

# Priprava i karakterizacija perovskitnih fotonaponskih ćelija

---

**Dolić, Stjepan**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:110545>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-22**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Stjepan Dolić

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA  
PEROVSKITNIH FOTONAPONSKIH  
ĆELIJA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra kemije

Zagreb, 2024. godina.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Mirte Rubčić i dr. sc. Andreje Gajović i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Vedrana Kojića



## Zahvale

Htio bih se zahvaliti svojim mentorima prof. dr. sc. Mirti Rubčić i dr. sc. Andreji Gajović koje su svojim znanjem, iskustvom i sposobnostima omogućile izradu ovog diplomskog rada i dovele ga na razinu koju ne bi postigao bez njihovog doprinosa. Od izrazito velikog značaja su također imali dr. sc. Vedran Kojić koji mi je s velikom ustrajnošću asistirao u laboratoriju i savjetovao u svakom koraku te prof. dr. sc. Dubravko Babić koji je ne samo nesebično doprinio svojom opremom i resursima, već i podjelom svog znanja i iskustva, što je meni omogućilo novi pristup rješavanju problema koji je doveo ovaj diplomski rad na još višu razinu.

Također bih se htio zahvaliti svojoj obitelji, prijateljima i kolegama na fakultetu koju su konstantno razmatrali probleme s kojima sam se susretao kroz izradu ovog diplomskog rada i davali razne konstruktivne savjete i pomoć koji su konačno imali značajni doprinos.



## Sadržaj

SAŽETAK.....	VIII
ABSTRACT .....	IX
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Fotonaponska tehnologija – kratki pregled .....	1
1.2. Perovskit kao inovativni materijal u fotonaponskim sustavima.....	3
§ 2. LITERATURNI PREGLED .....	6
2.1. Osnovni principi fotonaponskog sustava – put od Sunca do električne energije .....	6
2.2. Interpretacija fizikalnih svojstava iz strukturnih karakteristika perovskitnih spojeva .....	14
2.3. Metode karakterizacije .....	19
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	24
3.1. Korišteni materijali .....	24
3.2. Sinteza metilamonijeva jodida .....	25
3.3. Nanošenje sloja za prijenos elektrona .....	25
3.4. Nanošenje sloja metilamonijeva trijodoplumbata(II).....	26
3.5. Nanošenje sloja za prijenos šupljina (HTL).....	26
3.6. Nanošenje kontaktnih elektroda .....	27
3.7. Metode karakterizacije .....	27
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....	29
4.1. Rezultati rendgenske difrakcije za mali upadni kut tankog filma metilamonijevog trijodoplumbata(II) .....	29
4.2. Utjecaj nečistoća u metilamonijevom jodidu na dugotrajnost i efikasnost perovskitnih fotonaponskih ćelija .....	31
4.3. Pregled električnih svojstava fotonaponskih ćelija sa slojem titanijeva(IV) oksida kao materijala za prijenos elektrona.....	42
4.4. Utjecaj izmjene titanijeva(IV) oksida (TiO <sub>2</sub> ) kao materijala za prijenos elektrona s kositrovim(IV) oksidom (SnO <sub>2</sub> ) .....	47
§ 5. ZAKLJUČAK .....	57
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	58
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	XV
§ 8. ŽIVOTOPIS .....	XVII





Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA PEROVSKITNIH FOTONAPONSKIH ČELIJA

Stjepan Dolić

U okviru ovog diplomskog rada, istražen je utjecaj nečistoća u metilamonijevom jodidu na stabilnost perovskitnih tankih filmova te utjecaj zamjene titanijeva(IV) oksida kositrovim(IV) oksidom kao materijal za prijenos elektrona na strujno-naponska svojstva u konačnoj perovskitnoj fotonaponskoj ćeliji. Rezultati su pokazali da prisutne nečistoće mogu uzrokovati smanjenje energijskog procjepa i ubrzati degradaciju perovskitnog sloja, što negativno utječe na dugotrajnu stabilnost perovskitne faze i konačnih fotonaponskih ćelija. Također, zamjena titanijeva(IV) oksida kositrovim(IV) oksidom kao materijalom za prijenos elektrona pokazuje povoljnija svojstva kao materijal ali rezultira s nižim energijskim efikasnostima fotonaponskih ćelija uslijed smanjene morfološke pravilnosti tankih filmova. Rezultati ovog istraživanja pružaju smjernice za daljnje optimizacije materijala i depozicijskih metoda u svrhu poboljšanja performansi i doprinosi razumijevanju ključnih faktora koji utječu na dugotrajnost i efikasnost perovskitnih fotonaponskih sustava.

(58 stranica, 34 slike, 2 tablice, 33 literaturna navoda, jezik izvornika: Hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: fotonaponske ćelije, kositrov(IV) oksid, metilamonijev jodid, nečistoće, perovskit, strujno-naponska svojstva, titanijev(IV) oksid.

Mentori: prof. dr. sc. Mirta Rubčić i dr. sc. Andreja Gajović  
Neposredni voditelj: dr. sc. Vedran Kojić

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Mirta Rubčić, Redoviti profesor
  2. izv. prof. dr. sc. Gordan Horvat, Izvanredni profesor
  3. izv. prof. dr. sc. Đani Škalamera, Izvanredni profesor
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Jana Pisk, Izvanredni profesor

Datum diplomskog ispita: 23.9.2024.



University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### PREPARATION AND CHARACTERISATION OF PEROVSKITE SOLAR CELLS

Stjepan Dolić

This thesis explores the effect of impurities in methylammonium iodide on the stability of perovskite thin films and how substituting titanium(IV) oxide with tin(IV) oxide as the electron-transporting material in the perovskite solar cell affects the  $I$ - $V$  characteristics. Results show that impurities in methylammonium iodide can decrease the perovskite bandgap and lower its long-term stability. Also, substituting titanium(IV) oxide with tin(IV) oxide as the electron-transporting layer results in higher open-current voltage but show lower power conversion efficiencies due to lower morphological and interface thin-film quality. This research provides a guideline for further optimisation of the used materials and experimental methods to enhance the performance of perovskite solar cells. This work contributes to understanding the key factors that influence the durability and efficiency of perovskite photovoltaic systems.

(58 pages, 34 figures, 2 tables, 33 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: impurities,  $I$ - $V$  characteristics, methylammonium iodide, perovskite, solar cells, tin(IV) oxide, titanium(IV) oxide

Mentors: Dr. Mirta Rubčić, Full Professor and Dr. Andreja Gajović, Head of Laboratory  
Assistant mentor: Dr. Vedran Kojić

Reviewers:

1. Dr. Mirta Rubčić, Full Professor
  2. Dr. Gordan Horvat, Associate Professor
  3. Dr. Đani Škalamera, Associate Professor
- Substitute: Dr. Jana Pisk, Associate Professor

Date of exam: 23.9.2024.



## § 1. UVOD

### 1.1. Fotonaponska tehnologija – kratki pregled

Fotonaponska tehnologija prožeta je dugom povijesti čiji je razvoj utemeljen najpropulzivnijim otkrićima u znanosti tijekom 19. i 20. stoljeća. Nakon otkrića fotonaponskog efekta 1839. godine od strane francuskog fizičara Alexandrea Edmoda Becquerela, znanstvenici su ubrzo shvatili da postoji mogućnost crpljenja korisne energije iz Sunčevog zračenja. Međutim, u tadašnje vrijeme postojalo je nekoliko prepreka zbog kojih dugi niz godina ovo otkriće nije doživjelo puni zamah. Manjak detaljnijeg teorijskog razumijevanja elektronske strukture korištenih materijala i metode pripreve monokristalnih poluvodiča visoke čistoće onemogućile su daljnje proučavanje fotonaponskog učinka.<sup>1</sup>

#### *1.1.1. Temeljna znanstvena otkrića*

Adekvatnu pozadinu predložio je Albert Einstein svojim teorijskim opisom fotoelektričnog efekta na kvantnoj razini i Felix Bloch čiji teorem omogućuje opis elektronske strukture kristalnih sustava pomoću energijskih vrpca. Ova su saznanja omogućila teorijsko razumijevanje fotonaponskog efekta i optimalni izbor materijala za fotonaponski sustav u kontekstu elektronske strukture. Međutim, ubrzo postaje jasno kako je za funkcionalni fotonaponski sustav potreban monokristalni poluvodički materijal izrazito visoke čistoće. Ovaj je problem uspješno riješio poljski znanstvenik Jan Czochralski koji 1918. godine predstavlja revolucionarnu metodu za rast jediničnog kristala uzorka metala, koja se nekoliko godina kasnije adaptira za proizvodnju silicija i drugih poluvodičkih materijala. Upravo su ova otkrića u teorijskoj i eksperimentalnoj fizici omogućila eksponencijalni razvoj fotonaponske tehnologije.<sup>1</sup>



### 1.1.2. Silicijska fotonaponska tehnologija – preostali problemi i potreba za istraživanjem novih fotoaktivnih materijala

Iako je kroz povijest otkriveno nekoliko materijala koji se mogu koristiti u fotonaponskim sustavima, silicij se iskristalizirao kao najpovoljniji poluvodič. Silicijske fotonaponske ćelije postižu relativno visoke energetske efikasnosti (26,1%) za sve nižu cijenu,<sup>3</sup> što omogućuje dostupnost fotonaponskih uređaja široj populaciji. Međutim, proizvodnja istih silicijskih fotonaponskih uređaja može biti izrazito štetna za okoliš.

Problem leži u proizvodnom procesu čistog, monokristalnog silicija u kojem se oslobađaju velike količine ugljikovog dioksida i drugih toksičnih plinova te u rezanju čistog silicija u tanke pločice, gdje dolazi do izrazito visoke potrošnje vode (Tablica 1.).<sup>2</sup>

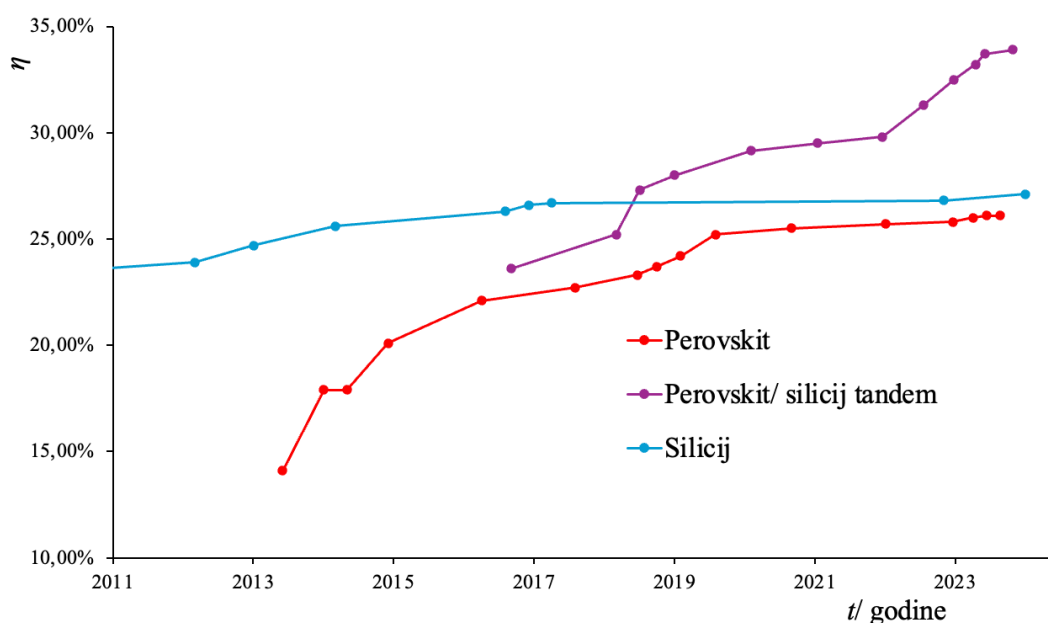
Tablica 1. Procjena utjecaja životnog ciklusa proizvodnje 1 kg silicijskih pločica za različite proizvodne procese (S-P-Si: Modificirana Siemens metoda za proizvodnju polikristalnog silicija; S-S-S: Modificirana Siemens metoda za proizvodnju monokristalnog silicija; M-P-Si: metalurška metoda za proizvodnju polikristalnog silicija; M-S-Si: metalurška metoda za proizvodnju monokristalnog silicija)<sup>2</sup>

Parametar	S-P-Si	S-S-Si	M-P-Si	M-S-Si
Utrošena energija/ MJ	$5,87 \cdot 10^3$	$9,35 \cdot 10^3$	$1,49 \cdot 10^3$	$6,35 \cdot 10^3$
CO <sub>2</sub> / kg	$5,42 \cdot 10^2$	$7,75 \cdot 10^2$	$1,14 \cdot 10^2$	$4,29 \cdot 10^2$
Voda/ kg	$3,34 \cdot 10^3$	$4,97 \cdot 10^3$	$3,85 \cdot 10^2$	$2,28 \cdot 10^3$
NH <sub>3</sub> / kg	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$3,96 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$2,91 \cdot 10^{-3}$
NO <sub>x</sub> / kg	1,38	1,96	$2,93 \cdot 10^{-1}$	1,06
SO <sub>2</sub> / kg	2,60	3,48	$3,72 \cdot 10^{-1}$	1,47

Ovi podaci ukazuju da, iako fotonaponska tehnologija omogućuje obnovljivi izvor energije, proizvodnja silicijskih fotonaponskih uređaja može predstavljati ozbiljan ekološki problem. Upravo je ovaj problem jedan od mnogih motiva iza potrage za novim materijalom koji bi potencijalno unaprijedio fotonaponsku tehnologiju i učinio ju ne samo energetske efikasnijom, već i ekološki prihvatljivom.

## 1.2. Perovskit kao inovativni materijal u fotonaponskim sustavima

U posljednjih nekoliko godina, različiti perovskitni materijali pokazali su se izrazito uspješni u fotonaponskim sustavima (Slika 1.). Istraživanja pokazuju kako neki halogenoplumbati koji kristaliziraju po perovskitnom tipu strukture pokazuju povoljna optička i električna svojstva za fotonaponske sustave. Isti spojevi se dobivaju brzo i jednostavno iz lako-dostupnih materijala.



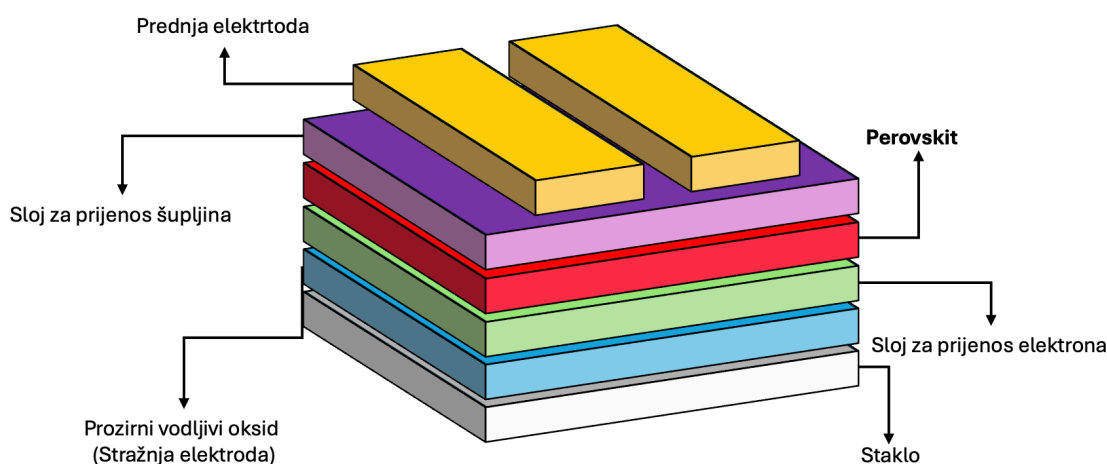
Slika 1. Postignute rekordne energetske efikasnosti fotonaponskih uređaja temeljenih na različitim materijalima.<sup>3</sup>

Struktura halogenoplumbata koji kristaliziraju po tipu strukture perovskita omogućuju efikasnu apsorpciju svjetlosti i konverziju energije zbog nekoliko ključnih karakteristika. Perovskiti poput metilamonijevog trijodoplumbata(II) ( $\text{MAPbI}_3$ ;  $\text{MA}^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) i formamidinijevog trijodoplumbata(II) ( $\text{FAPbI}_3$ ;  $\text{FA}^+ = \text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ ) pokazuju visoki apsorpcijski koeficijent u skoro cijelom vidljivom dijelu spektra što je ključno za visoke performanse fotonaponskih ćelija. Isti materijali također pokazuju visoku mobilnost elektrona i šupljina što omogućuje efikasnu akumulaciju i transport foto-generiranih nosioca naboja.<sup>4</sup>

Manju defekti u pojedinim halogenometalima koji kristaliziraju po tipu perovskita imaju relativno slab utjecaj na život nosioca naboja, što ukazuje da nosioci naboja mogu prijeći duži put prije konačne rekombinacije pa kristalni defekti nemaju značajan utjecaja na nesmetan rad konačnog uređaja. Kemijski sastav perovskitnih materijala se također može prilagoditi u svrhu optimiranja njihovih optičkih i električnih svojstava. Na primjer, supstitucija jodidnih iona s kloridnim ionima može poboljšati kristalizaciju i kvalitetu filmova te omogućuje podešavanje energijskog procjepa materijala. Ove karakteristike zajedno čine perovskitne materijale vrlo pogodnim za upotrebu u fotonaponskim ćelijama, što omogućuje postizanje visoke energetske efikasnosti.<sup>4</sup>

### 1.2.1. Arhitektura perovskitne fotonaponske ćelije

Iako se korišteni materijali u raznim izvođenjima perovskitnih fotonaponskih ćelija mogu razlikovati, tipična arhitektura uglavnom ostaje nepromijenjena (Slika 2.).



Slika 2. Shematski prikaz tipične arhitekture perovskitne fotonaponske ćelije.

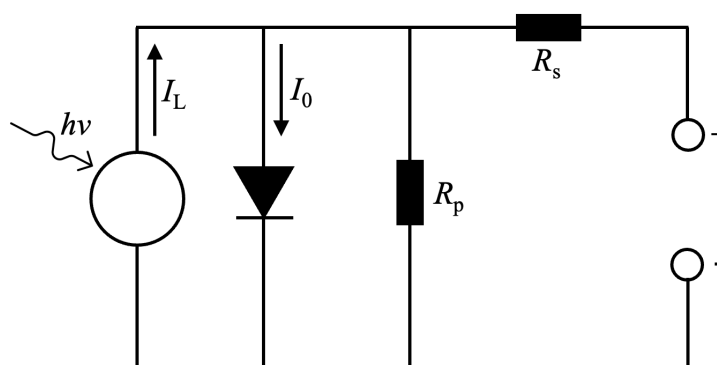
Perovskitni sloj ima ulogu apsorpiranja svjetlosti i generiranja pobuđenih vrsta (elektron i šupljina), a sloj za prijenos elektrona i sloj za prijenos šupljina omogućuju stvaranje električnog polja i separaciju naboja, što je ključno za usmjereni tok elektrona pri osvjetljenju. Navedeni procesi su detaljnije opisani u 2. Poglavlju. Upravo zbog navedenih poželjnih svojstava perovskitnih materijala, cilj ovog diplomskog rada je pripremiti i okarakterizirati perovskitnu fotonaponsku ćeliju te istražiti utjecaj izmjene materijala za prijenos elektrona.

Hipoteza ovog istraživanja: Izmjena titanijevog(IV) oksida s kositrovim(IV) oksidom može dovesti do smanjena degradacije perovskitnog sloja, poboljšanih električnih svojstava i konačno više energetske efikasnosti pripravljene fotonaponske ćelije.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Osnovni principi fotonaponskog sustava – put od Sunca do električne energije

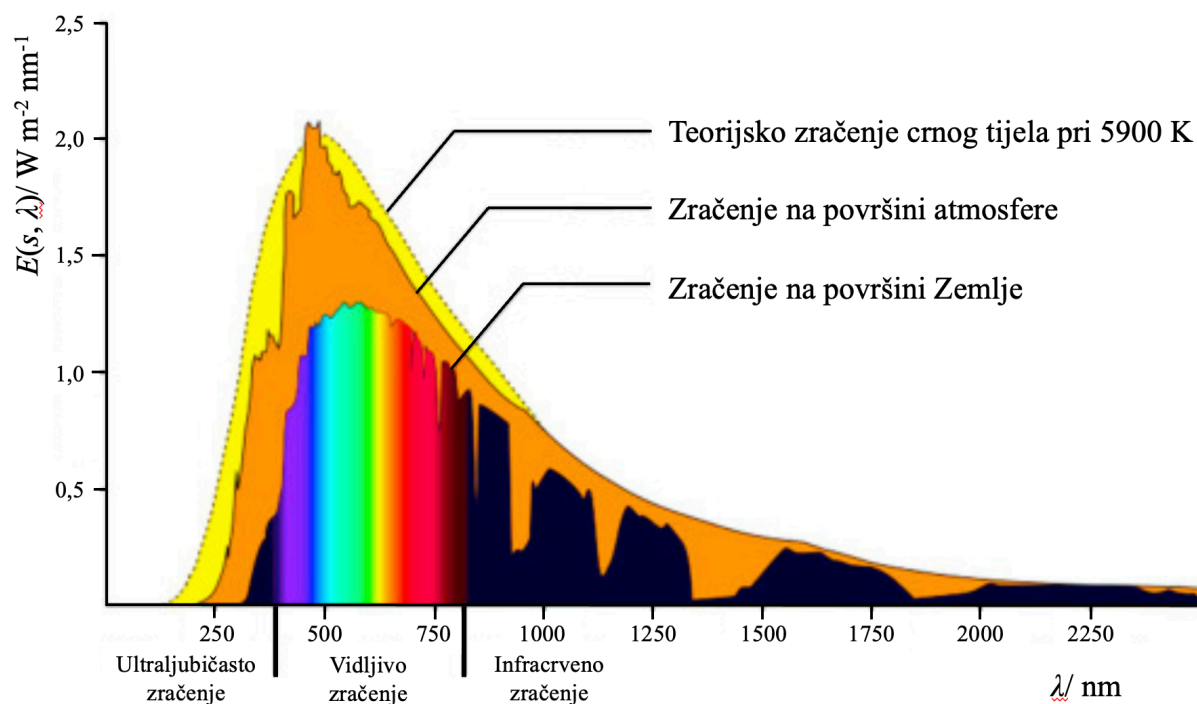
Neovisno o korištenom materijalu, svaka fotonaponska ćelija funkcionira na relativno sličan način (Slika 3.). Princip rada se može podijeliti u dva osnovna koraka: apsorpcija svjetlosti i separacija naboja. Kako bi se osigurala što veća efikasnost ovih procesa, potrebno je uzeti nekoliko faktora u obzir, od kojih najveći utjecaj imaju koeficijent apsorpcije materijala, energijski procjep materijala, rekombinacija naboja uslijed defekata u materijalu i sl.



