

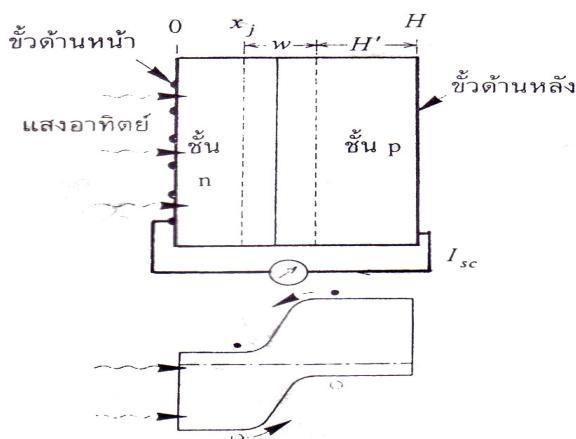
### บทที่ 3

## ทฤษฎีเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิกอนและแบบคายเซนซีไทเซอร์

### 3.1 ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิกอน

#### 3.1.1 การรวบรวมพาหะของเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อ p-n

เราจะลองการรวบรวมพาหะของเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีรอยต่อ p-n โดยกำหนดให้ความหนาแน่นของสารเจือปนในชั้น p และ n เท่ากัน



ภาพประกอบที่ 3-1 โครงสร้างและแผนภาพของแถบพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อ p-n (ที่มา: คุสิต, 2542)

จากภาพประกอบที่ 3-1 ประสิทธิภาพการรวบรวมพาหะคำนวณได้โดยแบ่งเซลล์แสงอาทิตย์ออกเป็น 3 ชั้น ได้แก่ ชั้น n ชั้นปลอดพาหะ และชั้น p การคำนวณกระแสไฟฟ้าลัดวงจรทำได้โดยการแก้สมการแพร่กระจาย ซึ่งมีวิธีคำนวณดังต่อไปนี้

ในสถานะคงตัว (Steady State) สมการต่อเนื่องของพาหะข้างน้อยชนิดโฮลที่ถูกผลิตโดยแสงในชั้น n แสดงได้ดังนี้

$$\frac{dj_h}{dx} + \frac{p_n - p_{no}}{q\tau_h} - g(\chi) = 0 \quad (3.1)$$

$$J_h = q\mu_h p_n E - qD_h \frac{dp_n}{dx} \quad (3.2)$$

และสมการต่อเนื่องของพาหะข้างน้อยชนิดอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตโดยแสงในชั้น p แสดงได้ดังนี้

$$\frac{dJ_e}{dx} - \frac{n_p - n_{no}}{q\tau_e} + g(x) = 0 \quad (3.3)$$

$$J_e = q\mu_e n_p E + qD_e \frac{dn_p}{dx} \quad (3.4)$$

โดยที่

$J_e$  : กระแสไฟฟ้าของอิเล็กตรอนต่อหน่วยพื้นที่

$\mu_e$  : ความคล่องตัวของอิเล็กตรอน

$J_h$  : กระแสไฟฟ้าของโฮลต่อหน่วยพื้นที่

$\mu_h$  : ความคล่องตัวของโฮล

$\tau_e$  : อายุของอิเล็กตรอน

$\tau_h$  : อายุของโฮล

$n_p$  : จำนวนอิเล็กตรอนต่อพื้นที่ในชั้น p

$p_n$  : จำนวนโฮลต่อพื้นที่ในชั้น n

$D_e$  : สัมประสิทธิ์การแพร่ซึมของอิเล็กตรอน

$d_h$  : สัมประสิทธิ์การแพร่ซึมของโฮล

$g(x)$  : อัตราการผลิตพาหะในหนึ่งวินาที (Generation Rate)

$q$  : ประจุของอิเล็กตรอน

$O$  : สภาพสมดุลเชิงความร้อน

$E$  : สนามไฟฟ้า

$x$  : ตำแหน่ง

ในการแก้สมการที่ (3.1)-(3.4) นี้ จะต้องกำหนดเงื่อนไขขอบ (Boundary Conditions) ดังนี้

$$P_n = P_{no} \exp(qV/KT) \quad x = x_j \quad (3.5)$$

$$n_p = n_{po} \exp(qV/KT) \quad x = x_j + w \quad (3.6)$$

$$S_h (P_n - P_{no}) = D_h \frac{dp_n}{dx} - \mu_n p_n E \quad x = 0 \quad (3.7)$$

$$S_e (n_p - n_{po}) = -D_e \frac{dnp}{dx} - \mu_e n_p E \quad x = H \quad (3.8)$$

โดยที่

$S_e$  : ความเร็วในการรวมตัว (Surface Recombination Velocity) ของอิเล็กตรอนที่ผิวของเซลล์แสงอาทิตย์

$S_h$  : ความเร็วในการรวมตัวของโฮลที่ผิวของเซลล์แสงอาทิตย์

$W$  : ความกว้างของชั้นปลอดพาหะ

ในชั้นปลอดพาหะมีศักย์ไฟฟ้าภายใน (Built in Potential) เกิดจากประจุปริภูมิ (Space Charge) ส่วนในชั้น p และ n นั้นจะมีศักย์ไฟฟ้าน้อยมาก สามารถไม่ต้องพิจารณา ศักย์ไฟฟ้าในชั้น p และ n ได้ จึงเขียนสมการต่อเนื่องในชั้น n โดยใช้สมการ(3.1)และ(3.2) ได้ว่า

$$D_h \frac{d^2 p_n}{dx^2} + g(x) - \frac{P_n - P_{no}}{\tau_h} = 0 \quad (3.9)$$

โดยที่อัตราการผลิตพาหะ  $g(x)$  มีค่าเท่ากับ

$$g(x) = \alpha F (1-R) \exp(-\alpha x) \quad (3.10)$$

ผลเฉลยทั่วไปของสมการที่ (3.9) คือ

$$P_n - P_{no} = A \cosh \frac{x}{L_h} + B \sinh \frac{x}{L_h} - \frac{\alpha F (1-R) \tau_h}{\alpha^2 L_h^2 - 1} \exp(-\alpha x) \quad (3.11)$$

โดยที่

$L_h$  : ระยะทางแพร่ซึมของโหนด และ  $L_h = (D_h \tau_h)^{1/2}$   $\alpha$  : สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

