปในตารางที่ 1 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับฟิล์ม MAPbI₃ บริสุทธิ์ และเมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Tai และคณะ}}

(2019) พวกเขาได้ค่า E_g ของ MAPbI₃ บริสุทธิ์ เท่ากับ 1.61 eV ซึ่งใกล้เคียงกัน ซึ่งจากผล XRD แสดงให้เห็นว่าการเจือ GeBr₂ ที่สัดส่วนน้อยนี้ มีผลน้อยมากต่อโครงสร้างผลึก จึงทำให้ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มและคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มไม่มีการเปลี่ยนแปลงหรือเปลี่ยนแปลงน้อยมากดังเห็นในภาพ SEM รูปที่ 2 และผล UV-vis รูปที่ 4 และถึงแม้ว่าค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ที่ได้มีค่าไม่ได้แตกต่างจากสาร MAPbI₃ บริสุทธิ์ แต่ผู้วิจัยสังเกตพบเห็นถึงการเปลี่ยนสีของสารละลายตั้งต้นดังแสดงในรูปที่ 1(a) อย่างชัดเจน ซึ่งจะเห็นว่าการเติมสาร GeBr₂ จะทำให้สีของสารละลายเข้มมากขึ้นเป็นอย่างมาก ดังนั้นทีมผู้วิจัยมั่นใจว่ามีสาร GeBr₂ เจืออยู่ในฟิล์มอย่างแน่นอน เนื่องจากปริมาณที่น้อยมาก อาจทำให้ไม่มีผลต่อค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g)

ตารางที่ 1 ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2xI_{3-2x} ที่ได้จากการประมาณค่าจากกราฟแบบ Tauc}

ฟิล์ม MAPb _{1-x} Ge _x Br _{2xI_{3-2x}}	E _g (eV)
x = 0	1.59
x = 1/128	1.60
x = 2/128	1.60
x = 3/128	1.59



รูปที่ 4 กราฟแบบ Tauc ระหว่างพลังงานโฟตอน ($h\nu$) กับเทอม $(\alpha h\nu)^2$ ของฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2xI_{3-2x} ที่ (a) x = 0 (b) x = 1/128, (c) x = 2/128 และ (d) x = 3/128}

4. ผลประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์จากฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2xI_{3-2x}}

ผลการทดสอบคุณสมบัติของเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยเครื่องจำลองแสงมาตรฐาน (Solar simulator) ที่ความเข้มแสง 100 mW/cm² ซึ่งกำหนดพื้นที่การทำงาน (Active area) 1 cmx0.3 cm ผลที่ได้แสดงดังกราฟรูปที่ 5 (a) จากกราฟนี้สามารถนำไปหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร (J_{sc},

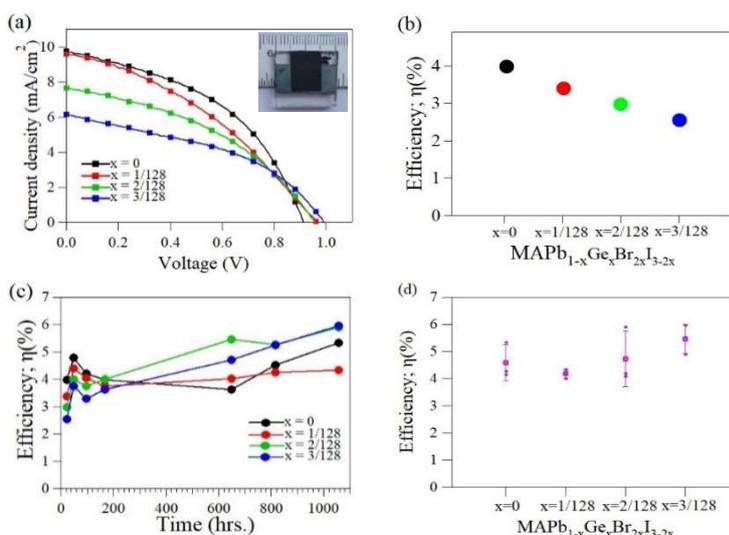
short-circuit current density), ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (V_{oc}, open-circuit voltage), ฟิลแฟกเตอร์ (Fill Factor, FF) และค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ (η; %) ได้ดังสรุปในตารางที่ 2 เมื่อนำค่าประสิทธิภาพ (η; %) ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ของฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2xI_{3-2x} ที่ x = 0 1/128 2/128 และ 3/128 มาเปรียบเทียบกับดังรูปที่ 5(b) พบว่าฟิล์ม MAPbI₃ บริสุทธิ์มีค่าสูงที่สุดประมาณ 3.97% และจากการ}