Slika 3. Shematski prikaz strujnog kruga idealne fotonaponske ćelije

#### 2.1.1. Sakupljanje svjetlosti

Prije nego što se detaljnije obradi proces apsorpcije svjetlosti, potrebno je analizirati sastav Sunčeve svjetlosti koja dolazi do površine Zemlje. Iako je spektar izvornog sunčevog zračenja vrlo sličan onome koji bi se očekivao od zračenja crnog tijela pri 5523 K (temperatura na površini Sunca), spektar zračenja koji dolazi do površine Zemlje je posve drugačiji. Naime, ozon apsorbira veliki udio UV zračenja, dok voda (i manjim dijelom kisik i ugljikov dioksid) u atmosferi apsorbiraju infracrveno zračenje. Drugi plinovi i različite čestice u atmosferi također pridonose smanjenju konačnog intenziteta raspršenjem svjetlosti. Većina zračenja koja dolazi do površine Zemlje je u vidljivom dijelu spektra (Slika 4.).



Slika 4. Ovisnost gustoće spektralnog toka o valnoj duljini mjerena na različitim točkama i teorijsko zračenje crnog tijela pri 5900 K (preuzeto iz reference).<sup>5</sup>

Upadni kut Sunčevog zračenja također igra ulogu s obzirom na činjenicu da različiti kutovi rezultiraju različitim duljinama puta svjetlosti kroz atmosferu, što rezultira različitim konačnim intenzitetima. Moguće je kvantificirati ovu pojavu pomoću tzv. mase zraka (eng. Air Mass, AM) koja se računa na sljedeći način:

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1)$$

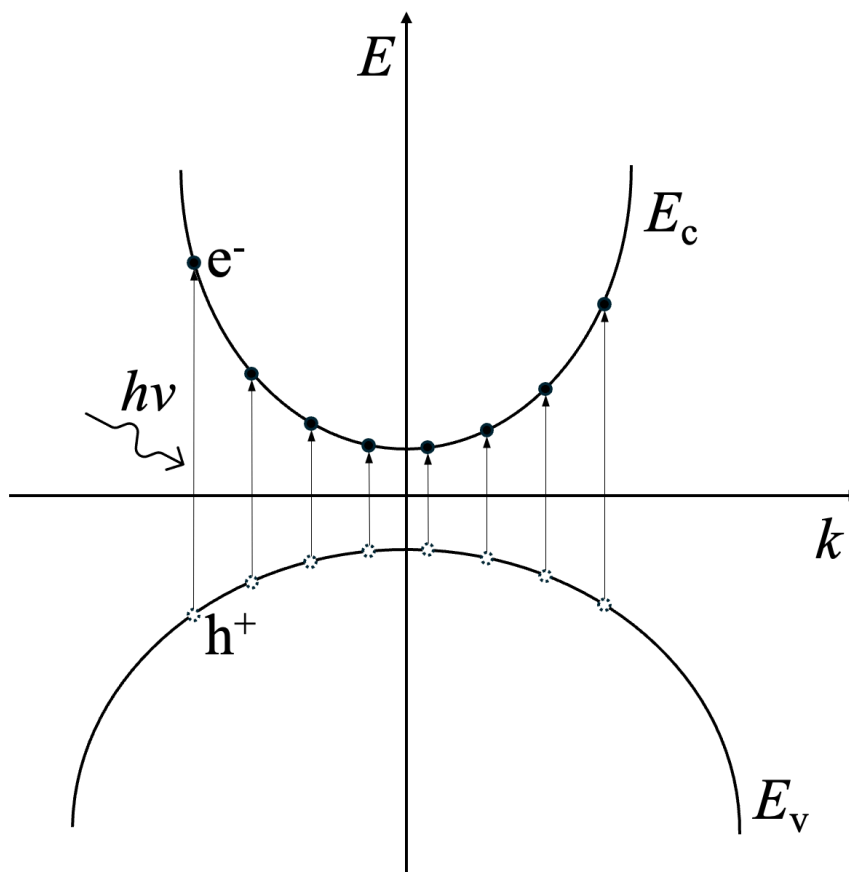
Gdje  $\theta$  predstavlja kut upadnog zračenja. Pri kutu  $\theta = 0^\circ$  Sunce je direktno okomito na površinu Zemlje na točki mjerenja. Što je AM veći, to je duljina puta zračenja kroz atmosferu veća te će intenzitet biti manji. Nakon što zračenje uspješno dosegne površinu fotonaponske ćelije dio svjetlosti će se reflektirati s površine, a ostatak će se transmitirati u ćeliju. Transmitirana svjetlost se zatim može apsorbirati u aktivni materijal i pretvoriti u korisan oblik energije.

Zračenje koje je transmitirano u ćeliju se može djelomično reflektirati od donjeg površinskog sloja, te transmitirati nazad izvan ćelije. Konačno, moguće je da sami površinski materijal djelomično apsorbira zračenje. Ovi nepoželjni procesi mogu se do neke mjere minimizirati izborom površinskih materijala, te promjenom njihove debljine i hrapavosti.<sup>6</sup>

Na temelju informacija o prirodi upadnog zračenja po pitanju intenziteta i spektra valnih duljina, moguće je odabrati prikladan aktivni materijal u fotonaponskoj ćeliji. U kontekstu apsorpcije svjetlosti, potrebno je odabrati takav materijal čiji energijski prijelazi odgovaraju energiji upadnog zračenja. Pojedine energijske razine se različito opisuju ovisno o prirodi korištenih materijala. Ako je materijal molekulske prirode, energijske razine se pripisuju energijama pojedinih molekulskih orbitala te će uslijed apsorpcije najvjerojatniji prijelaz odgovarati onom iz HOMO (eng. *Highest Occupied Molecular Orbital*) u LUMO (eng. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). S druge strane, ako je korišten materijal poluvodičke prirode koji ima (relativno) pravilnu kristalnu strukturu dolazi do međusobne interakcije velikog broja atoma, uslijed čega dolazi do povezivanja pojedinih energijskih nivoa atomskih orbitala i formiranja elektronskih vrpce. Jedini elektronski prijelazi od interesa u ovom slučaju su iz valentne vrpce, gdje su elektroni lokalizirani na pojedine metalne atome ili ionske vrste, u vodljivu vrpcu, gdje elektroni pokazuju visoki stupanj delokalizacije. Osim analize promjena u energijskim stanjima, potrebno je proučiti i svojstva samog pobuđenog stanja kao što su njegov prosječni život i koliko efektivno prenosi naboj.<sup>6</sup>

### 2.1.2. *Dozvoljeni energetski prijelazi i optički apsorpcijski koeficijent*

Na temelju prethodno iznesenih informacija o energijskim prijelazima, moglo bi se zaključiti da su jedini dozvoljeni prijelazi oni pri kojem upadno zračenje ima jednaku energiju kao energijski procjep materijala. Međutim, to nije slučaj. Za potpuno razumijevanje elektronskih prijelaza u poluvodičkim materijalima, potrebno je razumjeti koji su prijelazi dozvoljeni i koji su uvjeti koji određuju dostupnost pojedinih prijelaza. Naime, energija valentne i vodljive vrpce su ovisne o količini gibanja elektrona koje mora biti očuvano pri samom prijelazu (Slika 5.).



Slika 5. Shematski prikaz ovisnosti dozvoljenih elektronskih prijelaza iz rubova valentne i vodljive vrpce u ovisnosti o energiji ( $E$ ) i količini gibanja elektrona ( $k$ ).

Usljed energijskog prijelaza, mijenja se valna funkcija koja opisuje stanje u kojem se elektron nalazi. Za vrijeme samog procesa apsorpcije svjetlosti, elektron se opisuje valnom funkcijom  $\Psi(x,t)$  koja se može izraziti kao linearna kombinacija valnih funkcija elektrona u valentnoj vrpici ( $\Psi_v$ ) i vodljivoj vrpici ( $\Psi_c$ ):

$$\Psi_t(x,t) = c_v(t)\Psi_v(x,t) + c_c(t)\Psi_c(x,t) \quad (2)$$

gdje  $c_v$  i  $c_c$  predstavljaju koeficijente pojedinih stanja. Prije apsorpcije ( $t=0$ ) elektron se nalazi samo u valentnoj vrpici ( $c_v = 1$ ;  $c_c = 0$ ). Nakon apsorpcije zračenja ( $t \rightarrow \infty$ ) elektron se nalazi samo u vodljivoj vrpici ( $c_v = 0$ ;  $c_c = 1$ ).<sup>7</sup>



Za vrijeme samog prijelaza, ključno je razumjeti kako dolazi do navedenog prijelaza i kojom se brzinom odvija u svrhu konačnog izračuna apsorpcijskog koeficijenta materijala. Brzina prijelaza iz jednog u drugo stanje  $W_{v \rightarrow c}$  opisuje se Fermijevim zlatnim pravilom pomoću jednadžbe:

$$W_{v \rightarrow c} = \frac{4\pi^2}{h} |\langle \Psi_v | \hat{H}' | \Psi_c \rangle|^2 g_r(E_{ph}) \approx \alpha_{\max} \quad (3)$$

gdje  $h$  predstavlja Planckovu konstantu i  $\hat{H}'$  predstavlja perturbirani član Hamiltonijana. Funkcija  $g_r$  predstavlja reduciranu gustoću dostupnih stanja u ovisnosti o energiji upadnog zračenja  $E_{ph}$  i aproksimativno se računa jednadžbom:

$$g_r(E_{ph}) = \int_V \frac{2}{8\pi^3} \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - E_{ph}) d^3k \quad (4)$$

gdje  $E_c(\vec{k})$  i  $E_v(\vec{k})$  predstavljaju energiju valentne i vodljive vrpce koja je ovisna o količini gibanja elektrona  $k$ . Brzina prijelaza pokazana u jednadžbi (3) često se koristi kao aproksimacija maksimalnog apsorpcijskog koeficijenta  $\alpha_{\max}$ , što je ključno svojstvo bilo kojeg poluvodičkog materijala u fotonaponskom uređaju.<sup>6</sup>

Konačno, moguće je izračunati apsorpcijski koeficijent  $\alpha$  pomoću izraza za maksimalni apsorpcijski koeficijent ( $\alpha_{\max}$ ) koji je pokazan u jednadžbi (3) i Fermi-Diracove distribucije:

$$\alpha = \alpha_{\max}(f_v - f_c) \quad (5)$$

gdje  $f_v$  i  $f_c$  predstavljaju particijske funkcije elektrona u valentnoj, odnosno vodljivoj vrpci. Iste particijske funkcije proizlaze iz Fermi-Diracove distribucije fermiona:

$$f_v = \frac{1}{e^{(E_v(\vec{k}) - E_{Fv})/kT} + 1}; f_c = \frac{1}{e^{(E_c(\vec{k}) - E_{Fc})/kT} + 1} \quad (6)$$

gdje  $E_{Fv}$  i  $E_{Fc}$  predstavljaju kvazi-Fermijeve razine valentne i vodljive vrpce,  $k$  predstavlja Boltzmannovu konstantu i  $T$  predstavlja apsolutnu temperaturu.

### 2.1.3. Separacija naboja

Nakon što je ugrubo razjašnjen proces stvaranja pobuđenih vrsta predstavlja se idući problem. Jednom kada se elektron nekog materijala pobudi, ne postoji nikakva vanjska sila koja bi definirala njegov smjer kretanja zbog čega će se elektron relaksirati nazad u osnovno stanje. Potrebno je prisustvo električnog polja koje vrši silu nad elektronima kako bi mogli imati definiran smjer kretanja. Drugim riječima, električno polje je potrebno za generiranje toka elektrona bez kojeg nije moguće pretvoriti apsorbirano zračenje u korisnu energiju, odnosno rad. Električno polje se stvara formacijom pozitivno i negativno nabijenog sloja materijala koji su u kontaktu. Prosječna brzina elektrona ( $v_d$ ) uzrokovana električnim poljem se može izraziti kao:

$$v_d = \frac{qt_r}{m_e^*} \xi \quad (7)$$

gdje je  $q$  naboj elektrona,  $m_e^*$  je efektivna masa elektrona i  $\xi$  je jakost električnog polja. Varijabla  $t_r$  predstavlja prosječno vrijeme relaksacije, odnosno prosječno vrijeme potrebno da se elektron sudari s drugom česticom, što uzrokuje njegovo kretanje nasumičnim, a često i relaksaciju u osnovno stanje. Tok elektrona se opisuje kao:

$$J_e = qn v_d \quad (8)$$

gdje  $n$  predstavlja broj slobodnih elektrona. Kako bi se opisao potpuni tok naboja, potrebno je opisati i kretanje pozitivnog naboja čiji je smjer kretanja suprotan smjeru kretanja elektrona. Ovakva fiktivna čestica naziva se šupljinom (eng. hole). Moguće je opisati tok šupljina analognom jednadžbom:

$$J_h = qp v_d \quad (9)$$

gdje  $p$  predstavlja broj šupljina. U idealnom slučaju, broj šupljina je jednak broju slobodnih elektrona. Ukupni tok naboja se može predstaviti kao zbroj tokova elektrona i šupljina, iz čega je moguće izraziti ukupnu vodljivost  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{J}{\xi} = \frac{qv_d}{\xi} (n + p) = q\mu_e n + q\mu_h p \quad (10)$$

gdje  $\mu_e$  i  $\mu_h$  predstavljaju mobilnost nosioca naboja; elektrona, odnosno šupljine. Kretanje elektrona je osim sile uzrokovane električnim poljem uvjetovano i difuzijom. Čestice imaju težnju kretati se prema prostoru manje koncentracije. Ova pojava utječe na konačan elektronski tok  $J_e$ , te se može opisati jednadžbom prema prvom Fickovom zakonu:

$$J_e = qD_e \frac{dn}{dx} \quad (11)$$

gdje je  $D_e$  difuzijska konstanta elektrona.<sup>6</sup>

Jednadžba difuzijski kontroliranog toka šupljina  $J_h$  analogna je jednadžbi elektronskog toka:

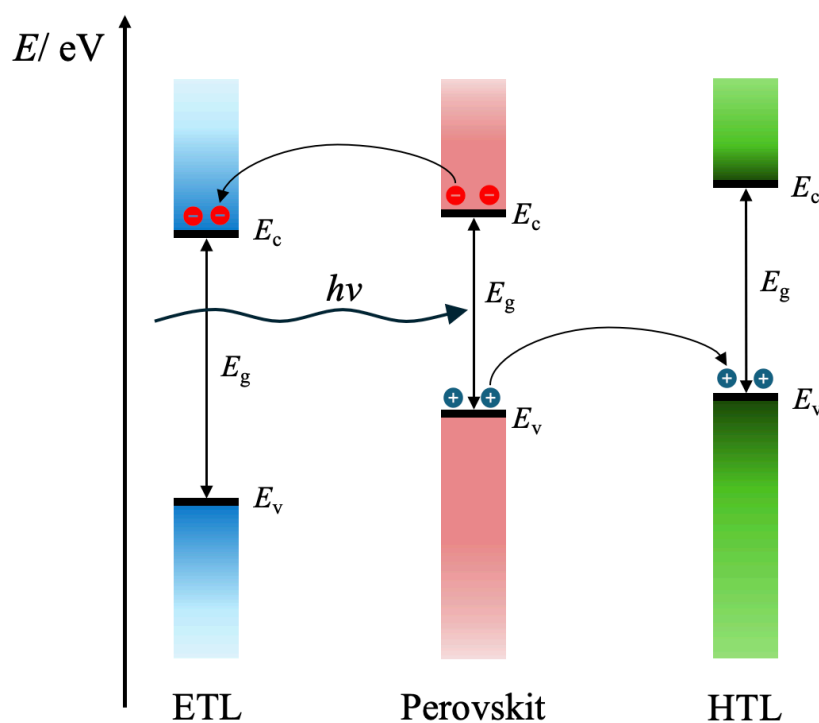
$$J_h = -qD_h \frac{dp}{dx} \quad (12)$$

gdje je  $D_h$  difuzijska konstanta šupljina. Važno je primijetiti da je u ovom slučaju predznak toka elektrona suprotan od predznaka toka šupljina. Ova dva opisana procesa toka naboja su fundamentalno povezana, zbog čega difuzijske konstante i pripadajuće mobilnosti nositelja naboja nisu međusobno nezavisne. Njihova relacija može se opisati Einsteinovim relacijama:

$$D_e = \frac{kT}{q} \mu_e \quad ; \quad D_h = \frac{kT}{q} \mu_h \quad (13)$$

gdje je  $k$  Boltzmannova konstanta i  $T$  je apsolutna temperatura.<sup>6</sup>

U svrhu efikasne separacije naboja, potrebni su dodatni materijali unutar fotonaponske ćelije koji će omogućiti nastanak unutarnjeg električnog polja. Drugim riječima, dodatni materijali formiraju pozitivno i negativno nabijeno područje koje će imati ulogu unutarnjeg električnog polja koje izaziva silu nad foto-pobuđenim delokaliziranim elektronima. Za pravilni odabir spomenutih dodatnih materijala, potrebno je razmotriti njihove energijske procjepe (Slika 6.). U slučaju perovskitnih fotonaponskih ćelija, korišteni materijali su u obliku polikristalnih zrna prosječne veličine 50 nm.

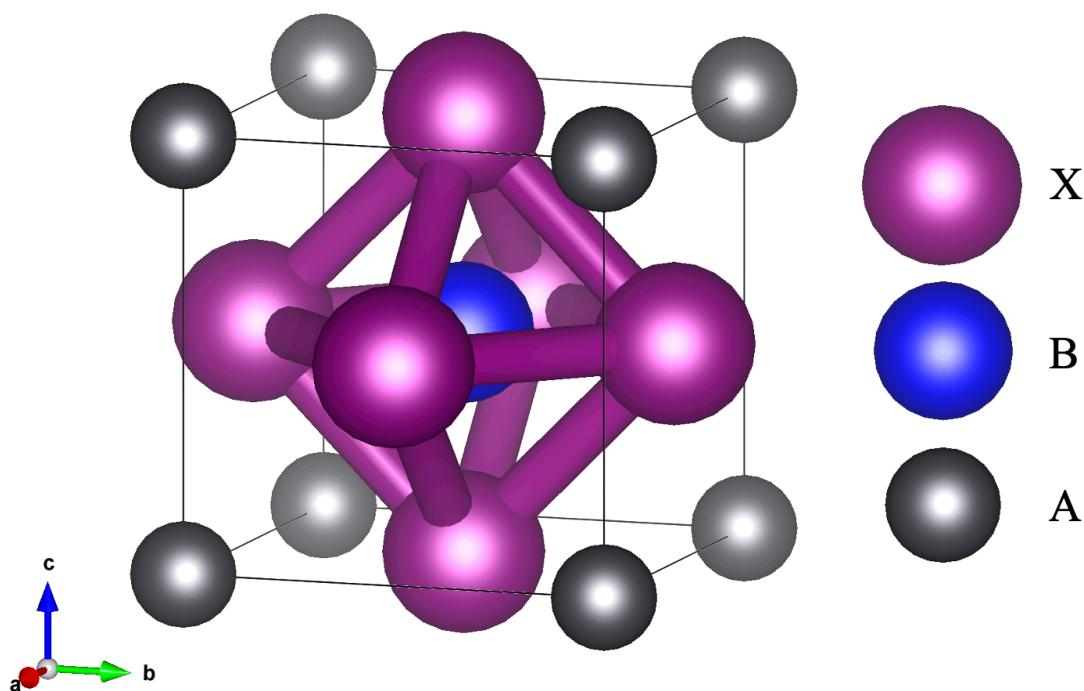


Slika 6. Prikaz dijagrama energijskih procjepa pojedinih materijala unutar fotonaponske ćelije i mehanizam separacije naboja (ETL: engl. *Electron-Transporting Layer*; HTL: *Hole-Transporting Layer*).