$R$  : สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง

สำหรับ A และ B คือ ค่าคงตัวซึ่งสามารถคำนวณได้โดยการกำหนดเงื่อนไขขอบ 2 กรณี ดังนี้

ในบริเวณพรมแดนที่ขอบของชั้นปลดพาหะ ณ  $x = x_j$  พาหะส่วนเกิน (Excess Carriers) มีจำนวนน้อยมาก นั่นคือ

$$P_n - P_{no} = 0 \quad \text{ณ } x = x_j \quad (3.12)$$

ที่บริเวณผิวด้านหน้าของเซลล์แสงอาทิตย์ พาหะมีการรวมตัวกัน ดังนั้นจึงได้ว่า

$$D_h \frac{d(P_n - P_{no})}{dx} = S_h (p_n - p_{no}) \quad \text{ณ } x = 0 \quad (3.13)$$

จากการกำหนดเงื่อนไขขอบ 2 ข้อนี้นี้ดังกล่าวข้างต้นทำให้สามารถเขียนสมการที่ (3.11) ใหม่ได้เป็น

$$P_n - P_{no} = \left[ \frac{\alpha F (1-R) \tau}{\alpha^2 L_h^2 - 1} \right] \times \left[ \frac{\left( \frac{S_h L_h}{D_h} + \alpha L_h \right) \sinh \frac{x_j - x}{L_h} + \exp(-\alpha x) \left( \frac{S_h L_h}{D_h} \sinh \frac{x}{L_h} + \cosh \frac{x}{L_h} \right)}{\frac{S_h L_h}{D_h} \sinh \frac{x_j}{L_h} + \cosh \frac{x_j}{L_h}} - \exp(-\alpha x) \right] \quad (3.14)$$

ดังนั้น ณ ตำแหน่ง  $x = x_j$  ซึ่งเป็นบริเวณขอบของชั้นปลอดพาหะนั้น  
กระแสไฟฟ้าโพโตของโฮล ( $J_h$ ) ที่ผลิตได้ในชั้น  $n$  จะมีค่าเท่ากับ

$$J_h = -qD_h \frac{dp_n}{dx} = \left[ \frac{qF(1-R)\alpha L_h}{a^2 L_h^2 - 1} \right] \times \left[ \frac{\left( \frac{S_h L_h}{D_h} + \alpha L_h \right) - \exp(-\alpha x_j) \left( \frac{S_h L_h}{D_h} \cosh \frac{x_j}{L_h} + \sinh \frac{x_j}{L_h} \right)}{\frac{S_h L_h}{D_h} \sinh \frac{x_j}{L_h} + \cosh \frac{x_j}{L_h}} - \alpha L_h \exp(-\alpha x_j) \right] \quad (3.15)$$

ในทำนองเดียวกันกระแสไฟฟ้าโพโตของอิเล็กตรอน ( $J_e$ ) ที่ผลิตได้ในชั้น  $p$  จะ  
คำนวณได้จากสมการที่ (3.3) และ (3.4) โดยกำหนดเงื่อนไขขอบว่า

$$1) \quad \cdot n_p - n_{p0} = 0 \quad x = x_j + w \quad (3.16)$$

$$2) \quad \cdot D_e \frac{d(n_p - n_{p0})}{dx} = s_e (n_p - n_{p0}) \quad x = H \quad (3.17)$$

ผลการคำนวณจะได้ว่า  $J_e$  มีค่าดังนี้

$$J_e = qD_e \frac{dn_p}{dx} = \frac{qF(1-R)\alpha L_e}{\alpha^2 L_e - 1} \exp[-\alpha(x_j + w)] \times \left[ \alpha L_e - \frac{\frac{S_e L_e}{D_e} \left( \cosh \frac{H'}{L_e} - \exp(-\alpha H') \right) + \sinh \frac{H'}{L_e} + \alpha L_e \exp(-\alpha H')}{\frac{S_e L_e}{D_e} \sinh \frac{H'}{L_e} + \cosh \frac{H'}{L_e}} - \alpha L_h \exp(-\alpha x_j) \right] \quad (3.18)$$

โดยที่  $H' = H - (x_j + w)$

จากสมการที่ (3.15) และ(3.18) จะได้ข้อมูลว่า “ กระแสไฟฟ้าโฟโตของโฮล ( $J_h$ ) และของอิเล็กตรอน ( $J_e$ ) มีค่าแปรผันโดยตรงกับผลคูณของสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ( $\alpha$ ) และระยะทางแพร่ซึมของพาหะ ( $L_e, L_h$ )”

การคำนวณหาค่ากระแสไฟฟ้าโฟโตที่ผลิตในชั้นปลอดพาหะนั้น พาหะที่ถูกแสงกระตุ้นในชั้นปลอดพาหะจะถูกสนามไฟฟ้าภายในของรอยต่อ p-n พัดพาให้ไหลออกสู่วงจรรภายนอก และพาหะเหล่านี้ไม่มีการรวมตัวกันในชั้นปลอดพาหะหรือรวมตัวกันน้อยมากในชั้นนี้ กระแสไฟฟ้าที่เช่นนี้เรียกว่า กระแสไฟฟ้าพัดพา (Drift Current :  $J_{dr}$ ) และมีค่าเท่ากับ

$$J_{dr} = qF(1-R)\exp(-\alpha x_j)[1 - \exp(-aw)] \quad (3.19)$$

โดยที่  $w$  คือ ความหนาของชั้นปลอดพาหะและมีค่าเท่ากับ

$$w = \left[ \frac{2\epsilon_s}{q} (V_d - V) \frac{N_a + N_d}{N_a N_d} \right]^{1/2} \quad (3.20)$$

โดยที่

$\epsilon_s$  : ค่าคงตัวไดอิเล็กทริกของสารกึ่งตัวนำ

$N_a, N_d$  : ความหนาแน่นของเอ็กเซ็ปเตอร์และโดเนอร์ตามลำดับ

$V_d$  : แรงดันไฟฟ้าภายในที่เกิดจากรอยต่อ p-n

$V$  : แรงดันไฟฟ้าไบแอส (ถ้ามี)