ทดสอบเราจะสังเกตเห็นว่า ค่าฟิลแฟกเตอร์ที่ได้มีค่าค่อนข้างน้อย ($FF < 0.5$) ทั้งนี้ผู้วิจัยคาดว่าน่าจะเพราะจากการเตรียมเซลล์ในสภาวะบรรยากาศปกติที่มีความชื้นสูง และการเชื่อมต่อที่ไม่

ไม่ดีระหว่างคาร์บอนฟิล์มกับฟิล์มพอรอฟสไกต์ อาจเป็นผลทำให้ค่าฟิลแฟกเตอร์ที่ได้มีค่าน้อย

ตารางที่ 2 ตารางสรุปค่า J_{sc} , V_{oc} , FF และค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ (η , %)

MAPb _{1-x} Ge _x Br _{2x} I _{3-2x}	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
x = 0	9.76	0.91	0.44	3.97
x = 1/128	9.60	0.96	0.36	3.37
x = 2/128	7.65	0.95	0.40	2.96
x = 3/128	6.50	0.83	0.44	2.54



รูปที่ 5 (a) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) กับความต่างศักย์ไฟฟ้า (V), (b) กราฟค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ (η ; %) ที่ x=0, 1/128, 2/128 และ 3/128, (c) กราฟค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ (η) กับระยะเวลา และ (d) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าประสิทธิภาพและค่า SD ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์จากฟิล์ม MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2x}I_{3-2x}

ตารางที่ 3 ตารางสรุปค่า J_{sc} , V_{oc} , FF และ η ของเซลล์แสงอาทิตย์ เปรียบเทียบระหว่างหลังประกอบเซลล์ 24 ชั่วโมง กับ เมื่อผ่านไป 1056 ชั่วโมง

Samples	Hours	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
x = 0	24	9.76	0.91	0.44	3.97
	1056	11.01	1.00	0.37	5.33
x = 1/128	24	9.60	0.96	0.36	3.37
	1056	11.22	1.10	0.34	4.33
x = 2/128	24	7.65	0.95	0.40	2.96
	1056	13.73	1.03	0.41	5.90
x = 3/128	24	6.50	0.83	0.44	2.54
	1056	14.10	1.04	0.40	5.96

ความเสถียรของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ของทุกเงื่อนไขถูกทดสอบเป็นระยะเวลา 1056 ชั่วโมง ผลการวัดดังแสดงในตารางที่ 3 และรูปที่ 5(c) จะเห็นว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจร (J_{sc}) ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (V_{oc}) และค่าประสิทธิภาพมีค่าเพิ่มขึ้นสำหรับทุกเงื่อนไข การที่ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าเพิ่มขึ้นอาจเป็นผลมาจากฟิล์มคาร์บอนที่ปิดทับฟิล์มเพอรอฟสไกต์แห้งมากขึ้นตามระยะเวลา ทำให้การเชื่อมติดกันระหว่างฟิล์ม $MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2x}I_{3-2x}$ กับฟิล์มคาร์บอนดีขึ้น และการทำคาร์บอนแห้งสนิทน่าจะทำให้ฟิล์มคาร์บอนนำไฟฟ้าได้ดีด้วย เมื่อผ่านไป 1056 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน $x = 3/128$ ให้ค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สูงสุด น่าจะเพราะมีการคงเหลือของสาร PbI_2 ดังเห็นในกราฟ XRD รูปที่ 3 ซึ่ง Johansson และคณะ (2020) พบว่าการมี PbI_2 เหลือด้วยเล็กน้อยจะช่วยให้ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สูงกว่าที่ได้สาร $MAPbI_3$ ที่สมบูรณ์ นอกจากนั้นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่ประดิษฐ์ในงานวิจัยนี้มีความเสถียรมาก น่าจะเพราะเซลล์แสงอาทิตย์เหล่านี้ไม่มีชั้นนำส่งโฮลและใช้ฟิล์มคาร์บอนเป็นชั้นนำไฟฟ้าปิดผิวเพอรอฟสไกต์ ซึ่งจากงานวิจัยของ Liu และคณะ (2019) ระบุว่าโฮลชนิด Spiro-OMETAD ทำให้ความเสถียรภาพของเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าลดลง และจากงานวิจัยของกลุ่ม Pitchaiya และคณะ (2020) รายงานว่าผิวของคาร์บอนไม่ชอบน้ำจึงทำให้น้ำหรือละอองน้ำในอากาศเข้าไปทำปฏิกิริยากับฟิล์มเพอรอฟสไกต์ในงานวิจัยนี้ได้ยาก เป็นผลช่วยให้เซลล์แสงอาทิตย์ ในงานวิจัยนี้มีความเสถียรมาก ภายหลังจากการวัดประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์แต่ละครั้ง ผู้วิจัยได้ทำการเก็บเซลล์ตัวอย่างเหล่านี้ไว้ในกล่องปิดบรรจุสารดูดความชื้น (ซิลิกาเจล) ภายใต้อากาศแวดล้อมบรรยากาศปกติ ตลอดระยะเวลาการทดสอบความเสถียรภาพ