Dijagram prikazan na Slici 6. prikazuje dva najbitnija svojstva koja energijski procjepi navedenih dodatnih materijala moraju imati. Za efikasan transport naboja, sloj ETL mora imati nešto nižu energiju vodljive vrpce nego što je energija vodljive vrpce perovskitne faze. Analogno, isto pravilo vrijedi za valentnu vrpcu sloja HTL koji mora imati nešto višu energiju valentne vrpce od perovskitnog materijala. Dodatno, energijski procjepi sloja ETL i HTL moraju biti širi od energijskog procjepa perovskitnog materijala u svrhu izbjegavanja nepoželjnih procesa rekombinacije naboja. Iz ovog razloga, materijali za prijenos elektrona obično imaju energijski procjep između 3,5 eV i 5,0 eV, sloj za prijenos šupljina između 2,0 i 3,0 eV, dok perovskitni sloj ima energijski procjep oko 1,3 eV. Upadno zračenje također mora proći kroz sloj za prijenos elektrona, zbog čega se biraju materijali s drastično većim energijskim procjepima.<sup>8</sup>

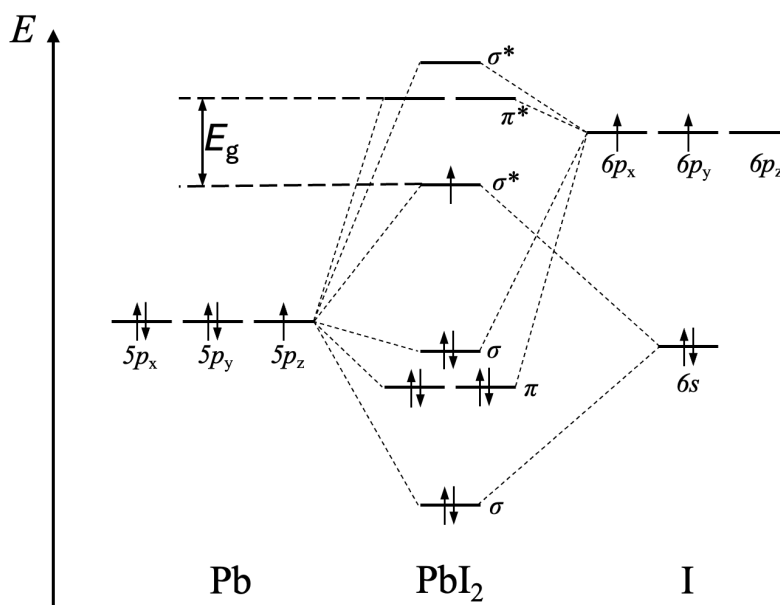
## 2.2. Interpretacija fizikalnih svojstava iz strukturnih karakteristika perovskitnih spojeva

Spojevi čije je struktura po tipu perovskita imaju općenitu formulu  $ABX_3$  i mogu kristalizirati u prostornoj grupi kubičnoj  $Pm\bar{3}m$  strukturi (Slika 7.) ali i u tetragonskoj i rompskoj strukturi uslijed elongacije u jednom ili više smjerova uslijed različitog omjera veličine ionskih vrsta i temperature.<sup>9</sup> Kao što je prethodno spomenuto, najčešći perovskitni spojevi korišteni u fotonaponskim ćelijama su metilamonijev trijodoplumbat(II) ( $MAPbI_3$ ) i formamidinijev trijodoplumbat(II) ( $FAPbI_3$ ).



Slika 7. Prikaz opće kristalne strukture perovskitnih spojeva.

U slučaju dva prethodno navedena spoja, elektronski prijelaz pri apsorpciji zračenja je iz protuvezne  $\sigma^*$  molekulske orbitale nastale destruktivnom interferencijom  $5p$  orbitale olova i  $6s$  orbitale joda u  $\pi^*$  protuveznu orbitalu nastalu destruktivnom interferencijom  $5p$  orbitale olova i  $6p$  orbitale joda. Energijska razlika između te dvije molekulske orbitale odgovara energijskom procjepu spoja (Slika 8.).



Slika 8. Shematski prikaz molekulske orbitalne dijagrama olovova(II) jodida ( $\theta(\text{I-Pb-I})=90^\circ$ ).

Dobivena elektronska struktura prikazana u Slici 8. ovisna je o geometriji kristalne ćelije i relativnom rasporedu prisutnih vrsta. Naime, međusobni raspored nabijenih vrsta mijenja njihovu međusobnu udaljenost, a time i elektrostatski potencijal koji konačno doprinosi energijskim razinama pojedinih stanja.<sup>10</sup>

Za nastanak perovskitne strukture u kojoj je vezni kut  $\theta(\text{I-Pb-I})=90^\circ$ , koji rezultira prikazanom elektronskom strukturom, odgovoran je kation koji je prisutan u volumnoj šupljini kubične rešetke. Za primjeren odabir željenog kationa potrebno je uzeti u obzir veličine pojedinih iona prisutnih u kristalnoj rešetci. Victor Moritz Goldschmidt predstavio je faktor

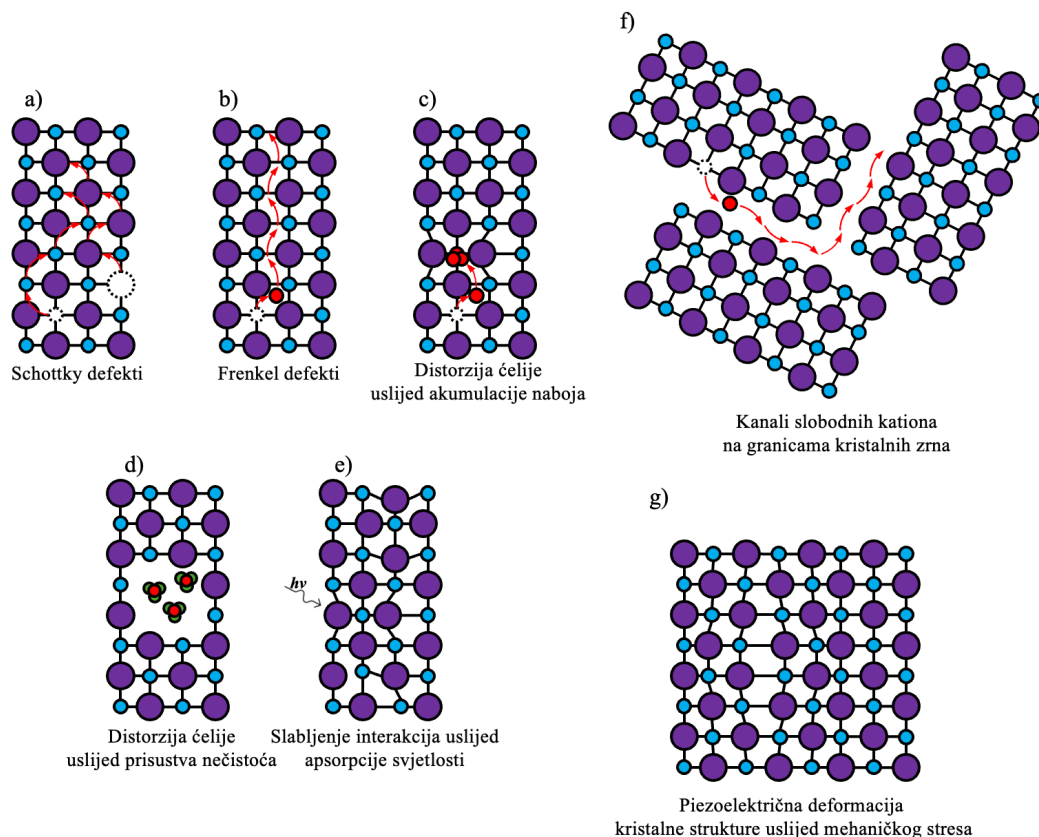
tolerancije  $t$  na temelju kojeg je moguće aproksimativno provjeriti jesu li relativne veličine ionskih vrsta u sustavu kompatibilne za kristalizaciju u perovskitnoj strukturi:

$$t = \frac{r(\text{Pb}^{2+}) + r(\text{I}^-)}{\sqrt{2}(r(\text{A}^+) + r(\text{I}^-))} \quad (14)$$

gdje  $r(\text{Pb}^{2+})$  i  $r(\text{I}^-)$  predstavljaju radijus olovovog(II) kationa i jodidnog aniona u jediničnoj kristalnoj ćeliji perovskitne strukture, a  $r(\text{A}^+)$  predstavlja radijus centralnog kationa (MA, FA) u istoj kristalnoj strukturi.<sup>11</sup>

### 2.2.1. Degradacijski procesi perovskitne strukture

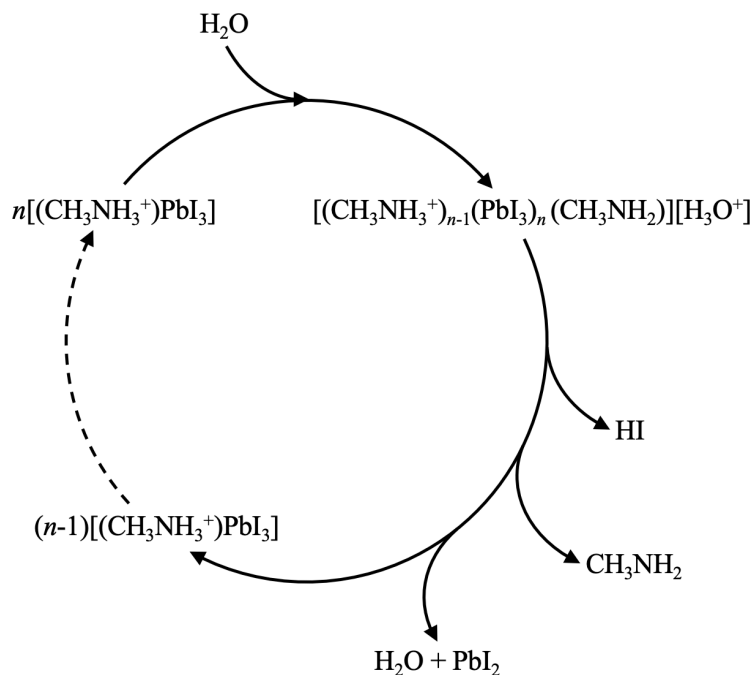
Jedan od glavnih izazova koji ograničava uporabu perovskitnih fotonaponskih ćelija je njihova operativna (ne)stabilnost. Naime, perovskitni materijali su izrazito podložni reverzibilnim i ireverzibilnim procesima degradacije, što konačno rezultira niskim životnim vijekom konačnog fotonaponskog sustava. Izvor problema leži u podložnosti same perovskitne strukture raznim vrstama deformacija. Monovalentni kation  $\text{B}^+$  ima tendenciju „ispasti“ iz odgovarajućeg mjesta, pri čemu može izlaziti iz strukture (ili kroz samu rešetku ili kanalima koji se formiraju na granicama faza kristalnih zrna) (Slika 9. a), b), f)) ili se akumulirati na jednom mjestu i deformirati strukturu (Slika 9. c)). Druge deformacije mogu biti uzrokovane vanjskim uvjetima, kao što su apsorpcija svjetlosti (Slika 9. e)); prisutnost nečistoća unutar strukture (Slika 9. d)) i piezoelektrične deformacije uslijed mehaničkog stresa (Slika 9. g)).<sup>12</sup>



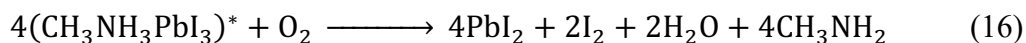
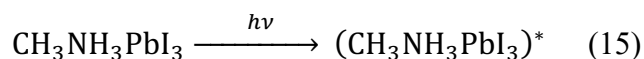
Slika 9. Shematski prikaz najčešćih deformacija prisutnih u perovskitnoj kristalnoj strukturi.

Promjena položaja kationa  $B^+$  mijenja potencijal između ostalih iona u kristalnoj strukturi, što dovodi do destabilizacije kubične strukture i konačne promjene u heksagonsku kristalnu fazu, pri čemu dolazi do nekoliko mogućih kemijskih reakcija. Te reakcije su često potpomognute prisutnošću kisika, vode i svjetlosti, što dodatno otežava njihovo suzbijanje. Prisustvo vode u atmosferi potiče kiselinsko-baznu reakciju, što se u literaturi pokazalo posebno izraženo u slučaju metilamonijeva olovovog(II) jodida (Slika 10.).





Slika 10. Shema degradacijskih reakcija metilamonijeva trijodoplumbata(II) u prisustvu vode. Termodinamička ravnoteža ovog niza reakcija je dodatno pomaknuta u smjeru degradiranih vrsta u prisustvu svjetlosti i kisika pobudom metilamonijeva trijodoplumbata(II), pri čemu dolazi i do oksidacije joda:<sup>13</sup>



Razumijevanje degradacijskih procesa je ključan korak ne samo u poboljšanju izdržljivosti perovskitnih fotonaponskih ćelija, već i poboljšanju njihove energetske efikasnosti koja zbog navedenih deformacija i nepoželjnih reakcija ima značajno niže vrijednosti.

### 2.3. Metode karakterizacije

Za adekvatnu karakterizaciju fotonaponskih ćelija, potrebno je provesti detaljnu analizu svojstava pojedinih korištenih materijala i konačne energijske efikasnosti. Bez prethodnog poznavanja svojstava korištenih spojeva, nemoguće je pretpostaviti njihovu funkcionalnost. Potpuno razumijevanje dobivenih mjerenja također može davati uvid u eventualne strukturne deformacije. U nastavku ovog poglavlja prezentirat će se ključne analitičke metode koje se najčešće koriste za proučavanje strukturnih i optoelektroničkih svojstava tankih filmova korištenih materijala te strujno-naponska mjerenja koja ne samo omogućuju određivanje energijske efikasnosti, već i daje uvid u strukturne karakteristike pojedinih materijala.

#### 2.3.1. Električna mjerenja i određivanje $I$ - $V$ krivulje

Potrebno je matematički opisati promatranu fotonaponsku ćeliju na takav način koji omogućuje interpretaciju mjerljivih vrijednosti u svrhu određivanja efikasnosti pretvorbe svjetlosne u električnu energiju. Opis ćelije se razlikuje u odsustvu, odnosno prisustvu osvjetljenja. U odsustvu osvjetljenja sustav je opisan kao idealna dioda u ovisnosti jakosti struje  $I$  o naponu  $V$  prema jednadžbi:

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (17)$$

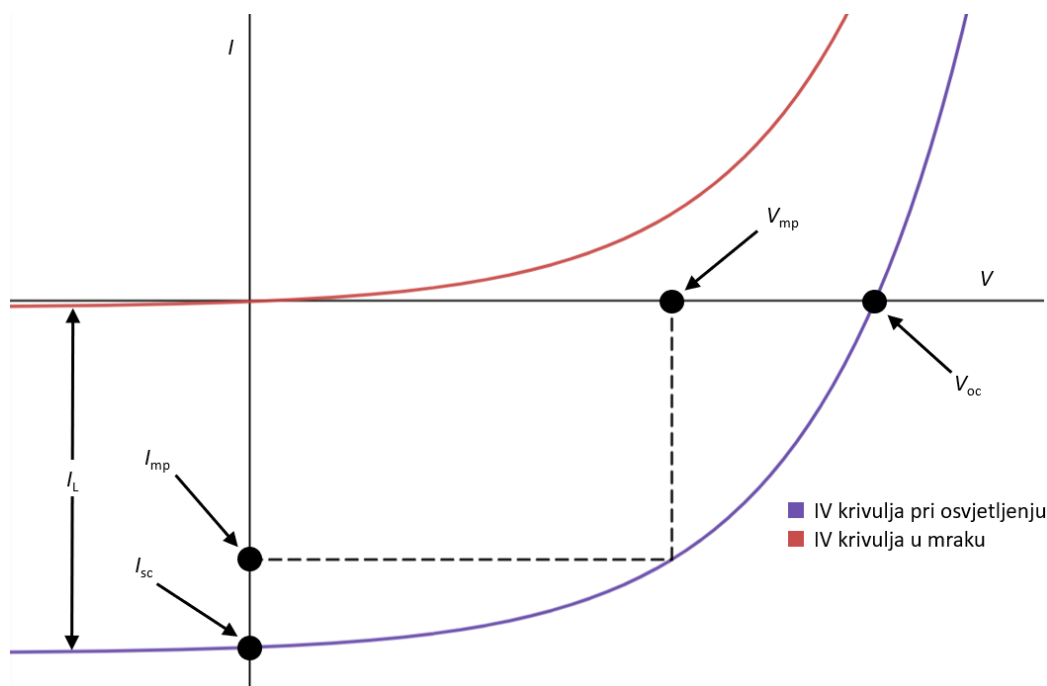
gdje  $I_0$  predstavlja tzv. gustoću jakosti struje, koja je opisana jednadžbom:

$$I_0 = A \left( \frac{qD_e n_i^2}{L_e N_A} + \frac{qD_h n_i^2}{L_h N_D} \right) \quad (18)$$

gdje  $A$  predstavlja kontaktnu površinu dvaju slojeva,  $N_D$  i  $N_A$  predstavljaju broj donora, odnosno akceptora elektrona te  $L_e$  i  $L_h$  predstavljaju tzv. difuzijsku duljinu elektrona, odnosno šupljina. U kontekstu perovskitnih fotonaponskih ćelija, ulogu donora elektrona ima materijal za prijenos šupljina, a ulogu akceptora ima materijal za prijenos elektrona. Jednadžba ovisnosti jakosti struje o naponu pri osvjetljenju je analogna jednadžbi koja opisuje sustav u mraku:

$$I = I_L - I_0 \left[ \exp\left(\frac{q(V+IR_s)}{kT}\right) \right] - \frac{V+IR_s}{R_p} \quad (19)$$

gdje  $I_L$  predstavlja razliku u jakosti struje uslijed osvjetljenja,  $R_s$  predstavlja serijski otpor i  $R_p$  predstavlja paralelni otpor unutar fotonaponske ćelije. Iz jednadžbi (18) i (19) vidljivo je da se krivulja translata za  $I_L$  uslijed osvjetljenja. Ovakav prikaz podataka se zovu  $I$ - $V$  krivulje (Slika 11.).



Slika 11. Grafički prikaz  $I$ - $V$  krivulje fotonaponske ćelije pri osvjetljenju, odnosno u mraku.

Točke  $I$ - $V$  krivulje prikazane na Slici 11. mogu se eksperimentalno izmjeriti mjerenjem jakosti struje (ne)osvjetljene fotonaponske ćelije promjenom vanjskog napona. Na Slici 11. prikazano je nekoliko ključnih vrijednosti koje je potrebno iščitati iz mjerenja u svrhu određivanja efikasnosti ćelije.  $V_{mp}$  i  $I_{mp}$  predstavljaju napon, odnosno jakost struje za čije vrijednosti odgovara maksimalna snaga ćelije  $P_{max}$ . Snaga ćelije se računa kao produkt jakosti struje i napona, te se iz dobivene funkcije određuju vrijednosti koje odgovaraju maksimumu:

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{V=V_{mp}} = \left(\frac{d(-IV)}{dV}\right)_{V=V_{mp}} = 0 \quad (20)$$

Nadalje, vrijednosti na Slici 11. označene kao  $V_{oc}$  i  $I_{sc}$  predstavljaju napon ćelije pri beskonačnom otporu (otvoreni krug, eng. open circuit), odnosno jakost struje pri zanemarivom otporu (kratki spoj, eng. short circuit). Vrijednost  $I_L$  predstavlja razliku jakosti struje uslijed

osvjetljenja, što je u skladu sa jednadžbom (19). U idealnom slučaju, vrijednost  $I_L$  biti će jednaka  $I_{sc}$ . Iz navedenih vrijednosti moguće je izračunati tzv. Fill Factor  $FF$  prema jednadžbi:

$$FF = \frac{I_{mp}V_{mp}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (21).$$

Konačno, pomoću izračunate vrijednosti za  $FF$  moguće je izračunati efikasnost ćelije  $\eta$  prema sljedećoj jednadžbi:

$$\eta = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{P_{uk}} \quad (22)$$

gdje  $P_{uk}$  predstavlja ukupnu snagu elektromagnetskog zračenja (svjetlosti) koje pada na fotonaponsku ćeliju. Jednadžbe (21) i (22) omogućuju intuitivno razumijevanje dobivenih mjerenja bez preciznog računanja  $FF$ . Naime, što je oštiri maksimum snage, to će funkcija u mjerenom području biti više nalik kvadratu. Posljedica ovoga su veće vrijednosti Fill Factor-a i konačno veća efikasnost ćelije. Vrijednosti  $FF$  su posljedica prethodno spomenutog serijskog, odnosno paralelnog otpora i vrijednosti istih otpora se mogu iskoristiti za interpretaciju kvalitete pojedinih tankih filmova i njihovog međusobnog kontakta. Visoki serijski otpor se najčešće interpretira kao visoki stupanj degradacije ili deformacije tankih slojeva i na  $I$ - $V$  krivulji se očituje kao povećanje nagiba krivulje oko točke  $J_{sc}$ . S druge strane, nizak paralelni otpor se objašnjava kroz sniženu kvalitetu kontakta između pojedinih slojeva uslijed čega dolazi do nepoželjnih putova fotogenerirane struje koji rezultiraju s padom konačnog napona i jakosti struje fotonaponske ćelije. Smanjeni paralelni otpor se na  $I$ - $V$  mjerenjima očituje kroz smanjeni nagib krivulje oko točke  $V_{oc}$ .<sup>6</sup>

### 2.3.2. Tankoslojna apsorpcijska spektroskopija i određivanje energijskog procjepa

Energijski procjep je jedno od ključnih svojstava bilo kojeg fotonaponskog materijala. Bez informacija o energijskom procjepu materijala, nemoguće je modelirati njegovu uporabu u fotonaponskim sustavima. U slučaju perovskitnih fotonaponskih ćelija, slojevi pojedinih materijala nanose se kao tanki slojevi te je potrebna eksperimentalna metoda koja je prikladna za takve supstrate. U tu svrhu, koristi se tankoslojna apsorpcijska spektroskopija.