ดังนั้นทั้งหมดนี้สามารถสรุปได้ว่า กระแสไฟฟ้าโฟโตลัดวงจรที่ผลิตได้ ณ ความยาวคลื่นแสงใด ๆ ( $J_{sc}$ ) ในรอยต่อ p - n จะเป็นผลรวมของกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ ดังนี้

$$J_{sc} = J_h + J_e + J_{dr} \quad (3.21)$$

**3.1.2 ลักษณะสมบัติเอาต์พุตของเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิกอน**

พารามิเตอร์ที่สำคัญที่ใช้อธิบายลักษณะสมบัติเอาต์พุต (Output Characteristics) ของเซลล์แสงอาทิตย์มีดังนี้

**1. ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (Energy Conversion Efficiency)**

คืออัตราส่วนของกำลังไฟฟ้าเอาต์พุตสูงสุดต่อพลังงานของแสงที่ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ อาจเรียกสั้น ๆ ว่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์และใช้สัญลักษณ์ว่า  $\eta$  เขียนเป็นสูตรได้ว่า

$$\eta = \frac{P_{\max}(W)}{Area(m^2) \times P_{in}(W)} \times 100\% \tag{3.22}$$

$\eta$ : ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์

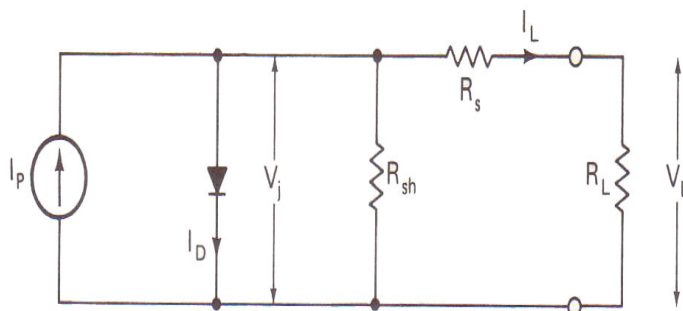
$P_{\max}(W)$ : กำลังไฟฟ้าเอาต์พุตสูงสุด

$Area(m^2)$ : พื้นที่รับแสง

$P_{in}(W)$ : กำลังของแสงที่ตกกระทบเซลล์ต่อ  $m^2$

**2. กระแสไฟฟ้าลัดวงจร (Short Circuit Current)**

ถ้าเอาต์พุตของเซลล์แสงอาทิตย์อยู่ในสภาวะลัดวงจร จะเรียกระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรว่า กระแสไฟฟ้าลัดวงจร (ใช้สัญลักษณ์  $I_{sc}$ )



ภาพประกอบที่ 3-2 วงจรสมมูลของเซลล์แสงอาทิตย์ทั่วไป (ที่มา:Pulfrey, 1978)

วงจรมูลของเซลล์แสงอาทิตย์ทั่วไป (ภาพประกอบที่ 3-2) ถ้าเซลล์แสงอาทิตย์ไม่ถูกส่องด้วยแสงความเข้มระหว่างกระแสไฟฟ้ามืด  $I$  และแรงดันไฟฟ้า  $V$  ของเซลล์แสงอาทิตย์ในสภาพมืดจะมีรูปเหมือนกับสมการกระแสไฟฟ้าของไดโอด กล่าวคือ

$$I = I_0 \left[ \exp(qv / nkT) - 1 \right] \quad (3.23)$$

โดยที่  $I_0 = qA \left( \frac{D_h P_n}{L_h} + \frac{D_e n_p}{L_e} \right)$  เรียกว่า กระแสไฟฟ้าย้อนอ้อมตัว และ  $n$  คือค่าแฟกเตอร์อุดมคติของไดโอด

ดังนั้นกระแสไฟฟ้า  $I_{out}$  ที่ไหลออกสู่วงจรภายนอกจะเท่ากับผลต่างระหว่างกระแสไฟฟ้ามืด  $I$  และกระแสไฟฟ้าโฟโต  $I_{ph} (= I_{sc})$  ดังนี้

$$I_{out} = I - I_{ph} \quad (3.24)$$

ในที่นี้  $I_{ph} (= I_{sc})$  คำนวณได้จากสมการ (3.25)

$$\eta_{ext}(\lambda) = n_{in}(\lambda) [1 - R(\lambda)] = \frac{J_{sc}(\lambda)}{qF(\lambda)} \quad (3.25)$$

และหากกำหนดให้  $A$  คือพื้นที่รับแสง จะได้ว่า

$$I_{sc} = qA \int F(\lambda) \eta_{ext}(\lambda) d\lambda \quad (3.26)$$

โดยที่

$R(\lambda)$ : สัมประสิทธิ์สะท้อนแสงที่ผิวของเซลล์แสงอาทิตย์

$F(\lambda)$ : โฟตอนฟลักซ์ ซึ่งหมายถึง จำนวนโฟตอนต่อหน่วยพื้นที่และหน่วยเวลาที่ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์

$Q$ : ประจุอิเล็กตรอน

$\eta_{ext}$ : ประสิทธิภาพการรวบรวมพาหะในกรณีที่มีผิวด้านรับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์มีการสะท้อนแสง



$\eta_{in}$  : ประสิทธิภาพการรวบรวมพาหะในกรณีที่สมมุติว่าผิวด้านรับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ ไม่มีการสะท้อนแสง

ถ้าพิจารณาความต้านทานภายในของเซลล์แสงอาทิตย์ซึ่งได้แก่ ความต้านทานอนุกรม  $R_s$  และความต้านทานขนัต์  $R_{sh}$  ประกอบรวมด้วย จะทำให้กระแสไฟฟ้าเอาต์พุต  $I_{out}$  มีค่า ดังนี้

$$I_{out} = I_o \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - IR_s)}{nkT} \right] - 1 \right\} + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_{ph} \quad (3.27)$$