นอกจากนั้นเราได้ทำการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์เงื่อนไขเลข 3 เซลล์ ผลค่าประสิทธิภาพแสงอาทิตย์เฉลี่ยดังที่แสดงในรูปที่ 5(d) ซึ่งจะเห็นว่า ค่าประสิทธิภาพเฉลี่ยของเซลล์แสงอาทิตย์จากฟิล์ม $MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2x}I_{3-2x}$ ที่ $x = 0$ 1/128 2/128 และ 3/128 เท่ากับ 4.57% 4.18% 4.72% และ 5.49% ตามลำดับ โดยที่อัตราส่วน $x = 3/128$ ยังคงให้ค่าประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สูงสุด และค่า SD ของแต่ละเงื่อนไขเท่ากับ 0.65 0.16 1.02 และ 0.53 ตามลำดับ แสดงว่ากระบวนการเตรียมฟิล์มเพอรอฟสไกต์ $MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2x}I_{3-2x}$ ด้วย

วิธี hot-casting และกระบวนการประกอบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ต้นทุนต่ำนี้สามารถประดิษฐ์ทำซ้ำได้

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมฟิล์มเพอรอฟสไกต์ $MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2x}I_{3-2x}$ ที่อัตราส่วนของ $x = 0$ 1/128 2/128 และ 3/128 เป็นชั้นดูดกลืนแสงในระบบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ ด้วยวิธี Hot-casting และใช้ฟิล์มคาร์บอนเป็นชั้นนำไฟฟ้าได้ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์สูงสุด 5.33% 4.33% 5.90% และ 5.96% ตามลำดับ และเซลล์แสงอาทิตย์ทั้ง 4 เงื่อนไขมีความเสถียรมากกว่า 1,000 ชั่วโมง ซึ่งเงื่อนไขให้ค่าประสิทธิภาพสูงสุดและมีแนวโน้มที่เสถียรมากที่สุดคือ $x = 3/128$ การที่ฟิล์ม $MAPb_{1-x}Ge_xBr_{2x}I_{3-2x}$ ที่อัตราส่วนของ $x = 3/128$ ให้ค่าประสิทธิภาพที่สูงและมีความเสถียรที่ดีเพราะว่าพื้นผิวของฟิล์มมีความต่อเนื่องและสม่ำเสมอ และค่าช่องว่างแถบพลังงานที่เหมาะสม (ประมาณ 1.59 eV)

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ ตามสัญญาสนับสนุนทุนสนับสนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา ที่ให้ทุนสนับสนุนการศึกษและการทำวิทยานิพนธ์ ผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ที่เอื้อเฟื้อวัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิทยานิพนธ์

เอกสารอ้างอิง

- Chen, Z., Turedi, B., Alsalloum, A. Y., Yang, C., Zheng, X., Gereige, I., ALSaggaf, A., Mohammed, O. F. and Bakr, O. M. (2019). Single-Crystal $MAPbI_3$ Perovskite Solar Cells Exceeding 21% Power Conversion Efficiency. *ACS Energy Letters* 4(6): 1258-1259.
- Chiao, G. H., Li, L. C., Shellaiah, M. and Sun, K. W. (2019). Improved morphological characteristics and electronic properties of $MAPbI_3$ thin film with multiple methylamine spray treatments. *Organic Electronics* 78: 105556.
- Gao, C., Liu, J., Liao, C., Ye, Q., Zhang, Y., He, X., Guo, X., Mei, J. and Lau, W. (2015). Formation of organic-inorganic mixed halide perovskite films by thermal evaporation of $PbCl_2$ and CH_3NH_3I compounds. *RSC Advances* 5: 26175-26180.