Usljed interakcije materijala sa upadnim zračenjem, ukupni intenzitet  $I$  pri valnoj duljini  $\lambda$  tog zračenja se može opisati jednadžbom:

$$I(\lambda) = A(\lambda) + R(\lambda) + T(\lambda) \quad (23)$$

gdje  $A(\lambda)$  predstavlja intenzitet apsorbiranog zračenja,  $R(\lambda)$  intenzitet reflektiranog zračenja i  $T(\lambda)$  intenzitet transmitiranog zračenja. Transmitirano zračenje se može opisati integriranim Beer-Lambertovim zakonom:

$$T(\lambda, x) = I_0(\lambda)e^{\alpha(\lambda)x} \quad (24)$$

gdje  $I_0(\lambda)$  predstavlja intenzitet upadnog zračenja,  $\alpha(\lambda)$  koeficijent apsorpcije i  $x$  debljinu tankog sloja. Nadalje, Taucova metoda omogućuje određivanje energijskog procjepa pomoću relacije:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} \propto (h\nu - E_g) \quad (25)$$

gdje  $n$  predstavlja faktor „preklapanja“ energijskih vrpca. U slučaju direktnog energijski procjepa između valentne i vodljive vrpce, faktor  $n$  iznosi 0,5, a u slučaju indirektnog energijskog procjepa  $n$  iznosi 2. Relacija prikazana u jednadžbi (25) omogućuje određivanje energijskog procjepa pomoću mjerenja transmitancije svjetlosti kroz tanki film pri danom spektru valnih duljina.<sup>14</sup>

### 2.3.3. Rendgenska difrakcija

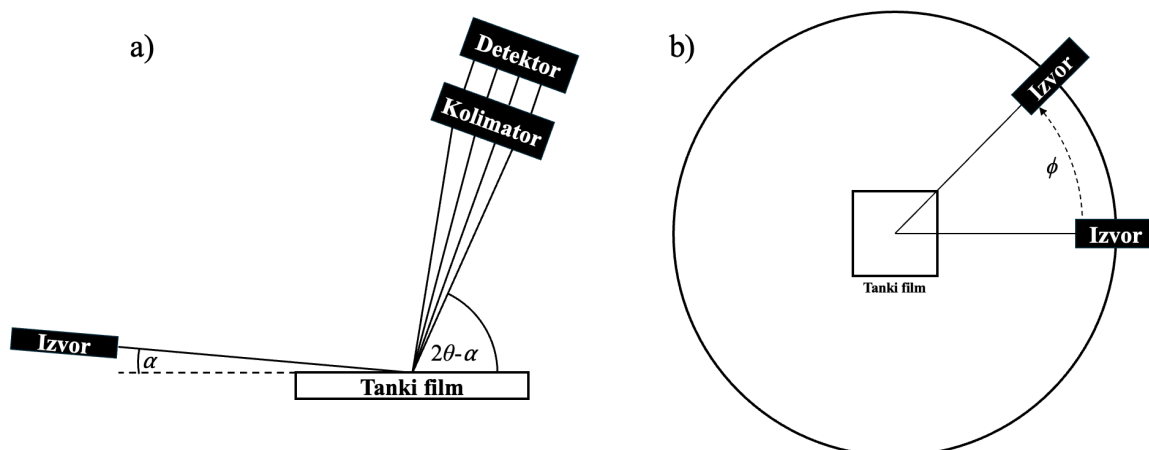
Kako bi se moglo utjecati na parametre ćelije i popraviti ih, potrebna je metoda pomoću koje je moguće dobiti uvid u strukturu materijala koji se koriste za pripremu fotonaponskih ćelija. Rendgenska difrakcija se u ovom radu pokazala kao jedna od najpogodnijih metoda za prikupljanje takvih informacija. Slijedi kratki opis ove metode.

Ukoliko upadno zračenje ima kraću valnu duljinu ( $\lambda$ ) od parametra jedinične kristalne ćelije materijala, dolazi do ogiba zračenja pri kutu  $\theta$  koje se može opisati Braggovom jednadžbom:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (26)$$

gdje  $n$  predstavlja red difrakcije od koje je došlo do ogiba detektirane zrake i  $d$  predstavlja jedan od parametara jediničnog kristala.

Međutim, klasične difrakcijske metode (difrakcija na prahu ili difrakcija na monokristalu) nisu pogodne za analizu tankih filmova materijala. Pri relativno velikim upadnim kutovima, rendgensko zračenje može proći kroz tanki film i difraktirati se na podlozi na kojoj se tanki film nalazi, što uvodi pozadinu koja otežava ili onemogućuje strukturnu analizu materijala od interesa. Upravo se zbog ovog problema koristi rendgenska difrakcija za mali upadni kut (engl. *Grazing Incidence X-ray Diffraction*, GIXRD). Glavna razlika između navedene metode i „klasičnih“ difrakcijskih metoda je upravo mali upadni kut  $\alpha$ . Ovakva metoda omogućuje dulji put zračenja kroz tanki film, što uklanja problem pozadine dobivene od podloge. Instrumentacijska postava prikazana je na Slici 12.<sup>15</sup>



Slika 12. Shematski prikaz instrumentacijske postave GIXRD a) iz bočne perspektive; b) iz ptičje perspektive.

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Korišteni materijali

U Tablici 2. Prikazani su svi materijali korišteni za pripravu perovskitnih fotonaponskih ćelija.

Tablica 2. Popis korištenih materijala za eksperimentalnu pripravu perovskitnih fotonaponskih ćelija

Materijal	Čistoća	Proizvođač
Izopropanol	p.a.	Gram-Mol, Zagreb, Hrvatska
Aceton	99%	Gram-Mol, Zagreb, Hrvatska
T-Rex (deterdžent)	-	T.T.T., Sveta Nedjelja, Hrvatska
Dietil-eter	≥99%	Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
Diklormetan	≥99,8%	Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
Dimetil-sulfoksid	≥99%	Merk, Darmstadt, Njemačka
Dimetil-formamid	≥99%	Merk, Darmstadt, Njemačka
Klorbenzen	≥99%	Merk, Darmstadt, Njemačka
Acetonitril	p.a.	Merk, Darmstadt, Njemačka
Etanolamin	≥99,5%	Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
2-metoksietanol	99%	Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
Jodovodična kiselina	57% m.u. u vodi	Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
Metilamin	40% m.u. u vodi	Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
Metilamonijev jodid	99%	Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
Olovov(II) jodid	≥99%	Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
Titanijev(IV) izopropoksid	99%	Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
Pasta titanijeva(IV) oksida	≥99,9%	Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
Kositrov(IV) klorid	98%	Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
Kositrov(II) klorid, bezvodni	99%	VWR, Darmstadt, Njemačka
Spiro-OMeTAD	≥99%	Merk, Darmstadt, Njemačka
4-tert-butilpiridin	99%	Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
Li-TFSI	99%	Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD

FK209 ITO stakla (15mm x 15mm x 0,7 mm)	99% $15\Omega\text{ cm}^{-2}$	Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD Luminescence Technology Corp., Shanghai, Kina
-----------------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------

### 3.2. Sinteza metilamonijeva jodida

Odmjeri se 10,0 mL koncentrirane otopine jodovodične kiseline u staklenu čašu. U otopinu se polako, kap po kap, dodaje 5,50 mL otopine metilamina uz konstanto miješanje. Smjesa se zatim ekstrahira nekoliko puta s dietil-eterom u lijevku za odjeljivanje dok vodeni sloj ne postane proziran i blago žute boje. Vodeni sloj se prebaci u okruglu tikvicu te se uparava pomoću rotacijskog uparivača pri 50 °C i sniženim tlakom do formiranja narančastog praha. Dobiveni prah se zatim prebaci u Erlenmeyerovu tikvicu uz dodatak 20 mL diklormetana. Smjesa se konstantno miješa i svakih 10 minuta se kapalicom izvadi 5 mL tekuće faze i doda se novih 5 mL diklormetana. Postupak vađenja otopine i dodatak novog otapala se ponavlja dok čvrsta faza ne postane svjetlo-žuti prah. Smjesa se zatim filtrira pri sniženim tlakom pomoću Büchnerovog lijevka i dobiveni čvrsti produkt se ispire nekoliko puta s diklormetanom.

### 3.3. Nanošenje sloja za prijenos elektrona

Prije nanošenja sloja za prijenos elektrona, ITO stakla se detaljno operu deterdžentom. Potom se isperu destiliranom vodom i sonificiraju u ultrazvučnoj kupelji redom u T-Rexu, acetonu i izopropanolu u intervalima od 280 sekundi. Stakla se zatim suše dušikom i ozoniraju 10 minuta.

#### 3.3.1. Kompaktni sloj titanijeva(IV) oksida ( $\text{TiO}_2(c)$ )

Pripremi se otopina etanolamina ( $c = 0,90\text{ mol dm}^{-3}$ ) i titanijeva(IV) izopropoksida ( $c = 0,22\text{ mol dm}^{-3}$ ) u 2-metoksietanolu. Pripravljena otopina se miješa pri sobnoj temperaturi 24 sata. Ista otopina se filtrira HEPA filterom s veličinom pora 15  $\mu\text{m}$ . Na vodljivu stranu očišćenih stakala se zatim nanosi pripremljena otopina statičkom metodom kružnog oblaganja pri brzini 4000 okretaja po minuti u intervalu od 30 sekundi. Supstrati se suše na 100 °C 10 minuta i zatim žare na temperaturi od 450 °C 2 sata.

#### 3.3.2. Mezoporozni sloj titanijeva(IV) oksida ( $\text{TiO}_2(mp)$ )

Pasta titanijeva(IV) oksida se razrijedi s etanolom do 150 mg paste po 1 mL etanola. Pripremljena otopina se miješa pri sobnoj temperaturi 24 sata. Pripremljena otopina se nanosi



na prethodno ozonirane ITO/TiO<sub>2</sub>(c) supstrate metodom statičkog kružnog oblaganja pri brzini od 4000 okretaja po minuti u intervalu od 30 sekundi. Supstrati se suše na 100 °C 10 minuta i zatim aniliraju pri temperaturi od 450 °C 2 sata.

### 3.3.3. Sloj kositrova(IV) oksida iz kositrova(IV) klorida

Kositrov(IV) klorid se razrijedi s destiliranom vodom ( $V(\text{SnCl}_4):V(\text{H}_2\text{O}) = 1:75$ ) i miješa pri temperaturi od 70 °C 30 minuta. Dobivena koloidna disperzija se nanosi na očišćena ITO stakla metodom kružnog oblaganja brzinom od 3000 okretaja po minuti u intervalu od 30 sekundi. Dobiveni supstrati se aniliraju pri temperaturi od 200 °C 1 sat.

### 3.3.4. Sloj kositrova(IV) oksida iz kositrova(II) klorida

Pripremi se vodena otopina kositrova(II) klorida koncentracije 66 mmol dm<sup>-3</sup>. Smjesa se miješa nekoliko minuta pri sobnoj temperaturi do dobivanja bistre otopine. Pripremljena otopina se nanosi na očišćena ITO stakla metodom kružnog oblaganja brzinom od 3000 okretaja po minuti u intervalu od 30 sekundi. Supstrati se aniliraju na 100 °C 10 minuta i potom 190 °C 1 sat.

## 3.4. Nanošenje sloja metilamonijeva trijodoplumbata(II)

Svi koraci za nanošenje perovskitnog sloja se izvode unutar pozitivnog izolatora s atmosferom dušika. Pripremi se otopina olovovog(II) jodida koncentracije 1 mol dm<sup>-3</sup> u smjesi otapala dimetil-sulfoksida i dimetil-formamida ( $V(\text{DMSO}):V(\text{DMF}) = 1:4$ ). Otopina se miješa 24 sata pri sobnoj temperaturi. U tu otopinu se doda metilamonijev jodid do koncentracije 1 mol dm<sup>-3</sup> i smjesa se miješa do dobivanja bistre, žute otopine. Pripremljena otopina se filtrira HEPA filterom veličine pora 15 μm te se nanosi na supstrate statičkim kružnim oblaganjem pri sekvencijskim brzinama od 2000 okretaja u minuti 10 sekundi, zatim pri 6000 okretaja po minuti 20 sekundi. Na 25. sekundi kružnog oblaganja se dinamički dodaje 50 μL klorbenzena. Supstrati se zatim aniliraju na temperaturi od 150 °C 5 minuta.

## 3.5. Nanošenje sloja za prijenos šupljina (HTL)

Unutar pozitivnog izolatora s atmosferom dušika, pripreme se zasebne otopine Li-TFSI ( $c = 1,80 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu i FK209 ( $c = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu. Zatim se otopi 50 mg Spiro-OMeTAD u 498 μL klorbenzena zajedno s 18 μL 4-*tert*-butilpiridina, 10 μL otopine Li-TFSI i 4 μL otopine FK209. Pripremljena otopina se miješa do homogenizacije te

se nanosi na supstrate metilamonijeva trijodoplumbata(II) metodom dinamičkog kružnog oblaganja pri brzini 4000 okretaja po minuti i to nakon 25 sekundi vrtnje. Vrtinja se zaustavlja nakon 30 s. Supstrati se vade izvan pozitivnog izolatora i stavljaju u eksikator sa silikagelom koji se nalazi u tamnoj i suhoj prostoriji 24 sata.

### 3.6. Nanošenje kontaktnih elektroda

Supstrati se prenose u termalni evaporator gdje se pod sniženim tlakom ( $p \approx 10 \cdot 10^{-6}$  mbar) nanosi sloj zlatnih kontaktnih elektroda debljine 85 nm.

### 3.7. Metode karakterizacije

#### 3.7.1. Tankoslojna apsorpcijska spektroskopija

Za snimanje apsorpcijskih spektara supstrata korišten je spektrometar Ocean Optics HR4000 i ksenonska lampa snage 150W.

#### 3.7.2. Rendgenska difrakcija

Za mjerenje rendgenske difrakcije za mali upadni kut korišten je difraktometar Siemens D5000 s bakrenom anodom, Goebelvim zrcalom i grafitnim monokromatorom. Mjerenje je provedeno pri upadnom kutu zračenja od  $1,3^\circ$ .

#### 3.7.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija izvedena je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa Vega 3, proizvođača Tescan (Brno, Češka) uz narinuti napon od 5 kV.

#### 3.7.4. Električna mjerenja

Za određivanje  $I$ - $V$  karakteristika supstrata korišten je HP 4145A Parameter Analyser. Kao izvor svjetlosti korišten je Ossila Solar simulator koji sadrži LED lampu snage  $1000 \text{ W m}^{-2}$ . Visina lampe je standardizirana standardom fotonaponskom ćelijom. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je LabVIEW programski paket.

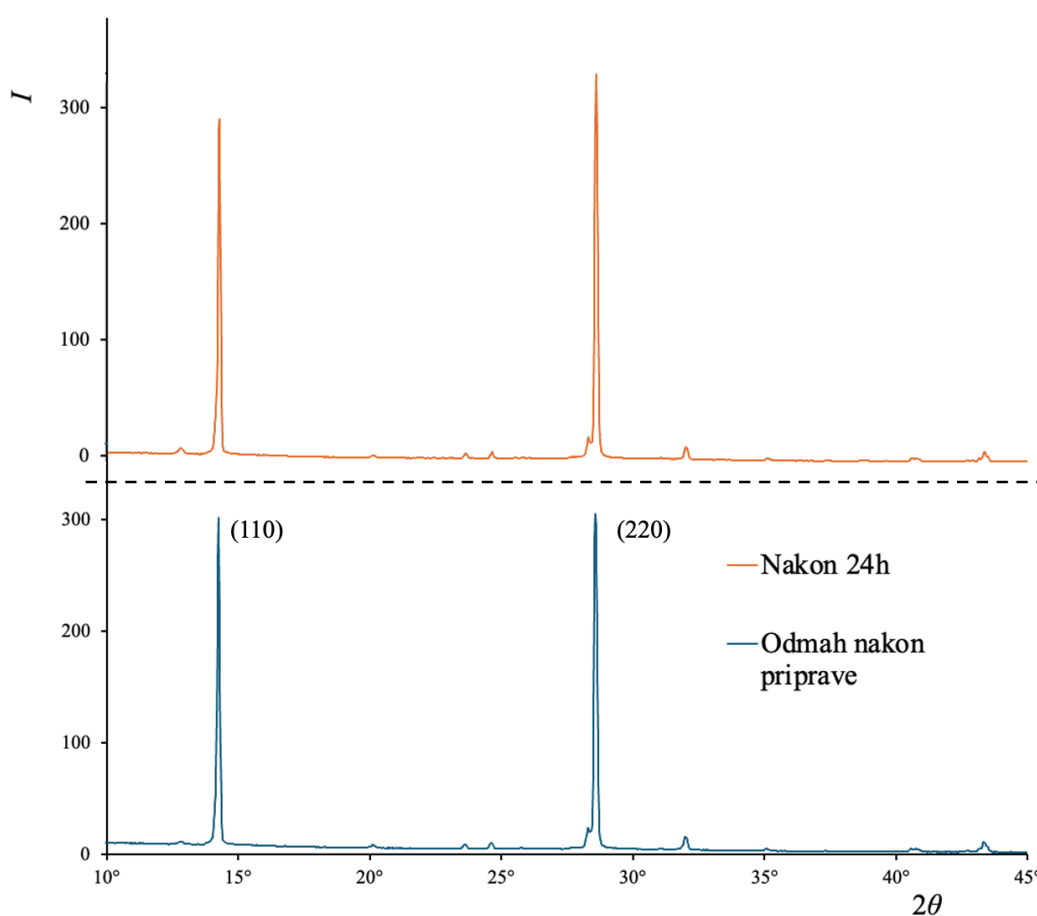
*3.7.5. Termogravimetrijska analiza*

Izvagano je 10 mg sintetiziranog metilamonijevog jodida koji je analiziran u Termogravimetrijskom uređaju TEDDLER TOLEDO TGA/DSC 3+ STAR System. Uzorak je zagrijavan do 300 °C.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati rendgenske difrakcije za mali upadni kut tankog filma metilamonijevog trijodoplumbata(II)

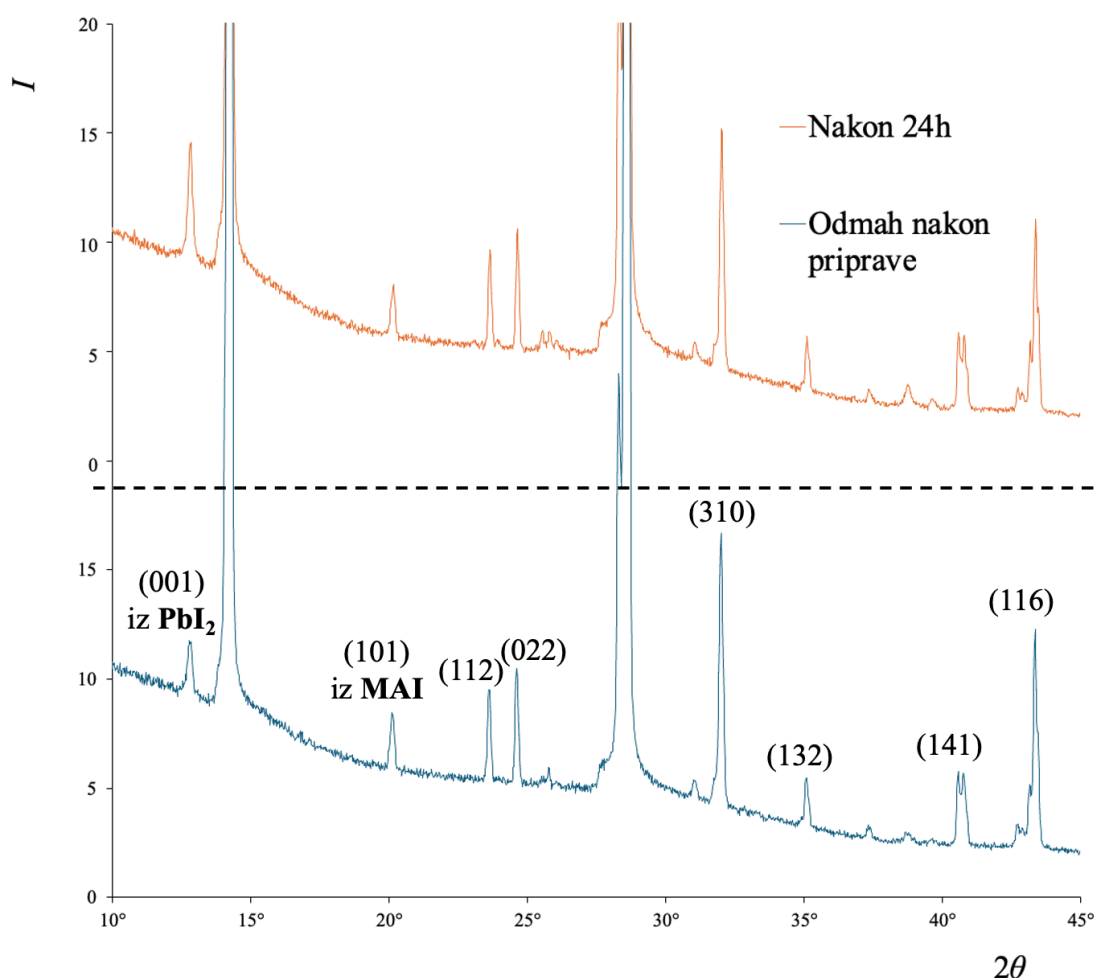
Na Slici 13. prikazani su rezultati dobiveni difrakcijom pripremljenog perovskitnog tankog sloja za mali upadni kut.