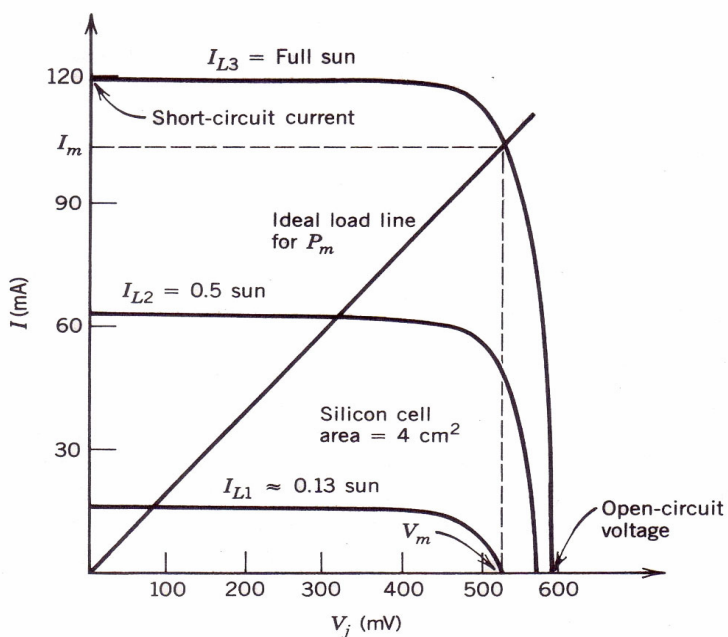
### 3. แรงดันไฟฟ้าวงจรถัด (Open Circuit Voltage)

ถ้าเอาต์พุตของเซลล์แสงอาทิตย์อยู่ในสภาพวงจรถัด (Open Circuit) แรงดันไฟฟ้าที่วัดได้เรียกว่า แรงดันไฟฟ้าวงจรถัด (Open Circuit Voltage :  $V_{oc}$ ) ค่า  $V_{oc}$  คำนวณได้จากสมการที่ (3.27) โดยแทนค่า  $I_{out} = 0$  ดังนั้นจึงได้ว่า

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{I_{sc}}{I_o} + 1 \right) \quad (3.28)$$

ตัวอย่างลักษณะสมบัติเอาต์พุตของเซลล์แสงอาทิตย์ (ภาพประกอบที่ 3-3) จุดที่กราฟตัดแกนแรงดันไฟฟ้าคือแรงดันไฟฟ้าวงจรถัด และจุดที่กราฟตัดแกนกระแสไฟฟ้าคือกระแสไฟฟ้าลัดวงจร ในการใช้งานเซลล์แสงอาทิตย์ กำลังไฟฟ้าสูงสุด  $P_{max}$  (Maximum Power) ที่จะได้จากเซลล์แสงอาทิตย์จะเท่ากับพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้าที่ใหญ่ที่สุดภายในกราฟลักษณะสมบัตินี้ซึ่งแสดงด้วยเส้นไขว้ปลาในภาพประกอบที่ 3-3 ดังนั้นหาก  $V_m = V_{max}$  (Maximum Voltage) และ  $I_m = I_{max}$  (Maximum Current) คือแรงดันไฟฟ้าสูงสุดและกระแสไฟฟ้าสูงสุดตามลำดับจะให้กำลังไฟฟ้าสูงสุด คือ

$$P_{max} = V_{max} \times I_{max} \quad (3.29)$$



ภาพประกอบที่ 3-3 ลักษณะสมบัติเอาต์พุตของเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิกอน (ที่มา: Tyagi, 1991)

การคำนวณหาค่า  $v_{\max}$  ทำได้ด้วยการหาค่าอนุพันธ์ของ  $P_{\max}$  เทียบกับ  $V_{\max}$  โดยกำหนดให้

$$\frac{\partial P_{\max}}{\partial V_{\max}} = 0 \text{ ผลลัพธ์คือ}$$

$$\exp\left(\frac{qV_{\max}}{nkT}\right) \left(1 + \frac{qV_{\max}}{nkT}\right) = \left(\frac{I_{sc}}{I_o} + 1\right) \quad (3.30)$$

ด้วยวิธีการคำนวณในทำนองเดียวกัน  $I_{\max}$  จะมีค่าเท่ากับ

$$I_{\max} = \frac{(I_{sc} + I_o) \frac{qV_{\max}}{nkt}}{1 + \frac{qV_{\max}}{nkT}} \quad (3.31)$$

สมการที่ (3.30) และ (3.31) ทำให้ทราบได้ว่า  $p_{\max}$  จะมีค่ามากเมื่อ  $I_o$  มีค่าน้อย (นั่นก็คือ ช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำควรมีค่ากว้างพอสมควร) และ  $n$  มีค่าน้อย

#### 4. ฟิลล์แฟกเตอร์ (Fill Factor)

เอาต์พุตพารามิเตอร์ที่สำคัญอีกตัวหนึ่งคือ ฟิลล์แฟกเตอร์ (Fill Factor) เขียนย่อว่า FF นิยามของ FF คืออัตราส่วนของพื้นที่ของ  $V_{\max} \times I_{\max}$  ต่อพื้นที่ของ  $V_{oc} \times I_{sc}$  สามารถเขียนเป็นสมการได้ว่า

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \frac{V_{\max} \times I_{\max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (3.32)$$

$$= \frac{V_{\max}}{V_{oc}} \left[ 1 - \frac{\exp(qV_{\max} / nkT) - 1}{\exp(qV_{oc} / nkT) - 1} \right] \quad (3.33)$$

ถ้าความต้านทานอนุกรม  $R_s$  ในเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าน้อย จะทำให้ฟิลล์แฟกเตอร์  $FF$  มีค่ามาก

การทราบค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ดังกล่าวข้างต้น ทำให้สามารถคำนวณค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ได้ดังนี้

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \times 100\% = \frac{V_{\max} \times I_{\max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \times 100\% \quad (3.34)$$