- Johanssona, M. B., Xieb, L., JoKima, B., Thyrc, J., Kandraad, T., Johanssona, E. M. J., Göthelide, M., Edvinssonc, T. and Boschloo G. (2020). Highly crystalline MAPbI₃ perovskite grain formation by irreversible poor-solvent diffusion aggregation, for efficient solar cell fabrication. *Nano Energy* 78: 105346.
- 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.
- Kopacic, I., Friesenbichler, B., Hoefler, S. F., Kunert, B., Plank, H., Rath, T. and Trimmel, G. (2018). Enhanced Performance of Germanium Halide Perovskite Solar Cells through Compositional Engineering. *ACS Applied Energy Mater* 1(2): 343–347.
- Krishnamoorthy, T., Ding, H., Yan, C., Leong, W. L., Baikie, T., Zhang, Z., Sherburne, M., Li, S., Asta, M., Mathews, N. and Mhaisalkar, S. G. (2015). Lead-free Germanium Iodide Perovskite Materials for Photovoltaic Application. *Journal of Materials Chemistry A* 3: 23829-23832.
- Lakhdar N. and Hima A. (2019). Electron transport material effect on performance of perovskite solar cells based on CH₃NH₃GeI₃. *Optical Materials* 99: 109517.
- Liu, F., Ding, C., Zhang, Y., Kamisaka, T., Zhao, Q., Luther, J. M., Toyoda, T., Hayase, S., Minemoto, T., Yoshino, K., Zhang, B., Dai, B., Jiang, J., Tao, S. and Q. Shen, Q. (2019). GeI₂ Additive for High Optoelectronic Quality CsPbI₃ Quantum Dots and Their Application in Photovoltaic Devices. *Chemistry of Materials* 31(3): 798–807.
- Mali, S. S., Patil, J. V., and Hong, C. K. (2020). Making air-stable all-inorganic perovskite solar cells through dynamic hot-air. *Journal Nano Today* 33: 100880.
- Mateen, M., Arain, Z., Liu, X., Liu, C., Yang, Y., Ding, Y., Ma, S., Ren, Y.-K., Wu, Y., Tao, Y., Shi, P. and Dai, S. (2019). High-performance mixed-cation mixed-halide perovskite solar cells enabled by a facile intermediate engineering technique. *Journal of Power Sources* 448: 227386.
- Pitchaiya, S., Eswaramoorthy, N., Natarajan, M., Santhanam, A., Asokan, V., Ramakrishnan, V. M., Rangasamy, B., Sundaram, S., Ravirajan, P., and Velauthapillai, D. (2020). Perovskite Solar Cells: A Porous Graphitic Carbon-based Hole Transporter/Counter Electrode Material Extracted from an Invasive Plant Species *Eichhornia Crassipes*. *Scientific Reports* 10: 6835.
- Sa, R., Zha, W., Yuan, R. and Chen, J. (2020). Exploring electronic and optical properties of Ge-based perovskites under strain: Insights from the first-principles calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 229: 118013.
- Song, Z., Waththage, S. C., Phillips, A. B. and Heben, M. J. (2016). Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organometal halide perovskites for photovoltaic applications. *Journal of Photonics for Energy* 6(2): 022001-022023.
- Sun, P. P., Li, Q. S., Feng, S. and Li, Z. S. (2016). Mixed Ge/Pb Perovskite Light Absorbers with an Ascendant Efficiency Explored from Theoretical View. *Physical Chemistry Chemical Physics* 18: 14408-14418.
- Tai, E. G., Wang, R. T., Chen, J. Y. and Xu, G. (2019). A Water-Stable Organic-Inorganic Hybrid Perovskite for Solar Cells by Inorganic Passivation. *Crystals* 9(2): 83.