Slika 13. Rezultati difrakcije tankog filma metilamonijeva trijodoplumbata(II) za mali upadni kut odmah nakon pripreve i nakon 24 h od pripreve.

Nakon 24 sata od pripreve tankih filmova metilamonijeva trijodoplumbata(II) ne vidi se značajna razlika u difraktogramima. Ovo može biti indicacija da je perovskitni sloj bio izrazito pravilan i homogen te bez onečišćenja i pukotina koje drastično utječu na brzinu degradacije. Manji broj deformacija bilo kakve vrste stvara veći broj kanala kroz koje metilamonijevi kationi

mogu izlaziti iz strukture i kristalna zrnca imaju manju specifičnu kontaktnu površinu s atmosferom, što umanjuje utjecaj vlage i kisika. Poteškoća s iščitavanjem difraktograma prikazanog u Slici 13. proizlazi iz činjenice da je intenzitet difraktiranog zračenja od ravnine (110) i (220) za red veličine veći od intenziteta difrakcije zračenja od drugih ravnina. Ukoliko pri nastanku perovskitne faze dođe do preferiranog smjera rasta kristala, difrakcijski maksimumi u tom smjeru su znatno intenzivniji od ostalih. Kako bi se vidjeli ostali maksimumi, potrebno je prikazati podatke sa Slike 13. na smanjenoj skali intenziteta (Slika 14.).



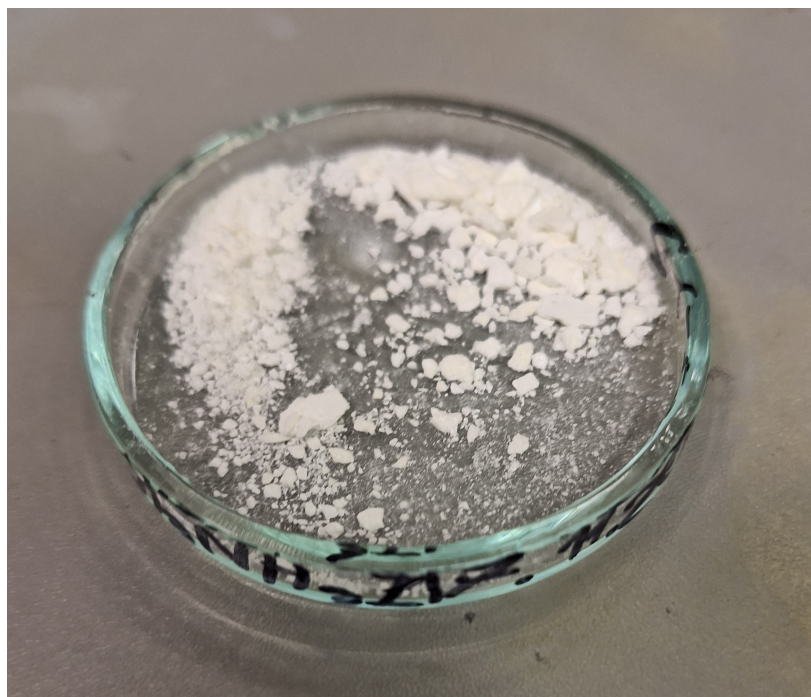
Slika 14. Rezultati difrakcije tankog filma metilamonijeva trijodoplumbata(II) za mali upadni kut odmah nakon priprave i nakon 24h od priprave s umanjenom skalom intenziteta.

Na Slici 14. rezultati su prikazani na način koji omogućuje detekciju difraktiranog zračenja od svih relevantnih ravnina u tetragonskoj  $\beta$  fazi.<sup>16</sup> Na istom difraktogramu je također vidljiva

amorfna faza koja je vjerojatno rezultat difrakcije o staklo na kojem je supstrat deponiran. Prikaz također ukazuje na prisutnost heksagonske (001) ravnine olovovog(II) jodida i (101) ravnine metilamonijeva jodida koji su ili bili od početka prisutni uslijed neizreagiranog reaktanta u prekursorskoj otopini ili nastali uslijed degradacije perovskitne faze. Nakon 24 sata je došlo do povećanja intenziteta koji odgovara (001) ravnini olovovog(II) jodida. Povećanje intenziteta istog pika pri za ravninu (001) pokazuje da dolazi do parcijalnog raspada perovskitne faze i povećanog udjela olovovog(II) jodida. S druge strane, smanjenje difrakcijskog maksimuma za ravninu (101) metilamonijeva jodida može ukazivati na njegov raspad i isparavanje metilamina iz uzorka.<sup>16</sup>

#### 4.2. Utjecaj nečistoća u metilamonijevom jodidu na dugotrajnost i efikasnost perovskitnih fotonaponskih ćelija

Produkt dobiven sintezom opisanom u poglavlju 3.2. rezultira s blijedo-žutim prahom (Slika 15.).

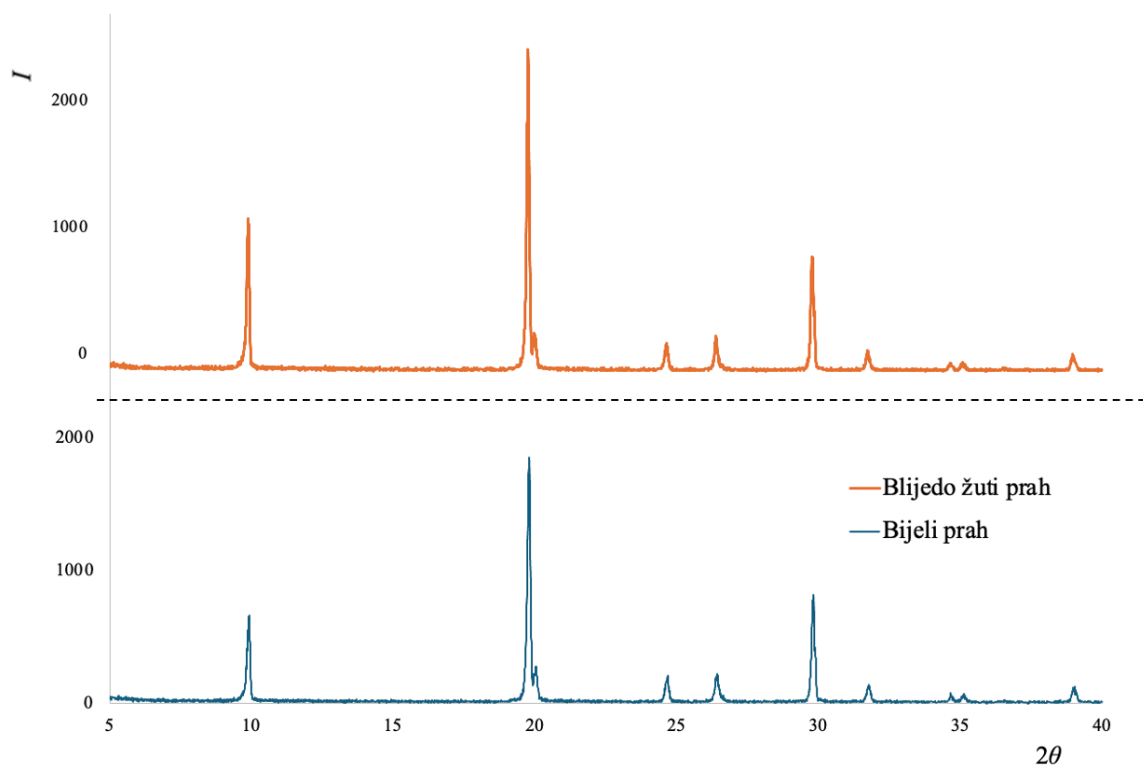


Slika 15. Fotografija sintetiziranog metilamonijevog jodida.

Kupovni metilamonijev jodid je bijeli prah, a blijedo-žuta boja sintetiziranog vjerojatno proizlazi iz vrlo malih primjesa joda koji je zarobljen u kristalnoj strukturi spoja uslijed inkluzije. Tragovi joda su vjerojatno bili prisutni u korištenoj jodovodičnoj kiselini koji je nastao uslijed raspada jodovodika. Razlog zašto je ovo istraživanje djelomično fokusirano na proučavanje utjecala tragova joda je zbog njegovih povoljnih kemijskih svojstava. Molekula joda ima elektron-donorska svojstva zbog kojih se može vezati na površinu kristalnih zrna, a zbog visoke polarizabilnosti efikasno delokalizira akumulirani naboj na granicama kristala. Ovaj pristup se u nekoliko publikacija pokazao izrazito efikasan.<sup>17,18</sup> Štoviše, molekula joda je manjeg volumena od dosad korištenih stabilizacijskih aditiva zbog čega bi mogao zauzeti više šupljina između kristalnih zrna. S druge strane, ako je volumen molekule joda premalen, mogao bi pri kristalizaciji perovskitne faze ući u kristalnu ćeliju i time uzrokovati deformacije strukture, što bi imalo negativni učinak. U nastavku ovog poglavlja, prezentirati će se strukturna analiza dobivenog metilamonijevog jodida i perovskita dobivenog istim te na koji bi način prisutne kontaminacije mogle utjecati na dugotrajnost perovskitne faze.

#### 4.2.1. Rezultati difrakcije Rendgenskog zračenja na praškastom uzorku sintetiziranog metilamonijevog jodida

Rezultati difrakcije Rendgenskog zračenja na praškastom uzorku dobivenog spoja pokazuju snažno podudaranje s literaturnim podacima (Slika 16.).<sup>19</sup> Dobiveni produkt je heterogen koji sadrži bijeli i blijedo-žuti prah. Iz ovog su razloga provedena 2 difrakcijska mjerenja kako bi se potencijalno detektirale prisutne nečistoće.



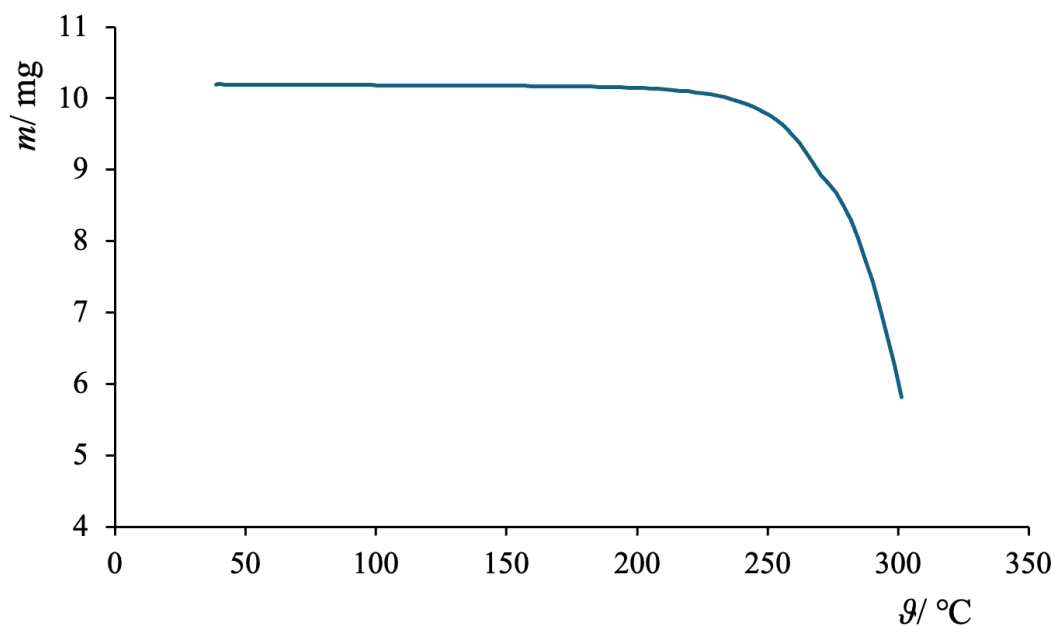
Slika 16. Rezultati difrakcije praškastog uzorka sintetiziranog metilamonijevog jodida.

Na difraktogramu prikazanom na Slici 16. ne vide se onečišćenja. Štoviše, ne postoji nikakva značajna razlika u difraktogramima bijelog (kupovnog) i blijedo žutog (sintetiziranog) praha metilamonijevog jodida. Ovaj problem proizlazi iz relativno niske osjetljivosti difrakcijskih tehnika na nečistoće prisutne u analiziranom uzorku. Za detekciju mogućih nečistoća ili deformacija korištenjem difrakcijskih metoda, njihov udio u uzorku mora biti minimalno 0,5%. Štoviše, ako je primjesa amorfne prirode, njena detekcija je dodatno otežana.<sup>20</sup>



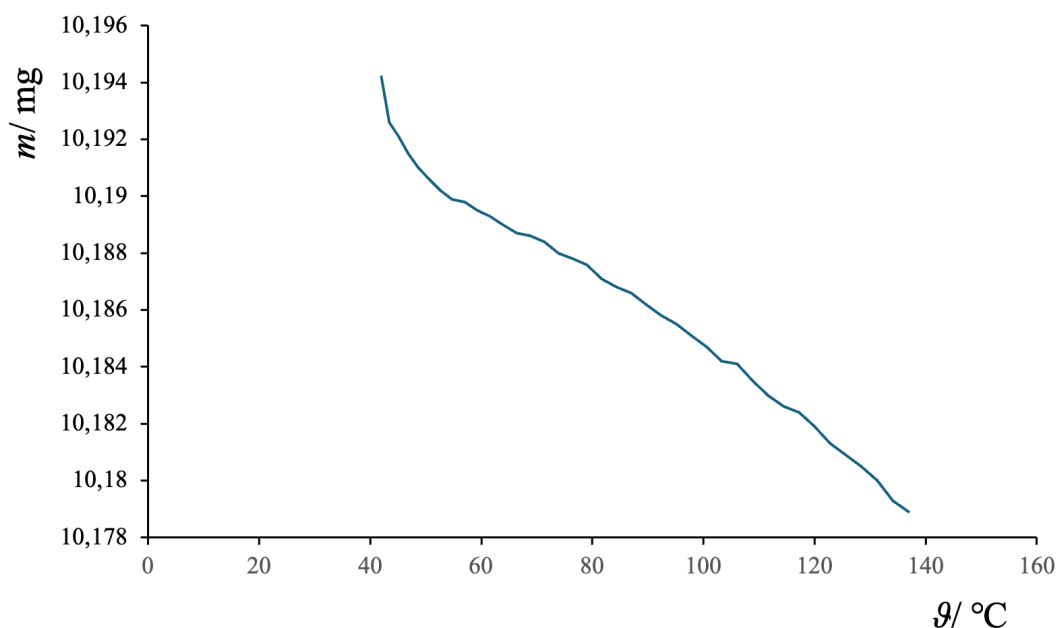
#### 4.2.2. Rezultati termogravimetrijske analize sintetiziranog metilamonijevog jodida

Na Slici 17. prikazano je termogravimetrijsko mjerenje sintetiziranog metilamonijevog jodida.



Slika 17. Termogravimetrijsko mjerenje sintetiziranog metilamonijevog jodida.

Pri temperaturi većim od 250 °C dolazi do drastične promjene u masi uzorka. Nakon iste temperature dolazi do raspada metilamonijevog jodida na metil jodid i amonijak.<sup>21</sup> Međutim, ovakvi podaci ne ukazuju na prisutnost eventualnih nečistoća koje isparavaju iz sustava. Na Slici 18. Prikazani su rezultati istih termogravimetrijskih mjerenja ali do 233 °C.

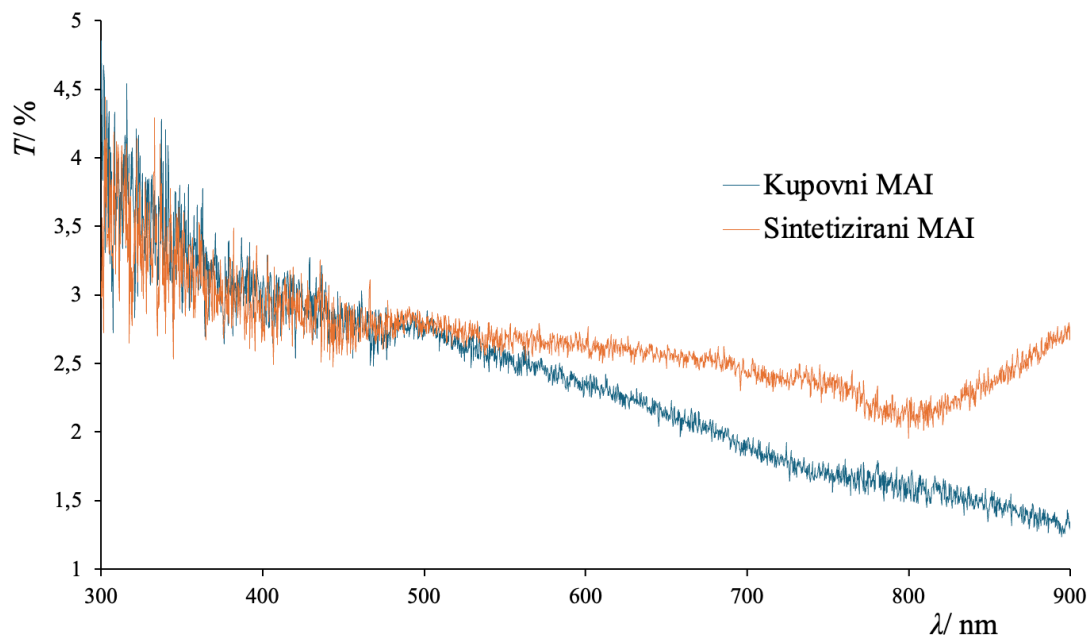


Slika 18. Termogravimetrijsko mjerjenje sintetiziranog metilamonijevog jodida do 233 °C.

U temperaturnom intervalu do 137 °C relativna promjena mase iznosi 0,15%. Ova promjena se potencijalno može pripisati isparavanju nečistoća iz uzorka ali je u isto vrijeme dovoljno malena da se može smatrati statističkom pogreškom. S obzirom na činjenicu da je analizirani spoj jodidna sol i da je sastav nečistoća vjerojatno molekularni jod, očekivano je da će iste jodidne nečistoće sublimirati pri nešto višoj temperaturi uslijed formacije trijodidnih vrsta. U narednim poglavljima, pokazati će se kako prisutnost nečistoća može imati snažan utjecaj na svojstva metilamonijeva jodida usprkos njihovom malom udjelu.

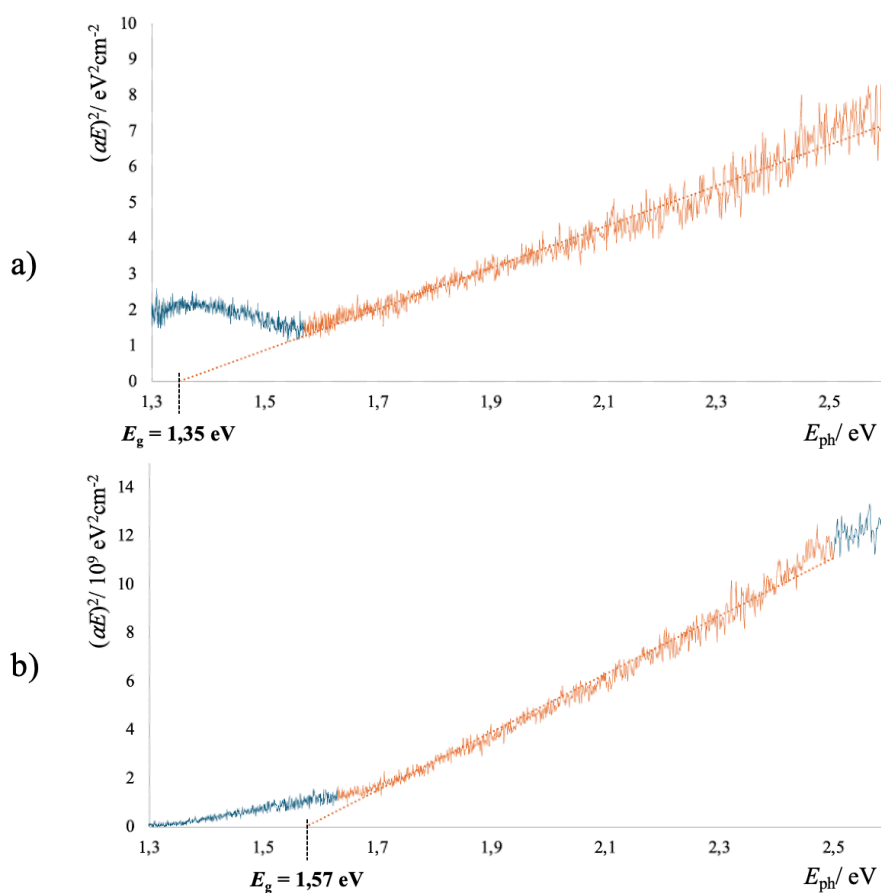
#### 4.2.3. Utjecaj nečistoća prisutnih u sintetiziranom metilamonijevom jodidu na optička svojstva perovskitnog sloja

Na Slici 19. prikazani su apsorpcijski spektri tankih filmova metilamonijeva trijodoplumbata(II) pripremljen iz sintetiziranog i kupovnog metilamonijevog jodida.