### 3.2 ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดคายเซนซิไทเซอร์

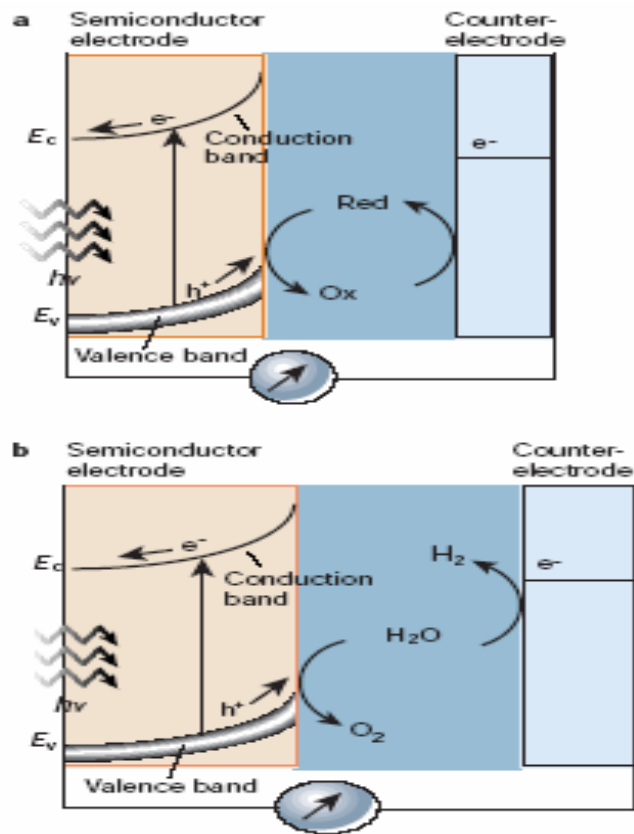
#### 3.2.1 พัฒนาการของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดคายเซนซิไทเซอร์

การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดคายเซนซิไทเซอร์ (Dye-Sensitized Solar Cells) ในยุคแรกเกิดจากการนำเอาเทคโนโลยีการถ่ายภาพเข้ามาผสมผสานกับหลักการของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดกัลวานิกโดย Becquerel ได้ค้นพบปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กโตรเคมีคัล (Photoelectrochemical Effect) ในปี ค.ศ. 1839 Becquerel ทำการทดลองส่องแสงลงบนขั้วโลหะที่จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ชนิดโลหะเฮไลด์ พบว่ามีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นแต่เนื่องจากเซลล์ไฟฟ้าชนิดนี้ให้กระแสไฟฟ้าต่ำมากจึงไม่สามารถนำไปใช้งานได้ หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 1837-1839 ได้มีการค้นพบเทคโนโลยีภาพถ่ายขึ้นโดยมีการใช้ Silver Halide (Gurney and Mott, 1938) ต่อมาในปี ค.ศ. 1883 Vogel (West, 1974) ได้พบว่าเมื่อเติมสีข้อมลงใน Silver Halide Emulsion แล้วจะทำให้เกิดภาพที่ดีขึ้น หลังจากนั้น 4 ปี Moser (Moser, 1887) ได้นำหลักการที่ว่าสารกึ่งตัวนำ

สามารถถูกกระตุ้นด้วยสีย้อมมาใช้ในเซลล์ไฟฟ้าพบว่าสามารถเกิดกระแสไฟฟ้าได้นอกเหนือจากการใช้โลหะและการเกิดกระแสไฟฟ้าในเซลล์ไฟฟ้าแบบโฟโตกัลวานิก แต่ถึงอย่างไรก็ตามเซลล์ไฟฟ้าแบบโฟโตกัลวานิกยังคงมีประสิทธิภาพต่ำ Namba และ Hishiki (Namba and Hishiki, 1965) ได้ทำการเคลือบผิวสารกึ่งตัวนำด้วยสีย้อมแล้วพบว่าเซลล์แบบกัลวานิกจะเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นไฟฟ้าได้ดีขึ้นและดีที่สุด เมื่อมีการเคลือบผิวสารกึ่งตัวนำเป็นชั้นบางๆที่เรียกว่าโมโนเลเยอร์ (Monolayer) (Fujishima and Honda, 1972) แต่ไม่สามารถสรุปได้แน่ชัดว่ากลไกการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้เป็นเช่นไร จนกระทั่งในปี 1970 Tributsh (Grätzel, 2001) ได้ทำการศึกษาว่าอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดโฟโตกัลวานิก นั้นเกิดมาจากสีย้อมถ่ายเทอิเล็กตรอนให้กับสารกึ่งตัวนำ แต่ก็ยังไม่สามารถผลิตให้เซลล์โฟโตกัลวานิกมีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้ (ประสิทธิภาพต่ำกว่า 1%) ข้อบกพร่องนี้ถูกพบและแก้ไขโดยศาสตราจารย์ Grätzel (O'Regan, and Grätzel. 1991) ในปี 1991 โดยการพัฒนาเซลล์แบบโฟโตกัลวานิกให้มีพื้นที่ผิวที่มีความพรุนตัวสูงโดย Grätzel ตั้งกระดาษไทเทเนียมไดออกไซด์ มีขนาด 10-20 nm แล้วเคลือบบนผิวขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงซึ่งฟิล์มที่ผลิตขึ้นมีลักษณะเหมือนฟองน้ำสามารถดูดซึมสีย้อมได้ปริมาณมากและเมื่อนำมาประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ทำให้ได้ประสิทธิภาพสูงถึง 7%

### 3.2.2 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดคายเซนซีไทเซอร์

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสารอินทรีย์ เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีการพัฒนามาจากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหัวต่อสารกึ่งตัวนำ-ของเหลว (Semiconductor/Liquid Junction Photovoltaic) โดยเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหัวต่อสารกึ่งตัวนำ-ของเหลว (Hupp, 1997) เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้รับความสนใจกำลังได้รับความสนใจในปัจจุบัน ส่วนประกอบหลักของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ประกอบด้วย สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เคาร์เตอร์อิเล็กโทรด (Counter Electrode) และ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) โดยหลักการทำงานของเซลล์ชนิดนี้คือ



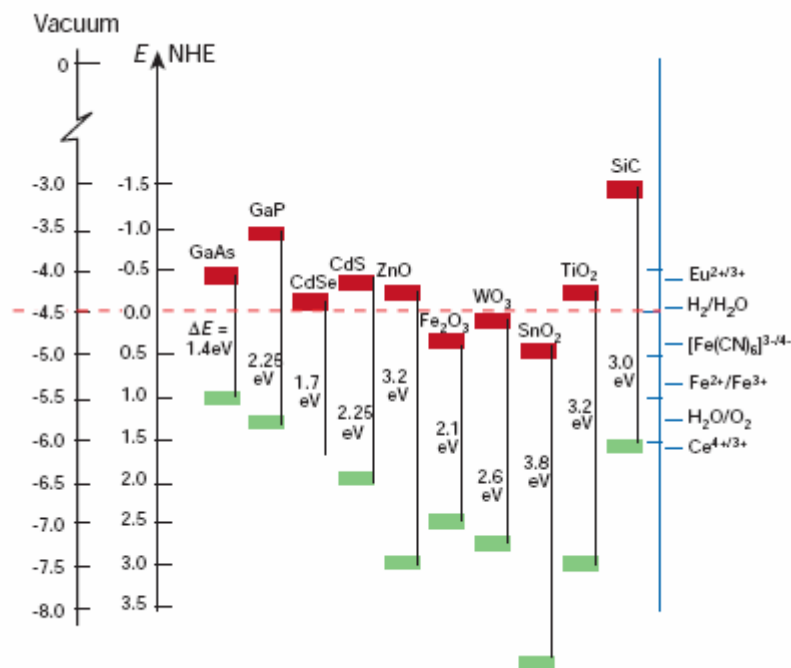
ภาพประกอบที่ 3-4 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหัวต่อสารกึ่งตัวนำ-ของเหลว  
(ที่มา: Gratzel, 2001)

จากภาพประกอบที่ 3-4 ValanceBand หมายถึงแถบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเป็นแถบพลังงานที่มีอิเล็กตรอนอยู่และ Conduction Band เป็นแถบการนำที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ เมื่อแสงอาทิตย์ตกกระทบสารกึ่งตัวนำอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำจะดูดกลืนพลังงานของแสงแล้วเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ทำให้เกิดที่ว่าง (Vacancy) หรือหลุม (hole,  $h^+$ ) ขึ้นในแถบวาเลนซ์ ที่ว่างดังกล่าวจะถูกชดเชยโดยอิเล็กตรอนจากตัวรีดิวซ์ที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ส่วนอิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบการนำจะเคลื่อนที่สู่วงจรภายนอกต่อไป ในขณะที่ตัวออกซิไดซ์ที่เกิดขึ้นจะมารับอิเล็กตรอนคืนที่แคโทดรีดิวซ์ ทำให้เกิดการครบวงจรไฟฟ้า

ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้สารกึ่งตัวนำจะทำหน้าที่ดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น ดังนั้นจึงต้องเลือกใช้สารกึ่งตัวนำที่มีความแตกต่างของแถบพลังงานน้อยๆ ในช่วงประมาณ 1-2 eV ซึ่งสารกึ่งตัวนำที่มีคุณสมบัติดังกล่าวจำนวนมาก มักจะมีปัญหาในเรื่องความทนทานต่ออุณหภูมิ ความชื้น และการเปลี่ยนแปลงพีเอช ทำให้ช่องว่างหรือหลุม-ถูกทำลายได้ง่าย นอกจากนี้

สารกึ่งตัวนำบางชนิดสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำได้เช่น Si และ InP ทำให้เกิดชั้นบางๆที่มีสมบัติเป็นฉนวนขึ้น (Hupp, 1997)

จากปัญหาดังกล่าวทำให้มีการเปลี่ยนมาใช้สารกึ่งตัวนำในกลุ่มของโลหะออกไซด์เช่นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สามารถทนต่อการกัดกร่อนของแสงอาทิตย์ มีความเสถียรมากกว่าและศักย์ไฟฟ้าของแถบการนำของสารกึ่งตัวนำกลุ่มของโลหะออกไซด์ยังน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่สถานะกระตุ้นของตัวเซนซิไทเซอร์ แต่โลหะออกไซด์เหล่านี้มีความแตกต่างของแถบพลังงานที่กว้างกว่า ( $> 3$  eV) ทำให้ไม่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ (400-700 nm) เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าวหากทำการเคลือบโมเลกุลเซนซิไทเซอร์ (Sensitizer) บนโลหะออกไซด์เซนซิไทเซอร์จะทำหน้าที่เป็นตัวดูดกลืนแสงแทนแล้วส่งผ่านอิเล็กตรอนให้กับสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากเซนซิไทเซอร์ที่นิยมใช้กันเป็นกลุ่มสีย้อม (Dye) จึงเรียกเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดคายเซนซิไทเซอร์ (Dye Sensitizer Solar Cells, DSSC) (Hupp, 1997)