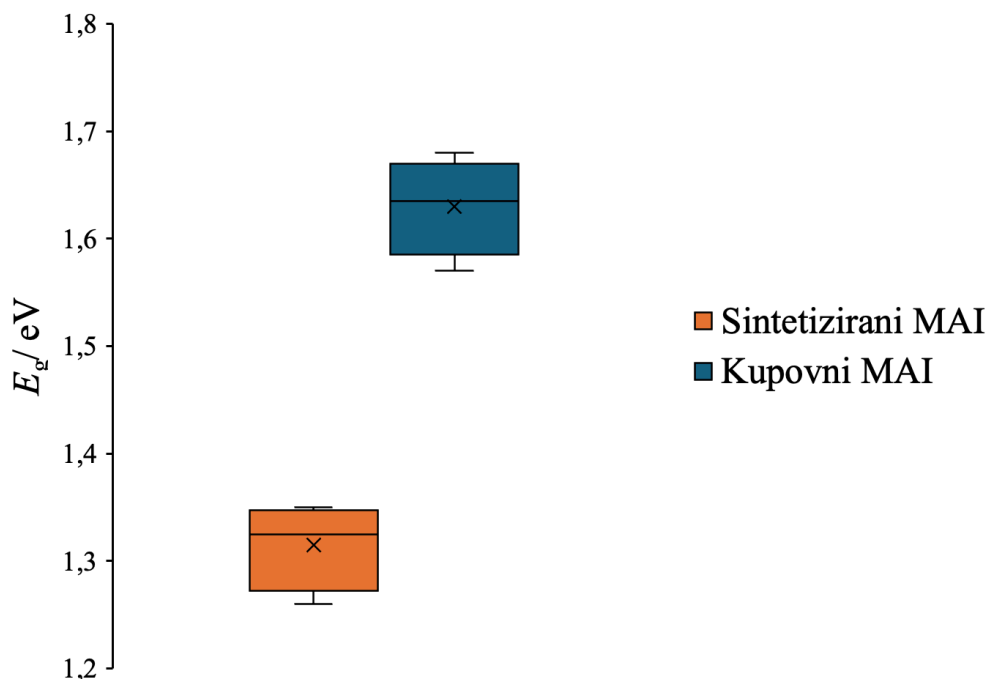
Slika 19. Apsorpcijski spektri tankih filmova metilamonijeva trijodoplumbata(II) dobivenih iz sintetiziranog metilamonijevog jodida i kupovnog metilamonijevog jodida.

Obradom podataka moguće je procjeniti energijski procjep perovskitnih tankih filmova ekstrapolacijom linearnog segmenta dobivenog Taucovog dijagrama prema relaciji (25) (Slika 20.).



Slika 20. Taucovi dijagrami tankih filmova metilamonijeva trijodoplumbata(II) pripremljeni korištenjem a) sintetiziranog i b) kupovnog metilamonijevog jodida.

Rezultati prikazani u Slici 20. pokazuju da korištenje sintetiziranog metilamonijevog jodida uzrokuje suženje energijskog procjepa supstrata metilamonijeva trijodoplumbata(II). Ponavljana mjerenja dodatno potvrđuju ovu tvrdnju (Slika 21.).

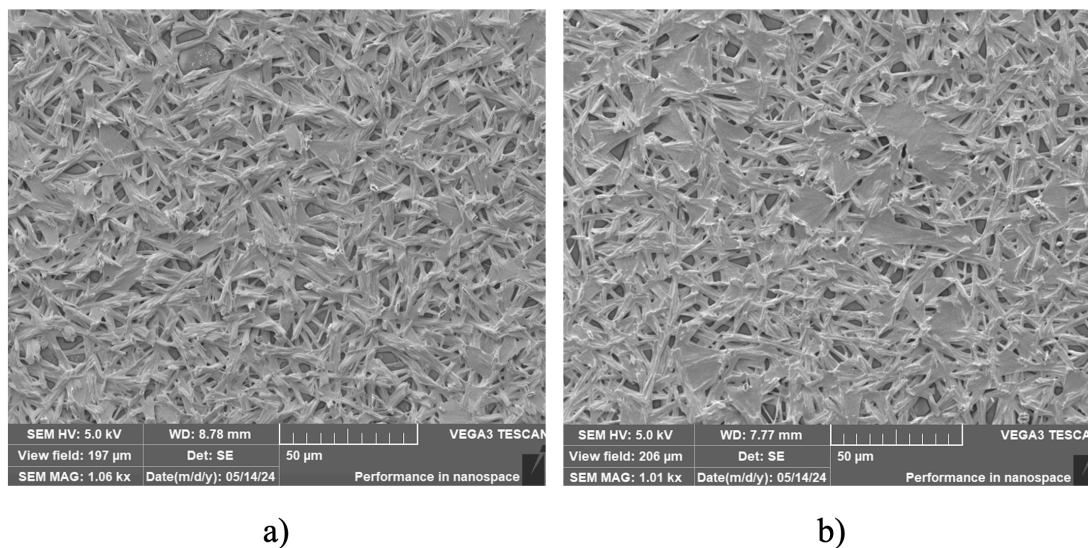


Slika 21. Raspon vrijednosti energijskih procjepa metilamonijeva trijodoplumbata(II) pripremljenog s kupovnim i sintetiziranim metilamonijevim jodidom.

S obzirom na činjenicu da prethodna mjerenja nisu potvrdila prisutnost (pa ni kemijski sastav) nečistoća u sintetiziranom metilamonijevom jodidu, teško je specifično okarakterizirati promjenu u uzrocima tankih filmova metilamonijeva trijodoplumbata(II) koju onečišćenja uzrokuju te konačno rezultiraju sa smanjenjem energijskog procjepa. Ukoliko je pretpostavka da je prisutna nečistoća molekularni jod točna, iste molekule se mogu vezati za jodidne anione i formirati trijodidne  $I_3^-$  intersticijske vrste koje mogu stvarati dodatne interakcije unutar kristalne strukture. Formirane trijodidne vrste prisutne u perovskitnoj fazi bi uzrokovale dodatne energetske vrpce unutar energijskog procjepa perovskita koje se makroskopski očituju suženim energijskim procjepom.<sup>22</sup>

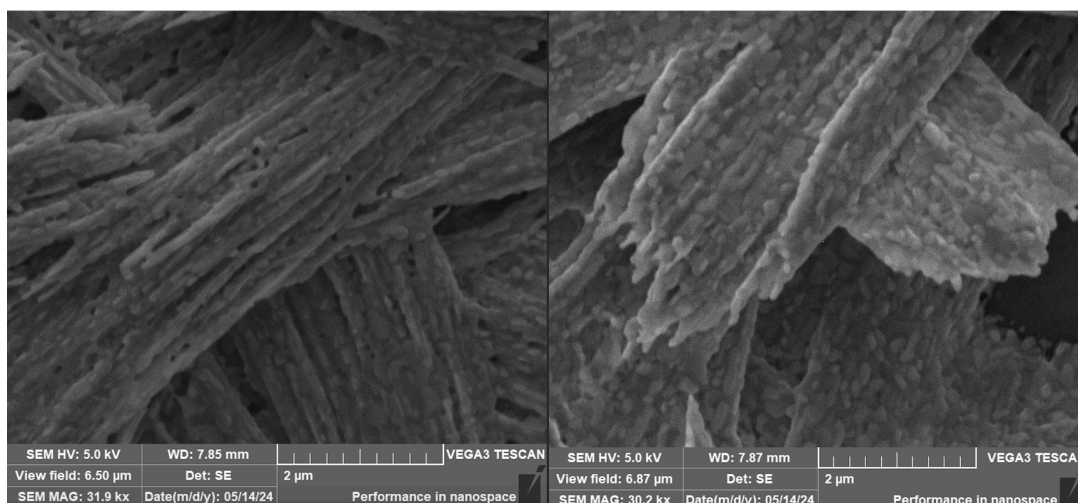
#### 4.2.4. Pretražna elektronska mikroskopija perovskitnog sloja

Na Slici 22. prikazana su mjerenja perovskitnog tankog sloja pripremljenog iz kupovnog i sintetskog metilamonijevog jodida dobivena pretražnom elektronskom mikroskopijom.



Slika 22. Prikaz mjerenja pretražnom elektronskom mikroskopijom perovskitnih tankih filmova dobivenih iz a) kupovnog metilamonijevog jodida i b) sintetiziranog metilamonijevog jodida pri povećanju od 1000 puta.

Ne samo da na Slici 22. nije vidljiva nikakva značajna promjena u mikrostrukturi perovskitnih tankih filmova nakon pripreve s kupovnim i sintetiziranim metilamonijevim jodidom, već obje strukture odstupaju od mjerenja iz literature gdje se prikazuju kristalna zrna globularnog oblika.<sup>22</sup> Mikrostruktura se može pobliže proučavati s većim povećanjem na Slici 23.



a)

b)

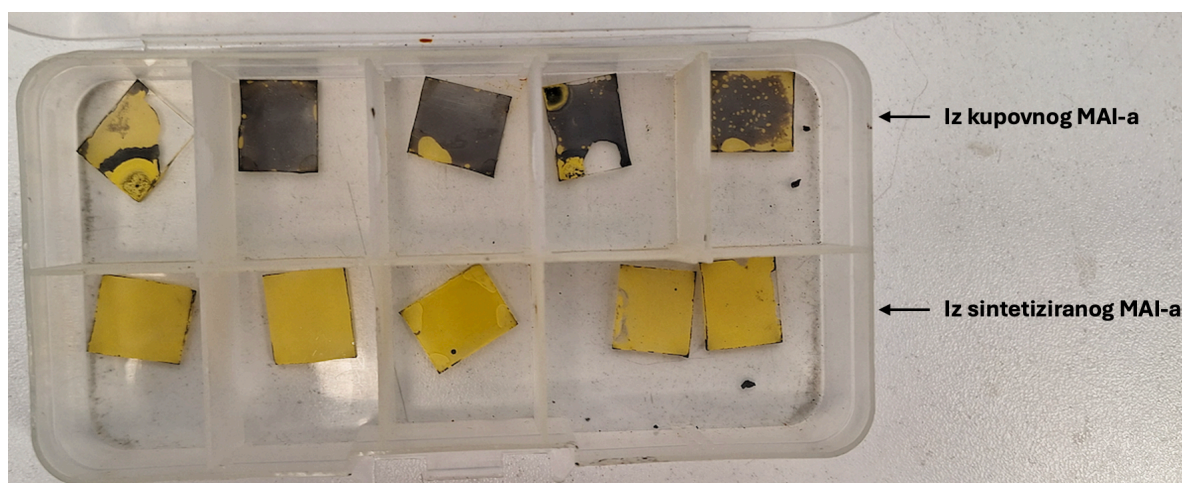
Slika 23. Prikaz mjerenja pretražnom elektronskom mikroskopijom perovskitnih tankih filmova dobivenih iz a) kupovnog metilamonijevog jodida i b) sintetiziranog metilamonijevog jodida pri povećanju od 30000 puta.

Literaturna mjerenja prikazuju kristalna zrna globularnog oblika, dok su kristali na Slici 22. i Slici 23. nitaste strukture, što može imati negativni utjecaj na konačnu stabilnost tankog filma metilamonijeva trijodoplumbata(II).<sup>22</sup> Kompaktna kristalna zrna imaju manju specifičnu površinu i gušće pakiranje od nitastih kristala, zbog čega materijal može lakše doći u kontakt s kisikom i vlagom iz atmosfere te će imati veći broj kanala na kojima može doći do akumulacije naboja i izlaza metilamina iz sustava, što može konačno dovesti do bržeg raspada perovskitne faze. Kontakt s drugim materijalima u fotonaponskoj ćeliji će također biti neravnomjeran ili otežan, što može rezultirati lošijim električnim svojstvima. Nekonzistentne kontaktne površine mogu uzrokovati povećani paralelni otpor i pad FF vrijednosti, što može imati drastični utjecaj na konačnu efikasnost fotonaponske ćelije.<sup>23</sup>



#### 4.2.5. Utjecaj nečistoća prisutnih u sintetiziranom metilamonijevom jodidu na stabilnost tankog filma metilamonijeva trijodoplumbata(II)

Konačno, nužno je proučiti kako prisutne nečistoće utječu na dugotrajnu stabilnost perovskitne strukture. Perovskitni supstrati pripremljeni kupovnim metilamonijevim jodidom pokazuju veću dugotrajnu stabilnost što se može zaključiti već iz vizualne inspekcije (Slika 22.).



Slika 24. Tanki filmovi metilamonijeva trijodoplumbata(II) pripremljenih s kupovnim i sintetiziranim metilamonijevim jodidom (MAI) nakon 3 mjeseca starenja u atmosferskim uvjetima.

Perovskitna faza je crne boje, a olovov(II) jodid koji je produkt degradacije žute boje. Postoji nekoliko faktora koji mogu objasniti ubrzan raspad metilamonijeva trijodoplumbata(II) u prisustvu nečistoća. Prisutne nečistoće mogu uzrokovati strukturne promjene koje rezultiraju s povećanim brojem deformacija u strukturi. Iste nečistoće se mogu vezati za pojedine vrste u perovskitnoj strukturi i time katalizirati degradacijske kemijske reakcije.

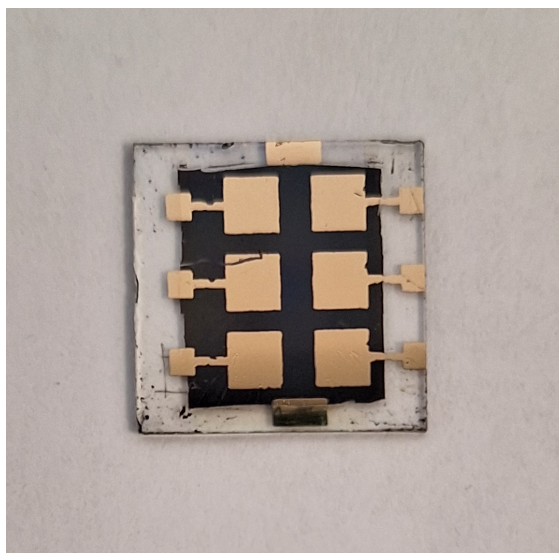
Pitanje koje proizlazi iz rezultata prikazanih u Slici 21. i Slici 24. je: može li suženje energijskog procjepa rezultirati s ubrzanom degradacijom metilamonijeva trijodoplumbata(II)? Suženjem energijskog procjepa smanjuje se energija potrebna za prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, što rezultira povećanom populacijom pobuđenih vrsta prilikom osvjetljavanja vidljivom svjetlošću. Prethodna istraživanja pokazuju da, pri apsorpciji svjetlosti, dolazi do slabljenja interakcija ionskih vrsta i povećanoj migraciji jodidnih iona, što konačno uzrokuje promjenu I-Pb-I kuta i ubrzanu degradaciju.<sup>10</sup> Ova pojava se često naziva „light-soaking“ efekt.<sup>10</sup> Povećanje učestalosti tih pojava bi moglo biti uzrokovano smanjenjem energijskog



procjepa jer će veći udio incidentnog zračenja biti apsorbiran. Daljnje istraživanje je potrebno za proučavanje ovog pitanja.

### 4.3. Pregled električnih svojstava fotonaponskih ćelija sa slojem titanijeva(IV) oksida kao materijala za prijenos elektrona

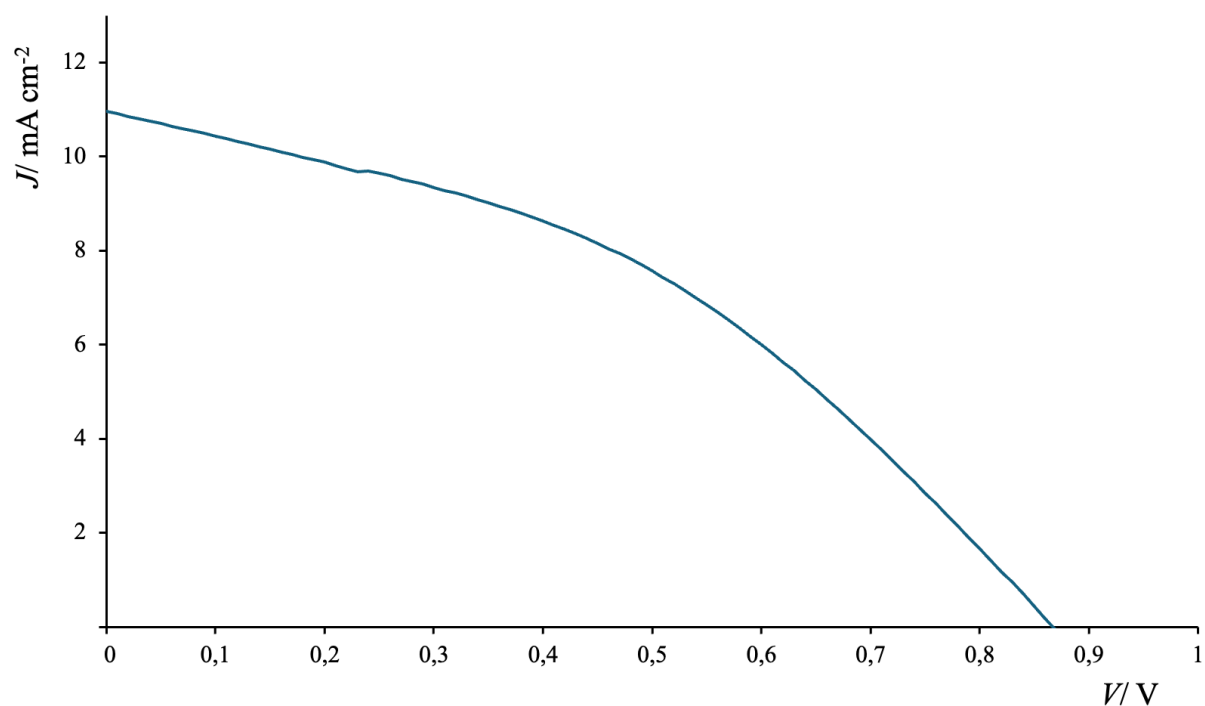
Kao što je prethodno prikazano na Slici 2. u poglavlju 1.2.1., perovskitni sloj nije jedini materijal prisutan u potpunoj arhitekturi fotonaponskog uređaja. Njegova je primarna uloga apsorpcija svjetlosti i generiranje pobuđenih elektrona, dok ostali materijali osiguravaju što efikasniju separaciju i transport naboja. Dosad najčešće korišteni materijal za prijenos elektrona je titanijev(IV) oksid koji se na vodljivo staklo (elektrodu) nanosi sol-gel metodom, što rezultira tzv. kompaktnim slojem titanijeva(IV) oksida. Na taj sloj se dodatno nanosi mezoporozni sloj titanijeva(IV) oksida u svrhu povećanja kontaktne površine, a time i strujno-naponskih karakteristika. U nastavku ovog poglavlja, prezentirati će se strujno-naponske karakteristike perovskitnih fotonaponskih ćelija koje sadrže kompaktni i mezoporozni sloj titanijeva(IV) oksida. Ti rezultati će se usporediti sa strujno-naponskim karakteristikama fotonaponskih ćelija s kositrovim(IV) oksidom. Na Slici 25. prikazana je pripravljena fotonaponska ćelija. U nastavku, sve fotonaponske ćelije su pripravljene s kupovnim metilamonijevim jodidom.



Slika 25. Pripravljena fotonaponska ćelija arhitekture ITO/  $\text{TiO}_2(\text{c})$ /  $\text{TiO}_2(\text{mp})$ /  $\text{MAPbI}_3$ / Spiro-OMeTAD/ Au

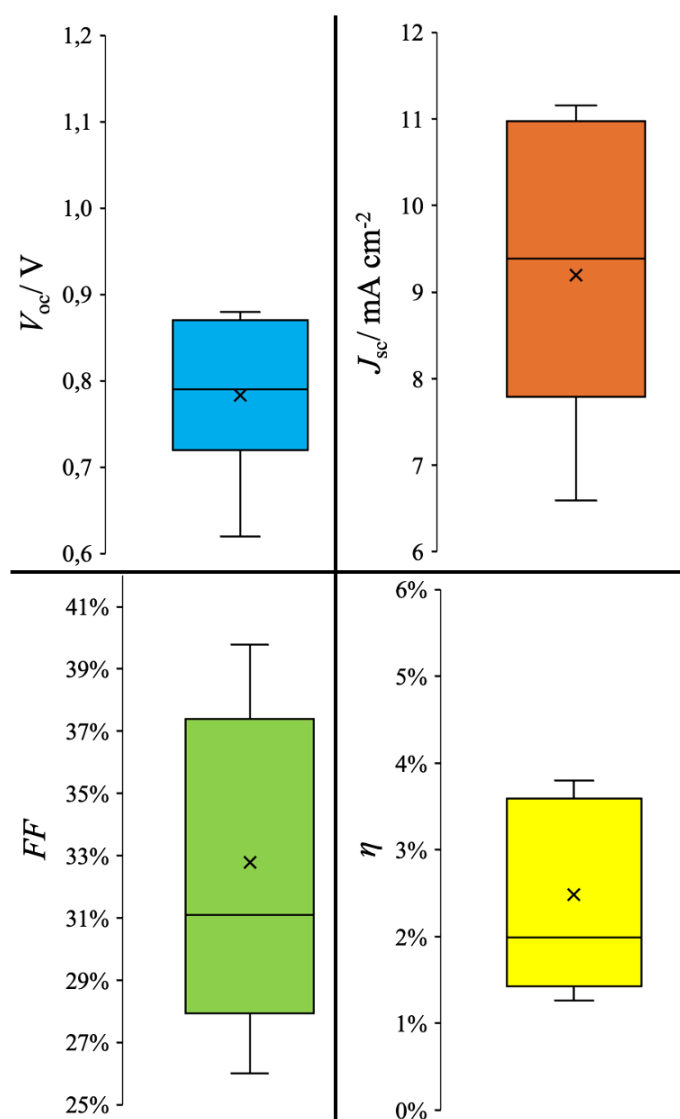
#### 4.3.1. Strujno-naponske karakteristike fotonaponskih ćelija s kompaktnim ( $\text{TiO}_2(\text{c})$ ) i mezoporoznim slojem ( $\text{TiO}_2(\text{mp})$ ) titanijeva(IV) oksida

Na Slici 26. prikazana je  $J$ - $V$  krivulja pripravljene fotonaponske ćelije sa kompaktnim i mezoporoznim slojem titanijeva(IV) oksida.



Slika 26. Strujno-naponske karakteristike fotonaponske ćelije arhitekture ITO/ TiO<sub>2</sub>(c)/ TiO<sub>2</sub>(mp)/ MAPbI<sub>3</sub>/ Spiro-OMeTAD/ Au.

Ova mjerenja su ponovljena na nekoliko fotonaponskih ćelija u svrhu mjerenja raspona ključnih strujno-naponskih parametara (Slika 27.)



Slika 27. Raspon vrijednosti ključnih strujno-naponskih karakteristika ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  i  $FF$ ) i energijske efikasnosti ( $\eta$ ) pripremljenih fotonaponskih ćelija arhitekture ITO/  $TiO_2(c)$ /  $TiO_2(mp)$ /  $MAPbI_3$ / Spiro-OMeTAD/ Au.

Konačna energijska efikasnost fotonaponske ćelije je kumulativni rezultat svih ključnih parametara prikazanih na Slici 27., što je očito iz jednadžbe (22). Svaki od navedenih parametara donekle daje uvid u kvalitetu i pravilnost strukture pojedinih slojeva i kvalitetu kontakta između njih. Pravilna interpretacija rezultata električnih mjerenja na strukturnoj razini omogućuje bolje razumijevanje mehanizma fotonaponskog sustava na atomskoj razini, bržu identifikaciju mogućih problema i jednostavniji pronalazak eventualnog rješenja. Izmjerena

energijska efikasnost prikazana u Slici 25. pokazuje poprilično širok raspon vrijednosti (od 1,26% do 3,80%) i pokazuje niske vrijednosti relativno na postignute efikasnosti u literaturi.<sup>24</sup> Ovakvi rezultati pripisuju se niskim vrijednostima  $J_{sc}$  i  $FF$  koje također pokazuju širok raspon vrijednosti.

Niske vrijednosti za  $J_{sc}$  se načelno pripisuju velikom udjelu defekata u strukturi pojedinih slojeva, lošim svojstvima apsorpcije svjetlosti ili nestabilnost korištenih materijala. Jedan od potencijalnih problema u slučaju perovskitnih fotonaponskih ćelija koje sadrže mezoporozni sloj titanijeva dioksida je činjenica da sloj nije potpuno proziran. Iako se zbog poroznih svojstava takvog sloja perovskitna faza može „impregnirati“ u pore titanijeva dioksida, ona će biti znatno deblja od sloja titanijeva(IV) oksida zbog čega će većina perovskitnog materijala imati znatno niži intenzitet upadne svjetlosti. Drugi potencijalni problem leži u činjenici da korištenje titanijeva(IV) oksida kao materijala za prijenos elektrona uvodi dodatne destabilizacijske efekte. Kao što je opisano na početku poglavlja 4.3., titanijev(IV) oksid će katalizirati oksidaciju jodidnih iona u prisustvu svjetlosti, što dovodi do značajno niže dugotrajne stabilnosti. Međutim, glavni uzrok niske efikasnosti je kvaliteta samih tankih filmova, što može biti rezultat nekoliko problema. Tehnika u nanošenju pojedinih tankih filmova ima izrazito velik utjecaj na homogenost i pravilnost tankih filmova. U kontekstu eksperimentalnih tehnika korištenih u ovom istraživanju, rješenje ovog problema najviše se odnosi na poboljšanje tehnike kružnog oblaganja, izmjena brzine nanošenje klorbenzena ili promjena korištenog otapala. Drugi uzročnik deformacija pri pripravi tankih filmova je eventualna prisutnost mikročestica u atmosferi koje se nakon ozoniranja vežu na nabijenu površinu staklenih substrata. Naime, te vezane mikročestice će se pri kružnom oblaganju ponašati kao barijere oko kojih će se prelijevati prekursorska otopina i nakon kristalizacije posljedično dolazi do deformacija tankog filma, što uzrokuje pad u strujno-naponskim svojstvima.<sup>25</sup>

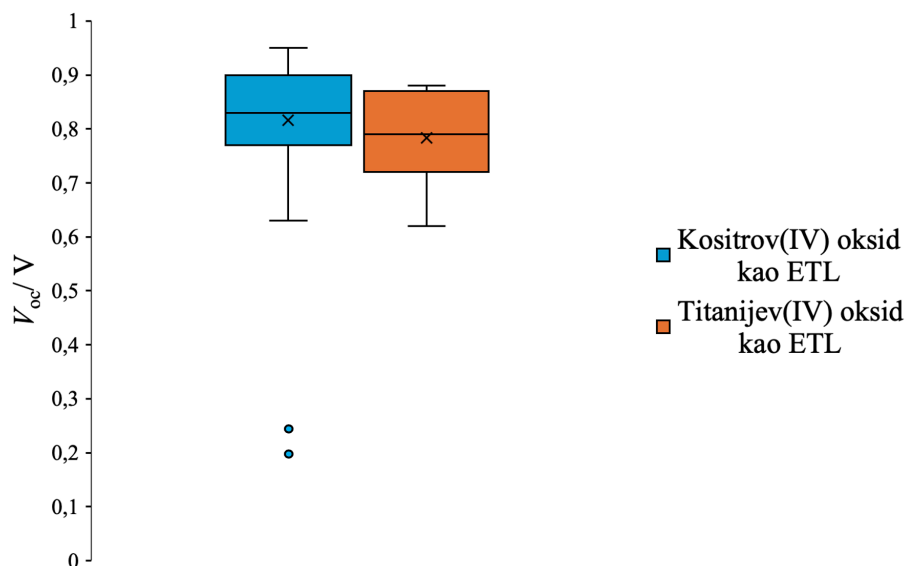
Niske vrijednost za  $FF$  proizlaze ili iz visokog serijskog otpora ili iz niskog paralelnog otpora. Iz mjerenja prikazanih u Slici 25. se može naslutiti da fotonaponska ćelija ima i mali paralelni otpor zbog malog nagiba krivulje oko  $V_{oc}$  točke i i visoki serijski otpor zbog velikog nagiba krivulje oko  $J_{sc}$  točke. Niske vrijednosti paralelnog otpora najčešće indiciraju prisutnost pukotina u tankim filmovima koji omogućuju druge, nepoželjne strujne krugove u fotonaponskom sustavu. Ova vrsta deformacije obuhvaća kvalitetu svih filmova prisutnih u ćeliji. Problem često dolazi do izražaja pri korištenju loše metode za nanošenje kontaktnih elektroda. Ukoliko su elektrode u kontaktu s više tankih slojeva odjednom, nastaje nekoliko mogućih strujnih krugova koji smanjuju jakost struje na onom mjerenom strujnom krugu. Visoki serijski otpor najčešće proizlazi iz značajnih strukturnih deformacija te će u tim regijama nastati faze niske vodljivosti i povećane brzine rekombinacije naboja. Ova pojava se također pojavljuje pri degradaciji tankih filmova zbog činjenice da vrste nastale pri degradaciji nisu vodljive i nemaju povoljna strujno-naponska svojstva. Dovoljno visok serijski otpor može imati i znatan utjecaj na  $J_{sc}$  vrijednosti zbog znatno većeg otpora materijala unutar fotonaponske ćelije. Ako je „iznos degradacije“ dovoljno visok, fotonaponska ćelija se počinje djelomično ponašati kao otpornik i dolazi do drastičnog odstupanja oblika  $J-V$  krivulje od očekivanog. Naime, otpornici imaju linearnu  $J-V$  krivulju čiji je nagib proporcionalan iznosu otpora, što je u skladu s Ohmovim zakonom, dok fotonaponske ćelije imaju oblik krivulje sukladan jednadžbi (19). Pri znatnom udjelu raspadnutog materijala,  $J-V$  krivulja postaje linearna kombinacije ovih dviju krivulja.<sup>25,26</sup>

#### 4.4. Utjecaj izmjene titanijeva(IV) oksida ( $\text{TiO}_2$ ) kao materijala za prijenos elektrona s kositrovim(IV) oksidom ( $\text{SnO}_2$ )

Iako se titanijev(IV) oksid pokazao kao odličan materijal za prijenos elektrona, problem s njegovim korištenjem je činjenica da apsorbira zračenje u ultraljubičastom spektru. Ta energija se neradijativno prenosi na jodidne ione te dolazi do stvaranja jodidnih radikala koji uzrokuju kaskadu oksidativnih reakcija, što konačno ubrzava raspad perovskitnog sloja.<sup>27</sup> Iz ovog razloga, znanstvenici su počeli proučavati nove materijale za prijenos elektrona koji će postići jednaka ili bolja strujno-naponska svojstva i neće pokazivati navedeni problem. Jedno od najperspektivnijih rješenje je korištenje kositrova(IV) oksida, čiji je energijski procjep širi (3,6 eV) nego u slučaju titanijeva(IV) oksida (3,2 eV) i pri nanošenju se anilira pri nižim temperaturama (titanijev(IV) oksid se anilira pri 450 °C, dok se kositrov(IV) oksid nanosi pri 200 °C). Posljedica šireg energijskog procjepa je smanjeni rizik od apsorpcije ultraljubičastog zračenja i povećanje prozirnosti tankog filma, dok snižena temperatura aniliranja drastično smanjuje energijski utrošak za njegovu depoziciju. Štoviše, korištenje kloriranih prekursora za nanošenje kositrova(IV) oksida rezultira s nastankom međusloja metilamonijeva trikloroplumbata(II) koji dodatno stabilizira perovskitni sloj.<sup>28</sup>

#### 4.4.1. Utjecaj izmjene titanijeva(IV) oksida s kositrovim(IV) oksidom na $V_{oc}$ vrijednosti

Na Slici 28. prikazan je raspon  $V_{oc}$  vrijednosti pripremljenih fotonaponskih ćelija s različitim materijalima za prijenos elektrona.



Slika 28. Raspon  $V_{oc}$  vrijednosti fotonaponskih ćelija s kositrovim(IV) oksidom i titanijevim(IV) oksidom kao materijal za prijenos elektrona.

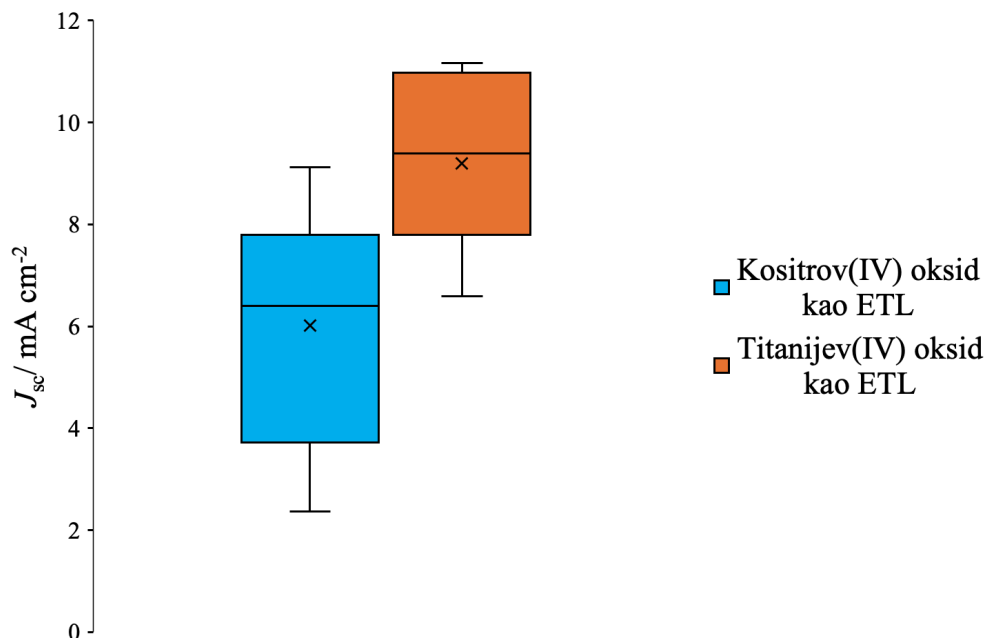
Mjerenja prikazana na Slici 28. pokazuju da ćelije pripravljene s kositrovim(IV) oksidom rezultiraju s većim  $V_{oc}$  vrijednostima, koji je jedan od ključnih parametara u određivanju učinkovitosti fotonaponske ćelije jer predstavlja maksimalni napon koji fotonaponska ćelija može generirati u uvjetima otvorenog strujnog kruga, tj. kada nema toka struje kroz samu ćeliju. Jedan od glavnih razloga zašto kositrov(IV) oksid može postići više  $V_{oc}$  vrijednosti u usporedbi s titanijevim(IV) oksidom leži u njegovim optičkim svojstvima, odnosno u činjenici da posjeduje širi energijski procjep, što omogućuje učinkovitiji prijenos elektrona s perovskitnog sloja na sloj za prijenos elektrona. Navedena svojstva omogućuju lakši prijelaz elektrona iz vodljive vrpce perovskita u vodljivu vrpcu kositrovog(IV) oksida (Slika 6), što rezultira smanjenim energijskim gubicima i učestalosti rekombinacije naboje, a konačno i povećanjem  $V_{oc}$  vrijednosti.<sup>29</sup>

Kao u slučaju korištenja titanijeva(IV) oksida, kvaliteta samih tankih filmova nije imala značajan utjecaj na  $V_{oc}$  vrijednosti. Dvije  $V_{oc}$  točke u slučaju kositrova(IV) oksida su imale značajno niže vrijednosti od ostalih mjerenja, što se pripisuje lošim kontaktom proba s zlatnim elektrodama. Zlatne elektrode se nanose u izrazito tankim slojevima (85 nm) kako bi se izbjegao potencijalni raspad perovskitnog sloja i sloja za prijenos šupljina te niži otpor elektroda ali iz tog pristupa proizlazi drugi problem. Tanki sloj zlata se lako može ukloniti pri kontaktu s mjernim probama zato što i najmanje vibracije proba uzrokuju loš kontakt s elektrodama. Iako sama ćelija može potencijalno imati odlične karakteristike, ovaj problem može otežati ili potpuno onemogućiti njihovo mjerenje. Alternativno objašnjenje drastično nižih  $V_{oc}$  vrijednosti pri korištenju kositrova(IV) oksida na Slici 26. je visoki stupanj degradacije perovskitnog sloja kod te dvije ćelije, što konačno može uzrokovati dovoljno značajnu promjenu u optičkim i električnim svojstvima.



#### 4.4.2. Utjecaj izmjene titanijeva(IV) oksida s kositrovim(IV) oksidom na $J_{sc}$ vrijednosti

Na Slici 29. prikazan je raspon  $J_{sc}$  vrijednosti pripremljenih fotonaponskih ćelija s različitim materijalima za prijenos elektrona.

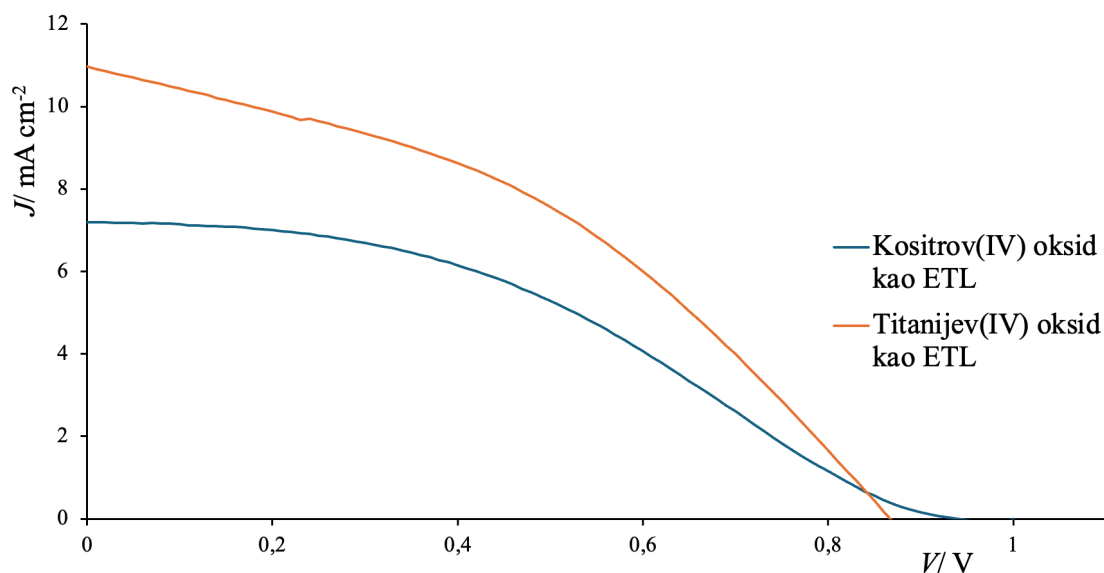


Slika 29. Raspon  $J_{sc}$  vrijednosti fotonaponskih ćelija s kositrovim(IV) oksidom i titanijevim(IV) oksidom kao materijal za prijenos elektrona.

Rezultati prikazani na Slici 29. pokazuju da fotonaponske ćelije koje sadrže kositrov(IV) oksid pokazuju niže  $J_{sc}$  vrijednosti od ćelija koje sadrže titanijev(IV) oksid. Ovi rezultati su produkt kvalitete filmova, a ne svojstva samog materijala za prijenos elektrona. Štoviše, literaturna mjerenja pokazuju više  $J_{sc}$  vrijednosti u slučaju korištenja kositrova(IV) oksida, što ukazuje da problem leži u metodi nanošenja pojedinih tankih filmova.<sup>30,31</sup>

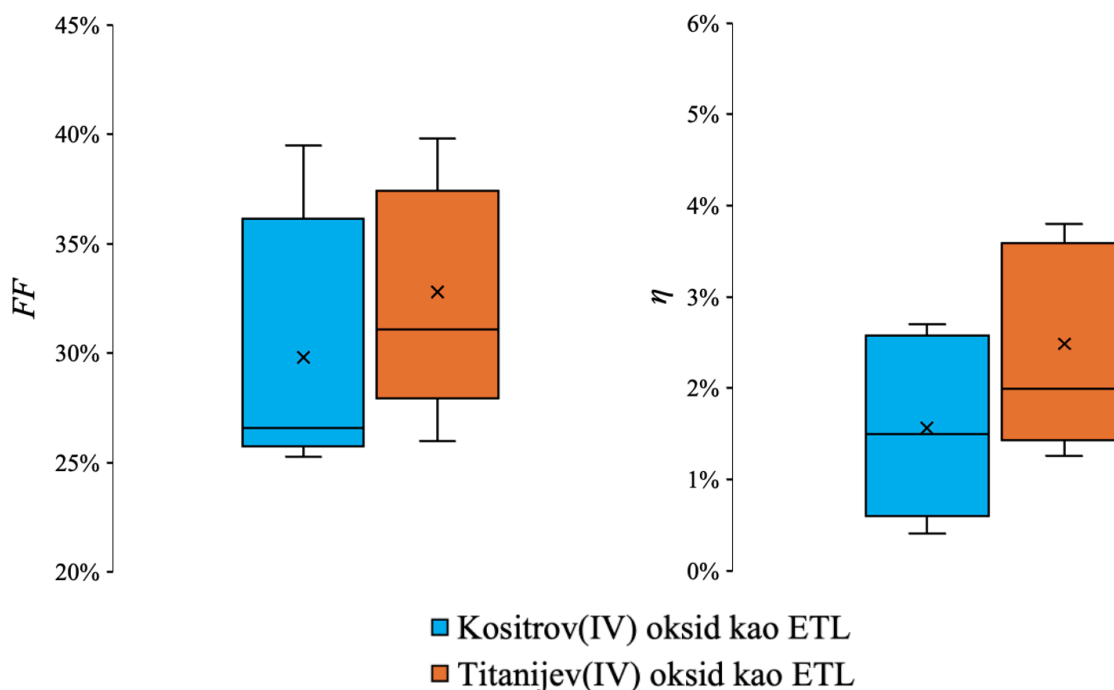
#### 4.4.3. Utjecaj izmijene $TiO_2$ s $SnO_2$ na Fill-Factor i konačnu efikasnost

Na Slici 30. prikazane su  $J$ - $V$  krivulje fotonaponskih ćelija s različitim materijalima za prijenos elektrona.



Slika 30. Izmjerene  $J$ - $V$  krivulje s kositrovim(IV) oksidom i titanijevim(IV) oksidom kao slojem za prijenos elektrona.

Ponavljanim mjerenjima određen je raspon  $FF$  vrijednosti i konačnih energijskih efikasnosti fotonaponskih ćelija s različitim slojem za prijenos elektrona (Slika 31.).