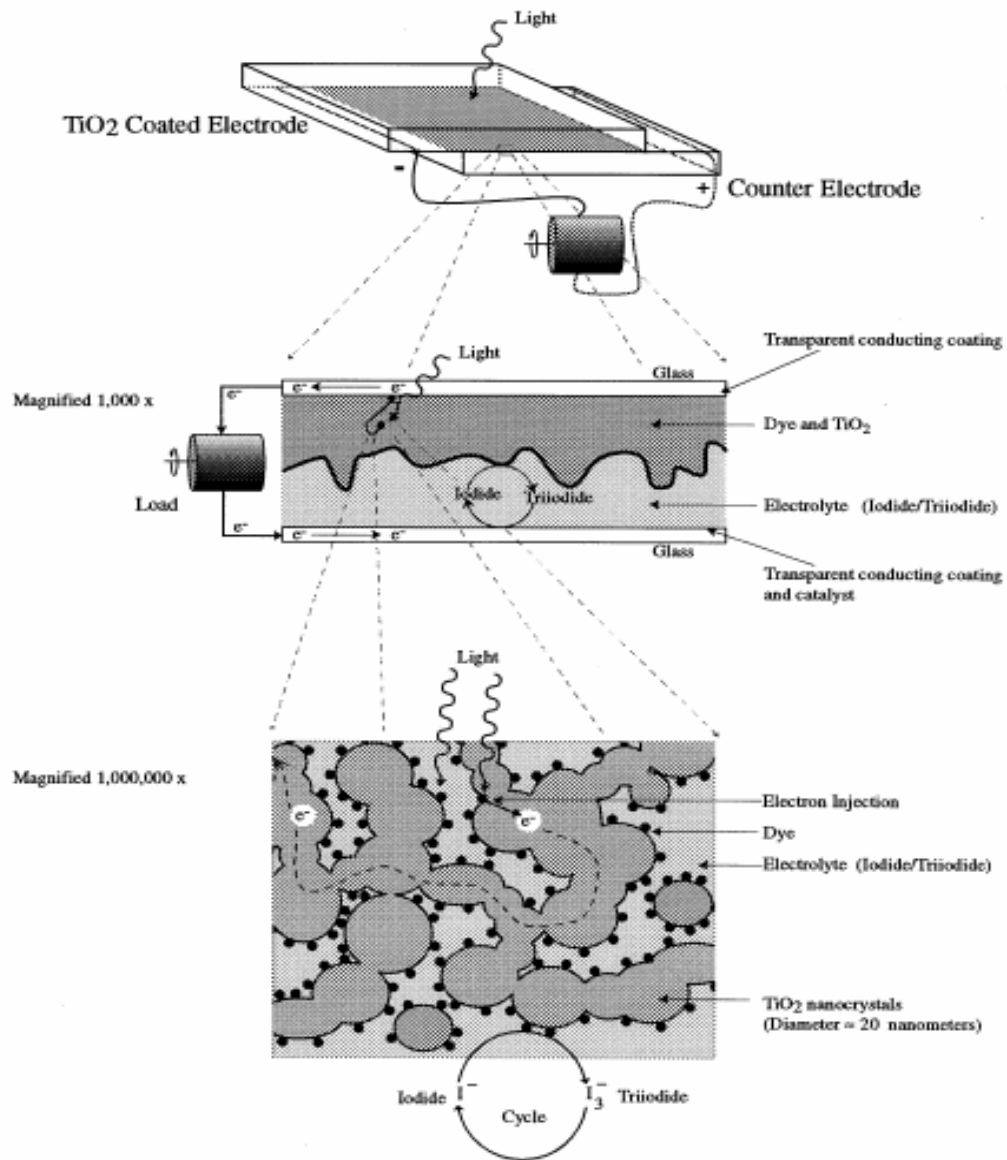


ภาพประกอบที่ 3-5 แถบพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์  
(ที่มา: Gratzel, 2001)

### 3.2.3 หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดคายเซนซิไทเซอร์

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดคายเซนซิไทเซอร์คือ เซลล์แสงอาทิตย์แบบโฟโตอิเล็กโตรเคมีอีกชนิดหนึ่ง que พัฒนาโดยศาสตราจารย์ Gratzel จาก Swiss Federal Institute of Technology เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้จะแตกต่างกับเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิกอนโดยเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเซนซิ

ไทเซอร์จะเกิดอิเล็กตรอนอิสระที่สีย้อม (Dye) แต่ในเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิกอนอิเล็กตรอนจะเกิดที่สารกึ่งตัวนำเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดคายเซนซีไทเซอร์มีโครงสร้างดังภาพประกอบที่ 3-6



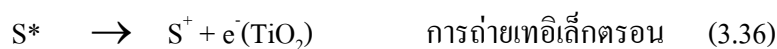
ภาพประกอบที่ 3-6 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดคายเซนซีไทเซอร์  
(ที่มา: Smestad, 1998)

โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดคายเซนซีไทเซอร์(ภาพประกอบที่ 3-6) เซลล์แสงอาทิตย์จะประกอบด้วยขั้วลบที่เกิดจากการนำเอาขั้วไฟฟ้าโปร่งใสมาเคลือบด้วย Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> ซึ่งจะดูดซับสีย้อมเอาไว้ ขั้นตอนมาคืออิเล็กตรอนอิสระที่ไทเซอร์จะเกิดที่สารกึ่งตัวนำเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดคายเซนซีไทเซอร์มีโครงสร้างดังภาพประกอบที่ 3-6

ตัวทำละลายเกลืออินทรีย์ LiI และของผสมระหว่างไฮโดร/ไตรไอโอดด์ ( $I/I_3^-$ ) เป็นตัวกลางชนิดรีดอกซ์ (Papageorgion, *et. al.*, 2000) และส่วนประกอบสุดท้ายคือ ขั้วแคโทดหรือขั้วบวกจะต้องมีสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนไตรไอโอดด์ได้ดี

การทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดคายเซนซีไทเซออร์เป็นเซลล์ที่มีระบบการทำงานเป็นวัฏจักร โดยเริ่มจากสีย้อม (S) ดูดกลืนแสงแล้วอิเล็กตรอนของสีย้อมจะถูกกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในชั้น HOMO ของแถบวาเลนซ์ไปอยู่ในระดับชั้น LUMO ของแถบการนำกลายเป็น  $S^+$  สีย้อมสภาวะถูกกระตุ้นจะถ่ายอิเล็กตรอน (Electron Injection) ให้กับขั้วลบแล้วจะกลายเป็น  $S^+$  อิเล็กตรอนที่ขั้วลบเมื่อต่อเข้ากับวงจรไฟฟ้าก็จะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรกลับเข้าสู่ขั้วบวกและทำการรีดิวซ์  $I_3^-$  เปลี่ยนไปเป็น  $I^-$  ซึ่ง  $I^-$  จะทำการรีดิวซ์สีย้อม  $S^+$  ให้กลับเป็น S แล้วตัวมันเองก็จะกลับเป็น  $I_3^-$  อีกครั้ง ซึ่งขั้นตอนต่างๆ สามารถสรุปเป็นปฏิกิริยาได้ดังต่อไปนี้ (Cahen, *et. al.*, 2000)