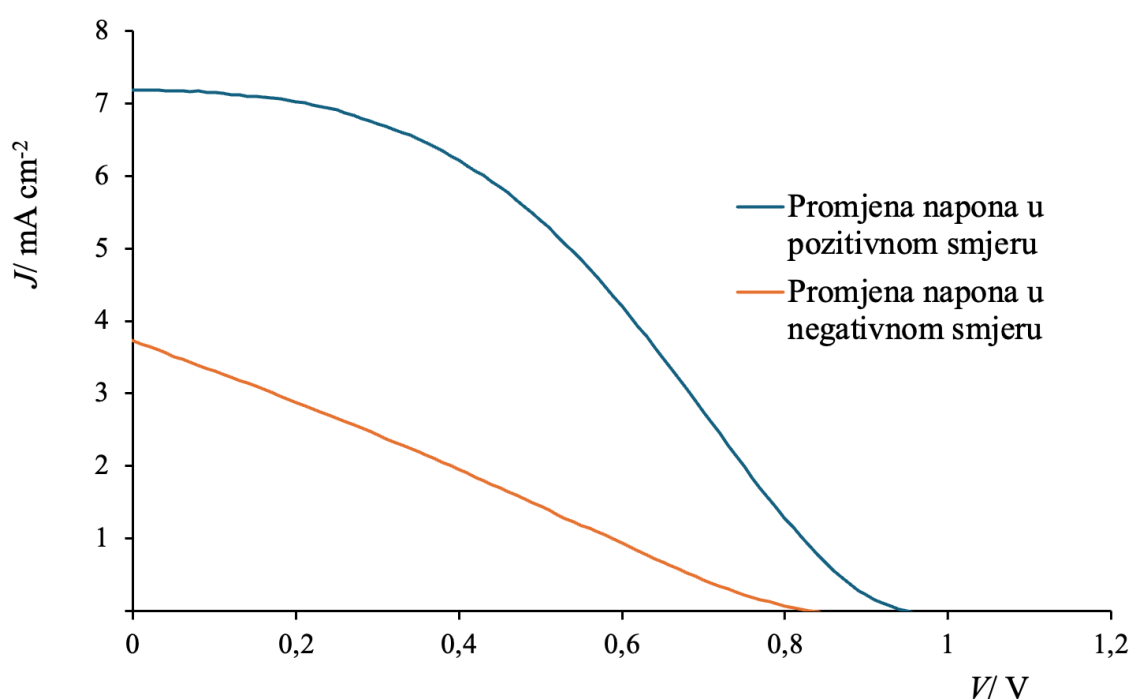


Slika 31. Raspon vrijednosti FF i energijske efikasnosti fotonaponskih ćelija s kositrovim(IV) oksidom i titanijevim(IV) oksidom kao materijalom za prijenos elektrona.

Rezultati prikazani na Slici 31. pokazuju da fotonaponske ćelije koje sadrže kositrov(IV) oksid postižu niže energijske efikasnosti nego u slučaju korištenja titanijeva(IV) oksida kao sloja za prijenos elektrona zbog nižih vrijednosti  $J_{sc}$ . Kao što je prethodno komentirano, niža energijska efikasnost posljedica je lošije kvalitete tankih filmova, što se konačno odražava na snižene vrijednosti  $J_{sc}$  jer su vrijednosti  $FF$  relativno bliske za navedena dva materijala. Ovi rezultati ukazuju da problem potencijalno leži u sniženoj kvaliteti perovskitne faze koji je uvjetovan morfologijom sloja za prijenos elektrona ili prirode interakcije između ta dva sloja. U nastavku se komentiraju dodatna strujno-naponska mjerenja koja podupiru ovu trdnju.

Iste fotonaponske ćelije pokazuju veliku razliku u  $J-V$  krivuljama pri naponskom pomaku u pozitivnom i negativnom smjeru (Slika 32.). Ova pojava se naziva histereza i česta je u perovskitnim fotonaponskim sustavima. Znanstvenici pretpostavljaju da prisutnost histereze ukazuje na prisutnost različitih strukturnih deformacija, odnosno migracije ionskih defekata unutar perovskitnog sloja. Defekti poput jodnih i metilamonijevih ionskih šupljina mogu migrirati pod utjecajem vanjskog električnog polja, što rezultira promjenom električnog polja unutar fotonaponske ćelije. Histereza se javlja kada se migrirani jodidni ioni akumuliraju na

kontaktnoj površini perovskitnog sloja i sloja za prijenos šupljina, a metilamonijevi ioni na kontaktnoj površini perovskitnog sloja s sloju za prijenos elektrona. Ova pojava rezultira smanjenom mogućnošću separacije foto-generiranih nositelja naboja, a time smanjuje energijsku efikasnost konačne fotonaponske ćelije tijekom mjerenja pri promjeni napona u negativnom smjeru. Histereza pri promjeni napona u negativnom smjeru također nastaje pri povećanju naponskog raspona i smanjenja brzine mjerenja, što omogućuje povećanu učestalost migracije ionskih defekata, stvarajući ionske barijere koje otežavaju prijenos elektrona i šupljina i konačno lošijom  $J-V$  krivuljom.<sup>32</sup>



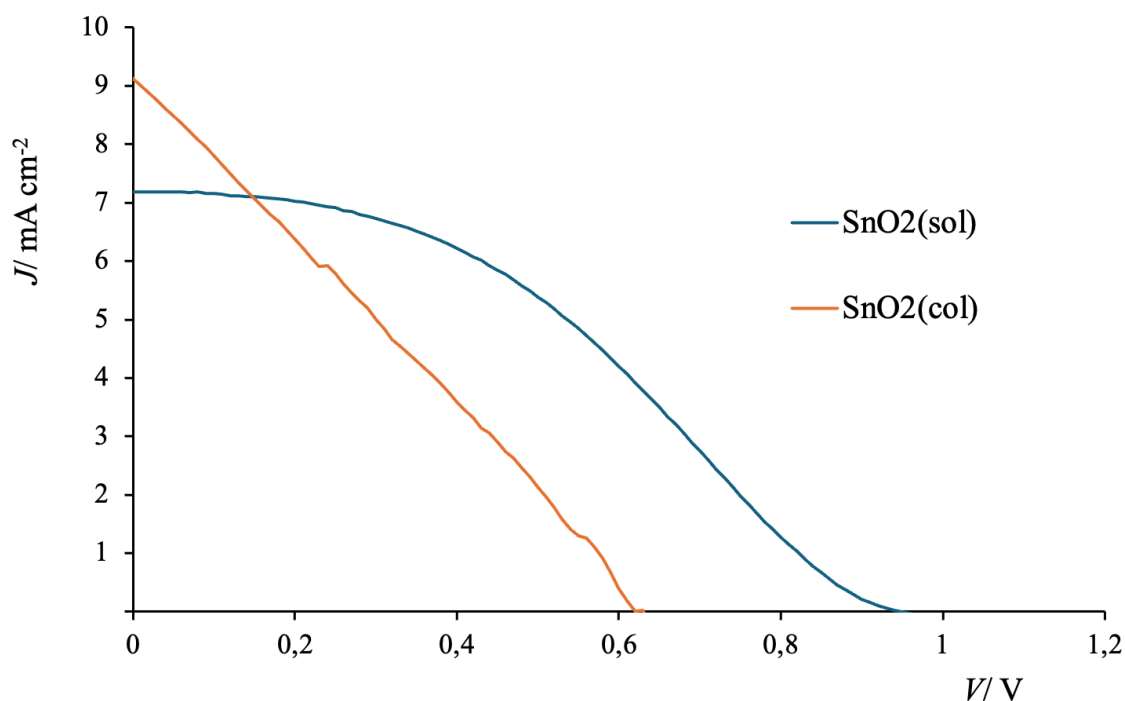
Slika 32. Izmjerene  $J-V$  krivulje pri promjeni napona u pozitivnom i negativnom smjeru fotonaponskih ćelija s kositrovim(IV) oksidom kao slojem za prijenos elektrona.

#### 4.4.4. Utjecaj varijacije metode nanošenja kositrova(IV) oksida ( $\text{SnO}_2$ )

Kao što je pokazano u prethodnom poglavlju, tehnika nanošenja pojedinih tankih slojeva igra jednako bitnu ulogu kao i izbor pojedinih materijala u arhitekturi fotonaponske ćelije. Različite metode nanošenja rezultiraju različitom morfološkom i strukturnom pravilnosti tankih slojeva, što se konačno snažno odražava na električnu provodnost tankih slojeva, kontakt između

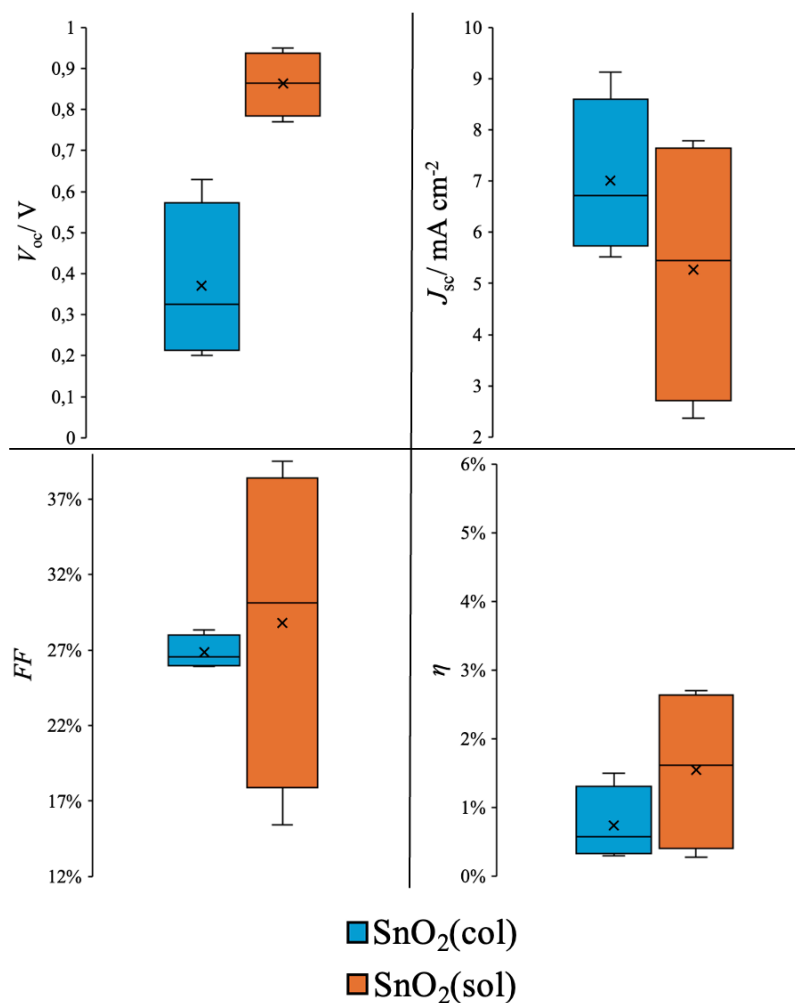
pojedinih slojeva i dugotrajnu stabilnost perovskitne faze. U ovom poglavlju, analizirati će se dvije metode nanošenja kositrova(IV) oksida i prezentirati će se dobiveni rezultati. Glavna razlika između te dvije metode se nalazi u različitoj pripremi prekursorske otopine. Jedan prekursor se nanosi kao koloidna suspenzija kositrova(IV) oksida dobiven iz oksidacije kositrova(IV) klorida na zraku koji je prethodno razrijeđen vodom ( $\text{SnO}_2(\text{col})$ ), a drugi kao vodena otopina bezvodnog kositrova(II) klorida ( $\text{SnO}_2(\text{sol})$ ).

Na Slici 33. prikazane su  $J$ - $V$  krivulje fotonaponskih ćelija s kositrovim(IV) oksidom kao slojem za prijenos elektrona koji je nanesen pomoću dvije navedene metode.



Slika 33. Izmjerene  $J$ - $V$  krivulje fotonaponskih ćelija s kositrovim(IV) oksidom kao slojem za prijenos elektrona koji je nanesen dvjema različitim metodama.

Ponavljanim mjerenjima određen je raspon vrijednosti ključnih parametara fotonaponske ćelije dobiven dvjema metodama nanošenja kositrova(IV) oksida i konačna izmjerena energijska efikasnost (Slika 34.).



Slika 34. Raspon vrijednosti ključnih parametara fotonaponskih ćelija s kositrovim(IV) oksidom kao slojem za prijenos elektrona nanesen različitim metodama.

Raspon ključnih parametara prikazanih na Slici 32. pokazuju da korištenje otopine kositrova(II) klorida pri nanošenju kositrova(IV) oksida rezultira s višim vrijednostima  $V_{oc}$  i  $FF$ , što se konačno odražava na višu energijsku efikasnost fotonaponske ćelije. U kontekstu varijacije metode nanošenja istog materijala, povišene vrijednosti  $V_{oc}$  su posljedica kvalitete kontakta sloja za prijenos elektrona i perovskitnog sloja. Kvaliteta sloja je ključna za efikasnu separaciju naboja i smanjenje učestalosti rekombinacije foto-generiranih nosioca naboja, što direktno utječe na  $V_{oc}$ . Ovo poboljšanje proizlazi iz bolje kristalizacije perovskitnog sloja na površini kositrova(IV) oksida, što rezultira većim i pravilnijim kristalnim zrnima, smanjenjem defekata

na kontaktnoj površini i morfološki pravilnijim slojem za prijenos elektrona.<sup>33</sup> Iz Slike 29. se također može zaključiti da pri korištenju otopine kositrova(II) klorida dolazi do povećanja paralelnog otpora, što ide u prilog boljem kontaktu između slojeva uslijed manjeg broja pukotina i većih deformacija tankog filma.

Fotonaponske ćelije sa slojem kositrovog(IV) oksida koji je dobiven iz koloidne suspenzije rezultiraju višim vrijednostima  $J_{sc}$ . Ovi rezultati su neočekivani, pogotovo zbog činjenice da je sloj kositrova(IV) oksida vizualno manje proziran nego pri korištenju otopine kositrova(II) klorida, što bi načelno trebalo negativno utjecati na vrijednosti  $J_{sc}$ . Ovi rezultati mogu ukazivati da pri korištenju koloidne suspenzije kositrova(IV) oksida za nanošenje sloja za prijenos elektrona stabiliziraju perovskitnu fazu i onemogućuju migraciju iona u kristalnoj strukturi metilamonijevog trijodoplumbata(II). Daljnja istraživanja su potrebna za potvrdu i interpretaciju ove hipoteze.

## § 5. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu istraženi su ključni čimbenici koji utječu na stabilnost i učinkovitost perovskitnih fotonaponskih ćelija, s naglaskom na utjecaj nečistoća u metilamonijevom jodidu i zamjeni materijala za prijenos elektrona titanijeva(IV) oksida kositrovim(IV) oksidom. Rezultati pokazuju da prisutnost nečistoća može značajno utjecati na strukturnu stabilnost i smanjenje energijskog procjepa, što ubrzava degradaciju perovskitnog sloja. Pretražna elektronska mikroskopija je potvrdila da nečistoće mogu promijeniti mikrostrukturu perovskitnih tankih filmova, što utječe na optoelektrična svojstva perovskitne faze i negativno utječu na njihovu dugotrajnu stabilnost.

Nadalje, zamjena titanijeva(IV) oksida kositrovim(IV) oksidom kao materijalom za prijenos elektrona pokazala je potencijal za poboljšanje dugoročne stabilnosti i efikasnosti fotonaponskih ćelija kroz povećane vrijednosti  $V_{oc}$ , usprkos nižim vrijednostima ostalih ključnih strujno-naponskih parametara. Niže vrijednost parametara su posljedica snižene pravilnosti pojedinih tankih filmova. Kvaliteta tankih filmova je također uvjetovana vještinom operatera pri kružnom oblaganju. Najmanje pogreške pri nanošenju pojedinih slojeva mogu drastično narušiti njihovu kvalitetu, što se odražava na performanse fotonaponskih ćelija. Rezultati ovog istraživanja pružaju vrijedne smjernice za buduća istraživanja usmjerena na optimizaciju materijala i procesa u cilju povećanja dugotrajnosti i učinkovitosti perovskitnih fotonaponskih ćelija. Također, pokazano je da pravilna interpretacija različitih mjerenja može biti moćan alat za razumijevanje strukturnih svojstava pojedinih materijala i kako se ta svojstva odražavaju na ponašanje konačne fotonaponske ćelije.



## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

*AM*: engl. *Air Mass*

*ETL*: engl. *Electron-Transporting Layer*

$\text{FA}^+$ : formamidinijev kation

*FF*: engl. *Fill Factor*

*HTL*: engl. *Hole-Transporting Layer*

$J_{\text{sc}}$ : jakost struje pri kratkom spoju strujnog kruga

$\text{MA}^+$ : metilamonijev kation

$\text{SnO}_2(\text{col})$ : tanki film kositrova(IV) oksida dobiven iz koloidne suspenzije kositrova(IV) oksida

$\text{SnO}_2(\text{sol})$ : tanki film kositrova(IV) oksida dobiven iz vodene otopine kositrova(II) klorida

$V_{\text{oc}}$ : napon pri otvorenom strujnom krugu

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. L. M. Fraas, *Low-Cost Solar Electric Power*, Springer, Bellevue, 2014, str. 1–12.
2. M. Fan, Z. Yu, W. Ma, L. Li, *Silicon*, **13** (2020) 3177–3189.
3. *Best Research-Cell Efficiency Chart*, NREL, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (datum pristupa 3. srpnja 2024.).
4. J. Y. Kim, J. Lee, H. S. Jung, H. Shin, N. Park, *Chem. Rev.* **120** (2020) 7867–7918.
5. L. Wang, J. Yu, *Chemistry on Modified Oxide and Phosphate Surfaces: Fundamentals and Applications (Volume 35) (Interface Science and Technology, Volume 35)*, Elsevier, Amsterdam, Nizozemska, 2023, str. 1–52.
6. M. A. Green, *Solar cells: Operating Principles, Technology and System applications*, University of New South Wales, New Jersey, 1982, str. 1–84.
7. L. A. Coldren, S. W. Corzine, M. L. Mašanović, *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits*, John Wiley & Sons, New Jersey, 1985, str. 157–246.
8. I. M. Seró, *Joule* **2** (2018) 583–593.
9. R. Ali, M. Yashima, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 2867–2872.
10. J. Y. Kim, J. Lee, H. S. Jung, H. Shin, N. Park, *Chem. Rev.* **120** (2020) 7867–7918.
11. V. M. Goldschmidt, *Sci. Nat.* **14** (1926) 477–485.
12. H. Zai, Y. Ma, Q. Chen, H. Zhou, *J. Energy Chem.* **63** (2021) 528–549.
13. J. Zhuang, J. Wang, F. Yan, *Nano-Micro Lett.* **15** (2023) 84.
14. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **15** (1966) 627–637.
15. M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006, str. 143–182.
16. P. Basumatari, P. Agarwal, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **31** (2020) 10047–10054.
17. C. Li et. al., *Science* **379** (2023) 690–694.
18. J. Suo et. al., *Nat. Energy* **9** (2024) 172–183.
19. J. Wu, Y. Wang, C. Su, H. Zhou, H. Xu, L. Jin, *J. Solgel Sci. Technol.* **100** (2021) 400–450.
20. I. Fix, K. Steffens, *Drug Dev. Ind. Pharm.* **30** (2004) 513–523.
21. E. J. Suarez-Perez, Z. Hawash, S. R. Raga, L. K. Ono, Y. Qi, *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 3406–3410.
22. L. Zhang, P. H. Sit, *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 23976–23986.

23. N. Ahn et. al., *Nat. Commun.* **7** (2016) 13422.
24. K. Mahmood, S. Sarwar, M. T. Mehran, *RSC Adv.* **7** (2017) 17044–17062.
25. H. Min et.al. *Nature* **598** (2021) 444–450.
26. J. Huang, Y. Yuan, Y. Shao, Y. Yan, *Nat. Rev. Mater.* **2** (2017) 17042.
27. A. Alnuaimi, I. Almansouri, A. Nayfeh, *AIP Adv.* **6** (2016) 115012.
28. H. Min et.al. *Nature* **598** (2021) 444–450.
29. K. Mahmood, S. Sarwar, M. T. Mehran, *RSC Adv.* **7** (2017) 17044–17062.
30. K. Wang et. al. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **9** (2017) 33989–33996.
31. E. Zhao, L. Gao, S. Yang, L. Wang, J. Cao, T. Ma, *Nano Res.* **11** (2018) 5913–5923.
32. F. Wu et. al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018) 25604–25613.
33. J. Du et. al., *J. Power Sources* **455** (2020) 227974.

## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Stjepan Dolić

Datum rođenja: 25. siječnja 2001.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2007.–2015. Osnovna škola Ivo Andrić, Zagreb

2015.–2019. Srednja škola III. Gimnazija, Zagreb

2019.–2022. Preddiplomski studij Kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Nagrade i priznanja

2014. Sudjelovanje na županijskom natjecanju iz kemije u Zagrebu

2015. Sudjelovanje na županijskom natjecanju iz kemije u Zagrebu

2016. Sudjelovanje na županijskom natjecanju iz kemije u Zagrebu

2017. Sudjelovanje na državnom natjecanju iz kemije

2018. 1. mjesto na županijskom natjecanju iz kemije u Zagrebu;  
Sudjelovanje na državnom natjecanju iz kemije

2019. 3. mjesto na državnom natjecanju iz kemije;  
sudjelovanje na međunarodnoj Mendeljejevljevoj kemijskoj olimpijadi

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2017. Zimska škola kemija u Rijeci

2018. Ljetna škola kemije u Rijeci

2021. Ljetna škola kemija za studente u Rijeci

2022. Ljetna škola kemije za studente u Rijeci

2023. Ljetna škola kemije za studente u Rijeci

2024. Dan i noć Prirodoslovno-matematičkog fakulteta

2024. Ljetna škola kemije za studente u Rijeci

### **Sudjelovanja na znanstvenim skupovima**

1. S. Dolić, K. Sović, G. Horvat, *Solarne ćelije senzibilizirane pigmentom korištenjem antocijanina iz voća*, 8. Simpozij Studenata Kemičara, Zagreb, 2023, zbornik radova str. 37