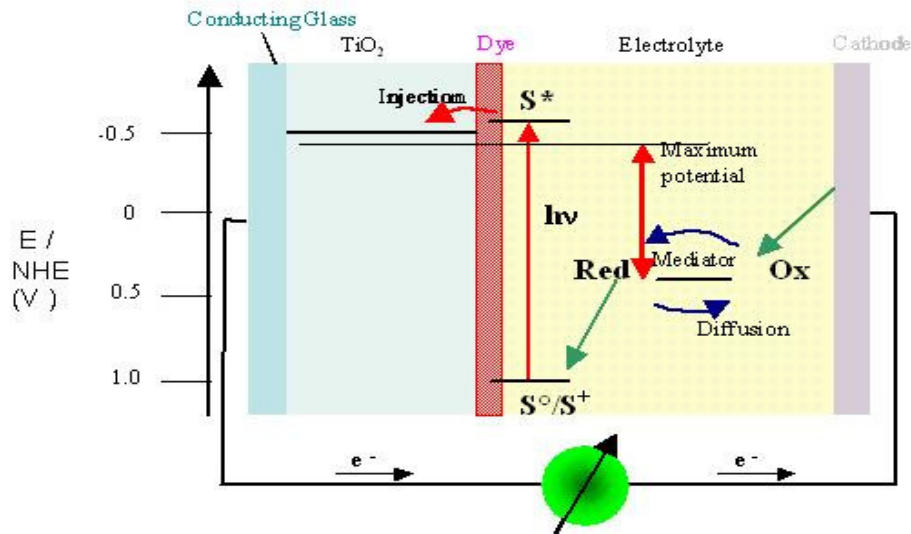
แอนโนด



แคโทด



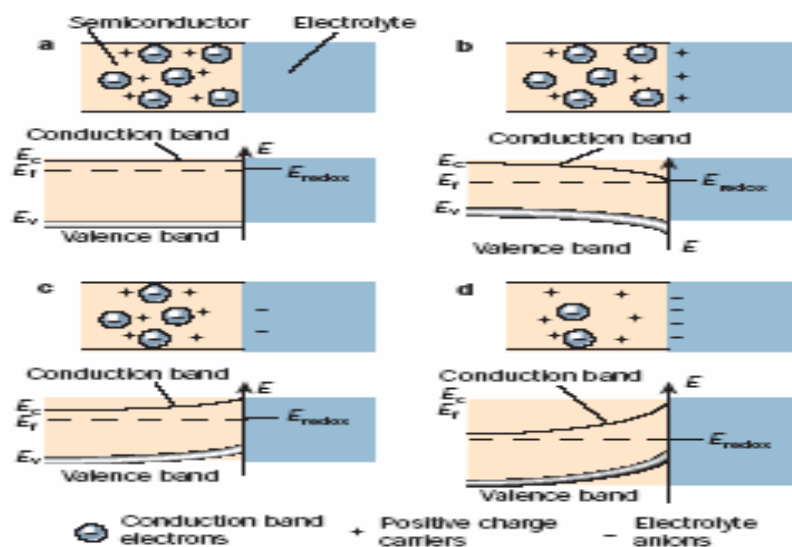




ภาพประกอบที่ 3-7 ขั้นตอนการเกิดกระแสไฟฟ้าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดคายเซนซีไทเซอร์ (ที่มา: Gratzel, 2001)

### 3.2.4 รอยต่ออิเล็กทรอนิกส์และสารกึ่งตัวนำ

เมื่อสารกึ่งตัวนำถูกนำมาจุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สิ่งที่เกิดขึ้นก็คือมีการถ่ายโอนประจุระหว่างสารกึ่งตัวนำและสารอิเล็กโทรไลต์ จนกระทั่งเกิดสมดุลอิเล็กทรอนิกส์ ทำให้พลังงาน Fermi ของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำ ( $E_F$ ) เท่ากับศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ของอิเล็กโทรไลต์ ( $E_{redox}$ ) ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2-10 (a) ซึ่งพบว่าไม่เกิดการเบนของระดับพลังงาน แต่ถ้าประจุของแต่ละด้านไม่เท่ากันก็จะเกิดถ่ายเทของประจุไฟฟ้ากัน ดังเช่นภาพประกอบที่ 2-10 (b) ซึ่งเป็นกรณีที่ระบบอิเล็กโทรไลต์มีประจุลบมากกว่าสารกึ่งตัวนำจะพบว่าอิเล็กตรอนถูกถ่ายทอดไปสู่สารกึ่งตัวนำแล้วผิวของสารกึ่งตัวนำจะเสียอิเล็กตรอนและเกิดประจุบนผิวของสารกึ่งตัวนำทำให้แถบระดับพลังงานมีการเบนลง (Downward Bending) ในกรณีที่ 3 คือเมื่อสารกึ่งตัวนำมีอิเล็กตรอนมากกว่าอิเล็กโทรไลต์ อิเล็กตรอนจากสารกึ่งตัวนำถูกถ่ายเทสู่อิเล็กโทรไลต์โดยตัวมัน



ภาพประกอบที่ 3-8 รอยต่ออิเล็กโทรไลต์และสารกึ่งตัวนำ  
(ที่มา: Gratzel, 2001)

จะเหลือพาหะที่เป็นบวกอยู่บนตัวผลึกก็เกิดการเบนขึ้นของแถบพลังงานและในกรณีสุดท้าย เมื่อผิวของสารกึ่งตัวนำมีความแตกต่างทางประจุมากๆ นอกจากมีการถ่ายเทประจุลบไปที่ผิวของสารอิเล็กโทรไลต์แล้ว ผิวของสารกึ่งตัวนำยังแสดงตัวเหมือนเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี ทำให้การเบนของแถบระดับพลังงานมีมากขึ้น ระดับพลังงานที่สภาวะสมดุล (Flat Band) เป็นปริมาณที่มีเป็นประโยชน์มากในทาง Photoelectrochemistry เพราะเป็นตัวบอกระดับพลังงานต่างๆ ได้ เช่น พลังงานระดับแถบการนำ (Conduction Band) พลังงานระดับแถบวาเลนซ์ (Valance Band) เพราะการหารระดับพลังงานเหล่านี้สามารถทำได้โดยการวัดความสามารถในการประจุไฟ (Capacitance) ระหว่างรอยต่อของสารกึ่งตัวนำและอิเล็กโทรไลต์ โดยการค่อยๆ ป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าให้กับรอยต่อสารกึ่งตัวนำและอิเล็กโทรไลต์ ผลที่ได้คือความสามารถในการประจุไฟฟ้าจะเปลี่ยนไป เมื่อพิจารณาสมการของ Mott-Schotky

$$1/(C_{sc})^2 = 2(\Delta\Phi_{sc}RT/F)/(\epsilon_0\epsilon^1N) \quad (3.39)$$

เมื่อ  $\Phi_{sc} = V - V_{fb}$  คือความต่างศักย์ใน Space Charge Layer

R:ค่าคงที่ของกึ่งตัวนำ

F : คือค่าคงที่ของฟาราเดย์

$\epsilon$  : Dielectric Constant

N : Ionized Donor Dopant Concentration

ซึ่งจากสมการดังกล่าวสามารถเขียนกราฟระหว่างค่า Reciprocal Capacity และค่าศักย์ไฟฟ้าจะ  
ได้เป็นเส้นตรงและมีความสัมพันธ์แบบ Extrapolate ณ ตำแหน่ง  $1/(C_{sc})^2 = 0$  จะทำให้ทราบค่า  $V_{fb}$   
ได้